

Thèse de L'Université de Lyon
Délivrée par l'École Centrale de Lyon
Spécialité Matériaux

Soutenue le 16 janvier 2014

Par

Mlle Vanessa BELAUD

Préparée au Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes

*Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser
femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de
surface du polypropylène en vue de sa métallisation*

Ecole Doctorale Matériaux de Lyon

Composition du Jury

<i>Maxence BIGERELLE</i>	<i>Examineur</i>
<i>Christian BRYLINSKY</i>	<i>Président du jury</i>
<i>Christophe DONNET</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Frédéric GUITTARD</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Stéphane BENAÏOUN</i>	<i>Directeur de Thèse</i>
<i>Stéphane VALLETTE</i>	<i>Co-encadrant</i>
<i>Guy STREMSDOERFER</i>	<i>Co-encadrant</i>
<i>Daniel TUROVER</i>	<i>Invité</i>

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

UNIVERSITÉ DE LYON

ATTESTATION

DIPLOME DE DOCTORAT
DELIVRE PAR L'ÉCOLE CENTRALE DE LYON

(Arrêté du 7 août 2006)

Le Directeur de l'ÉCOLE CENTRALE DE LYON soussigné, certifie que

Mademoiselle BELAUD Vanessa

née le 18 avril 1982 à Ambilly (74)

a obtenu le **16 janvier 2014**

le **GRADE DE DOCTEUR**

Ecole doctorale : **MATERIAUX**

Fait à Ecully, le 18 juillet 2014

P/Le Directeur de l'E.C.L.
La Directrice des Etudes



**ECOLE CENTRALE DE LYON
36, avenue Guy de Collongue
69134 ECULLY Cedex**

Le 16 janvier 2014

**PROCES VERBAL
DE SOUTENANCE DE THESE**

pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

de

Mademoiselle BELAUD Vanessa

Rapporteurs :

C. DONNET Professeur - Laboratoire Hubert Curien UMR CNRS 5516 - Bât. F - 18 rue Professeur Benoît Luras -
42000 Saint-Etienne

F. GUITTARD Professeur - Université de Nice Sophia-Antipolis - Laboratoire de Physique de Matière Condensée
(UMR7336) - Parc Valrose - 06100 NICE

PROCES-VERBAL DE SOUTENANCE DE THESE

Présentée le **16 janvier 2014**

par Mademoiselle **BELAUD Vanessa**

né(e) le 18 avril 1982 à Ambilly (74)

N° d'inscription : 14365

N° d'ordre : **2014-03**

en vue de l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale : **MATERIAUX**

devant le Jury composé de (1)

- C. DONNET Professeur - Laboratoire Hubert Curien UMR CNRS 5516 - Bât. F - 18 rue Professeur Benoît Luras - 42000 Saint-Etienne
- F. GUITTARD Professeur - Université de Nice Sophia-Antipolis - Laboratoire de Physique de Matière Condensée (UMR7336) - Parc Valrose - 06100 NICE
- M. BIGERELLE Professeur - Université de Valenciennes et Hainaut-Cambrésis - Laboratoire de Thermique, Ecoulements Mécaniques matériaux mise en forme Production - Bâtiment Jonas - Le Mont Houy - 59313 Valenciennes cedex 9
- G. STREMSDOERFER Professeur - Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes - Ecole Centrale de Lyon
- S. VALETTE Maître de Conférences - Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes - Ecole Centrale de Lyon
- S. BENAYOUN Professeur - Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes - Ecole Centrale de Lyon
- C. BRYLINSKI Professeur - LMI - Université Claude Bernard Lyon 1 - 69100 Villeurbanne

dont le Président nommé en séance : M. **BRYLINSKI Christian**

sur le sujet de thèse suivant :

Structuration de surface au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation.

Thèse préparée dans le Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de l'E.C.L.

dirigé par M. D. MAZUYER

sous la conduite de M. S. BENAYOUN

(1) Le jury doit comprendre au moins trois membres, indiquer les noms et titres des membres du jury.

(2) " La soutenance est publique sauf dérogation accordée par le Président ou le Directeur de l'Etablissement ... L'admission ou l'ajournement est prononcé après délibération du jury. Le président signe le rapport de soutenance qui est contresigné par l'ensemble des membres du jury. " (Arrêté du 7 août 2006).

(3) L'admission peut donner lieu à l'attribution de l'une des mentions suivantes : Honorable, Très Honorable, Très Honorable avec Félicitations.

ANNEXE DU PROCES-VERBAL DE SOUTENANCE

Avis du Jury sur la reproduction de la Thèse soutenue

Titre de la thèse :

Structuration de surface au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation.

Nom et prénom de l'auteur : Mademoiselle **BELAUD Vanessa**

Membres du Jury :

**C. DONNET - F. GUITTARD - M. BIGERELLE - G. STREMSDOERFER -
S. VALETTE - S. BENAYOUN - C. BRYLINSKI**

Président du Jury : *BRYLINSKI Christian*

Date de la soutenance : **16 janvier 2014**

Reproduction de la thèse soutenue :

Thèse pouvant être reproduite en l'état

Thèse ne pouvant pas être reproduite

Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées au cours de la soutenance



Signature du Président du Jury :

En conséquence de quoi, le Directeur de l'E.C.L. autorise la reproduction de la thèse.

P/Le Directeur de l'E.C.L.
La Directrice des Etudes,



M-A. GALLAND

RAPPORT DE SOUTENANCE :

Mademoiselle Vanessa BELAUD a soutenu ce jour son travail de thèse intitulé :

« *Structuration de Surfaces au moyen d'un Traitement Laser Femtoseconde : Applications à la Fonctionnalisation de Surface du Polypropylène en vue de sa Métallisation* ».

Le jury a apprécié son exposé clair et structuré, présenté de manière fluide et bien maîtrisée, ainsi que l'effort de synthèse important qui lui a permis de faire ressortir, dans le temps imparti, une sélection judicieuse des principaux résultats parmi les nombreux qu'elle a obtenus sur la préparation de surface, le traitement, la caractérisation, et la modélisation des processus de structuration.

Il a également constaté le caractère pluridisciplinaire des travaux menés, impliquant des contributions de plusieurs laboratoires, avec lesquels Mademoiselle BELAUD a réussi à travailler en bonne synergie.

Vanessa BELAUD a répondu de manière honnête aux questions qui lui ont été posées par le jury sur un large spectre couvrant l'ensemble des domaines scientifiques abordés.

En conséquence, le jury, après avoir délibéré, a décerné à l'unanimité à Mademoiselle Vanessa BELAUD le Diplôme de Docteur de l'Université de Lyon, spécialité « Science des Matériaux », délivré par L'Ecole Centrale de Lyon avec la Mention « Très Honorable ».

Décision :

ADMISSION (3)

AJOURNEMENT

Mention

HONORABLE

TRES HONORABLE

TRES HONORABLE AVEC FELICITATIONS *

** Il est rappelé en préambule la recommandation unanime du Conseil Scientifique de l'Ecole Centrale de Lyon de ne pas procéder à l'attribution des félicitations du Jury. La délibération du Jury se fait donc dans ce contexte.*

Ecully, le 16/01/2014

Les Examineurs :

Fait et signé en séance par les membres du Jury

C. DONNET

VU

F. GUITTARD

P/Le Directeur de l'Ecole Centrale de Lyon
La Directrice des Etudes,

M. BIGERELLE

M-A. GALLAND

G. STREMSDOERFER

S. VALETTE

S. BENAYOUN

C. BRYLINSKI

*Pour expliquer une thèse ...
Quoi de plus parlant que
Les paroles de Maître Shifu dans Kung Fu Panda 2 ci-après
Une expérience unique et inoubliable....*

*À ma famille,
mention particulière à mes parents et à Alexia.*

KUN FU PANDA 2 : LA MAÎTRISE D'UNE GOUTTE D'EAU ...





Paix Intérieure !!!!



Paix Intérieure ????

*Ok, ok !!!
Mais à l'intérieur de
quoi??*

*C'est l'étape
suivante de ton
apprentissage.*

*Tous les Maîtres
doivent trouver la voie
de la paix intérieure.*



*Certains vont méditer
50 années durant
dans une grotte
comme ceci*

*Sans s'accorder une
once de nourriture
ni une goutte d'eau
...*

*D'autres la trouvent dans la douleur et
la souffrance, je fus de ceux-là ...
Cela aura été la plus amère,
douloureuse, traumatisante expérience
que m'aura infligé mon destin. Mais
quand j'ai réalisé que le problème ne
venait pas de toi mais de moi ... j'ai
trouvé la paix intérieure et j'ai pu
dompter le flux de l'univers ...*

RÉSUMÉ

Ce présent travail de thèse porte sur l'étude du potentiel d'un traitement de surface par laser femtoseconde comme étape de substitution aux traitements réalisés actuellement lors de la métallisation de polymère. Pour cela, l'étude des modifications chimiques et morphologiques induites par traitement laser femtoseconde ainsi que leurs influences respectives sur les propriétés d'adhérences et de mouillabilités de la surface polypropylène sont présentées.

Une revue bibliographique met en évidence la faisabilité d'une modification contrôlée de la surface du polypropylène après traitement laser femtoseconde. De plus, ces modifications engendrent une évolution démontrée des propriétés de mouillage qui peuvent répondre à certaines demandes industrielles.

Après traitement laser femtoseconde, la surface traitée répond de différentes manières à la sollicitation en fonction de ses propriétés intrinsèques. Les expériences d'impacts localisés et de surfaces nous ont conduits à observer trois stades de modifications topographiques pour les conditions étudiées : un phénomène d'incubation, d'accumulation et d'ablation. Ce dernier a fait l'objet d'une étude plus approfondie. De manière générale, on observe deux régimes d'ablation linéaires pour l'ensemble des densités de puissance étudiées lorsque l'on étudie la profondeur d'ablation en fonction du nombre d'impulsion et le volume d'ablation en fonction de la densité de puissance cumulée. Enfin, nous montrons que les liaisons présentes en surface après traitement sont dépendantes de deux facteurs ; la densité de puissance cumulée utilisée et l'environnement de travail.

Sachant que les modifications topographiques obtenues sont de types multi-échelles, les résultats ont été analysés sur la base des modèles de Wenzel (1936) et de Cassie-Baxter (1944) relatifs à la théorie du mouillage de surfaces rugueuses. Les résultats expérimentaux et leurs corrélations avec les paramètres de rugosités 3D calculés à différentes échelles ont été traités par une analyse statistique. On observe alors un comportement mixte avec un contact intime de la goutte sur les sommets des aspérités (modèle de Wenzel) et un contact hétérogène (air-polypropylène) à une échelle mésoscopique (état « fakir » décrit par le modèle de Cassie-Baxter). Toutefois, la situation où la goutte repose sur le sommet des structures (CB) n'est pas toujours stable. Nous avons étudié la transition de l'état CB à l'état W par des expériences d'évaporation. On observe que cette transition est fortement dépendante de la chimie de surface dont la contribution est prépondérante sur les propriétés d'adhérence métal/PP. En contrôlant cette propriété, il est alors possible de répondre à une problématique industrielle de galvanoplastie (adhérence augmenté par le traitement laser) ou d'électroformage (adhérence faible permettant une réplification de bonne qualité des motifs).

Mots-clés :

Traitement Laser femtoseconde, ablation, incubation, traitement statistique, mouillabilité, topographie multi-échelle, rugosité, modèle mixte, adhérence, métallisation, polymère.

ABSTRACT

This work presents the potential of a femtosecond laser surface treatment as an alternative step of pretreatments during the metallization of polymer. To do this, the study of chemical and morphological modification induced by femtosecond laser treatment and their respective influences on the properties of adhesion and wettability of polypropylene surface are presented.

A literature review highlights the feasibility of a controlled surface modification after femtosecond laser treatment of polypropylene (PP). In addition, it is known that these modifications changes the wetting properties and can be used to meet industrial applications development.

After femtosecond laser treatment, the treated surface responds to the solicitation with different morphological compartment according to its intrinsic properties. Experiences of localized impacts and surfaces us to observe three stages of topographic changes to the conditions studied: an incubation phenomenon of accumulation and ablation. The ablation phenomenon is further study. Generally, two linear ablation regime is observed for all power densities examined when considering the depth of ablation as a function of the pulse number and the ablation volume according to the accumulated power density. Finally, we show that the bonds present on the surface after treatment are dependent on two factors: the accumulated power density used and the working environment.

Knowing that topographic obtained is multi-scales, the results were analyzed on the basis of models Wenzel (W)(1936) and Cassie–Baxter (CB) (1944) which explain the theory of wetting of rough surfaces. The experimental results and their correlations with 3D roughness parameters calculated at different scales were treated by statistical analysis. We observe a mixed model behavior with intimate contact of the drop on the tops of the asperities (Wenzel model) and a heterogeneous contact (air - PP) in a mesoscopic scale (state " fakir " described by the Cassie -Baxter model). However, this situation where the drop sits on the top of asperities (CB) is not always the most stable. We have studied the transition between the CB state and the W state by evaporation experiments. It is observed that this transition is strongly dependent on the surface chemistry whose contribution is much greater than the adhesion properties metal / PP. If controlling this property, it is possible to obtain two industrial applications: electroplating (increased adhesion by laser treatment) or electroforming (low adherence to replicate the topography).

Keywords :

Femtosecond laser treatment, ablation, incubation, statistical treatment, wettability, multi-scale topography, roughness, mixed model, adhesion, electroplating, electroforming, polymer.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE 5

1.1. Applications Industrielles	6
1.1.1. Objectif du travail	6
1.1.2. Étapes d'une métallisation sur polymère par galvanoplastie	10
1.1.2.1. Méthode usuelle et objectif	10
Nettoyage des surfaces	10
Conditionnement (modification de la surface du polymère)	10
1.1.2.2. Autres procédés de modification de surface	12
Bain chimique	13
Plasma	13
Corona	14
Flammage	14
Irradiation UV	15
Laser	16
Abrasion / Sablage	16
1.1.2.3. Développements récents : combinaison de différentes techniques	16
Traitement opto-physique	17
Traitement photocatalytique	18
Traitement opto-thermique	18
1.1.3. Elaboration du primaire conducteur	18
1.1.3.1. Technique electroless	18
Sensibilisation / activation	18
Accélération	19
1.1.3.2. Autres procédés	20
Procédé « statique »	20
Procédé « dynamique »	20
1.1.4. Elaboration du primaire métallique	21
La méthode Electroless	21
Principe auto-catalytique	22
Limites de la méthode « Electroless »	25

1.1.5. Élaboration d'un dépôt sélectif par voie indirecte	25
Lithographie	25
Moulage	26
1.2. Laser Femtoseconde	27
1.2.1. La source laser femtoseconde	27
Mécanismes physiques mis en jeu	28
Impulsions femtosecondes et nanosecondes	30
Modifications structurales induites sur le matériau	30
1.2.2. Paramètre expérimentaux fondamentaux	31
1.2.2.1. Paramètres fixes	31
Durée d'impulsion	31
Cadence	32
Mise en forme du faisceau	32
Plan d'usinage	35
1.2.2.2. Paramètres modifiés pendant cette étude	35
Diamètre du faisceau \varnothing_f	35
Puissance P, Fluence F, Densité de Puissance P_D	35
Nombre d'impulsions N	36
Déplacement du faisceau Δ	36
1.2.3. Modification des propriétés de surface	36
1.2.3.1. Morphologie de surface	37
Impact localisé	37
Surfaces multi-échelles	42
1.2.3.2. Chimie de surface	44
Mouillabilité de surfaces	46
1.3. Fonctionnalités de surface : Mouillabilité/Adhérence	47
Biomimétisme	47
1.3.1. Définitions	49
1.3.1.1. Adhésion	49
Théorie de l'adhésion mécanique	49
Théorie de l'adhésion chimique	50
Théorie thermodynamique	50
1.3.1.2. Adhérence	52
1.3.1.3. Mouillabilité (Mouillage)	52

1.3.2. Théorie du mouillage	53
1.3.2.1. L'angle de contact ϑ_e	53
1.3.2.2. Hystérèse	54
1.3.3. Influence de la topographie de surface	55
1.3.3.1. Théorie	55
Wenzel	55
Cassie-Baxter	57
L'expérience de Dettre et Johnson	58
1.3.3.2. Surfaces Modèles	60
Choix du modèle	60
Influence des grandeurs Morphologiques	62
1.3.3.3. Surfaces Réelles	63
1.4. Synthèse	65
CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	67
2.1. Élaboration des surfaces	69
2.1.1. Choix des matériaux	69
2.1.1.1. Le Polypropylène PP	69
2.1.1.2. Le Cuivre (galvanoplastie)	71
2.1.1.3. Le Polydimethylsiloxane PDMS	72
2.1.1.4. Préparation des échantillons	72
2.1.2. Traitement de surface par Laser Femtoseconde	73
2.1.2.1. Irradiation ponctuelle	74
2.1.2.2. Texturation de surface	76
2.1.2.3. Programmation du laser	77
2.1.3. Dépôts de couche métallique	78
2.1.3.1. Procédé de dépôt chimique dynamique (DCP)	78
2.1.3.2. Croissance de la couche métallique par bain électrolytique	81
2.1.4. Dépôt de couche polymérique	82
2.2. Caractérisation des surfaces	84
2.2.1. Caractérisation topographique	84
2.2.1.1. Détermination des paramètres morphologiques	85
Mesures « Impact par impact »	85
Mesure « groupée » (semi-automatique)	86

2.2.1.2. Détermination des paramètres de rugosité	89
Paramètres de rugosité 2D	89
Paramètres de rugosité 3D	91
2.2.2. Caractérisation chimique	92
2.2.2.1. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	92
2.2.2.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	95
2.2.3. Caractérisation microstructurale	96
Diffraction des rayons X (DRX)	96
Incidence rasante	97
2.3. Fonctionnalité de Surfaces	99
2.3.1. Mouillabilité	99
2.3.1.1. Méthode de la goutte posée	99
2.3.1.2. Evaporation	100
2.3.1.3. Instrumentation	101
2.3.2. Adhérence	101
Pull-Test	102
2.4 Analyse de donnée –Data Mining	104
2.4.1 ACP	104
2.4.1.1. Etapes de calculs	105
Schéma général d'une ACP	110
2.4.1.2. Interprétation d'une ACP	111
Valeurs propres et Pourcentage d'inertie	111
Espace des variables – Cercle de corrélation	111
Espace des individus – Représentation graphique	112
2.4.1.3. Extension à la PCR	113
2.4.2 Régression linéaire	114
2.4.2.1. La régression linéaire simple	114
2.4.2.2. La régression linéaire multiple MLR	114
2.4.3. Analyse statistique appliquée à la métrologie	115
2.4.3.1. Théorie du Bootstrap	115
2.4.3.2. Statistiques descriptives	116
Moyenne	116
Coefficient de corrélation de Pearson	116
Coefficient de corrélation ou STD	117
2.5. Synthèse	118

3.1. Morphologie de l'impact	123
Remarques préliminaires	123
Mesures mono-cavité (logiciel VISION®)	126
Mesures multi-cavités (semi-automatique) (logiciel Mountain®)	126
3.1.1. Mesure mono-cavité	128
3.1.1.1. Analyse de donnée : ACP	129
3.1.1.2. Relation $V = f(N,P)$	130
3.1.2. Mesures multi-cavités	133
3.1.2.1. Influence du Nombre d'impulsions N	135
Évaluation du système bilinéaire	136
Mesure statistique du point de transition	136
3.1.2.2. Influence de la densité de puissance cumulée $^N P_D$	139
3.1.2.3. Influence de la Densité de puissance P_D	141
Évolution du point de transition	141
Régime 1	144
Régime 2	145
3.1.3. Modélisation	146
3.1.3.1. Profondeur d'ablation	146
3.1.3.2. Volume d'ablation	149
3.2. Morphologie de surfaces texturées	152
3.2.1. Influence des paramètres laser	153
3.2.1.1. Composante forme	153
3.2.1.2. Composante rugosité	155
3.2.2. Caractérisation des échantillons	157
3.3. Chimie de surface	159
3.3.1. Analyses préliminaires	159
3.3.1.1. Modification des propriétés de mouillage	159
3.3.1.2. Modifications chimiques induites en surface	160
3.3.2. Contrôle de la chimie de surface	163
3.3.2.1. Résultats	163
3.3.2.2. Discussion	167
3.4. Microstructure de surface du PP	169
Le Polypropylène	169
Caractéristiques du PP	171

3.4.1. Caractérisation des échantillons	172
3.4.1.1. Le taux de cristallinité	172
3.4.1.2. La phase β	173
3.4.2. Influence des conditions de caractérisations en DRX	174
Gradient de phase β	175
3.4.3. Influence du traitement laser	176
3.4.3.1. Tacticité	176
3.4.3.2. Phase β	177
3.5. Synthèse	179
CHAPITRE 4 : ÉLABORATION DE SURFACES FONCTIONNELLES	183
4.1. Mouillabilité vs Topographie	185
4.1.1. Méthodes	186
Texturation de surface	186
Mouillabilité	187
Topographie	188
Décomposition multi-échelle	189
Filtre basse bande (forme)	190
Filtre passe haut (rugosité)	191
4.1.2. Analyse préliminaire	192
4.1.3. Modélisation	194
Recherche d'un paramètre pertinent à une échelle donnée	194
Recherche d'un modèle pertinent	199
Approche Phénoménologique	199
Modélisation de type Wenzel ou Cassie-Baxter	202
Modèle Phénoménologique mixte Wenzel-Cassie-Baxter	204
4.2. Évaporation de gouttes	206
4.2.1. Déformation de la goutte	206
Influence de la topographie de surface	206
Influence de la chimie de surface	207
4.2.2. Positionnement de la goutte	208
Un état « fakir »	208
Transition de l'état « fakir » à « empalé »	210
« Empalement » de la goutte	212
Caractérisation des échantillons	213

4.2.3. Mécanismes pouvant expliquer la transition	213
Forces de gravité	213
Condensation	214
Surpression	214
Nucléation par la courbure	215
4.3. Adhérence ou non-adhérence	216
4.3.1. Influence de la texturation	216
Contrainte d'arrachement	216
Rupture : Mécanismes possibles	217
4.3.2. Moulage de surface	218
Résultats préliminaires	220
Limites de répllication	222
4.3.3. Applications	227
Métallisation de surface PP	227
Texturation de surface par moulage	229
4.4. Synthèse	230
CONCLUSION GÉNÉRALE	235
BIBLIOGRAPHIE	239
Sites Internet	251
ANNEXES	I
Fiche Produit Polypropylène	II
Régression Linéaire	III
Modélisation de la Profondeur d'ablation en fonction du nombre d'impulsions	IV
Modélisation du volume d'ablation en fonction de la densité de puissance cumulée.	VII
AUTORISATION ET RAPPORTS DE SOUTENANCE	

Remerciements

La soutenance passée, une page se tourne et le mot FIN est proche ... je voudrais avant la conclusion finale et le dépôt du manuscrit remercier les différentes personnes qui sont intervenues de près ou de loin dans ce travail et qui m'ont permis de le clôturer. La liste de ces personnes est longue et je m'excuse par avance si j'oublie des noms ou des anecdotes.

Je voudrais tout d'abord remercier les membres de mon jury. Frédéric Guittard et Christophe Donnet pour avoir accepté de rapporter ce travail malgré le court délai que je leur ai laissé entre l'envoi du manuscrit et la date butoir de réception des rapports... Qu'ils en soient chaleureusement remerciés. Merci également à Maxence Bigerelle, qui malgré les aléas de la vie a accepté d'être présent pour cette soutenance. Enfin, merci à Christian Brylinski qui a accepté sur le fil de faire partie du jury et d'avoir présidé ce dernier.

Ma profonde reconnaissance revient ensuite tout naturellement à une personne clef dans la réalisation de ce travail, mon directeur de thèse, Stéphane Benayoun. Merci Stéphane de m'avoir fait confiance du premier aux derniers jours, de mon parcours éclectique aux divers chemins que j'ai choisi de prendre dans la thèse avec une citation toute particulière « N'allez pas là où le chemin peut mener. Allez là où il n'y a pas de chemin et laissez une trace. ». Outre son oreille attentive, sa gentillesse et son enthousiasme, Stéphane m'a toujours fait aller de l'avant. Il a su me guider juste ce qu'il faut en alliant commentaires déplaisants ou non et suggestions toujours pertinentes. Merci pour m'avoir fait découvrir la recherche et l'enseignement et de m'en avoir donné le goût. Comme disait Einstein « C'est le rôle essentiel du professeur d'éveiller la joie de travailler et de connaître ». Merci de m'avoir tout simplement fait grandir au niveau personnel et scientifique et j'espère en profiter encore.

Je voudrais aussi remercier mes co-directeurs de thèse, Guy Stremstoerfer et Stéphane Valette. Guy, merci pour le soutien illimité pendant 3 ans. Stéphane, nos discussions m'ont appris à défendre et aller jusqu'au bout de mes idées. L'avantage et le désavantage d'un encadrement multiple, des débats animés et jamais unanimes.

Mais cette thèse n'aurait pu exister sans la collaboration sans limite des différents partenaires, le LaHC de l'université de St Etienne, le LAMIH et TEMPO de l'université de Valenciennes, et le partenaire industriel Jet-Metal. Un très grand merci à Nicolas Faure, ingénieur au LaHC, qui a permis de réaliser l'ensemble des traitements par laser femtoseconde. Désolée de lui avoir imposé des journées à rallonge lors des séances de traitement avec un record de 92 échantillons en une journée. Viennent ensuite, mais pas de façon moins importante, mes remerciements pour Édouard des Gayets, Ingénieur procédé chez Jet-Metal. Merci pour l'ensemble des échantillons fournis déjà découpés, le temps passé sur les revêtements métalliques mais également pour toutes les informations apportées sur l'industrialisation et les différentes étapes nécessaires pour une métallisation de polymère allant du prétraitement aux tests d'adhérence. Enfin, je tiens à remercier Maxence Bigerelle, Professeur au LAMIH et TEMPO, et son ingénieur Raphaël Deltombe. Ils m'ont accueillie à plusieurs reprises dans leur bureau pour de longs jours de travail, ils sont à la hauteur de la réputation du nord, à savoir très accueillants et chaleureux, rendant le travail très agréable. Leur aide a permis

de donner à cette thèse une autre dimension notamment sur la topographie de surface et sur l'interprétation statistique des données. J'espère pouvoir encore travailler avec vous.

La thèse c'est aussi de nombreuses rencontres et un enrichissement humain très important. Pour cela je tiens à remercier Dominique Vincentelli et Hélène Schoch, les deux gestionnaires du groupe, toujours à l'écoute des petits problèmes. J'ai ainsi trouvé une mère de substitution et une amie avec un soutien inébranlable au cours de ces 3 ans de thèse. Viennent ensuite, mes collègues de bureau, Pavel, Cheng, David et Réda, qui était présent au début de ces trois ans. Merci pour les heures de formation sur les manip, et les nombreuses discussions sur le déroulement d'une thèse. D'autres thésards ont pris le relais dans le bureau, Nicolas et Sabrina et maintenant que je pars Julie et Ophélie, qui ont juste eu le temps de partager le stress de la rédaction et de la soutenance. Une mention toute particulière à Sabrina, qui a commencé stagiaire au sein de l'équipe et qui se retrouve maintenant thésarde, mais pas seulement, elle est devenue au cours de ces deux ans de discussion scientifique ou non une vraie amie avec qui le nombre d'anecdotes est beaucoup trop grand pour les raconter. Des discussions privées au labo aux discussions travail au pied du lit le matin après une bonne soirée de rigolade, je me souviendrai de chacune d'entre elles et des suivantes. Merci de m'avoir offert ton amitié et ton soutien et je te promets de faire de mon mieux pour te le rendre pour finir ta thèse.

Je voudrais également remercier les autres membres du laboratoire qui ont contribué à un lieu de travail agréable, convivial et stimulant et à des soirées remplies de souvenirs. En vrac : Stéphane, Romain, Benjamin, Nabil, Jeremy, Guillaume, Bruno, Mounia, La petite Camille et la grande Camille, Fathia, Laura, Julie, Anna, Alix, Odín, Pierre, Ariane.

Pendant ces trois années j'ai eu l'occasion également d'encadrer plusieurs stagiaires, Thomas, Florian, Arthur, Nicole, Laurianne, Guillaume, Rafal, Julie, Kévin et Nicolas. Ils ont plus ou moins participé à la réalisation de ce travail ou des publications, par le développement de programmes informatiques, par des mesures réalisées à ma place, par la réalisation de schémas ou par la bonne humeur et le soutien lors de présentations à préparer. Une place toute particulière à Alexia, ma filleule qui a fait son stage de 3ème avec moi et qui a participé à la rédaction du cahier de laboratoire, à la classification de nombreuses publications, à la correction de copie et à certaines manip.

Je vous remercie tous et vous souhaite une bonne continuation dans votre vie professionnelle et personnelle.

Merci enfin à ma famille sans qui tout cela n'aurait pas pu arriver, aussi bien sur le plan financier que pour le soutien moral, et des heures d'explications pour rendre compréhensible ce travail, en comparant notamment la topographie de mes surfaces aux chaînes montagneuses des alpes.

Je vais maintenant devoir quitter cet environnement chaleureux où chacun a eu une place importante avec beaucoup de nostalgie et des souvenirs plein la tête... et avec une devise acquise pendant la thèse PAIX INTÉRIEURE.

Introduction

Générale

Les polymères présentent de nombreuses propriétés intrinsèques recherchées telles une faible masse volumique, ou encore de larges possibilités de mise en œuvre. Ces propriétés sont à l'origine du développement important de ces matériaux à partir du XX^{ème} siècle. L'élaboration d'un film mince ou épais métallique sur ces matériaux permet d'étendre encore plus leur champ d'applications et de répondre à de nombreuses demandes industrielles.

Par exemple, un revêtement métallique présentant une propriété optique permet de répondre aux exigences de la décoration dans les domaines de l'automobile, de la cosmétique, du packaging... D'autre part, obtenir un dépôt métallique conducteur répond aux marchés de la microélectronique, du blindage électromagnétique...

Le couplage polymère –métal permet de croiser les propriétés intrinsèques du polymère et des métaux. Les techniques galvaniques et d'électroformage sont des techniques mûres de dépôt de métaux et d'alliages. Elles sont largement utilisées dans le monde industriel en raison des coûts d'élaboration souvent inférieur aux coûts d'autres méthodes de dépôt.

Toutefois, les polymères présentent des propriétés surfaciques rendant difficiles les assemblages avec les métaux en raison des faibles énergies de surfaces, faibles rugosités de surfaces ainsi qu'une grande inertie chimique. Une étape de préparation de surface est alors nécessaire pour permettre de pallier à ces inconvénients et ainsi obtenir des systèmes « métal-polymère » de plus en plus performants.

L'étape de préparation des surfaces peut avoir plusieurs rôles :

- Augmenter la surface spécifique par la création d'une micro-rugosité.
- Créer un motif spécifique à la surface.
- Modifier les fonctions chimiques de surfaces pour favoriser les interactions à l'interface.
- Agir à la fois sur l'aspect topographique et chimique.

Pour des applications de types galvanoplastie ou électroformage, les procédés de métallisation des polymères passent par une gamme de métallisation par voie humide ou par voie sèche. Le choix de la méthode de dépôt dépend du substrat, du métal et surtout de l'application prévue pour l'assemblage final.

La méthode chimique de dépôt auto-catalytique « Electroless », est la plus utilisée pour former un primaire métallique sur le polymère. Par contre, elle présente de nombreux inconvénients parmi lesquels, on peut citer la toxicité des bains. C'est pour ces raisons que de nombreuses études ont vu le jour ces dernières années.

Ce travail a pour objectif premier de réaliser une métallisation locale du Polypropylène pour des applications galvanique et d'électroformage. La gamme de métallisation est constituée de trois étapes : la préparation de surface, l'élaboration du primaire conducteur et l'élaboration du dépôt métallique. L'étape considérée dans ce travail est la préparation de surface. Elle se veut être « green tech » afin de remplacer une étape toxique (bain sulfo-chromique). La miniaturisation de surfaces métalliques implique une délimitation de la surface à métalliser avec précision. Le choix de la méthode de préparation de surface s'est porté sur le laser femtoseconde afin de répondre à ces objectifs. Grâce à ce traitement on peut contrôler la topographie et la chimie de surface localement par une étude de l'interaction laser-matière.

La problématique est donc de maîtriser l'adhérence entre un revêtement métallique et un substrat de type polymère dont les caractéristiques physico-chimiques et mécaniques sont très différentes.

Pour répondre aux différents objectifs, ce manuscrit est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique et peut être subdivisé en trois parties. En premier lieu sont présentées les trois étapes de la gamme de métallisation « Electroless », l'accent est notamment mis sur leurs impacts environnementaux, sanitaires et de coûts. Ensuite, l'intérêt du traitement laser femtoseconde utilisé comme substituant à l'étape de préparation de la surface est présenté. Enfin quelques notions de base sur les phénomènes d'adhérence et de mouillage sont présentées.

Le deuxième chapitre développe la démarche expérimentale adoptée. Ce chapitre se subdivise également en trois parties. Après le traitement de surface au moyen d'un laser femtoseconde et la démarche développée pour la structuration des surfaces, les méthodes de caractérisation sont décrites. La Microscopie électronique à balayage (MEB) et l'interférométrie optique sont utilisées pour l'étude de la morphologie de surface, la spectroscopie infra-rouge et la spectroscopie photoélectron X (XPS) pour l'étude de la chimie de surface, enfin le mouillage et les tests d'adhérences fournissent une information sur la fonctionnalité des surfaces. Ce chapitre se termine par une présentation des méthodes d'analyses de données utilisées pour l'exploitation des résultats.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats obtenus en caractérisations topographiques et chimiques après traitements laser des surfaces. Ce chapitre tend à développer les relations entre les paramètres du laser et les modifications induites tant morphologiques, chimiques et cristallographiques.

Le quatrième chapitre s'intéresse aux liens existants entre la topographie ou la chimie de surface induite et la fonctionnalité des surfaces présentée par des études de mouillabilité et d'adhérence polymère-métal. Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans la première partie, l'influence d'une topographie multi-échelles sur les propriétés de mouillabilité est présentée. Cette étude se poursuit dans une seconde partie par la prise en compte de la chimie de surface et de son anisotropie topographique. Enfin, dans la troisième partie, nous présentons la faisabilité de métalliser des surfaces de polypropylène pour deux types d'applications, la métallisation localisée type logo et la réplique de texturation multi-échelles. Les résultats concernant l'adhérence entre la couche métallique et le polypropylène sont exploités ainsi que les possibilités de répliquer une texturation sur métal et PDMS.

Ce travail s'achève par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Chapitre 1

Étude

Bibliographique

1.1. Applications Industrielles	6
1.1.1. Objectif du travail	6
1.1.2. Étapes d'une métallisation sur polymère par galvanoplastie	10
1.1.3. Elaboration du primaire conducteur	18
1.1.4. Elaboration du primaire métallique	21
1.1.5. Elaboration d'un dépôt sélectif par voie indirecte	25
1.2. Laser Femtoseconde	27
1.2.1. La source laser femtoseconde	27
1.2.2. Paramètre expérimentaux fondamentaux	31
1.2.3. Modification des propriétés de surface	36
1.3. Fonctionnalités de surface : Mouillabilité/Adhérence	47
1.3.1. Définitions	49
1.3.2. Théorie du mouillage	53
1.3.3. Influence de la topographie de surface	55
1.4. Synthèse	65

1.1. Applications Industrielles

1.1.1. Objectif du travail

Le traitement superficiel des polymères permet d'ajouter aux propriétés intrinsèques massiques des polymères des propriétés fonctionnelles de surfaces. Les industriels ont ainsi à disposition des matériaux multifonctionnels élaborés souvent à faibles coûts (Tableau 1-1) [LIG2000][BEN2002].

Propriétés intrinsèques massiques des matériaux polymères	Fonctionnalisation de surface par des surfaces métalliques
Faible densité	Electronique (conduction de surface)
Facilité de montage	Mécanique (Tribologie, dureté, ...)
Multiples matériaux disponibles	Chimique (Durabilité, corrosion, ...)
Cadence d'élaboration	Thermodynamique (barrière thermique)
Coût	Optique (diffraction de la lumière, esthétique)

Tableau 1-1 : Avantages de la fonctionnalisation de surfaces polymères.

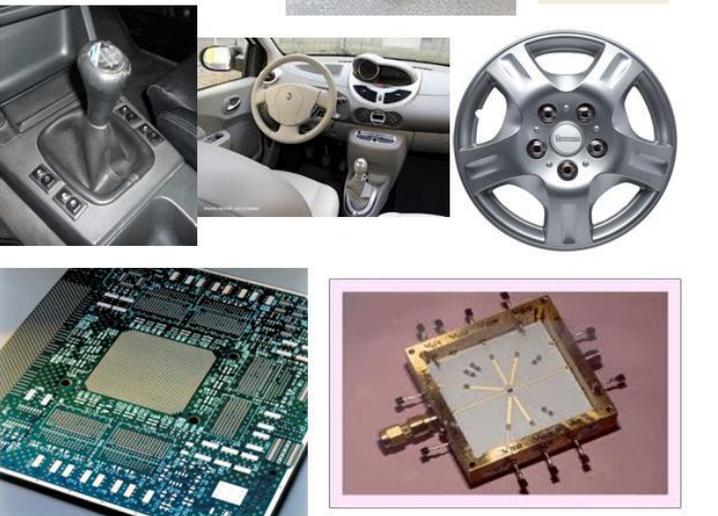
FONCTIONS	APPLICATIONS
<p>Décorative</p> <p>Ni, Cr, Al, Au, Ag ...</p> <p>Connectique</p> <p>Sanitaire</p> <p>Automobile</p> <p>Bijouterie</p>	
<p>Technique</p> <p>Ni, Cu, Cr, composite</p> <p>Blindage et conduction (téléphonie, informatique) Cu + Ni : 2 à 3 µm + 0.5 à 1 µm</p> <p>Circuit imprimé ~ 20 µm d'épaisseur</p> <p>Aéronautique, automobile (boîtier allumage, tableau de bord, jantes ...) Cu + Ni + Cr : 3 à 4 µm + 10 à 20 µm</p> <p>Connectique, électronique Cu + Ni + Cr</p>	

Tableau 1-2 : Fonctions et applications de la métallisation de surfaces polymères

Le traitement superficiel le plus courant est réalisé par formation de revêtement. De façon générale, et pour tout substrat confondu, 8,2 % des traitements de surface se font par modification de la structure du polymère et 65 %

grâce à des revêtements. L'élaboration de ces revêtements peut se faire selon deux voies définies sous les noms respectifs de « voie sèche » et « voie humide ». L'élaboration par voie humide et plus précisément par traitement électrolytique représente 25 % des revêtements de couches minces. Plus précisément, depuis une trentaine d'années, la métallisation des polymères est couramment utilisée pour la décoration, notamment dans l'industrie cosmétique et automobile ainsi que dans le domaine de la microélectronique, Tableau 1-2 [LIG2001]. En France, plus de 4000 m²/jour de polymères sont ainsi métallisés.

Dépôt	Procédés			Applications
Voie « sèche »	Evaporation thermique : Le métal est évaporé sous vide	Classique	Chauffage du métal par effet joule	Optiques, couches de protection. Electroniques ...
		MBE Molecular Beam Epitaxy	Ultravide. Métal dans cellule de Knudsen. Dépôts très purs	
		ALE Atomic Layer Epitaxy	Jets moléculaires discontinus : Dépôts par couches atomiques.	
		AMBE Accelerated MBE		
		IVD Ionized Vapour Deposition	Jets ionisés par bombardement électronique.	
		LAPVD Laser Assisted Physical Vapour Deposition	Métal évaporé par irradiation laser.	
	Pulvérisation Cathodique ou Sputtering : Projection de métal avec gaz vecteur ionique	Source Plasma	Croissance colonaire	Industrie automobile, vitrages, multicouches ...
		IBS Ion Beam Sputtering	Source Kaufman. Qualité cristallographique	
		IBAD Ion Beam Assisted Deposition	Hybride : IBS-évaporation thermique Procédé rapide	
	Voie « humide »	Electrodéposition Galvanoplastie	Système au « trempé » Procédé électrolytique	Entre 15 à 20 étapes d'élaborations
Electroless		Bain autocatalytique	Entre 15 à 20 étapes d'élaborations	

Tableau 1-3 : Procédés de métallisation des polymères

Durant toutes ces années, les procédés de traitement se sont fortement diversifiés. Il serait trop long ici d'en faire la liste. Le tableau 1-3 présente quelques-uns des principaux procédés de métallisation des polymères [FCI][DAR][BER] par voie « humide » et par voie « sèche ». Dans le premier cas, le métal est déposé sur la surface par le biais d'une réduction d'un sel métallique en milieu aqueux par une énergie « électronique ». Il existe deux principales techniques : la technique « Electroless » et la technique de galvanoplastie. Dans les deux cas, la pièce est plongée dans un bain. Avec la technique Electroless (présentée dans ce chapitre), le bain contient le sel métallique et un réducteur qui en s'oxydant fournit des électrons et un complexant qui permet d'obtenir un bain

métastable. Dans la technique de galvanoplastie, le bain contient un sel métallique. L'énergie de réduction est assurée par un générateur de courant extérieur. L'échantillon à métalliser constitue la cathode et doit donc être conducteur ou rendu préalablement conducteur. Une anode plongeant dans le bain permet d'assurer la boucle de courant.

Les dépôts par voie « sèche » se font plutôt en phase vapeur. Le métal est soit évaporé sous vide soit projeté avec un gaz vecteur. L'énergie nécessaire à ces réactions peut être fournie par chauffage du substrat ou par une source externe telle qu'un laser ou un plasma. Le choix de la méthode de dépôt dépend du substrat, du type de revêtement et surtout de l'application prévue.

Dans le traitement de surface des matériaux polymères, les dépôts par voie « humide » présentent de nombreux avantages par rapport à la voie « sèche ». Les traitements par voie « humide » sont d'une part moins coûteux à mettre en œuvre et d'autre part sont moins contraignants pour le matériau. En effet, un matériau polymère est plus fragile qu'un métal. La contrainte apportée par le traitement peut alors plus facilement endommager le matériau polymère et le modifier intrinsèquement, modifiant ainsi les propriétés recherchées.

La métallisation par galvanoplastie consiste à déposer par électrodéposition un revêtement (> 1 à $2 \mu\text{m}$) d'un métal (nickel, argent, or, cuivre) sur un polymère afin de conjuguer une ou plusieurs fonctions de surface aux propriétés intrinsèques du polymère. L'épaisseur du dépôt va dépendre de l'application recherchée par la suite. Le polymère étant un matériau non conducteur, il est nécessaire d'élaborer un primaire ($< \mu\text{m}$) conducteur sur la pièce servant de cathode avant la phase électrochimique d'épaississement. La technique de dépôt actuelle la plus utilisée pour élaborer le primaire est connue sous le nom de « electroless ». Comme nous allons le développer par la suite, l'élaboration de ce primaire conducteur ne se fait pas directement. Une gamme de mise en œuvre est nécessaire. La pièce, après avoir été dégraissée, est conditionnée en l'immergeant dans un bain d'acide chromique afin de modifier la topographie et la chimie de surface du polymère. Cette étape cruciale conditionne les propriétés d'adhérence du film métallique sur le polymère. La réduction du sel métallique à la surface du polymère n'est possible que s'il existe sur cette surface des sites catalytiques. Pour cela une étape d'activation est nécessaire. Le polymère préalablement conditionné est plongé dans une solution contenant des sels d'étain et de palladium. Vient enfin l'étape d'élaboration du primaire métallique par la technique electroless. Ce primaire métallique sera ensuite épaissi électrolytiquement jusqu'à une épaisseur donnée pour obtenir une surface brillante et lisse.

Le conditionnement du polymère par des bains d'acide chromique est à l'origine de nombreuses contaminations des sols entraînant notamment des problèmes de santé de type cancer [INERIS][FT02/2008]. D'autres parts, le palladium utilisé dans l'étape d'activation est très coûteux. Cette étape représente 60% du coût d'élaboration du primaire métallique. De nos jours, la prise en compte des questions économiques, environnementales et de santé publique implique de trouver des procédés de remplacement qui ne contiennent pas de substances potentiellement nocives et qui sont moins coûteuses.

L'objectif du travail de cette thèse porte sur l'étape de conditionnement des polymères de type ABS ou PP en vue de leur métallisation par galvanoplastie. Si la métallisation de l'ABS est aujourd'hui largement utilisée dans le

monde industriel, il n'en est pas de même avec le PP, un polymère saturé sur lequel l'adhérence d'un revêtement est difficile à obtenir.

L'enjeu de ce travail est de proposer une technologie de conditionnement de surface de polymères, saturés ou non, indépendante de la nature du polymère, par une technologie « green tech ». Notre choix s'est porté sur un traitement utilisant un laser femtoseconde avec la nécessité de répondre aux questions suivantes :

- Quels sont les paramètres physiques, mécaniques, chimiques obtenus par traitement laser sur la surface d'un polymère qui renforcent l'adhérence à l'interface métal-polymère ou au contraire provoquent une propriété d'anti-adhérence ? Le conditionnement de la surface a pour objectif de modifier l'énergie de surface, les propriétés de mouillabilité, la porosité ainsi que les groupements chimiques présents à la surface.
- Le fait d'utiliser un laser permet de traiter sélectivement la surface du polymère, comme nous le verrons plus tard. Peut-on alors dans ce cas élaborer des revêtements métalliques sélectifs ?

Enfin, le contrôle par traitement laser de la texturation homogène et régulière à l'échelle micrométrique, voir nanométrique de la surface des polymères ouvre sur le domaine des MEMS (MicroElectroMechanical Systèmes). Si la galvanoplastie concerne l'élaboration par électrodéposition d'un film métallique d'une dizaine de microns d'épaisseur qui adhère au substrat, l'électroformage est une technique par « voie humide » qui permet d'obtenir des pièces métalliques reproduisant les formes géométriques de surface d'un moule. Dans ce cas, l'interface moule – film métallique (épais, électrodéposé) doit présenter des propriétés anti-adhérente de façon à séparer la pièce de son moule.

Ainsi l'objectif de ce travail est de trouver les paramètres pertinents de traitement de surface par laser femtoseconde. Cela pour obtenir, selon les cas, des revêtements galvaniques, sélectifs ou non, adhérents au polymère ou bien des revêtements électroformés dans le domaine des MEMS.

En résumé, les méthodes par voie humide et la gamme de métallisation par galvanoplastie et l'électroformage passent par différentes étapes schématisées Figure 1-1. Chacune de ces étapes est explicitée. Nous en ressortirons les principaux inconvénients et les nouveaux procédés proposés dans la bibliographie, afin de répondre à ces problématiques.

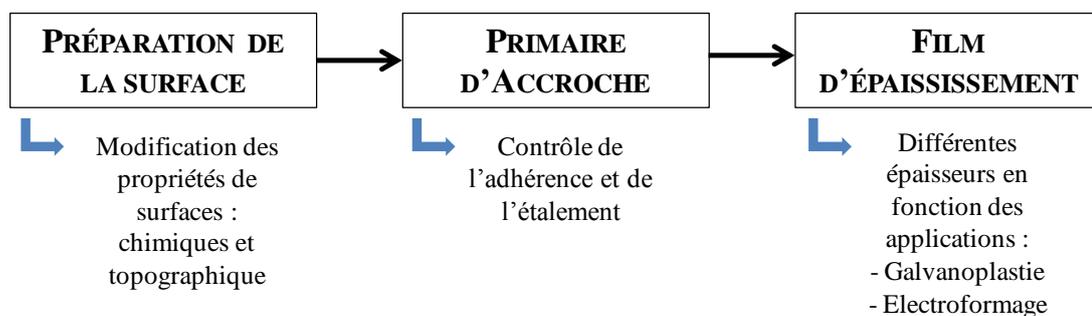


Figure 1-1 : Gamme de métallisation par voie humide.

1.1.2. Étapes d'une métallisation sur polymère par galvanoplastie

1.1.2.1. Méthode usuelle et objectif

Nettoyage des surfaces

Cette étape, essentielle, consiste à nettoyer (dégraisser, décaper) la pièce en éliminant les possibles impuretés qui pourraient être présentes, telles que des traces d'huiles, de poussières ou des traces de matériaux issus du procédé de fabrication [DAR][BER]. On utilise des solutions alcalines ou assimilées (solvant) avec des bains ultrasons. Les solvants organiques les plus utilisés notamment pour les substrats polymères sont les alcools qui solubilisent les huiles [SHA2000][DOR2001] ou l'acétone qui est cependant réservé aux matériaux thermodurcissables. Il existe une grande variété de solutions acides utilisées pour le décapage. Par exemple les acides sulfurique, chlorhydrique, sulfo-chromique, phosphorique.

En règle générale, le choix doit tenir compte du pouvoir solvant vis-à-vis des contaminants de surface et de l'inertie vis-à-vis de cette dernière. La qualité de l'eau de rinçage est essentielle (eau 10^{14} M Ω) ainsi que la neutralisation éventuelle de la surface. En effet, l'utilisation d'une solution basique nécessitera une remise à niveau du pH.

Après nettoyage de la surface, cette dernière peut encore présenter des irrégularités topographique et chimique rendant le conditionnement inhomogène. La pré-immersion va permettre d'améliorer l'état de surface de la pièce afin que les conditions d'attaque non-uniforme soient réduites. On utilise généralement lors de cette étape de pré-immersion une solution d'acide chlorhydrique HCl et de chlorure d'étain, SnCl₂.

Conditionnement (modification de la surface du polymère)

Selon le type de polymère, le conditionnement ou satinage ne sont pas identiques. Mais dans tous les cas, le conditionnement de la surface est une étape très importante car elle apporte d'une part, les caractéristiques physiques nécessaires à une bonne adhérence et d'autre part, des fonctions chimiques pouvant favoriser les interactions chimiques à l'interface [DAR]. En effet, cette étape permet d'oxyder la surface du matériau et d'augmenter sa rugosité afin de piéger par la suite des sites actifs catalytiques. La modification chimique de la surface ainsi que la modification topographique de cette dernière sont étroitement liées aux deux principales théories expliquant l'adhérence entre deux matériaux, à savoir le mécanisme d'adhérence par voie chimique et par voie mécanique. Le premier considère que la création de groupements polaires (type hydroxyles et carboxyles) à la surface du polymère favorise les liaisons fortes de types Van der Waals ou liaisons de valence. Le second est basé sur un ancrage mécanique, dans ce cas, la surface rugueuse du polymère permet de retenir le métal par le dépôt de ce dernier dans les microcavités. Nous reviendrons sur ces mécanismes d'adhérence dans la partie 1.3.

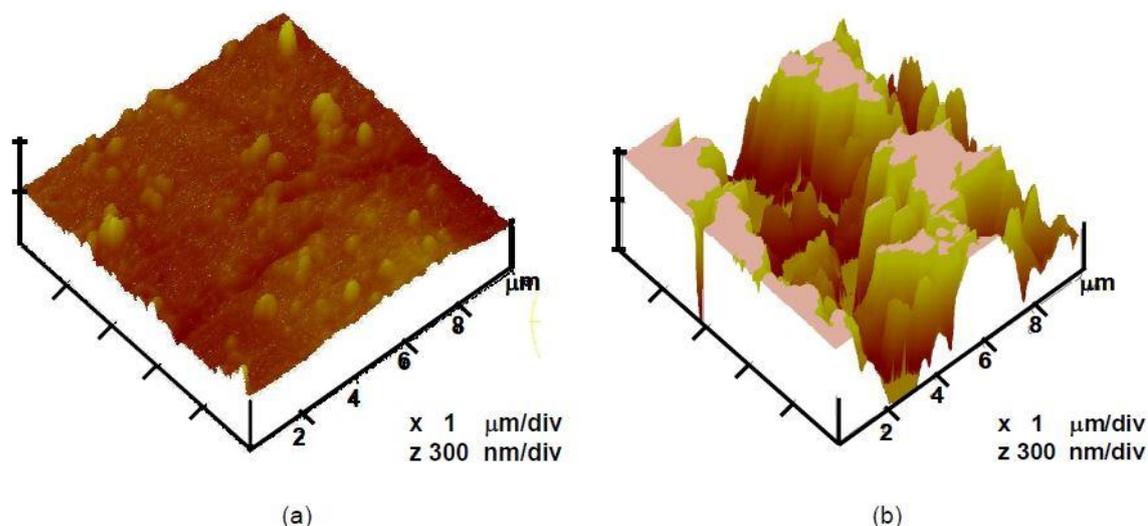


Figure 1-2 : (a) Etat de surface d'un polymère de type ABS (b) Etat de surface d'un polymère de type ABS modifié par attaque chimique. [MAG2009]

Habituellement, cette étape est réalisée sur les ABS et polymères insaturés, par attaque chimique avec des oxydants très forts dont la finalité est de modifier la surface du polymère de différentes façons. Premièrement, la surface spécifique augmente, deuxièmement elle passe d'un état hydrophobe à un état hydrophile et troisièmement, des microcavités sont créées à la surface. Elles serviront de sites préférentiels d'ancrage pour le métal. La Figure 1-2 présente, par exemple, l'état de surface d'un polymère type ABS avant et après une attaque sulfo-chromique.

La solution chimique la plus utilisée est constituée d'un mélange sulfo-chromique. Celui-ci se prépare à base de trioxyde de chrome (CrO_3) avec une concentration de 350g/l et de l'acide sulfurique de 335 à 360 g/l. On peut aussi utiliser une solution de CrO_3 de 900g/l, qui présente une attaque fine et homogène de la surface du plastique [MAG2009]. L'utilisation de bain chimique à base de chrome produit la réaction de réduction définie dans l'équation 1-4 :



Pour une concentration de Cr III proche de 40 g/l, le bain sulfo-chromique perd son efficacité. Ajouter plus de Chrome VI sous forme d'oxyde permet d'augmenter le temps de vie de la solution, toutefois pour jouer sur l'équilibre, il est préférable d'éliminer l'excès de Cr III.

Même si le mélange sulfo-chromique présente de grands avantages dans la préparation des surfaces polymères, les solutions à base de Cr VI ont, comme nous l'avons vu, un impact négatif sur l'environnement et la santé publique qui a conduit à leur interdiction d'utilisation d'après la norme Reach [INERIS] [FT02/2008]. Ces composés ont des effets cancérigènes et peuvent corroder les tissus, provoquant des ulcères et des dermatites en cas de contact prolongé. Ils peuvent aussi être toxiques par ingestion d'aliments ou d'eau contaminée : même une faible quantité de quelques grammes peut représenter une dose létale. La principale voie d'exposition est par inhalation et par accumulation qui se produit consécutivement à une élimination lente de l'organisme, qui peut avoir comme résultat une altération du fonctionnement du foie, des reins et du système digestif. L'utilisation de solutions sulfo-chromiques présente donc d'importants risques sanitaires et nécessite des systèmes de traitements des effluents coûteux. De nombreux travaux de recherche portent sur l'élimination de leur emploi [WOR].

Cette étape est suivie par une neutralisation de la solution sulfo-chromique. L'utilisation notamment de bisulfate de sodium permet d'éliminer l'excès de Cr VI par réduction chimique. Si tout le chrome VI n'est pas réduit en chrome trivalent ou que le rinçage n'élimine pas la présence de l'ensemble du bisulfate de sodium, les étapes suivantes sont contaminées et l'efficacité du procédé est diminuée.

1.1.2.2. Autres procédés de modification de surface

Nous venons de présenter le traitement de surface actuellement le plus utilisé pour la modification de surface avant métallisation. Toutefois, de façon plus générale, l'étude des surfaces fait l'objet de nombreux travaux et notamment l'étude des modifications de surfaces induites par diverses méthodes, et ce afin de modifier les interactions mises en jeu à l'interface. En effet, alors que les propriétés intrinsèques d'un matériau dictent ses propriétés mécaniques, les interactions entre ce matériau et l'environnement sont gouvernées par ses propriétés de surface. Modifier et contrôler les propriétés de surface d'un matériau sans changer ses propriétés intrinsèques est un enjeu majeur dans de nombreux secteurs d'activités.

Techniques de texturation	Avantages	Inconvénients	Publications
Bain chimique	Rapide Modification des propriétés de surface très importante permettant une bonne adhésion	Topographie et chimie non dissociables Topographie pas régulière Impact sur la santé et l'environnement	[FOU1995][MAG2009] [SHE1995][TOM1986] [MAN1994]
Plasma	Rapide Modification chimique Amélioration de la mouillabilité	Topographie et chimie non dissociables Traitement non local	[LAI2006] [MOR2008] [FOU1995] [KUZ2000]
Corona	Modification de la chimie et de la topographie	Non contrôlable	[BEL1994][MAG2009]
Flammage	Modification de la chimie et de la topographie	Non contrôlable	[GEO1997]
Irradiation UV	Rapide	Non contrôlable	[MAG2009]
Laser femtoseconde	Traitement Local Multi-échelle Modification de la chimie et de la topographie contrôlée	Long	[WAN2009] [KIE2009] [GRO2008] [YAO2011][BIZ2012]
Abrasion / Sablage	Modification de la topographie	Topographie multi-échelle non contrôlée Traitement non locale	[FOU1995][HAL2012] [SCH2010]

Tableau 1-4 : Techniques de modifications de surface, avantages et inconvénients.

La préparation de surfaces est une étape très importante pour l'adhérence future entre un polymère et un métal. Elle a pour objectif d'éliminer les contaminants de surfaces et de fonctionnaliser la surface par création de sites prometteurs d'adhésion mécanique ou chimique. Différentes techniques de modification de surface de polymères sont répertoriées dans la littérature et peuvent être classées en deux principaux groupes [DAR]. Les techniques de modifications chimiques, le polymère est placé dans une espèce réactive (liquide, solide et parfois gazeuse). Les techniques de modifications physiques, la surface est irradiée par un milieu possédant une énergie importante. Les différentes méthodes sont répertoriées dans le tableau 1-4 et explicitées par la suite.

Ces techniques de modifications topographiques et/ou chimiques de surface peuvent être utilisées afin de modifier la surface d'un polymère. A l'exception du bain, les traitements ne nécessitent pas l'utilisation de solvant, ils traitent les surfaces sur une faible épaisseur. De ce fait, ils ne modifient pas les propriétés intrinsèques des matériaux.

Bain chimique

Le bain chimique correspond à la technique de modification de surface à remplacer et a été présentée précédemment. Comme nous l'avons vu, les modifications sont de types topographiques et chimiques. Les modifications apportées sont non contrôlables et hétérogènes.

En outre, la combinaison d'un traitement chimique avec une autre technique a été étudiée par certains chercheurs [SHE1995][TOM1986][MAN1994]. Toutes ces études ont montré une augmentation significative dans l'adhésion après traitement chimique.

Plasma

La modification de surface par plasma présente l'avantage de modifier la topographie et la chimie de surface de manière homogène. Les liaisons chimiques créées à la surface permettent d'augmenter l'adhérence entre la couche métallique et le polymère. Les modifications chimiques ne sont pas dissociables des modifications topographiques, toutefois elles peuvent être contrôlées.

Cette technique repose sur l'utilisation d'un plasma pour interagir avec la matière [DAR]. Un plasma est une phase de la matière constituée de particules chargées, d'ions et d'électrons. Lorsqu'un gaz est suffisamment chauffé, les électrons des couches extérieures peuvent être arrachés lors des collisions entre particules, ce qui forme le plasma. Un plasma peut également se former à basse température si la source d'ionisation lui est extérieure. Pour caractériser un plasma, il faut tenir compte du nombre d'espèces présentes et de leurs différents états de charge.

Aujourd'hui des sources plasma atmosphérique sont développées et permettent des traitements sélectifs de géométrie macroscopique (de l'ordre du cm^2) [MBE].

De nombreuses méthodes et techniques de traitement Plasma ont été étudiées pour l'amélioration de l'adhérence des surfaces polymériques, en ajustant les paramètres tels que la nature du gaz, la puissance, la pression et le temps de traitement [HEG2003][WEI2004].

Par exemple, l'influence du traitement de surface par plasma en utilisant différents types de gaz oxygène, air, argon et de l'ammoniaque [COM1996] sur la résistance au cisaillement d'un assemblage présente une nette amélioration de la résistance du joint de colle en utilisant l'oxygène comme gaz. Nous pouvons citer également [SAN2008], qui observe une augmentation de l'adhésion de film de polyéthylène, en modifiant la topographie de la surface favorisant ainsi l'accrochage mécanique.

La nature du gaz choisi permet d'apporter différentes fonctionnalités à la surface par l'intermédiaire des modifications de la composition chimique. Ainsi, il est possible de créer des groupements polaires tels que les groupements oxygènes ou des groupements hydrophobes apportés par le fluor. On distingue alors une modification de surface par nitrogénéation, oxydation ou fluoration. Le choix de l'un ou l'autre va dépendre des propriétés recherchées. L'oxygénation sera alors choisie pour rendre un substrat hydrophile alors que pour le rendre hydrophobe on sélectionnera une technique de fluoration.

La modification de surface par fluoration peut être classifiée comme technique de modification par plasma froid [KUZ2000][DAR]. Le procédé de fluoration consiste à exposer un matériau polymère, pendant un temps assez court (~ 3 min), à un gaz de fluor dilué dans un gaz inerte, dans un réacteur sous vide à température ambiante. Cette opération permet de remplacer des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor sans attaquer la chaîne polymérique.

Dans le cas d'une oxydation, le plasma O_2 , permet la création de fonctions carbonyles, carboxyles, hydroxyles... ou a trop forte concentration des molécules oxydées. La concentration en oxygène est contrôlée par les paramètres du procédé tels que le temps de traitement et la densité de puissance.

Corona

Le traitement par corona peut également être classifié dans les traitements par plasma froid couramment utilisés dans l'industrie. Le plasma est obtenu par l'application d'une décharge contrôlée dans l'air à pression atmosphérique. La décharge est obtenue en faisant passer entre deux électrodes distantes de quelques millimètres un courant alternatif à hautes fréquence (10 à 20 kHz) et une haute tension (10 à 20 kV).

L'effet corona correspond à la formation d'un champ de haute énergie électromagnétique près de la surface qui a pour conséquence une ionisation importante de cette dernière. Dans la région ionisée, diverses espèces sont présentes (ions, radicaux libres, électrons, molécules dans un état excité). Les radicaux libres permettent par réaction d'oxyder la surface du polymère [DAR].

Les paramètres modifiables sont les propriétés électromagnétiques (tension, fréquence), la forme des électrodes, leur distance et l'atmosphère environnante.

Ce procédé, permet de traiter le matériau directement sur la ligne de production. Cette technologie est utilisée depuis plus d'une trentaine d'années pour augmenter la mouillabilité et l'adhésion des polymères. Le traitement en enceinte fermée et avec une atmosphère contrôlée permet de traiter des pièces de forme plus complexe et d'apporter un plus grand nombre de fonctionnalités à la surface [BEL1994][MAG2009].

Flammage

Le flammage est l'une des techniques de modification de surface très utilisée et efficace pour les polymères hydrocarbonés de type polypropylène [DAR]. Un à deux passages suffit pour modifier la réactivité de la surface

aussi bien au niveau des groupements chimiques présents en surface identifiées par XPS qu'au niveau des propriétés de mouillabilité de la surface.

Le flammage consiste à exposer la surface d'un matériau (la plupart du temps un polymère) à une flamme oxydante générée par la combustion d'un hydrocarbure [GEO1997]. L'oxydation thermique qui en résulte permet l'introduction de fonctions polaires dans les molécules de la surface du matériau. Cela a pour effet d'une part d'augmenter l'énergie de surface et donc la mouillabilité et d'autre part de créer des fonctions chimiques en surface pouvant interagir avec un revêtement. Ce traitement permet également de brûler les contaminations organiques résiduelles telles que les huiles et les graisses pour lesquelles le dégraissage serait resté inefficace. Le flammage est un procédé simple à mettre en œuvre. Il est appliqué industriellement à des matériaux suffisamment épais et avec des géométries relativement simples.

Ce procédé a pour avantage de limiter l'utilisation de produits chimiques. Il est assez peu coûteux et c'est un procédé simple à mettre en œuvre qui peut être utilisé en continu.

Afin d'optimiser le traitement, plusieurs paramètres peuvent être modifiés tels que la distance de l'échantillon à la base de la flamme, le nombre de passages sous la flamme et la vitesse de l'échantillon sous la flamme. La nature du gaz est également un paramètre important (air/propane ou air/méthane) ainsi que sa température.

Brewis *et al.* [BRE1996], ont étudié le traitement de surface des matériaux polymères à basse énergie de surface. Ils ont constaté que le traitement par flammage durant un temps optimisé (0.012 seconde dans ce cas) augmente la force d'adhésion du polymère traité (4.9 kN), par rapport au non traité (2.8 kN) et au traité chimiquement (3.1 à 4 kN).

Irradiation UV

L'irradiation UV représente une technologie de traitement de surface qui utilise la radiation électromagnétique (radiation UV) pour induire des changements chimiques et physiques à la surface de matériaux par la formation de réseaux polymères réticulés [DAR].

Cette technique utilise la radiation UV de haute intensité pour polymériser une formulation. Le durcissement est réalisé presque instantanément. Les formulations utilisées peuvent être modifiées pour être compatibles avec tous les types de méthodes d'application comme spray, rouleau, imprégnation, « litho screen » et même gravure. Plusieurs types de substrats peuvent être traités (matériaux plastiques, bois, papier, textile, métal, verre...). Les systèmes peuvent être formulés pour obtenir un large spectre de propriétés finales.

Cette technique présente divers avantages, par exemple aucun relargage de la part du matériau, pas de dégagements de produits volatils, la possibilité de modifier la formulation pour obtenir des propriétés particulières.

Laser

L'utilisation du laser comme technique de texturation de matériaux est largement étudiée. Elle permet par l'intermédiaire d'un faisceau d'énergie très fin de modifier la surface du matériau par redistribution de la matière ou ablation de cette dernière. Ce procédé permet de réaliser des textures avec diverses morphologies à des échelles micro et nanométriques sur différents matériaux. Nous verrons par la suite, de manière plus spécifique, le laser femtoseconde. Cette technique permet de contrôler les modifications chimiques et topographiques de la surface localement [DAR].

Abrasion / Sablage

Ces modes de traitements font parties des traitements de surface de type mécanique. Ils sont généralement appliqués aux polymères composites [DAR]. Ils consistent le plus souvent à faire subir une abrasion par du papier abrasif (traitement mécanique « léger ») ou par projection de particules (traitement mécanique « dur ») à la surface du substrat.

Les paramètres du traitement sont la granulométrie, la forme et la vitesse des particules utilisées (sablage). Ces traitements permettent la modification de la topographie de surface des substrats en augmentant la surface réelle de contact et permettent de modifier la surface en enlevant les couches indésirables du substrat.

Schmidlin *et. al.* [SCH2010] ont montré une amélioration de l'adhérence après traitement par sablage. Toutefois, ce changement est amplifié par association de ce traitement à un traitement chimique [HAL2012].

1.1.2.3. Développements récents : combinaison de différentes techniques

Afin d'éliminer le bain chimique à base de chrome hexavalent CrVI, de nombreuses recherches ont vu le jour ces dernières années. Nous pouvons notamment citer les travaux de thèse de L. Magallon Cacho [MAG2009], qui présente trois nouvelles techniques de modifications de surface d'ABS (Acrylonitrile Butadiène Styène).

Ces traitements présentent l'avantage d'être des procédés « verts ». Toutefois, suite à une évaluation de ces techniques sur des polymères saturés de type polypropylène, les deux premiers traitements s'avèrent inefficaces. Or le polypropylène, comme nous le verrons plus particulièrement au chapitre 2, présente de nombreux avantages justifiant la recherche de procédés « verts » applicable à tous types de polymères. En ce qui concerne le troisième traitement, il constitue un travail préliminaire dont ce travail de thèse fait suite.

Ces techniques ont la particularité de combiner différents traitements de surface présentés précédemment.

- La première méthode par voie sèche est basée sur l'application en alternance de décharges corona et de radiations ultra-violettes. Elle est dénommée « Traitement opto-physique » et permet une modification générale de la surface.
- La deuxième méthode, dénommée « Traitement photocatalytique », permet également une modification générale de la surface. Des nanoparticules de TiO_2 ayant des propriétés photocatalytiques sont mises en suspension sur la surface du polymère qui est soumis aux radiations ultraviolettes.
- Enfin, la troisième méthode, appelée « Traitement optothermique », permet une modification sélective de la surface par ablation laser.

Traitement opto-physique

La Figure 1-3 illustre le protocole de traitement opto-physique d'une surface, à savoir un traitement alternatif de décharge corona et de radiation UV. Chacun des traitements modifie les propriétés chimiques de surface par création de liaisons carbonyles et carboxyles. Le pourcentage d'atome d'oxygène est fortement augmenté en surface, notamment par le traitement corona.

Au niveau morphologique le traitement UV ne modifie en aucun cas la surface contrairement au traitement corona. L'alternance des deux amplifie la densité de microcavités. De plus, le traitement opto-physique permet d'obtenir une attaque de la surface beaucoup plus homogène que l'attaque chimique. Le temps de traitement et le nombre de passages optimum est différent selon le mode de dépôt utilisé. Les profondeurs d'ablation sont de l'ordre de $0,5 \mu\text{m}$, largement inférieure à l'attaque chimique dont l'ablation peut atteindre $3,5 \mu\text{m}$.

La pré-métallisation (ou activation) des substrats d'ABS a été réalisée selon deux voies différentes : electroless (sans l'étape d'attaque chimique) et DCP (dépôt chimique dynamique). La métallisation finale s'est faite par dépôt électrolytique. La méthode DCP nécessite un temps de traitement plus court que la méthode electroless afin d'obtenir une rugosité de surface plus faible permettant une adhérence optimale. Pour une rugosité trop élevée, seul l'electroless permet une pénétration suffisante pour acquérir une adhérence optimale.

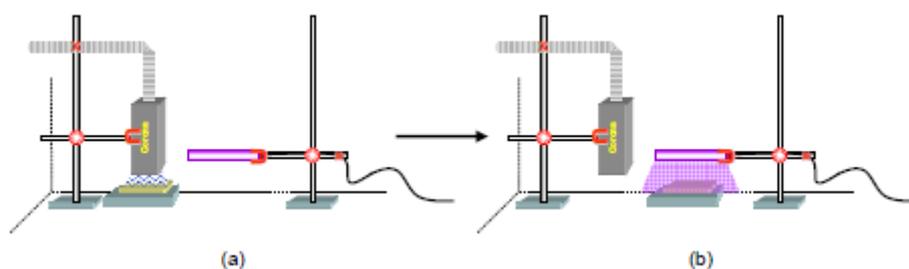


Figure 1-3 : Schéma de modification de surface par le traitement opto-physique (a) traitement corona (b) traitement UV [MAG2009].

L'adhérence entre l'ABS et la couche métallique présente de très bons résultats, la force d'adhésion évaluée est supérieure à 2 N/mm^2 .

Ils attribuent les résultats à deux types d'effets, l'effet de capture-libération de charges et la modification chimique du substrat. Les deux phénomènes coexistent souvent et peuvent interagir entre eux en particulier dans le cas d'une alternance entre les deux procédés.

Traitement photocatalytique

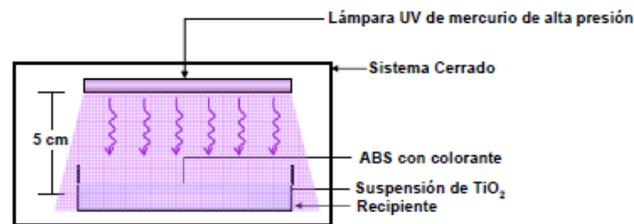


Figure 1-4 : Schéma expérimental du traitement photocatalytique sur ABS avec suspension de TiO_2 [MAG2009].

La Figure 1-4 présente le traitement photocatalytique. Ce traitement se base sur l'initiation d'une réaction photocatalytique en surface de l'ABS avec une suspension de nanoparticules de TiO_2 , irradiées sous UV. Les surfaces ont été par la suite métallisées par DCP et dépôt électrolytique.

La surface d'ABS est attaquée par des radicaux OH^* produits par le processus photocatalytique, initié à proximité du polymère par une suspension de nanoparticules de TiO_2 exposées à la radiation UV. Les basses concentrations en TiO_2 présentent les meilleurs résultats au niveau de l'adhérence. De plus, la rugosité peut être augmentée par un traitement corona effectué avant le traitement photocatalytique.

Traitement opto-thermique

L'effet de la radiation laser à basse puissance sur la modification sélective de la surface ABS sur laquelle des nanoparticules métalliques ont été préalablement déposées afin d'amplifier la réponse thermique du laser, a été étudié.

Les surfaces d'ABS sensibilisées avec des particules d'argent et de palladium a permis de diminuer la puissance de traitement du laser UV d'un facteur dix. Ce traitement à l'avantage de permettre une modification sélective de la surface. Aucun test d'adhérence n'est présenté.

1.1.3. Élaboration du primaire conducteur

1.1.3.1. Technique electroless

Sensibilisation / activation

L'activation est une étape très importante dans le procédé de métallisation electroless. Cette étape permet d'établir de fortes liaisons chimiques entre le film métallique et le substrat. Le but des activateurs est de fournir des sites

catalytiques à la surface du polymère. On utilise des solutions qui, dans la majorité des cas, contiennent des métaux précieux comme le palladium, le platine ou l'or. Le cours des métaux bruts étant en constante augmentation ces dernières années, le coût industriel peut fortement être augmenté par cette étape (Figure 1-5). De plus, le palladium présente également des risques de santé publique.

L'activateur (ou catalyseur) le plus couramment utilisé est le palladium. Deux procédés de dépôt sont utilisés. Le procédé conventionnel de l'activation par palladium est un procédé en deux étapes [DAL]. La première consiste à immerger la substance dans une solution acide (HCl) de chlorure d'étain (SnCl_2) dans laquelle l'ion stanneux Sn^{2+} est adsorbé à la surface. Après rinçage à l'eau distillée, l'échantillon est plongé dans une solution acide (HCl) de chlorure de palladium (PdCl_2). La deuxième étape va permettre aux ions Sn^{2+} de réduire l'ion Pd^{2+} en Pd^0 selon la réaction (1-2). Les sites de palladium Pd^0 donnent accès à une surface catalytique propice à la métallisation electroless.

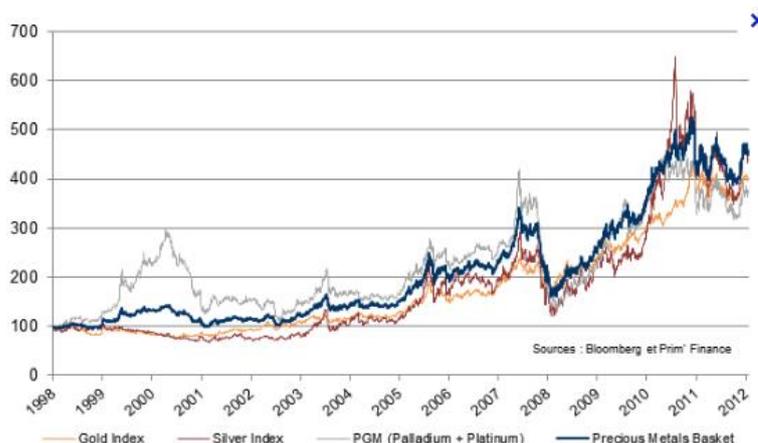


Figure 1-5 : Cours des métaux précieux entre 1998 et 2012 [CAL].

Le deuxième procédé est réalisé en une seule étape [DAL]. Le chlorure de palladium, le chlorure d'étain et l'acide chlorhydrique sont des éléments présents dans une seule solution produisant un hydrosol. Cette solution colloïdale de palladium-étain constitue une solution d'ions complexes et de particules colloïdales dont l'activité et la stabilité dépendent fortement des concentrations.

Accélération

Malgré le fait qu'un rinçage soit fait après l'étape d'activation, le palladium est encore présent sur la surface, entouré d'hydroxyde d'étain hydrolysé. L'excès d'hydroxyde d'étain doit être enlevé de la pièce avant que le palladium agisse comme catalyseur. Le rôle de l'accélérateur est d'enlever le film excédentaire d'étain de la pièce en laissant intacts les sites où l'on rencontre du palladium. Pour cela on utilise une solution de bisulfate de sodium et d'acide chlorhydrique. En effet, le film d'étain peut inhiber l'action dans le bain electroless, ayant pour résultat une métallisation avec des impuretés. Les éventuelles contaminations, principalement des résidus de chrome qui ont été entraînés depuis les étapes précédentes, très agressifs, provoquent non seulement un enlèvement du film d'étain, mais affectent également le palladium rencontré en surface.

1.1.3.2. Autres procédés

Procédé « statique »

Des études ont été effectuées afin de substituer l'étain du processus de métallisation. Dans un premier temps nous pouvons citer les travaux de thèse de Holder O [HOL2002]. Il effectue une métallisation de l'ABS en quatre étapes. Suite à une attaque chimique à l'acide chromique, la surface est activée par dépôt de colloïdes (Pd/Sn) effectué par immersion de la plaque dans une solution colloïdale. Par chauffage de la solution les colloïdes de (Pd/Sn) sont formés jusqu'à consommation totale du palladium. Une étape d'échange « Cu-Link » est par la suite effectuée. Cette étape consiste à remplacer les atomes de Sn par des atomes de Cu afin d'améliorer la conductivité électrique de la surface. Cet échange est réalisé par immersion de la surface dans une solution basique contenant des ions Cu^{2+} . Les ions Sn^{2+} , issus de la couche de colloïdes, permette de réduire les ions Cu^{2+} qui ne sont pas stables dans cet environnement en Cu métallique à la surface des colloïdes. La dernière étape consiste en la métallisation de la surface par voie électrochimique. Nous pouvons également citer les travaux de [WAN2004][YU2002]. Ils concernent, essentiellement, la métallisation electroless du Cu par l'intermédiaire d'un processus d'activation n'utilisant pas l'étain. Un prétraitement par plasma Ar suivi d'une copolymérisation induite par greffage sous rayonnement UV, permet l'activation de la surface par PdCl_2 sans ajout de Sn. La métallisation electroless de cuivre peut ensuite être réalisée. Ces deux études ont non seulement éliminé le Sn du process mais également l'attaque chimique à base de chrome. D'autres études visent également à substituer cette étape.

Procédé « dynamique »

Le procédé « dynamique » est désigné ainsi en opposition aux procédés classiques par « voie humide » développés précédemment dit : procédés « statiques ». Le procédé DCP « Dynamic Chemical Plating » ou DCD « Dépôt Chimique Dynamique », a été développé par le professeur Guy Stremmsdoerfer à l'école Centrale de Lyon, lors des travaux de thèse de Fares Karam [KAR1999]. Breveté sous le nom de Jet Metal TM, il est commercialisé par la société Jet Metal. Ce procédé remplace entre autres l'élaboration du primaire métallique et de ce fait l'étape d'activation par electroless. Cette méthode de dépôt étant utilisée dans ce travail, elle est présentée en détail dans le chapitre 2. Le principe de cette technique consiste à pulvériser simultanément, moyennant un pistolet pneumatique à double buse, une solution contenant les cations métalliques et une solution contenant l'agent réducteur. Le mélange de ces deux solutions forme un film liquide thermodynamiquement instable à la surface du substrat. Une réaction d'oxydo-réduction se déclenche alors à la surface du substrat. Dans la mesure où, le rapport électronique Ox/Red est dans des proportions adéquates, que le film aqueux est maintenu suffisamment fin pour éviter une réaction par précipitation, et que l'énergie de surface du substrat est élevée de sorte que la surface présente une bonne mouillabilité, la réaction de dépôt s'amorce et forme un film métallique homogène et adhérent.

Ce procédé présente l'avantage d'être rapide, économique (pas d'utilisation de Pd), applicable à de grandes surfaces, à température ambiante, et ne nécessite pas de gestion particulière du bain.

1.1.4. *Élaboration du primaire métallique*

L'élaboration du primaire métallique [DAR] peut être réalisée selon une réaction d'oxydo-réduction présentée Figure 1.6. Sur ce schéma, nous avons également représenté le montage d'un dépôt galvanique utilisé pour épaissir le revêtement, une fois le primaire élaboré. La méthode la plus utilisée actuellement pour élaborer ce primaire est la technique de dépôt electroless ou dépôt auto-catalytique.

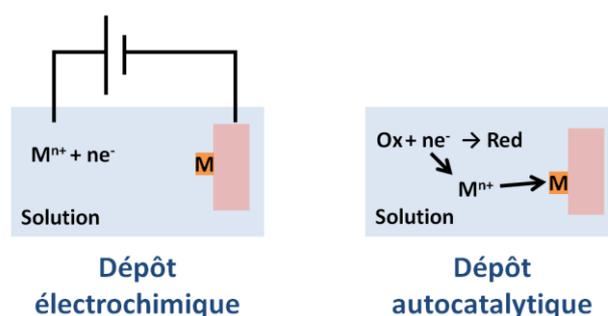


Figure 1-6 : Procédés statiques de dépôts métalliques par « voie humide ». Galvanoplastie et Electroless

La méthode Electroless

Finalement les pièces sont placées dans le bain électrolytique, qui permet le dépôt du film, explicité plus haut. Les dépôts les plus courants se font avec du nickel ou du cuivre, sur la surface du polymère. Le dépôt est entretenu en utilisant une solution semi-stable qui contient un sel métallique, un réducteur, complexant du métal, un stabilisant et un système amortisseur. Le bain electroless de cuivre contient par exemple cinq volume de solutions de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0.28 M) ; $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (0.6 M) ; $NaOH$ (0.14 M) ; $EDTA$ (0.03 M) et du formaldéhyde ($HCHO$ 37%), le tout à un pH stabilisé à 12 et une température ambiante.

Le bain reste stable quand il est inactif, mais quand on introduit la pièce, il se produit une réduction chimique du métal sur les sites actifs du palladium, de forme autocatalytique jusqu'à ce que la pièce soit enlevée, Figure 1-7.

Lors de l'utilisation des bains de cuivre, on réduit habituellement avec des formaldéhydes qui se complexent avec divers métaux. La majorité des pièces extérieures des automobiles sont métallisées à base de cuivre. L'industrie automobile a réalisé des études où l'on démontre qu'avec ce type de bain il existe une tendance moindre au décollement de la métallisation en présence d'humidité. Les bains de cuivre sont en général contrôlés par des analyses automatiques. L'épaisseur des films métalliques de cuivre est de l'ordre de 0,5 à 1,3 μm [MAG2009].

La méthode de métallisation auto-catalytique du Nickel appelée « electroless » fut découverte par Brenner et Riddel en 1946 et brevetée en 1950 [BRE1950][DEL2000]. A l'heure actuelle c'est l'une des méthodes de métallisation des plastiques et des matériaux non-conducteurs la plus utilisée. Elle s'étend à la métallisation par divers métaux tels que le cuivre ou l'argent.

La méthode « electroless » présente plusieurs avantages. Nous pouvons obtenir des surfaces homogènes, des dépôts métalliques uniformes sur une surface, réaliser des revêtements sur des surfaces de formes géométriques complexes et avec d'excellentes caractéristiques de résistance à l'usure et à l'abrasion ou encore l'absence d'une source de courant électrique [DAR].

Principe auto-catalytique

Le principe de cette méthode consiste à déposer sur un substrat un film conducteur par immersion dans un bain chimique. Ce procédé de métallisation, présenté Figure 1-1, ne requiert pas l'utilisation de courant électrique, les électrons sont générés quand l'agent réducteur, *Red*, est oxydé chimiquement sur la surface du substrat, produisant un agent oxydant, *Ox*, selon l'équation 1. D'autre part, le cation métallique M^+ accepte les électrons générés (réduits), formant l'espèce métallique (*M*) sur la surface du substrat selon l'équation 2. La réduction cathodique correspondant au dépôt d'un métal et l'oxydation anodique d'une molécule organique dénommée réducteur se produisent simultanément. La réaction globale de la déposition autocatalytique est donnée par l'équation (1-5). La métallisation electroless est une réaction redox dans une solution aqueuse, pour lequel le substrat est simultanément anode et cathode.

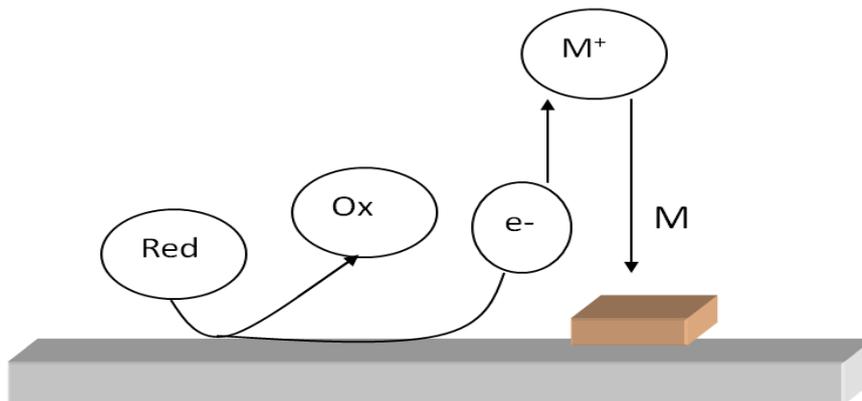


Figure 1-7 : Principe de la méthode de métallisation autocatalytique "electroless".

Les composants principaux d'une solution de bain electroless sont les ions du métal à déposer, des agents complexants et un agent réducteur. La solution contient également des additifs et des agents tensio-actifs afin d'obtenir la qualité désirée de la couche de métal à déposer. Généralement on a deux types de bain electroless. Un bain electroless de Ni qui contient de l'hypophosphite de sodium et dans le cas qui nous concerne un bain electroless de Cu qui contient du formaldéhyde comme agent réducteur.

Quand l'agent réducteur, *Red*, est présent dans la solution, prêt à être oxydé, le processus de réduction « electroless » est amorcé. Il n'y a pas de limite dans l'épaisseur du dépôt quand les paramètres sont correctement contrôlés. Ces paramètres sont le temps d'immersion du substrat dans le bain chimique, une concentration de réactifs constante et une température du bain adéquate [MAG2009] [DEL2000]. La difficulté de la méthode consiste à éviter un dépôt métallique spontané, dû à la décomposition métallique spontanée dans le bain par perte de stabilité.

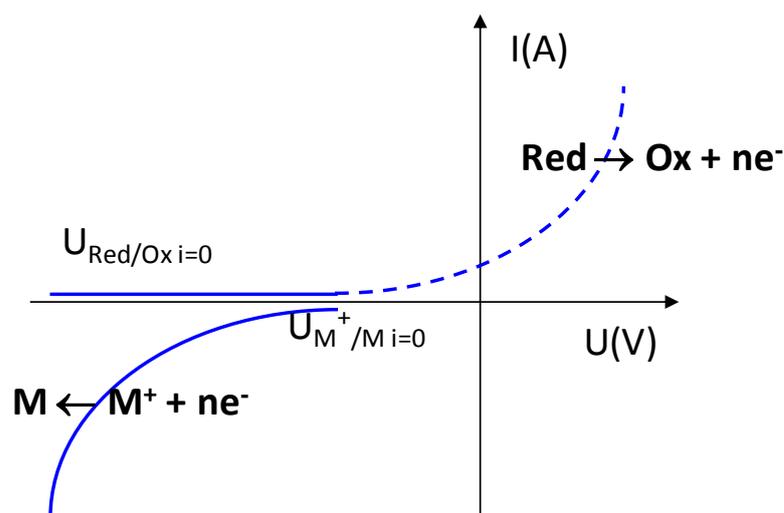


Figure 1-8 : Diagramme des potentiels d'équilibre mixte.

Dans le cas d'un dépôt catalytique, avec activation de la surface au palladium, la réaction redox est amorcée et accélérée au niveau des sites actifs de palladium. Les ions métalliques se déposent uniquement sur les sites actifs de palladium. On se retrouve alors dans un système mixte. De plus, l'addition d'agents complexant et de stabilisants dans le bain chimique font que la réaction de réduction est thermodynamiquement possible si le potentiel $U(\text{Red/Ox})$ est plus bas que le potentiel du système $U(\text{M}^+/\text{M})$. Ceci est montré par le diagramme d'équilibre mixte représenté Figure 1-8.

La réaction de réduction peut uniquement se faire sur la surface catalytique immergée dans le bain chimique. Si le métal déposé est aussi autocatalytique, la réaction se poursuit et les dépôts sont décrits comme autocatalytiques [DEL2000].

Par conséquent, avec un support catalytique M_2 , le sous-voltage d'oxydation de l'agent réducteur est limité et le potentiel mixte est fixé à des valeurs plus basses. La courbe d'oxydation de l'agent réducteur (*RedI*) obtenue pour un métal non catalytique (*MI*), présente un courant d'oxydation très bas, avec une valeur très proche du potentiel $U(\text{M}^+/\text{M})$. D'autre part, la même courbe, obtenue pour un métal catalytique (M_2), donne lieu à un important courant d'oxydation. La condition la plus importante est que $U(\text{Red/Ox})$ soit inférieure à $U(\text{M}^+/\text{M})$, et que $U(\text{Red/Ox}) \approx U(\text{M}^+/\text{M})$, Figure 1-9.

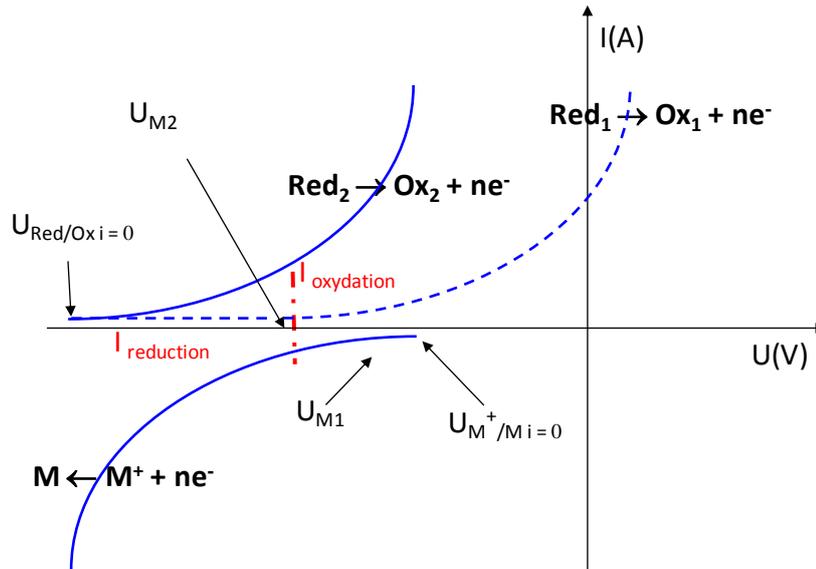


Figure 1-9 : Pouvoir autocatalytique du métal. Potentiel d'équilibre mixte.

L'activité catalytique du métal qui va être déposé, grâce à l'oxydation d'un agent réducteur joue un rôle déterminant dans l'initiation et dans la croissance d'un dépôt « electroless ». Pour que le métal présente une activité catalytique avec l'agent réducteur, et que cet agent réducteur soit utilisé pour la métallisation « electroless » de ce métal, le potentiel $U(\text{Red/Ox})$ doit être plus bas que le potentiel d'équilibre du système $U(\text{M}^+/\text{M})$. Dans le cas contraire, on ne peut pas établir de potentiel mixte.

En résumé, un bain electroless complet, permettant le dépôt d'une couche métallique sur un polymère comprend les éléments suivants :

- Un sel de métal dissout utilisé comme source de métal : il doit pouvoir servir de catalyseur vis-à-vis de la réaction redox envisagée.
- Un agent réducteur comme le formaldéhyde dans le cas des dépôts de Cu. Il permet de transformer le Cu^{2+} en Cu^0 .
- Un sel permettant d'ajuster le pH de la solution au cours de la réaction qui a tendance à l'acidifier et ainsi permettre d'optimiser les performances du bain.
- Des agents complexants, « chélateurs¹ », de l'ion métallique qui a pour rôle de réduire la concentration en ions métalliques libres dans la solution, qui peuvent être source d'instabilité dans le processus.
- Des additifs, très importants mais à ajouter avec précaution pour ne pas rendre trop complexe le mécanisme. Ils peuvent être de types accélérateurs pour le dépôt, stabilisants pour empêcher des réactions spontanées ou encore tensioactifs afin d'agir sur la qualité du dépôt.

¹ Complexe, souvent organo-métallique, dans lequel un ion métallique central est piégé par plusieurs liaisons de coordination. La formation de ces composés encapsulés par plusieurs ligands est appelée « chélation ». Les chélateurs sont utilisés pour piéger d'autres molécules

Limites de la méthode « Electroless »

Comme il a été mentionné précédemment, le procédé electroless est couramment utilisée dans le secteur industriel. Cependant il comporte d'importantes limites économiques et environnementales, qui en font un procédé dit à « risques » :

- Nécessite un prétraitement de la surface ou attaque chimique, qui est une étape de préparation de la surface qui permet d'obtenir l'adhérence, où l'on utilise le Cr VI et comme nous l'avons mentionné précédemment celui-ci présente un risque environnemental et de santé publique (de nature cancérigène).
- L'instabilité du prix du palladium, requis lors de l'étape d'activation, entraîne un questionnement quant à la variable économique du procédé.
- L'utilisation du palladium entraîne également des risques environnementaux et sanitaires
- De nombreuses étapes allongent le temps de préparation de la surface jusqu'à la pré-métallisation electroless (30 - 40 min)
- Des bains instables et de courtes durées de vie.
- Il est nécessaire d'avoir des températures proches de 75° C durant l'emploi des bains.
- De grands volumes d'eau sont nécessaires dans les étapes de rinçage qui viennent après chaque étape de traitement.
- Des couts élevés pour le retraitement des effluents surtout à cause de l'utilisation d'agents complexants.

1.1.5. Élaboration d'un dépôt sélectif par voie indirecte

Lithographie

De façon générale, le principe de la lithographie consiste à déposer une résine photosensible sur la surface du substrat à texturer, puis de la recouvrir d'un masque décrivant les motifs à réaliser. La surface est irradiée par une source lumineuse créant des zones libres à métalliser. La résine restante est alors éliminée. La source lumineuse peut être de différents types, rayonnement UV, rayons X, ions, électrons, et sont directement liés à la résolution du motif de l'ordre du nanomètre à la centaine de nanomètres [JEO2009b][JEO2008][SIN2007] [LEE2006].

Cette technique est fortement utilisée dans le domaine de la microélectronique mais également afin de créer des surfaces texturées modèles pour l'étude des propriétés de mouillabilité de surfaces texturées.

Cette technique de texturation permet d'obtenir des structures contrôlées, pouvant être multi-échelles grâce à l'utilisation de divers masques et sources de rayonnement. En effet, il est possible d'obtenir des structures positives ou négatives. Enfin, cette technique permet de contrôler la chimie de surface.

Moulage

La modification de surface par moulage permet de modifier la topographie d'une surface polymère sans avoir à priori d'impact sur la chimie de surface autre que la contrainte de refroidissement (de réticulation) imposée par le moule. Le moule peut-être texturé à partir des différentes techniques proposées précédemment. La technique de moulage peut quant à elle être réalisée par injection [SAA1999][GRO2008], par thermoformage [EHR2009][DAV2002], par impression à froid [GUO2004][YAO2011].

Nous verrons dans la suite de ce travail que le traitement de surface choisi, à savoir le laser femtoseconde, peut servir de traitement de substitution de l'attaque chimique ou comme technique de texturation de moule pour une texturation de polymère par électroformage.

L'élaboration d'une pièce électroformée qui reproduit en surface les formes géométriques et la texturation d'un moule en polymère exige la formation préalable d'un film conducteur. Comme nous l'avons vu, la formation de ce primaire utilise la technique electroless.

Une fois que le métal déposé a atteint une épaisseur désirée ($>30 \mu\text{m}$), les différentes parties sont séparées. Ce processus permet une duplication de haute qualité, ainsi qu'une répétabilité importante et généralement une diminution des coûts.

1.2. Laser Femtoseconde

Aujourd'hui l'utilisation de sources lasers est courante dans de nombreux domaines tels que l'instrumentation (microscopie, tomographie, ...), la biologie (micromanipulation, nanochirurgie cellulaire, ...), la médecine (chirurgie de l'œil, traitements épidermiques, ...), la mécanique (soudure, découpe, ...) et les matériaux (texturation, modification des propriétés de surface, ...) [AUD]. Le type d'application recherchée va conditionner les paramètres laser choisis tels que la densité de puissance (puissance surfacique) et le temps d'interaction, Figure 1-10, ainsi que le type d'interaction recherchée. En effet, la réponse du matériau peut être en surface (réarrangement de la surface), dans la masse ou par ablation de matière.

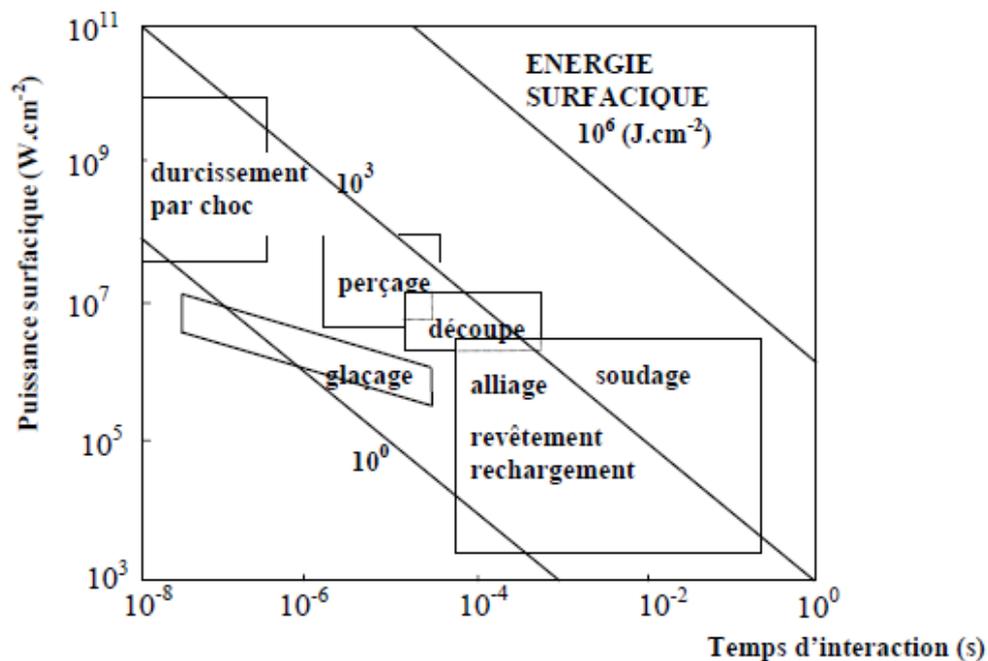


Figure 1-10 : Applications des faisceaux laser [FOL1994]

Depuis le début du XXI^{ème} siècle, les lasers à impulsions femtosecondes se sont imposés grâce à leurs nombreux avantages et en particulier la qualité et la précision des usinages qu'ils permettent. Si les particularités de l'interaction laser matière sont principalement étudiées et exploitées en laboratoire, de plus en plus d'applications industrielles sont développées apportant plus d'efficacité, de simplicité et de flexibilité de mise en œuvre.

Afin d'introduire les paramètres clés pour un usinage de matériau avec un laser femtoseconde, ce chapitre présente de manière succincte le principe général d'une source laser femtoseconde et les caractéristiques d'une telle source. Enfin, nous verrons son intérêt pour modifier la morphologie et la chimie de surface.

1.2.1. La source laser femtoseconde

Un laser femtoseconde est un laser à « impulsions ultra-courtes » dont la durée d'impulsion est de l'ordre de la centaine de femtosecondes, soit 100.10^{-15} secondes. Il existe un grand nombre de systèmes laser à impulsions ultra-

brèves qu'il convient de différencier selon la longueur d'onde (milieu actif), la durée d'impulsion, la cadence des impulsions et l'énergie mise en jeu, et correspondant souvent à des applications différentes.

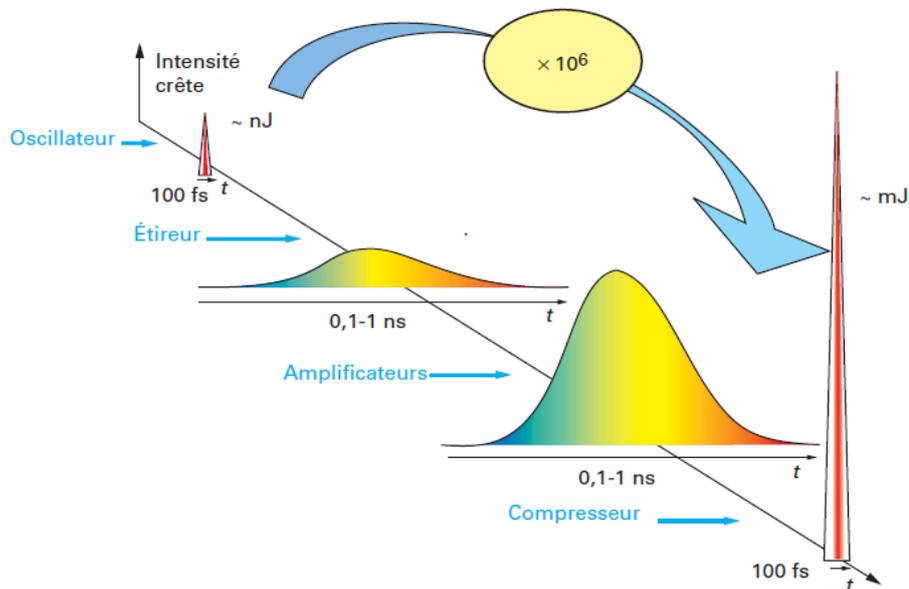


Figure 1-11 : Schéma de principe de l'amplification ultra-brève par étirement/compression d'impulsions [AUD]

Le système utilisé dans cette étude est un laser Ti : saphir délivrant des impulsions d'environ 150 femtosecondes à une longueur d'onde de 800 nm.

Ce système, présenté Figure 1-11, repose sur la méthode d'amplification à dérive de fréquence [AUD]. Elle consiste à diminuer fortement la puissance crête de l'impulsion en l'étirant dans le temps. Cette impulsion est par la suite amplifiée et enfin compressée afin d'obtenir une durée d'impulsion équivalente à la durée initiale et une intensité 10⁶ fois supérieure. Pour étirer et comprimer les impulsions, une paire de réseaux de diffraction est utilisée.

Mécanismes physiques mis en jeu

Un solide peut être décrit comme un réseau d'ions entourés d'électrons, plus ou moins liés selon la nature du matériau, isolant ou conducteur. Lors de l'irradiation d'un solide par un laser sub-picoseconde, l'énergie est absorbée principalement par les électrons, avec des mécanismes qui diffèrent selon les matériaux. Ainsi, dans un métal, qui contient déjà des électrons quasi-libres, ceux-ci gagnent de l'énergie par absorption linéaire de photons, dans un diélectrique, qui présente un gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (vide) supérieur à l'énergie d'un photon, des processus non linéaires comme l'absorption multiphotonique peuvent entrer en jeu si l'intensité laser est suffisante. Les polymères quant à eux sont souvent associés à des diélectriques pour expliquer les mécanismes mis en jeu.

Les mécanismes intervenant lors de l'interaction laser – polymère ne sont pas l'objet de cette étude. La bibliographie se veut alors synthétique, cette étude étant un domaine à part entière et complexe. De cette manière,

la Figure 1-12 [RET2004] propose de façon succincte les différents mécanismes ayant lieu dans un solide irradié par un faisceau laser femtoseconde, et ce de manière chronologique afin d'insister sur les échelles de temps associées aux différents phénomènes conduisant à l'ablation de matière. Cette dernière étant la réponse à l'interaction recherchée et étudiée dans ce travail.

Les électrons absorbent l'énergie des photons quasi-instantanément, sur une durée inférieure à 1fs en fonction des propriétés du matériau et du laser (intensité, longueur d'onde et durée d'impulsion). L'énergie est ensuite transférée au réseau d'ions sur une échelle de temps allant de 1 à 10 picosecondes. Ainsi pour une impulsion femtoseconde, le temps d'impulsion est d'une part comparable au temps de relaxation des électrons entre eux (10 à 100 fs) et d'autre part plus court que le transfert d'énergie au réseau d'ions. Ceci permet de découpler les dynamiques d'évolutions des électrons et du réseau d'ions, le transfert d'énergie n'a lieu qu'après le passage d'une impulsion : le solide est constitué d'un gaz d'électrons chauds entourant un réseau d'ions froids, assimilable à un choc thermique. Des phénomènes non thermiques peuvent alors être observés, par exemple une fusion ultra brève [SHA1983] [SOK1995], une surfusion [KNO1986] ou un changement de phase solide-plasma ultra-bref dans les diélectriques et les semi-conducteurs, conduisant à l'éjection directe de matière si le seuil d'ablation est dépassé, ou encore une réorganisation de la structure cristalline [SUN2002][CAL2000]qui peut induire une modification de l'indice de réfraction.

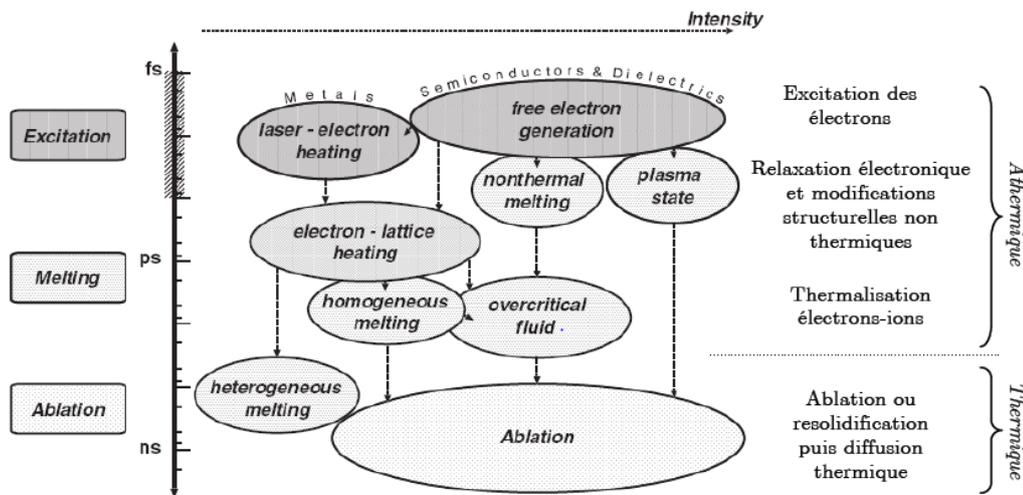


Figure 1-12 : Récapitulatif des temps caractéristiques et des intensités pour les mécanismes physiques lors de l'irradiation d'un solide par des impulsions femtosecondes [RET2004].

Après la thermalisation électrons-réseau (quelques picosecondes), le solide est à l'équilibre thermodynamique. Selon la fluence laser, plusieurs types de modifications sont observables sur le matériau. Par exemple, si la température du solide excède le point de fusion ou d'évaporation, des transitions de phase peuvent avoir lieu, sur une échelle de temps allant de 100 ps à 10 ns selon les matériaux. L'énergie déposée est convertie en énergie cinétique des ions du réseau cristallin, alors des atomes, ions, molécules ou agrégats peuvent être éjectés si leur énergie est suffisante, conduisant à une ablation de la matière. Si l'énergie n'est pas suffisante, la température revient à la température ambiante sur une échelle de temps dépendante du matériau. Cependant le matériau ne revient pas nécessairement à son état initial de structure ou de phase comme l'illustre la Figure 1-13.

Impulsions femtosecondes et nanosecondes

Par opposition aux impulsions femtosecondes, une impulsion nanoseconde induit elle aussi une modification du matériau avec un dépôt d'énergie et un transfert de cette dernière qui s'effectue tout au long de la durée d'impulsion. S'il y a éjection de matière, cette dernière peut alors interagir avec l'impulsion elle-même engendrant d'autres mécanismes tels que des dépôts de matière. Ce type d'interaction est donc purement thermique, la zone usinée est moins nettement délimitée, Figure 1-13, la zone thermiquement affectée autour du trou peut être significative.

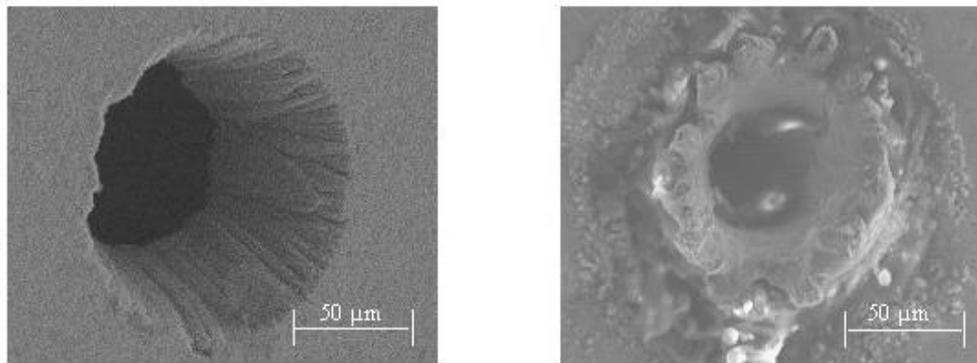


Figure 1-13 : à gauche, usinage femtoseconde avec des impulsions de 180 fs. À droite, usinage nanoseconde avec des impulsions de 8 ns [VAL2004].

L'intérêt de l'interaction laser-matière avec des impulsions femtosecondes réside dans la possibilité de déposer une grande quantité d'énergie dans le matériau sur un temps bien inférieur aux temps typiques de thermalisation, c'est-à-dire de transfert de l'énergie à la masse du matériau (quelques picosecondes). En fonction de la quantité d'énergie déposée, ce procédé conduit soit à des modifications structurales ultra-rapides (<1 ps), soit à la formation d'un gaz d'électrons libres, dont le couplage avec le réseau conditionne l'ablation de matière. Le matériau est alors modifié essentiellement dans la zone irradiée, avec une faible portion d'énergie transférée au matériau environnant, que ce soit par énergie thermique (chaleur), mécanique (onde de choc) ou autre. Ainsi, un usinage de qualité peut être réalisé en surface sur des dimensions micrométriques.

Modifications structurales induites sur le matériau

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'apport d'énergie à la matière peut selon les processus de relaxation mis en œuvre aboutir à un état final de la matière différent de l'état initial. Pour cela, l'énergie apportée caractérisée par la puissance (ou fluence) du laser doit dépasser un seuil dit « d'interaction », dépendant du matériau lui-même.

En dessous de ce seuil, un phénomène d'incubation est constaté. La matière sollicitée par le laser retrouve son état initial, elle ne répond pas à la sollicitation par un changement morphologique. En revanche, au-dessus du seuil « d'interaction » plusieurs phénomènes peuvent se passer, à savoir une modification microstructurale de la matière et une ablation de la matière. Le seuil d'interaction peut alors se décliner respectivement en seuil « d'apparition de microstructures » et seuil « d'ablation ».

Les modifications microstructurales résultent d'un réarrangement de la matière au niveau de l'extrême surface du matériau. Différents modèles existent dans la littérature pour expliquer le mécanisme de formations de ces microstructures nommées « LIPSS » ou « Ripples ». Nous pouvons citer par exemple un modèle basé sur l'interférence, proposé par différents auteurs [GUO1982][DRI1982][YOUNG1983]. Ce modèle présente toutefois des limites et a conduit notamment à un modèle basé sur l'auto-organisation de la matière [REI2002][REI2008]. Ces deux modèles sont les plus communs, toutefois on trouve d'autres voies d'explications moins répandues [SIN2002a][SIN2002b][DAL2010].

De plus, les microstructures induites peuvent être de différents types, dont nous reparlerons dans la suite de ce manuscrit au paragraphe 1.2.3 dans la partie relative aux modifications morphologiques de la surface. Nous verrons alors que ces microstructures sont fortement dépendantes des paramètres expérimentaux du laser, tel que la fluence de travail. En effet, nous pouvons constater sur la Figure 1-15 différentes microstructures dont la localisation est dépendante de la répartition de l'énergie au sein du faisceau de forme gaussienne. Ces microstructures sont nommées micro-ripples et nano-ripples.

En ce qui concerne la modification de surface par ablation de matière, elle se caractérise par une éjection de la matière irradiée. Pour que l'ablation ait lieu, la quantité d'énergie déposée doit être suffisante pour déclencher les différents mécanismes de relaxation menant à l'expulsion de matière. La quantité d'énergie minimale pour que ce phénomène intervienne est nommé seuil d'ablation. Ce seuil d'ablation est définie en terme d'énergie du faisceau et non pas en terme d'énergie déposée sur le matériau. Le lien entre les deux est étroitement lié aux propriétés intrinsèques du matériau (absorption, réflexion, conduction thermique). Le seuil d'ablation est par conséquent dépendant du matériau.

Passé ce seuil d'ablation, les paramètres expérimentaux du laser permettent de contrôler la création de motifs de texturation. Le contrôle des dimensions de l'impact laser n'est possible qu'à condition de connaître le comportement du matériau cible. Une partie de ce travail consiste en l'étude de ce phénomène d'ablation sur polypropylène.

1.2.2. Paramètre expérimentaux fondamentaux

1.2.2.1. Paramètres fixes

Durée d'impulsion

L'intérêt des impulsions ultra-courtes par rapport aux impulsions nanosecondes a été abordé précédemment et a permis d'introduire en termes de durée les différents mécanismes ayant lieu lors de l'interaction laser-matière. Toutefois il est important de signaler que la qualité d'usinage est augmentée en diminuant la durée d'impulsion, avec une amélioration notable lorsque l'on passe de quelques centaines à quelques dizaines de femtosecondes [LEN 1999]. Le laser dont nous disposons, dans le cadre d'une collaboration avec le LAHC de l'université de St Etienne, délivre des impulsions d'une durée de 130 fs, ce qui permet de réaliser un usinage de qualité.

Cadence

La cadence du laser est également un paramètre fixé par l'appareil utilisé, et est égale à 5 kHz. Cette cadence peut être facilement diminuée en n'acceptant qu'une impulsion sur 5 ou sur 10 ... Une augmentation de cette dernière est plus contraignante mais aussi possible par changement de la cellule de Pockels intervenant sur le chemin optique du laser.

Pour éviter d'observer des effets d'accumulation thermique, la cadence des impulsions laser doit tenir compte du temps de refroidissement du matériau usiné, afin que chaque nouvelle impulsion arrive sur un matériau non préalablement chauffé. De manière générale, ceci impose de travailler à des cadences inférieures au GHz pour les métaux et au MHz pour les diélectriques [SAN2005]. Les polymères sont généralement classés dans les diélectriques.

Mise en forme du faisceau

Les récentes recherches dans le domaine de l'usinage laser femtoseconde, notamment par la thèse de Nicolas Sanner [SAN 2005] ainsi que celle de Sébastien Landon [LAN2011] montre l'importance de la mise en forme du faisceau. En effet, le contrôle de la répartition spatiale d'énergie dans la zone d'usinage permet un meilleur contrôle du dépôt d'énergie et donc de la texturation réalisée.

En effet, le faisceau laser femtoseconde est caractérisée par une puissance crête et dont l'énergie présente une répartition spatiale gaussienne, dont le *waist* (rayon du faisceau gaussien) peut être modifié en changeant l'optique d'usinage. Un profil typique est représenté Figure 1-14 (a). Lors de l'interaction avec un matériau, le faisceau dépose plus d'énergie au centre de la zone cible que sur les bords, représentés par des halos de couleurs différentes. Ainsi le phénomène d'interaction est inhomogène et peut entraîner des différences de microstructure, comme l'illustre la Figure 1-15 (a), ou de profondeur d'ablation au niveau de l'impact. Ces différences dépendent du seuil d'interaction ou seuil d'ablation, définit au paragraphe 1.2.3. Cependant que ce soit au niveau du matériau usiné, au niveau des microstructures engendrées par l'interaction laser-matière, ou au niveau de l'ablation de la matière, la réponse du matériau n'est pas proportionnelle à la répartition gaussienne du faisceau. Ainsi le profil d'impact ne conservera pas le profil gaussien du faisceau optique. Un profil d'impact sera donc intrinsèquement non uniforme et non prévisible sans études préalable de l'interaction laser-matériau cible.

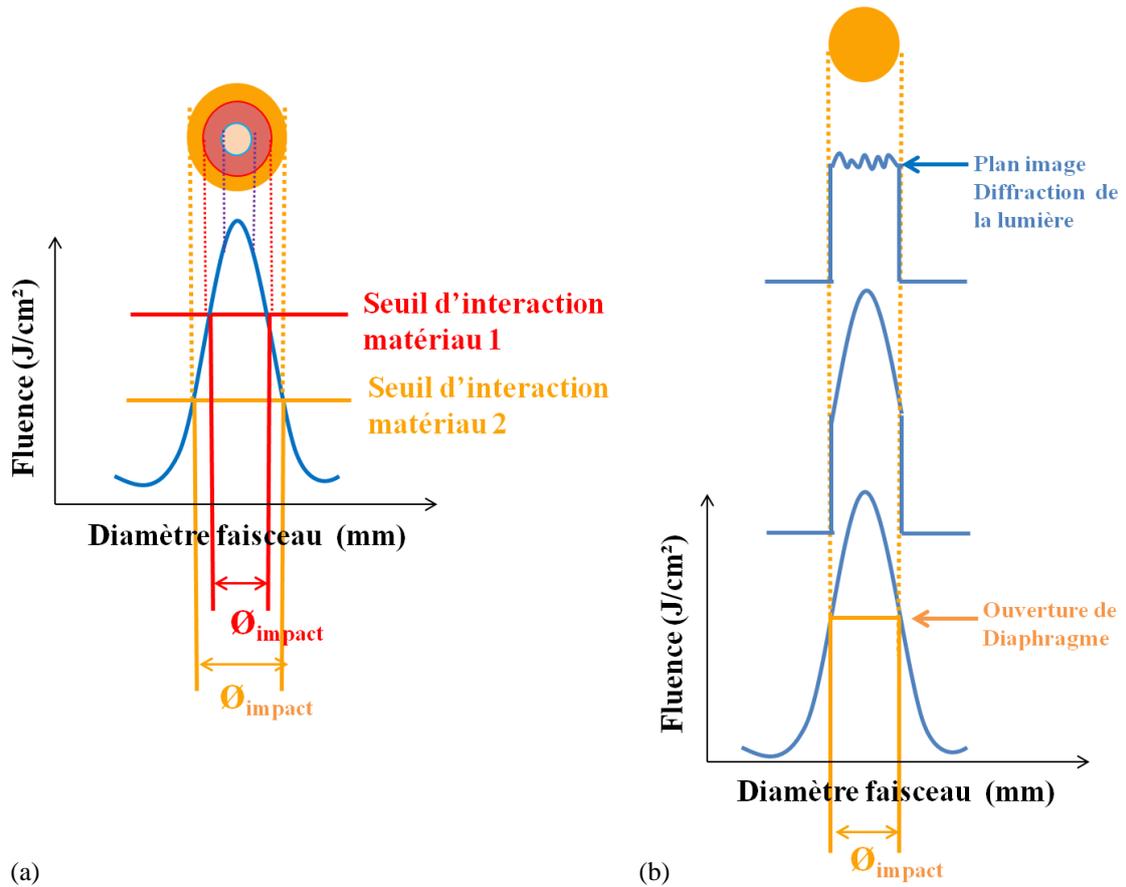


Figure 1-14 : (a) Profils de distribution de l'énergie d'un faisceau gaussien (b) et de mise en forme d'un faisceau top-hat.

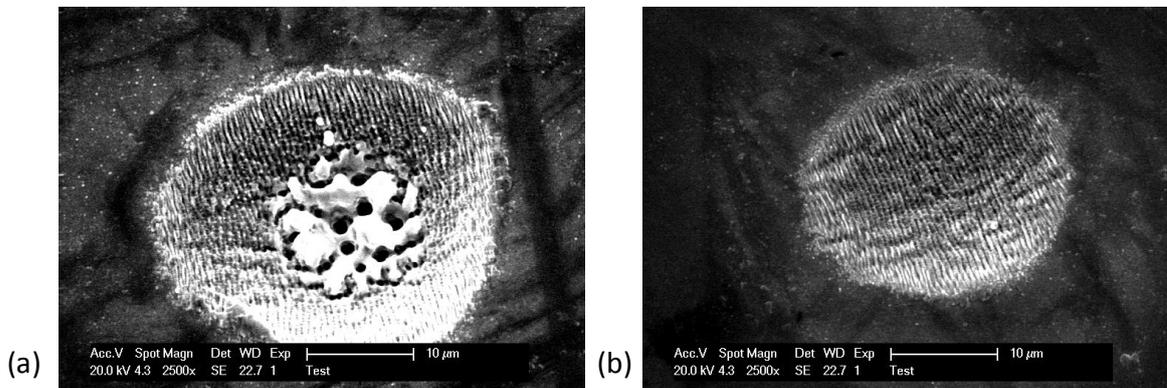


Figure 1-15 : (a) Image MEB d'un impact laser obtenu avec un faisceau gaussien en régime femtoseconde sur acier (b) image MEB d'un impact laser obtenu avec un faisceau top-hat en régime femtoseconde sur un acier.

Afin de maîtriser la réponse du matériau pour un usinage optimum et homogène Figure 1-15 (b), on cherche à obtenir un contrôle sur le dépôt d'énergie par le contrôle de la répartition spatiale d'énergie dans la zone d'usinage. Plusieurs méthodes sont envisageables afin d'obtenir une répartition homogène de l'énergie dans le faisceau que l'on nomme alors faisceau top-hat. Un profil typique de faisceau top-hat est représenté Figure 1-14 (b).

Sachant que le faisceau laser en tant qu'onde électromagnétique est caractérisé par deux grandeurs : l'amplitude et la phase, l'obtention d'une distribution « homogène » de l'énergie en bout de faisceau peut donc s'obtenir soit par modification de l'amplitude par un système de filtres soit par une modulation de sa phase spatiale. Parmi les techniques existantes pour structurer la répartition d'intensité d'un faisceau laser, le filtrage d'amplitude par projection de masques (diaphragme) est la technique la plus simple et celle utilisée dans cette étude et schématisé Figure 1-14 (b). En revanche elle souffre de pertes par transmission très élevées.

La Figure 1-14 (b) illustre les différentes formes du faisceau laser de la source à l'échantillon ou d'une forme gaussienne à une forme top-hat. En effet, le faisceau utilisé est un faisceau gaussien. Sur le trajet optique un diaphragme d'ouverture modifiable est placé afin de rogner les bords du faisceau. La forme du faisceau au centre est alors toujours gaussienne. Les effets de diffraction de la lumière le long du parcours vont permettre au niveau du plan image d'homogénéiser le dépôt d'énergie. La répartition de cette dernière lors de notre étude est représentée Figure 1-16. La répartition d'énergie n'est pas parfaitement homogène toutefois elle se rapproche d'un faisceau top-hat et nous pouvons constater sur la Figure 1-15 (b) une morphologie induite sur matériau homogène avec ce type de faisceau.

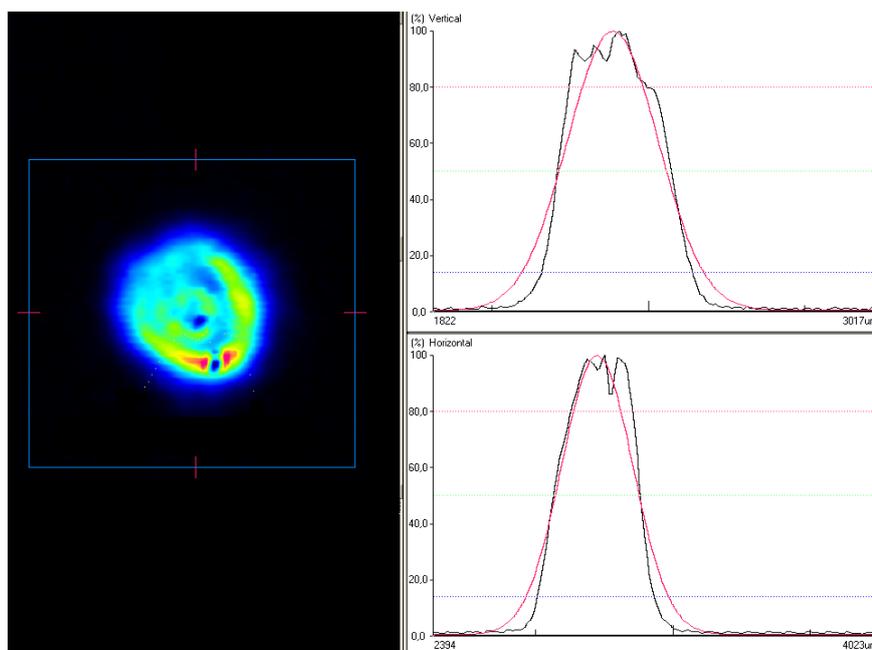


Figure 1-16 : Mise en forme du faisceau TOP-HAT. Distribution de l'énergie en fausse couleur et 2D

Comme nous venons de le signaler la Figure 1-16 présente la distribution de l'énergie du faisceau laser d'origine en rouge, la répartition est gaussienne. La distribution de l'énergie après modification du faisceau est également représentée en 3D et en 2D. Nous pouvons constater que le faisceau gaussien est tronqué, créant des pentes de répartition d'énergie plus élevées et un palier maximum d'énergie plus large. Toutefois, la répartition n'est pas uniforme. Cette répartition est sensiblement proche d'un faisceau top-hat.

La mise en forme du faisceau peut aller au-delà de la répartition gaussienne ou top-hat de la fluence. Différentes techniques permettent d'obtenir des impacts carrés ou rectangulaires [AUD][SAN2005].

Plan d'usinage

Sachant que l'ablation de matière a lieu uniquement dans la zone où l'intensité est suffisante pour former un plasma, placer le matériau à usiner au niveau du plan focal de la lentille permet de bénéficier d'une densité d'énergie maximale. Cependant, la taille et la forme du point focal sont affectées par les aberrations du faisceau, diminuant ainsi la qualité d'usinage. L'utilisation d'un diaphragme placé sur le trajet optique permet d'obtenir au plan image de ce diaphragme dans une certaine mesure, un contrôle de la forme du faisceau et de se rapprocher d'un faisceau top-hat comme l'illustre la Figure 1-17. Dans notre cas les échantillons ont été usinés au plan image.

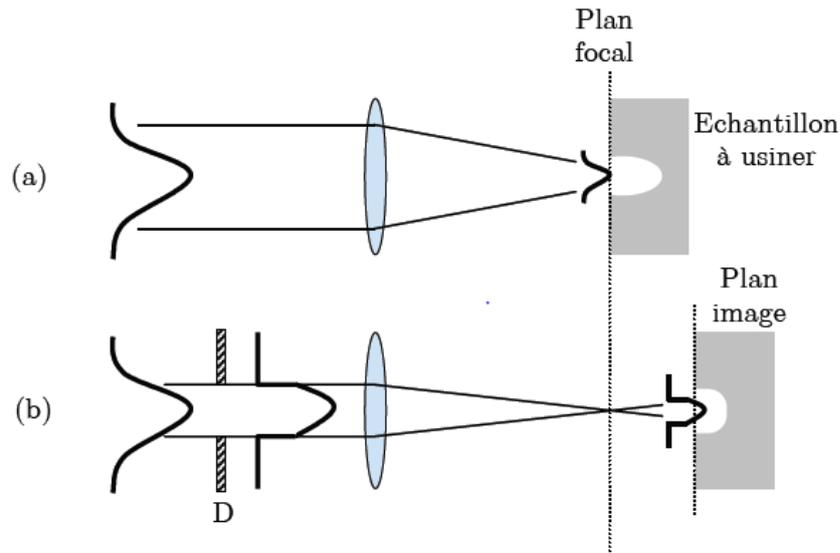


Figure 1-17 : Différentes configurations optiques pour l'usinage de surface : (a) usinage au plan focal, (b) usinage dans le plan image du diaphragme D.

1.2.2.2. Paramètres modifiés pendant cette étude

Diamètre du faisceau \varnothing_f

Le diamètre du faisceau est déterminé d'une part par le diaphragme utilisé et l'ouverture de ce dernier. D'autre part, si l'on se reporte à la Figure 1-14, la répartition de l'énergie nous permet de déterminer le diamètre du faisceau et sa forme.

Puissance P , Fluence F , Densité de Puissance P_D

La puissance P est la quantité d'énergie disponible et réglable sur le laser, elle s'exprime en mW. L'énergie par impulsion E_i est définie comme la puissance du laser rapportée à la fréquence f (cadence) imposée du laser (1-6).

La fluence F exprime une quantité d'énergie par unité de surface, en J/cm^2 (1-7). Dans l'approximation d'un faisceau top-hat, l'énergie du faisceau présente une distribution uniforme. La fluence peut être considérée identique

en chaque point du spot laser dans la direction radiale du faisceau. Connaissant la taille du faisceau et l'énergie par impulsion la fluence peut alors être calculée, l'énergie par impulsion est rapportée à la taille du faisceau \emptyset_f .

La densité de puissance P_D se déduit quant à elle aisément à partir de la fluence. Elle correspond à cette dernière rapportée à la durée d'une impulsion τ_I (1-8).

L'ensemble de ces paramètres est défini comme suit :

$$E_I = \frac{P}{f} \quad (1-6)$$

$$F = \frac{E_I}{\pi(\emptyset_f/2)^2} \quad (1-7)$$

$$P_D = \frac{F}{\tau_I} \quad (1-8)$$

Nombre d'impulsions N

Travaillant en faisceau fixe, en chaque point d'un impact laser, un nombre d'impulsion N a pu être choisi. A une cadence inférieure au temps de relaxation du matériau, ce nombre d'impulsions ne devrait pas jouer de rôle autre que l'augmentation de la profondeur d'ablation, toutefois on observe une diminution de la fluence seuil d'interaction définit précédemment avec le nombre d'impulsions. De plus, expérimentalement, la qualité d'usinage est bien meilleure lorsque le nombre d'impulsions reste raisonnablement faible [SAN2005].

Déplacement du faisceau Δ

Le déplacement du faisceau, dirigé par le scanner dans notre cas, peut se faire de manière continue ou fixe. Dans le premier cas une vitesse de déplacement est choisie, le nombre d'impulsion défini ci-dessus est alors calculé. Dans le deuxième cas la surface est balayée par déplacement successif du faisceau après un nombre d'impulsion N défini. Le décalage du faisceau d'un point d'impact à un autre est choisi selon le diamètre d'impact pour qu'il y ait recouvrement ou non. Nous reviendrons sur ce paramètre et la méthode de déplacement dans le chapitre 2.

1.2.3. Modification des propriétés de surface

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre que la fonctionnalité d'une surface, à savoir son adhérence vis-à-vis d'une couche métallique, est modifiée lors de la préparation de surface, ceci afin de maîtriser cette fonctionnalité à des fins de galvanoplastie ou d'électroformage. L'étape de préparation de surface peut être réalisée par diverses techniques de modification de surface. L'ensemble de ces techniques a pour conséquences une modification simultanée ou non de la topographie et de la chimie de surface. Ces modifications peuvent également

entraîner une fonctionnalité différente de la surface après traitement, souvent caractérisée par les propriétés de mouillage.

Dans cette partie, nous allons présenter plus précisément les modifications topographiques et chimiques, ainsi que les propriétés de mouillabilités engendrées par laser femtoseconde.

1.2.3.1. Morphologie de surface

Les modifications structurales induites sur un matériau après traitement laser ont été présentées brièvement précédemment. Il en résulte deux types de modifications morphologiques principales. La première est une modification microstructurale de la surface dont la formation est controversée (ripples et spikes). La seconde est une modification de la surface par ablation de matière.

Le principal intérêt de l'une ou l'autre des morphologies induites réside dans la topographie de type multi-échelle, plus ou moins contrôlable. Ce paragraphe sera consacré à la mise en évidence du contrôle possible de la topographie multi-échelle. Nous ferons part également de l'intérêt d'une texturation localisée.

Impact localisé

Les microstructures peuvent être classées en différents groupes selon leurs propriétés, les « spikes », ou pointes en français, les « LIPSS » (Laser-induced periodic surface structures) appelées aussi « ripples », ou rides en français, elles-mêmes divisées en plusieurs groupes : les « micro », les « nano », et les pores. Ces structures de surfaces sont présentées sur la Figure 1-18. Les microstructures peuvent également être localisées au niveau de l'ablation du matériau par le laser (Figure 1-21).

La distinction des deux groupes de ripples se fait en relation avec la période, Λ , de ces derniers et de la longueur d'onde, λ , du faisceau laser :

- Les nano-ripples ont une période de l'ordre de la centaine de nanomètre ($\sim 600\text{nm}$) : $\Lambda = 2/3 \lambda$
- Les micro-ripples ont une période de l'ordre du micromètre ($\sim 2 - 3 \mu\text{m}$)

La distinction peut également se faire au niveau de l'orientation de ces derniers vis-à-vis de la polarisation du laser, Figure 1-19.

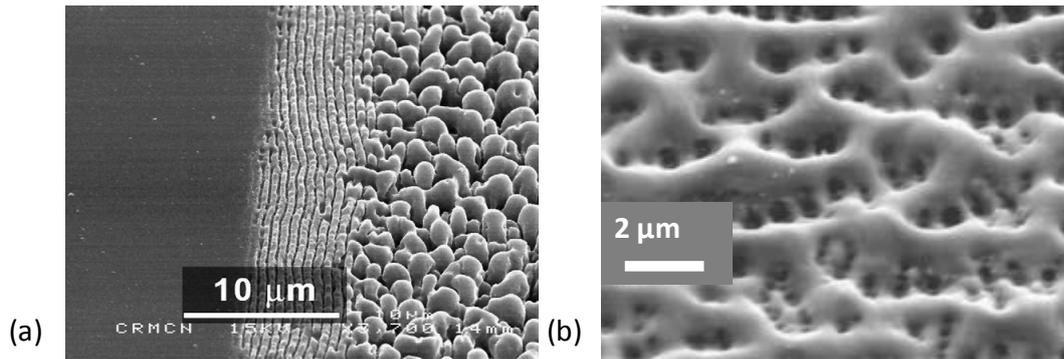


Figure 1-18 : Illustration des microstructures générées à la suite d'irradiations laser. (a) spikes et ripples [HAL2008](b) pores [CRO2004]

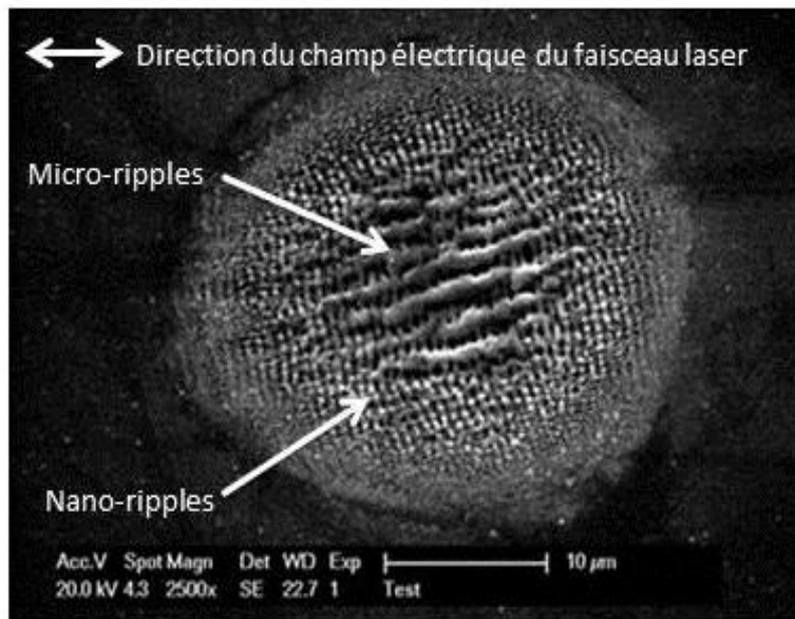


Figure 1-19 : Images MEB d'impacts laser femtoseconde sur acier X40Cr12 réalisées dans le cadre d'un stage de Master2 au LTDS par Sabrina Hammouti..

Les « ripples » sont des ondulations périodiques mises en évidence expérimentalement pour la première fois par Birnbaum en 1965 [BIR 1965] sur un substrat de germanium, en utilisant un système laser pulsé au rubis délivrant des impulsions de l'ordre de la nanoseconde. Initialement observés sur un semi-conducteur, les ripples apparaissent aussi sur les métaux [WAN 2005][BIZ2012], les diélectriques [REI 2002] et les polymères [BAU 1999][BAU 2000][KRU 2005][FOR 2010] en utilisant des sources de radiation (IR et UV) et des régime d'impulsions différents (nano-, pico- et femtoseconde).

L'apparition de ces micro-structures seules [BIZ2012] ou en ajout à une ablation de matière [BAU1999] est régie par les paramètres lasers explicités dans le paragraphe 2.2 ainsi que par le type de matériau lui-même. De ce fait, les informations qui suivent ne sont pas applicables à l'ensemble des matériaux.

La fluence est directement responsable des différents régimes de traitement laser observés : ablatif et non-ablatif, apparition ou non de ripples. Dans chaque régime, la fluence module le comportement de ces ripples. En dessous du seuil d'ablation (intensités lumineuses modérées) et en restant toutefois au-delà d'un seuil d'interaction du

matériau défini par une réponse de ce dernier [DAU1996][WAN2005][REI2002], les ripples apparaissent au centre du spot irradié pour un nombre d'impulsions donné qui est fonction de la fluence du laser. Lorsque la densité d'énergie augmente, la surface sur laquelle les ripples apparaissent croît, leur netteté également [WAN2005] ainsi que leur période [WU2003] [COS2002]. Les nano ripples sont ainsi produits pour de faibles énergies lorsque les micro-ripples le sont pour des énergies plus élevées. Différents auteurs [BIZ2012][KAU2005] mettent en évidence ce phénomène en observant la présence des micro ripples au centre du spot irradié (forte intensité) et des nano ripples au bord (faible intensité) lors d'un impact sur différents métaux avec un faisceau gaussien; la distribution énergétique étant définie par la nature gaussienne de l'irradiation. Ces observations ont été reproduites au LTDS sur une variante d'acier inox X40Cr14 illustrées sur la Figure 1-19.

Ce comportement s'observe tant que les énergies en jeu restent modérées. Lorsqu'elles deviennent très élevées (près du seuil d'ablation et au-delà), l'apparition des ripples diminue [VOR2007a][SIN2002a] jusqu'à disparaître [GAN2008][LAS2007] au centre du spot irradié pour se développer sur la périphérie de la zone irradiée [SIN2002b] où l'intensité lumineuse est résiduelle et modérée en comparaison de celle du centre du spot. Cette disparition a souvent été liée au processus d'ablation.

Le nombre d'impulsions peut également régir l'apparition des ripples en fonction du matériau étudié. Près du seuil d'ablation, il ressort qu'entre 10 et 20 impulsions sont nécessaires pour générer des ripples [VOR2007a] [VOR2007b][LAS2007][SIN2002a], et en général, des micro-ripples. Avec le nombre d'impulsions croissant, l'espace entre les ripples croît ainsi que leur période. Lorsque N devient trop grand, les ripples finissent par disparaître au centre du rayon irradié pour se développer en périphérie [WAN2005]. Cette extinction se produit pour une certaine quantité de $N > 500$ près du seuil d'ablation [SIN2002a]. Pour des énergies supérieures au seuil d'ablation, cette quantité se réduit à 70 [VOR2007b]. Une interdépendance entre la fluence et le nombre d'impulsions semble émerger de ces résultats, autrement dit la fluence nécessaire pour la génération des ripples dépend du nombre d'impulsions que reçoit le matériau irradié et inversement [DAU1996].

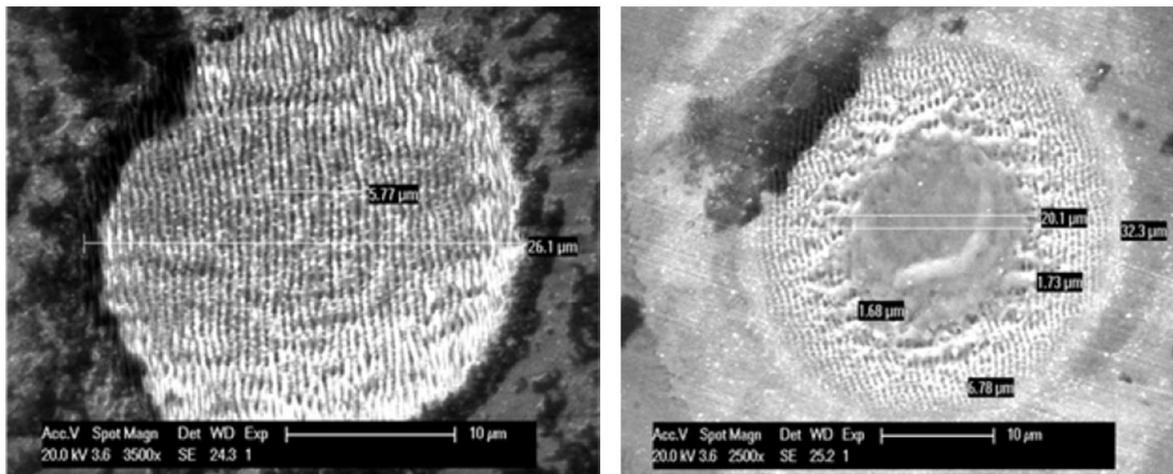


Figure 1-20 : Morphologies induite par irradiation laser femtoseconde pour ($N=100$; $P_D = 0.66 \text{ TW/cm}^2$) et ($N=10$; $P_D = 6.6 \text{ TW/cm}^2$) [BIZ2012].

En somme, augmenter la fluence c'est diminuer le nombre d'impulsions seuil d'apparition des ripples et inversement. Le matériau est donc sensible à la dose totale d'irradiation reçue pendant l'intégralité du traitement

auquel il est soumis. Costache *et al.* [COS2003] définissent cette dose comme le produit, à un facteur multiplicatif près, du nombre d'impulsions par la fluence de chaque impulsion. Toutefois, au vu des résultats présentés à la Figure 1-20 [BIZ2012], pour une énergie cumulée égale mais reçue de manières différentes (en fonction de la fluence et du nombre d'impulsions) les résultats obtenus sur la génération et le type de ripples sont différents d'où la nécessité de considérer le nombre d'impulsions comme un facteur énergétique.

La polarisation du laser joue également un rôle important dans le processus de formation des LIPSS. Reif *et al.* [REI2008] ont étudié, en irradiant en régime femtoseconde des échantillons de CaF₂, l'influence de la polarisation sur la forme des structures générées par l'irradiation laser. Pour cela, ils ont utilisé une polarisation elliptique et ont fait varier le degré d'ellipticité ε défini par :

$$\varepsilon = (a - b)/a \quad (1-9)$$

Où a désigne la longueur du grand axe et b celle du petit axe. Lorsque $\varepsilon = 0$, le faisceau incident est polarisé circulairement, seules des protubérances à formes sphériques apparaissent, les « spikes ». L'accroissement de ε a pour conséquence une formation de structures périodiques parallèles avec une taille qui croît avec ε . Lorsque $\varepsilon = 1$, la polarisation du faisceau est linéaire, les structures obtenues sont des « ripples » avec des tailles bien plus grandes. Il ressort de cette expérience et d'autres illustrés Figure 1-21 [SIN2002b][GAN2008][BAU1999] que la manière dont le champ électrique du faisceau incident excite les électrons semble dicter la forme des microstructures.

Bien que la plupart des expériences mettent en évidence des ripples perpendiculaires à la direction de la polarisation [ZAB2006][GAN2008][RUD2003][LAS2007] ou plus généralement, dans le cas elliptique, dans la direction perpendiculaire au grand axe de l'ellipse formée par la polarisation [REI2008], il a été observé dans certaines expériences des ripples parallèles à la direction de l'irradiation incidente [GUI2007][REI2002][WU2003]. L'angle d'incidence présente une influence de la même manière. Wu *et al.* [WU2003] ont observé cette influence sur les ripples perpendiculaires à la polarisation du faisceau et dont la période double alors que l'angle d'incidence du rayonnement laser augmente de 5° à 35°. Dans les expériences menées par Reif *et al.* [REI2008], la polarisation circulaire a été transformée en elliptique en s'éloignant de l'incidence normale, avec une apparition des ripples lorsque l'angle d'incidence du faisceau atteint 30°.

L'observation de ces microstructures est plus délicate sur polymère et nécessite l'introduction de paramètres supplémentaires. Ainsi, il semblerait que la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion T_f (si le polymère est semi-cristallin) soient importantes. Rebollar *et al.* [REB 2012] décrivent un modèle de température qui estime la température de diffusion de la chaleur dans le matériau. Dans le cas d'une température comprise entre T_g et T_f , l'apparition des ripples à la surface du polymère serait alors possible. Ce comportement s'observe sur plusieurs types de polymères (PET, PC, PTT) à la condition supplémentaire que le polymère en question soit amorphe. En effet, le même PTT peut après traitement thermique présenter une phase cristalline, dans ce cas les auteurs n'ont pas observé de ripples pour les mêmes conditions de traitement laser [REB 2011].

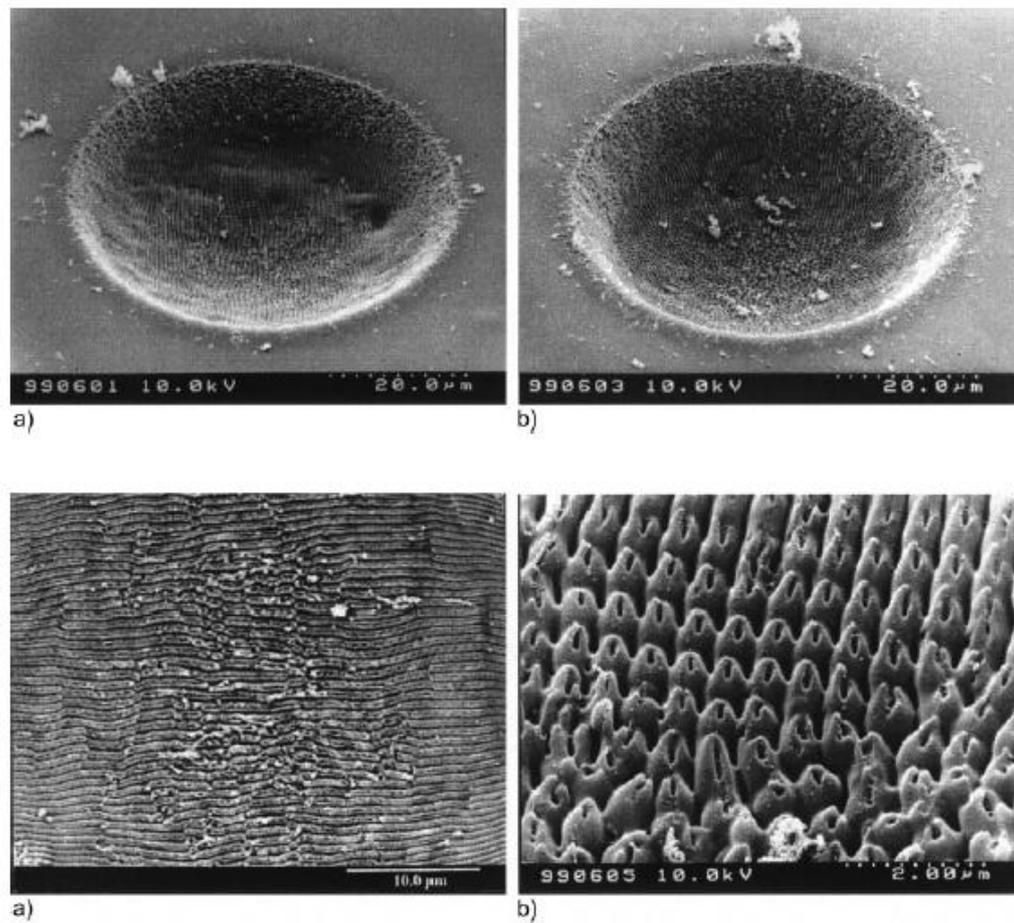


Figure 1-21 : Images MEB d'impacts laser femtoseconde sur Polyimide. (a) polarisation linéaire (b) polarisation circulaire [BAU1999].

En ce qui concerne les structures apportées par ablation de matière, on retrouve également une influence des paramètres laser et du matériau sur l'ablation [LIP2005]. Comme nous l'avons déjà signalé, le seuil d'ablation est dépendant du matériau étudié mais pas uniquement. En effet, plus la durée d'impulsion est courte plus le seuil d'ablation est bas, et ce pour différents matériaux [FUR1999].

Passé ce seuil d'ablation, la fluence de travail conditionne la profondeur d'ablation. En effet, on observe sur de nombreux matériaux, métaux et polymères, une augmentation de la profondeur d'ablation avec la fluence de travail [LAZ1993][PER2002][PER2003][VEN2002]. L'augmentation de la profondeur suit un double régime d'ablation sur une gamme importante de fluence étudiée [CHE2008][DIM2012]. On constate également ce résultat en ce qui concerne le diamètre d'impact [BON2002][DIM2012][FEN2005][FEN2006].

La littérature fait part également de l'influence du nombre d'impulsions sur la profondeur d'ablation [LEN1999]. Enfin, la longueur d'onde du laser peut également modifier les paramètres d'ablation [CHE2008].

L'ensemble de ces connaissances concernant l'influence des paramètres laser sur les structures engendrées constitue un outil de contrôle de la texturation de surface. De plus, elles vont permettre d'introduire l'aspect multi-échelle des surfaces texturées, et ce en prenant en compte le déplacement du faisceau.

Surfaces multi-échelles

L'aspect multi-échelle de la topographie de surface peut intervenir à des échelles différentes (micrométrique et nanométrique) sur tout type de matériau soit par la formation de microstructures, soit par ablation de matière. Afin de passer de l'impact engendré par irradiation laser à une surface texturée, le paramètre déplacement de faisceau doit être pris en compte.

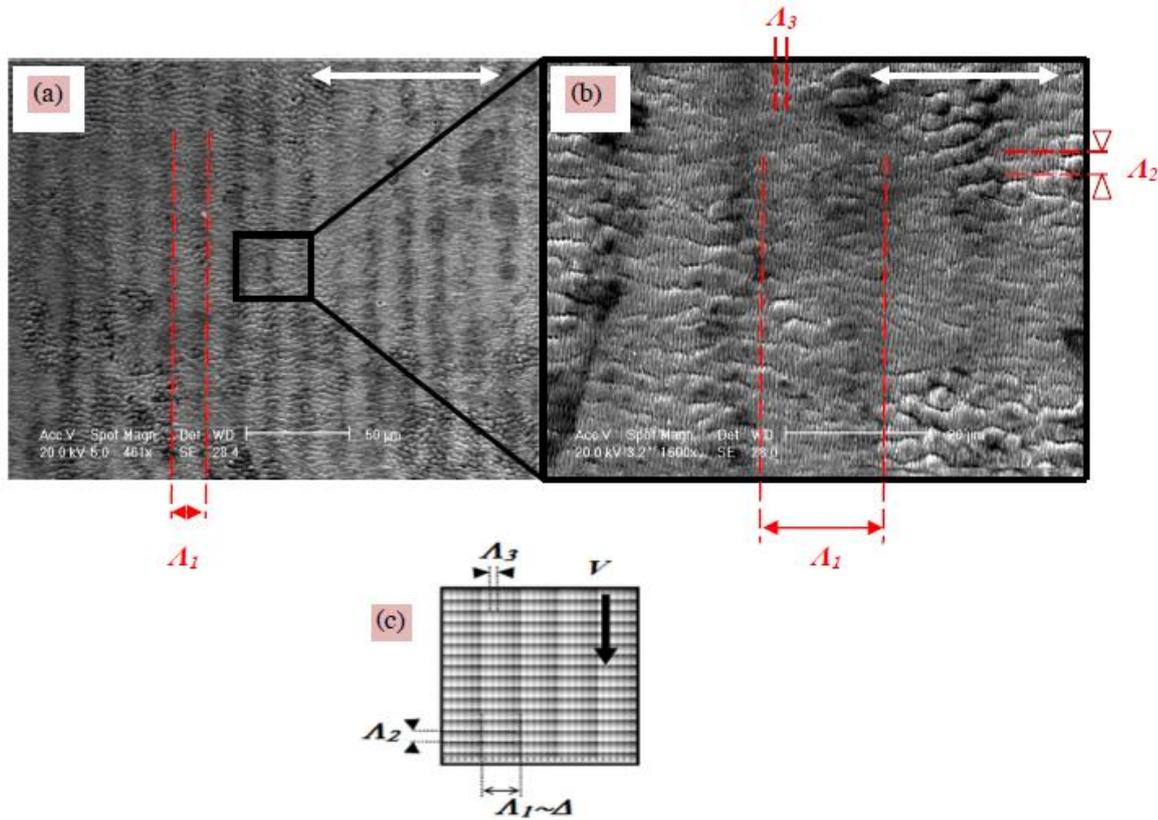


Figure 1-22 : Exemple de topographie multi-échelles (trois) obtenue sur acier 316L [BIZ2012].

La Figure 1-22 présente une surface multi-échelles obtenue lors des travaux de thèse de P. Bizi Bandoki au sein du LTDS, sur acier 316L. Trois échelles de texturation sont répertoriées sur cette surface, A_1 , correspond au déplacement du faisceau laser. Cette échelle est apportée par ablation de matière, elle est micrométrique ($\sim 15 \mu\text{m}$). A_2 , seconde échelle de texturation est également micrométrique ($\sim 2\text{-}3 \mu\text{m}$), elle correspond à la formation de micro-ripples. Enfin, A_3 , troisième échelle de texturation correspond à la formation de nano-ripples, la période est nanométrique ($\sim 600\text{nm}$).

Nous avons vu précédemment l'influence de la fluence sur le type de structure engendrée sur matériau. La Figure 1-23 présente la texturation de surface obtenue dans les mêmes conditions de déplacements du faisceau que précédemment, toutefois avec une fluence de travail plus faible. On constate que seul deux échelles sont alors présentes dans ces conditions.

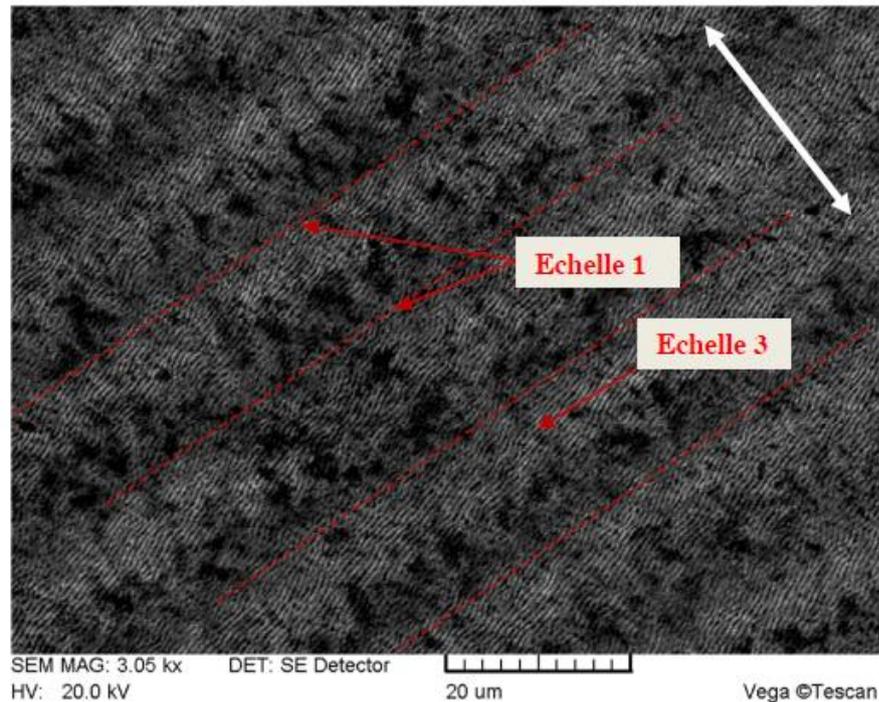


Figure 1-23 : Exemple de topographie multi-échelles (deux) obtenue sur acier 316L [BIZ2012].

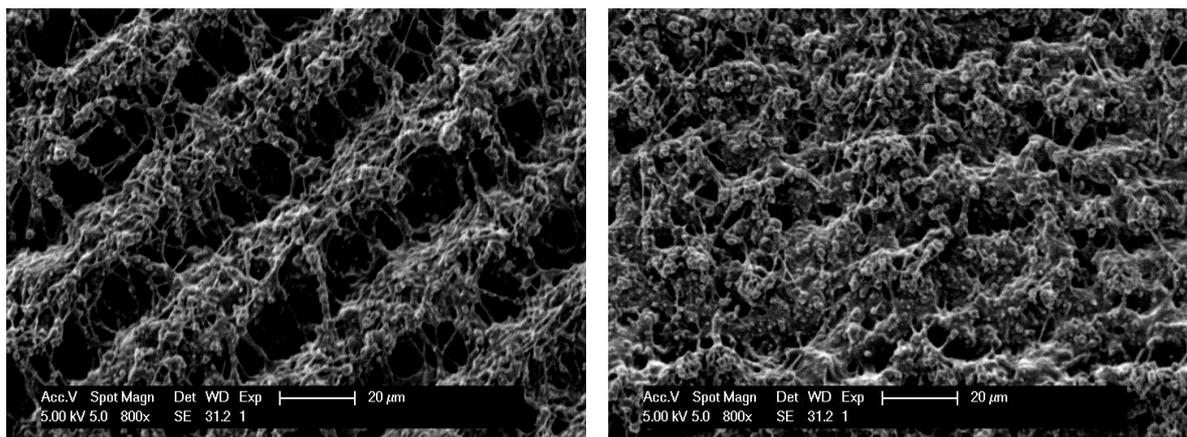


Figure 1-24 : Texturation d'une surface d'un échantillon de PP après irradiation laser avec des déplacements de faisceau différents.

Le même type de surface multi-échelles peut être obtenu, sans microstructure périodique mais par ablation de matière et des déplacements de faisceau laser spécifiques. La Figure 1-24 présente deux types de structuration de surfaces obtenues sur Polypropylène pour des fluences équivalentes mais des déplacements faisceau différents.

La première échelle de texturation est aléatoire, ce qui n'est pas le cas de la deuxième échelle de texturation, obtenue par déplacement spécifique du faisceau et correspondant à son diamètre d'impact. L'ensemble de ces texturations de surface est obtenu par déplacement du faisceau laser à une vitesse fixe. Il est possible d'introduire une troisième échelle par déplacement du faisceau à vitesse nulle mais après un nombre d'impulsions fixé. Le résultat obtenu pour des déplacements différents, horizontaux et verticaux du faisceau est présenté Figure 1-25. Ces texturations correspondent à un moulage des surfaces texturées par laser femtoseconde. On peut constater sur la première image MEB une texturation locale que l'on peut confirmer par la photographie présentée Figure 1-26.

Nous pouvons constater sur cette photographie la pertinence de sélectionner le laser femtoseconde comme technique de texturation lorsque cette dernière doit être locale.

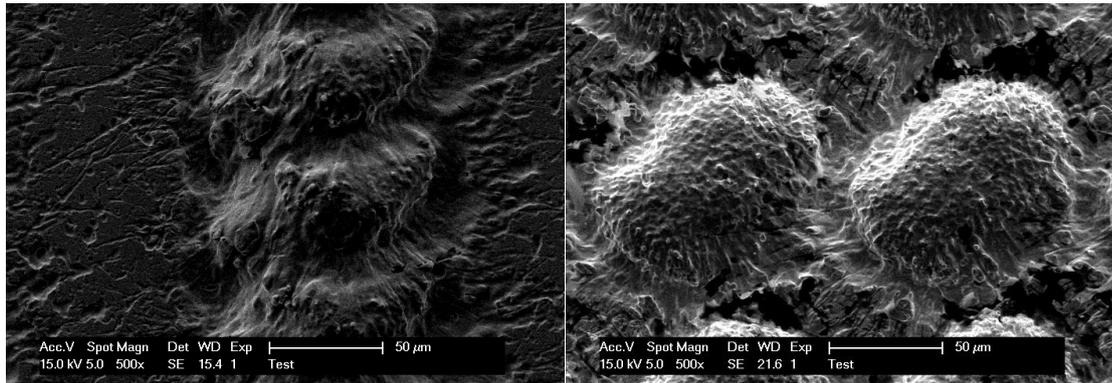


Figure 1-25 : Moulage d'une texturation obtenu sur polypropylène après irradiation laser avec des déplacements de faisceau différents.



Figure 1-26 : Texturation locale obtenue sur polypropylène par irradiation laser femtoseconde.

1.2.3.2. Chimie de surface

L'interaction laser matière a également comme conséquence, dans certains cas, une modification de la chimie de surface. Dans les expériences menées par P. Bizi-Bandoki [BIZ2012] au sein du LTDS, l'angle de mouillage associé à la chimie de surface présente une cinétique d'évolution pendant les premiers jours suivant la texturation par laser femtoseconde illustrée sur la Figure 1-27. Le même type de résultats étant proposé par [KIE 2009].

L'interprétation de cette courbe suggère en premier lieu une augmentation de l'hydrophilie de la surface métallique (valeur décroissante de l'angle de contact $< 90^\circ$) puis une forte augmentation de l'hydrophobie (valeur croissante de l'angle de contact $> 90^\circ$). Ces modifications de comportement suggèrent d'une part une contribution de la topographie de surface directement après traitement laser et d'autre part la contribution de la chimie de surface au cours du temps accentuée par la topographie de surface a priori stable dans le temps. Toutefois la stabilité est à pondérer, en effet, il a été observé que certains matériaux transparents, après traitement par laser femtoseconde, « guérissaient » avec le temps, le matériau retourne vers son état initial. De plus cette guérison semble s'accélérer pour des polymères dopés [DES2009].

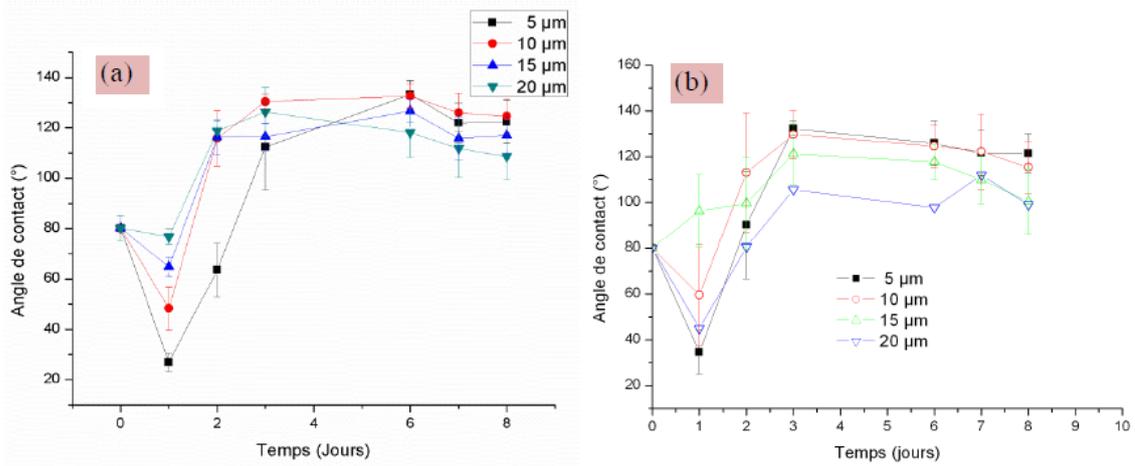
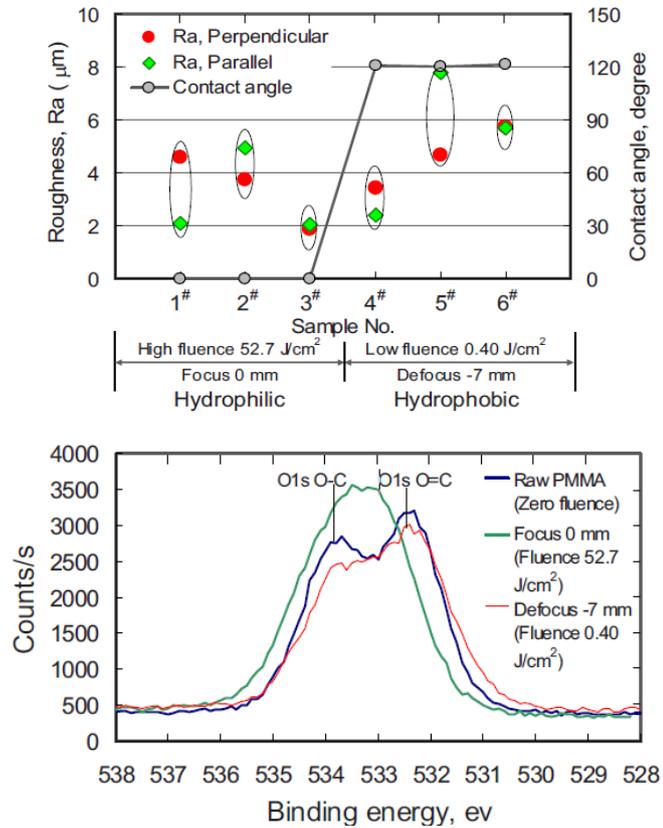


Figure 1-27 : Evolution, au cours du temps, des angles de contact sur des surfaces d'acier X40Cr14Az pour différents types de texturation pour les densités de puissances (a) $0,34.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$ et (b) $2,65.10^{13} \text{ W.cm}^{-2}$



		Raw PMMA	High fluence (52.7 J/cm ²)	Low fluence (0.40 J/cm ²)
Nonpolar groups	C 1s C-H	40.25	29.78	39.88
	C 1s C-C	13.84	1.38	20.35
	Sum	54.09	31.16	60.23
Polar groups	C 1s C-O	13.44	10.97	10.85
	C 1s O-C=O	10.39	6.38	8.07
	O 1s O=C	11.43	29.99	11.57
	O 1s O-C	10.64	21.50	9.28
Sum	45.90	68.84	39.78	

Figure 1-28: Corrélation entre mouillabilité de surface et liaisons chimiques présentes en surface [WAN2009].

Les modifications chimiques ont notamment été étudiées par XPS. Des études récentes sur divers métaux ont révélé que l'hydrophilie des surfaces modifiées chimiquement provient de la présence en surface de l'oxygène et de ces composés [NUN2011] alors que l'hydrophobie (l'augmentation de l'angle de contact) est plutôt expliquée par des groupements chimiques non polaires comme les composés à base de carbone [NUN2011][KIE2009].

Des études semblables ont été réalisées sur polymères notamment [WAN2009] qui montre, comme l'illustre la Figure 1-28 une corrélation entre la présence de groupements C=O et C-O et la mouillabilité de surface. Ainsi, à forte fluence $F=52.7 \text{ J.cm}^2$ les surfaces sont hydrophiles, l'angle de contact n'est pas mesurable, la teneur en groupement polaire est fortement augmentée en comparaison à la teneur sur PMMA non traité. Les valeurs données par le tableau de la Figure 1-28 indiquent 45,90% de groupement polaire pour le non traité et 68,84% pour la surface traitée à forte fluence. Ces liaisons sont de type C-O et C=O. En revanche, à faible fluence $F=0.40 \text{ J.cm}^2$, les surfaces sont hydrophobes, la teneur en groupes non polaires est légèrement plus élevée que pour le PMMA brut. Cette fois-ci, le tableau indique une augmentation de 54% à 60,23% de groupement non polaire pour les surfaces traitées à faible fluence contre 31,16% de groupement non polaire pour la surface traitée à forte fluence. Ces liaisons sont de types C-C et C-H.

Mouillabilité de surfaces

Usuellement, la contribution de la chimie et de la topographie engendrée par traitement de surface à une échelle nanométrique, est étudiée dans la littérature à une échelle microscopique par l'évaluation des propriétés de mouillabilité de surface.

Plus spécifiquement, la modification de surface par laser femtoseconde à des fins de changement des propriétés de mouillabilité est fortement étudiée ces dernières années. On peut notamment citer les travaux de [BAR2009][BAL2006] qui montrent une augmentation de l'hydrophobie avec l'accroissement de la topographie sur un substrat de type silice. Zho et al. [ZHO2009] s'intéressent quant à eux à l'augmentation de l'hydrophobie sur métaux, accentuée par une topographie multi-échelles [WU2009]. Des résultats semblables sont également présentés pour des substrats types polymères [NAY2013][OUR2012].

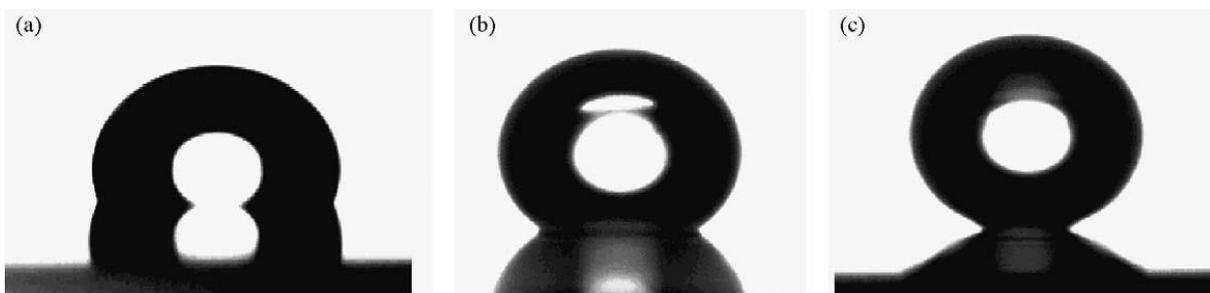


Figure 1-29 : Photographie de gouttes déposées sur surface Acier 316L (a) polie miroir (b) avec ripples (c) avec double échelles de texturation [WU2009].

Le paragraphe suivant détaille les principes de bases de la mouillabilité ainsi que le lien entre mouillabilité de surface et la contribution topographique, notamment l'aspect multi-échelles.

1.3. Fonctionnalités de surface :

Mouillabilité/Adhérence

L'adhérence ou la non-adhérence d'une surface est une propriété très recherchée dans de nombreux domaines tels que le biomédical, l'électroménager, l'habillement, l'automobile ou encore le bâtiment [GEN2002]. La maîtrise des différentes techniques de dépôt de couches minces a permis d'apporter toutes sortes de fonctionnalités, hydrophilie/phobie, anti-adhérence, autonettoyante...aux surfaces traitées. Par exemple, les vêtements et les chaussures sont rendus imperméables, les pierres poreuses des bâtiments sont protégées de la pluie et la poêle à frire n'adhère pas, lorsqu'un traitement de surface approprié est appliqué.

Dans le domaine du verre [LEH2005], les recherches sont en constante évolution, des couches hydrophobes constituées de molécules organiques sont d'ores et déjà en service sur les pare-brise d'avion, mais les fortes contraintes dues au frottement entre le verre et les essuie-glaces ne permettent pas encore une utilisation dans le domaine automobile [LEH2005]. Les recherches ont pour objectifs la création d'une surface transparente où les gouttes de pluie déperleraient sans laisser de traces.

Le domaine de la biomédicale présente également de nombreuses études sur l'adhésion des cellules et son contrôle. Ces propriétés d'adhésion sont généralement étudiées par étude des propriétés de mouillabilité. L'influence de la rugosité de surface est alors étudié [GIL2010][RUP2003][LEA2011][GIL2011].

En effet, la fonctionnalité d'une surface, telles que ses propriétés de mouillabilité (hydrophilie/phobie) peut être modifiée sans avec ou sans dépôt de couche minces, mais par structuration de la surface. Sur la base des modèles développés par Wenzel et Cassie-Baxter [WEN1936][CAS1944] sur l'influence de la rugosité de surface sur les propriétés de mouillabilité, ainsi que ceux sur le mouillage de certains végétaux notamment [NOS2012] [NEI1997a][NEI1997b], ces deux dernières décennies ont été marquées par une approche biomimétique de la structuration des surfaces mouillantes/démouillantes. Les techniques de structuration de surface telles que la lithographie [JEO2009][BIC2002] [BIC2002][QUE2002], le plasma [LAI2006] [MOR2008] ou le laser [WAN2009] [KIE2009] se développent afin de modifier la mouillabilité d'une surface, propriété fortement liée à l'adhérence.

Biomimétisme

Une des caractéristiques recherchées peut être la super-hydrophobie (angle de contact $> 150^\circ$) à la surface de matériaux, notamment pour favoriser l'écoulement des fluides [ZOR2008] ou la non-adhérence comme les poêles anti-adhérentes ou les moules. Les surfaces lisses (effet chimique prépondérant) les plus hydrophobes que l'on sait réaliser possèdent des angles de contact de l'ordre de 120° à 130° [QUE2002]. Afin d'augmenter encore ces angles de contact, on a cherché à imiter la nature [BAR1953]. En effet, de nombreuses plantes sont super hydrophobes, c'est-à-dire caractérisées par de très grands angles de contact (150 à 165°) et une faible hystérésis [NEI1997a]. Cette super-hydrophobie est attribuée d'une part à la présence d'une cire hydrophobe sur leur surface et d'autre

part à une rugosité multi-échelle. L'exemple le plus connu est la feuille de lotus, quand une goutte de pluie tombe sur la feuille, elle mouille à peine la surface. La goutte d'eau roule facilement, emportant avec elle toutes contaminations de surface, ce qui lui vaut en Inde son titre de symbole de pureté [REY 2006]. La surface de la feuille de lotus est constituée d'une double échelle de rugosité, des aspérités à l'échelle du micromètre recouvertes par des poils fins à l'échelle du nanomètre [NEI 1997b]. Quand l'eau rentre en contact avec la feuille, les gouttelettes ne restent que sur les sommets des aspérités. De l'air est emprisonné entre la surface et la goutte. Par conséquent, la surface perçue par la goutte est composée d'aspérités du solide et d'air, tel que le décrit le modèle de Cassie-Baxter, et l'angle résultant est de 162° [NEI 1997a]. La Figure 1-30 présente quelques-unes des surfaces de végétaux présentant des propriétés super hydrophobes, dont la feuille de lotus.

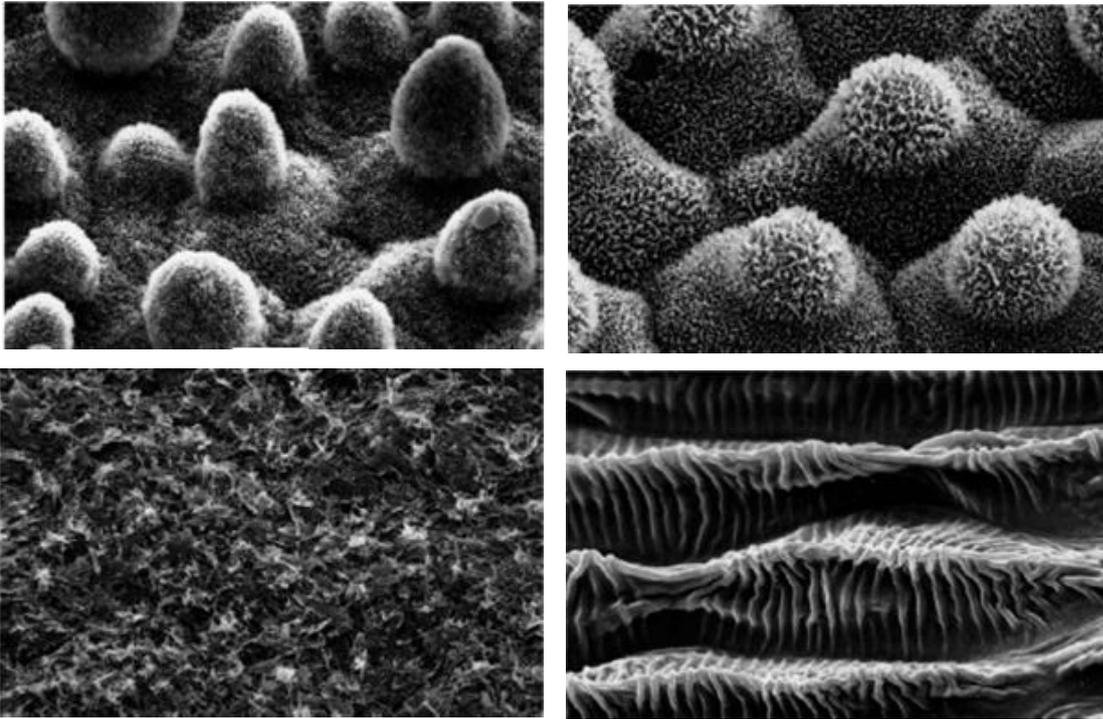


Figure 1-30 : Images MEB de différentes surfaces de végétaux [BAR1997].

A l'inverse, on peut souhaiter rendre des surfaces plus hydrophiles, nous pouvons donner comme exemple la cornée hydrophobe rendue hydrophile par l'intermédiaire des larmes qui déposent des protéines hydrophiles permettant de stabiliser le film lacrymal [GEN2002]. Ce changement de propriétés peut être intéressant dans le traitement des pneumatiques, afin que l'adhérence sur la surface mouillée ou glacée soit plus importante. On peut citer également les plastiques utilisés pour les serres qui doivent subir des traitements plasma afin de créer des groupements hydrophiles à la surface du plastique. Ainsi, l'eau de la rosée s'étale en un film continu au lieu de rester sous forme de gouttelettes qui créent une diffusion de la lumière.

Après avoir défini les termes « Adhérence », « Mouillabilité », « Hydrophobe », « Hydrophile », « Tension de surface », nous présenterons l'intérêt de texturer une surface pour changer ses propriétés.

1.3.1. Définitions

La caractérisation des surfaces est un élément essentiel qui permet une meilleure compréhension des réactions qui ont lieu au niveau de l'interface des matériaux. Ainsi, plus l'énergie de surface d'un matériau est forte, plus nombreuses sont les réactions possibles à sa surface. Dès 1805 avec les travaux de Thomas YOUNG [YOU1805], permettant la détermination de l'énergie libre d'adhésion entre liquides et solides exactement à leur interface d'interactions, les notions de mouillabilité, de tension de surface et d'adhérence entre deux surfaces sont liées aux travers différentes équations développées dans les prochains paragraphes.

1.3.1.1. Adhésion

Synonymes dans le langage courant et traduit par « adhesion », il existe toutefois une différence entre les termes d'adhésion et d'adhérence en physique et qui est maintenant reconnue par les spécialistes anglo-saxons [BEN2004]. En effet, l'adhésion est définie comme l'étude des mécanismes qui participent à la formation d'une interface plus ou moins forte et stable entre deux matériaux alors que l'adhérence est la résistance à la rupture de l'assemblage.

Depuis de nombreuses années, différentes théories ont été proposées afin d'expliquer les mécanismes par lesquels deux matériaux solides sont maintenus ensemble par un contact interfacial. On trouve dans la littérature des synthèses de diverses théories sur la nature des forces et/ou interactions mises en jeu lors du processus d'adhésion [DAR2003][ROC1991][CLO], les trois principales étant rappelées brièvement ci-après. Ces différentes théories sont applicables à l'interface créée dans notre étude à savoir revêtement métallique et substrat polymère modifié par laser femtoseconde, métal-polymère.

Théorie de l'adhésion mécanique

Initialement proposée en 1925 par Mac BAIN, l'adhésion est assurée par un ancrage mécanique du revêtement (dans notre cas métallique) qui pénètre dans les microcavités et irrégularités de surfaces du substrat (polymère) avant la solidification. Ce type d'adhésion peut être assimilée à l'accrochage entre deux pièces de puzzle illustrées Figure 1-31. Un bon ancrage dépend de la rugosité de surface du substrat, de la viscosité du revêtement et de la mouillabilité du substrat [COG][DAR2005].

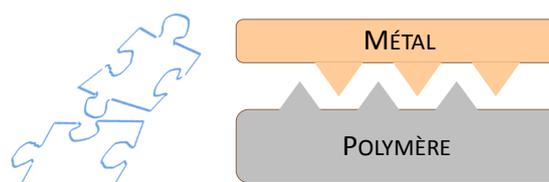


Figure 1-31 : Illustration d'un ancrage mécanique relatif à l'adhésion mécanique.

Théorie de l'adhésion chimique

Cette théorie prend en compte les liaisons chimiques résultant d'interactions intermoléculaires ou interatomiques telles que les liaisons covalentes ou ioniques, entre le revêtement et le substrat. Ces interactions sont généralement très fortes et sont favorisées par l'application d'agents de couplage, notamment à base de silanes. Les types de liaisons atomes – atomes peuvent être nombreux. Dans notre situation nous chercherons à créer des liaisons de coordination entre des atomes d'argent et des atomes d'oxygènes selon le schéma présenté Figure 1-32. Ce type de liaisons sont répertoriées comme étant très fortes [COG][DAR2005].

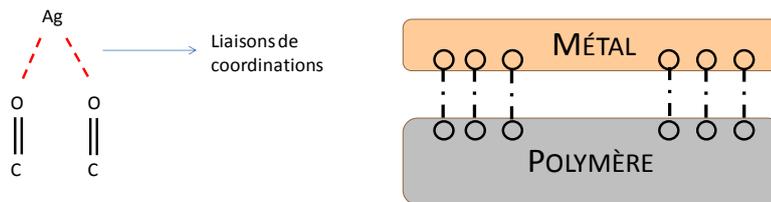


Figure 1-32 : Illustration d'une adhésion par liaisons chimiques fortes types coordination, covalentes et ioniques.

Théorie thermodynamique

Actuellement le modèle le plus utilisé dans l'approche des phénomènes d'adhésion, cette théorie considère que des interactions interatomiques et intermoléculaires faibles sont mises en jeu, par opposition aux liaisons fortes décrites dans l'adhésion chimique. Ces interactions sont de types Van der Waals, essentiellement dispersives, polaires ou acido-basiques (non-dispersives). Ces types de liaisons sont schématisées Figure 1-33 [DAR2005][PET][LEN].

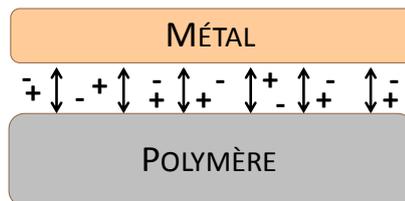


Figure 1-33 : Illustration d'une adhésion par liaisons chimiques faibles de types Van der Waals.

Cette théorie fait appel aux notions de travail de cohésion W^c lors de la séparation de deux matériaux identiques et de travail d'adhésion W^a lors de la séparation entre deux matériaux différents développées par Dupré. Le travail d'adhésion $W_{1/2}$ entre 2 corps 1 et 2 est égal au travail pour former les surfaces 1 et 2 moins le travail pour créer l'interface 1-2.

Dans les deux cas, le travail peut être associé à la valeur de l'énergie de surface des matériaux mis en jeu. Il est défini selon les équations 1-9 et 1-10.

$$W^c = 2\gamma_1$$

(1-9)

$$W_{12}^a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1-10)$$

Où γ_1 , γ_2 et γ_{12} sont respectivement les énergies libres de surface des deux matériaux 1 et 2, et la tension interfaciale.

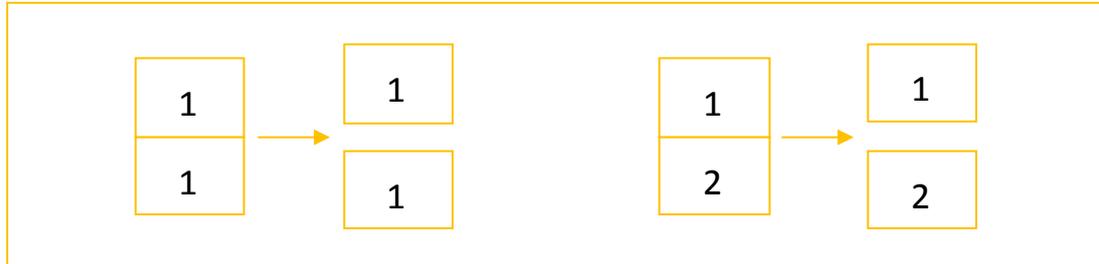


Figure 1-34 : Schéma représentatif de l'interface au sein d'un matériau uniforme et d'un matériau composite.

Afin de comprendre la notion de tension de surface, intéressons-nous à la situation représentée Figure 1-35.

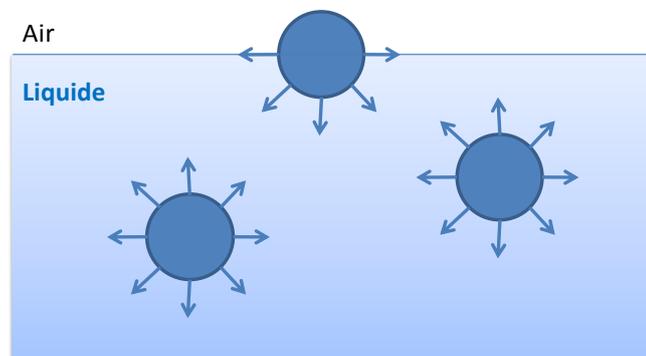


Figure 1-35 : Représentation des forces intermoléculaires dans un liquide.

Les molécules au sein d'un liquide bénéficient d'interactions attractives identiques en tous points sauf à sa surface. Ainsi, à l'intérieur du liquide ces interactions se compensent alors qu'à l'interface liquide-gaz, une molécule est dans un état énergétique défavorable. Les molécules vont minimiser l'aire occupée par l'interface liquide-gaz définie par une sphère. La tension de surface γ correspond à ce défaut d'énergie par unité de surface que l'on exprime en mN/m. Plus les interactions attractives sont fortes, plus la tension de surface est grande [GEN2002].

La tension de surface se définit alors comme l'énergie E à fournir pour augmenter la surface S d'une unité d'aire, selon l'équation 1-11. On distingue la tension interfaciale, qui est présente entre deux espèces, de la tension de surface ou énergie de surface, qui se produit à l'interface de l'espèce et de sa propre phase vapeur.

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{T,n} \quad (1-11)$$

Le travail d'adhésion $W_{1/2}$ dépend de toutes les interactions présentes aux interfaces, et peut de ce fait être décomposé en plusieurs termes additifs liés aux diverses interactions mises en jeu tels que les forces de Van de Waals ou les liaisons acides-base.

Sous le terme de forces de Van der Waals, forces attractives d'origines électrostatiques, trois types d'interactions sont présentes :

- Les forces de Keesom, forces d'orientation, sont dues à des interactions entre dipôles permanents
- Les forces de Debye, forces d'induction, sont dues à des interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit.
- Les forces de London, forces de dispersion, résultent des interactions entre les dipôles instantanés des molécules. Elles ont toujours lieu quelles que soient les molécules en présence, sont en générales majoritaires et sont les seules forces existantes entre des molécules apolaires.

Les interactions acides-bases sont quant à elles dissociables d'une part en forces d'association et d'autre part en forces de transfert. L'établissement de ces interactions dépend des partenaires en présence.

- Les forces d'association sont des interactions attractives conduisant à la formation de liaisons hydrogènes entre des atomes électronégatifs et des atomes d'hydrogène. Ces liaisons sont plus fortes que les liaisons de Van der Waals.
- Les effets de transfert de charge sont dus à la déformation des nuages électroniques par recouvrement ce qui affecte les distances intra- et intermoléculaires.

1.3.1.2. Adhérence

C'est la force, le travail, la contrainte ou le déplacement maximal mesuré au moyen d'un test mécanique, nécessaire à la décohésion entre deux matériaux 1 et 2. Pour cela, on applique au système étudié un mode de sollicitation donné jusqu'à ce qu'une fracture (délamination, décohésion) apparaisse.

Il existe un très grand nombre d'essais destructifs normalisés permettant la caractérisation de l'adhérence de revêtements sur leur substrat [DAR 2003]. Toutefois, la configuration du système, et plus spécifiquement l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat, est importante dans le choix du test [BEN2004]. On trouve dans la littérature une synthèse des tests d'adhérence relatifs au dépôt de couches minces [BEN2004] ainsi que des ouvrages sur les différents tests possibles [DAR2003].

1.3.1.3. Mouillabilité (Mouillage)

Le mouillage est l'étude du comportement des liquides sur des substrats. La mouillabilité d'une surface peut alors être évaluée selon différents processus tel que la vitesse d'écoulement d'un fluide ou la capillarité de ce dernier. Young propose dès 1805 d'étudier les propriétés de mouillabilité à l'interface liquide/solide. Sa théorie consiste à déposer, sur le matériau à étudier, une goutte d'un liquide et de mesurer l'angle de raccordement à leur interface d'interaction. Le profil de la goutte va varier en fonction des forces d'origine moléculaire définies par la tension de surface (forces de Van der Waals) et/ou topologique (de conformation). La mouillabilité d'une surface est alors évaluée par la mesure de l'angle de contact ou le paramètre d'étalement de la goutte.

1.3.2. Théorie du mouillage

1.3.2.1. L'angle de contact θ_e

Pour un solide isotrope et une petite goutte (on néglige les effets gravitationnels), en mouillage partiel la goutte prend la forme d'une calotte sphérique dépendant de trois facteurs schématisés à la Figure 1-36 : la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} , la tension interfaciale liquide-vapeur ou tension de surface du liquide γ_L et la tension interfaciale solide-vapeur ou tension de surface du solide γ_S . L'équation 1-12 développée par Young permet d'exprimer ces trois tensions en fonction de l'angle de contact θ_e à l'équilibre thermodynamique.

$$-\gamma_S + \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_e = 0 \quad (1-12)$$

On peut également exprimer l'angle de contact en fonction du travail d'adhésion de Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (1-13)$$

et combiné à l'équation de Young, on obtient :

$$\cos \theta_e = -1 + \frac{W_{SL}}{\gamma_L} \quad (1-14)$$

Le système peut être représenté par le modèle présenté Figure 1-36.

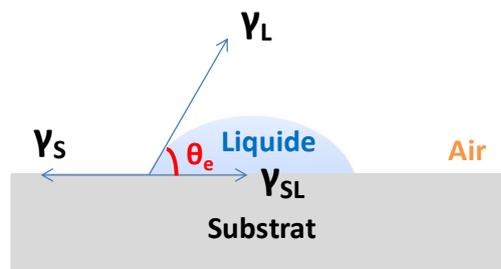


Figure 1-36 : angle de contact entre un liquide et un solide à l'équilibre et tension interfaciales.

La mouillabilité rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface et dépend des interactions entre le liquide et le solide. Plus communément, on parlera d'un liquide mouillant pour un mouillage partiel voir total (le liquide s'étale complètement sur le solide, on ne peut pas définir un angle de contact particulier) caractérisé par un angle de contact $\theta < 90^\circ$ et d'un liquide non mouillant pour un mouillage partiel voir quasi nul caractérisé par un angle de contact $\theta > 90^\circ$.

La mesure de l'angle de contact nous donne trois types d'informations :

- Si on utilise l'eau comme liquide, on peut déduire le caractère hydrophobe (faible énergie de surface et $\theta > 90^\circ$) ou hydrophile (énergie de surface élevée et $\theta < 90^\circ$)
- Si on utilise plusieurs liquides de référence présentant des caractéristiques différentes, on peut accéder à l'énergie libre de surface, tout en discriminant les composantes polaires ou apolaires, acides ou basiques de cette énergie. Plus l'énergie libre de surface sera élevée plus les interactions possibles à l'interface seront nombreuses et fortes.
- Si l'on mesure l'hystérèse de mouillage, on obtient des renseignements sur l'hétérogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface et sur l'ancrage du liquide dans les aspérités du substrat.

1.3.2.2. Hystérèse

En théorie, l'angle de contact θ défini par Young est unique pour un couple solide/liquide donné. Expérimentalement, cet angle de contact n'est pas unique mais oscille entre deux valeurs θ_a , l'angle d'avancée, et θ_r , l'angle de reculée. L'angle d'avancée θ_a correspond à l'angle mesuré au moment où la ligne triple commence à avancer si du liquide est ajouté dans la goutte. De la même façon, si du liquide est enlevé de la goutte, l'angle de reculée θ_r correspond à l'angle au moment où la ligne triple commence à reculer. Le principe de la mesure de ces deux angles est schématisé à la Figure 1-37.

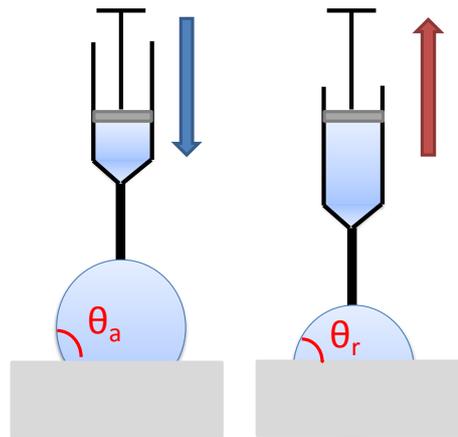


Figure 1-37 : Mesures des angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface [BIC 2000]

L'hystérèse de mouillage est définie comme la différence entre ces deux angles $H = \theta_a - \theta_r$.

L'origine du phénomène d'hystérèse se trouve dans l'hétérogénéité de la surface, aussi bien topographique que chimique [GEN2002][DET1964][OLI1977]. La Figure 1-38 présente ce qui se passe localement lorsque la ligne de contact se trouve sur un défaut physique, de type rugosité. La chimie de surface étant constante, l'angle de contact ne varie pas par rapport à une surface donnée θ_e . Cependant, l'angle de contact que l'on mesure est l'angle de la goutte par rapport à l'horizontale. Lorsque la ligne de contact avance jusqu'au défaut, l'angle de contact par rapport à l'horizontale est compris dans l'intervalle $[\theta_e; \theta_e + \pi - \Phi]$, ce qui correspond à l'hystérèse. On peut faire le même genre de raisonnement avec une hétérogénéité chimique présenté également sur la Figure 1-38. Dans ce cas-là l'hystérèse est égale à $\theta_{e2} - \theta_{e1}$.

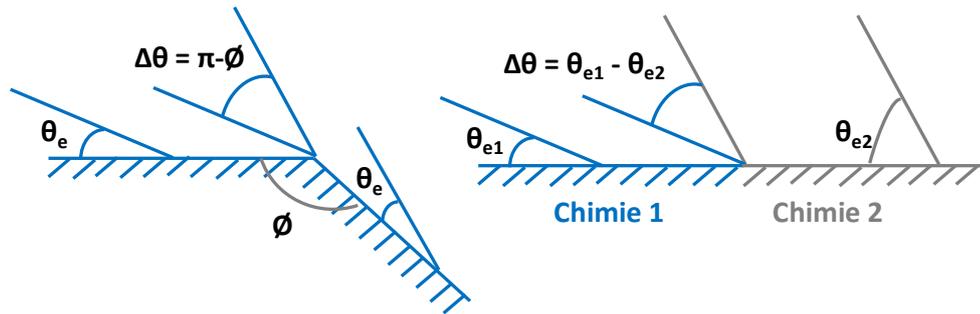


Figure 1-38 : Hystérésis de mouillage sur un défaut physique ou chimique. La ligne de contact au niveau de l'angle peut basculer et l'angle de contact au niveau de ce défaut peut prendre plusieurs valeurs dans l'intervalle schématisé par la double flèche.

1.3.3. Influence de la topographie de surface

1.3.3.1. Théorie

Wenzel

Le premier modèle représentant la dépendance de l'angle de contact avec la rugosité est développé par Wenzel en 1936 [WEN1936]. Son modèle suppose, d'une part, que la surface, chimiquement homogène, possède une rugosité faible devant le volume de la goutte, et que d'autre part, le liquide épouse intimement la surface comme le montre la Figure 1-39.

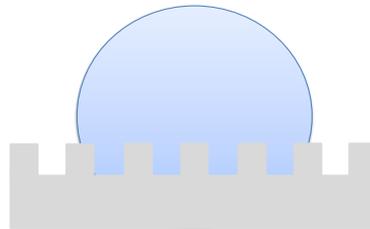


Figure 1-39 : Goutte sur surface hydrophobe rugueuse en état Wenzel.

Wenzel propose dans ce modèle une relation entre l'angle apparent θ_w mesuré sur cette surface rugueuse et l'angle d'équilibre θ_e mesuré sur une surface lisse du même matériau. Pour cela, il définit le facteur de rugosité R_w comme étant le rapport de l'aire réelle de la surface rugueuse sur l'aire apparente si la surface était lisse.

$$R_w = \frac{\text{surface réelle}}{\text{surface apparente}} \quad (1-15)$$

Si on effectue un déplacement dx de la ligne de contact, illustré à la Figure 1-40, avec l'extension latérale de la ligne alors dE_w , la variation d'énergie s'écrit :

$$dE_w = R_w(\gamma_{SL} - \gamma_S)Ldx + \gamma_L \cos \theta_w Ldx \quad (1-16)$$

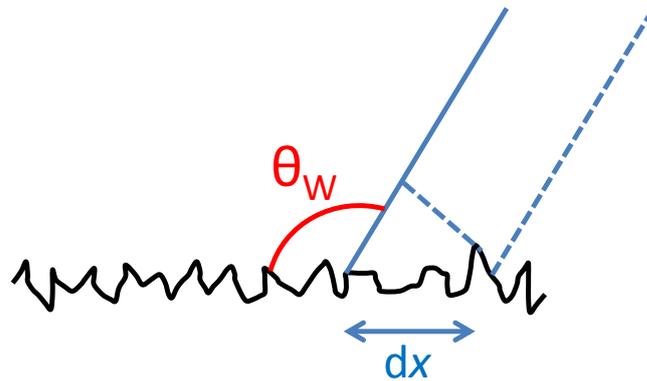


Figure 1-40 : Déplacement d'une ligne de contact sur une surface rugueuse dans le modèle de Wenzel [QUE 2005]

A l'équilibre on a : $dE_w = 0$, alors

$$\cos \theta_w = R_w (\gamma_s - \gamma_{SL}) / \gamma_L \quad (1-17)$$

Si on introduit la relation de Young, on obtient :

$$\cos \theta_w = R_w \cos \theta_e \quad (1-18)$$

Puisque le facteur R_w est par construction supérieur à 1, dans l'état de Wenzel, la rugosité accentue le caractère hydrophobe ou hydrophile. Ainsi, l'angle observé θ_w est supérieur à l'angle réel θ sur une surface lisse hydrophobe alors que l'angle observé θ_w est inférieur à l'angle réel θ_0 sur une surface lisse hydrophile. Les différentes situations sont représentées sur la Figure 1-41 [NOS 2005].

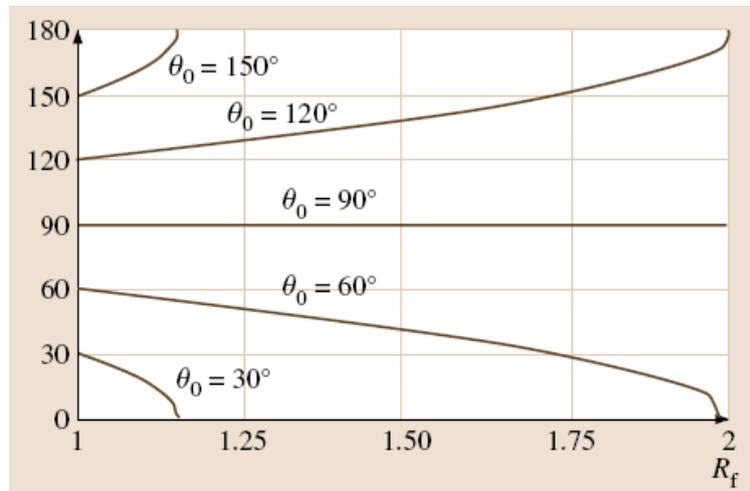


Figure 1-41 : Angle de contact d'une surface rugueuse en fonction du facteur de rugosité R_f pour différents angles de contact relatifs à une surface lisse [NOS 2005].

Toutefois, expérimentalement, le modèle de Wenzel rencontre certaines limites [QUE 2003a]. En effet, les angles de mouillage observés restent toujours strictement supérieurs à 0° et inférieurs à 180° contrairement aux angles déterminés par l'équation relative au modèle de Wenzel. De la même manière, ce modèle n'envisage pas la possibilité d'obtenir une surface dont le facteur de rugosité R_w est supérieur à 2.

Cassie-Baxter

En 1944, Cassie-Baxter [CAS1944] propose un nouveau modèle. Si la rugosité d'une surface hydrophobe est importante, le liquide n'intègre pas les anfractuosités du substrat et des petites poches d'air sont piégées comme l'illustre la Figure 1-42. La goutte repose sur les aspérités du substrat, on appelle aussi cet état « effet fakir ».

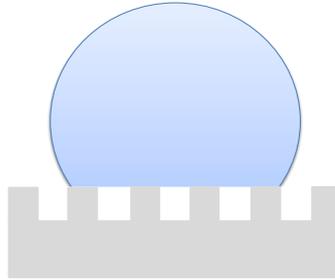


Figure 1-42 : Goutte sur surface hydrophobe rugueuse en état de Cassie-Baxter.

Cassie, en 1948 [CAS1948] étend son analyse aux conséquences sur les propriétés de mouillage d'une surface plane mais chimiquement hétérogène. La surface est ainsi constituée de deux matériaux différents 1 et 2, dont les fractions surfaciques f_1 et f_2 sont petites devant le volume de la goutte. Une goutte de liquide déposée sur une telle surface présente un angle de contact apparent θ_{CB} , qui peut être exprimé en fonction des angles de contact θ_{e1} et θ_{e2} obtenus sur les matériaux homogènes 1 et 2 respectivement (Figure 1-43).

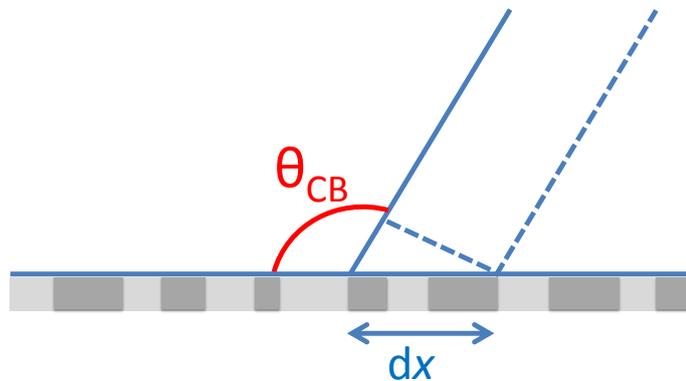


Figure 1-43 : Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface chimiquement hétérogène [QUE 2005]

Lors d'un déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur ce type de surface, illustré à la Figure 1-43, la variation d'énergie correspondante s'écrit :

$$dE_{CB} = f_1(\gamma_{S_1} - \gamma_{S_1L})dx + f_2(\gamma_{S_2} - \gamma_{S_2L})dx - \gamma dx \cos \theta_{CB} \quad (1-19)$$

A l'équilibre ce travail est nul, ce qui donne :

$$\cos \theta_{CB} = f_1 \frac{(\gamma_{S_1} - \gamma_{S_1L})}{\gamma} + f_2 \frac{(\gamma_{S_2} - \gamma_{S_2L})}{\gamma} \quad (1-20)$$

L'introduction de la relation de Young pour chaque phase chimique isolée, $\cos\theta_1 = (\gamma_{S_1} - \gamma_{S_1L})/\gamma_L$ et $\cos\theta_2 = (\gamma_{S_2} - \gamma_{S_2L})/\gamma_L$ conduit à la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos\theta_{CB} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (1-21)$$

L'effet de cette hétérogénéité de surface demande une interprétation plus complexe. En effet, plusieurs cas peuvent être répertoriés :

- θ_1 et $\theta_2 > 90^\circ$ alors $\theta_{CB} > 90^\circ$ (surface hydrophobe)
- θ_1 et $\theta_2 < 90^\circ$ alors $\theta_{CB} < 90^\circ$ (surface hydrophile)
- $\theta_1 < 90^\circ$ et $\theta_2 > 90^\circ$ alors l'angle θ_{CB} peut être $>$ ou $<$ à 90° et va dépendre des fractions de surface f_1 et f_2 (surface chimiquement hétérogène)

La première situation se rencontre très souvent lorsque l'une des fractions correspond à de l'air. En effet, de l'air est piégé dans les anfractuosités du solide hydrophobe lors du dépôt de la goutte. Sachant que dans l'air l'angle θ_2 est de 180° , on obtient l'équation suivante [QUE 2005] :

$$\cos\theta_{CB} = f_1 \cos\theta_1 - f_2 \quad (1-22)$$

$$\cos\theta_{CB} = -1 + \phi_s(\cos\theta_e + 1) \quad (1-23)$$

Dans ce cas, l'angle de contact θ_{CB} sera intermédiaire entre celui sur le solide plan à l'équilibre θ_e et 180° , angle entre le liquide et l'air, et ne pourra atteindre 180° du fait de la fraction solide supportant la goutte ϕ_s . L'hydrophobie est alors accentuée par la diminution de ϕ_s .

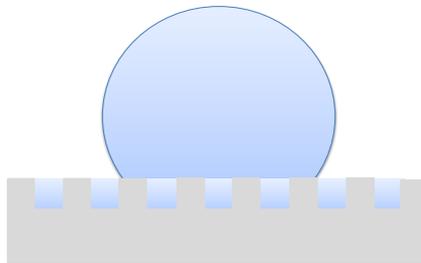


Figure 1-44 : Goutte sur une surface hydrophile selon le modèle de Cassie-Baxter [BIC2002]

Pour une surface hydrophile, on considère que le liquide envahit la structure de la surface, et que la goutte repose sur une surface mixte composée de ce même liquide et du solide [QUE2002][QUE 2005]. L'angle de contact de la goutte est alors donné par l'équation :

$$\cos\theta_{CB} = 1 + \phi_s(\cos\theta_e + 1) \quad (1-24)$$

On note que θ_{CB} est toujours strictement positif du fait de la portion surfacique ϕ_s .

L'expérience de Dettre et Johnson

En 1964, Johnson et Dettre [DET1964] sont les premiers à démontrer expérimentalement l'influence de la rugosité sur la mouillabilité d'un matériau. L'expérience consiste à effectuer différentes mesures d'angles de contact, angle à l'avancée et angle au recul, entre une goutte d'eau et une surface de cire hydrophobe dont la rugosité, très

importante au départ, s'atténue progressivement en recuisant le matériau. Cette méthode permet d'évaluer l'unique effet de la rugosité, la composition chimique restant constante au cours du recuit.

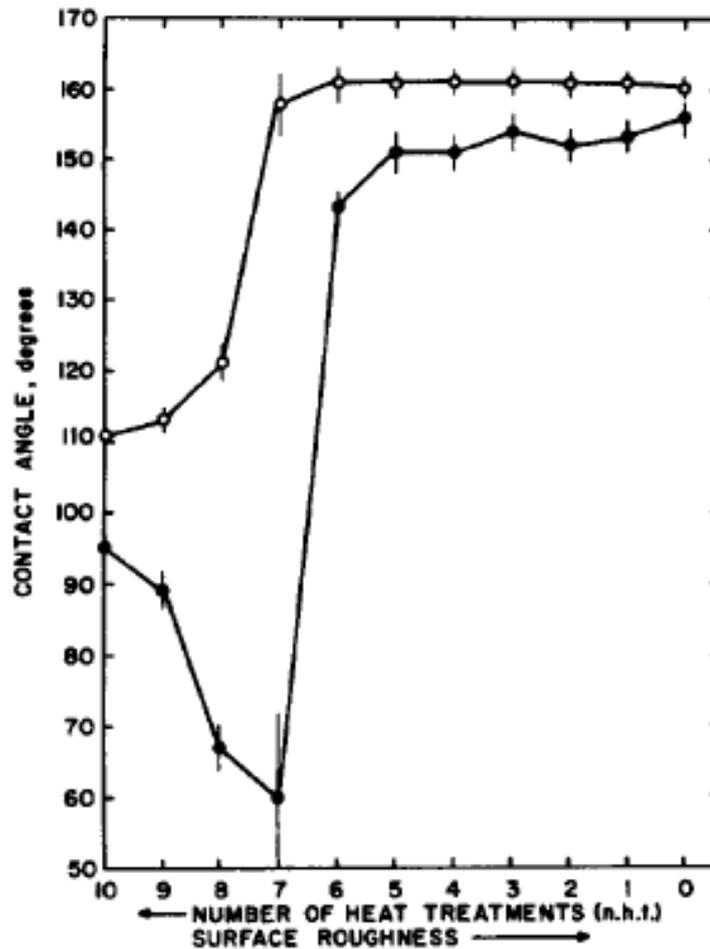


Figure 1-45 : Evolution des angles d'avancée (◊) et de reculée (•) en fonction du nombre de recuits [DET1964]

Aujourd'hui, l'évolution de la rugosité peut être étudiée de manière quantitative par la mesure de différents paramètres tels que R_a , R_q , R_t , [MAR] [RAP] obtenus par AFM, profilomètre... A l'époque les auteurs caractérisaient la rugosité par une modélisation de la surface par une sinusoïde de longueur d'onde donnée mais dont l'amplitude diminue progressivement au cours de chaque recuit. Ils mesurent ainsi pour chaque recuit, correspondant à un changement de rugosité, les angles d'avancée et de reculée, présentés à la Figure 1-45. L'écart entre les deux courbes formées représente l'hystérèse de mouillage.

Aux deux configurations de mouillage les auteurs proposent les interprétations suivantes : pour de faibles rugosités, l'augmentation de l'hystérésis avec le relief de la surface correspond à un état de Wenzel où l'eau épouse le relief. En revanche, pour des rugosités importantes, la diminution remarquable de l'hystérèse s'explique par l'occurrence d'un effet fakir, l'eau ne repose que sur un mélange d'aspérités et de poches d'air, correspondant à un état de Cassie-Baxter.

1.3.3.2. Surfaces Modèles

Nous venons de présenter la preuve par l'expérience de l'influence de la rugosité de surface sur les propriétés de mouillabilité. La possibilité, depuis quelques années, d'élaborer des surfaces texturées et chimiquement homogène de façon contrôlée, permet de vérifier la véracité des différents modèles proposés à partir de surfaces modèles. Dans ce cadre, de nombreux travaux visent à élaborer des plots de géométrie variée par des procédés de lithographie. L'objectif de ces travaux consiste à déterminer les conditions nécessaires pour se trouver respectivement dans le modèle de Wenzel ou de Cassie-Baxter. De plus, si les deux modèles sont vérifiés, les conditions de texturation régissent également la transition du modèle de Cassie-Baxter vers le modèle de Wenzel.

Choix du modèle

Lorsqu'on pose une goutte d'eau sur une surface rugueuse, dans quel état se trouve-t-on, Wenzel ou Cassie-Baxter ? Le choix de l'un ou de l'autre des modèles pour une surface rugueuse va reposer essentiellement sur la variation de l'angle de contact et l'analyse de l'hystérèse de mouillage. Cette valeur prend en compte la dynamique du liquide. En effet, l'hystérésis de l'angle de contact $\Delta\theta = \theta_r - \theta_a$ résulte d'une force F , selon l'équation 1-25, capable de s'opposer au déplacement de la goutte [QUE 2003a]. Elle va dépendre de l'ancrage (adhésion) de la goutte sur la surface étudiée ou au contraire de l'habilité de la goutte à déperler (anti-adhésion).

$$F \approx \gamma_s R_0 \frac{\sin^2 \theta}{(2 + \cos \theta)^{1/3} (2 - \cos \theta)^{2/3}} \quad (1-25)$$

Cette dynamique peut être schématisée selon la Figure 1-46. Cette technique de mesure de l'hystérèse de mouillage requiert l'acquisition d'un plateau inclinable. Après le dépôt d'une goutte sur la surface, cette dernière est inclinée par l'intermédiaire du plateau jusqu'au déplacement de la goutte. Les angles à l'avancée et de reculée sont mesurés juste avant détachement de la goutte.

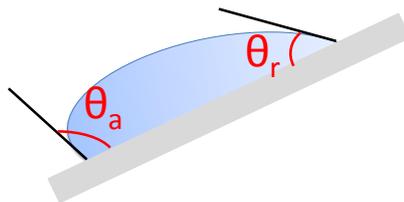


Figure 1-46 : Mesure de l'hystérèse de mouillage par la technique du plateau incliné [CAL 2005]

Les gouttes de l'état de Wenzel sont « incrustées » dans la texture. Cet état est qualifié de « collant » car les gouttes d'eau, dans cet état, adhèrent au substrat et ont du mal à déperler. L'hystérèse de mouillage est alors très élevée, environ 50 -100°.

Au contraire, dans l'état de Cassie-Baxter l'hystérèse de mouillage est faible, de l'ordre de 5-20°, les gouttes ne se déforment que très peu, elles n'adhèrent pas à la surface [CAL 2005]. Dans cet état, les gouttes reposent sur les aspérités et touchent très peu le solide. Cet état sera qualifié de « glissant » par opposition à l'état de Wenzel.

L'état dans lequel se trouve le système peut également être déduit en écrivant le bilan d'énergie relatif aux différents modèles. Ce bilan permet de mettre en évidence l'importance du facteur de rugosité R_W et de la fraction surfacique ϕ_S sur l'état dans lequel se trouve la goutte.

$$\Delta E = E_{CB} - E_W \quad (1-26)$$

$$\Delta E = \{\phi_S \gamma_{SL} + (1 - \phi_S) \gamma + (R_W - \phi_S) \gamma_S\} - \{R_W \gamma_{SL}\} \quad (1-27)$$

$$\Delta E = \gamma(\cos \theta_W - \cos \theta_{CB}) \quad (1-28)$$

θ_W et θ_{CB} sont respectivement les angles pour l'état de Wenzel et de Cassie-Baxter, donné par les équations 1-18 et 1-23.

Si on considère les différences d'énergie définies par les équations 1-26, 1-27 et 1-28, si $\cos \theta_W > \cos \theta_{CB}$, l'état de Wenzel est le plus favorable énergétiquement, en revanche si $\cos \theta_W < \cos \theta_{CB}$ alors l'état de Cassie-Baxter est le plus favorable [BIC2002][QUE2003].

Les courbes représentatives des états de Wenzel et de Cassie-Baxter pour une surface hydrophobe se coupent pour $\cos \theta = (-1 + \phi_S) / (R_W - \phi_S)$, ce qui vaut environ $-1/R_W$ pour ϕ_S petit. Ces droites sont illustrées Figure 1-47. Le seuil critique θ_c est fonction de deux paramètres géométriques indépendants, la rugosité de surface R_W et la fraction solide ϕ_S [BIC2000][CAL2007][ISH2004].

La transition du système d'un régime de Wenzel vers un régime de Cassie-Baxter est alors dépendante de la géométrie de surface. Pour une surface hydrophobe, si la rugosité est importante (R_W grand et ϕ_S petite), l'état de Cassie-Baxter semble être le plus favorable énergétiquement. Au contraire, si la rugosité de surface est faible, l'état de Wenzel est moins coûteux en énergie et par conséquent, est plus favorable.

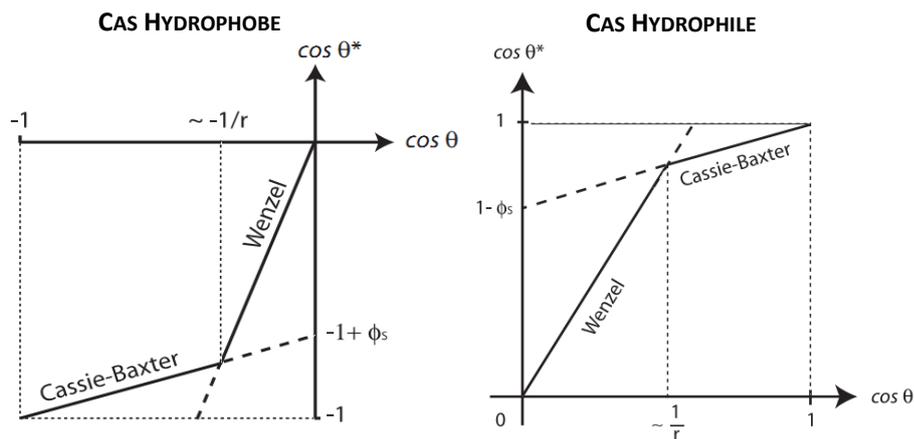


Figure 1-47 : Angle de contact apparent θ^* en fonction de l'angle de contact θ sur surface lisse hydrophobe et hydrophile, pour les différents modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter.

De la même manière, on peut représenter les parties stables des états de Wenzel et de Cassie-Baxter pour une surface hydrophile. La variation d'énergie s'écrit alors :

$$\Delta E = \gamma(\cos \theta_{CB} - \cos \theta_W) \quad (1-29)$$

On remarquera que ces graphes sont symétriques l'un à l'autre par rapport à l'origine.

Toutefois, l'état d'une goutte ne dépend pas seulement de la géométrie de la surface mais également de la manière dont la goutte est déposée à la surface. Il est possible d'observer une goutte en état Cassie-Baxter et de la faire transiter vers son état le plus stable Wenzel [ISH 2004]. Cet état est alors qualifié de métastable et est représenté Figure 1-48. La transition vers l'état de Wenzel a été étudiée de différentes manières : en modifiant le mode dépôt de la goutte, en appliquant une pression sur la goutte ou en la laissant s'évaporer [LAF2003][BAR2006][MCH2005] [CAL2007]. L'étude de la transition par évaporation caractérise un état fakir par une forme de goutte constante malgré la diminution de volume. En revanche, un état Wenzel ou empalé correspond à une modification de la forme de la goutte avec une ligne de contact liquide/solide constante au cours du temps.

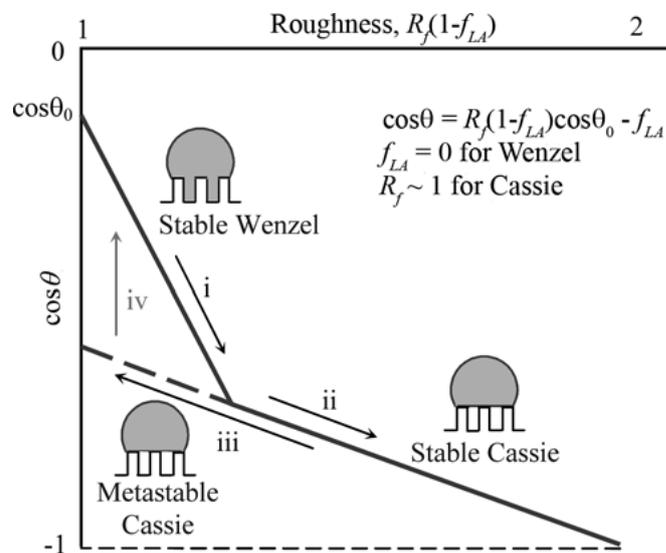


Figure 1-48 : Hystérésis de mouillage pour une surface superhydrophobe. L'angle de contact est exprimé en fonction de la rugosité. La transition (i) - (ii) correspond à l'égalité des énergies libres des Etats de Wenzel et de Cassie-Baxter, la transition (iv) correspond à une dissipation d'énergie importante, et est par conséquent irréversible. La transition (iii) correspond à l'état métastable de Cassie-Baxter et peut se transformer brusquement en état de Wenzel [NOS 2008]

Cet état métastable de Cassie-Baxter est couramment rencontré pour une rugosité simple en opposition à une rugosité multi-échelle [LI2007] ou d'un point de vue théorique cet état est inexistant [KIJ2002]. Cette stabilité peut provenir de la combinaison des micro- et sub-micro-rugosités présentes dans une topographie multi-échelles [NOS2007]. D'un point de vue thermodynamique, la barrière énergétique à vaincre pour rendre un système instable, croît avec le degré d'échelle [YAM2008]. Une rugosité multi-échelle est donc préférable énergétiquement à une rugosité simple pour ce qui est de la réalisation d'un état fakir robuste [ZOR 2008][ZHO 2009].

Influence des grandeurs Morphologiques

Nous venons de mettre en évidence l'importance des données morphologiques caractérisées par le facteur de rugosité R_W et la fraction de surface ϕ_S sur l'état dans lequel se trouve la goutte. Dans le cas de surfaces modèles

créées par lithographie ces paramètres peuvent être associés aux données morphologiques telles que la hauteur des plots, le diamètre de ces derniers ainsi que l'espacement entre un plot et ses voisins.

En effet, les travaux de [KIJ2002] montrent par exemple qu'il est possible d'obtenir des angles de contact identiques pour des topographies de surfaces présentant le même facteur de forme, toutefois à des échelles différentes. De même, des topographies différentes mais induisant des valeurs de rugosités identiques provoquent des angles de contacts différents. Ceci montrant l'importance de la géométrie de surface.

Pour une hauteur équivalente de motifs, [BHU2007] ont étudié l'influence de l'espacement des plots créé sur silicium. Plus l'espacement est important, plus le modèle de Cassie-Baxter est défavorable, et l'on observe une transition de ce modèle vers un modèle de Wenzel. Pour des surfaces présentant des espacements et des diamètres de plots équivalents, l'augmentation de la hauteur favorise énergétiquement le modèle de Cassie-Baxter [LI2007]. Enfin, le diamètre des plots, directement lié à la fraction de solide ϕ_s , révèle une augmentation du caractère hydrophobe par diminution de cette fraction. Toutefois, une fraction trop petite peut également induire une transition Cassie-Baxter-Wenzel [CAL2005].

Outre le modèle dans lequel la goutte se trouve lors de son dépôt sur une surface à morphologie contrôlée, la forme de cette dernière est également contrôlée par la topographie de surface. En effet de nombreuses études présentent l'influence d'une texturation en bandes de la surface. Cette dernière introduit une anisotropie du mouillage [NIR2010][XIA2012].

1.3.3.3. Surfaces Réelles

Nous avons montré précédemment que les surfaces réelles super-hydrophobes, telles que les végétaux, les plumes de canard ... présentent des surfaces à topographies multi-échelles. Nous avons également montré que les topographies engendrées par laser femtoseconde sont de la même manière multi-échelles.

Lorsque deux échelles de topographies s'imbriquent, les deux modèles présentés précédemment révèlent quatre nouveaux modèles dont deux mixtes. Ces configurations confèrent des propriétés super-hydrophobes à de nombreux végétaux. [NOS2012] propose ces nouveaux modèles, Figure 1-49 et associe l'effet Lotus à un état Cassie-Baxter pour les deux échelles de rugosités. En revanche, un état Cassie-Baxter pour la rugosité sub-micronique et un état Wenzel pour la rugosité micronique est associé à la surface des pétales de rose.

Pour expliquer l'accroissement de l'hydrophobie pour des surfaces multi-échelles, Quere et *al.* propose un état de Wenzel pour la rugosité sub-micronique, favorisée par les forces de Van der Waals, et un état de Cassie-Baxter pour la rugosité micronique. Cet état mixte est également envisagé par d'autres auteurs [JEO2009][NOS2012].

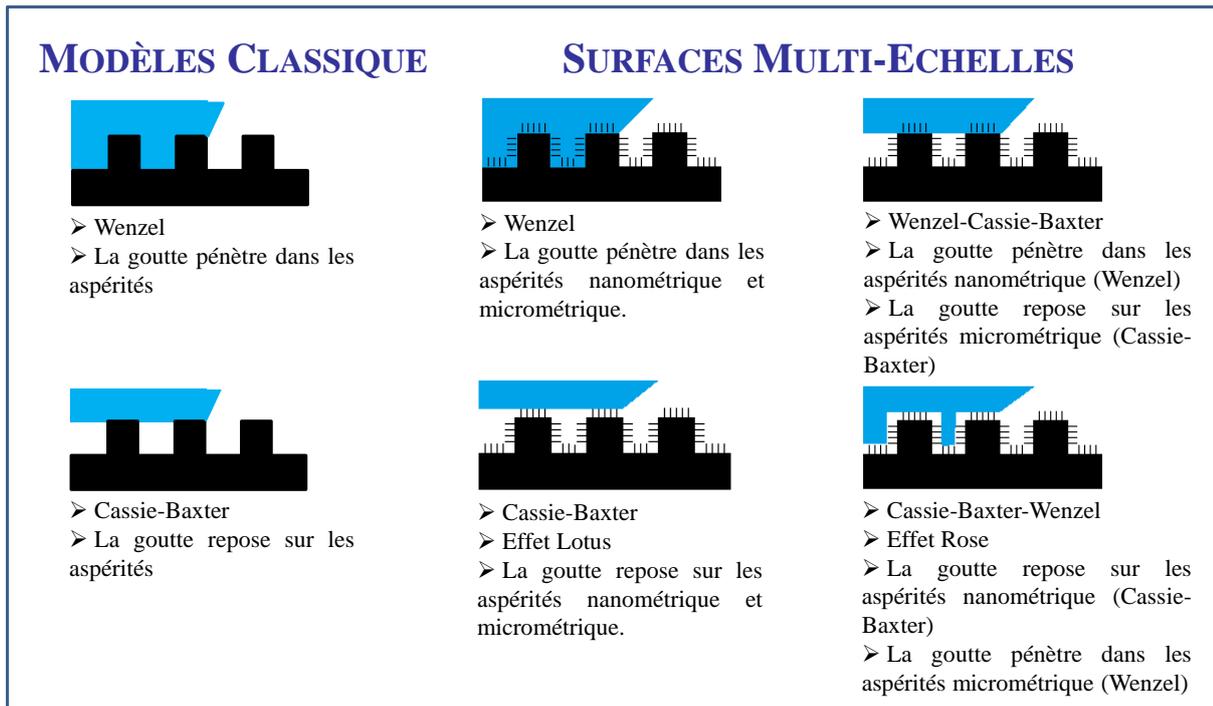


Figure 1-49 : Schéma des différentes configurations dans lesquelles une goutte en contact avec une surface texturée peut se trouver.

Un modèle mixte est également proposé par une approche numérique [KUB2011a]. Ce modèle est proposé à partir des paramètres de rugosité 2D caractérisant la topographie de surface. Parmi les différents paramètres de rugosité 2D, des études ont montré l'influence de certains d'entre eux sur l'angle de mouillage [GIL2010][GIL2011][KUB2011b][KUB2009][OUR2012]. Les paramètres de rugosité prennent en compte alors l'aspect multi-échelle des topographies contrairement aux paramètres morphologiques.

1.4. Synthèse

Dans le présent chapitre, les concepts de base ayant motivé ce travail de thèse sont expliqués. Ils s'articulent en trois parties : l'application industrielle en galvanoplastie et électroformage et la mise en évidence de l'étape à remplacer, la technique de substitution choisie et ses propriétés, enfin, l'évaluation du potentiel d'adhérence métal/polymère par modification de la surface polymère. Ces différentes parties sont présentés Figure 1-50.

Le contrôle de l'adhérence entre une couche métallique et un polymère trouve diverses applications industrielles. D'une part, la galvanoplastie ou l'adhérence recherchée doit être maximale, et d'autres part, l'électroformage, ou l'adhérence doit être minimale. Toutefois, le métal doit dans ce cas précis épouser le plus fidèlement possible la topographie de surface. Ces deux applications passent par une gamme de mises en œuvre en trois parties. La première consiste à préparer la surface. Elle est essentielle, elle conditionne l'adhérence future entre le métal et le polymère par la modification chimique et topographique de la surface. Cette étape correspond à l'enjeu de cette étude, à savoir trouver une technologie « green tech » permettant de modifier la surface de tout type de polymère et ce de façon sélective. La seconde étape consiste à déposer un primaire d'accroche. Ce dernier est déposé par DCP. Enfin la troisième étape consiste à déposer le film métallique. Ce dernier est épaissi par dépôt électrolytique.

Le choix du traitement appliqué pour la préparation de la surface s'est porté sur le laser femtoseconde pour diverses raisons. Premièrement, ce traitement permet de contrôler la topographie engendrée, et ce à différentes échelles. Ce traitement est qualifié de local à l'échelle du diamètre du faisceau laser lui-même. Deuxièmement, sous certaines conditions, la chimie de surface peut être modifiée. L'ensemble de ces changements, topographique, chimique et local sont contrôlés par les paramètres laser tels que le diamètre du faisceau, sa densité de puissance, le nombre d'impulsions et les déplacements verticale et horizontale de ce dernier.

Enfin, nous avons présenté le lien existant entre les propriétés de mouillabilité et le potentiel d'un revêtement à adhérer sur un substrat. Ce lien passe par le développement de trois facteurs, la topographie, la chimie et le mouillage de la surface. Ces facteurs font parties intégrantes des principales théories de l'adhésion développées dans la littérature. Nous avons montré que l'application d'un traitement laser femtoseconde sur un substrat influe directement sur ces différents facteurs. De plus, les propriétés de mouillabilité sont dépendantes de la chimie et de la topographie de surface. En effet, nous avons montré par la loi de Young, que selon la chimie de surface, l'angle de mouillage est différent. L'impact de la topographie est développé par les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter qui reposent sur des théories opposées dont la première suppose que la goutte épouse la surface alors que la seconde considère une goutte déposée sur un état composite comprenant le solide et de l'air. La transition entre ces deux modèles va dépendre de la morphologie de surfaces et notamment des facteurs de formes limites dépendant de la hauteur, du diamètre et de l'espacement des aspérités de surfaces. Cette transition est facilement observable pour des surfaces modèles, caractérisées de simple échelle, toutefois elle s'avère impossible d'après les auteurs pour un système multi-échelles. Ces surfaces sont alors difficilement identifiables par les grandeurs morphologiques. En revanche les paramètres de rugosité 2D s'avèrent appropriés et présentent des relations directes avec l'angle de mouillage. Certains auteurs proposent toutefois un modèle mixte Wenzel-Cassie, expliqué par les différentes configurations possibles lors du dépôt d'une goutte sur une surface multi-échelles.

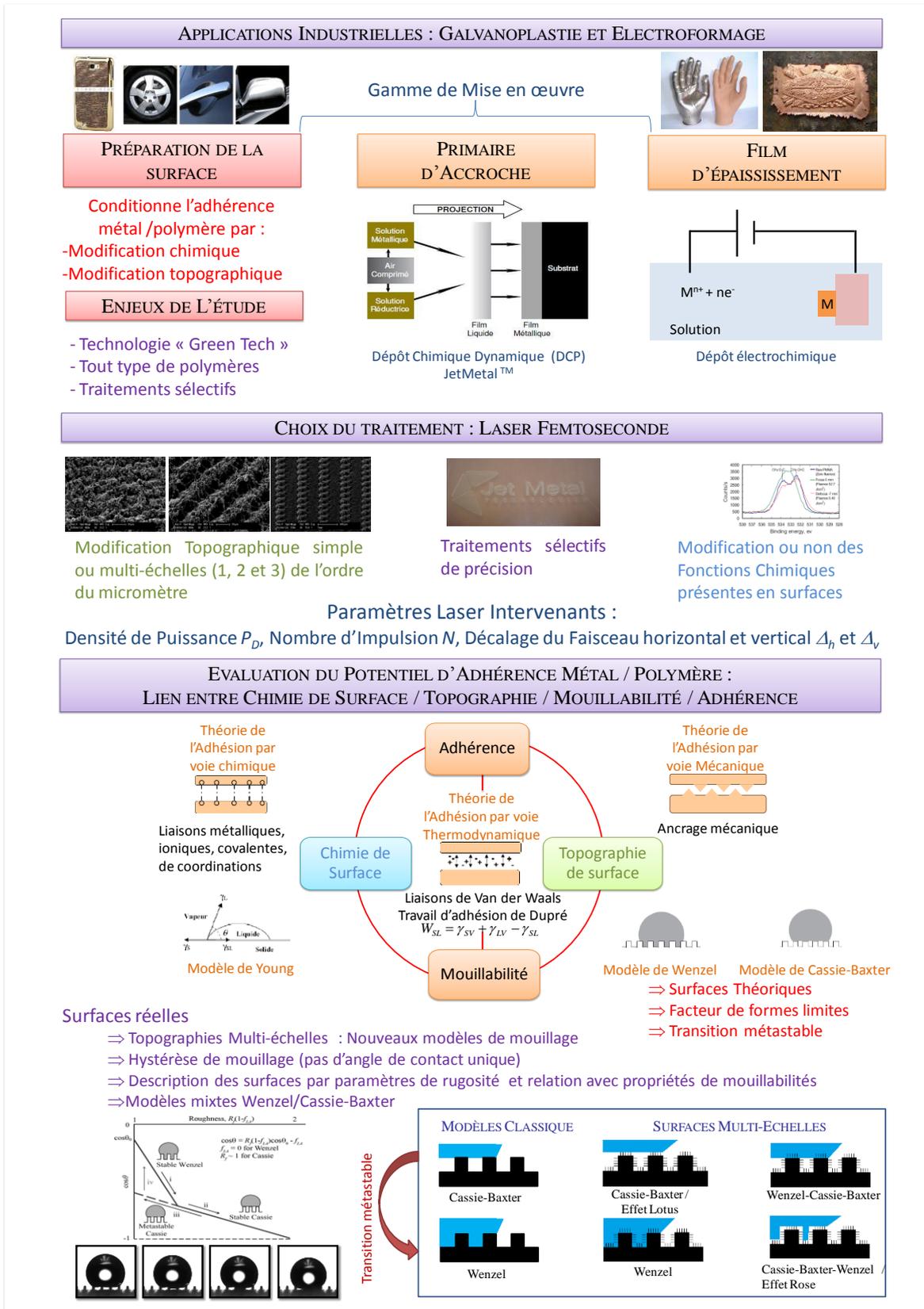


Figure 1-50 : Graphique représentant les concepts de base à l'origine de ce travail de thèse.

Chapitre 2

Techniques Expérimentales

Le potentiel d'utilisation d'un Laser Femtoseconde comme technique de modification de surface à des fins d'adhérence ou d'anti-adhérence vis-à-vis d'une couche métallique s'articule autour de quatre parties définies par différentes couleurs sur la Figure 2-1 .

La première partie (en bleu) consiste à déterminer le type de matériaux utilisés et les différentes étapes d'élaborations de surfaces se divisant en deux étapes, la modification de surface par un traitement laser et le dépôt d'une couche métallique ou polymérique sur cette surface. Dans la deuxième partie (en orange), nous avons voulu caractériser les modifications topographiques et chimiques apportées aux surfaces texturées, afin d'évaluer l'influence des paramètres lasers sur ces modifications. Dans une troisième partie (en rouge) l'influence respective des modifications topographiques et chimiques sur les propriétés d'adhérence et de mouillabilité sont évaluées. Ceci constitue deux parties du protocole d'évaluation suivie. Enfin, dans une dernière partie (en vert) nous verrons l'approche statistique employée dans cette étude afin d'étudier les aspects de reproductibilités du protocole.

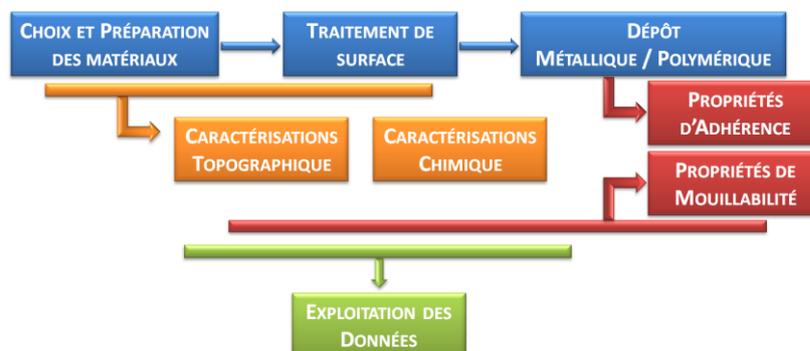


Figure 2-1 : Protocole d'évaluation d'un traitement de surface à des fins d'adhérence ou d'anti-adhérence.

2.1. Elaboration des surfaces	69
2.1.1. Choix des matériaux	69
2.1.2. Traitement de surface par Laser Femtoseconde	73
2.1.3. Dépôts de couche métallique	78
2.1.4. Dépôt de couche polymérique	82
2.2. Caractérisation des surfaces	84
2.2.1. Caractérisation topographique	84
2.2.2. Caractérisation chimique	92
2.2.3. Caractérisation microstructurale	96
2.3. Fonctionnalité de Surfaces	99
2.3.1. Mouillabilité	99
2.3.2. Adhérence	101
2.4 Analyse de donnée –Data Mining	104
2.4.1 ACP	104
2.4.2 Régression linéaire	114
2.4.3. Analyse statistique appliquée à la métrologie	115
2.5. Synthèse	118

2.1. Élaboration des surfaces

2.1.1. *Choix des matériaux*

Dans le cadre de l'étude, trois types de matériaux ont été sélectionnés afin de répondre pour chacun à des objectifs différents. Dans un premiers temps, le choix s'est porté sur un polymère thermoplastique, le polypropylène (PP), qui s'avère être apprécié par l'industrie, mais qui présente des difficultés à la métallisation. Comme on peut le voir sur la Figure 2-4, cette métallisation est élaborée en plusieurs étapes [DAL]. Sur la base d'un primaire d'accroche de 1-2 μm , une étape de dépôt de cuivre de 10-40 μm en contact avec le polymère est suivie d'étapes de nickelage puis de chromage [DAL].

L'adhérence de ce revêtement crée des tensions interfaciales. L'étude de l'adhérence et donc de la préparation de surface du polypropylène (en vue de renforcer cette adhérence) peut être limitée à la couche de cuivre seule (épaisseur la plus importante). Le cuivre est utilisé en sous-couche à cause de ses propriétés de ductibilité (très flexible). Sous l'action de contraintes mécaniques, le cuivre suit la déformation du polypropylène.

D'autre part, en vue d'élaborer des pièces électroformées, on a utilisé deux matériaux à déposer sur le polypropylène texturé par laser femtoseconde : le PDMS et le cuivre. La motivation de ce choix vient du fait que le moulage sur le cuivre était déjà disponible, quant à celui du PDMS, ce dernier est facilement mis en œuvre et présente de nombreuses études dans la littérature [SIN2007][LEE2006][CAL2007], notamment sur ces propriétés de mouillage.

2.1.1.1. Le Polypropylène PP

Au niveau industriel, les polymères thermoplastiques représentent environ 80% de la consommation total des matériaux plastiques. Plus spécifiquement la métallisation des polymères est courante dans de nombreux domaines d'applications industrielles comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, et dont la répartition est présentée Figure 2-2. Nous constatons ainsi, une utilisation importante de polymères métallisés dans le domaine automobile qui représente 53% du marché, pour tous types de polymères métallisé. Le domaine des sanitaires et de la cosmétique, viennent directement après.

La répartition du type de polymère utilisé est également présentée Figure 2-3. Nous constatons que le polymère thermoplastique le plus utilisé actuellement en métallisation est l'ABS (Acrylonitrile Butadiène Styène) [DAL]. Des tests préliminaires sur ABS ont présenté des difficultés quant à l'utilisation du laser femtoseconde comme technique de modification de surface. En effet, la focalisation du laser sur la surface s'avère difficile. Il n'a pas été possible par la suite de réaliser des tests comparatifs.

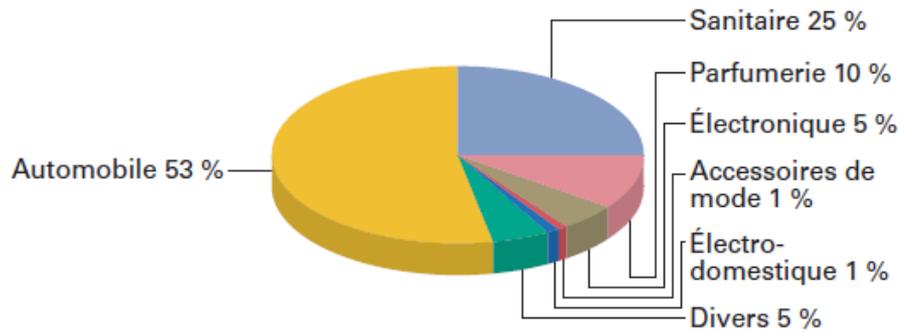


Figure 2-2 : Répartition par type d'industrie de la métallisation de polymère [DAL].

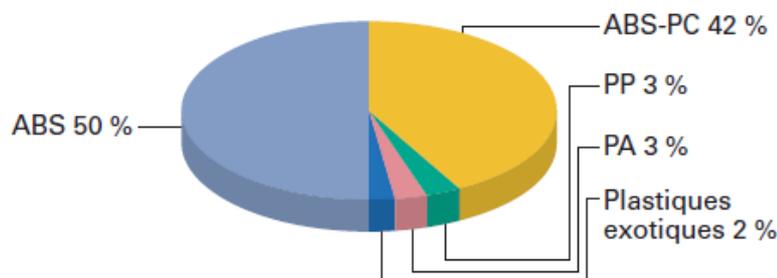


Figure 2-3 : Répartition par type de polymère utilisé [DAL].

Nous constatons également que le pourcentage de la métallisation de plastiques de type polypropylène (saturé) est faible pour plusieurs raisons [DUV]:

- La modification de la surface du polypropylène est difficile et se fait essentiellement par sablage, flammage et greffage.
- L'adhérence entre le PP et la couche métallique peut présenter une force trois fois plus élevée que pour l'ABS à température ambiante, toutefois à une température supérieure à 65°, cette force d'adhérence diminue fortement et ne permet pas une déformation de la matière pour des aspects design.
- Le polypropylène est essentiellement utilisé dans les produits d'emballage.
- L'utilisation du polypropylène métallisé est récente et par conséquent entraîne une industrialisation moins importante.

Pourtant, le prix d'un polypropylène est beaucoup plus faible qu'un ABS (1.5 fois par le fournisseur goodfellow) et à ce titre mérite d'être étudié pour métallisation.

Le polypropylène (PP) [DUV], de formule chimique $(-CH_2-CH(CH_3)-)_n$, est un polymère thermoplastique semi-cristallin de grande consommation utilisé principalement, comme nous l'avons déjà dit, dans le domaine de l'emballage mais également dans celui de la construction automobile et du textile. Ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques lui confèrent de nombreux avantages, présentés dans le Tableau 2-1. Toutefois, ces propriétés sont également à l'origine d'un inconvénient majeur pour l'industrialisation et l'esthétisme des pièces en PP, car la couche métallique adhère difficilement au polypropylène.

La sélection du polypropylène comme matériau test est stratégique, d'une part car ce matériau présente de nombreux avantages tels le coût et l'inertie chimique, d'autre part, ce matériau est en plein essor d'un point de vue industriel. Ainsi, le développement d'une nouvelle technique de modification de surface applicable à des matériaux recherchés mais présentant des difficultés à la métallisation s'avère perspicace.

Avantages	Inconvénients
Coût faible, indéchirable, très résistant à la fatigue et à la flexion, très peu dense, inodore, non toxique, stérilisable, recyclable, chimiquement inerte, très bon isolant électrique	Fragile à basse température, sensible aux UV, moins résistant à l'oxydation que le polyéthylène (PE) et difficile à coller

Tableau 2-1 : *Avantages et Inconvénients du polypropylène PP*

Le PP utilisé dans cette étude est commercialisé par la société APR (Application Plastiques du Rhône). La fiche technique fournie par la société est mise en annexe. Il a été caractérisé préalablement par calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) ainsi que par Diffraction des Rayons X (DRX). Le polypropylène utilisé est pur (sans ajout de PE) et présente un taux de cristallinité de l'ordre de 55% (mesuré sur 10 échantillons) lui conférant les propriétés d'un polypropylène isotactique. Le refroidissement du PP après traitement laser est considéré comme étant homogène puisque la température de la salle est contrôlé par l'air-conditionné.

2.1.1.2. Le Cuivre (galvanoplastie)

La métallisation par voie électrochimique se fait en plusieurs étapes, Figure 2-4. La pièce en polypropylène n'étant pas conductrice, il est nécessaire d'élaborer un primaire conducteur dont l'épaisseur soit suffisante pour conduire le courant (1-2 μm). Ce primaire est élaboré par une technique electroless (bain de pré-cuivre ou de pré-nickel) ou par un procédé de dépôt chimique dynamique (DCP) qui sera présentée dans le paragraphe 2.1.3.

Cette couche conductrice permet d'élaborer un épaissement électrochimique de cuivre d'environ 30 μm d'épaisseur. Comme nous l'avons dit précédemment, cette couche, très ductile et épaisse en comparaison aux autres étapes, permet de diminuer les contraintes à l'interface contrairement à un matériau dur.

En fonction des applications industrielles, ce dépôt de cuivre peut être recouvert par différentes couches métalliques notamment pour lutter contre l'usure et la corrosion (Ni) et conférer des propriétés optiques (décoratives) (Cr). Ces différents dépôts sont présentés Figure 2-4. Le tableau indique quelques exemples de secteurs industriels.

Comme nous l'avons dit précédemment la couche de cuivre est suffisante pour rendre compte de l'adhérence de l'ensemble du revêtement sur un polymère. En peel-test, la mesure est comprise entre 0.2 N/mm² à 0.8 N/mm². Au-delà de 0.9 N/mm², le matériau se délamine. En pull-test, la norme demande une valeur supérieure à 2 N/mm².

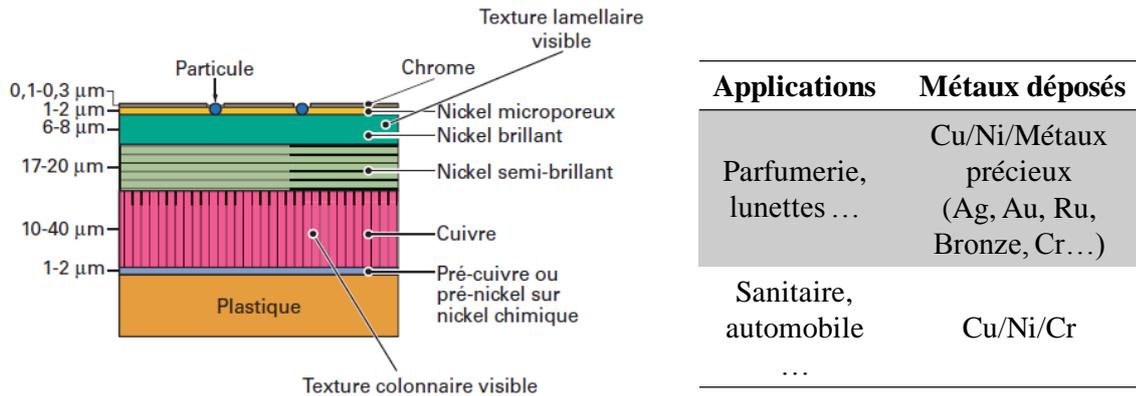


Figure 2-4 : Schéma en section des dépôts métalliques. Constitution des dépôts en fonction des applications [DAL].

2.1.1.3. Le Polydiméthylsiloxane PDMS

Le PDMS est un polymère couramment cité dans la littérature d'une part pour effectuer des répliques de surfaces texturées et d'autre part pour les études de mouillabilité de surfaces. Il s'agit d'un matériau élastomère de type silicone utilisé dans de nombreuses applications comme la fabrication de moules de cuisson ou en cosmétologie. De plus, une fois réticulé, il a un caractère plutôt hydrophobe (angle de contact $\theta \sim 105^\circ$), ce qui présente un avantage considérable pour étudier l'influence de la topographie sur les propriétés de mouillabilité. En effet, une surface hydrophobe permet de créer un état de Cassie-Baxter par texturation de cette dernière. Contrairement à une surface hydrophile, la distinction entre un état Wenzel et Cassie-Baxter est plus facilement identifiable.

2.1.1.4. Préparation des échantillons

Afin de caractériser les échantillons dans leur état brut, ils n'ont subi aucun polissage ou nettoyage. Seul un flux d'air comprimé a été balayé à la surface des échantillons afin d'éviter le dépôt de poussière à la surface.

Nous avons vu précédemment dans le chapitre 1, l'influence de nanoparticules sur l'interaction laser-matière [MAG2009]. Afin de constater ces effets, des nanoparticules d'argent ont été déposées à la surface du polypropylène par la technologie DCP, JetMetal TM (Dynamics Chemical Plating process) [Stremsoerfer] que nous développerons au paragraphe 2.1.3.

Trois types d'échantillons texturés directement par laser femtoseconde sont donc utilisés dans cette étude, le PP brut, et du PP recouvert de colloïde d'argent dont la quantité est définie par le nombre de passages que l'on définira dans le paragraphe 2.1.3. Ces nombres de passages sont respectivement 2 et 4 et les échantillons sont nommés PPAg2 et PPAg4.

Deux types d'échantillons texturés par moulage sont également utilisés dans cette étude, des échantillons en PDMS et en argent (dépôt d'argent par DCP puis épaisseur au cuivre par bain électrolytique).

2.1.2. Traitement de surface par Laser Femtoseconde

La source laser femtoseconde utilisée lors des expériences est un laser Ti : saphir développé par la société Thalès. Il est basé sur le principe d'amplification d'impulsions ultrabrèves par étirement/compression d'impulsions comme illustré à la Figure 1-11 (chapitre1) [AUD]. Les impulsions délivrées sont de l'ordre de la centaine de femtoseconde (~ 130 fs) avec une fréquence de répétition de 5 kHz. La longueur d'onde de la lumière émise est centrée autour de 800 nm. Le faisceau laser a été utilisé en incidence normale par rapport à la surface de l'échantillon et sous sa forme top-hat (chapitre 1). Le plan d'usinage choisi a été le plan image d'une lentille de distance focale de 8.8 cm. Tous les essais ont été réalisés sous atmosphère ambiante.

Les différentes caractéristiques du faisceau laser employé sont résumées dans le Tableau 2-2.

Longueur d'onde λ	~ 800 nm
Durée d'impulsion τ_p	~ 130 fs
Fréquence f	5 kHz
Faisceau	Top-hat
Plan d'usinage	Plan image

Tableau 2-2 : Résumé des caractéristiques lasers utilisés

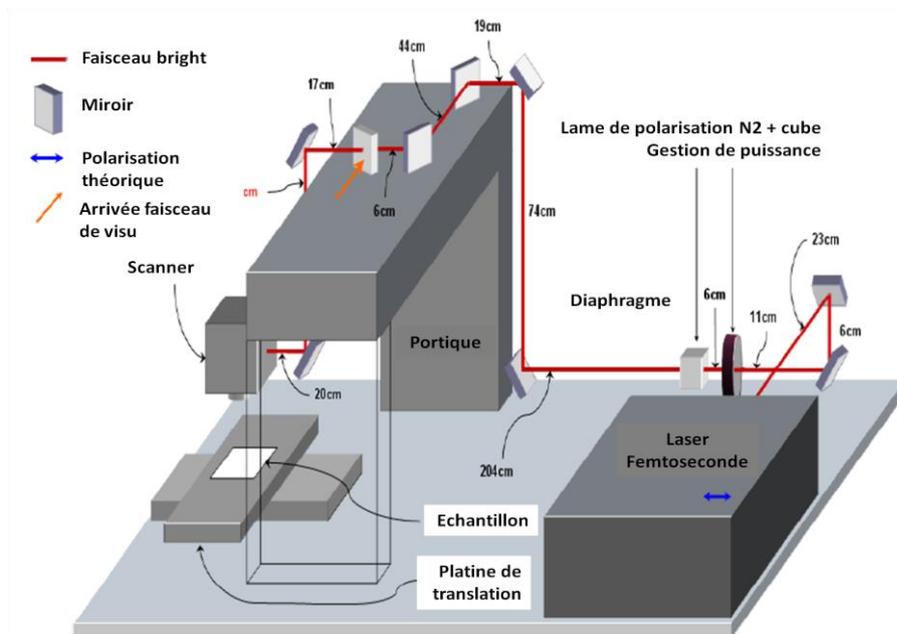


Figure 2-5 : Schéma du dispositif laser.

Le dispositif laser utilisé est présenté sur la Figure 2-5. Le faisceau émis par le laser est acheminé jusqu'à la surface de l'échantillon cible au travers d'un chemin optique contrôlé par divers composants optiques dont la liste est la suivante :

- Miroirs
- lame de polarisation demi-onde (permet de contrôler la puissance)
- Un cube polariseur (permet également de contrôler la puissance)
- Un diaphragme (permet de contrôler le diamètre du faisceau)

- Une lame dichroïque (afin de visualiser le faisceau sur l'échantillon avec un faisceau émettant dans le visible)
- Une lame de polarisation demi-onde (afin de contrôler la polarisation du laser sur l'échantillon)
- Un Scanner (avec 2 miroirs, il permet de déplacer le faisceau sur l'échantillon)
- Des iris (ils servent à l'alignement du faisceau sur le trajet)

La complexité et le nombre de composants présents sur le trajet optique sont à l'origine de la qualité et de la forme du faisceau laser obtenue.

2.1.2.1. Irradiation ponctuelle

Avant de réaliser les essais de texturation de surface, la méthodologie consiste à déterminer les paramètres laser pertinents en étudiant la réponse du matériau aux irradiations laser femtoseconde en faisceau fixe. Cela se matérialise par la réalisation d'une matrice d'impacts donnant l'évolution de la réponse du matériau en fonction du nombre d'impulsions N d'une part et de la puissance moyenne du faisceau P d'autre part, défini dans la chapitre 1.2. La matrice d'impacts est illustrée sur la Figure 2-6. Deux impacts adjacents sont séparés de 100 μm environ. La procédure est reproduite sur les échantillons recouverts de nanoparticules d'argent.

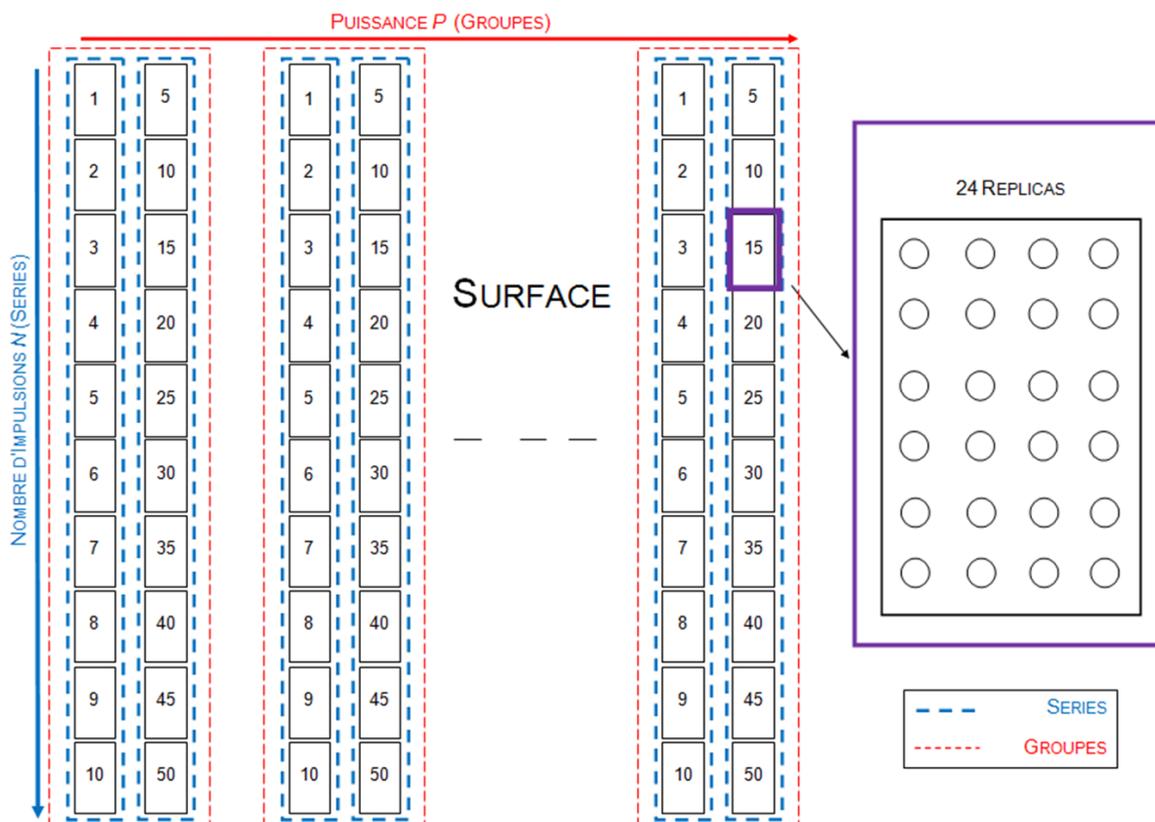


Figure 2-6 : Représentation schématique de la matrice d'impacts laser comme une fonction de la surface, du nombre d'impulsions N et de la densité de puissance P_D .

Dans un premier temps, la puissance moyenne P est fixée, et le nombre d'impulsions N varie de 1 à 10 par pas de 1, pour la série 1, et de 5 à 50 par pas de 5 pour la série 2. Le premier groupe d'impact est réalisé, la puissance moyenne peut alors être augmentée pour former le deuxième groupe et reprendre le processus de variation du

nombre d'impulsions. Pour chaque échantillon défini par une puissance moyenne P et un nombre d'impulsions N , 24 répliques sont réalisés afin d'étudier la répétabilité du système de texturation. Ces étapes sont par la suite répétées sur plusieurs types de matériau. Les différents impacts sont répertoriés dans le Tableau 2-3.

Matériau	Puissance	Nombre d'impulsions	Répliques	Impacts totaux
PP	5 (60, 160, 260, 360, 460 mW)	20 (1 à 10 ; 5 à 50)	24	2400
PPAg2	4 (150, 200, 250, 280 mW)	20 (1 à 10 ; 5 à 50)	24	1920
PPAg4	4 (150, 200, 250, 280 mW)	20 (1 à 10 ; 5 à 50)	24	1920

Tableau 2-3 : Résumé des différents impacts laser réalisés

Sur chaque impact, on peut visualiser le type de modification de la matière engendré à la suite des irradiations laser femtoseconde. Ces modifications sont caractéristiques de l'interaction laser-matière. On peut alors les corréler aux paramètres laser qui ont permis leur apparition. Cette façon de procéder permet d'étudier individuellement l'influence de chaque paramètre (laser et matériau) en gardant les autres constants. Un exemple de surface modifiée par impact laser est présenté sur la Figure 2-7.

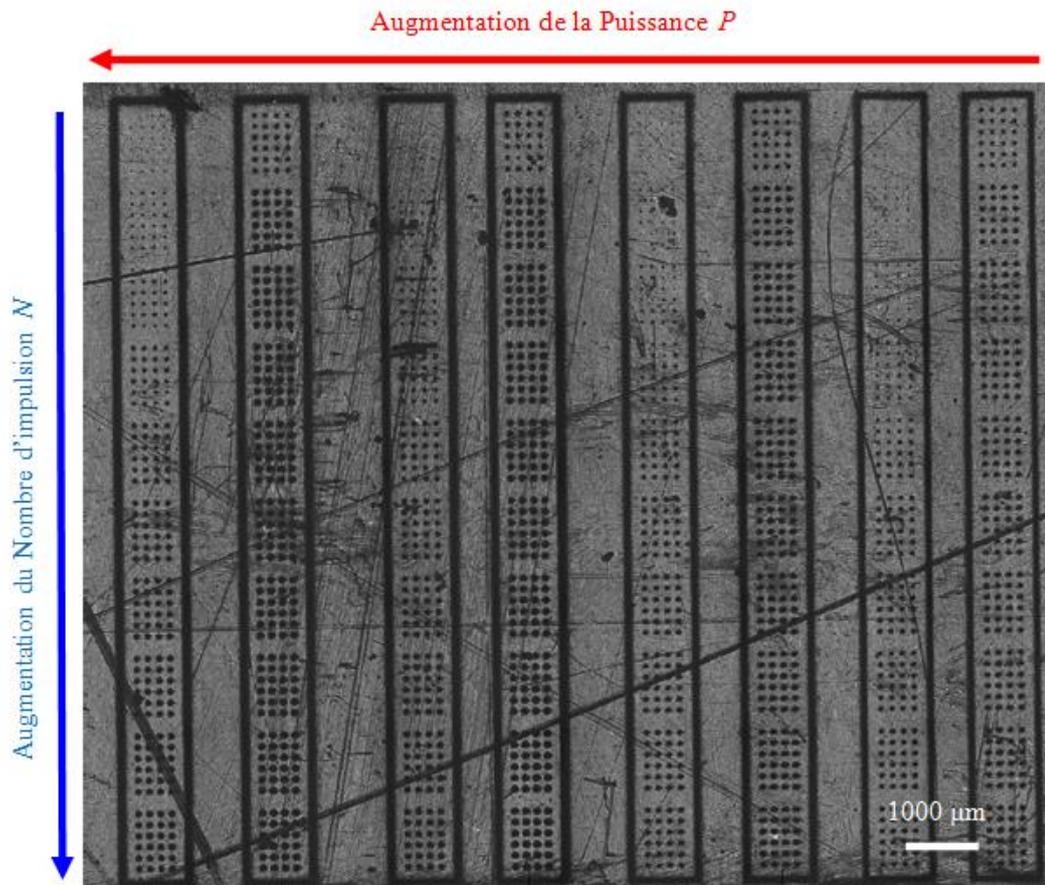


Figure 2-7 : Photographie d'une surface PPAg2 traitée laser prise au microscope optique.

2.1.2.2. Texturation de surface

Une fois les paramètres laser déterminés à l'aide de la matrice d'impacts, un balayage de la surface est réalisé. Le balayage de la surface est obtenu par déplacement du faisceau après un nombre d'impulsions N défini. Cette opération entraîne la texturation de la surface du polymère. Un exemple de surfaces texturées par laser est présenté sur la Figure 2-8. Les surfaces sont texturées sur une zone carrée de dimension variant de 1 cm² à 9 cm², selon le type d'analyse topographique et/ou chimique effectué par la suite.

Afin de générer des topographies et des chimies de surface différentes, il est possible de faire varier la distribution d'énergie reçue à la surface de l'échantillon et ainsi observer leurs impacts sur les propriétés de surface. Plusieurs possibilités sont utilisées :

La première consiste à modifier la puissance P envoyée à la surface du matériau. La densité d'énergie incidente E_i envoyée est alors plus importante, augmentant ainsi la fluence F et la densité de puissance P_D de travail.

La deuxième manière consiste à modifier le nombre d'impulsions N : cela se traduit par une densité d'énergie cumulée qui croît avec le nombre d'impulsions. Cette augmentation est susceptible d'induire une différence de texturation.

La troisième consiste à faire varier le décalage horizontal Δ_h et/ou vertical Δ_v du faisceau après un nombre défini d'impulsions N . Plus le décalage est petit, plus le recouvrement des zones impactées est important et ainsi l'énergie déposée est différente selon les points d'impacts. Le déplacement du laser contrôlé par le scanner à la surface du matériau est schématisé sur la Figure 2-9. Pour s'assurer un paramètre fixe pour l'ensemble des échantillons, le pourcentage de surface modifiée reste constant lorsque les autres sont modifiés. Afin de s'assurer de cela, le déplacement faisceau est choisi en fonction du diamètre d'impact.

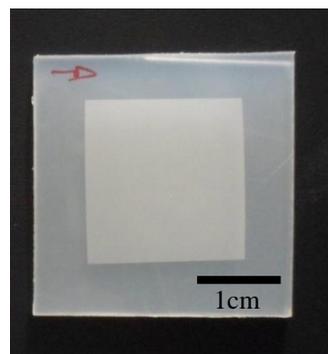


Figure 2-8: Photographie d'une surface de PP traitée laser, la zone opaque correspond à la zone irradiée

Chaque surface créée peut alors être désignée par la puissance P du faisceau laser, le nombre d'impulsions N , et le décalage horizontal Δ_h et verticale Δ_v du faisceau. Les différents décalages peuvent être caractérisés en termes de pourcentage de surface modifiée calculée selon l'équation 2-1. L'ensemble des surfaces réalisées est répertorié dans le Tableau 2-4.

$$\% \text{ de surface modifiée} = \pi R^2 * \text{le nombre de motif} * 100 / \text{surface texturée} \quad (2-1)$$

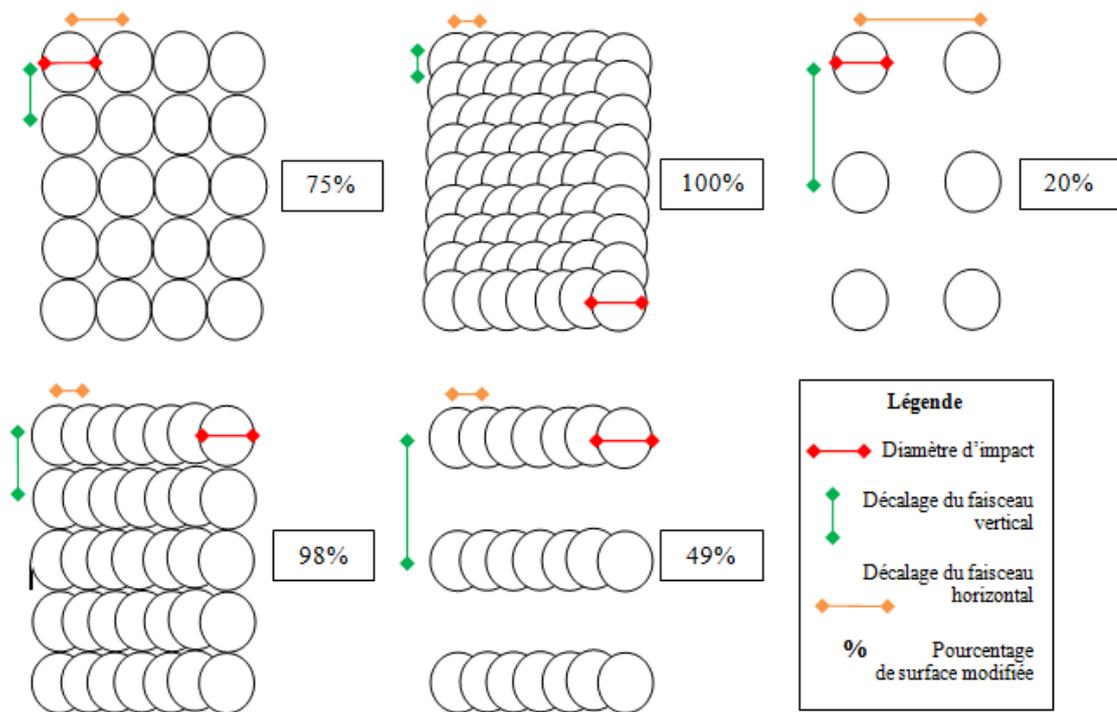


Figure 2-9 : Schéma du principe de déplacement du faisceau laser pour la texturation de surface.

Puissance P (mW)	Nombre d'impulsions N	Surface modifiée %	Réplicas	Nombre d'échantillons
9	10	5	1	45
2	5	5	1	10
3	10	4	2	24

Tableau 2-4: Résumé des différentes surfaces texturées réalisées

2.1.2.3. Programmation du laser

A l'exception de la puissance et du diamètre d'impact réglables directement au niveau du trajet optique sur le laser, l'ensemble des paramètres, nombre d'impulsions N , décalage faisceau horizontal et vertical, et les dimensions de la surface sont régis par un programme développé par Romain Jouglet et modifié par Gregory Egaud, ingénieurs au LHC.

Ce programme se base sur la lecture d'une image dans le format Bitmap en noir et blanc. Les nuances de gris correspondant à un nombre d'impulsions fixé allant de 0 à 255. Chaque pixel de l'image correspond quant à lui à un impact potentiel effectué par le laser.

Les images suivantes ont permis de réaliser d'une part les matrices d'impacts Figure 2-10(a) et d'autre part les surfaces texturées Figure 2-10 (b, c et d). Comme nous venons de le dire la Figure 2-10 (a) a permis de réaliser la matrice d'impact. Chaque rectangle d'une teinte de gris différents représente un nombre d'impulsions différent. Le décalage du faisceau est choisi égal à 200 μ m avec un diamètre inférieur à 60 μ m. La Figure 2-10 (b) a servi à la réalisation des différentes surfaces texturées. Le décalage faisceau plus ou moins important a permis un

recouvrement ou non des impacts. Enfin, les Figure 2-10 (c) et (d) ont servi à la réalisation des logos pour des tests de galvanoplastie et d'électroformage. Le décalage du faisceau est choisi de telle manière que les impacts se recouvrent de moitié afin d'assurer une adhérence maximale.

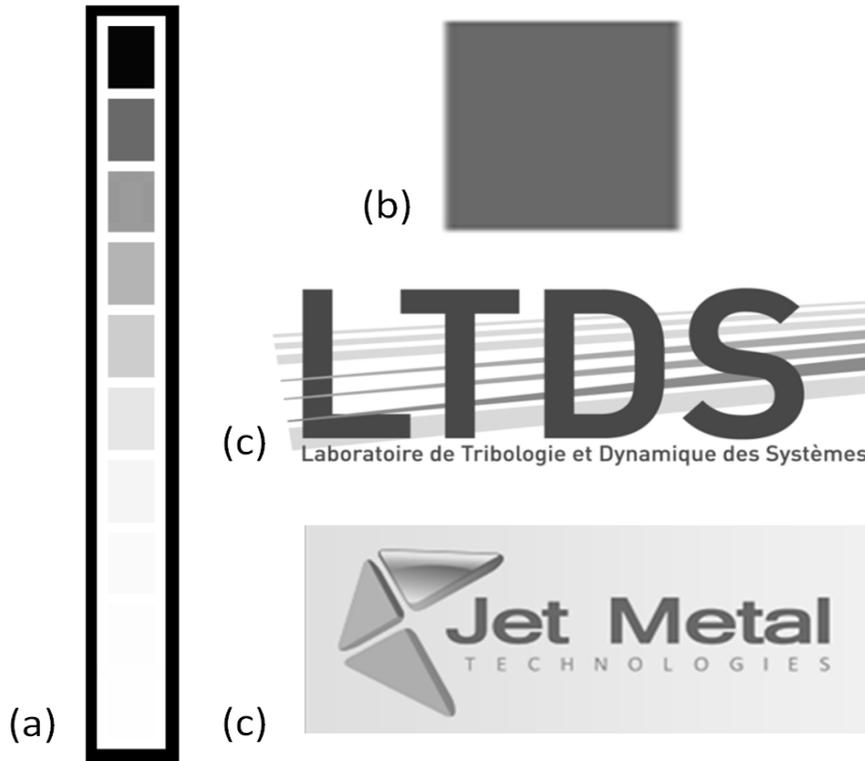


Figure 2-10 : Images bitmap utilisées pour la programmation du laser et la réalisation des différentes surfaces texturées.

2.1.3. Dépôts de couche métallique

2.1.3.1. Procédé de dépôt chimique dynamique (DCP)

Le procédé Electroless est une méthode de métallisation mûre. Toutefois comme cela a été mentionné précédemment, il présente de nombreux désavantages comme par exemple l'utilisation d'une étape d'activation à base de Palladium qui affecte les coûts industriels. La durée de la gamme de métallisation, le coût du palladium ainsi que le maintien et la stabilité des bains représentent des contraintes industrielles. Nous avons remplacé l'élaboration par electroless du primaire conducteur (qui représente près de 60% du coût de l'ensemble de la métallisation, primaire + épaisseur) par une nouvelle technique développée au laboratoire en 1997.

Cette technologie de dépôt classée dans les revêtements en milieu humide, s'affranchit de l'utilisation des bains. À ce titre, cette technique n'est pas statique, au sens « trempé » d'une pièce à métalliser dans un bain contenant des espèces électroactives. Nommée Dépôt Chimique Dynamique ou Dynamic Chemical Plating DCP, elle a pour

nom de marque JetMetal™ et est développée par la société Jet Metal technologie (créée en 2009). Le terme dynamique vient du fait que les solutions contenant les espèces chimiques sont projetées sur la pièce.

Comme pour toutes les techniques de dépôt par voie humide, le mécanisme de dépôt consiste en la réduction contrôlée d'un cation métallique par des électrons. En utilisant un pistolet pneumatique double buse alimenté par air ou une pompe à membrane, deux solutions aqueuses sont projetées simultanément sur le substrat à métalliser. Une des solutions contient un ou plusieurs sels métalliques, l'autre contient un réducteur qui en s'oxydant libère des charges pour la réduction du cation métallique. Il est possible d'élaborer des couches de Ni, Cu, Ag, Fe, Co ou des alliages ainsi que des dépôts composites. Dans le cas de notre étude, nous n'avons élaboré que des dépôts d'argent. Le schéma du principe de cette nouvelle technique de dépôt est présenté Figure 2-11 et Figure 2-12.

Sous le respect d'un certain nombre de conditions que nous allons citer, le mélange des deux solutions (sel d'argent + réducteur) conduit à un dépôt par précipitation. En effet, les deux solutions projetées ne se mélangent pas dans le cône du spray mais à la surface du substrat pouvant conduire à une réaction d'oxydoréduction spontanée non contrôlée et du même coup à un revêtement pulvérisant.

Pour éviter cela, plusieurs conditions sont à remplir :

- Le mélange des deux solutions doit pouvoir s'étaler à la surface de la pièce à métalliser. Pour cela, la surface du substrat plastique (dans notre cas PP ou ABS) doit être hydrophile ou rendue hydrophile préalablement. L'angle de mouillage doit être inférieur à 20° , ce qui correspond à une énergie de surface $\gamma > 40 \text{ mJ/cm}^2$.
- D'autre part, l'épaisseur de ce film liquide provenant du mélange des deux solutions projetées doit être inférieure à $50 \text{ }\mu\text{m}$ [KAR1999]. En effet, si l'épaisseur est supérieure à $50 \text{ }\mu\text{m}$, la réaction d'oxydoréduction ne s'initie plus à la surface du substrat mais dans le volume du mélange. Cela conduit alors à un dépôt non homogène et pulvérulent.
- Afin de contrôler cette épaisseur, les solutions qui sont projetées simultanément sont également projetées séquentiellement.
- Les solutions sont projetées pendant un temps de projection appelé t_p , un temps d'arrêt appelé temps de relaxation t_r , la réaction de dépôt s'effectue jusqu'à disparition des concentrations des espèces oxydoréductrices. Puis de nouveau, le film du mélange est rechargé en espèces électroactives par une deuxième projection et ainsi de suite. Ces temps t_p et t_r sont confidentiels. Ainsi en programmant un nombre de jets de projection (dont la durée correspond à $T = t_r + t_p$), il est possible de remonter à l'épaisseur du revêtement métallique déposé. Par exemple, à température ambiante, on obtient pour un dépôt d'argent une épaisseur de 600 nm pour 200 jets. Avec seulement 2 jets le revêtement n'est pas uniforme et est constitué de germes qui correspondraient à une épaisseur théorique de 5 nm . Avec 4 jets, on attend une épaisseur théorique d'environ 10 nm . Le dépôt est uniforme au-delà de 20 jets. Il n'y a pas de limite théorique d'épaisseur.
- Une dernière condition concerne l'ajustement de la concentration des espèces électroactives dans les solutions (oxydantes et réductrices) afin de respecter la stœchiométrie réactionnelle.

Comparé au procédé electroless, la technique DCP ne nécessite pas l'immobilisation de grands volumes de solutions, ni le contrôle de la stabilité des bains (le sel métallique et le réducteur ne sont pas en contact). La stabilité des bains electroless est assurée par la complexation des cations en solution et par l'intermédiaire d'additif qui ont un impact fort au niveau environnemental. Ce n'est pas le cas avec la technique DCP qui est considéré comme une technologie « green tech ».

Avec cette nouvelle technique de métallisation [STR], il est aujourd'hui possible de métalliser des substrats conducteurs (Al, laiton ...) des céramiques et des polymères (PVC, PP, ABS, Epoxy, PMMA, Polycarbonates et Polyester...). Il est possible de déposer divers métaux et alliages ainsi que des dépôts composites contenant des nano ou microparticules dures (TiO_2) ou molles (PTFE, graphite). Dans notre cas, nous avons élaboré un primaire à base d'argent.

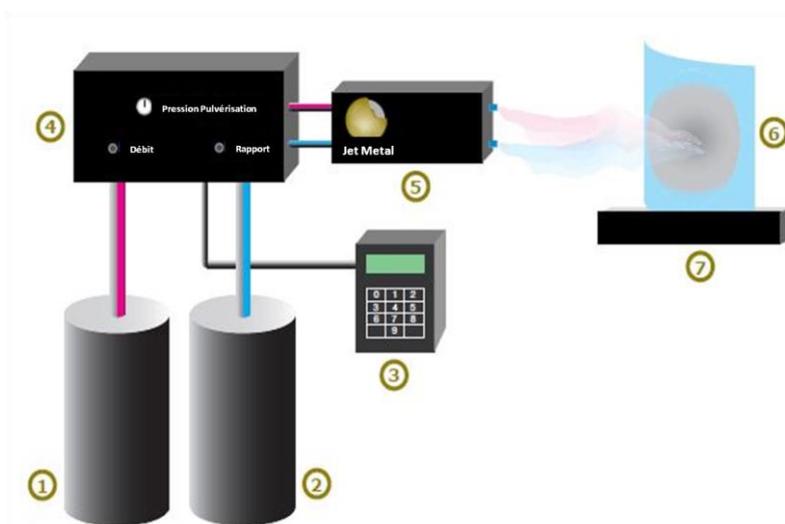


Figure 2-11: Montage de projection (1) Solution aqueuse de cation métallique (2) Solution aqueuse du réducteur (3) Boîtier de commande (4) Régulateur de pression (5) Pistolet à double buse (6) Substrat à traiter (7) Gestion des effluents.

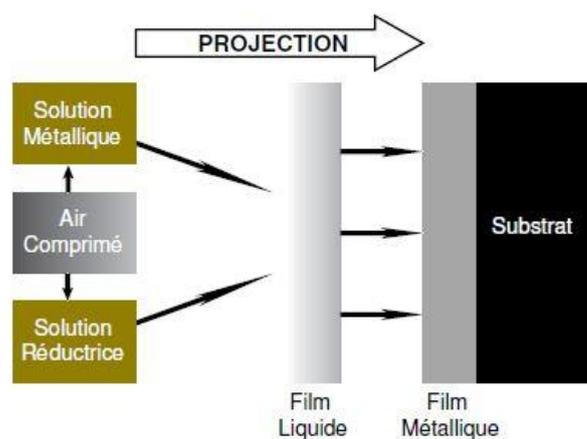


Figure 2-12 : Principe de réaction chimique.

Les autres avantages que présente le procédé DCP sont :

- métallisation à température ambiante.
- application directe sur des polymères sans nécessité d'activation ou de sensibilisation de la surface du substrat, éliminant de cette manière les produits coûteux tels que le palladium.
- simplicité du process et métallisation « en ligne »
- possibilité de métalliser de grandes pièces sans être limité par les dimensions
- grande stabilité des solutions utilisées due au fait que la solution réductrice est séparée de la solution oxydante
- faible coût de l'équipement et facilité de transport de ce dernier
- faible coût de traitement des résidus liquides

2.1.3.2. Croissance de la couche métallique par bain électrolytique

Afin d'épaissir le primaire métallique d'argent élaboré par DCP, la pièce est plongée dans un bain électrolytique. Le dépôt métallique est contrôlé par la concentration des sels en solutions, la température et la densité de courant appliquée entre l'échantillon (cathode) et une contre électrode (anode) illustrée Figure 2-13. L'épaisseur du dépôt est proportionnelle à l'intensité du courant et au temps d'électrolyse. Des additifs sont utilisés pour améliorer l'homogénéité de nivelage de la couche. Nous avons utilisé un bain électrolytique industriel commercialisé par la société Atotech.

Dans notre étude, l'épaississement effectué est un dépôt de cuivre. Deux épaisseurs sont sélectionnées en fonction des analyses effectuées par la suite. Les surfaces de polypropylène texturées peuvent être métallisées sélectivement ou servir de moule pour reproduire la texturation sur une surface métallique. Dans le premier cas, des tests d'adhérence par pull-test vont être réalisés, l'épaisseur de la couche de cuivre est de 30 μm . Pour le moulage des pièces texturées l'épaisseur est de 100 μm . La procédure est schématisée Figure 2-14.

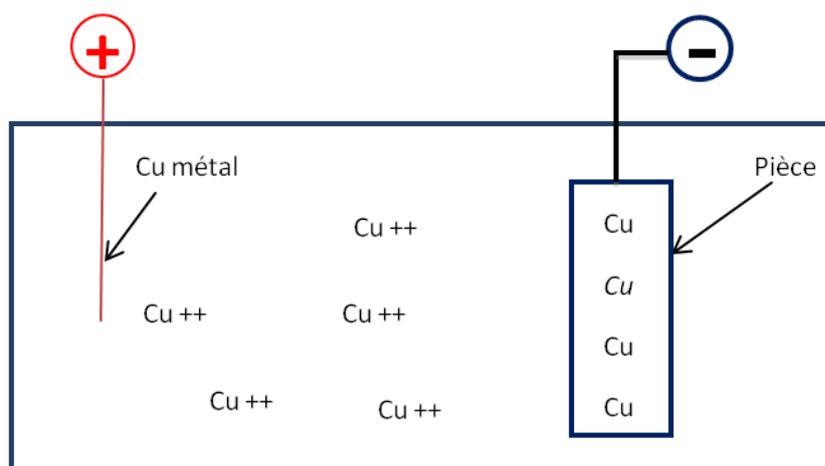


Figure 2-13 : Dépôt électrolytique de cuivre.

En résumé, dans notre travail de recherche, nous avons utilisé la technique DCP dans deux situations :

- Nous avons étudié le rôle que des clusters d'argent déposés sur le PP préalablement au traitement laser pouvaient avoir sur les conditions de texturation de la surface du polymère. Les travaux de thèse de [MAG2009] ainsi que le brevet mexicain [] déposé montrent que l'on peut atteindre une texturation du polymère avec des puissances de laser beaucoup plus faibles. (comparaison entre une surface de PP pure et une surface de PP avec clusters d'argent)
- Nous avons également utilisé le dépôt d'argent JetMetal en vue de former un primaire conducteur suffisamment épais pour permettre un épaissement électrolytique (100 à 200 nm d'épaisseur d'argent sont suffisants.) afin d'étudier :
 - l'effet de la texturation du PP par laser sur l'adhérence d'un dépôt métallique sur PP (primaire JetMetal d'épaisseur ~ 100 nm d'argent par DCP + épaissement électrolytique de cuivre d'épaisseur $\sim 30\mu\text{m}$)
 - la possibilité d'utilisation du PP comme moule texturé par laser pour reproduire cette texturation à la surface d'un dépôt métallique (primaire JetMetal d'épaisseur ~ 100 nm d'argent par DCP + épaissement électrolytique de cuivre d'épaisseur $\sim 100\mu\text{m}$)

2.1.4. Dépôt de couche polymérique

Les surfaces PP traitées par laser femtoseconde peuvent également servir de moule pour reproduire la texturation sur une surface polymérique. Nous avons choisi dans notre étude d'utiliser le PDMS. Comme nous l'avons déjà mentionné ce polymère est couramment utilisé pour réaliser des moules de cuisson. Reproduire la texturation de surface obtenue sur PP, sur PDMS peut permettre d'accroître les propriétés d'anti-adhérence du moule PDMS. De plus, ce matériau présente l'avantage de former des répliques plutôt fidèles aux modèles utilisés.

Afin de réaliser une réplique en PDMS, la procédure schématisée Figure 2-14 est utilisée. Le PDMS utilisé est sous forme liquide non réticulé. Les chaînes de PDMS sont courtes afin de permettre une bonne réplique de la texturation sur PP. Nous avons ajouté à cette base un agent réticulant avant dépôt sur l'échantillon de PP, à raison d'un volume de réticulant pour dix volumes de PDMS.

Après avoir coulé le PDMS dans le moule et homogénéisé la surface, on le laisse réticuler à température ambiante pendant 48 h. Cette réticulation lente permet d'améliorer la réplique, en laissant le PDMS épouser lentement la surface. Après 48h, les échantillons sont conditionnés pendant 30 minutes dans un four à 150°C afin d'assurer une réticulation totale du PDMS.

Enfin, le PDMS est séparé de la surface de PP, on obtient alors le « négatif » des surfaces texturées par laser femtoseconde.

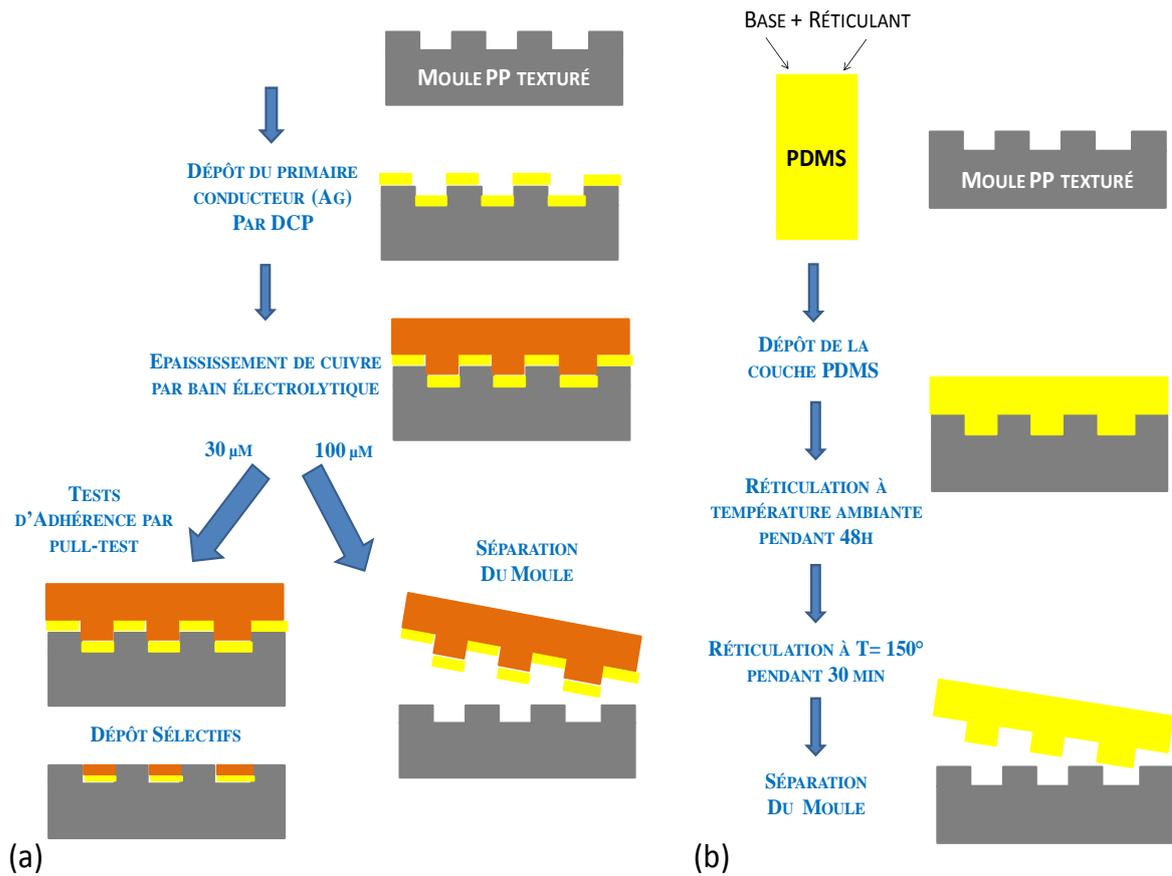


Figure 2-14 : Synthèse des méthodes de dépôt réalisées. (a) dépôt de couche métallique pour des applications en galvanoplastie et en électroformage (b) moulage de surfaces PDMS.

2.2. Caractérisation des surfaces

2.2.1. Caractérisation topographique

La topographie de surface induite par laser femtoseconde sur la surface de PP a pu être caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) et par interférométrie optique.

La caractérisation des échantillons par MEB nécessite une couche de métallisation de quelques nanomètre. En effet les échantillons sont non-conducteurs. Cette étape est de ce fait réalisée après toutes les autres caractérisations de surface. Le système est utilisé sous une tension d'accélération de 20 kV. Cette technique permet d'avoir un aperçu de la topographie à forte résolution. Elle a permis de mettre en évidence la morphologie multi-échelle obtenue par laser femtoseconde.

Les grandeurs morphologiques et de rugosité ont été caractérisées par interférométrie optique. Le principe de l'interféromètre optique repose sur l'interféromètre de Michelson illustré à la Figure 2-15 et permet de fournir des mesures de profils en trois dimensions sans contact.

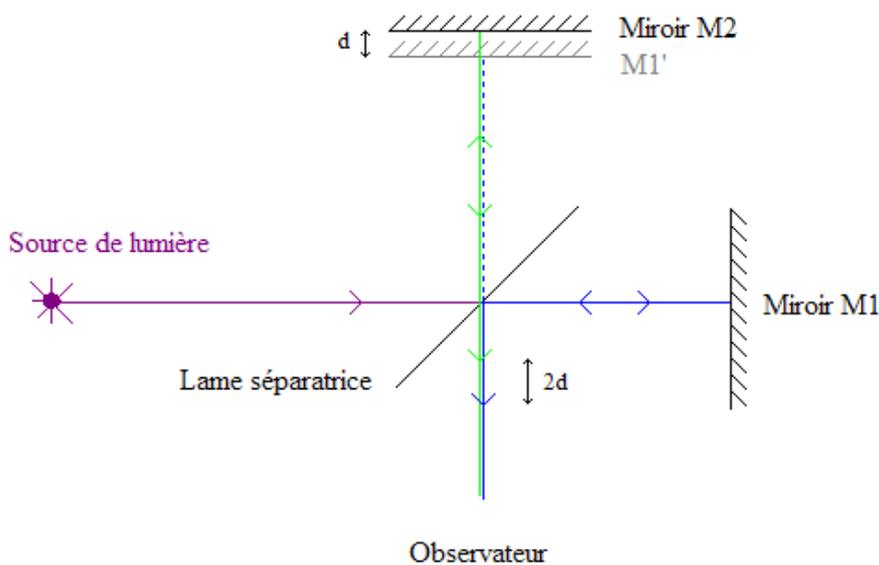


Figure 2-15 : Principe du miroir de Michelson.

De manière générale, la lumière issue de la source lumineuse est séparée en deux faisceaux par une lame séparatrice, l'un allant jusqu'à l'échantillon à analyser (Miroir M2) et l'autre jusqu'à une surface de référence (Miroir M1). Les faisceaux sont alors réfléchis et se recombinaient pour donner des franges d'interférence.

Pour mesurer l'amplitude du relief, les objectifs d'un microscope sont solidaires d'un translateur piézo-électrique dont le déplacement est contrôlé par un microcalculateur. Les franges se déplacent entraînées par le mouvement du translateur et sont enregistrées pour chacune des positions verticales de l'objectif. A chacune de ces positions correspondent des images (x, y) en franges d'interférence. Ces images sont ensuite traduites en variations de relief par un logiciel adapté.

L'interféromètre optique WYKONT9300, est commercialisé par la société VEECO. Les paramètres sélectionnés ont été : lumière VSI, objectif x20 (x0.55), vitesse = 1x Speed, single scan, seuil de modulation = 2%. Les profils obtenus sont ensuite traités par le logiciel VISIO et par le logiciel MOUNTAIN.

Pour décrire la morphologie d'une surface on distingue quatre niveaux (ou ordres) de défauts. Cette distinction se base sur la longueur d'onde (λ) des défauts :

- $\lambda > 2.5$ mm : défauts de forme (1^{er} ordre : écarts de forme et de position, indiquent une zone de tolérance la forme par rapport à une référence spécifiée)
- $2,5$ mm $> \lambda > 500$ μ m : ondulation (2^{ème} ordre : caractérisent d'une façon générale les ondulations du profil basse fréquence. La distance d'irrégularité entre deux sommets est comprise entre 0.5 et 2.5 mm)
- $\lambda < 500$ μ m : rugosité (3^{ème} et 4^{ème} ordre : la « rugosité » proprement dite, régulière ou pas, de haute fréquence. Les défauts du troisième ordre sont constitués par des stries ou sillons. La distance entre deux sillons est comprise entre 0.02 et 0.5 mm. Les défauts du quatrième ordre sont des défauts aperiodiques constitués par des arrachements, fentes,.... La distance entre deux pics de ces irrégularités est inférieure ou égale à 20 μ m)

Dans notre cas, nous étudions la rugosité. Les outils de mesures dressent des profils de surfaces illustrées Figure 2-16, de type multi-échelle. Nous choisissons de différencier sur ces profils multi-échelles, la composante « forme » apportée par les impacts et la composante « rugosité ». La composante forme est de l'ordre du micromètre (μ m) et peut être caractérisée par la profondeur d'ablation, H , le diamètre d'impact, ϕ_i , l'espacement entre les impacts Δ . La composante rugosité quant à elle est de l'ordre du nanomètre (nm), elle se rajoute à la composante forme pour former un profil multi-échelle. L'ensemble du profil est alors caractérisé par les paramètres de rugosité 2D et 3D défini par les normes ISO25178 et EUR15178N.

2.2.1.1. Détermination des paramètres morphologiques

Mesures « Impact par impact »

Le logiciel Vision fourni avec l'interféromètre utilisé permet d'accéder, à partir des profils, à différentes grandeurs morphologiques, telles que la profondeur d'ablation et le diamètre d'impact.

Les diamètres d'impacts, ϕ_i , ont été mesurés sur les profils 2D obtenus, en X et en Y comme l'illustre la Figure 2-16 (b). Ces profils ont également permis de d'évaluer les profondeurs d'ablation, H .

Pour mesurer la profondeur des impacts la fonction « Histogramme des points mesurés » a été utilisée. La Figure 2-16 (c) présente les valeurs obtenues pour un impact laser. On distingue trois pics de points mesurés correspondant de gauche à droite aux points mesurés au niveau de la profondeur du trou, de la surface non modifiée autour du trou, et du dépôt de matière sur les bords.

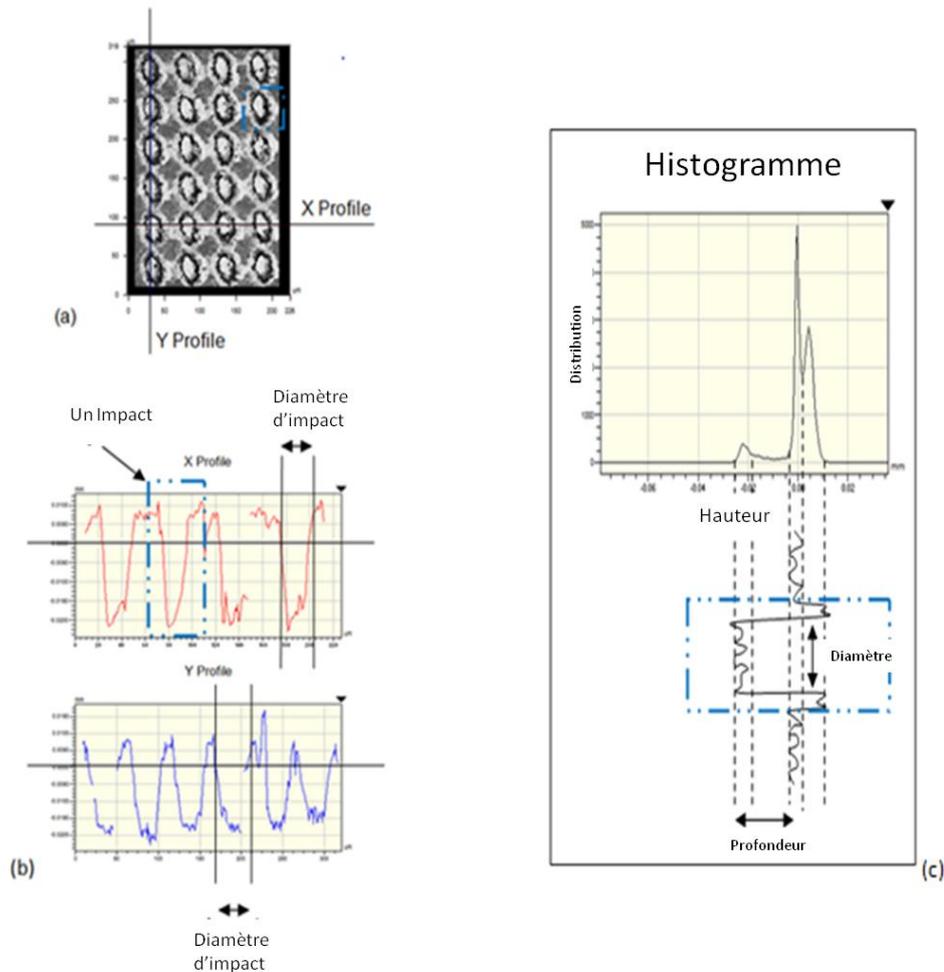


Figure 2-16 : (a) image 2D obtenue par interférométrie optique de 24 impacts laser femtoseconde sur une surface. (b) Profils 2D en X et Y des impacts laser. Les diamètres d'impacts sont mesurés à l'aide des curseurs. (c) Histogramme des points mesurés au niveau d'un impact laser.

La mesure des volumes d'ablation par ce logiciel nécessite au préalable une restauration des points non mesurés. Ce point est discuté dans le chapitre 3. La détermination du volume d'ablation se fait alors par le calcul selon l'équation 2-2. Cette formule utilise les paramètres morphologiques déterminés auparavant à savoir H et ϕ . Elle correspond à la formule du volume d'un cylindre à base elliptique.

$$V = \pi * (\phi_i / 2)^2 * H \quad (2-2)$$

Mesure « groupée » (semi-automatique)

Restauration des données

Afin d'automatiser la restauration des points non mesurés de chaque groupe d'impacts, un « document » (.mnt) a été réalisé sur le logiciel Mountain avec les traitements suivants :

- **Suppression de forme** : permet la suppression de la pente générale d'une surface, les composantes « ondulations » et « rugosités » sont alors étudiées séparément. La suppression de forme consiste à chercher une fonction mathématique se rapprochant le plus possible de la forme générale de la surface, ça peut être un polynôme de degré <13 , une sphère ou un cylindre. Cette approximation est ensuite considérée comme la forme, et elle est soustraite à la surface. Le choix s'est porté sur un polynôme de degré 3.
- **Rebouchage des points non-mesurés** : Le rebouchage d'après le voisinage consiste à remplacer chaque point non mesuré par une valeur obtenue d'après les points valides environnants.
- **Filtrage morphologique, Dilatation, plan de 5 μm** : ce filtrage implique un élément structurant et le profil. L'élément structurant est en général une sphère ou un plan. Les deux opérations morphologiques de base sont la dilatation et l'érosion. Lors d'une dilatation, l'élément structurant est en contact par le dessus avec la surface, pour une érosion il est en contact par le dessous comme l'illustre la Figure 2-17.

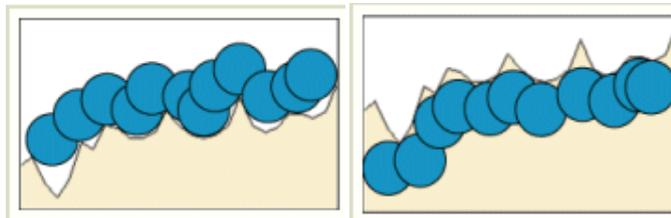


Figure 2-17: Filtrage morphologique - Dilatation et Erosion.

- **Seuillage 0.5-100%** : Cet opérateur permet de tronquer artificiellement la surface (par le haut et/ ou par le bas) à une altitude donnée. Cet opérateur permet notamment la suppression de pics trop importants masquant les autres reliefs. Chaque seuil est exprimé en taux de portance (%) et en profondeur (mm et %).
- **Soustraction de surface** : Cet opérateur permet d'obtenir la différence d'altitude entre deux surfaces sous forme d'une nouvelle surface. La valeur du paramètre RMS permet de vérifier la qualité de la soustraction. Plus la valeur est petite, plus les deux surfaces se ressemblent.

Prétraitement : définition des impacts

Afin d'automatiser le relever des grandeurs caractéristiques de chaque impact, un « document » (.mnt) a été réalisé sur le logiciel Mountain avec les traitements suivants :

- **Filtrage de l'ondulation et de la rugosité par un Filtre Gaussien robuste, cut-off = 100 μm** : l'opération de filtrage permet d'éliminer certaines composantes d'une mesure et de privilégier ceux qui ont une importance fonctionnelle. Les filtres les plus courants séparent les fréquences (ou les longueurs d'onde) en deux parties, la première, l'ondulation recevant les longueurs d'onde supérieures à un seuil appelé cut-off, l'autre, la rugosité recevant les longueurs d'onde inférieures. La qualité de la séparation dépend de la nature du filtre. La quantité de motifs présents dans l'une ou l'autre des composantes dépend de la valeur du cut-off. Le filtre Gaussien est défini par défaut par les normes. Le terme robuste désigne la capacité du filtre à produire une ligne moyenne non perturbée par les accidents locaux du profil (points aberrant). Le filtre gaussien robuste est défini pour les profils par la norme ISO TS 16610-22. Il est basé sur une méthode itérative statistique. La Figure 2-18 représente la différence entre les deux filtres gaussiens.

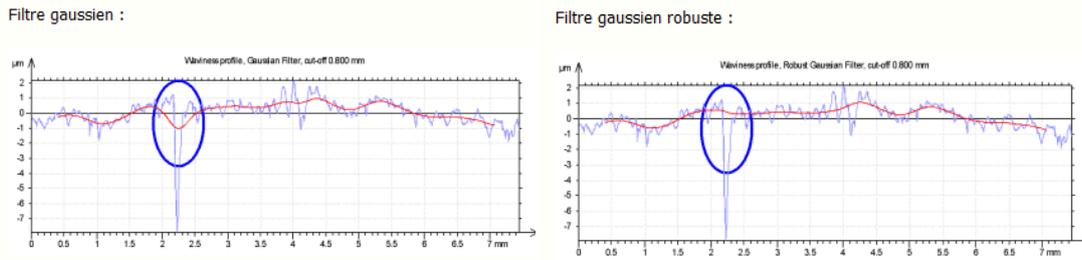


Figure 2-18 : filtre gaussien et Filtre Gaussien Robuste.

- **Filtrage morphologique, Fermeture, 2 à 7µm** : Le filtre de fermeture est le résultat de l'application d'une dilatation suivie d'une érosion (Figure 2-17), le filtre d'ouverture commence par l'érosion pour finir par la dilatation. En alternant les processus on élimine les pics fins et les vallées étroites, et on enlève le bruit. L'élément structurant choisi ici est un plan de longueur allant de 2 à 7 µm. Ce choix se fait selon le résidu observé, il doit être le plus petit possible pour la surface cible à analyser, ici les impacts. La Figure 2-19 illustre ce choix.

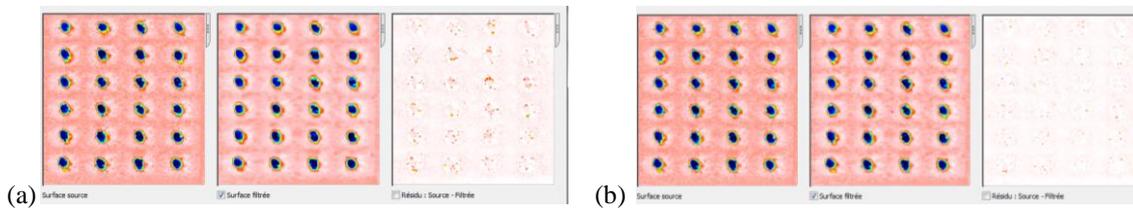


Figure 2-19 : Filtrage morphologique - choix du cut-off

- **Binarisation** : cet opérateur permet de tronquer artificiellement la surface, par le haut ou par le bas, à une altitude donnée afin de créer une image binaire constituée de grains (points au-dessous de la surface seuil) visibles sur un fond (points au-dessus du seuil). La Figure 2-20 présente l'image binarisée avec un seuil « trop élevé » (a), et l'image binarisée avec un seuil plus bas permettant d'isoler les 24 impacts (grains) à analyser (b).

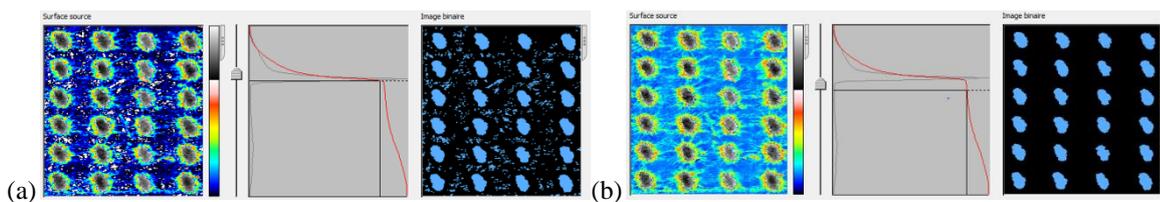


Figure 2-20 : image binarisée des impacts lasers

- **Opérateurs morphologique : Ouvert, Erodé, Dilaté** : cet opérateur permet de modifier l'image binaire. Ici, l'érosion supprime une rangée de pixels autour de chaque objet, la dilatation ajoute quant à elle une rangée de pixels. L'ouverture consiste à appliquer successivement une dilatation puis une érosion, quant à la fermeture une érosion puis une dilatation.
- **Surface masquée** : permet de superposer une surface source et l'image binaire de cette surface afin de garder uniquement les parties de la surface source qui sont représentées comme des grains dans l'image binaire.

- **Volume des îlots** : permet d'obtenir les paramètres morphologiques des motifs détectés, par exemple, le nombre de motifs, l'aire, le périmètre, le diamètre moyen, minimum et maximum, leurs directions, le facteur de forme, le facteur d'aspect, le volume, indice de circularité ...

2.2.1.2. Détermination des paramètres de rugosité

Paramètres de rugosité 2D

L'interférométrie optique permet d'accéder à la morphologie de surface et d'en extraire des paramètres de rugosités. Parmi les nombreux critères de la rugosité de surface [ZAN], l'écart moyen arithmétique (R_a) est probablement le paramètre le plus utilisé lors des études de la topographie de surface. Ce paramètre correspond à la moyenne arithmétique, calculée sur la longueur de base, de la valeur absolue de l'ordonnée Z entre chaque point du profil de l'axe défini selon l'équation 2-3:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (2-3)$$

La représentation graphique de cette grandeur est illustrée Figure 2-22. La ligne m correspond à la valeur moyenne de l'ensemble des points définissant le profil sur la longueur de base l . R_a correspond à l'écart minimal autour de m qui permet d'aplatir le profil sans augmenter l . Il s'agit de déterminer l'espacement minimal permettant de placer les sommets dans l'espace libre des creux et vis-versa, illustrée Figure 2-22 par les couleurs.

Afin d'augmenter la sensibilité aux valeurs extrêmes du profil, il est conseillé de calculer la moyenne quadratique des écarts à la moyennes R_q . Ce paramètre aussi connu sous le nom de RMS correspond à l'écart-type des hauteurs du profil et est défini selon l'équation 2-4 :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l Z^2(x) dx} \quad (2-4)$$

Il peut être intéressant de considérer également la hauteur totale du profil R_t et la hauteur maximale du profil R_z , définies comme étant respectivement la hauteur entre le plus haut pic et la plus profonde vallée, indépendamment des longueurs de bases, et la hauteur maximale calculée par moyenne des R_{zi} (hauteur pic à vallée) définis sur chaque longueur de base. L'inconvénient de ces deux paramètres et principalement R_t est d'être facilement faussé par des points extrêmes aberrants.

$$R_t = |R_p| + |R_c| \quad (2-5)$$

Avec R_p : hauteur maximale des pics et R_c : profondeur maximale des creux

$$R_z = \frac{\sum |R_{pi}| + \sum |R_{ci}|}{n} \quad (2-6)$$

Avec n le nombre de pics creux pris en compte, et $R_t > R_z$

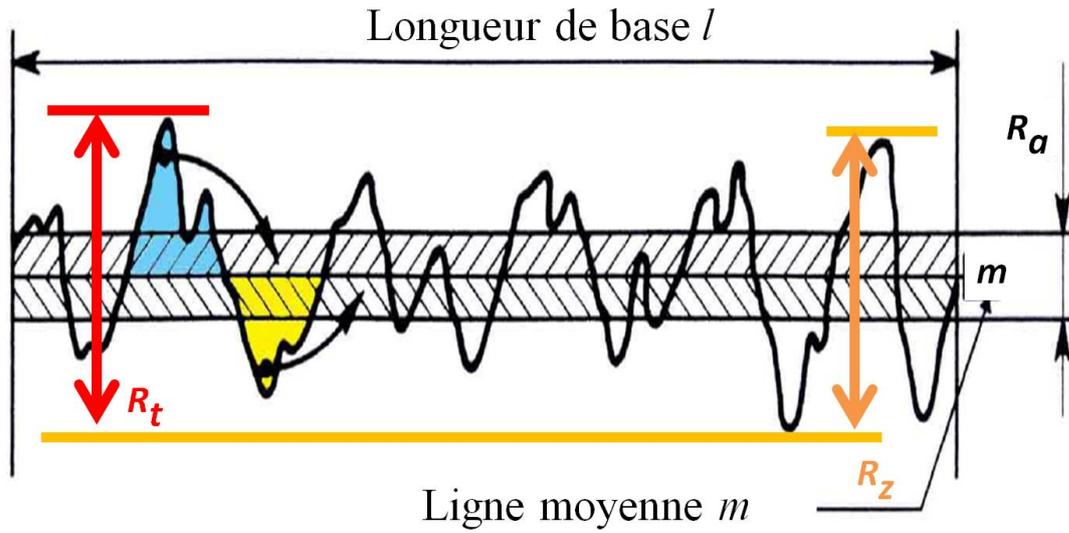


Figure 2-22: Représentation graphique du paramètre de rugosité R_a .

PROFIL DE LA DE SURFACE	DENSITÉ DE POINT	R_{SK}	R_{KU}	SIGNIFICATION PHYSIQUE
	<p>Nombre de points</p> <p>Profondeur</p>	<0		<p>La surface est creuse Densité de creux faible mais profondeur importante</p>
		>0		<p>La surface est en pointe Densité de pics faible mais hauteur des pics importante.</p>
		=0	=3	<p>La surface est gaussienne La surface est homogène</p>
			<3	<p>La répartition est étendue Les pics et les creux sont larges devant la profondeur et la hauteur</p>
			>3	<p>La répartition est serrée Les pics et les creux sont fins devant la profondeur et la hauteur</p>

Tableau 2-5: tableau récapitulatif des profils caractéristiques des états de surface : correspondance entre les profils, les courbes de densité, les valeurs d'obliquité et d'aplatissement et leurs significations

Une fois le paramètre R_q défini, ce dernier intervient dans le calcul des paramètres R_{sk} , correspondant au coefficient d'asymétrie et R_{ku} , correspondant quant à lui au coefficient d'aplatissement. Ces deux paramètres sont utilisés dans l'étude de la forme de la distribution des aspérités dans une surface. Ils sont définis par les équations suivantes :

$$R_{sk} = \frac{1}{R_q^3} \left[\frac{1}{l} \int_0^1 Z^3(x) dx \right] \quad (2-7)$$

$$R_{ku} = \frac{1}{R_q^4} \left[\frac{1}{l} \int_0^1 Z^4(x) dx \right] \quad (2-8)$$

La représentation graphique de ces grandeurs est présentée dans le Tableau 2-5. Chaque type de profil défini par la densité présente les différentes valeurs que peuvent prendre R_{sk} et R_{ku} , leurs représentations graphiques et leurs significations physiques.

Paramètres de rugosité 3D

Nous venons de définir les principaux paramètres de rugosité 2D souvent rencontré dans la littérature. Ces paramètres sont repris pour décrire des surfaces par les paramètres de rugosité 3D sous leur nom respectifs S_a , S_q , S_l , S_{sk} et S_{ku} . Parmi l'ensemble des paramètres 3D étudié et défini par les normes ISO et EUR, les paramètres S_{dr} , S_{ha} et S_{da} présentent un intérêt dans cette étude (chapitre 4).

Le paramètre S_{dr} correspond à l'accroissement relatif de la surface dû à la prise en compte de la surface développée (tenant compte des anfractuosités) par rapport à la surface plane projetée correspondante. La représentation graphique de cette grandeur est illustrée Figure 2-23. Le paramètre S_{dr} correspond à une valeur supérieure ou égale à 0, 0 correspondant à une surface plane. Il est calculé selon l'équation 2-9 :

$$S_{dr} = \left(\frac{\sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=1}^{N-1} \sqrt{1 + \left(\frac{z(x_i+1, y_j) - z(x_i, y_j)}{\Delta x} \right)^2 + \left(\frac{z(x_i, y_j+1) - z(x_i, y_j)}{\Delta y} \right)^2}}{(M-1)(N-1)} \right) \times 100 \quad (2-9)$$

Les paramètres S_{ha} et S_{da} sont complémentaires et correspondent respectivement à l'aire des pics et l'aire des creux. La surface rugueuse est séparée selon ces deux entités pour une hauteur de séparation fixée par l'utilisateur. Le résultat obtenu pour une surface utilisée dans cette étude est présenté Figure 2-24.

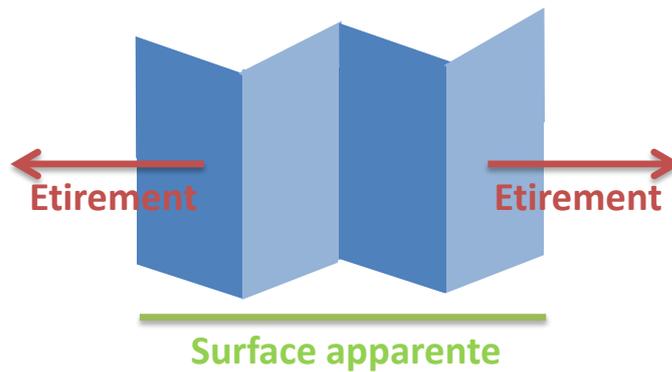


Figure 2-23 : Représentation graphique du paramètre S_{dr} .

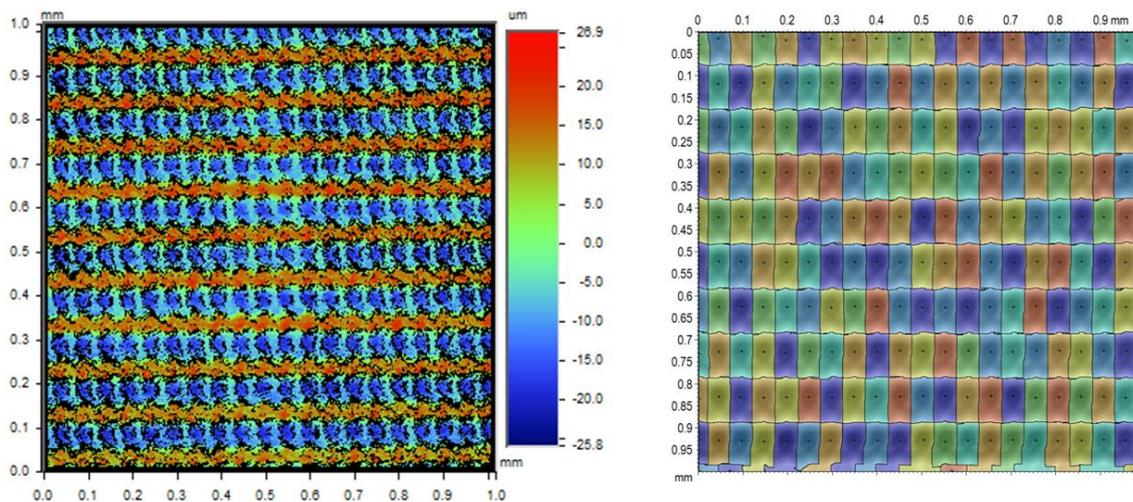


Figure 2-24 : représentation graphique du calcul des paramètres S_{ha} et S_{da} .

2.2.2. Caractérisation chimique

La chimie de surface des échantillons avant et après traitement laser femtoseconde a été caractérisée par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que par spectroscopie électronique (XPS ou ESCA). Les paragraphes suivants présentent de façon succincte ces techniques de caractérisation, ainsi que le type d'information que l'on peut en extraire.

2.2.2.1. Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 650 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. La Figure 2-25 représente les vibrations localisées d'un groupement CH_2 d'une molécule. Toutes les vibrations ne

donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie.

La FTIR fait appel à un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie un rayonnement infrarouge sur l'échantillon et mesure les longueurs d'onde que le matériau absorbe. Le faisceau infrarouge provenant d'une source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigé sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

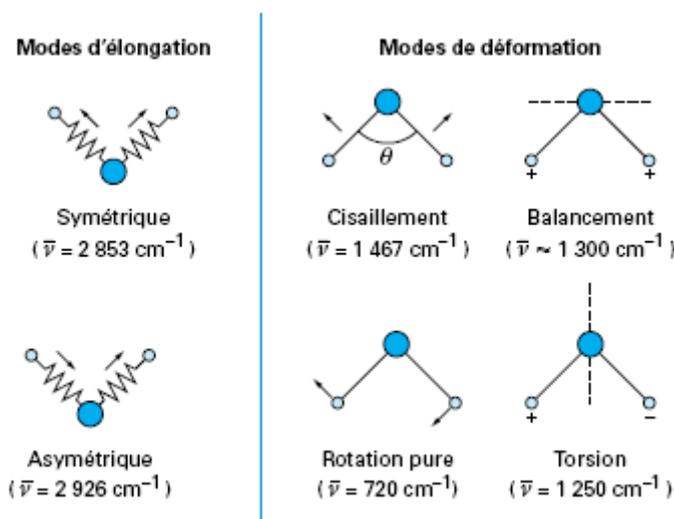


Figure 2-25: Modes de vibrations, vibrations localisées du groupement CH₂ d'une molécule [ROU2005].

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les essais ont été réalisés à l'aide du spectromètre Spectrum One commercialisé par la société Perkin Elmer. Le mode ATR (analyse par réflexion totale atténuée) a été choisi. Le spectre de la lumière est enregistré après avoir subi plusieurs réflexions successives à l'interface entre l'échantillon et un matériau transparent d'indice de réfraction élevé. Le coefficient de réflexion variant fortement au voisinage d'une bande d'absorption, on obtient un spectre très proche du spectre de transmission si l'échantillon est homogène. Le spectre ATR ne donne que le spectre de la couche superficielle, qui peut varier en jouant sur l'angle d'incidence. Avec un angle d'incidence de 45°, comme ici, l'épaisseur d'analyse pour un polymère varie en moyenne de 2,5 à 25 μm sur la gamme 4000 cm^{-1} – 400 cm^{-1} . Le cristal utilisé est de type ZnSe.

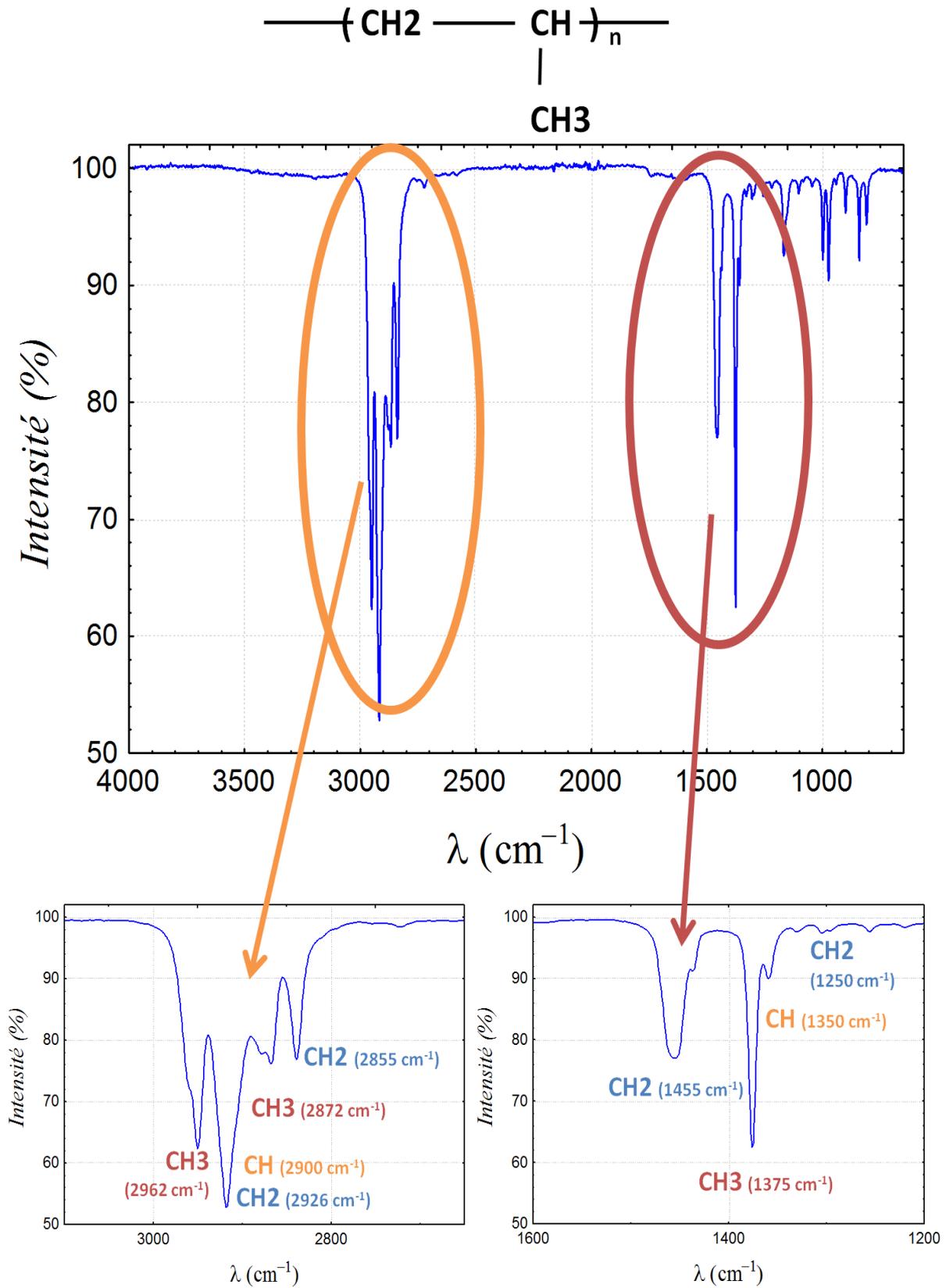


Figure 2-26 : Spectre Infrarouge obtenue par le mode ATR sur un polypropylène PP brut, utilisé comme spectre de référence du PP avant traitement.

La FTIR donne deux types d'informations :

- **qualitatives** : les longueurs d'ondes auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans le matériau.
- **quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Afin d'illustrer le type d'information que nous pouvons tirer d'une analyse FTIR. Le spectre obtenu sur une surface de polypropylène PP brut utilisé dans cette étude est représenté Figure 2-26. Nous avons répertorié les bandes principales correspondant aux liaisons chimiques présentes dans le PP, à savoir, les liaisons CH, CH₂ et CH₃.

2.2.2.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

La technique X-Ray Photoelectron Spectroscopy (appelée également ESCA - Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une analyse élémentaire qualitative et semi-quantitative basée sur l'effet photoélectrique suite au bombardement par rayons X.

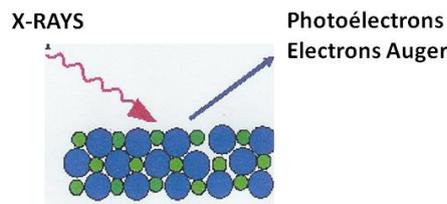


Figure 2-27 : Schéma de principe de l'XPS.

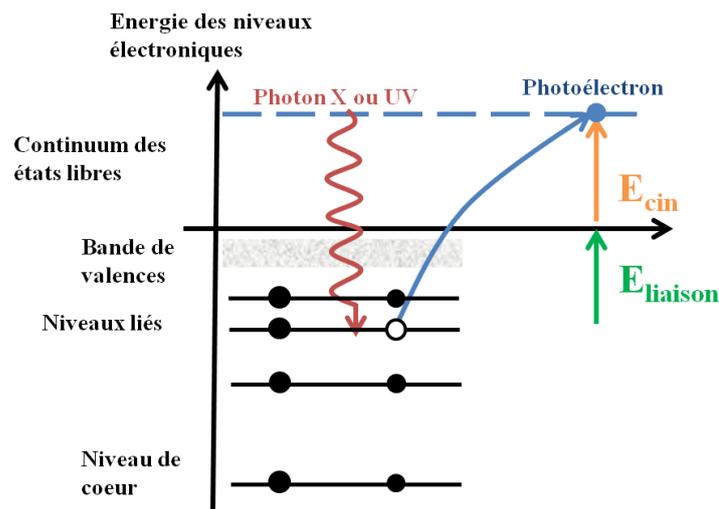


Figure 2-28 : Principe de l'effet photoélectrique.

Lorsque l'échantillon est irradié par des rayons X d'énergie $h\nu$ connue (K_{α} de l'aluminium (1486,6 eV) ou K_{α} du magnésium (1253,6 eV)), l'ionisation des atomes constitutifs du matériau peut avoir lieu, ce qui entraîne l'éjection d'électrons : les photoélectrons et les électrons Auger représentés Figure 2-27 et Figure 2-28. L'XPS

repose sur le fait que tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à l'énergie d'excitation peut être éjecté. Cette énergie est accessible par la relation de conservation $E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} - W$ (où W représente le travail de sortie). L'énergie de liaison est donc caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. En fixant l'énergie transférée et en mesurant l'énergie cinétique, il est possible de remonter à l'énergie de liaison donc à la nature de l'atome excité.

La profondeur maximale d'analyse est de l'ordre de quelques nm à 10 nm, il s'agit donc d'une technique d'extrême surface. Toutefois, elle permet de réaliser des profils en profondeur par érosion de la surface.

Le spectre en énergie des photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique de l'échantillon, il donne accès à la composition élémentaire de l'échantillon (sauf hydrogène et hélium) analysé et permet d'étudier les liaisons chimiques, l'énergie de liaison variant en fonction de l'environnement chimique.

L'analyse des résultats a été effectuée en réalisant un scan général de la surface pour déterminer les différents éléments en présence, ce résultat est présenté Figure 2-29. Il correspond au spectre obtenu sur le Polypropylène brut.

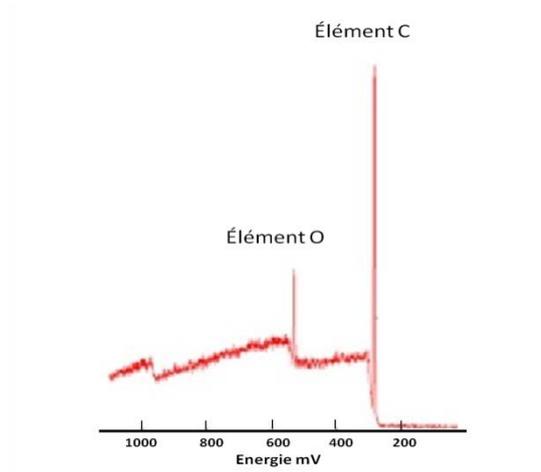


Figure 2-29 : Spectre XPS obtenu sur polypropylène brut. Surface de référence.

2.2.3. Caractérisation microstructurale

Diffraction des rayons X (DRX)

Dans cette section nous présentons rapidement les éléments essentiels d'une analyse par diffraction des rayons X permettant de caractériser la structure des mailles cristallines présentes dans un matériau.

La diffraction des rayons X émis avec un angle d'incidence θ par rapport à la surface d'un échantillon se produit lorsque la condition de Bragg, définie par l'équation 2-10, sur l'angle d'incidence est remplie. Le schéma de diffraction est présenté Figure 2-30.

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (2-10)$$

Avec $\lambda =$ longueur d'onde du rayon incident
 $n =$ ordre de diffraction (nombre entier)
 $d_{hkl} =$ distance inter-réticulaire entre les plans cristallographiques appartenant à une même famille (hkl)

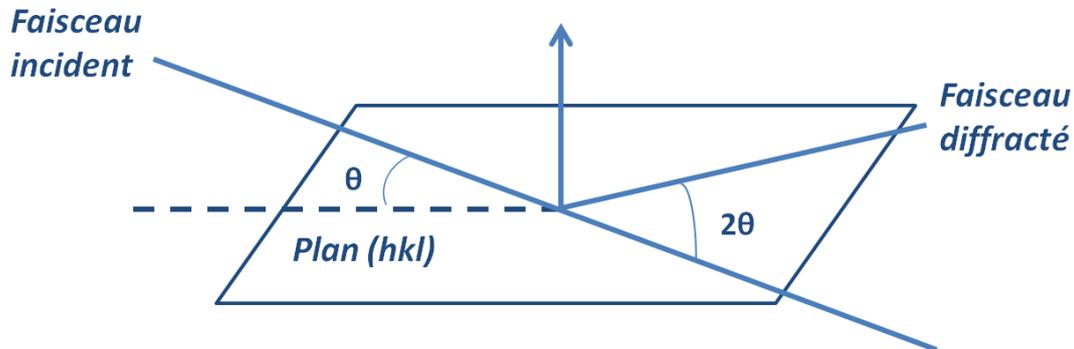


Figure 2-30 : Diffraction des plans cristallins.

La profondeur p de l'échantillon analysé est déterminée par les propriétés d'absorption de celui-ci, selon la loi de Beer-Lambert définie par l'équation 2-11 [].

$$p = -\frac{1}{\mu\rho} \left[\ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \right] \left[\frac{\sin \alpha \sin(2\theta - \alpha)}{\sin \alpha + \sin(2\theta - \alpha)} \right] \quad (2-11)$$

$I =$ intensité incidente

$I_0 =$ intensité après absorption

$\alpha =$ angle d'incidence du rayonnement X

$\mu =$ coefficient d'absorption massique de l'échantillon

$\rho =$ masse volumique de l'échantillon

Incidence rasante

Le montage utilisé dans cette étude est particulier aux mesures faites en incidence rasante. Ceci permet de garder constante l'épaisseur analysée au cours du balayage. Dans le montage classique, le balayage est effectué en θ et 2θ . La différence en incidence rasante est que l'angle d'incidence α est maintenu constant, seul le détecteur se déplace pour balayer en 2θ . Etant donné que l'épaisseur du matériau analysé est gardée constante au cours de l'analyse, cette technique est particulièrement employée pour l'étude de couches minces, ou de matériaux hétérogènes en épaisseur en faisant varier l'angle d'incidence α . En effet, d'après la loi de Beer-Lambert, l'absorption des RX dépend du trajet dans l'échantillon. En faisant varier α , nous pouvons sonder différentes profondeurs d'échantillons.

De plus, au-delà d'une certaine distance parcourue dans l'échantillon, les rayons sont absorbés et ne contribuent plus au signal. Cette distance choisie par convention correspond à 10% du signal. En incidence rasante ($\theta < 5^\circ$), l'angle d'incidence intervient selon l'équation 2-11.

$$I = I_0 e^{-\frac{\mu\rho x}{\sin \theta}} \quad (2-11)$$

En faisant varier l'angle d'incidence θ des rayons X rasants, nous pouvons ainsi sonder différentes profondeurs de l'échantillon. Le tableau 2-6 présente des équivalences entre l'angle d'incidence θ et l'épaisseur sondée estimée pour le polypropylène.

Angle d'incidence θ (°)	Épaisseur estimée (μm)
2.2	310
3	361
3.8	403
4.6	435
6.6	475

Tableau 2-6 : Estimation des épaisseurs analysées en fonction l'angle d'incidence dans un système rasant lors de l'analyse d'un polypropylène.

La tension d'accélération du tube à RX est fixée à 30 kV et l'intensité à 15mA. La radiation utilisée est la raie $K\alpha$ du cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1.540598 Å. La résolution choisie sur l'angle de déviation du faisceau de rayons X est $\Delta(2\theta) = 0.04^\circ$. Le temps d'acquisition est fixé à 1seconde.

La DRX donne deux types d'informations :

- **Qualitative** : le positionnement des pics est caractéristique de la maille cristalline diffractée
- **Quantitative** : l'intensité des pics est corrélée à la concentration en maille cristalline détectée. Le halo amorphe est relié au pourcentage de phase amorphe dans l'échantillon.

Afin d'illustrer le type d'information que nous pouvons tirer d'une analyse DRX. Le spectre obtenu sur une surface de polypropylène PP brut utilisé dans cette étude est représenté Figure 2-31.

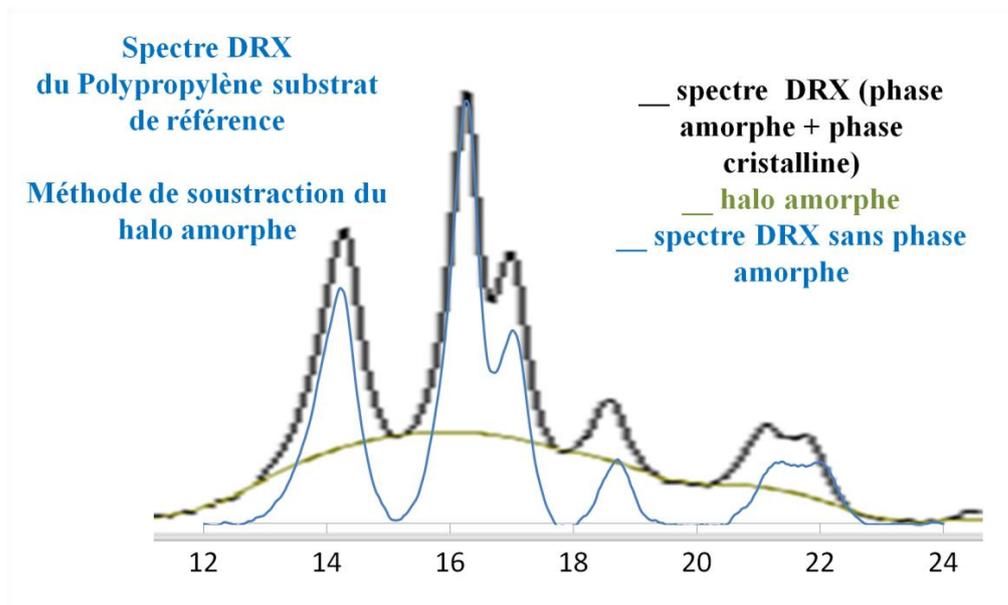


Figure 2-31 : Spectre DRX sur polypropylène brut utilisé dans cette étude.

2.3. Fonctionnalité de Surfaces

Les fonctionnalités de surface apportées aux surfaces de polypropylène par un traitement laser femtoseconde sont caractérisées en termes de mouillabilité de surface et d'adhérence de cette surface vis-à-vis d'une couche métallique. Dans ce paragraphe nous allons présenter le protocole suivi ainsi que le principe des méthodes utilisées.

2.3.1. *Mouillabilité*

La mouillabilité (ou le mouillage) est l'étude de l'affinité entre un liquide et un substrat solide ou liquide. Ce phénomène est étudié dans de nombreux domaines des industries chimiques (peintures, encres, colorants, colles, insecticides), automobiles (préparation des surfaces à peindre, traitements des pneus pour adhérer par temps de pluie ou de neige), du verre (traitements anti-salissures, antigivre ou anti-rayure), alimentaires (mise en solution de poudres comme le lait ou le cacao), du sol (imbibition de roches poreuses), bâtiment (hydrofugation des bétons, protection des monuments, traitement du plastique des serres). Il joue aussi un rôle important en sciences de la vie : ainsi le gonflement des poumons à la naissance est rendu possible par des molécules dites « tensioactives » qui abaissent l'énergie de surface. Citons aussi l'exemple de la montée de la sève dans les plantes en général et dans les arbres en particulier [DEG2002].

Les propriétés de mouillabilité peuvent être caractérisées de différentes façons dont nous pouvons citer par exemple, la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un tuyau ou la capillarité d'un fluide. L'angle de contact est une grandeur facilement mise en œuvre pour la mesure de la mouillabilité. Il permet de mesurer l'état d'équilibre d'un liquide déposé en surface d'un solide. Cet angle de contact est dit « statique ». Toutefois, il présente des valeurs expérimentales non reproductibles, que les différents auteurs attribuent à la violation d'une ou plusieurs hypothèses de travail posées par Young en 1805. Le développement de mesures dites « dynamiques » va permettre de prendre en considération l'hétérogénéité du solide (rugosité et chimie de surface).

Dans notre étude, le mouillage d'une surface a été caractérisé par l'angle de contact à l'équilibre thermodynamique, d'un part. Cet angle de contact est caractérisé par la méthode de la goutte posée. D'autre part, comme nous l'avons vu précédemment dans le chapitre 1, la prise en compte de la topographie de surface peut conduire à différents modèles d'interprétation dont la transition d'un modèle de Cassie-Baxter vers un modèle de Wenzel est possible. Nous allons étudier cette transition par étude de l'angle de contact et de la forme de la goutte lors de l'évaporation de cette dernière.

2.3.1.1. Méthode de la goutte posée

Les propriétés de mouillage ont été évaluées dans un premier temps par la méthode de la goutte posée. Le principe de cette mesure consiste à déposer à la surface d'un échantillon une goutte de liquide à l'aide d'une seringue motorisée. Le volume de la goutte va dépendre du liquide utilisé. En règle générale il est inférieur ou égal à 3 μ L dans le cas d'une goutte d'eau, afin de minimiser la gravité vis-à-vis des énergies de liaisons mises en jeu.

La majorité des surfaces analysées présentant une anisotropie au niveau de la texturation, la goutte déposée est non sphérique comme illustrée Figure 2-32. Afin d'observer le comportement de la goutte vis-à-vis de cette anisotropie, l'angle de contact est mesuré selon les deux directions (principale et secondaire).

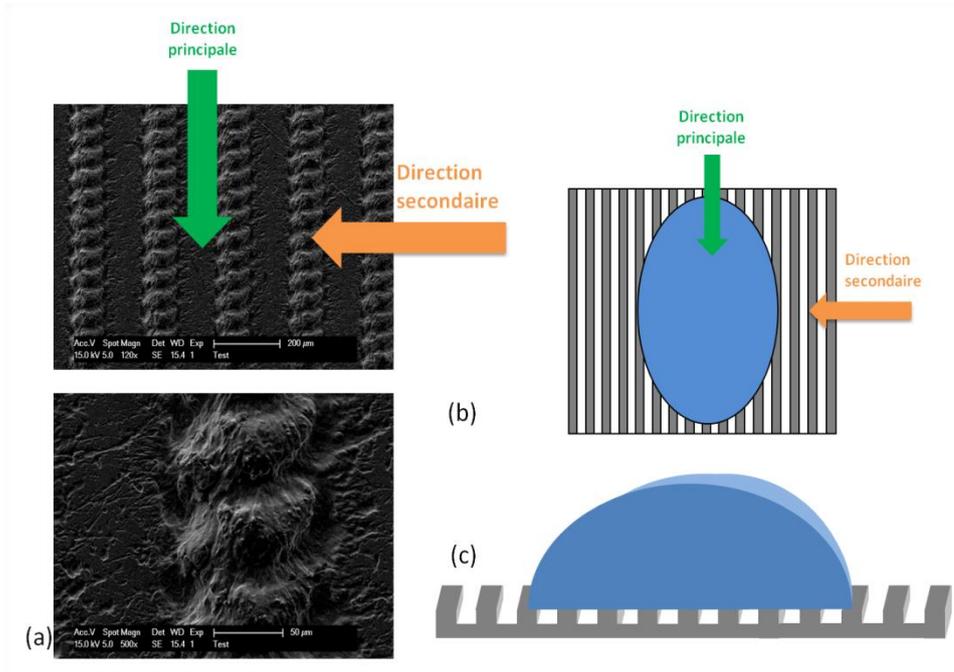


Figure 2-32 : (a) Images MEB de surfaces texturées obtenues par moulage de polypropylène texturées par laser Femtoseconde. (b) Représentation 2D d'une vue de dessus d'une goutte déposée sur une surface anisotrope. (c) Représentation 3D d'une goutte sur une surface anisotrope.

Chaque mesure d'angle de contact est effectuée pendant une durée de deux minutes afin de vérifier que l'angle de contact retenu correspond à un angle de contact à l'équilibre. Trois mesures d'angles de contact dans chaque direction (principale et secondaire) sont réalisées afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Les surfaces ne sont pas nettoyées toutefois les poussières sont retirées par air comprimé.

2.3.1.2. Évaporation

Dans un deuxième temps, les propriétés de mouillage ont été évaluées par évaporation. Le principe de cette mesure consiste à déposer de la même manière que précédemment une goutte d'eau sur la surface. Le temps d'analyse est cette fois-ci non fixé et va dépendre de la vitesse d'évaporation de la goutte d'eau. Cette vitesse dépend fortement de la température et du taux d'humidité à l'intérieur de la pièce.

Ces expérimentations sont réalisées afin d'observer le comportement de la goutte lors de la transition du modèle de Cassie-Baxter vers le modèle de Wenzel. Elles permettent également d'identifier le modèle dans lequel la goutte se trouve au moment du dépôt.

2.3.1.3. Instrumentation

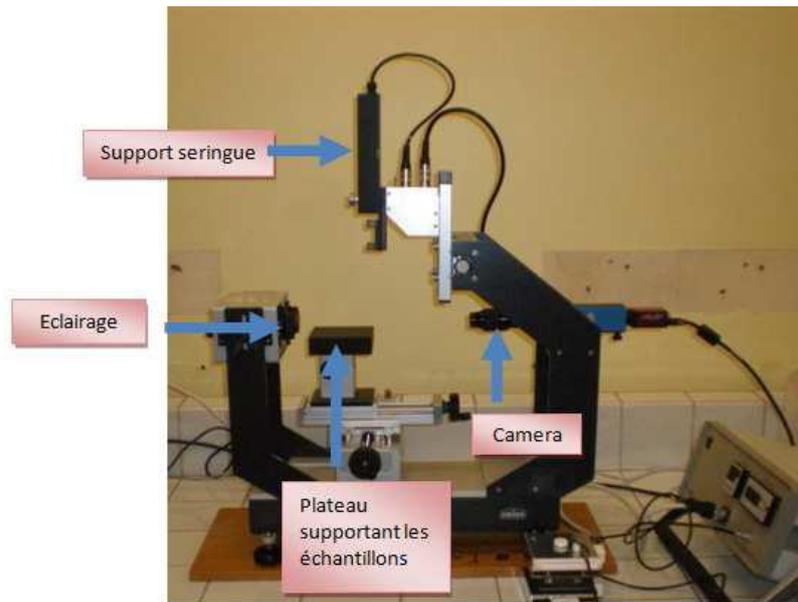


Figure 2-33 : Schéma du dispositif expérimental de mouillabilité.

Le DSA30S, commercialisé par la société KRUSS, et illustré Figure 2-33 est composé d'un système d'éclairage, d'un plateau amovible sur lequel l'échantillon est déposé, d'une caméra vidéo enregistrant l'image de la goutte en fonction du temps et d'une seringue motorisée permettant de déposer les gouttes. Les images acquises sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Drop Shape Analysis. Plusieurs méthodes de mesure d'angle sont possibles. L'angle de contact est directement lié à un rapport de forme entre la hauteur de goutte et la ligne de contact, l'une des méthodes reprend cette corrélation pour calculer l'angle de contact. Toutefois cette méthode est valable pour des gouttes sphériques. La mesure de l'angle de contact peut également être réalisée par la prise en compte de la tangente à une sphère définie au point triple. Ce point correspond à l'intersection entre le solide, le liquide et l'air. Il est déterminé d'une part, par détection de la goutte par le logiciel à partir du contraste et d'autre part par positionnement manuel de la ligne de contact par l'expérimentateur. Cette technique est celle choisie dans cette étude. Toutefois, une autre méthode a été testée. Elle présente moins de régularité dans la mesure de l'angle de contact et de ce fait a été rejeté. Cette méthode consiste à détecter uniquement les premiers points aux alentours de la ligne de contact et d'en tracer la tangente. Cette méthode est très intéressante lorsque les gouttes ne sont pas sphériques.

2.3.2. Adhérence

L'adhérence caractérise la résistance à la rupture de l'assemblage. La première étape pour la mesure de l'adhérence correspond ainsi au dépôt de la couche métallique sur le polymère texturé. Il s'effectue en deux étapes, par DCP puis par bain électrolytique présenté précédemment.

Afin d'évaluer la qualité de l'adhérence métal/substrat, plusieurs test sont répertoriés dans la littérature [BEN]. Ils sont généralement effectués après 24 heures afin de permettre au dépôt d'être dans son état d'équilibre.

Parmi les différents tests nous pouvons citer le test de quadrillage, de pelage ou le pull-test. Ce dernier est utilisé dans cette étude. Le test de quadrillage consiste à entailler le dépôt jusqu'au substrat en réalisant un quadrillage, avec une distance de 1 à 3 mm entre chaque ligne. L'adhérence est caractérisée en fonction du nombre de carreaux détériorés. Le test de pelage consiste quant à lui à déterminer la force nécessaire pour arracher le dépôt métallique de dimension 25 x 75 mm. Ce dernier est relié à un capteur de force. La traction est exécutée à vitesse et angle constant. Ce test permet d'obtenir une valeur numérique de l'adhérence.

Pull-Test

Le pull-test, quant à lui, utilisé dans cette étude, est un test normé d'arrachement pour des dépôts de films minces. Il donne accès à la contrainte d'arrachement en Psi ou MPa nécessaire à la séparation des deux surfaces. La séparation du substrat et de la couche métallique est réalisée par application d'une force verticale par l'intermédiaire d'un système mécanique collé sur le métal.

La première étape consiste à coller un plot de dimension connue sur la surface du dépôt. Après polymérisation de la colle, le contour du plot est délimité jusqu'à la surface du substrat afin d'éviter les effets de bords (figure 2-34). Le dispositif expérimental représenté Figure 2-35, est placé sur le plot et l'on pompe doucement jusqu'à détachement du plot de la surface.

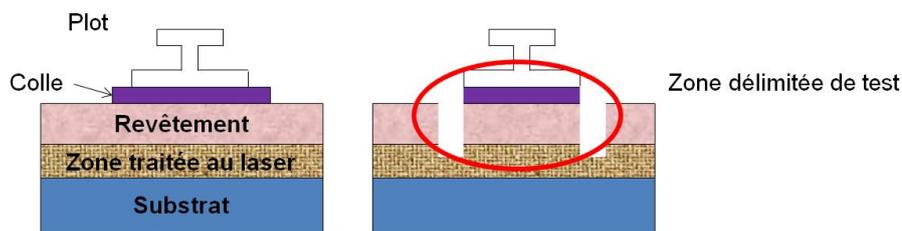


Figure 2-34 : Schéma du principe de mesure de la contrainte d'arrachement par Pull-Test.



Figure 2-35 : Dispositif expérimental du Pull-Test.

Lors de la séparation du système expérimental de la surface, la rupture peut être localisée à plusieurs endroits (Figure 2-36) :

- entre le plot et la colle
- entre la colle et le dépôt métallique
- entre le dépôt métallique et le substrat modifié
- entre le substrat modifié et le substrat d'origine
- un mixte

Les deux premiers cas ne permettront pas de quantifier exactement l'adhérence entre le revêtement métallique et le substrat. Toutefois, une information de tenue minimale sera obtenue. Le quatrième cas quant à lui ne permet pas non plus de quantifier cette adhérence. Par contre, il permet de quantifier l'affaiblissement des propriétés intrinsèques du matériau au niveau de la zone traitée. Ce test nous permet donc d'obtenir une valeur numérique de l'adhérence substrat/métal de manière plus ou moins précise en fonction de la localisation de la rupture.

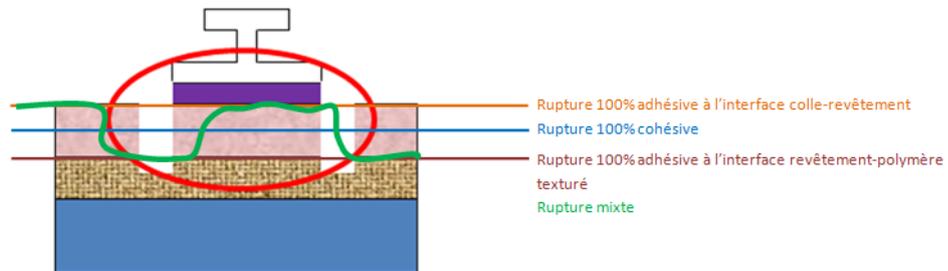


Figure 2-36 : Schéma des différents modes de rupture.

2.4 Analyse de donnée –Data Mining

Le Data Mining, ou analyse de données, est l'ensemble des méthodes et techniques destinées à l'exploration et l'analyse de bases de données en vue de détecter des règles, des associations, des tendances inconnues ou cachées, des structures particulières restituant l'essentiel de l'information utile en réduisant la quantité de données. Les méthodes utilisées sont soit descriptives, soit prédictives. Les premières visent à mettre en évidence des informations présentes mais cachées par le volume de données alors que les secondes visent à extrapoler de nouvelles informations à partir des informations présentes.

Le choix d'une technique plutôt qu'une autre peut se faire à partir de l'interprétation du diagramme présenté Figure 2-37.

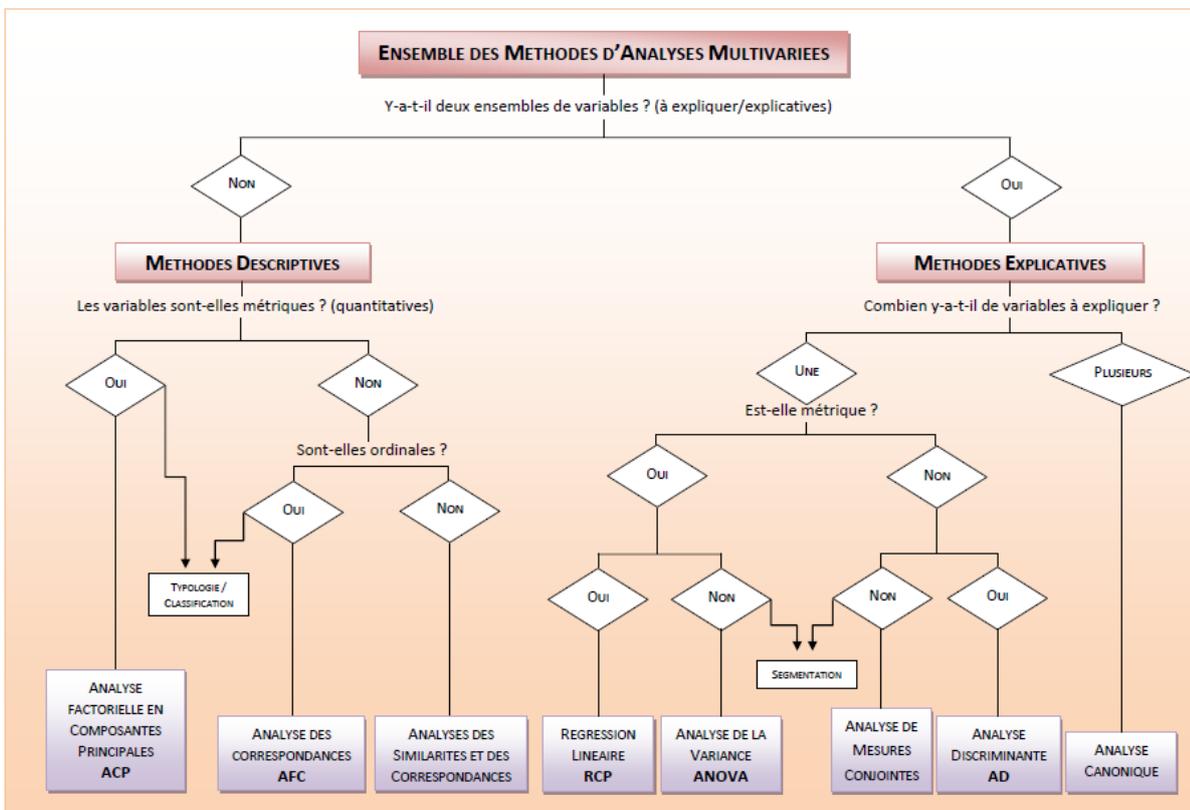


Figure 2-37 : Diagramme de présentation des différentes méthodes d'analyses de données [TEN].

2.4.1 ACP

L'analyse en composantes principales ACP, est une technique d'analyse des données qui permet, à partir des n variables continues initiales, de construire m ($\leq n$) autres variables, appelées *composantes principales*, qui sont les combinaisons des variables initiales. Elle fait partie des techniques descriptives.

Il s'agit d'une approche à la fois géométrique (représentation des variables dans un nouvel espace géométrique selon des directions d'inertie maximale) et statistique (recherche d'axes indépendants expliquant au mieux la

variabilité, la variance, des données). Lorsqu'on veut alors compresser un ensemble de n variables aléatoires, les m premiers axes de l'ACP sont un meilleur choix, du point de vue de l'inertie ou de la variance expliquée.

L'ACP consiste à chercher un système d'axes orthonormés dans lequel se projette un nuage de point selon une dispersion maximum et qui permet une interprétation plus intuitive [MOR]. Elle s'applique à des tableaux croisant des individus, les lignes, et des variables quantitatives, les colonnes [ESC1998].

En explicitant les étapes à suivre pour effectuer une analyse de données type ACP ou PCR, on remarque qu'elles peuvent être réalisées à la main [HER]. Toutefois, sur le marché, différents logiciels permettent de réaliser plus ou moins facilement une analyse de données, notamment XLStat, Matlab, Statistica.

2.4.1.1. Etapes de calculs

Les différentes étapes nécessaires aux calculs des axes principaux seront explicités à partir des données obtenues dans cette étude et réalisées avec Excel afin d'être applicables pour tous. La méthodologie est tirée du livre *L'analyse statistique des données* [MOR].

La première étape de l'ACP consiste à centrer puis réduire les données initiales, afin d'avoir d'une part, par le centrage, l'origine du futur repère confondu avec le centre d'inertie des données [ESC1998], et d'autre part, par la réduction des données, d'étudier des données hétérogènes (les grandeurs mesurées ont des unités différentes) [ESC1998][LAG1995]. Pour cela chaque donnée est transformée selon la formule suivante :

$$\frac{x_{ik} - \bar{x}_k}{s_k} \quad (2-12)$$

avec x_{ik} = individu de la ligne i et de la colonne k ,

\bar{x}_k = moyenne de la colonne k ,

s_k = écart – type de la colonne k

Il est possible d'attribuer à certains individus un poids p_i plus important dans le calcul des nouveaux axes, dans le cas où ces derniers représentent une sous-population. Dans ce cas les formules utilisées pour le calcul de la moyenne et de l'écart-type sont :

$$\bar{x}_k = \sum_i p_i x_{ik} \quad (2-13)$$

$$s_k^2 = \sum_i p_i (x_{ik} - \bar{x}_k)^2 \quad (2-14)$$

On obtient alors la matrice centrée-réduite U des données.

La deuxième étape de calcul pour l'ACP, est l'obtention de la matrice de corrélation entre les différentes données. Pour cela, on calcule le produit matriciel $U^t U$, entre la transposé de la matrice centrée-réduite, U^t , et la matrice centrée-réduite U . Les valeurs obtenues sont divisées par le nombre d'individus (lignes). Cette étape permet d'obtenir des résultats intuitifs avec des valeurs limites connues -1, pour les variables anti-corrélées, et 1 pour les variables corrélées.

Des corrélations importantes se traduisent sur un graphique par une forme allongée du nuage de point. A l'inverse, une corrélation faible se traduit par une répartition aléatoire du nuage de point.

ACOS											
=(Données-Moyennes)/Ecartypep											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		Valeurs initiales					Matrice centrée - réduite				
2		Puissance	Pulses	Profondeur	Volume						
3		C1	C2	C3	C4		cartypep				
73		2.55	10	23.1	176740.64		0.714	-0.430	-0.115	-0.104	
74		2.55	5	9.4	58565.76		0.714	-0.761	-0.644	-0.528	
75		2.55	10	21.5	141874.68		0.714	-0.430	-0.177	-0.229	
76		2.55	15	31.3	241990.22		0.714	-0.099	0.202	0.130	
77		2.55	20	42.7	336473.20		0.714	0.232	0.642	0.469	
78		2.55	25	52.5	488038.00		0.714	0.563	1.020	1.012	
79		2.55	30	61.5	592310.15		0.714	0.894	1.368	1.386	
80		2.55	35	69.2	650020.65		0.714	1.225	1.665	1.593	
81		2.55	40	79.5	843985.95		0.714	1.555	2.063	2.289	
82		2.55	45	84.1	916753.31		0.714	1.886	2.240	2.550	
83		2.55	50	84.6	948024.47		0.714	2.217	2.260	2.662	
84		3.25	1	-2	-7239.13		1.406	-1.026	-1.084	-0.764	
85		3.25	2	2	8562.59		1.406	-0.960	-0.930	-0.707	
86		3.25	3	5	29357.87		1.406	-0.894	-0.814	-0.632	
87		3.25	4	7.6	53024.00		1.406	-0.827	-0.713	-0.547	
88		3.25	5	10.2	63539.76		1.406	-0.761	-0.613	-0.510	
89		3.25	6	13.2	81071.94		1.406	-0.695	-0.497	-0.447	
90		3.25	7	17	118641.17		1.406	-0.629	-0.350	-0.312	
91		3.25	8	18.4	144299.94		1.406	-0.563	-0.296	-0.220	
92		3.25	9	21.3	184204.11		1.406	-0.496	-0.184	-0.077	
93		3.25	10	25.6	241379.46		1.406	-0.430	-0.018	0.128	
94		3.25	5	11	69548.91		1.406	-0.761	-0.582	-0.488	
95		3.25	10	23.5	206722.39		1.406	-0.430	-0.099	0.004	
96		3.25	15	36.2	279873.67		1.406	-0.099	0.391	0.266	
97		3.25	20	46.5	459958.83		1.406	0.232	0.789	0.912	
98		3.25	25	56	607086.80		1.406	0.563	1.155	1.439	
99		3.25	30	66.3	760715.26		1.406	0.894	1.553	1.990	
100		3.25	35	73.3	869435.70		1.406	1.225	1.823	2.380	
101		3.25	40	81.8	892483.09		1.406	1.555	2.152	2.463	
102		3.25	45	90.8	1157605.77		1.406	1.886	2.499	3.413	
103		3.25	50	97.9	1331346.70		1.406	2.217	2.773	4.036	
104											
105											
106	Moyennes	1.83	16.50	26.07	205695.19						
107	Ecartypep	1.01	15.11	25.90	278886.11						
108											

Figure 2-38 : Tableau des données et Matrice Centrées-Réduites U.

K119								
={PRODUITMAT(TRANPOSE(G4:J103);G4:J103)/LIGNES(G4:J103)}								
	A	B	C	D	E	F	G	H
109								
110		Matrice de Corrélation						
111								
112		1.0000	0.0000	0.3110	0.4370			
113		0.0000	1.0000	0.9034	0.7671			
114		0.3110	0.9034	1.0000	0.9380			
115		0.4370	0.7671	0.9380	1.0000			
116								
117								

Figure 2-39: Matrice des Corrélations.

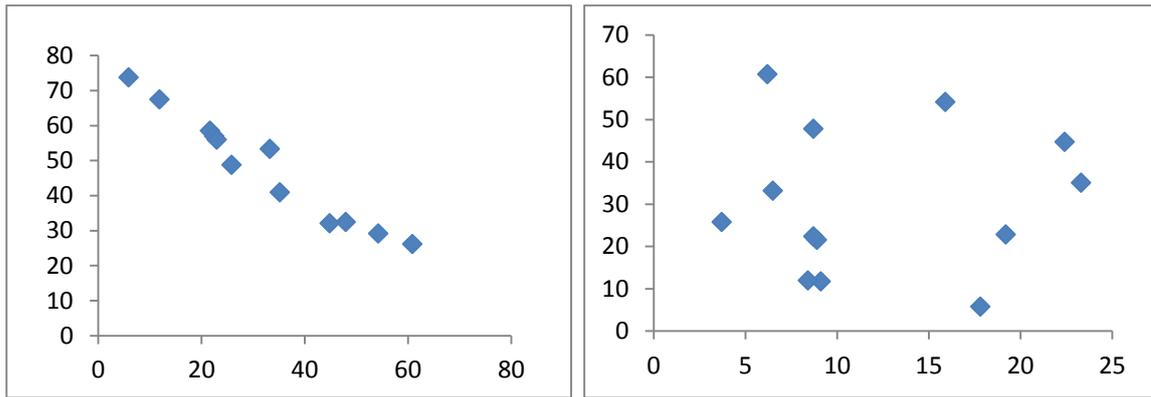


Figure 2-40 : Représentation graphique des Corrélations entre 2 variables.

La troisième étape de calcul va permettre de trouver les axes factoriels de la représentation. Elle va se diviser en plusieurs sous étapes, la première consiste en la préparation des feuilles de calcul pour les différents axes. Dans notre exemple, nous avons quatre variables (puissance, nombre d'impulsions, profondeur d'ablation, volume d'ablation), on va donc chercher à calculer les coordonnées de 4 vecteurs propres correspondants chacun à un axe.

Les coordonnées des vecteurs sont d'abord données aléatoirement, dans les étapes suivantes, elles seront calculées vecteur par vecteur, afin de respecter les conditions d'inertie, de norme et d'orthogonalité que l'on souhaite vérifier, à savoir une inertie maximum, une norme égale à 1 et des axes perpendiculaires entre eux. Les vecteurs obtenus constituent la matrice de passage P.

Excel possède un outil permettant de calculer les coordonnées d'un vecteur tout en respectant des contraintes, le « Solveur ». Chaque contrainte doit être rentrée en tant que formule dans le tableur Excel, comme illustrer ci-dessus à la Figure 2-48.

La cellule cible à définir correspond à l'inertie que l'on cherche à avoir, soit une inertie maximum. Les cellules variables correspondent aux coordonnées du vecteur propres. Les contraintes sont quant à elles, plus ou moins importantes selon le vecteur propre recherché comme illustré à la Figure 2-42.

Lors d'une Analyse en Composante Principale, ACP, les axes factoriels calculés sont une combinaison des variables de départ. L'ensemble de l'information disponible est utilisé dans la construction des nouveaux axes. Les coordonnées des vecteurs correspondent au poids de chaque variable dans le calcul des nouveaux axes, les composantes principales. Ainsi, la combinaison linéaire des variables de départ donnant l'axe 1 est :

$$\text{axe 1} = 0,48 \times \text{variable1} + 0,50 \times \text{variable2} - 0,51 \times \text{variable3} + 0,49 \times \text{variable4} \quad (2-15)$$

ACOS X ✓ fx =PRODUITMAT(TRANPOSE(A9:A12);PRODUITMAT(Tableau!A112:D115;'Axe 1'!A9:A12))										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
7										
8	vecteur 1									
9	1		inertie projeté sur vect 1			1				
10	0									
11	0		carré de la norme de vect 1			1				
12	0									
13										

ACOS X ✓ fx =SOMME.CARRES(A11:A14)										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
9										
10	vecteur 2									
11	0		inertie projeté sur vect 1			1				
12	1									
13	0		carré de la norme de vect 1			1				
14	0									
15			Produit scalaire vect1vect2			0				
16										

ACOS X ✓ fx =PRODUITMAT(TRANPOSE('Axe 2'!A11:A14);A12:A15)										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
10										
11	vecteur 3									
12	0		inertie projeté sur vect 1			1				
13	0									
14	1		carré de la norme de vect 1			1				
15	0									
16			Produit scalaire vect1vect3			0				
17			Produit scalaire vect2vect3			0				
18										

M11 X ✓ fx										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
11										
12	vecteur 4									
13	0		inertie projeté sur vect 1			1				
14	0									
15	0		carré de la norme de vect 1			1				
16	1									
17			Produit scalaire vect1vect4			0				
18			Produit scalaire vect2vect4			0				
19			Produit scalaire vect3vect4			0				
20										

Figure 2-41 : Recherche des axes factoriels.

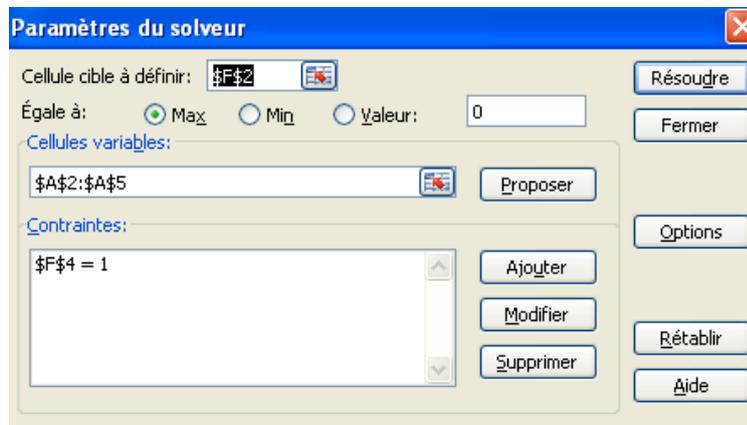


Figure 2-42 : Options du Solveur pour déterminer le premier vecteur propre.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Matrice de passage				Valeurs propres = inertie projeté				% d'Inertie	% cumulé		
2	vect1	vect2	vect3	vect4								
3	0.23393691	0.90387714	-0.34993797	-0.07631181		vect1	2.85			71.15	71.15	
4	0.52438611	-0.40873365	-0.61170144	-0.42869338		vect2	1.02			25.38	96.53	
5	0.58648877	-0.08554326	-0.0045208	0.8054149		vect3	0.12			2.93	99.46	
6	0.57124829	0.09287412	0.70946829	-0.402126		vect4	0.02			0.54	100.00	
7												
8						somme	4.00					
9												

Figure 2-43 : Matrice de Passage P, Inertie projeté et % d'inertie.

L'inertie projetée s'apparente au pourcentage d'information disponible utilisée. Dans cet exemple 91,1% de l'information de départ est utilisé dans la formation du premier axe. Sur un graphique en deux dimensions utilisant les deux premières composantes principales, nous avons 96,8% de l'information de départ, correspondant à l'inertie cumulée. La représentation graphique, par exemple des deux premières variables du tableau de donnée de départ n'utilise qu'une partie de l'information disponible, 50%.

Maintenant que l'on a un nouveau repère, la quatrième étape de calcul va permettre de calculer les nouvelles coordonnées des individus dans ce dernier (ou coordonnées factorielles des lignes). Pour transformer les coordonnées de départ, il suffit de faire le produit matriciel entre la matrice centrée-réduite U et la matrice de passage P.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
11																
12	Coordonnées des individus				Contributions %				Qualité de représentation %				Qualité de représentation cumulée %			
13	F1	F2	F3	F4	CTR1	CTR2	CTR3	CTR4	COR1	COR2	COR3	COR4	F1F2	F1F2F3	F2F3	F3F4
14	-1.880	-0.839	0.603	0.033	1.2	0.7	3.1	0.1	76.8	15.3	7.9	0.0	92.1	100.0	23.2	3.2
15	-1.845	-0.867	0.563	0.005	1.2	0.7	2.7	0.0	76.1	16.8	7.1	0.0	92.9	100.0	23.9	2.7
16	-1.811	-0.894	0.522	-0.023	1.2	0.8	2.3	0.0	75.4	18.4	6.3	0.0	93.7	100.0	24.6	2.4
17	-1.776	-0.921	0.482	-0.052	1.1	0.8	2.0	0.1	74.5	20.0	5.5	0.1	94.5	99.9	25.5	2.1
18	-1.741	-0.948	0.441	-0.080	1.1	0.9	1.7	0.3	73.4	21.7	4.7	0.2	95.1	99.8	26.4	2.0
19	-1.707	-0.975	0.401	-0.109	1.0	0.9	1.4	0.5	72.2	23.5	4.0	0.3	95.7	99.7	27.5	1.9
20	-1.672	-1.002	0.360	-0.137	1.0	1.0	1.1	0.9	70.8	25.4	3.3	0.5	96.2	99.5	28.7	2.0
21	-1.637	-1.029	0.320	-0.165	0.9	1.0	0.9	1.3	69.3	27.4	2.6	0.7	96.7	99.3	30.0	2.1
22	-1.602	-1.056	0.279	-0.194	0.9	1.1	0.7	1.7	67.6	29.4	2.1	1.0	97.0	99.0	31.4	2.4
23	-1.358	-1.109	0.257	0.032	0.6	1.2	0.6	0.0	58.7	39.1	2.1	0.0	97.9	100.0	41.2	0.6
24	-1.741	-0.948	0.441	-0.080	1.1	0.9	1.7	0.3	73.4	21.7	4.7	0.2	95.1	99.8	26.4	2.0
25	-1.371	-1.105	0.265	0.002	0.7	1.2	0.6	0.0	59.3	38.5	2.2	0.0	97.8	100.0	40.7	0.6
26	-1.101	-1.245	0.100	-0.072	0.4	1.5	0.1	0.2	43.7	55.8	0.4	0.2	99.5	99.8	56.2	0.3
27	-0.679	-1.393	-0.011	-0.026	0.2	1.9	0.0	0.0	19.2	80.8	0.0	0.0	100.0	100.0	80.8	0.0
28	-0.394	-1.536	-0.180	-0.073	0.1	2.3	0.3	0.2	6.1	92.5	1.3	0.2	98.5	99.8	93.7	0.5
29	-0.036	-1.670	-0.270	-0.151	0.0	2.7	0.6	1.1	0.0	96.6	2.5	0.8	96.7	99.2	99.2	1.7
30	0.185	-1.815	-0.484	-0.209	0.0	3.2	2.0	2.0	0.9	91.3	6.5	1.2	92.3	98.8	97.8	4.0
31	0.421	-1.952	-0.654	-0.320	0.1	3.8	3.7	4.7	3.9	84.3	9.5	2.3	88.3	97.7	93.8	8.4
32	0.624	-2.092	-0.859	-0.417	0.1	4.3	6.3	8.0	6.9	77.1	13.0	3.1	83.9	96.9	90.1	14.3
33	0.843	-2.234	-1.065	-0.491	0.2	4.9	9.7	11.2	10.0	70.5	16.0	3.4	80.6	96.6	86.6	20.8
34	-1.789	-0.204	0.358	-0.111	1.1	0.0	1.1	0.6	94.6	1.2	3.8	0.4	95.8	99.6	5.0	1.7
35	-1.632	-0.246	0.328	0.010	0.9	0.1	0.9	0.0	94.1	2.1	3.8	0.0	96.2	100.0	5.9	0.9
36	-1.544	-0.279	0.297	0.038	0.8	0.1	0.8	0.1	93.4	3.0	3.4	0.1	96.5	99.9	6.5	0.8
37	-1.444	-0.312	0.270	0.076	0.7	0.1	0.6	0.3	92.2	4.3	3.2	0.3	96.5	99.7	7.5	0.9
38	-1.369	-0.343	0.237	0.090	0.7	0.1	0.5	0.4	91.2	5.7	2.7	0.4	96.9	99.6	8.5	0.9
39	-1.271	-0.370	0.232	0.088	0.6	0.1	0.5	0.4	89.0	7.6	3.0	0.4	96.6	99.6	10.5	0.8
40	-1.144	-0.399	0.238	0.108	0.5	0.2	0.5	0.5	85.2	10.4	3.7	0.8	95.6	99.2	14.0	1.0
41	-1.060	-0.425	0.231	0.092	0.4	0.2	0.5	0.4	82.3	13.2	3.9	0.6	95.5	99.4	17.1	0.8
42	-0.954	-0.455	0.219	0.112	0.3	0.2	0.4	0.6	77.3	17.6	4.1	1.1	94.9	98.9	21.7	1.0
43	-0.828	-0.483	0.228	0.127	0.2	0.2	0.4	0.7	69.4	23.7	5.2	1.6	93.1	98.4	28.9	1.2

Figure 2-44 : Nouvelles coordonnées des Individus et leur qualité de représentation dans le nouveau repère

A partir des nouvelles coordonnées des individus, il est possible de calculer la qualité de représentation en pourcentage de chaque individu sur chaque nouvel axe. Elle correspond au carré de la coordonnée divisé par la somme des carrés des quatre coordonnées multipliée par 100. On a donc pour chaque individu (ligne) une somme égale à 100 sur l'ensemble des nouveaux axes. La qualité de représentation d'un individu est comparable à l'inertie projetée.

L'analyse de donnée permet de par différentes étapes de calculs de voir au sens propre l'illustration graphique en 2 dimensions

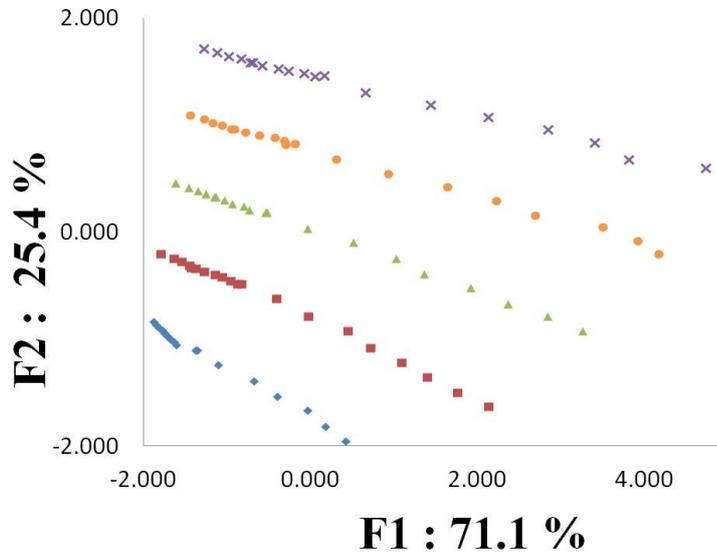


Figure 2-45 : Analyse en Composantes Principales. Représentation des données sur les 2 premiers axes

Schéma général d'une ACP

Les principales étapes de calculs pour réaliser une ACP sont résumées dans un schéma général, Figure 2-46.

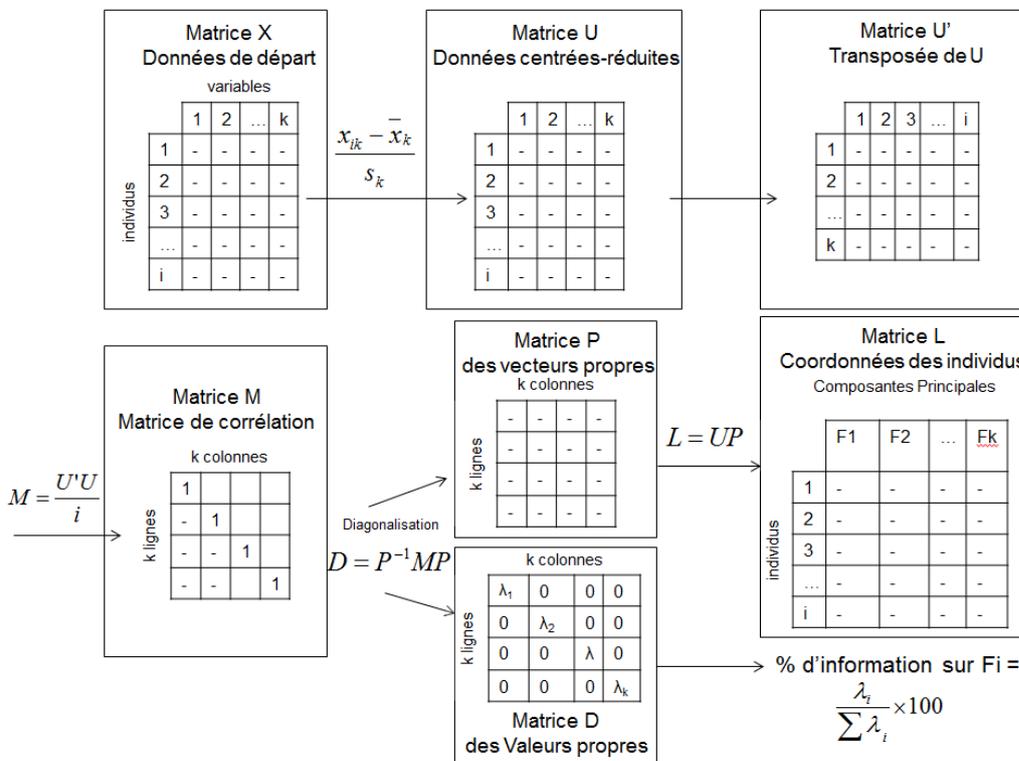


Figure 2-46 : Schéma général d'une ACP.

2.4.1.2. Interprétation d'une ACP

Plusieurs représentations graphiques sont à regarder lors d'une analyse ACP, les principales étapes à réaliser sont présentés ci-après.

Valeurs propres et Pourcentage d'inertie

Les valeurs propres correspondent aux variances des composantes principales. On parle de critère de Kaiser. Conserver les composantes correspondant aux valeurs propres > 1 revient à conserver les composantes dont la variance, l'information fournie, est supérieure à celle d'origine, égale à 1. La somme des valeurs propres est égale au nombre de variable. L'histogramme des valeurs propres permet de faire un choix dans le nombre d'axe. On gardera les axes à gauche du point d'inflexion détecté.

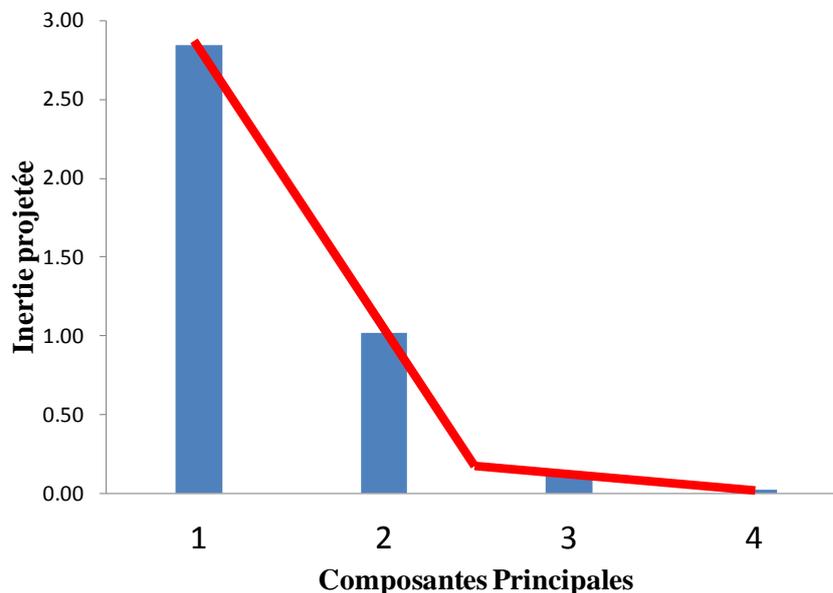


Figure 2-47 : Analyse en Composante Principale. Histogramme des valeurs propres.

Un autre critère peut être utilisé pour déterminer le nombre de composante à conserver, c'est le pourcentage d'inertie totale expliquée. Il faut toutefois faire attention, 50 % d'information restituée pour 10 ou 100 variables n'a pas le même sens, c'est beaucoup plus intéressant dans le second cas. Dans le cas présent, 71.1 % de l'information est restituée par l'axe F1, et 96.5 % par le plan F1F2.

Espace des variables – Cercle de corrélation

Etudier les variables revient à étudier une suite de colonnes. A chaque variable est associée une suite de I nombres. Une variable peut être représentée comme un vecteur de l'espace vectoriel à I dimensions, dont chaque dimension représente un individu. Dans le nuage N_K , on s'intéresse surtout aux angles entre variables. Le cosinus d'un angle entre deux variables s'interprète comme le coefficient de corrélation entre les deux variables. Du fait de la réduction, toutes les variables sont équidistantes de l'origine et donc situées sur une sphère de rayon 1.

Le cercle de corrélation est une représentation graphique de la matrice de corrélation, Figure 2-48. Une variable est d'autant mieux représentée dans le plan F1F2 qu'elle se situe près du cercle des corrélations. Il faut également tenir compte de l'angle et de la direction des vecteurs entre les variables. Ainsi, plus l'angle est petit, plus les variables sont proches. Un angle de 90° , signifie que les 2 variables ne sont pas corrélés, alors qu'un angle de 180° présente des variables anti-corrélées.

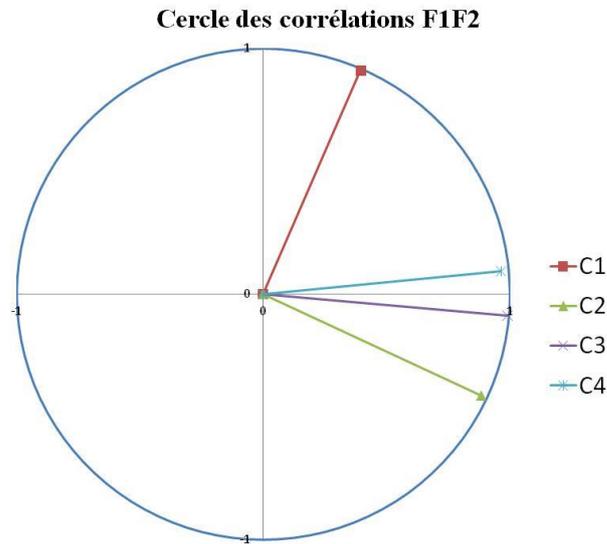


Figure 2-48 : Cercle de corrélation d'une ACP. Représentation des 4 variables dans le plan. F1F2.

Espace des individus – Représentation graphique

Etudier l'espace des individus revient à regarder une suite de lignes. A chaque individu est associée une suite de K nombres. L'ensemble des distances inter-individus constitue un nuage de point N_i . Dans le nuage N_i , on s'intéresse aux distances qui s'interprètent comme des ressemblances.

Regarder le plan formé par les F1F2, Figure 2-49, revient à regarder la répartition des individus. Trois situations principales peuvent être rencontrées :

- les individus se répartissent uniformément sur le plan.
- Quelques individus sont isolés du nuage des autres individus, ils faussent l'ACP, il est conseillé de les supprimer.
- Quelques groupes d'individus forment des nuages bien distinct, des sous populations ont été mises en évidence. Une ACP pourrait être réalisée pour chaque sous population. Les regroupements d'individus auront des caractéristiques voisines. Cette situation est rencontrée dans notre étude.

Pour interpréter correctement la proximité ou l'éloignement entre individus il faut tenir compte de leur qualité de représentation sur l'axe étudié. Une contribution trop importante d'un individu (supérieure au poids de l'individu) est considérée comme un « outliers » qu'il vaut mieux enlever.

2.4.1.3. Extension à la PCR

La régression en composante principale PCR est constituée de deux étapes. Tout d'abord les données sont traitées par ACP. Ensuite une régression multiple est appliquée aux données issues de l'ACP, avec les données factorielles comme variables prédictives.

Concrètement, cette analyse consiste à déterminer le nombre de variables minimales nécessaire à une représentation acceptable de l'ensemble des données. Cette technique peut être comparée à la résolution d'une photographie. En effet, l'objectif serait alors de déterminer le nombre minimal de pixel nécessaire pour avoir une photographie acceptable. Augmenter le nombre de pixel serait alors pour l'œil humain imperceptible.

Nous allons illustrer cette analyse à partir des données utilisées précédemment. Dans la partie précédente quatre variables ont été utilisées pour illustrer la méthode ACP. Déjà, nous avons enlevé une variable de départ, le diamètre d'impact. Dans cette partie, la variable profondeur est éliminée et nous constatons que la répartition des données est équivalente à la section précédente, à savoir cinq groupes dont la répartition est linéaire. Ces résultats seront plus largement expliqués dans le chapitre 3.

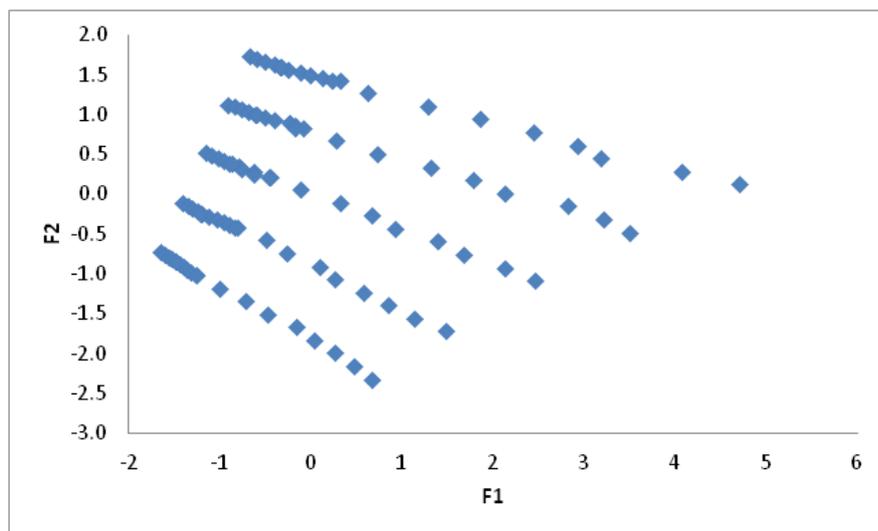


Figure 2-49 : Répartition des données dans le nouveau repère définie par les composantes principales F1 et F2.

Nous constaterons dans le chapitre 3 que retirer à nouveau une variable change totalement la représentation graphique et ne permet pas une distinction de données en cinq groupes. De plus, chaque groupe, dans cette configuration suit une même loi de distribution.

Les problèmes les plus fréquents pour prédire une propriété Y à partir d'un ensemble de variables X sont :

- le manque de sélectivité, aucune des variables X n'est suffisante à elle seule pour expliquer Y
- les colinéarités (ou dépendances), il peut exister une redondance d'information entre certaines des variables X. On dit qu'elles sont corrélées.

Finalement, comment prendre en compte un grand nombre de variables X et un nombre limité d'individu, l'information pertinente étant noyée dans une masse d'informations partiellement redondantes et polluées par toutes sortes d'erreurs. La problématique se résume par la question : Peut-on réduire la masse des données sans perdre trop d'information ?

L'idée générale est de postuler que l'information contenue dans un grand nombre de variables expérimentales peut être concentrée dans quelques combinaisons de variables. Cela va permettre de simplifier l'interprétation des résultats en mettant en évidence les principales relations entre les variables.

Lorsque deux variables sont apportent la même information (même corrélation), il est possible d'en éliminer une afin d'enlever les informations redondantes. La suppression d'une variable peut s'effectuer par régression ascendante ou descendante. Elle se base sur la valeur du coefficient de corrélation ajusté R^2 , ou la somme des carrés des résidus.

2.4.2 Régression linéaire

Les méthodes de régression être utilisées pour construire une équation reliant un paramètre « à expliquer » et un ou des paramètres « explicatif » sont nombreuses. Nous présenterons ici celles utilisées dans ce travail, à savoir les différentes familles de méthodes de régressions linéaires : régressions linéaires simples et régressions linéaires multiples.

2.4.2.1. La régression linéaire simple

Le modèle mathématique le plus simple pour relier une variable à une autre est du type :

$$y = b_0 + b_1x + e \quad (2-16)$$

Avec e le résidu, b_0 l'intersection à l'origine et b_1 la pente de la régression.

L'inconvénient de ce type de modèles réside dans le choix de la variable x qui doit être la plus prédictive possible de y et le plus souvent, une seule variable n'est pas suffisante pour évaluer celle « à expliquer ».

Pour pallier à cela, la régression linéaire multiple est définie et expliqué dans le paragraphe suivant. Toutefois, dans ce travail on a choisi d'utiliser la régression linéaire simple et de définir le paramètre b_1 comme étant le produit des variables explicatives.

2.4.2.2. La régression linéaire multiple MLR

La méthode MLR est également connue sous le nom de « Inverse Least Square ». L'équation de prédiction obtenue est de la forme :

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x + e \quad (2-17)$$

Avec k le nombre de variables prédictives. La méthode des moindres carrés consiste à minimiser la somme des carrés des écarts e .

L'inconvénient majeur de cette méthode intervient lorsqu'une variable est corrélée à une ou plusieurs autres variables explicatives. Elles peuvent alors être choisies en fonction de leur pouvoir prédictif par régression multilinéaire pas à pas ou grâce à des algorithmes de sélection. Les trois méthodes les plus couramment utilisées pour la sélection des variables descriptives sont les suivantes :

Lors de la sélection ascendante, les variables sont introduites dans le modèle une à une. Cette procédure procède de manière itérative en incluant à chaque étape la variable qui améliore le plus le modèle de prédiction. La première variable x utilisée pour la régression est celle qui est le plus fortement corrélée à y (variable « à expliquer »). La seconde variable est celle qui est le plus corrélée à y corrigée de l'effet de la première variable (résidu non modélisé). Les variables x sont introduites jusqu'à ce que le coefficient de régression de la dernière variable ne soit plus significatif d'après le test de Fisher ou que toutes les variables soient utilisées.

De manière analogue, il est possible d'envisager une procédure de régression descendante. Lors de la sélection descendante, le premier modèle construit utilise l'ensemble des variables x . ensuite, on procède par itération et les variables les moins corrélées à y sont retirées une à une. Le processus de sélection s'arrête lorsque toutes les variables ont un coefficient de corrélation significatif ou lorsqu'il ne reste plus qu'une variable prédictive.

Il est aussi possible de combiner les deux démarches (ascendante et descendante). L'intérêt est de tirer le meilleur parti des deux procédures, en envisageant à une étape donnée de la sélection ascendante, la possibilité de retirer une variable incluse au préalable. On parle de la méthode pas à pas ascendante « stepwise ». Ainsi, à chaque nouvelle introduction d'une variable, les variables introduites précédemment sont réévaluées en fonction du test de Fisher.

2.4.3. Analyse statistique appliquée à la métrologie

2.4.3.1. Théorie du Bootstrap

La méthode du Bootstrap est une méthode d'inférence statistique : elle permet d'évaluer les caractéristiques d'une population de données obtenue sur un ou plusieurs échantillons. A la différence des valeurs de moyenne, d'écart-type ... calculées à partir des données et qui font appel à des statistiques descriptives, la technique de Bootstrap est une méthode inférentielle. Elle date de la fin des années 70 [EFR].

La méthode consiste à utiliser les données obtenues sur l'échantillon pour créer des échantillons virtuels par tirage aléatoire avec remise. Si nous considérons la moyenne comme statistique descriptive pertinente de nos données, et un nombre de données égale à m mesures, nous allons procéder à un suréchantillonnage par calcul successif de

moyennes de m données tiré aléatoirement et avec remise parmi les m mesures de départ. Nous réitérons ce tirage aléatoire avec remise autant de fois que nécessaire, noté b .

Le résultat obtenu correspond alors à la répartition des moyennes. L'objectif de cette méthode de suréchantillonnage est d'accéder à des informations sur une statistique (ici la moyenne) telle que l'estimation, la dispersion et l'intervalle de confiance sur cette statistique. Cette méthode est basée sur des simulations, sans introduire d'information supplémentaire non disponible dans l'échantillon de départ.

Cette technique n'est valable que pour une dispersion symétrique et centrée sur l'échantillon original. Pour obtenir un intervalle de confiance correcte, le nombre de simulation b nécessite d'être suffisamment grand, $b > 1000$.

Cette technique permet par l'intermédiaire d'une estimation de la valeur statistique recherchée de pouvoir réduire le nombre de donnée à une donnée robuste. Il est alors possible de rechercher une loi reliant deux types de données, par exemple par régression linéaire.

2.4.3.2. Statistiques descriptives

Parmi l'ensemble des paramètres statistiques caractérisant un ensemble de données ou la relation existant entre deux ou plusieurs variables, ceux utilisés dans cette étude sont décrits dans les paragraphes suivant.

Moyenne

La moyenne est une mesure statistique caractérisant les éléments d'un ensemble de données : elle exprime la grandeur qu'aurait chacun des membres de l'ensemble s'ils étaient tous identiques sans changer la dimension globale de l'ensemble. Il y a plusieurs façons de calculer la moyenne d'un ensemble de valeurs, nous avons choisies de considérer la moyenne arithmétique.

La moyenne arithmétique est la somme des valeurs numériques divisée par le nombre de ces valeurs numériques. Elle est définie selon l'équation :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2-18)$$

Coefficient de corrélation de Pearson

Le coefficient de corrélation de Pearson correspond au coefficient utilisé dans la méthode ACP et qui nous permet d'accéder à la matrice de corrélation.

En statistiques, étudier la corrélation entre deux ou plusieurs variables aléatoires, c'est étudier l'intensité de la liaison qui peut exister entre ces variables.

Le type le plus simple de liaison est la relation affine. Dans le cas de deux variables numériques, elle se calcule à travers une régression linéaire. La mesure de la corrélation linéaire entre les deux se fait alors par le calcul du coefficient de corrélation linéaire. Ce coefficient est égal au rapport de leur covariance et du produit non nul de leurs écarts types. Le coefficient de corrélation est compris entre -1 et 1. Le fait que deux variables soit « fortement corrélées » ne démontre pas qu'il y ait une relation de causalité entre l'une et l'autre.

L'expression littérale du coefficient de corrélation est de la forme :

$$r = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \quad (2-19)$$

Avec σ_{xy} = covariance entre les variables x et y

σ_x et σ_y = écart-type respectif de x et y

Nous pouvons alors écrire l'expression globale :

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \quad (2-20)$$

Coefficient de corrélation ou STD

Le coefficient de corrélation R^2 , déviation standard STD ou encore coefficient de détermination correspond à l'écart entre les données expérimentales et le modèle choisi. Il est compris entre 0 et 1.

On sait que la valeur y_i d'une observation peut être décomposée en deux parties : une part expliquée par le modèle et une part résiduelle. La dispersion de l'ensemble des observations se décompose donc en variance expliquée par la régression et en variance résiduelle (MSE), inexpliquée. Le R^2 se définit alors comme la part de variance expliquée par rapport à la variance totale, autrement dit de $[(1 - \text{somme des carrés des résidus}) / \text{somme des carrés totale}]$ la somme des carrés totale étant la somme des carrés des distances entre les points du nuage et une droite horizontale qui passerait par son centre de gravité.

$$R^2 = 1 - \frac{SCR}{SCT} \quad (2-21)$$

SCR est la somme des carrés des résidus. SCT est la somme des carrés totaux.

2.5. Synthèse

L'étude du comportement d'un matériau vis-à-vis d'un traitement requiert la connaissance préalable des propriétés du matériau et des modifications pouvant être apportées à ce matériau. Il nous a donc paru important de présenter, dans ce chapitre, les procédures expérimentales qui ont été employées. Elles ont été présentées en quatre parties distinctes :

- l'élaboration des surfaces utilisées dans ce travail de thèse
- les différentes techniques de caractérisation topographique, chimique et structurales de surface utilisées
- les différentes techniques caractérisant la fonctionnalité de surface apportée
- les méthodes statistiques d'analyse des données

Afin de faire un lien entre ces différentes parties qui interagissent à différents niveaux, les différentes études réalisées dans ce travail de thèse sont présentées Figure 2-50.

Nous avons commencé par caractériser le polypropylène avant traitement laser femtoseconde. Cette caractérisation a été effectuée par FTIR, XPS et DRX. Ses propriétés de fonctionnalités (mouillabilité et adhérence vis-à-vis d'une couche métallique) ont également été identifiées. Ensuite, trois types de traitement de surface par laser ont été réalisés afin de répondre aux objectifs explicités.

- **Local** : Une matrice d'impacts est réalisée pour :
 - « *Etudier l'interaction laser –polypropylène d'un point de vue morphologique* ». L'influence des paramètres laser vis-à-vis des données morphologiques obtenues par interférométrie optique a été étudiée par analyse statistique. Cette étude est présentée dans la partie 3.1.
- **Surfaces** : Des surfaces texturées sont réalisées par déplacement de faisceau spécifique pour :
 - « *Etudier l'interaction laser –polypropylène d'un point de vue morphologique*. » L'influence des paramètres laser vis-à-vis des données morphologiques obtenues par interférométrie optique a été étudiée par analyse statistique. Cette étude est présentée dans la partie 3.2.
 - « *Etudier l'interaction laser –polypropylène d'un point de vue chimique* » L'influence des paramètres laser sur la chimie de surface et la structure du matériau est étudiée par FTIR, XPS, mouillage et DRX. Cette étude est présentée dans les parties 3.3 et 3.4.
 - « *Etudier l'influence de la topographie (rugosité) de surface sur la mouillabilité* » L'influence de la topographie engendrée par laser femtoseconde sur les propriétés de mouillabilité du polypropylène est étudiée et présentée partie 4.1. Les surfaces sont caractérisées par interférométrie optique et une analyse statistique des données est utilisée.
 - « *Etudier l'influence de la chimie et de la topographie (rapport de forme) sur la mouillabilité* ».

L'influence de la chimie de surface, caractérisée par FTIR et XPS ainsi que la topographie créée par réplique de surfaces texturées par laser femtoseconde, caractérisée par interférométrie optique, sur les propriétés de mouillabilité est étudiée et présentée partie 4.2.

- « ***Evaluer le potentiel d'une telle modification de surface sur l'adhérence avec une couche métallique*** ».

Le potentiel d'une texturation de surface sur l'augmentation des propriétés d'adhérence entre une couche métallique et le polypropylène est évaluée par Pull-test et présentée partie 4.3.

- « ***Evaluer le potentiel d'une réplique de la texturation de surface sur un dépôt métallique*** ».

Les rapports de formes limites de réplique de la texturation de surface sont étudiés par interférométrie optique et présentés partie 4.4.

- **Applications Industrielles** : des texturations de surfaces spécifiques et localisées sont réalisées afin de répondre à la demande industrielle : « ***Développer un procédé « vert » de traitement de surface non conductrice, de type Polypropylène, en vue de les métalliser localement d'une part, ou d'effectuer un électroformage d'autre part.*** »

Des logos sont réalisés sous différentes conditions laser étudiées précédemment afin d'évaluer le potentiel d'adhérence et d'anti adhérence entre le métal et le polypropylène modifié. Cette étude est qualitative et est présentée partie 4.3.

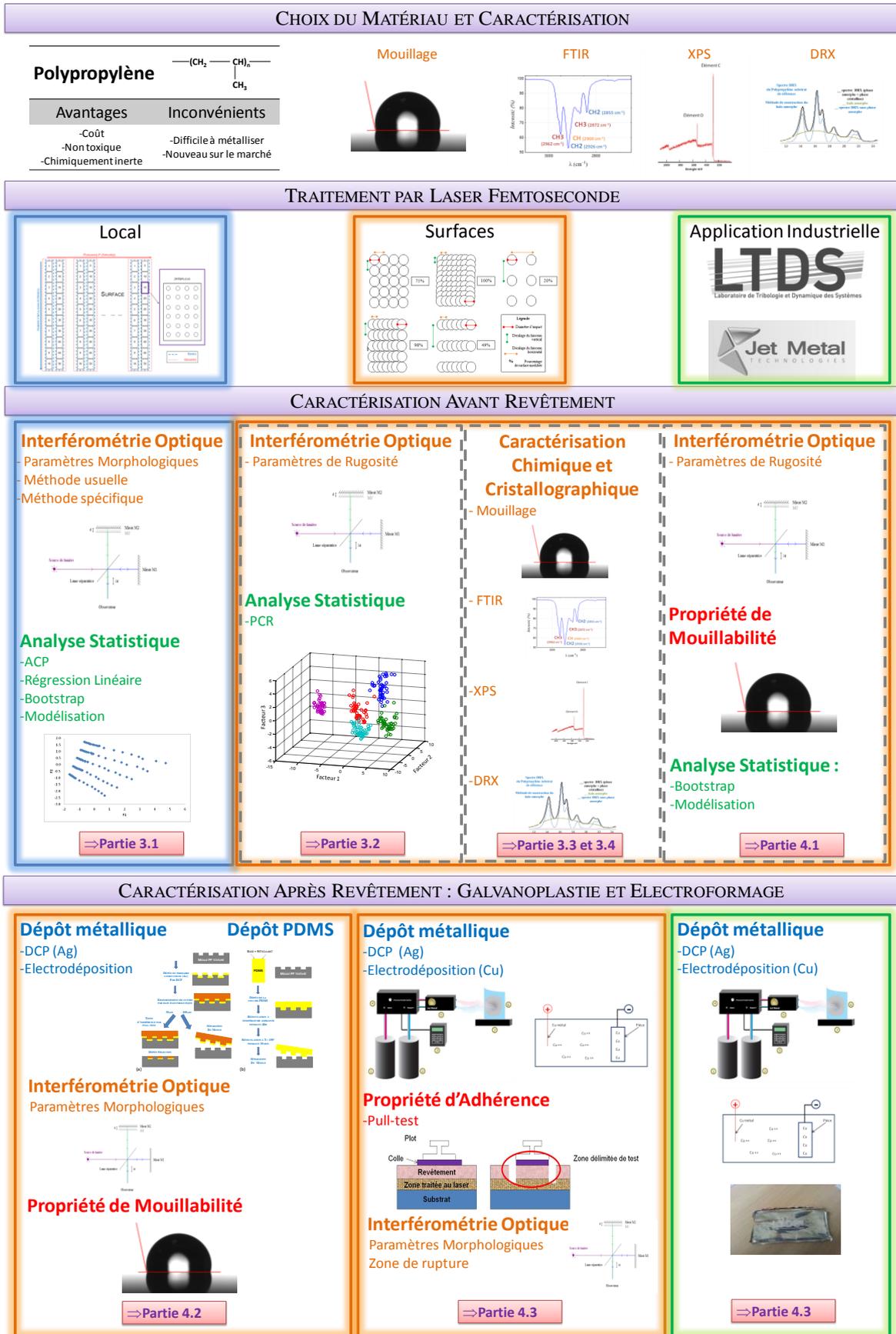


Figure 2-50 : Présentation du protocole expérimental suivi pour chacune des études effectuées dans ce travail de thèse.

Chapitre 3

Interaction Laser

Femtoseconde -

Polypropylène

Ce chapitre traite de l'étude des propriétés de surface, morphologiques, structurales et chimiques induites par laser femtoseconde sur le polypropylène. Les surfaces obtenues présentent des modifications d'une ou de plusieurs de ces propriétés. Nous proposons ici d'étudier certaines d'entre elles de façon indépendante.

Dans une première partie, nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude de l'interaction laser-matière. Cette étude est élémentaire pour la réalisation de surfaces texturées contrôlées. Nous nous proposons d'aborder la corrélation qui existe entre les paramètres laser en régime femtoseconde et les modifications de la matière de type morphologique. Cette partie est abordée selon deux approches définies par la méthode de mesure des grandeurs morphologiques de chaque impact. La morphologie de surface induite par laser est par la suite étudiée pour des texturations de surfaces. Les différentes surfaces obtenues par la modification des paramètres laser sont caractérisées dans les parties suivantes.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des modifications chimiques. Quels sont les paramètres lasers qui sont à l'origine des changements au niveau des liaisons chimiques présentes sur l'extrême surface avant et après texturation par laser femtoseconde ? Cette partie résume les résultats obtenus par spectrométrie IR et XPS, ainsi que les analyses de mouillabilité.

Enfin dans la dernière partie de ce chapitre nous présenterons les modifications observées au niveau de la microstructure du polypropylène au niveau de l'extrême surface. Cette étude est réalisée par diffractométrie RX, en mode rasant afin de caractériser une couche d'égale épaisseur tout le long de l'analyse.

3.1. Morphologie de l'impact	123
3.1.1. Mesure mono-cavité	128
3.1.2. Mesures multi-cavités	133
3.1.3. Modélisation	146
3.2. Morphologie de surfaces texturées	152
3.2.1. Influence des paramètres laser	153
3.2.2. Caractérisation des échantillons	157
3.3. Chimie de surface	159
3.3.1. Analyses préliminaires	159
3.3.2. Contrôle de la chimie de surface	163
3.4. Microstructure de surface du PP	169
3.4.1. Caractérisation des échantillons	172
3.4.2. Influence des conditions de caractérisations en DRX	174
3.4.3. Influence du traitement laser	176
3.5. Synthèse	179

3.1. Morphologie de l'impact

Remarques préliminaires

L'observation de la matrice d'impact au microscope électronique à balayage (MEB) ne permet pas de distinguer une quelconque déformation topographique pour la densité de puissance $P = 3.1 \text{ TW/cm}^2$ et un nombre d'impulsions inférieur à $N = 10$. En revanche, pour les densités de puissance supérieures, et un nombre d'impulsions $N = 1$, on observe une déformation de la matière, localisant précisément l'impact laser, Figure 3-1 (a). Cet état de surface présente un profil « en bosse » lors de l'analyse par interférométrie optique. Un phénomène d'ablation s'amorce pour $N = 2$, le profil est alors « en creux ». Ces observations nous amènent à différencier et à définir les termes d'incubation et d'accumulation qui sont souvent confondus dans la littérature.

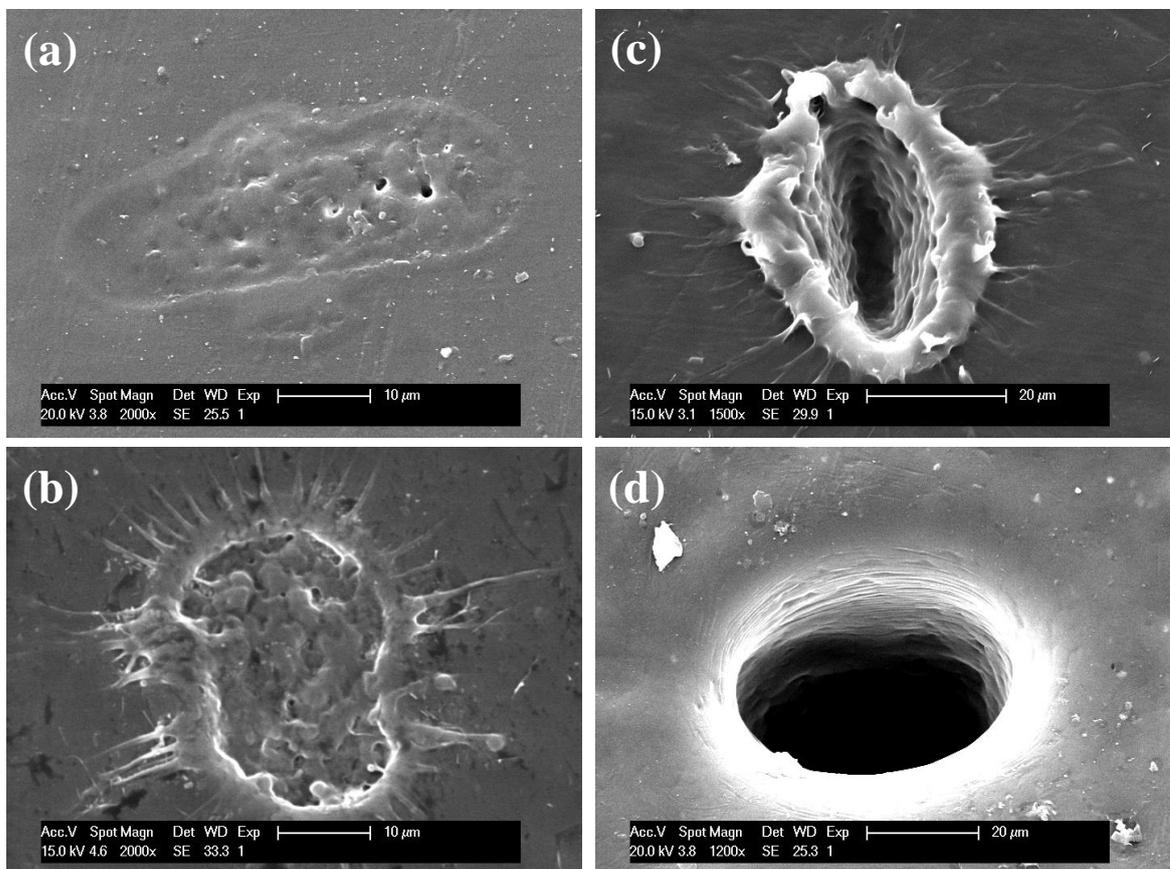


Figure 3-1 : Images d'impacts laser femtoseconde sur polypropylène pour différents nombres d'impulsions N obtenues par microscopie électronique à balayage MEB.

Un effet d'*incubation* est également observé pour $P = 3.1 \text{ TW/cm}^2$ et $N < 10$. Le matériau ne répond pas à l'excitation du laser, tout du moins aucune modification morphologique ne permet de localiser l'impact laser.

La densité de puissance du laser doit excéder un certain seuil pour être à l'origine d'un changement non réversible de la morphologie de surface. Ce seuil de modification dépend essentiellement du matériau et du nombre d'impulsions appliqué.

Dans cette étude, le seuil d'ablation du *PP* apparaît entre $N = 1$ et $N = 2$ pour les densités de puissance $P_D = 8.5$; 14, 20 et 25 TW/cm². Un effet d'*accumulation* est observé. Le matériau ne réagit pas de la même manière pour un apport d'énergie d'une seule impulsion et le même apport d'énergie en 2 impulsions. Le phénomène n'est pas additif.

La Figure 3-1 présente différentes morphologies des impacts laser par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces images révèlent trois types de structures. Leurs domaines d'apparition respectifs sont fonction du nombre d'impulsions. Comme nous l'avons déjà signalé, la première morphologie rencontrée, Figure 3-1(a) correspond à une déformation de la matière. La matière semble fondue et refroidie dans des conditions différentes de la plaque de polypropylène d'origine, entraînant un profil en « bosse ». On constate également que l'impact est ovale, géométrie provenant de la forme du faisceau lui-même. En augmentant le nombre d'impulsions, Figure 3-1(b), le phénomène d'ablation apparaît. De la matière est éjectée entraînant un profil en « creux ». Ce profil laisse apparaître une différence entre le centre de l'impact, irrégulier, et le bord de l'impact marqué par un bandeau. La Figure 3-1(c) montre cet effet de bord, « bourrelets » plus marqué. L'intérieur du trou présente de petites ondulations, qui permettent par la suite d'obtenir des points mesurés par interférométrie optique. La géométrie de l'impact évolue également, il est de plus en plus sphérique comme le montre la Figure 3-1 (d). Cet impact est plus marqué, les bords sont nets, le bourrelet n'existe plus et les parois du trou sont lisses. Ce type d'impact correspond à ceux présentés dans la littérature et représentatifs d'une ablation au moyen d'un laser femtoseconde en comparaison de ceux avec un laser nanoseconde.

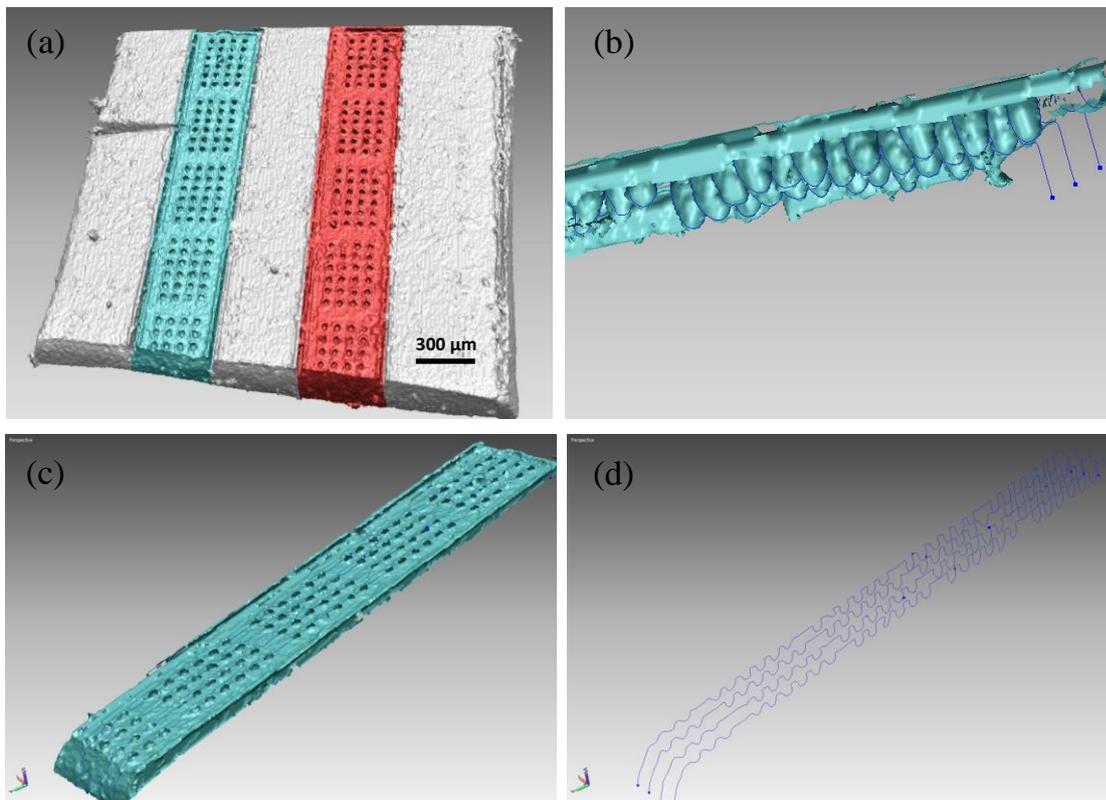


Figure 3-2 : Images obtenues par analyse tomographique d'impacts laser femtoseconde sur polypropylène pour différents nombres d'impulsions N et différentes densités de puissance P_D . (a) images 3D des deux séries d'impacts réalisées (b) profil 3D d'une série d'impacts vu de dessous (c) profil 3D d'une série d'impacts (d) profils 2D d'une série d'impacts.

L'information en profondeur de l'impact peut être acquise par tomographie. Nous allons présenter dans ce paragraphe les premiers résultats obtenus avec cette technique. La Figure 3-2 résume les différentes étapes d'analyses effectuées, à savoir le profil 3D de la surface (a), le profil 3D des impacts (b), ainsi que l'extraction du profil (c et d). Cette dernière étape a permis d'accéder aux coordonnées (y, z) des impacts, permettant une étude plus approfondie du profil.

La Figure 3-2(d) montre une évolution de la forme de la cavité. Pour des nombres d'impulsions importants, cette cavité prend la forme d'une poire avec un diamètre en surface inférieur à celui du fond du trou. Ceci peut s'expliquer par le fait que le plasma créé lors de l'interaction laser-matière est beaucoup plus confiné dans la cavité pour des nombres d'impulsions élevés comme l'illustre la Figure 3-3. Il en résulte dans ces conditions une ablation de matière plus importante au fond du trou qu'en surface.

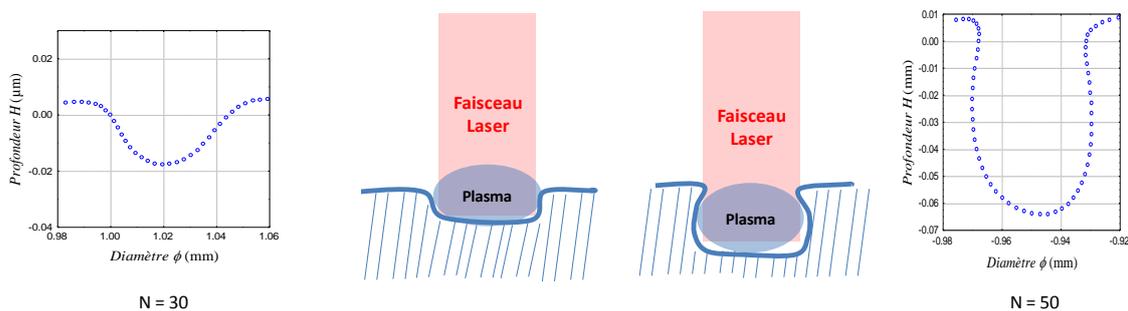


Figure 3-3 : Schéma d'interaction laser-matière. Localisation de la zone de plasma et forme de l'ablation. Profils d'impacts pour différentes conditions associées aux schémas.

De plus, la résolution de l'analyse tomographique va dépendre de la taille de l'échantillon et de ce fait de la taille du pixel. Les conditions d'analyse utilisées correspondent à une résolution de l'ordre du µm, avec un pixel égal à 4,81 µm. Les dimensions de l'impact et la forme de ce dernier peuvent alors être fortement affectées.

De ce fait, l'interférométrie optique est utilisée (chapitre 2) afin de mesurer les grandeurs morphologiques caractérisant l'ablation de matière induite par impact laser sur le PP. Les conditions d'analyses sont les suivantes, lumière blanche (VSI), vitesse de scan x1, simple scan, seuil de modulation 2%, grossissement x20(x0.55).

La détermination des données morphologiques peut s'effectuer selon deux méthodes que l'on dénommera mesure « impact par impact », utilisant le logiciel VISION®, et mesure « groupée » (semi-automatique, utilisant le logiciel MOUNTAIN®). Ces deux méthodes sont rappelées brièvement dans ce chapitre mais décrites plus spécifiquement dans le chapitre 2. Il est important de signaler que les profils obtenus présentent de nombreux points non mesurés plus la densité de puissance et le nombre d'impulsions utilisés sont élevés, notamment à cause des pentes importantes des parois des cavités (Figure 3-4 (a)). En effet, chaque objectif utilisé dans la technique d'interférométrie optique présente un angle limite de pente qui lui est propre. Ainsi, l'objectif utilisé dans notre étude ne peut pas détecter une pente supérieure à un angle de 10°. Par conséquent, la forme exacte de l'impact n'est pas connue, que ce soit par l'une ou l'autre des méthodes.

Mesures mono-cavité (logiciel VISION®)

Les diamètres d'impact \varnothing ont été déterminés à partir des profils 2D, selon les deux directions, horizontale et verticale. L'histogramme des points mesurés sur l'ensemble des 24 impacts a permis d'obtenir la valeur moyenne des profondeurs d'ablation. Pour chaque couple (P, N) seule une valeur approximative du diamètre d'impact \varnothing et de la profondeur d'ablation H est ainsi obtenue. Afin de connaître le volume d'ablation, nous avons fait l'hypothèse que l'impact laser est de forme cylindrique, forme se rapprochant idéalement de celle d'un faisceau top-hat. Le couple de données (\varnothing, H) et la formule définie par l'équation 3-1 sont utilisés pour obtenir la grandeur morphologique V estimée du volume d'ablation.

$$V = \pi * (\varnothing/2)^2 * H \quad (3-1)$$

Mesures multi-cavités (semi-automatique) (logiciel Mountain®)

L'automatisation des mesures des grandeurs morphologiques cibles, nécessite plusieurs étapes de traitement de l'image :

La première est de restaurer les points non mesurés. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour la détermination de ces points. Tout d'abord, le point non mesuré est remplacé par la moyenne des points qui l'entourent (Figure 3-4 (b)). Une autre solution est l'interpolation des points par la méthode B-spline [BOO]. Une spline est une fonction polynomiale définie par morceau. Cette méthode se base sur l'ensemble des points autour du point non mesuré défini par un polynôme. C'est cette méthode qui est utilisée et représentée Figure 3-4 (c). On peut voir que la seconde est plus adaptée à la forme du faisceau. En effet cette dernière présente un profil plus proche d'un faisceau top-hat, alors que l'autre type de restauration de données présente un profil plutôt de forme gaussienne.

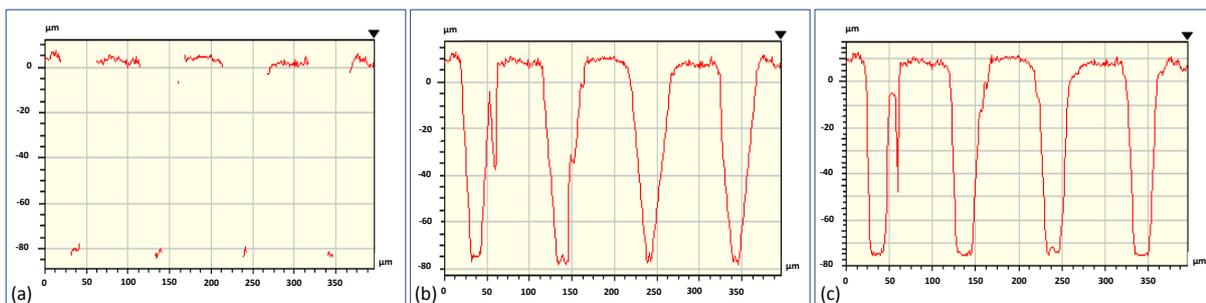


Figure 3-4 : Profil 2D obtenu par interférométrie optique lors de l'analyse de 4 impacts laser (a) profil 2D original (b) profil 2D obtenu après restauration des données par la méthode des moyennes (c) profil 2D obtenu après restauration des données par la méthode B-spline.

Afin de valider le choix de la méthode, ainsi que la mesure du volume d'ablation dont on parlera partie 3.1.2., des mesures tomographiques ont été réalisées sur un type d'échantillon. La Figure 3-5 présente la comparaison d'un profil obtenu par interférométrie optique et d'une coupe tomographique sur ce même échantillon. On visualise également la comparaison des méthodes de restauration des données. Nous pouvons constater que la méthode de restauration développée est plus adaptée au profil des impacts sans toutefois correspondre exactement (Figure 3-5-d). Nous avons présenté précédemment les profils obtenus par tomographie pour différentes conditions laser.

Nous avons ainsi pu constater un profil d'ablation non mesurable par interférométrie optique lorsque le facteur de forme est trop important.

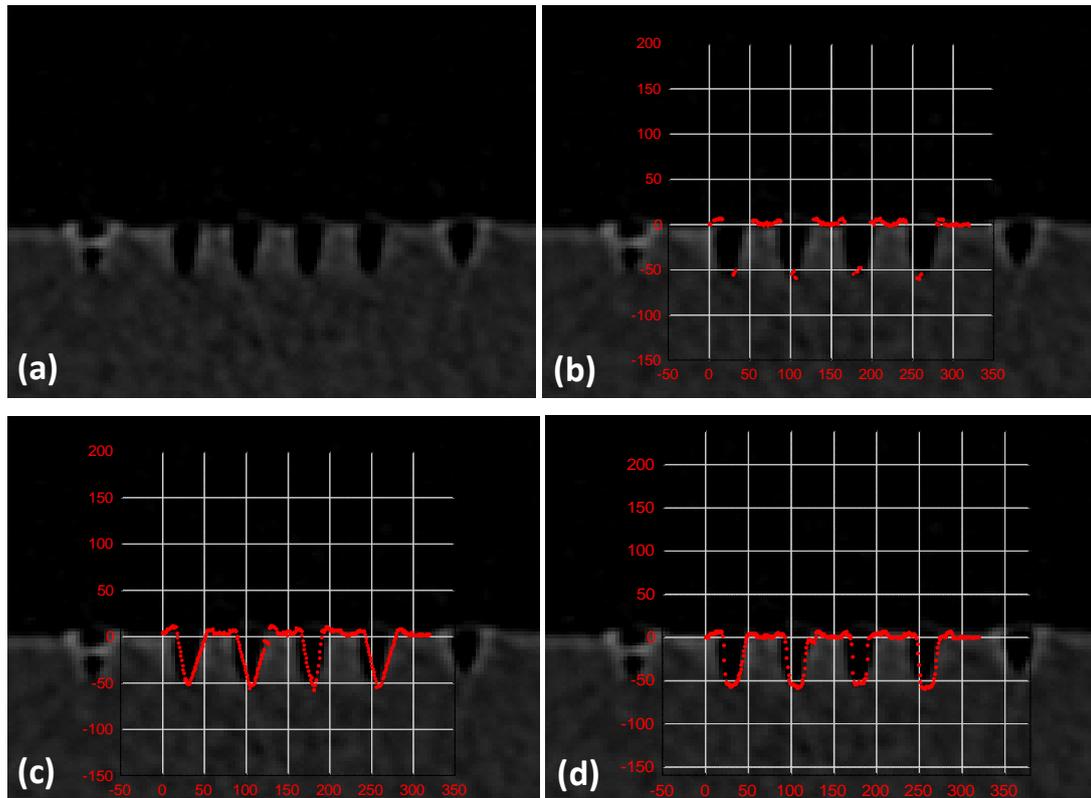


Figure 3-5 : Comparaison d'une coupe tomographique d'impact laser et des profils 2D obtenu par interférométrie optique. (a) coupe tomographique (b) profil 2D original (c) profil 2D obtenu après restauration des données par la méthode des moyennes (d) profil 2D obtenu après restauration des données par la méthode B-spline.

Nous avons également constaté que le profil donné par la tomographie pour les faibles profondeurs, Figure 3-3(a) est sous-estimé par rapport au profil déterminé par interférométrie optique. En effet, le profil déterminé par tomographie présente une forme gaussienne, alors que le profil déterminé par interférométrie optique est de forme cylindrique. Cette différence peut s'expliquer par la résolution du tomographe qui est de l'ordre de $4\ \mu\text{m}$ (taille du pixel) alors que l'interférométrie optique permet une distinction de défaut inférieur au micromètre.

Suite à la restauration des points, le spectre est décomposé en séries de Fourier auxquelles sont associées des longueurs d'ondes, λ . Ainsi la morphologie de surface peut se décomposer en un produit de convolution de la forme ($\lambda > 2,5\ \text{mm}$), de l'ondulation ($2,5\ \text{mm} > \lambda > 500\ \mu\text{m}$) et de la rugosité ($\lambda < 500\ \mu\text{m}$). Chaque composante est déterminée au moyen d'un filtrage de la courbe. Un filtre polynomial a été utilisé pour séparer la forme du reste du profil. Cette séquence est terminée par un filtre de dilatation avec un plan de $5\ \mu\text{m}$ et un seuil de 5% pour éliminer les points aberrants.

Par la suite un filtre gaussien robuste a également été utilisé. Ce filtre permet d'éliminer les points aberrants du profil restant en lissant le profil entre deux points. La distance entre ces deux points est appelée cut-off, elle correspond à $100\ \text{nm}$ dans notre cas.

L'image ainsi obtenue est transformée en image binaire afin de séparer les 24 impacts obtenus et d'en déterminer les grandeurs morphologiques. Le masque binaire est achevé par une séquence de filtres de dilatation et d'érosion. Cette étape permet d'adapter au mieux l'aire du filtre à l'aire des impacts.

Suite à ces traitements, les données morphologiques des différents impacts sont déterminées par le logiciel Mountain. Les paramètres morphologiques retenus sont le diamètre d'impact ϕ , la profondeur d'ablation maximum, H_M et le volume d'ablation, V . Ce dernier est calculé par addition des différentes strates définissant un impact.

3.1.1. Mesure mono-cavité

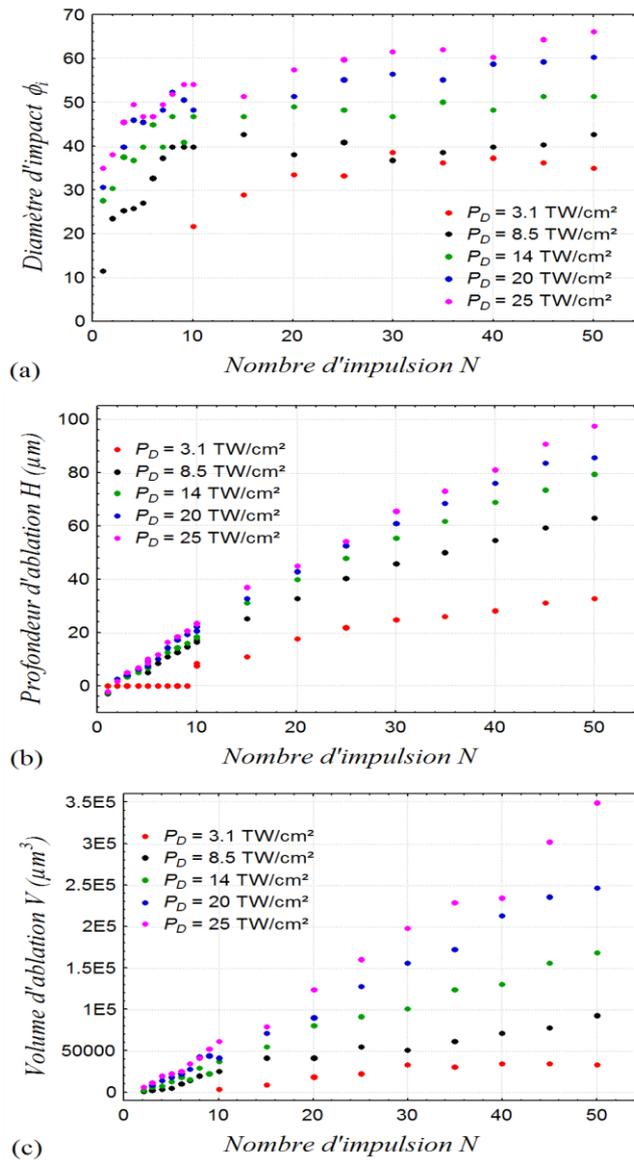


Figure 3-6 : (a) Évolution du diamètre d'impact sur polypropylène en fonction du nombre d'impulsions pour différentes densités de puissance du laser femtoseconde. (b) Évolution de la profondeur d'ablation sur polypropylène en fonction du nombre d'impulsions pour différentes densités de puissance du laser femtoseconde. (c) Évolution du volume d'ablation sur polypropylène en fonction du nombre d'impulsions pour différentes densités de puissance du laser femtoseconde.

Les diamètres d'impacts, les profondeurs d'ablation et les volumes ablatés sur polypropylène après irradiation par laser femtoseconde, en fonction du nombre d'impulsions pour différentes densités de puissance laser sont présentés sur la Figure 3-6. La Figure 3-6 (a) présente deux régimes d'ablation. Le diamètre croît d'une manière significative au cours des dix premières impulsions. Pour des impulsions supplémentaires, le diamètre se stabilise mais croît avec la densité de puissance. Les termes d'incubation et d'accumulation définis auparavant sont représentés Figure 3-6 (b). Pour la densité de puissance $P_D = 3.1 \text{ TW/cm}^2$, nous observons des mesures de profondeurs d'ablation à partir de $N = 10$, c'est le phénomène d'incubation. Pour l'ensemble des densités de puissance $P_D > 3.1 \text{ TW/cm}^2$, une valeur négative pour $N = 1$ représente le phénomène d'accumulation, la matière est modifiée sans être ablatée. La profondeur d'ablation est fortement dépendante de la densité de puissance utilisée, notamment pour des impulsions supérieures à dix. La Figure 3-6 (c) présente l'évolution du volume d'ablation calculé selon l'équation 3-1. On observe une augmentation linéaire du volume en fonction du nombre d'impulsions. Nous trouvons une dépendance du volume ablaté similaire à celle observée pour le diamètre d'impact et la profondeur d'ablation, à savoir une augmentation du volume avec la densité de puissance.

3.1.1.1. Analyse de donnée : ACP

Nous avons montré dans le paragraphe précédent une dépendance des paramètres morphologiques, diamètre d'impact, profondeur d'ablation et volume d'ablation, en fonction du nombre d'impulsions et de la densité de puissance utilisés, sans toutefois en déduire une relation de dépendance simple.

L'analyse en composante principale ACP, présentée chapitre 2, a été utilisée afin d'étudier l'ensemble ces données défini par l'ensemble des variables. La Figure 3-7 présente les résultats principaux : le cercle de corrélation, le pourcentage d'inertie des valeurs propres et la projection des individus dans le nouveau repère. Chacune de ces représentations apportent de nouvelles informations à l'interprétation de l'influence des paramètres laser sur la morphologie obtenue.

Le cercle de corrélation, Figure 3-7 (a), permet de voir, parmi les anciennes variables, les groupes des variables très corrélées entre elles, tant que ces dernières sont proches du cercle de dimension 1. Nous montrons alors que la profondeur est fortement corrélée au nombre d'impulsions, et très faiblement à la densité de puissance utilisée. Au contraire, le diamètre d'impact est plus fortement corrélé à la densité de puissance qu'au nombre d'impulsions. Enfin, le volume d'ablation est également plus corrélé au nombre d'impulsions.

L'ACP permet de réduire le nombre de variables tout en gardant un grand pourcentage d'informations. La Figure 3-7 (b) permet de sélectionner le nombre de valeurs propres minimum nécessaires à la représentation des individus avec un maximum d'informations. La représentation selon deux axes définis par les deux premières composantes principales permet d'expliquer 93,46% de l'information apportée auparavant par cinq variables. Cette représentation est présentée Figure 3-7 (c). La projection des individus se présente en cinq groupes correspondant aux cinq densités de puissances. On observe également une évolution similaire pour chaque groupe en fonction du nombre d'impulsions, à l'exception du premier groupe qui correspond à la plus faible densité de puissance et qui, rappelons-le, présente un phénomène d'incubation.

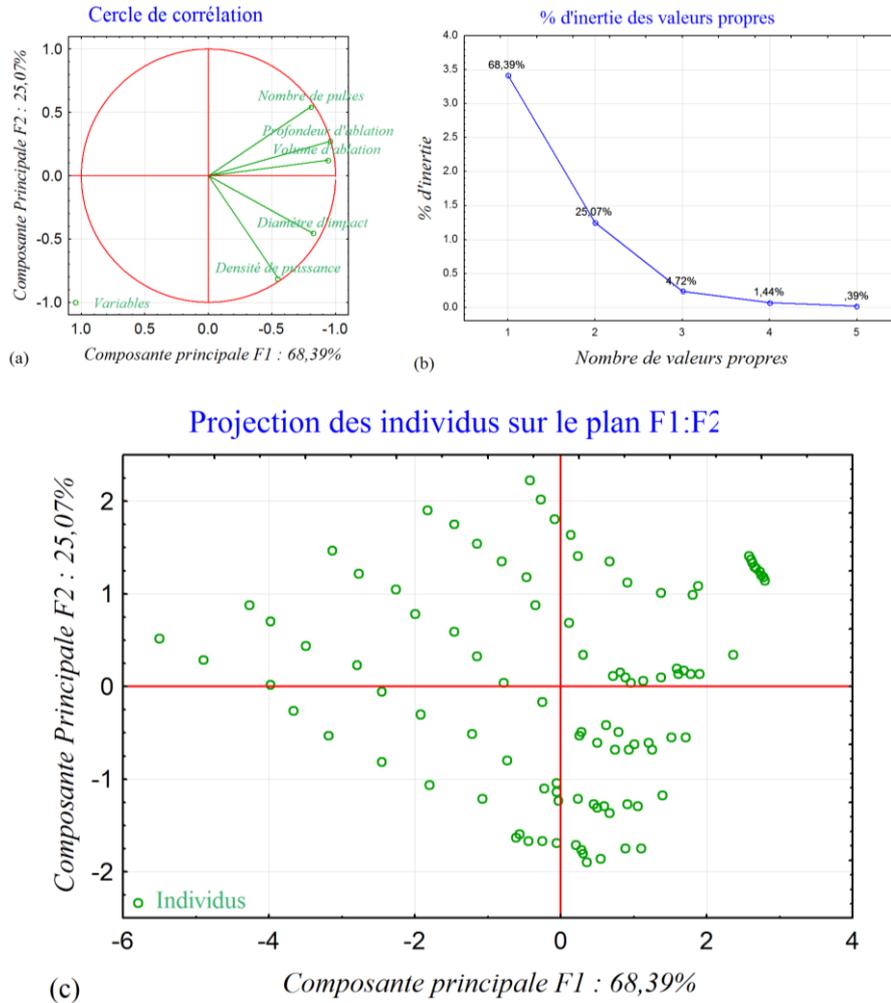


Figure 3-7 : (a) représentation graphique des corrélations entre variable (b) pourcentage d'inertie des valeurs propres (c) projection des individus dans le nouveau repère défini par les deux premières composantes principales

Ces différentes observations nous amènent à décrire la morphologie comme étant fonction à la fois de la densité de puissance, P_D , et du nombre d'impulsions, N . Nous avons choisi dans un premier temps de définir le volume comme étant une fonction de ces deux grandeurs. Parmi les différentes relations possibles, une relation de type linéaire est choisie pour sa facilité d'application. Cette relation est étudiée par analyse statistique par la méthode de régression linéaire définie au chapitre 2.

3.1.1.2. Relation $V = f(N, P)$

La régression linéaire permet d'étudier deux modèles différents reliant le volume d'ablation, le nombre d'impulsions et la densité de puissance selon les équations (2) et (3). Ces deux modèles correspondent respectivement à la régression linéaire simple et à la régression linéaire multiple présentée chapitre 2.

$$V = a^*N P_D + b \quad (3-2)$$

$$V = a_1^*N + a_2^*P_D + b \quad (3-3)$$

avec

${}^N P_D = N * P_D$: Densité de Puissance Cumulée

N : Nombre d'Impulsions

P_D : Densité de Puissance

L'ensemble des coefficients obtenus pour les deux modèles est donné dans le Tableau 3-1. On remarque premièrement que le coefficient b est négatif pour les deux modèles. Cela est attribué au seuil d'ablation du polymère qui correspond à la densité de puissance cumulée ${}^N P_D$ nécessaire pour ablater le PP, soit 26.8 TW/cm². Cette valeur est légèrement sous-estimée pour $P_D = 3.1$ TW et surestimée pour $P_D = 8.5$ TW. Elle correspond à une moyenne obtenue par la régression linéaire, toutefois il est important de rappeler que la valeur de seuil d'ablation doit être ajustée au nombre d'impulsions. En effet, pour $P_D = 3.1$ TW, l'ablation apparaît à partir de $N = 10$, alors que pour $N = 9$ nous avons, d'après cette valeur, déjà dépassé la valeur du seuil d'ablation. En revanche, pour $P_D = 8.5$ TW, l'ablation apparaît à partir de $N = 2$, alors que la valeur n'est pas atteinte.

Afin de choisir l'un ou l'autre des modèles proposés, il est intéressant de regarder la valeur du coefficient de corrélation R^2 , Tableau 3-1, ainsi que la représentation graphique des valeurs calculées par le modèle en fonction des valeurs expérimentales, Annexe-Figure 1.

	Régression linéaire simple $V = a * {}^N P_D + b$	Régression linéaire multiple $V = a_1 * N + a_2 * P_D + b$
Coefficient a	256.69	-
Coefficient a_1	-	3615.3
Coefficient a_2	-	3991.2
Coefficient b	-6880.54	-63087.4
Coefficient de corrélation R^2	0.99	0.78

Tableau 3-1: Valeurs des différents paramètres.

Le coefficient de corrélation R^2 porte le choix sur le modèle obtenu par régression linéaire simple (Annexe 2). On montre ainsi que la régression linéaire simple en fonction de la puissance cumulée ${}^N P_D$ est la relation la plus appropriée. La Figure 3-9(a) présentant l'évolution du volume ablaté en fonction de la densité de puissance cumulée sur l'ensemble de la plage de valeurs étudiées, corrobore ce résultat tout en mettant aussi l'accent sur la nécessité d'approfondir ce modèle pour les valeurs $50 < {}^N P_D < 250$ (Figure 3-9 (b)) ce qui sera développé section 3.1.2.

Sur la base de ces résultats nous reportons Figure 3-10 l'évolution du diamètre d'impact (Figure 3-10-a) et de la profondeur d'ablation (Figure 3-10-b) en fonction de la densité de puissance cumulée.

Aucune loi de comportement simple ne ressort de ces représentations. A densité de puissance cumulée équivalente, le diamètre d'impact augmente avec la densité de puissance appliquée. On perd en précision d'usinage par augmentation de la densité de puissance. En revanche, l'ablation du polypropylène en profondeur est plus importante pour une densité de puissance faible, pour des densités de puissance cumulée équivalente.

Pour les échantillons recouverts de clusters d'argent, nous observons également un comportement linéaire du volume ablaté en fonction de la densité de puissance cumulée, Figure 3-11, en revanche le taux d'ablation

représenté par le coefficient directeur a de la droite, augmente avec la présence d'argent tandis que le seuil d'ablation est diminué. Ainsi, les colloïdes d'argent amplifient l'effet ablatif du laser, résultats similaires reportés dans la littérature notamment sur le silicium dont l'origine réside dans l'effet plasmionique de l'argent [COT2007] [MAG2009].

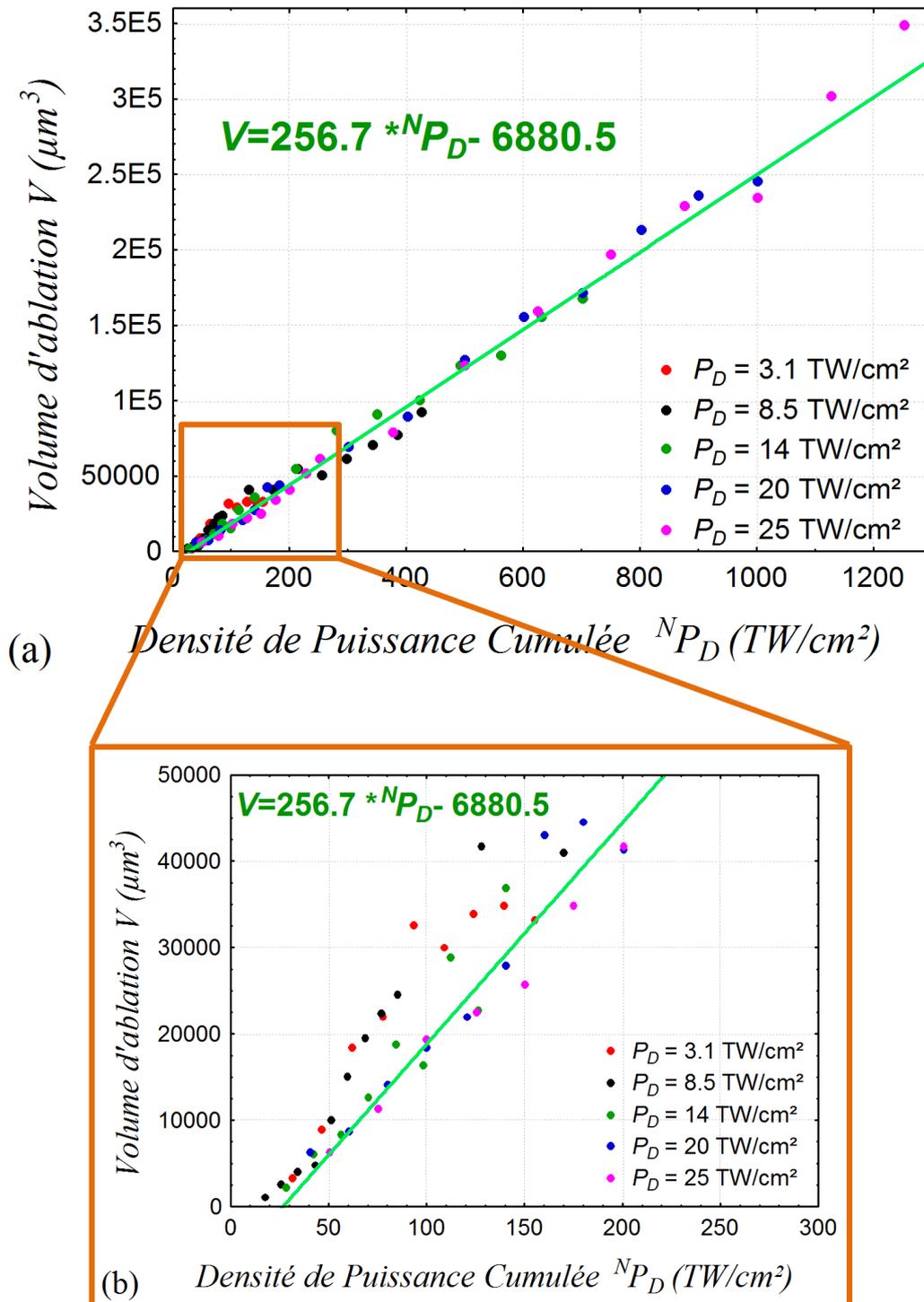


Figure 3-9 : (a) Représentation de l'évolution du volume en fonction de la densité de puissance cumulée. (b) détails de la courbe (a) pour les faibles densités de puissance cumulée.

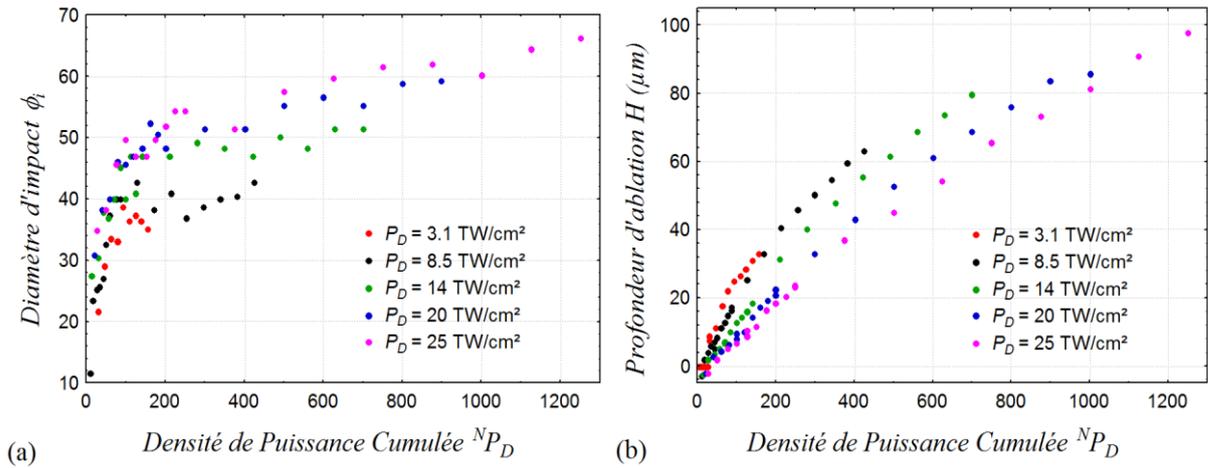


Figure 3-10 : (a) Évolution du diamètre d'impact sur polypropylène en fonction de la densité de puissance cumulée. (b) Évolution de la profondeur d'ablation sur polypropylène en fonction de la densité de puissance cumulée.

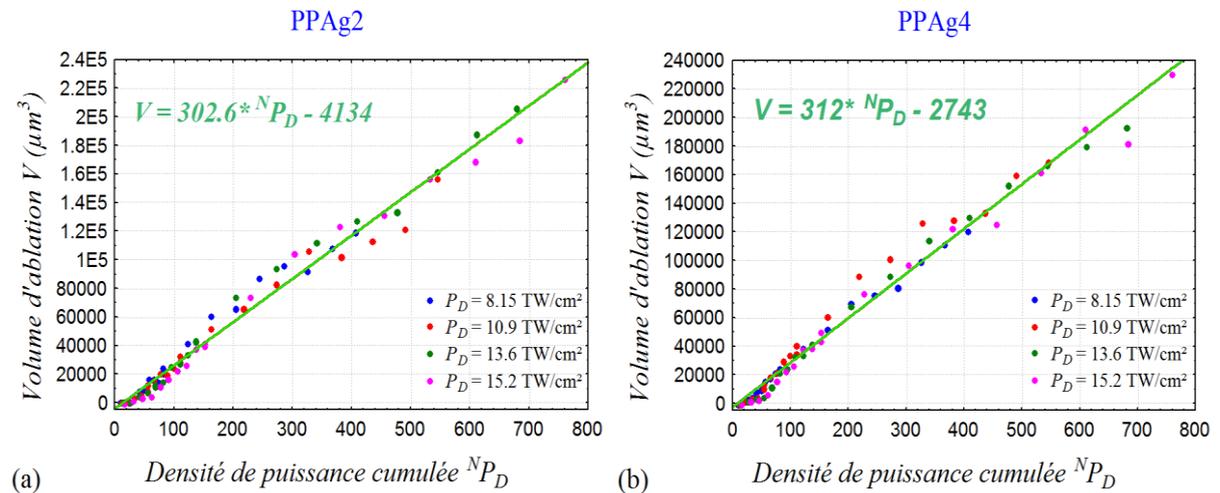


Figure 3-11 : Régression linéaire obtenue entre le volume d'ablation V et la densité de puissance cumulée $^N P_D$ (a) pour un polypropylène PP recouvert de 2 couches d'argent PPAg 2 avant irradiation laser femtoseconde (b) pour un polypropylène PP recouvert de 4 couches d'argent PPAg 4 avant irradiation laser femtoseconde

3.1.2. Mesures multi-cavités

Afin de traiter l'ensemble des données par une approche statistique des résultats, une méthode semi-automatique d'analyse de la morphologie des cavités est développée.

La Figure 3-12 illustre et compare les données morphologiques obtenues par la méthode de mesure « impact par impact » (logiciel VISION®) et mesure « groupée » (semi-automatique) (logiciel Mountain®). On peut voir que la profondeur d'ablation, H , est sensiblement la même qu'elle que soit la méthode utilisée. En revanche le diamètre d'impact ϕ , présente une légère différence, essentiellement dans la seconde partie, (à partir de $N > 10$). Cette différence s'explique par l'utilisation de la méthode β -spline pour restaurer les données. En effet cette méthode ne permet pas de considérer une rupture de pente brutale mais génère des points supplémentaires pour accommoder

la courbure correspondante ce qui conduit à une légère diminution du diamètre d'impact restauré. Cette diminution du diamètre se répercute sur la valeur déterminée du volume d'impact qui s'en trouve sous-estimée d'un côté mais que l'on surestime de l'autre par le calcul d'un volume d'un impact supposé cylindrique.

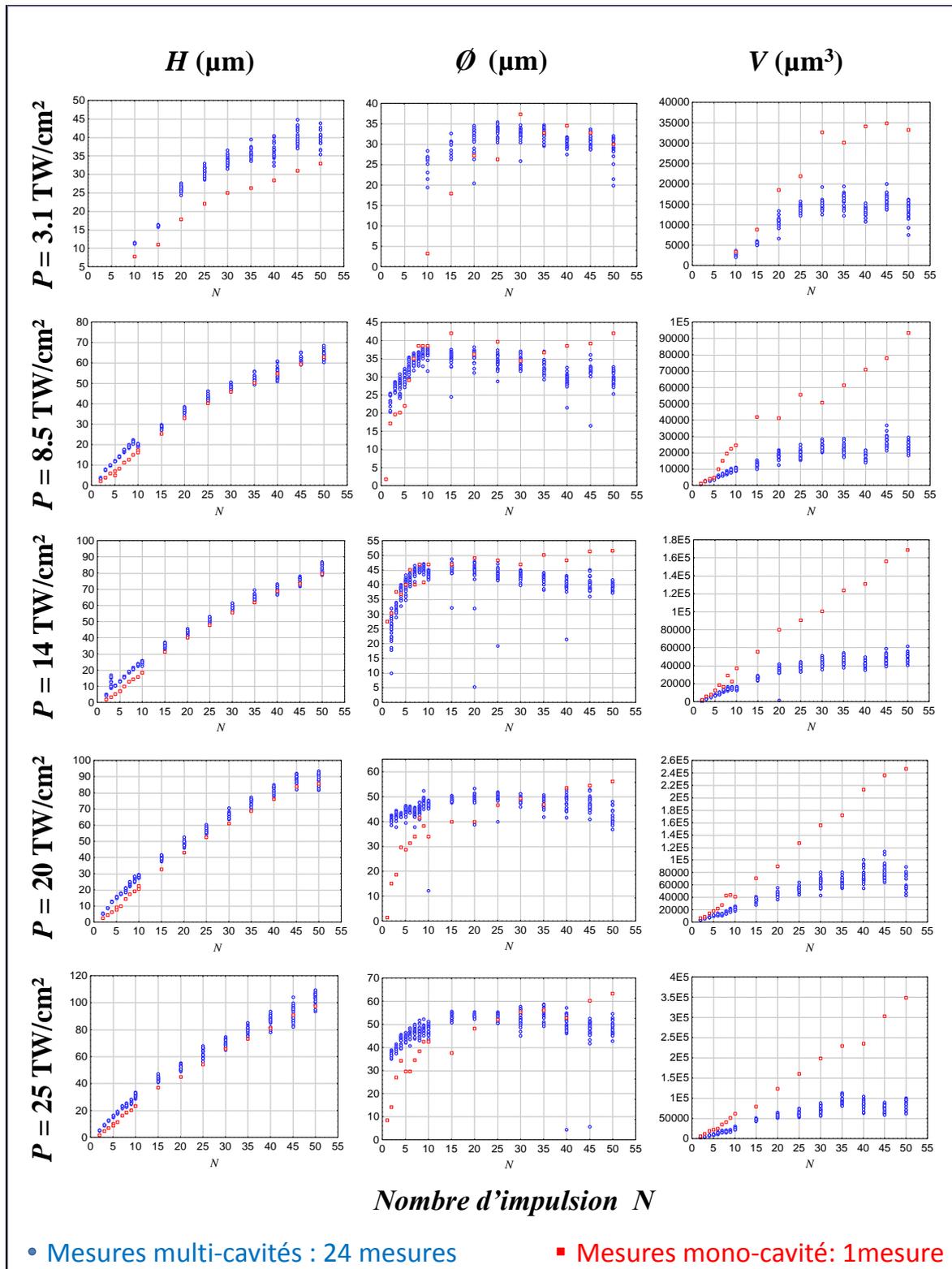


Figure 3-12: Comparaisons des données morphologiques obtenues selon la mesure mono-cavité (logiciel VISION®) et la mesure multi-cavités (semi-automatique) (logiciel Mountain®) en fonction du nombre d'impulsions N et pour l'ensemble des densités de puissance P utilisées.

Suite à ces premières observations concernant l'influence de la méthode de mesure des paramètres morphologiques sur leurs valeurs, l'influence du nombre d'impulsions, N , de la densité de puissance, P et de la densité de puissance cumulée, ${}^N P_D$ sur les grandeurs morphologiques, H , ϕ et V sont étudiées. Ceci en supposant que les données obtenues après restauration des données correspondent au mieux aux valeurs réelles des grandeurs morphologiques.

3.1.2.1. Influence du Nombre d'impulsions N

La Figure 3-13 (graphiques sélectionnés dans la Figure 3-12) présente l'évolution de ϕ , H , V , les trois paramètres morphologiques induits, par rapport au nombre d'impulsions N pour $P = 8.5 \text{ TW/cm}^2$. Le diamètre de l'impact augmente considérablement pendant les 10 premières impulsions laser. Pour $N > 10$, le diamètre de l'impact est à peu près constant. Une dépendance analogue a été signalée pour l'ablation de nombreux polymères [DIM2012][BAU1999][SOH2008]. Cette évolution pourrait être assimilée à un système bilinéaire comme le montre la Figure 3-13 (b).

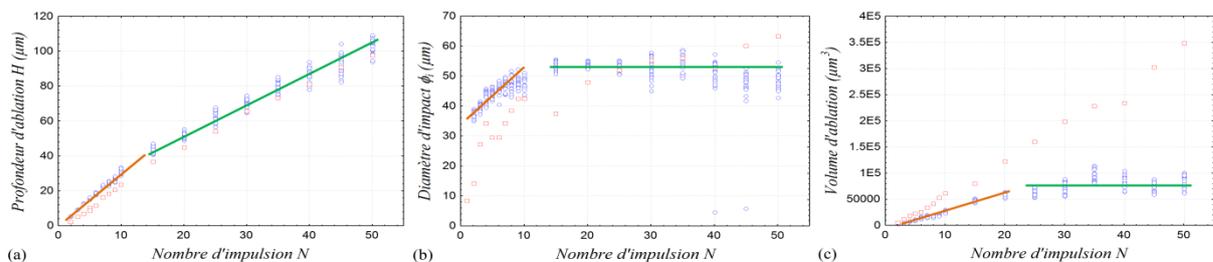


Figure 3-13 : Simplification de la loi d'ablation du polypropylène par impact laser femtoseconde par un comportement bilinéaire pour $P = 8.5 \text{ TW/cm}^2$.

La profondeur d'ablation augmente plus fortement pour $N < 10$. La profondeur d'ablation suit pour une grande majorité de matériaux une loi linéaire en fonction du nombre d'impulsions [DIM2012][BAU1999]. Toutefois, cette faible évolution de la profondeur d'ablation dans un deuxième régime a déjà été observée sur des matériaux ferroélectriques de type PZT [DIM2012] et sur du polypropylène [SOH2008]. De nombreuses publications font référence au terme « taux d'ablation » en supposant implicitement une dépendance linéaire de la profondeur d'ablation en fonction du nombre d'impulsions. Cette relation mérite d'être discutée. En effet on montre Figure 3-13 (a) que l'évolution de la profondeur d'ablation H en fonction du nombre d'impulsions N peut être assimilée à un système bilinéaire avec un taux d'ablation plus important dans le premier régime.

Enfin, le volume d'ablation suit une loi similaire, Figure 3-13 (c). Une forte augmentation du taux d'ablation, correspondant à la pente de la droite, pour les faibles nombres d'impulsions N suivie d'une stabilisation du taux d'ablation pour des nombres d'impulsions N importants. Dans ce deuxième régime d'ablation, on remarque que la dispersion des points est d'autant plus importante que les volumes d'ablation le sont et semblent ainsi être affectés par le processus de restauration de point ($N > 40$; $P_D > 20 \text{ TW / cm}^2$).

Sur la base d'un modèle bilinéaire qui peut s'écrire selon le système d'équations 3-4 et 3-5, les paramètres laser, la densité de puissance P_D et le nombre d'impulsions N , sont reliés aux grandeurs morphologiques d'ablation désigné A dans le modèle. Le diamètre d'impact, la profondeur d'ablation et le volume d'ablation seront étudiés.

$$\left\{ \begin{array}{ll} A_{(P)} = {}^A a_P N + {}^A b_P & \text{pour } N \leq {}^A N_{T,P} \quad (\text{régime 1}) \quad (3-4) \\ A_{(P)} = {}^A \alpha_P N + {}^A \beta_P & \text{pour } N \geq {}^A N_{T,P} \quad (\text{régime 2}) \quad (3-5) \end{array} \right.$$

Selon le modèle proposé, ${}^A a_P$ et ${}^A \alpha_P$ sont respectivement le taux d'ablation (coefficients directeurs des droites) de la grandeur étudiée, A , par impulsion et pour une densité de puissance donnée, P_D , dans les régimes 1 et 2. ${}^A b_P$ et ${}^A \beta_P$ sont respectivement les ordonnées à l'origine des droites définissant les 2 régimes.

Évaluation du système bilinéaire

La transition entre les régimes 1 et 2 est estimée à $N = 20$ pour $P_D = 3.1 \text{ TW/cm}^2$ et $N = 10$ pour les autres P_D . On peut alors calculer, à partir des données expérimentales, pour le régime 1 et le régime 2 respectivement, les coefficients de droites définissant la relation linéaire entre le paramètre morphologique A et le nombre d'impulsions N . Leurs valeurs ainsi que les coefficients de corrélation obtenus sont répertoriés dans le Tableau 3-2.

	$P_D \text{ (TW/cm}^2\text{)}$	3.1		8.5		14		20		25	
		N<20	N>20	N<10	N>10	N<10	N>10	N<10	N>10	N<10	N>10
$\emptyset \text{ (}\mu\text{m)}$	R²	0.35	0.49	0.87	0.62	0.67	0.34	0.61	0.10	0.46	0.58
	a	1.16	-0.19	1.91	-0.17	2.27	-0.10	1.68	0.10	2.28	0.31
$H \text{ (}\mu\text{m)}$	R²	0.97	0.73	0.94	0.96	0.96	0.98	0.99	0.97	0.99	0.96
	a	1.53	0.37	2.12	0.97	2.48	1.31	2.89	1.51	3.12	1.67
$V \text{ (}\mu\text{m}^3\text{)}$	R²	0.90	0,4	0.97	0.39	0.94	0.62	0.91	0.60	0.94	0.52
	a	812	4.42	1125	266	1854	540	2281	1142	2793	1103

Tableau 3-2 : Évolution d'un système bilinéaire pour décrire les paramètres morphologiques (profondeur d'ablation H , diamètre d'impact \emptyset_i , et volume d'ablation V) en fonction du nombre d'impulsions.

Nous pouvons apporter différentes conclusions quant à la faisabilité d'utiliser un système bilinéaire pour décrire le phénomène d'ablation du polypropylène par irradiation laser. A l'exception de la faible densité de puissance $P_D = 3.1 \text{ TW/cm}^2$, le système bilinéaire proposé pour la profondeur d'ablation présente des coefficients de corrélation élevé ($R^2 > 0.95$) pour les deux régimes. En revanche, le système ne semble pas adapté pour l'interprétation du diamètre d'impact, quel que soit le régime ($R^2 < 0.7$). Enfin, le volume d'ablation semble suivre une loi linéaire uniquement dans le premier régime ($R^2 > 0.9$), le second régime présentant un écart à la loi plus important ($R^2 < 0.6$).

Mesure statistique du point de transition

Dans ce paragraphe nous allons présenter une méthodologie originale, développée afin de rechercher le point de transition existant entre un régime 1 et un régime 2 exprimant la nature de la relation entre les paramètres du laser

utilisés, nombre d'impulsions, N , et densité de puissance P_D , et la morphologie A de l'impact induit, caractérisé par la profondeur d'ablation, H , le diamètre d'impact, \emptyset , et le volume d'ablation, V .

Afin de fournir un modèle statistiquement robuste, la méthode de suréchantillonnage connue sous le nom de bootstrap est utilisée (chapitre 2). La technique du bootstrap consiste à prendre aléatoirement avec remise m mesures de la grandeur morphologique étudiée et d'en calculer la moyenne. Cette procédure constitue le processus élémentaire du bootstrap. En reproduisant un très grand nombre de fois cette procédure (b fois) nous possédons ainsi un nombre b d'estimations de notre grandeur morphologique. Dans notre étude, 1000 tirages de 24 mesures ont été réalisés.

Nous proposons d'illustrer cette méthodologie à l'aide d'un paramètre morphologique, la profondeur d'ablation et de montrer comment le nombre d'impulsions N influent sur cette grandeur pour les différentes densités de puissance P_D étudiées. Nous reproduisons alors la même méthodologie pour le diamètre d'impact et le volume d'ablation.

Lors de la première étape, sur la base d'un modèle bilinéaire où le nombre d'impulsions associé à la transition de régime, ${}^H N_{T,P}$ n'est pas fixé, les valeurs représentant la profondeur, H , en fonction du nombre d'impulsions, N , pour une densité de puissance P_D donnée, sont recalculées pour plusieurs transitions ii possibles. ii définit le nombre de point ${}^H N$ pris en compte pour simuler la droite du régime 1. Le choix d'une valeur de ${}^H N_{T,P}$ conditionne la détermination des deux droites du modèle qui vont être plus ou moins représentatives des points expérimentaux. On peut remarquer que plus ${}^H N_{T,P}$ est faible, moins on dispose de point expérimentaux, ii , dans le régime 1, pour déterminer la droite du modèle qui simule ce régime (de manière réciproque un choix de ${}^H N_{T,P}$ élevé conduit au même raisonnement vis-à-vis de la simulation du régime 2). Ainsi, pour chaque simulation (chaque ${}^H N_{T,P}$ différent) les points correspondant aux calculs du modèle bilinéaire et les points expérimentaux sont comparés. Le choix du positionnement de ${}^H N_{T,P}$ se base sur une minimisation de la déviation standard déterminée entre ces différents types de points. Plus le STD est faible, plus le modèle bilinéaire est stable.

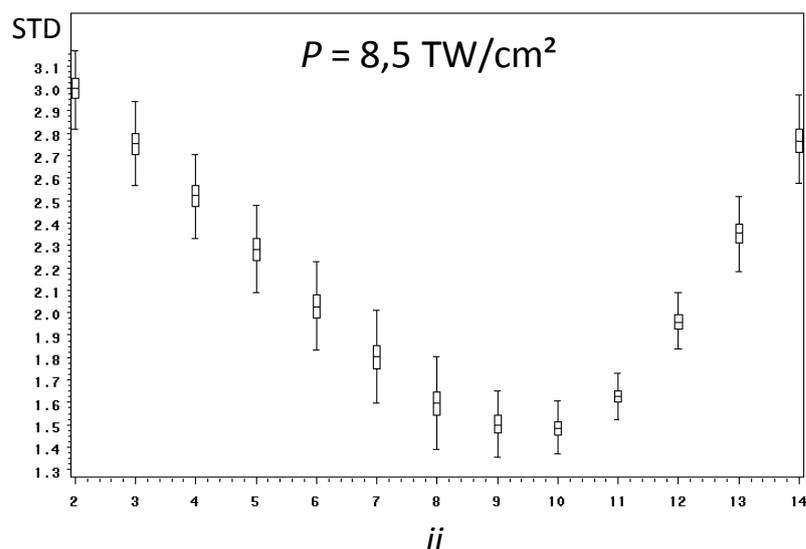


Figure 3-14: Courbe représentant la déviation standard calculée entre les droites ajustant au mieux les points expérimentaux pour différentes positions du point de transition du régime 1 vers le régime 2. La valeur ii correspond au nombre de points défini par le nombre d'impulsions N utilisé pour définir la droite du régime 1.

P_D (TW/cm ²)	${}^H N_{T,P}$	$H_{T,P}$ (μm)	${}^H a_P$ (μm/N)	${}^H a_P$ (μm/N)
3.1	25	32	1.4	0.4
8.5	15	36	1.7	0.8
14	15	38	2.4	1.3
20	15	43	2.7	1.5
25	15	45	2.9	1.6

Tableau 3-3: Valeur du nombre d'impulsions ${}^H N_{T,P}$ et de la profondeur d'ablation H_T correspondant à la transition du régime 1 vers 2 dans l'hypothèse d'une dépendance bilinéaire de la fonction $H(N)$ pour les 5 densités de puissance P_D étudiées. Valeurs correspondantes des coefficients directeurs ${}^H a_P$ et ${}^H a_P$ des régimes 1 et 2 respectivement.

La Figure 3-15 présente, pour la densité de puissance de 8.5 TW/cm², les valeurs du paramètre *STD* en fonction de *ii* (*ii* correspond au nombre de point utilisé pour définir le premier régime). Afin de mieux illustrer la démarche, trois courbes expérimentales, $H(N)$, ainsi que les simulations bilinéaires correspondant à trois valeurs différentes de ${}^H N_{T,P}$ (donc trois valeurs différentes de *ii*) sont reportées en Annexe 2. On met ainsi en évidence qu'il existe un nombre de points optimaux (environ $ii_m = 10$ Figure 3-14) pour que la simulation bilinéaire soit la plus représentative des résultats expérimentaux. La même démarche a été reproduite pour toutes les différentes densités de puissance étudiées. Pour chaque P_D , le nombre de points optimal ii_m est calculé ainsi que la valeur correspondante de ${}^H N_{T,P}$. L'ensemble de ces valeurs est reporté Tableau 3-3.

On peut voir que pour l'ensemble des densités de puissance P_D étudiées, la transition entre les deux régimes se produit pour la même valeur de ${}^H N_{T,P} = 15$, à l'exception de $P_D = 3.1$ TW/cm² où ${}^H N_{T,P} = 25$. Cela s'explique par le fait que pour les valeurs de densité de puissance en dessous du seuil d'ablation, l'enlèvement de matière ne commence que pour plusieurs impulsions ce qui n'est pas le cas pour les autres valeurs de P_D .

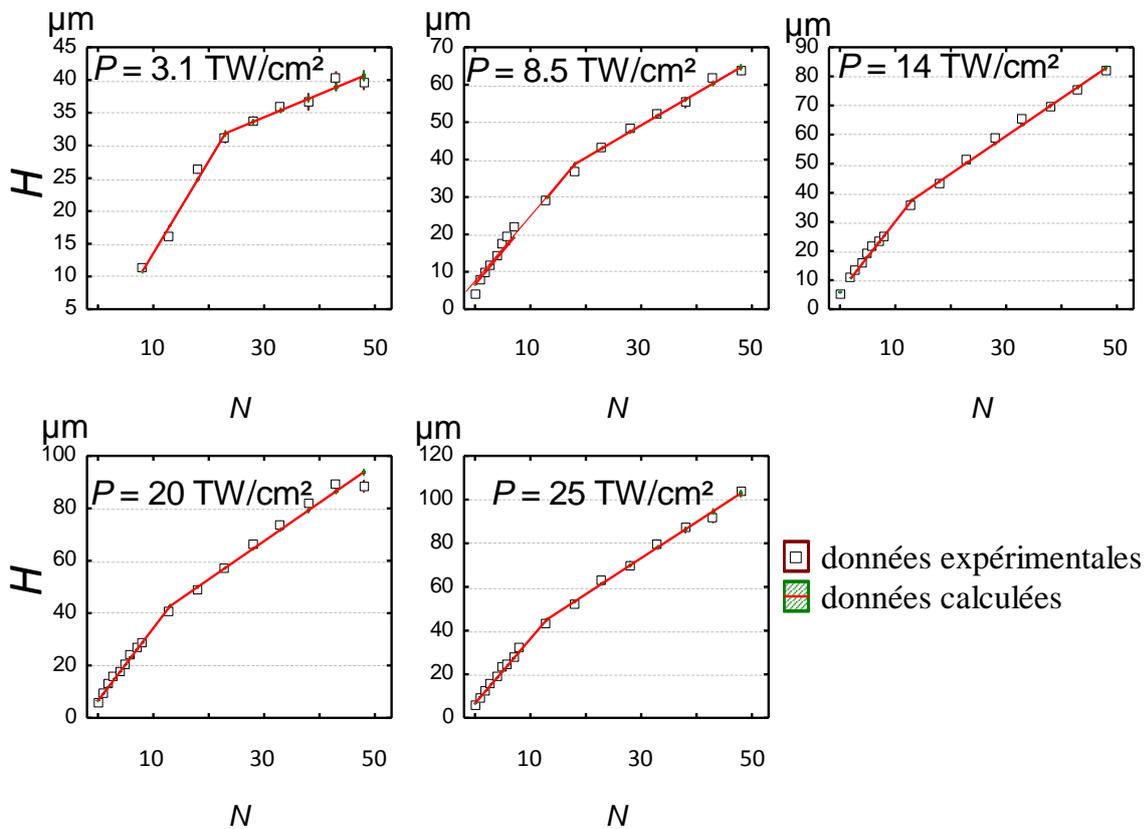


Figure 3-15 : Comparaison des profondeurs d'ablation mesurées et calculées.

La Figure 3-15 permet de comparer les profondeurs d'ablation mesurées, H , et celles calculées, y , à partir du modèle bilinéaire et des valeurs de ${}^H N_{T,P}$ du Tableau 3-3. Quel que soit la valeur de P_D , l'écart-moyen (déviatoin standard) entre les deux courbes n'excède pas 5 μm .

Nous réalisons la même démarche pour le diamètre d'impact ϕ_i en fonction du nombre d'impulsions N . Le changement de régime est visible sans toutefois être localisé précisément (Tableau 3-4). Cela confirme les résultats obtenus arbitrairement lors de la mesure du coefficient de corrélation respectif des régimes 1 et 2 pour les différentes puissances de travail. De ce fait, aucun modèle n'est recherché pour décrire le diamètre d'impact en fonction du nombre d'impulsions.

En ce qui concerne le volume ablaté, V , il est important de rappeler que la mesure est une extrapolation du volume réel. On le détermine, après restauration des données non mesurées par la méthode B-spline, par découpe successive suivant le théorème de Fubini. Les valeurs obtenues en suivant la même méthodologie sont présentées Tableau 3-5. Tout comme le diamètre d'impact, une transition entre deux régimes linéaire est constatée, toutefois pour un nombre d'impulsions différents selon la densité de puissance utilisé. De ce fait, aucun modèle n'est recherché pour décrire le volume d'ablation en fonction du nombre d'impulsions.

P_D (TW/cm ²)	${}^\phi N_{T,P}$	$\phi_{T,P}$
3.1	25	34
8.5	8	37
14	7	45
20	20	50
25	15	55

Tableau 3-4: Valeur du nombre d'impulsions ${}^\phi N_{T,P}$ et du diamètre d'ablation ϕ_T correspondant à la transition de régime 1 et 2 dans l'hypothèse d'une dépendance bilinéaire de la fonction $\phi(N)$ pour les 5 densités de puissance P étudiées.

P_D (TW/cm ²)	${}^V N_{T,P}$	$V_{T,P}$ (μm^3)
3.1	25	15 000
8.5	20	19 000
14	20	35 000
20	40	80 000
25	35	90 000

Tableau 3-5 : Valeur du nombre d'impulsions ${}^V N_{T,P}$ et du volume d'ablaté V_T correspondant à la transition de régime 1 et 2 dans l'hypothèse du dépendance bilinéaire de la fonction $V(N)$ pour les 5 densités de puissance P_D étudiées.

3.1.2.2. Influence de la densité de puissance cumulée ${}^N P_D$

Dans les parties précédentes nous avons montré Figure 3-13 que l'ablation du polypropylène par impact laser femtoseconde semble suivre deux types de régimes en fonction du nombre d'impulsions N . Statistiquement, la transition entre le régime 1 et le régime 2 est observée pour un nombre d'impulsions constant en ce qui concerne la profondeur d'ablation H . En revanche, pour le diamètre d'impact ϕ_i , et le volume d'ablation V , le nombre d'impulsions à la transition dépend de la densité de puissance.

d'ablation V en fonction du nombre d'impulsions N (Figure 3-12) et de la densité de puissance cumulée ${}^N P_D$ (Figure 3-16) lorsque les données morphologiques sont obtenues par mesures multi-cavités (semi-automatique). Un modèle bilinéaire est alors étudié selon la même méthodologie explicitée précédemment afin de décrire le volume d'ablation V en fonction de la densité de puissance cumulée ${}^N P_D$.

La mesure statistique du point de transition selon la méthodologie développée précédemment montre une transition du régime 1 vers le régime 2 localisée pour un nombre d'impulsion relativement constant, $N = 25$ ou $N = 30$.

3.1.2.3. Influence de la Densité de puissance P_D

Pour étudier l'influence de P_D sur le diamètre d'impact \emptyset , la profondeur de l'ablation H , et le volume d'ablation V , leurs valeurs respectives au point de transition ont été calculés pour chaque densité de puissance P_D et sont répertoriés respectivement dans les Tableaux 3-4, 3-3 et 3-5.

Évolution du point de transition

La première remarque concerne le diamètre de l'impact \emptyset . La valeur maximale de \emptyset dépend de la densité de puissance P_D . Ainsi nous pouvons constater que ce \emptyset est de 55 μm pour $P_D = 25 \text{ TW} / \text{cm}^2$ et de 34 μm pour $P_D = 3,1 \text{ TW} / \text{cm}^2$. Ce résultat s'explique aisément pour un faisceau gaussien, mais beaucoup moins pour un faisceau top-hat comme dans notre étude. En effet, avec un faisceau gaussien, le diamètre du trou correspond à la valeur du diamètre (waist) du faisceau associé à la densité de puissance, P_D , égale au seuil d'ablation. Plus la densité de puissance P_D est élevée, plus le waist est élevé et plus le diamètre d'impact sera important. Dans le cas d'un faisceau top-hat, la densité de puissance est théoriquement uniformément répartie (même si expérimentalement il subsiste quelques imperfections [SUR2011] [FUR99]) sur tout le diamètre du faisceau. Ce dernier reste constant quel que soit P et N . Le diamètre du faisceau va dépendre uniquement du (des) diaphragme(s) présent(s) sur le trajet. Cette augmentation du diamètre peut s'expliquer par une forme de faisceau proche d'un faisceau top-hat sans toutefois avoir une répartition uniforme de l'énergie.

Toutefois, le diamètre obtenu dans le régime 2, suit a priori une loi simple, linéaire décrite par l'équation 3-8 (Figure 3-17). La constante est égale à une valeur de 29.9 μm . Cette valeur correspond à un diamètre minimal à atteindre par impulsions successives pour observer un changement de régime d'ablation.

$$\emptyset_T = P + \text{Cte} \quad (3-8)$$

La profondeur d'ablation et le volume d'ablation évoluent de manière proportionnelle avec la densité de puissance. Ce résultat est déjà montré dans la littérature [SUR2011] [FUR99]. Les résultats indiquent une augmentation du taux d'ablation, correspondant à la pente, lorsque P_D augmente, et ce pour les deux régimes d'ablation (Tableau 3-2). Ce résultat est également observé dans la littérature [SOH2008].

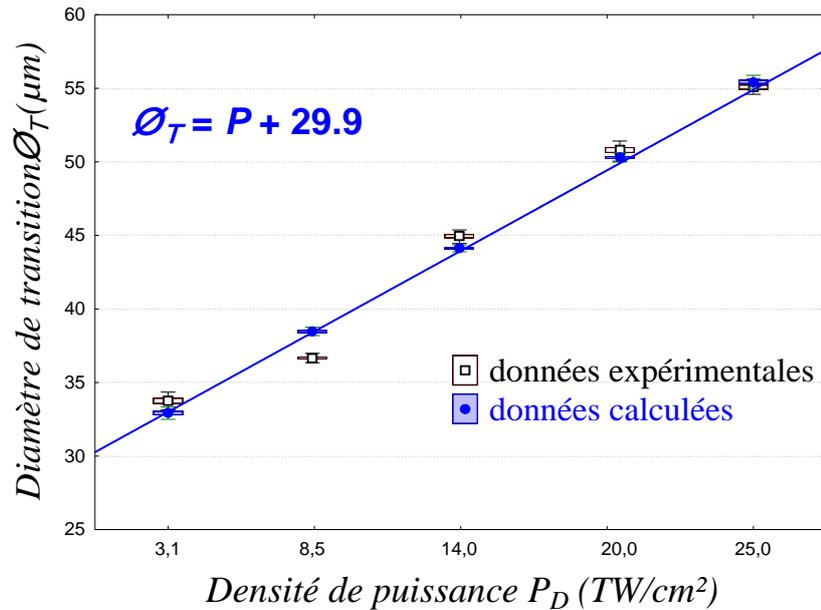


Figure 3-17 : Évolution du diamètre d'ablation, \varnothing_T , correspondant à la transition du régime 1 vers le régime 2 dans l'hypothèse d'une dépendance bilinéaire de \varnothing (N), en fonction la densité de puissance P_D .

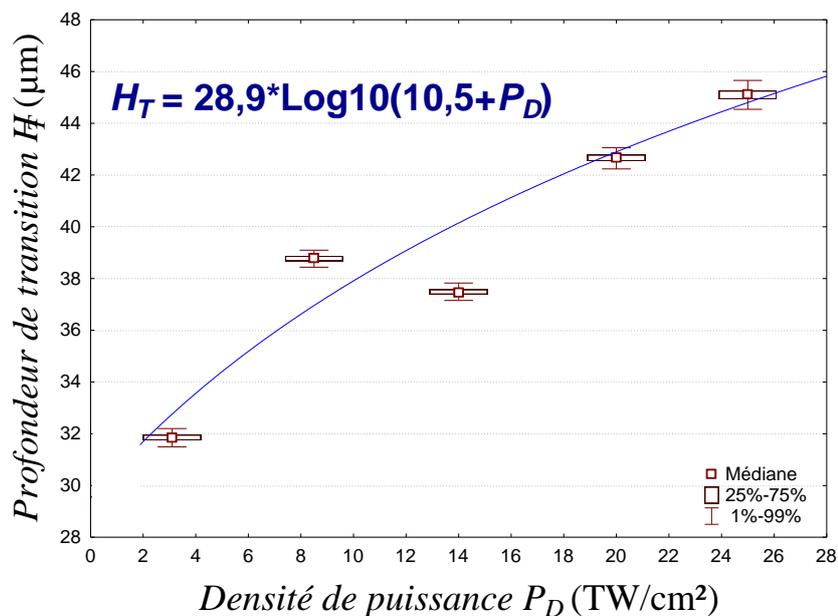


Figure 3-18 : Évolution de la profondeur de transition, H_T , en fonction de la densité de puissance P_D .

La Figure 3-18 présente l'évolution de cette profondeur de transition en fonction de la densité de puissance P_D . On constate que ces résultats expérimentaux suivent un comportement de type logarithmique, avec une profondeur limite d'environ 28.5 µm donnée par l'équation 3-9. Cette valeur suppose qu'il existe une valeur minimale de la profondeur d'ablation H_T à atteindre pour observer un deuxième régime d'ablation. Lorsque la densité de puissance P_D tend vers 0 en restant strictement supérieur à 0 (afin d'apporter de l'énergie à l'impulsion), la profondeur d'ablation à la transition entre le régime 1 et 2 est de 28.5 µm.

$$H = 28.9 * \text{Log}(10.5 + P_D)$$

(3-9)

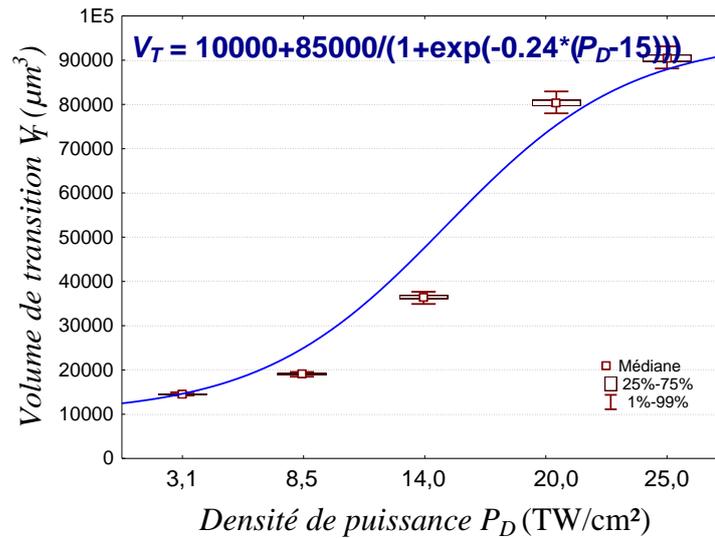


Figure 3-19 : (a) Évolution du diamètre d'ablation, V_T , correspondant à la transition du régime 1 vers le régime 2 dans l'hypothèse d'une dépendance bilinéaire de $V(N)$, en fonction la densité de puissance P . (b) Évolution du coefficient directeur du modèle bilinéaire pour le régime 1, v_a^P .

Tout comme le diamètre d'impact, la transition repérée par $v_{N_{T,P}}$, entre le régime 1 et le régime 2, varie, (Tableau 3-5). L'évolution du volume de transition (régime 1 - régime 2), V_T , représentée Figure 3-20, semble suivre une loi sigmoïdale exprimé sous la forme de l'équation 3-10. Cette transition représente le volume maximal que l'on peut atteindre dans le régime 1, ce volume augmente en fonction de la densité de puissance P_D utilisée. Toutefois une valeur limite aux alentours de 90 000 μm^3 semble apparaître avec la loi sigmoïdale (asymptote à gauche de la courbe). On peut lire également sur cette courbe, qu'un volume minimale d'environ 15 000 μm^3 , doit être enlevé pour voir apparaître un deuxième régime, si l'on diminue la densité de puissance P_D .

$$V_T = 10000 + 85000 / (1 + \exp(-0.24 * (P_D - 15))) \quad (3-10)$$

P_D (TW/cm ²)	$v_{N_{T,P}}$	$H_{T,P}$ (μm)	$\Phi_{T,P}$ (μm)	$H_{T,P} / \Phi_{T,P}$
3.1	30	35	35	1
8.5	25	40	38	1.05
14	25	50	45	1.11
20	25	55	50	1.10
25	25	60	55	1.09

Tableau 3-6: Valeur du nombre d'impulsions $v_{N_{T,P}}$, de la profondeur d'ablation $H_{T,P}$ et du diamètre d'impact à la transition $\Phi_{T,P}$ correspondant à la transition de régime 1 et 2 dans l'hypothèse d'une dépendance bilinéaire de la fonction $V=f(NP_D)$ pour les 5 densités de puissance P étudiées.

Enfin, si l'on se place dans une représentation du volume en fonction de la densité de puissance cumulée $V = f(NP_D)$, la transition est observée pour un nombre d'impulsions $N = 25$. Les valeurs relevées pour la profondeur d'ablation et le diamètre d'impact sont données dans le Tableau 3-6. On constate que la transition est observée lorsque le facteur de forme est supérieur à 1 (Tableau 3-6). Si nous nous reportons à la Figure 3-3, correspondant aux mesures tomographiques de l'impact, passé un facteur de forme de 1 la forme de l'impact semble être modifiée et peut expliquer ce changement de régime.

Régime 1

Au vu des résultats précédents, il apparaît possible d'exprimer la profondeur d'ablation, H , en fonction du nombre d'impulsion, N , et le volume d'ablation, V , en fonction de la densité de puissance cumulée, ${}^N P_D$, sous la forme d'un système bilinéaire. Pour cela nous allons étudier pour chacun des régimes l'évolution de ces grandeurs en fonction de la densité de puissance de travail par l'intermédiaire des coefficients de droite.

Les coefficients directeurs obtenus pour chaque densité de puissance dans le régime 1, pour la profondeur d'ablation et le volume d'ablation sont représentés respectivement Figure 3-20 et Figure 3-21.

Lors de l'étude de la profondeur d'ablation, on observe un comportement logarithmique du coefficient directeur en fonction de la densité de puissance utilisée. Cela signifie, qu'il est possible de généraliser le modèle bilinéaire exprimant H en fonction de N , en exprimant les coefficients des droites sous la forme d'une loi logarithmique prenant ainsi en compte l'influence de la densité de puissance. On peut alors écrire les relations exprimées par les équations 3-11 et 3-12.

$$H_{aP} = 0.29 + 2.34 * \log_{10}(P_D) \quad \text{pour } N \leq {}^V N_{T,P} \quad (3-11)$$

$$H = H_{aP} * N + b_P \quad \text{pour } N \leq {}^V N_{T,P} \quad (3-12)$$

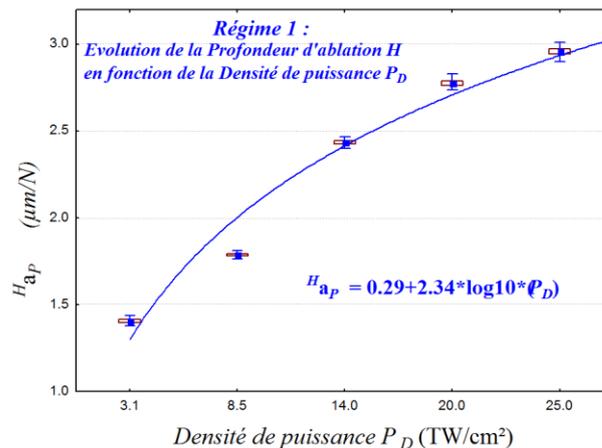


Figure 3-20: Évolution des coefficients directeurs des pentes du modèle bilinéaire pour le régime 1, H_{aP} en fonction de P_D .

Dans ce régime, le volume d'ablation, V , augmente par l'augmentation simultanée du diamètre d'impact, \emptyset , et de la profondeur d'ablation, H .

Les coefficients V_{aP} correspondant au volume ablaté par impulsions, augmente avec la densité de puissance, P_D , suivant une loi approximativement linéaire comme l'illustre la Figure 3-21. La constante V_{bP} correspond au volume que l'on ablate lorsque le matériau répond à l'excitation du laser par ablation de matière pour la densité de puissance seuil. A partir de cette approximation sur V_{aP} et l'hypothèse de linéarité nous pouvons écrire l'équation 3-13 suivante :

$$V = 462,8 P_D * N + 275,7 * N + V_{bP} \quad \text{pour } N \leq {}^V N_{T,P} \quad (3-13)$$

La constante V_{bP} ne pourra être que négative (ou nulle) et ainsi correspondre au phénomène d'incubation (ou d'accumulation) du matériau.

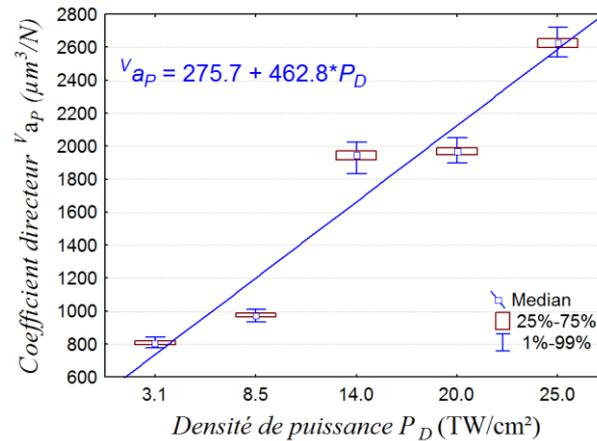


Figure 3-21: Évolution des coefficients directeurs des pentes du modèle bilinéaire pour le régime 1, V_{aP} en fonction de P_D .

Cette loi linéaire va dans le sens d'une expression du volume d'ablation en fonction de la densité de puissance cumulée $^N P_D$. Le calcul des coefficients directeurs correspondant au régime 1 du modèle $V = f(^N P_D)$ montre qu'ils sont sensiblement équivalents pour l'ensemble des densités de puissance P_D à l'exception de la densité de puissance $P_D = 3.1$ TW/cm². La loi linéaire proposée dans la partie 3.1.1. est alors vérifiée pour le régime 1.

Régime 2

L'étude de la profondeur d'ablation dans le second régime, présente une loi logarithmique du coefficient directeur en fonction de la densité de puissance utilisée semblable au premier régime à un coefficient près. Le second régime est moins performant que le premier régime comme l'illustre la Figure 3.22. Cela signifie, qu'il est possible de généraliser le modèle bilinéaire exprimant H en fonction de N , en exprimant ces coefficients de droite sous la forme d'une loi logarithmique prenant ainsi en compte l'influence de la densité de puissance. On peut alors écrire l'équation 3-14.

$$H_{aP} = 0.29 + 2.34 * \log_{10}(P_D) \quad \text{pour } N \leq V_{N_T, P} \quad (3-14)$$

En ce qui concerne l'évolution du volume, le second régime semble constant avec une variabilité toutefois importante, ne permettant pas de donner avec certitude une loi de comportement dans le second régime.

Cette stabilisation de volume pour les N élevés ne peut s'expliquer que par une modification morphologique du trou. En effet si le diamètre d'impact est supposé constant, en revanche nous venons de montrer que la profondeur d'impact augmentait dans le régime 2. Comme nous l'avons dit précédemment la transition vers le régime 2 est rencontrée lorsque le facteur de forme est supérieur à 1, ce qui correspond à une forme d'impact différente selon les résultats de tomographie.

Pour la modélisation, les pentes sont considérées nulles, se rapportant alors à une stabilisation du volume ablaté quel que soit la densité de puissance cumulée apportée.

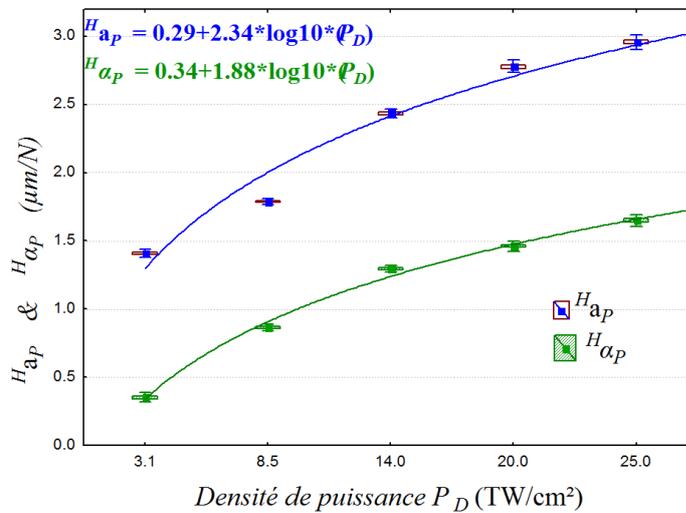


Figure 3-22 : Évolution des coefficients directeurs des pentes du modèle bilinéaire pour le régime 1, H_{aP} , et pour le régime 2, $H_{\alpha P}$, en fonction de P_D .

3.1.3. Modélisation

Dans les parties précédentes nous avons analysés les différentes parties propres à l'ablation laser. Nous avons tenté d'expliquer pour chacun des régimes, différentes singularités afin de cerner comment la morphologie évoluait en fonction de la puissance et du nombre d'impulsions. Nous avons proposé un comportement bilinéaire qui nous a permis d'expliquer les changements de régime en fonction de P_D , N et $^N P_D$.

Cependant, bien que cette étude ait permis de mener une quantification de toutes ces singularités, il est délicat, voire même impossible, de trouver un modèle prévisionnel simple. Dans cette partie, en s'inspirant des résultats précédents nous proposons de simplifier les modèles précédents sur la base de quelques hypothèses que nous détaillerons.

3.1.3.1. Profondeur d'ablation

Nous avons observé le phénomène d'ablation à partir de $N = 2$ pour l'ensemble des densités de puissance étudiée à l'exception de $P_D = 3.1$ TW/cm², où l'ablation est obtenue pour $N = 10$. Nous avons également montré que le régime d'ablation suit une loi bilinéaire en fonction du nombre d'impulsions avec, Tableau 3-3, une transition du modèle bilinéaire localisé à $N_T = 15$. Nous avons également constaté que l'échantillon à faible puissance, $P_D = 3.1$ TW/cm², présente une transition localisée à $N_T = 25$ que l'on explique par un régime d'ablation différents des autres (présence d'un phénomène d'incubation). Ceci nous amène à ne pas prendre en compte les résultats obtenus pour la densité de puissance $P_D = 3.1$ TW/cm², pour modéliser le régime d'ablation, sous certaines hypothèses.

Les hypothèses du modèle simplifié sont les suivantes :

- Le modèle mathématique est basé sur deux expressions linéaires avec une pente a_1 pour le premier régime et une pente a_2 pour le second régime quand N_T représente le nombre d'impulsions à la transition entre les deux régimes.
- La valeur de N_T ne dépend pas de la densité de puissance P_D (on ne prend pas en compte $P_D = 3.1$ TW/cm²). $N_T = 10$ et appartient au premier régime.
- Les pentes a_1 et a_2 dépendent de la densité de puissance P_D selon les relations $a_1 \propto \log(P_D)$ et $a_2 \propto \log(P_D)$
- Il existe une densité de puissance seuil en dessous de laquelle le phénomène d'ablation n'est pas observé, appelée P_0 . P_0 est déterminée statistiquement.
- La densité de puissance seuil P_0 ne dépend pas du nombre d'impulsions, N .
- Il existe un phénomène d'accumulation N_0 , le premier impulsions n'a pas le même effet.

On peut alors écrire la loi bilinéaire de comportement exprimant la profondeur d'ablation, H , en fonction du nombre d'impulsions, N , pour des valeurs de densité de puissance P supérieure au seuil d'ablation P_0 :

$$\left\{ \begin{array}{ll} H = (a_1 * \log(P / P_0)) * (N - N_0) & \text{(regime 1)} \quad (3-15) \\ H = a_1 / 2 * \log(P / P_0) * (N + N_T) & \text{(regime 2)} \quad (3-16) \end{array} \right.$$

Avec $N_T = 10$ et $N_0 = 1$

Les premiers résultats présentent un coefficient a_1 sensiblement égal au double de a_2 (Annexe 3). En postulant que $a_1 = 2 * a_2$, le modèle à 2 coefficients (a_1 et P_0) est étudié. Le modèle suit correctement les données expérimentales (Figure 3-23). Nous trouvons les valeurs suivantes pour les deux coefficients du modèle : $a_1 = 1.09 \pm 0.01$ et $P_0 = 1.03 \pm 0.03$. Avec ces coefficients le modèle prédit la profondeur d'ablation à $\pm 2.04 \mu\text{m}$ (Figure 3-23). Au vu des résidus obtenu il nous paraît inopportun de construire un modèle plus complexe à l'aide des relations que nous avons trouvées dans la description de la hauteur en fonction du nombre d'impulsions. De plus il est important de souligner que plus le nombre de coefficients est élevé moins le modèle est robuste (voir annexes IV).

Il est important de noter que ce modèle a été développé afin de quantifier le phénomène d'ablation du polypropylène par le laser femtoseconde. Le modèle présente ainsi des valeurs maximales de déviation standard autour du seuil d'ablation. Ce dernier est d'ailleurs inférieur au seuil expérimental observé. Enfin ce modèle et ces coefficients semblent dépendre fortement du type de polymère. En effet un travail réalisé sur d'autres types de polymère (PEEK amorphe et semi-cristallin) présente des évolutions de comportements différents.

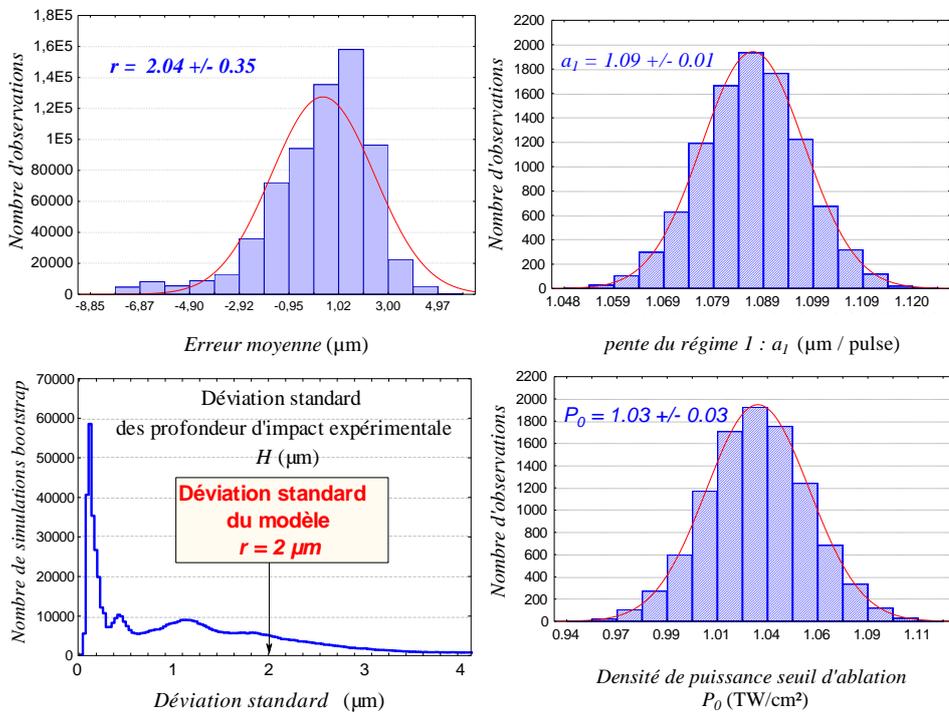
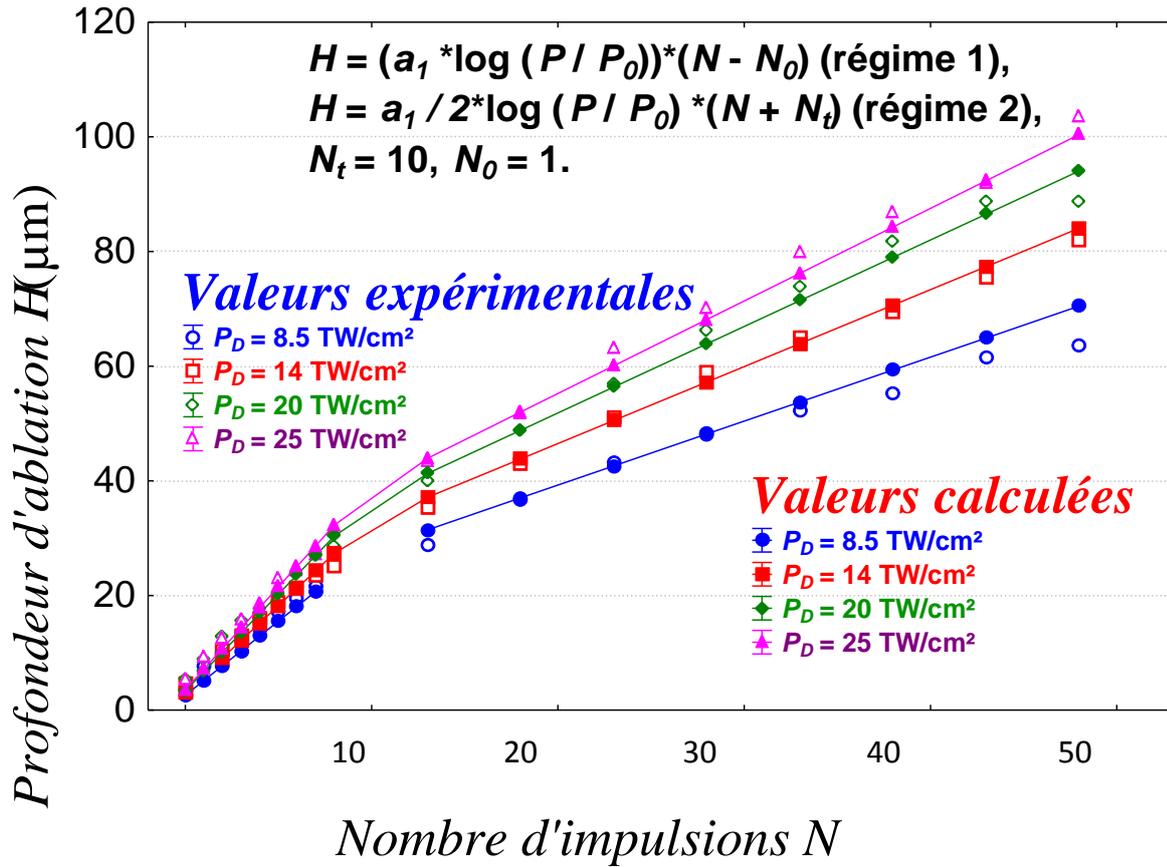


Figure 3-23 : Comparaison des points expérimentaux et des points théoriques obtenus par le modèle bilinéaire à 2 coefficients. $H = (a_1 * \log (P / P_0)) * (N - N_0)$ (régime 1), $H = a_1 / 2 * \log (P / P_0) * (N + N_T)$ (régime 2), $N_T = 10, N_0 = 1$. Représentation de la distribution des écarts calculés entre le modèle et les valeurs expérimentales. Représentation de la distribution des différents coefficients du modèle.

3.1.3.2. Volume d'ablation

Il est apparu évident lors de l'étude précédente que 2 régimes apparaissaient en fonction de la densité de puissance cumulée, ${}^N P_D$, que l'on a appelés régime 1 et régime 2.

De même il est apparu une saturation sur le diamètre et sur le volume en fonction du nombre d'impulsions. Bien que statistiquement différente, cette saturation reste relativement constante. Nous allons donc proposer dans cette partie un modèle simple qui permettra de prédire les caractéristiques morphologiques induites par impact laser avec comme objectif de réduire au maximum le nombre de coefficients afin d'assurer une robustesse statistique et de conserver un sens physique.

Afin de proposer un modèle simplifier nous proposons les hypothèses suivantes.

- Dans le régime 1, le volume ablaté est proportionnel à la puissance cumulée ${}^N P_D$ en incluant un terme d'incubation. Ce terme d'incubation est indépendant du nombre d'impulsions N et de la densité de puissance P_D . Il est donc intrinsèquement propre au matériau, indépendamment des caractéristiques du laser.
- Le régime 2 est atteint lorsque N est supérieur à un nombre d'impulsions critique N_T , indépendant de la densité de puissance P_D du laser.
- La transition entre le régime 1 et le régime 2 est observée pour un nombre d'impulsions égal à 25.

Sous ces hypothèses nous pouvons écrire la relation suivante :

$$V = L_1 * {}^N P_D + L_2 \quad \quad \quad {}^N P_D \leq ({}^N P_D)_T \quad \quad \quad (3-17)$$

avec :

L_1 : la capacité du laser à ablater un volume fixé V du matériau retenu. L_1 est donc fonction uniquement du matériau et du dispositif expérimental retenu (top-hat, gaussien ...).

L_2 : le terme d'incubation que l'on peut écrire sous la forme $L_2 = - {}^N P_D / L_1$ qui représente le volume d'ablation associé à la puissance minimale qu'il faut fournir au laser pour ablater le matériau.

Afin de regarder le bienfondé du modèle dans le régime 1 nous allons procéder à la modélisation selon les hypothèses fixées tout en réalisant un bootstrap. Il s'agit d'une simple régression linéaire du volume en fonction de la densité de puissance cumulée ${}^N P_D$ en ne retenant que les impulsions inférieures à 30.

La Figure 3-24 représente les données expérimentales et les données calculées par le modèle développé. Les points semblent s'ajuster correctement cependant un examen approfondi nous montre que ce modèle n'est pas pertinent pour la puissance la plus faible de $P_D = 3.1 \text{ TW/cm}^2$ ou un écart à la linéarité est fortement observé. Cette différence était déjà observée pour la profondeur d'ablation. Encore une fois, nous ne tiendrons pas compte de cet écart, l'objectif étant de développer un modèle général pour l'ablation de matière. Le bootstrap nous permet également de donner les incertitudes des coefficients Figure 3-25. Nous trouvons $L_1 = 129.8 \pm 0.9$ et pour l'ordonnée à l'origine $L_2 = -1824 \pm 122$. La densité de puissance seuil P_D correspondante est égale à 14 TW/cm^2 .

Nous avons postulé dans les hypothèses que le régime 2 intervient pour un nombre d'impulsions supérieur à 25. Si nous nous reportons aux graphiques de la Figure 3-12, ce nombre d'impulsions correspond à un facteur de forme égale à 1 (le diamètre d'impact est égal à la profondeur d'ablation). Il est alors possible de postuler que le changement de régime est dû au facteur de forme différent.

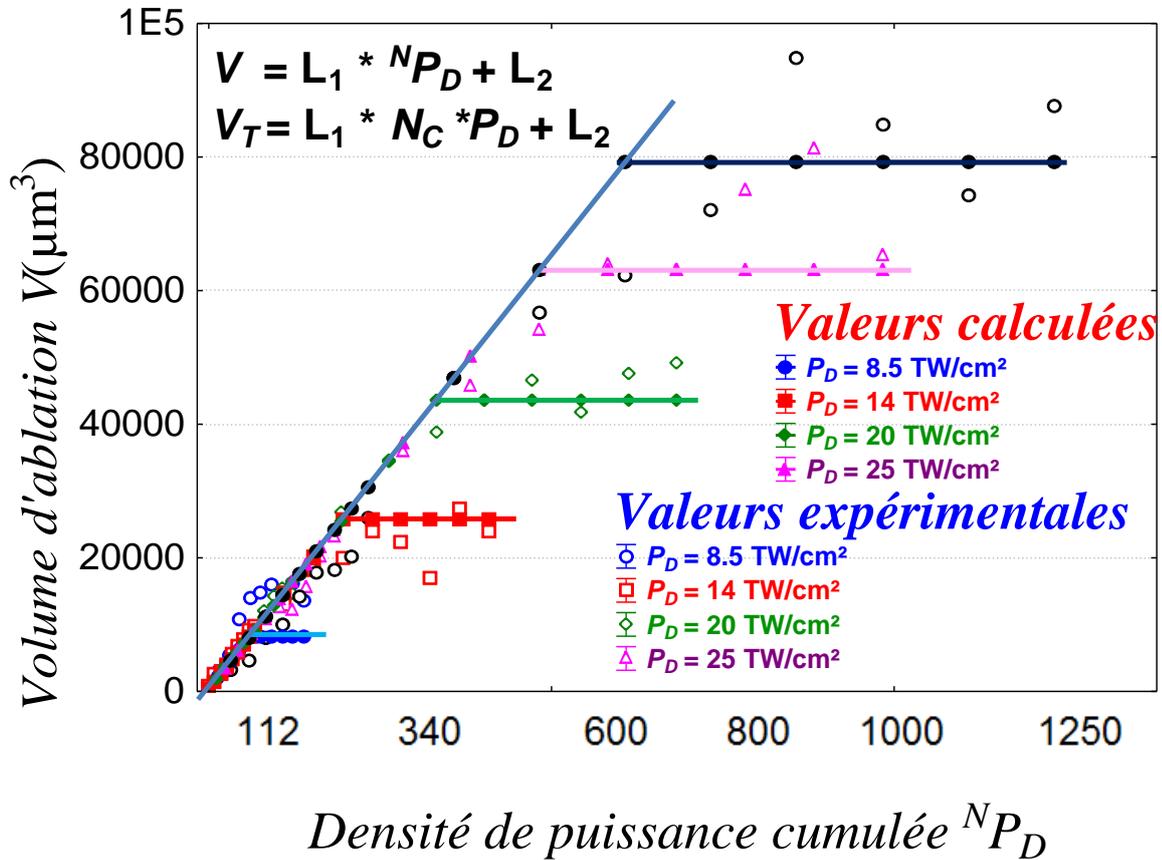


Figure 3-24 : Comparaison des points expérimentaux et des points théoriques obtenus par le modèle bilinéaire. $V = L_1 * N^N P_D + L_2$ (régime 1), $V_T = L_1 * N_T * P_D + L_2$ (régime 2), $N_T = 25$.

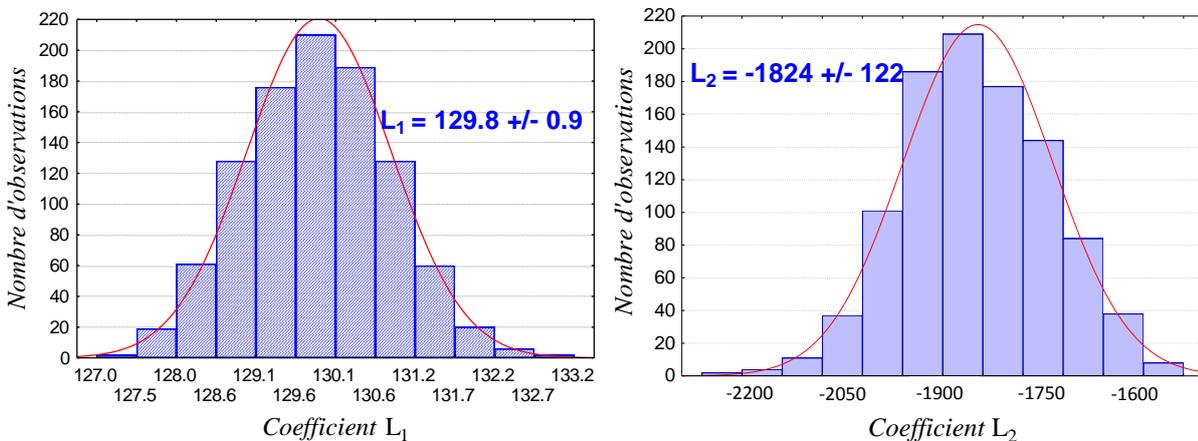


Figure 3-25 : Représentation de la distribution des différents coefficients du modèle bilinéaire. $V = L_1 * N^N P_D + L_2$ (régime 1), $V_T = L_1 * N_T * P_D + L_2$ (régime 2), $N_T = 25$.

Concernant le régime 2, sur la base d'une transition régime 1 vers régime 2 pour un nombre d'impulsions constant, nous allons utiliser l'équation fourni dans le régime 1 en y introduisant une des hypothèses majeures à savoir la

relation linéaire entre le volume ablaté et la densité de puissance cumulée, $V = L_1 * P_D + L_2$. Nous avons mis dans les hypothèses qu'à $N = 25$ le volume ablaté devient constant. Cette valeur de V à $N=25$ correspond donc à un seuil et induit un volume de transition que nous appelons V_T . V_T est obtenu en remplaçant N par N_T dans l'équation du régime 1. V_T représente le volume ablaté à la fin du régime 1, ce volume ablaté croît avec la densité de puissance P_D .

Avec ce modèle, la densité de puissance seuil est égale à 14 TW/cm². Cette valeur est surestimée par rapport aux données expérimentales. Toutefois, le nombre réduit de coefficient procure une bonne stabilité statistique au modèle. Cependant ce modèle souffre du fait que techniquement certaines limites existent. D'une part, pour les faibles densités de puissance, P_D , l'erreur est importante. D'autre part, ce modèle ne prévoit aucune limite à l'ablation de matière, ce qui paraît peu vraisemblable au vu de résultats expérimentaux effectués sur divers autres matériaux.

3.2. Morphologie de surfaces texturées

Nous avons montré précédemment qu'il est possible de contrôler la morphologie du PP induite par laser femtoseconde, par l'intermédiaire des paramètres laser tels que la densité de puissance, P_D , et le nombre d'impulsions, N . Nous allons également étudier la possibilité de réaliser des topographies de surface présentant plusieurs motifs imbriqués à des échelles différentes. Cette texturation multi-échelle des surfaces a été réalisée par balayage du faisceau laser selon le protocole présenté au chapitre 2. Le contrôle de la texturation a été réalisé en variant le décalage faisceau horizontal, Δ_h , et vertical, Δ_v . Nous avons ainsi pu créer cinq types de topographies multi-échelles représentées Figure 3-26 et qui correspondent à cinq pourcentages de surfaces modifiées différents.

Dans le paragraphe 3.1., nous avons également discuté de l'influence de la densité de puissance, P_D , et du nombre d'impulsions, N , sur le diamètre d'impact, ϕ_i . Cette information est utilisée afin de créer des topographies différentes. Toutefois, afin de garder un paramètre laser fixe, le décalage du faisceau, Δ , est désigné en fonction du diamètre d'impact, ϕ_i , directement proportionnel à P_D et N .

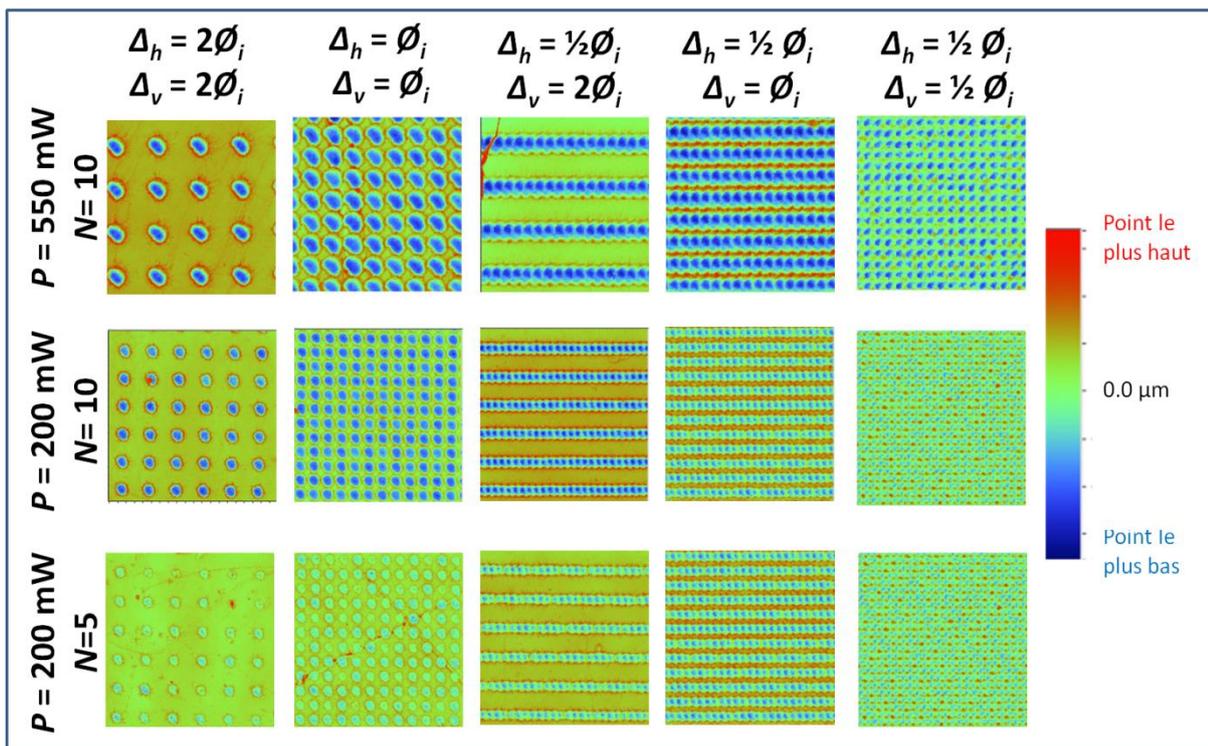


Figure 3-26 : Image 3D obtenue par interférométrie optique de 15 surfaces représentatives de l'ensemble des paramètres laser modifiés, décalage faisceau horizontal et vertical, Δ_h et Δ_v , la densité de puissance, P_D , et le nombre d'impulsions, N , afin d'obtenir des morphologies différentes.

Le premier type de surface correspond à 20 % de surface modifiée, le déplacement du faisceau Δ_h et Δ_v (horizontal et vertical) est égal à deux fois le diamètre d'impact ϕ_i . La surface suivante correspond à 78 % de surface modifiée, $\Delta_h = \Delta_v = \phi_i$. Pour les surfaces suivantes le décalage du faisceau est au moins dans une direction égale à la moitié du diamètre d'impact entraînant une superposition des impacts et de ce fait une texturation en rainures. 3 types de surfaces sont alors réalisés, une surface modifiée à 49 % ($\Delta_h = 1/2 \phi_i$; $\Delta_v = 2 \phi_i$), 98 % ($\Delta_h = 1/2 \phi_i$; $\Delta_v = \phi_i$) et enfin

100 % ($\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i$; $\Delta_v = \frac{1}{2} \varnothing_i$). Le pourcentage de surface modifiée est calculé en faisant l'hypothèse que les impacts sont strictement circulaires (chapitre 2).

Comme nous l'avons déjà signalé, l'augmentation de P_D , et de N , fait également augmenter la profondeur d'ablation, H (Figure 3-28). Cette information permet d'engendrer des morphologies différentes à partir des cinq types de surface de départ. L'ensemble de ces paramètres lasers modifiés et rappelés dans le Tableau 3-7, est à l'origine de grandeurs morphologiques différentes, soit par l'intermédiaire du diamètre d'impact soit par l'intermédiaire de la profondeur d'ablation.

On constate également que l'ensemble de ces surfaces présente des morphologies multi-échelles pouvant être présentées selon la composante « forme » de l'ordre du micromètre et la composante « rugosité » de l'ordre du nanomètre (Chapitre 2). Nous proposons dans cette partie d'étudier l'influence des paramètres laser sur la morphologie de surface par l'intermédiaire de la fréquence et de l'amplitude des ondulations induites. De plus, le déplacement du faisceau lié au diamètre d'impact, \varnothing_i , entraîne des différences au niveau de la densité de pics, de la surface développée ou encore de la forme des pics pouvant être caractérisée par des paramètres de rugosité.

Paramètres Laser variables	
Puissance P	De 150 à 550 mW
Nombre d'impulsions N	5 ou 10
Diamètre d'impact \varnothing_i	80 – 100 – 120 μm
Décalage faisceau Δ	Horizontal Δ_h Vertical Δ_v

Tableau 3-7: Paramètres du laser modifiés pendant l'expérimentation pour obtenir différents types de surfaces

3.2.1. Influence des paramètres laser

3.2.1.1. Composante forme

La composante forme est apportée par l'ablation de matière suite à l'irradiation par laser femtoseconde. Elle est caractérisée par la profondeur d'ablation H et le diamètre d'ablation \varnothing_i . Les impacts sont de l'ordre du micromètre allant de 5 μm à 45 μm de profondeur et de 80 à 120 μm de diamètre. Le déplacement du faisceau permet de passer d'un impact à des ondulations pouvant être caractérisés par leurs amplitudes et leurs fréquences.

Le décalage du faisceau permet d'introduire une morphologie de surface, passant de l'impact à la texturation. La variation du décalage, Δ , selon trois grandeurs proportionnelles au diamètre d'impact, \varnothing_i , à savoir $\Delta = \frac{1}{2} \varnothing_i$, \varnothing_i ou $2 \varnothing_i$, influe d'une part sur la fréquence d'ondulation et d'autres part sur le type de profil obtenu, présenté Figure 3-27. Ainsi, nous pouvons constater trois fréquences d'ondulation différentes dont la période correspond au décalage faisceau. Il existe également trois types de profil, le premier reprend la forme des impacts avec une ablation de matière entourée d'une remontée de matière, Figure 3-27 ($\Delta_h = \Delta_v = 2\varnothing_i$). Le profil présente alors deux pics étroits (remonté de matière) séparés d'une part d'un creux profond (ablation de matière) d'autres part d'une

partie non modifiée de polymère qui reste rectiligne. Le deuxième profil correspond à un alignement de creux (ablation de la matière) raccordé par une remonté de matière commune aux deux impacts caractérisés comme étant des pics plus étroits que la base des creux Figure 3-27 ($\Delta_h = \Delta_v = \varnothing_i$). Le dernier profil est homogène en pics et en creux Figure 3-27 ($\Delta_h = \Delta_v = \frac{1}{2} \varnothing_i$). Il est créé par la superposition des impacts. L'utilisation de ces différents profils permet de créer plusieurs couples caractérisant des surfaces soient isotropes, soient anisotropes.

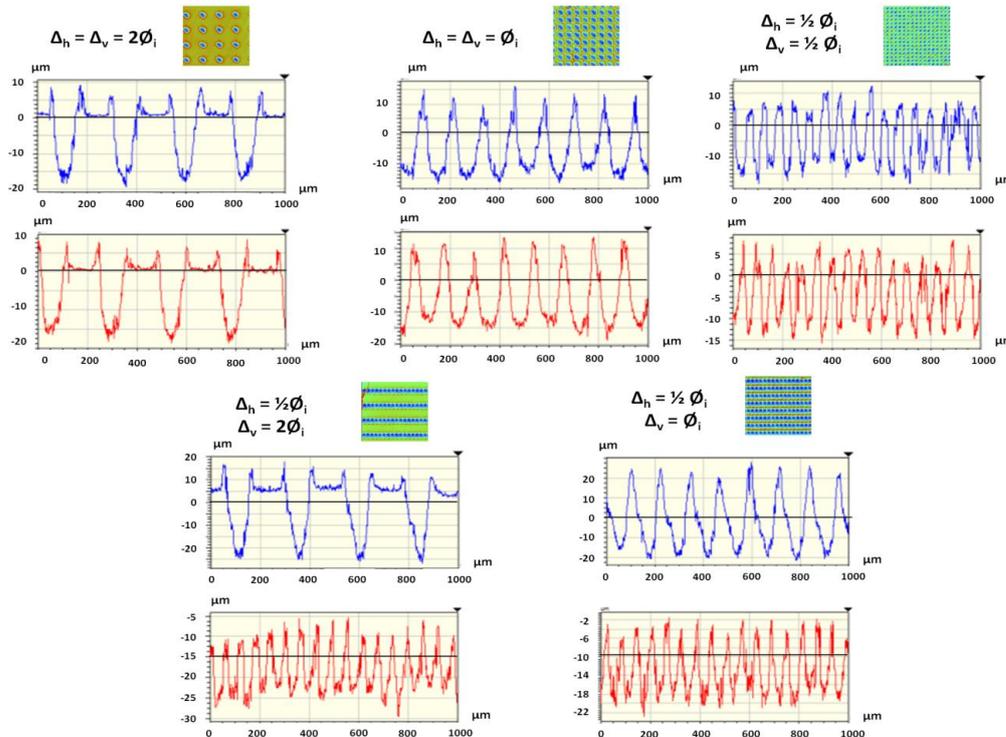


Figure 3-27 : Image 3D obtenue par interférométrie optique de 5 surfaces représentatives de l'ensemble des paramètres laser modifiés, décalage faisceau horizontale et verticale, Δ_h et Δ_v , la densité de puissance, P_D , et le nombre d'impulsions, N , afin d'obtenir des morphologies différentes. Les profils 2D représentatifs des surfaces et obtenus suivant l'axe vertical (en bleu) et horizontal (en rouge) sont présentés.

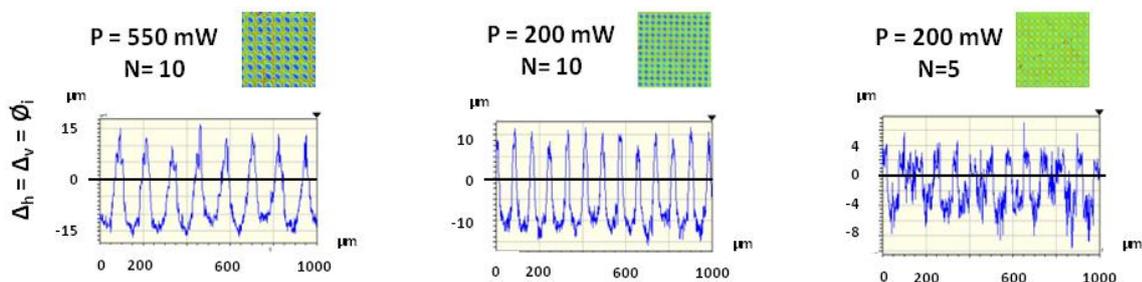


Figure 3-28 : Influence des paramètres laser, densité de puissance, P_D , et nombre d'impulsions, N , sur la morphologie de surface obtenue et représentée par le profil 2D obtenue par interférométrie optique de 3 surfaces texturées.

L'influence de la densité de puissance, P_D , et du nombre d'impulsions, N , est relatif à la première partie de ce chapitre, à savoir une augmentation, d'une part de la profondeur d'ablation, H , et du diamètre d'impact, \varnothing_i , avec l'augmentation des paramètres laser. Cette augmentation de profondeur et de diamètre influence l'amplitude et la fréquence des ondulations. La Figure 3-28 présente pour un décalage faisceau sélectionné, l'influence de ces

paramètres. On observe bien une différence d'amplitude créée par une profondeur d'ablation différente ainsi qu'une différence de fréquence directement proportionnelle au diamètre d'impact.

3.2.1.2. Composante rugosité

Dans ce paragraphe, nous allons présenter les principaux résultats de l'influence des paramètres laser sur les paramètres de rugosité 3D présenté chapitre 2. La Figure 3-29 présente l'évolution des paramètres 3D les plus utilisés en fonction de la puissance, P , et du type de surface analysée. Aucune loi de comportement en fonction de la puissance n'est observée. Toutefois, pour les paramètres S_a et S_q , il semblerait qu'ils dépendent du type de surface. En ce qui concerne les paramètres S_{sk} et S_{ku} , seul un type de surface se distingue des autres.

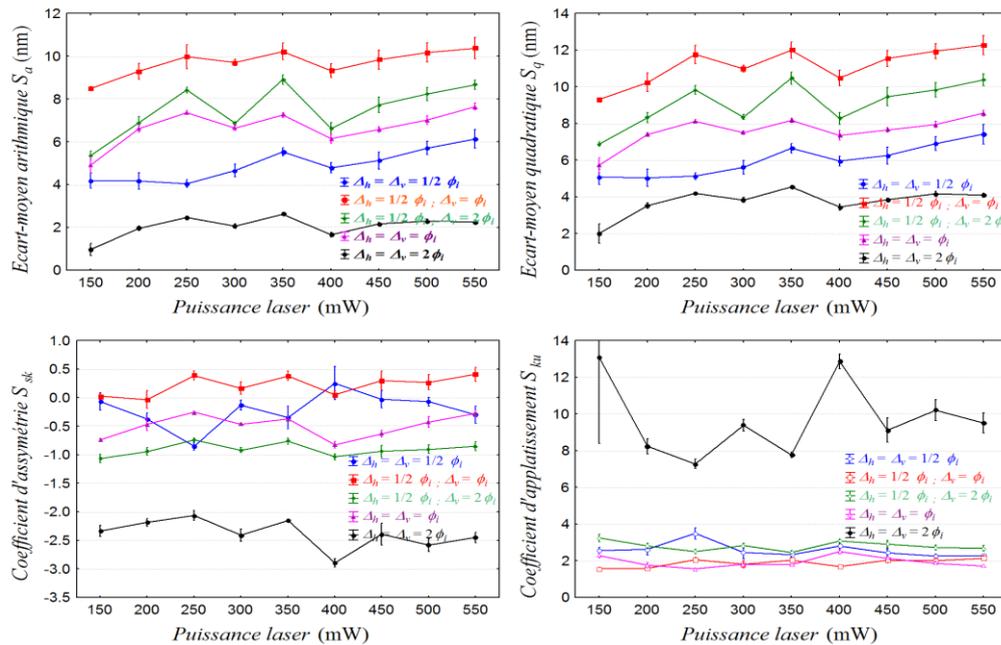


Figure 3-29 : Influence des paramètres laser, densité de puissance, P_D , sur la morphologie de surface obtenue et représenté par les paramètres de rugosité 3D obtenue par interférométrie optique pour l'ensemble des surfaces texturées.

Nous avons montré dans le paragraphe précédent une dépendance des paramètres morphologiques de types « formes », amplitudes des ondulations, périodes des ondulations, en fonction du nombre d'impulsions et de la densité de puissance et du décalage faisceau utilisé, sans toutefois déduire une relation simple. Nous avons présenté la même démarche pour montrer la dépendance des paramètres morphologiques de types « rugosité », sans toutefois pouvoir présenter l'ensemble des paramètres du fait de leur grand nombre. L'analyse en composante principale ACP, présenté chapitre 2, a été utilisée afin d'observer l'ensemble des données défini par l'ensemble des variables. La Figure 3-30 présente les résultats principaux, à savoir le cercle de corrélation, le pourcentage d'inertie des valeurs propres et la projection des individus dans le nouveau repère. Chacune de ces représentations apporte de nouvelles informations quant à l'interprétation de l'influence des paramètres laser sur la morphologie obtenue. Le cercle de corrélation nous montre des corrélations plus ou moins importantes entre les différents paramètres. Nous remarquons également que de nombreux paramètres sont mal représentés dans le système d'axe utilisé. Parmi les paramètres les mieux représentés nous retrouvons le paramètre S_{sk} , ainsi que le paramètre S_{dr} . La représentation du pourcentage d'inertie nous informe qu'une représentation 3D va nous permettre de représenter

75,44 % de l'information apportée par les 63 paramètres 3D (43,70 + 22,90 + 8,84). De ce fait, la représentation des individus est réalisée en 3D.

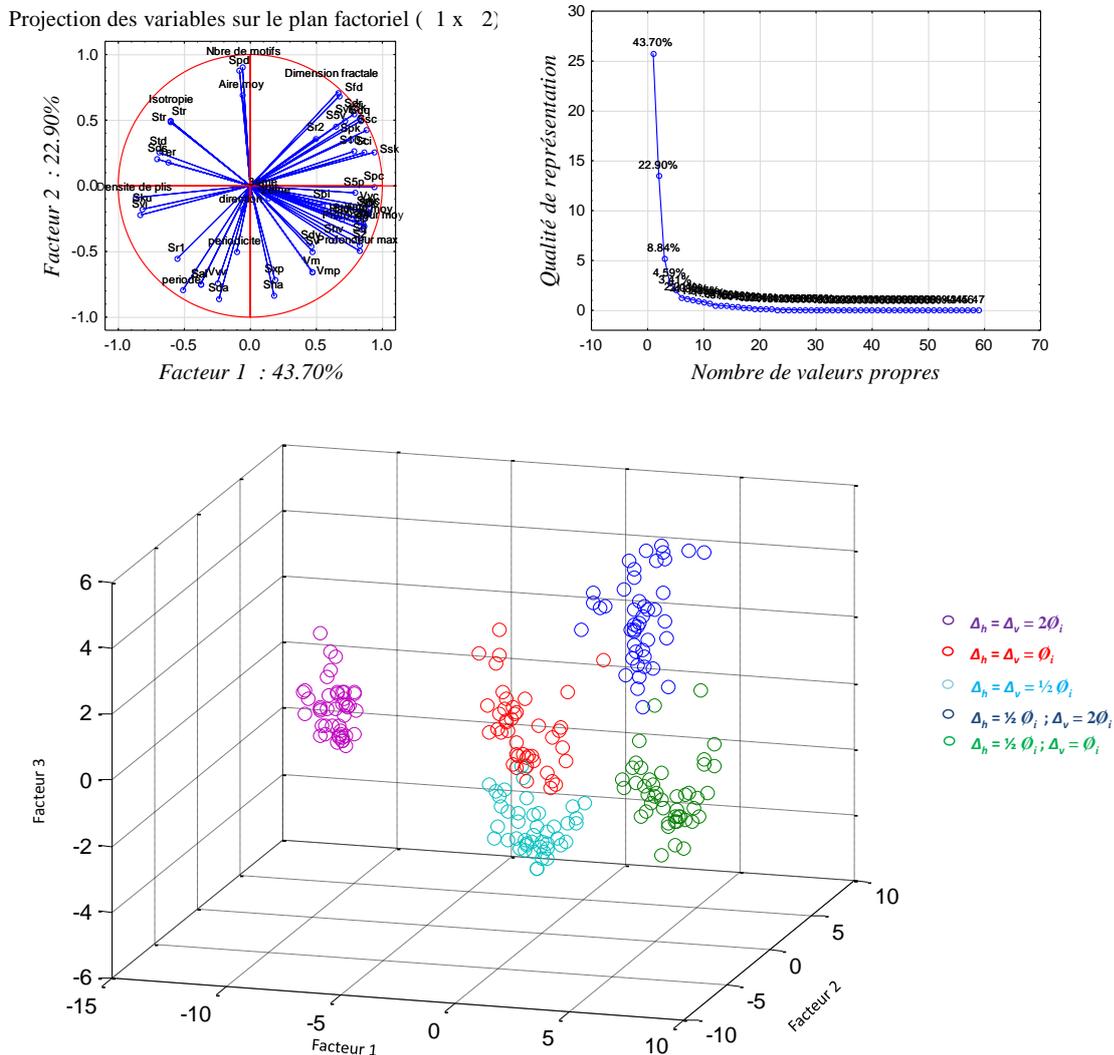


Figure 3-30 : Représentation graphique des corrélations entre variable, pourcentage d'inertie des valeurs propres et projection des individus dans le nouveau repère définie par les trois premières composantes principales.

La représentation des individus nous montre une répartition en cinq groupes correspondant aux cinq types de texturation. L'analyse des paramètres de rugosité nous permet donc de visualiser un paramètre de texturation choisi par l'expérimentateur. Nous avons vu auparavant que la morphologie induite par le laser est bien sûr fortement dépendante du déplacement du faisceau mais également de la puissance de laser utilisée. De ce fait à l'intérieur d'un groupe nous pouvons trouver deux échantillons avec des caractéristiques morphologiques différentes. Nous proposons de regarder individuellement chaque groupe afin d'analyser la répartition des échantillons. La Figure 3-31 présente cette répartition, pour deux types de surface. Des couleurs différentes ont été utilisées pour représenter les différentes puissances utilisées. Les représentations graphiques des individus sont observées selon différents angles. Des groupes semblent apparaître en fonction de la puissance, plus ou moins différenciés en fonction de l'angle d'observation. Il est à noter que l'ACP a été réalisée sur l'ensemble des individus (les cinq

types de textures et les neuf puissances). Il serait plus pertinent de réaliser une ACP sur chaque groupe afin d'observer une quelconque séparation en fonction de la puissance.

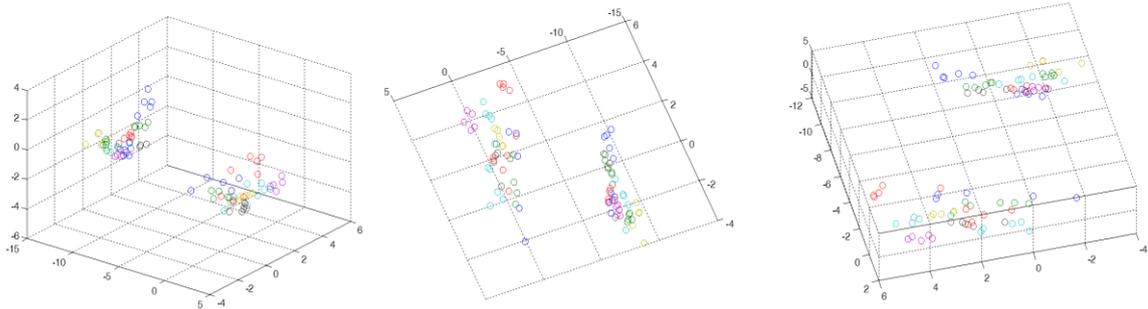


Figure 3-31 : Représentation graphique des individus observés dans un repère 3D défini par les trois premières composantes principales, et selon différents angles.

Les perspectives de recherche se situent essentiellement sur la détermination de la surface minimale nécessaire pour représenter la texturation de surface dans son ensemble, en ayant pour objectif d'augmenter le nombre d'échantillon (individus). En effet, comme nous l'avons déjà signalé dans le chapitre 2, le nombre d'individus doit être largement supérieur au nombre de variables afin que l'ACP soit stable. Une fois ce nombre d'individus augmenté (ici cinq par puissance) l'ACP pourra être appliquée par groupe défini par le type de texturation. Nous pourrions alors savoir si la tendance à créer des groupes en fonction de la puissance s'avère réelle. Une solution alternative peut se trouver dans la sélection des variables nécessaires à la caractérisation des échantillons sans avoir trop de perte d'information. Cette sélection peut se faire par régression en composante principale PCR.

3.2.2. Caractérisation des échantillons

Dans ce paragraphe nous cherchons à répondre à la question suivante : « Est-il possible d'identifier les morphologies induites par le laser femtoseconde au moyen d'un paramètre ? »

Projection des variables sur le plan factoriel (1 x 2)

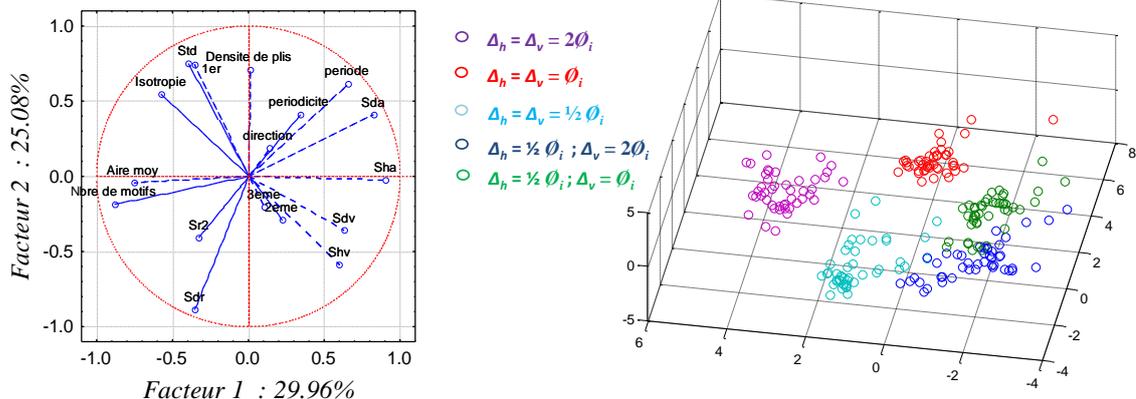


Figure 3-32 : Représentation graphique des corrélations entre variables et projection des individus dans le nouveau repère défini par les trois premières composantes principales.

Nous choisissons alors de réaliser une régression en composante principale PCR, afin de sélectionner les paramètres de rugosité permettant de caractériser au mieux les surfaces. La PCR a été réalisée par régression pas-à-pas descendante. Une variable est mise à l'écart si et seulement si la perte d'information est minimisée.

La PCR permet d'accéder à une valeur de prédiction d'un échantillon pour chacun des paramètres de rugosité. La somme de ces valeurs pour un paramètre est relevée. On observe alors trois groupes de valeurs. La Figure 3-32 présente les résultats ACP lorsque le premier groupe de valeurs n'est pas utilisé (diminution du nombre de paramètres de rugosité utilisé pour décrire un échantillon). La projection des variables sur le plan factoriel (1 x 2) montre que certaines variables utilisées restent mal représentées dans le plan factoriel privilégié. La représentation des individus présente une répartition en cinq groupes indiquant que l'information perdue par les variables retirées est négligeable.

La Figure 3-33 présente les résultats obtenus lorsque le deuxième groupe de valeurs est retirés (nombre de variables descriptives plus faible). L'ensemble des variables est relativement bien représenté dans le plan factoriel privilégié, à l'exception de la variable « Aire moyenne ».

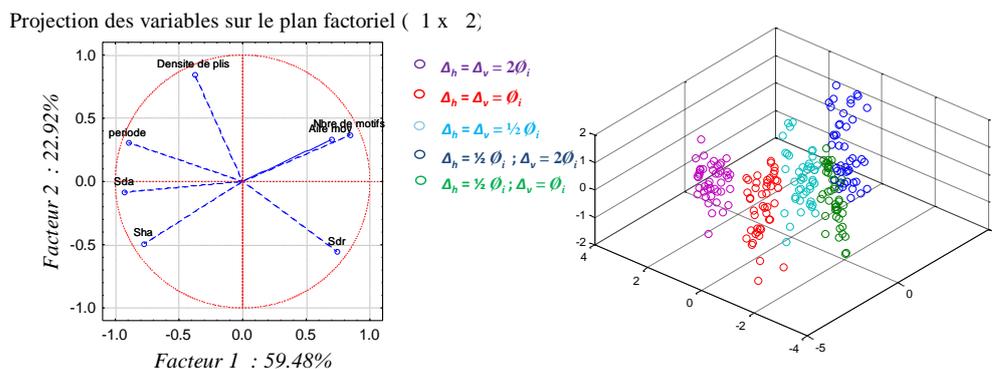


Figure 3-33 : Représentation graphique des corrélations entre variable et projection des individus dans le nouveau repère défini par les trois premières composantes principales.

La représentation des individus dans le nouveau repère montre encore une fois une séparation en cinq groupes, toutefois cette dernière est accentuée par la différenciation des couleurs. On a perdu de l'information en éliminant trop de variables descriptives. L'information apportée par les variables du deuxième groupe, bien que mal représentée dans le repère factoriel privilégié, présente de l'importance. On conclut alors qu'un paramètre 3D ne suffit pas à la description des surfaces, la prise en compte de plusieurs paramètres est nécessaire, certains plus importants que d'autres. La Figure 3-33 montre que les paramètres à prendre en compte en priorité sont S_{dr} , S_{ha} , S_{da} , paramètres définis dans le chapitre 2 et que nous retrouverons dans le chapitre 4. Nous constatons également que la *période*, la *densité de plis* et le *nombre de motifs* qui tiennent compte de l'amplitude et la fréquence des amplitudes créées par les motifs sont très importants.

Enfin, il semble important de souligner que l'anisotropie de la surface créée par un déplacement de faisceau horizontal et vertical différent est prise en compte par différents paramètres de rugosité 3D présents Figure 3-32. En effet, le paramètre « isotropie » et « direction » sont des paramètres 3D définis pour caractériser la répartition des motifs sur une surface. Nous verrons au chapitre 4 que l'anisotropie morphologique de surface induit des propriétés singulières vis-à-vis du mouillage.

3.3. Chimie de surface

Afin d'étudier les modifications de la composition chimique de surface induites par les irradiations laser femtoseconde et comprendre l'effet potentiel de ces modifications sur les propriétés de mouillage et d'adhérence des surfaces, nous avons réalisé des analyses FTIR et XPS, présentés chapitre 2, sur des échantillons réalisés par balayage laser selon le schéma $\Delta_h = \Delta_v = \frac{1}{2} \phi_i$.

3.3.1. Analyses préliminaires

L'effet du laser a été mis en évidence en comparant la composition chimique des surfaces avant et après traitement laser. Les surfaces traitées ont été soumises à des irradiations laser radicalement différentes définies dans le Tableau 3-8.

Échantillon	P_D (TW/cm ²)	N	Conditionnement
0 = référence	-	-	Air ambiant
1	4.8	50	Air ambiant
2	30	200	Air ambiant
3	30	200	Eau

Tableau 3-8: Valeurs des différents paramètres de texturation avec $\Delta_h = \Delta_v = \frac{1}{2} \phi_i$.

3.3.1.1. Modification des propriétés de mouillage

Dans un premier temps nous avons étudié les effets des traitements laser sur les propriétés de mouillabilité des surfaces de PP. Ces surfaces n'ont subi aucun polissage ou nettoyage avant texturation laser, ni nettoyage après traitement.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante en utilisant des gouttes d'eau ultra-pure de 3 μ L de volume avec l'appareillage décrit au chapitre 2. Les angles de contact présentés sont des angles moyens mesurés sur 4 essais. Ces valeurs attestent que ces surfaces (0) sont initialement hydrophobes ($\theta \sim 100^\circ \pm 5^\circ$). Comme nous l'avons dit précédemment, ces surfaces ne sont ni nettoyées, ni polies. Elles présentent alors des défauts de surfaces physiques et chimiques. Après traitement laser, les surfaces présentent deux comportements différents comme le montre la Figure 3-34. Dans le cas du traitement (1), correspondant à un traitement à faible densité de puissance cumulée ($N \cdot P_D$), une forte augmentation de l'angle de contact est observée, de l'ordre de 35° . En revanche, dans le cas du traitement (2), correspondant à un traitement à forte densité de puissance cumulée, les irradiations laser induisent une faible diminution de l'angle de contact, qui pourrait être attribuée dans une première approximation à l'erreur faite sur la mesure de l'angle. Nous verrons par la suite que cette différence peut être expliquée chimiquement.

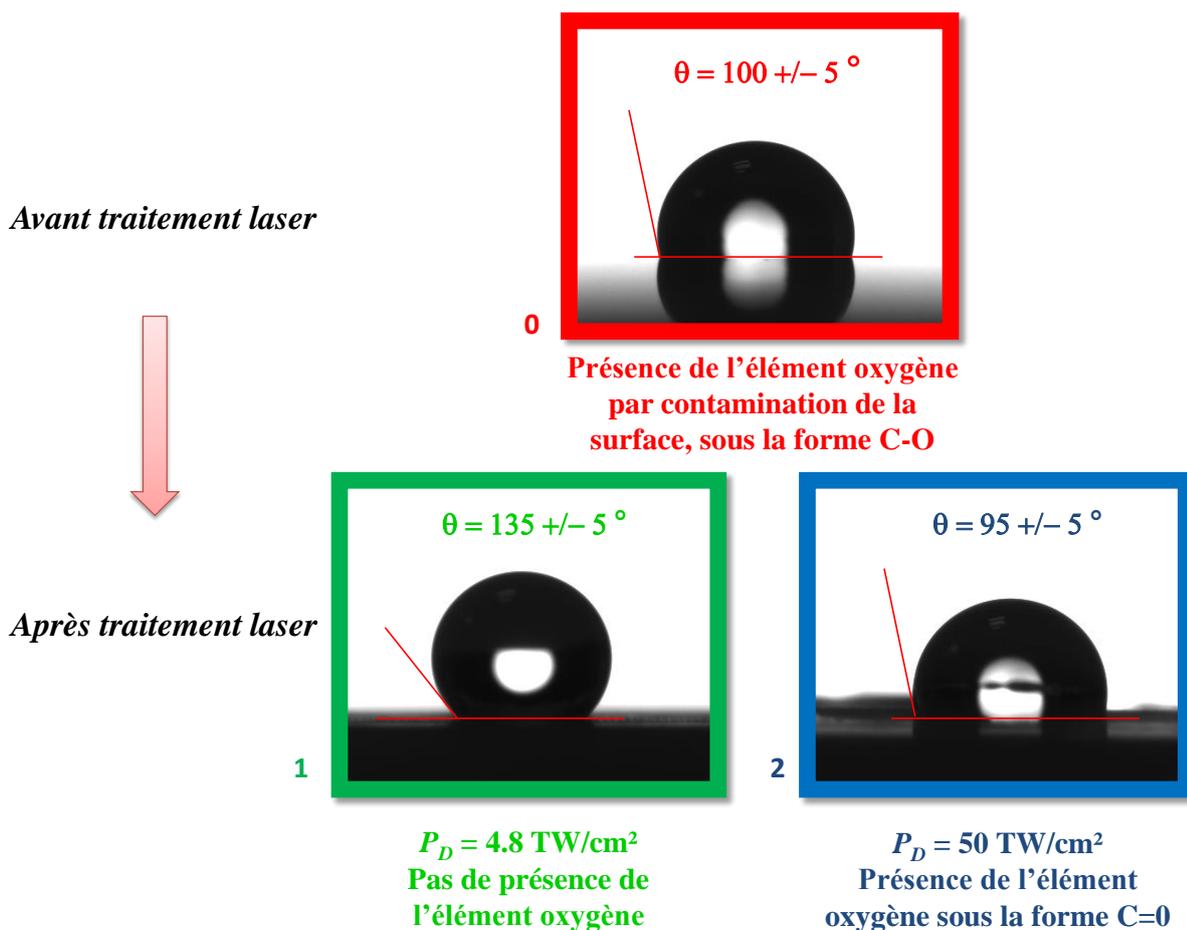


Figure 3-34 : Gouttes d'eau ultra-pure sur des surfaces de (a) PP brut et (b) (c) irradiées par laser femtoseconde dans différentes conditions de traitement, respectivement $P_D = 4.8 \text{ TW/cm}^2$ et $P_D = 50 \text{ TW/cm}^2$. Le schéma de texturation utilisé est $\Delta_v = \Delta_h = 1/2 \phi$.

3.3.1.2. Modifications chimiques induites en surface

Les effets des traitements laser ont également été étudiés par FTIR et sont présentés sur la Figure 3-35. Le principe de cette technique est rappelé dans le chapitre 2. Nous constatons dans un premier temps que l'irradiation laser à faible densité de puissance cumulée, $N \cdot P_D$ ($P_D = 30 \text{ TW/cm}^2$ et $N = 50$), ne modifie pas à priori la chimie de surface identifiable par FTIR, Figure 3-35 (a).

La Figure 3-35(b) présente les spectres FTIR obtenus lorsque l'irradiation laser est réalisée à haute densité de puissance ($P_D = 30 \text{ TW/cm}^2$) et fort nombre d'impulsions ($N = 200$). Après traitement ces surfaces sont soit immergées dans l'eau (3) soit laissées à l'air libre (2). Nous observons une modification chimique. Elle correspond à la présence de liaisons C=O, dont la raie caractéristique est centrée autour de 1700 cm^{-1} . L'échantillon immergé dans l'eau présente une plus faible concentration en liaisons C=O.

On observe également une augmentation des liaisons -OH et -COOH dont les bandes d'absorptions sont localisées à $\lambda \sim 3200\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ et $\lambda \sim 3450 \text{ cm}^{-1}$ respectivement. En revanche ces liaisons sont cette fois-ci en plus forte concentration lorsque l'échantillon est immergé dans l'eau après traitement laser.

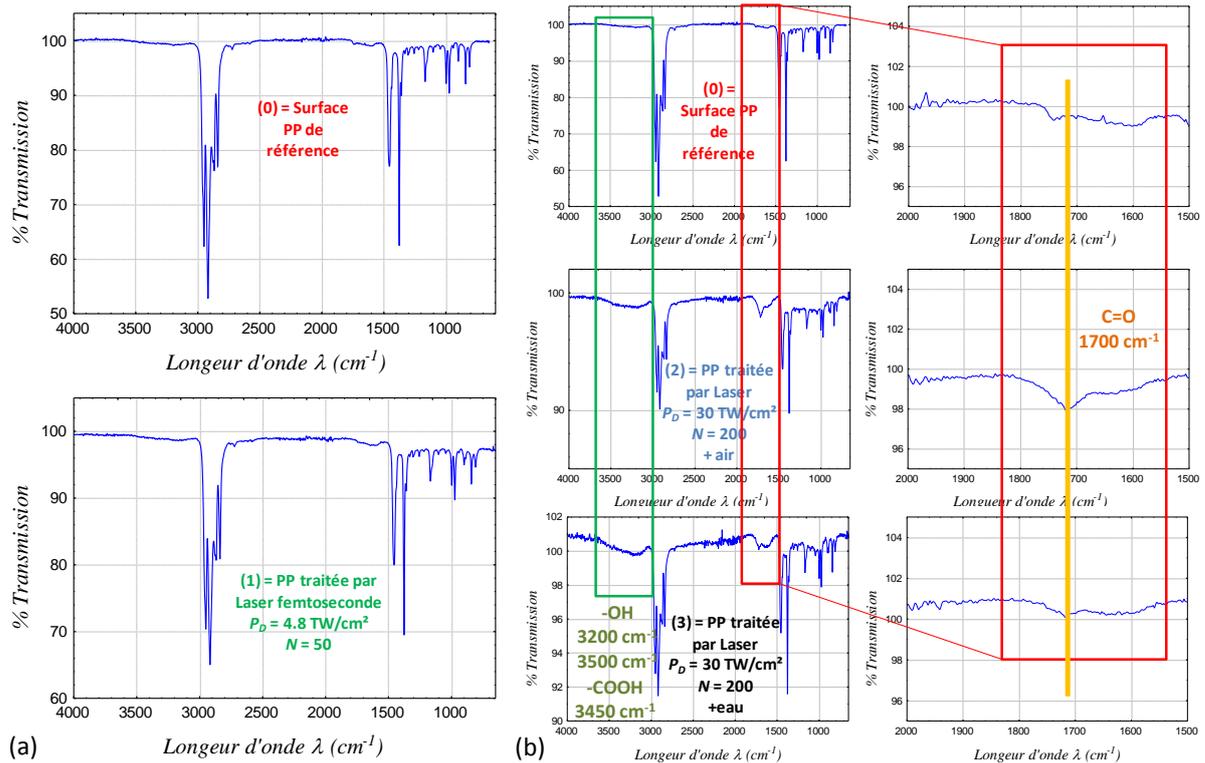


Figure 3-35 : Spectres FTIR (a) sur PP brut et sur PP irradié par laser femtoseconde sous les conditions $P_D = 4.8 \text{ TW/cm}^2$ et $N = 50$ (b) sur PP brut, sur PP irradié par laser femtoseconde sous les conditions $P_D = 50 \text{ TW/cm}^2$ et $N = 200$ et sur PP irradié par laser femtoseconde sous les conditions $P_D = 50 \text{ TW/cm}^2$ et $N = 200$ et directement immergé dans l'eau après traitement.

Nous venons de montrer par mesure des propriétés de mouillabilité un angle de contact semblable pour les échantillons non traité (0) et les échantillons traités par laser femtoseconde à une densité de puissance cumulée forte (2). Par analyse FTIR, la chimie de surface de ces deux types d'échantillons montre des différences notamment au niveau des liaisons C=O, -COOH et -OH dont les raies sont présentes sur le spectre FTIR de l'échantillon traité laser. Ces types de raies sont également présents pour l'échantillon traité dans les mêmes conditions laser mais immergé dans l'eau directement après traitement. Leurs concentrations respectives sont toutefois différentes. Le conditionnement du polypropylène après traitement laser apparaît important pour le type de liaisons formées.

D'autre part, les échantillons non traités (0) et les échantillons traités par laser femtoseconde à une densité de puissance cumulée faible (1) présentent des angles de contact différents, environ 35° d'écart. Les spectres FTIR, au contraire, ne montrent aucune différence entre ces deux types d'échantillons. Une analyse XPS est de ce fait réalisée et présentée Figure 3-36.

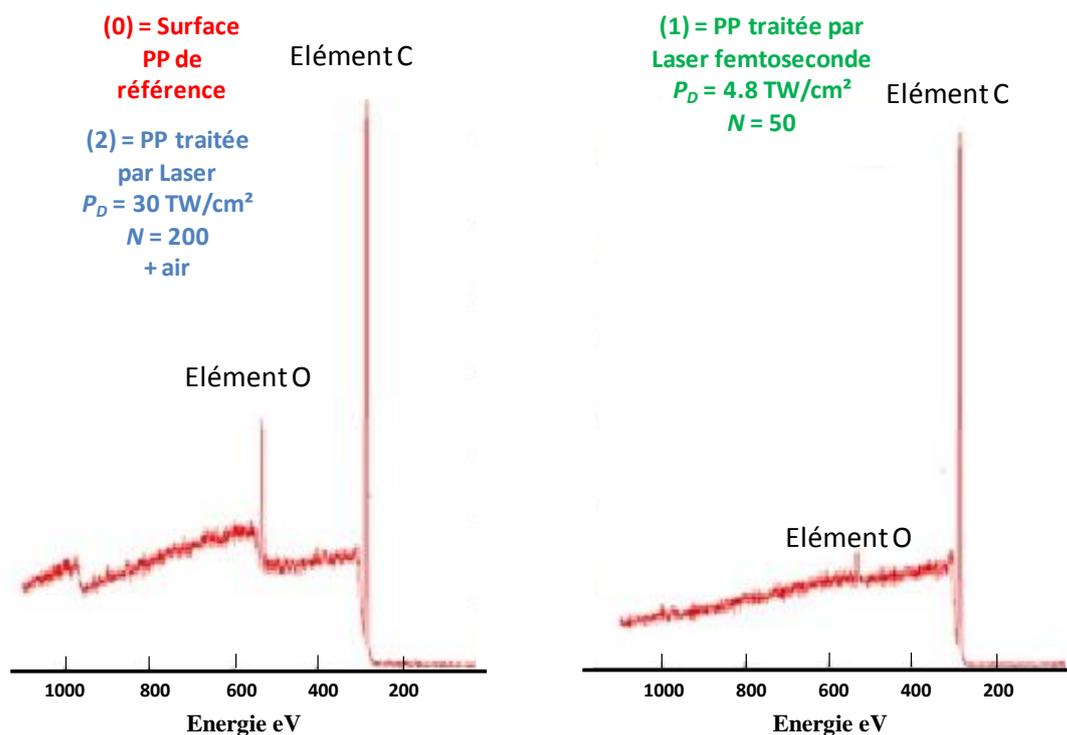


Figure 3-36 : Spectres XPS (0) sur PP brut (1) sur PP irradié par laser femtoseconde sous les conditions $P = 550$ mW et $N = 50$ (2) sur PP irradié par laser femtoseconde sous les conditions $P = 950$ mW et $N = 200$.

Les spectres XPS obtenus pour les surfaces non traitées (0) et la surface traitée à forte puissance cumulée (2) sont semblables. Seul un spectre est présenté. Les raies indiquées sont caractéristiques de l'élément oxygène (~ 500 eV) et de l'élément carbone (~ 300 eV). Le carbone C1s est l'élément majoritairement observé. Il apparaît principalement sous forme de liaison C-H. L'élément oxygène peut quant à lui être présent sous différents types de liaisons. Une analyse spécifique de l'élément oxygène serait nécessaire pour les identifier. En ce qui concerne l'échantillon traité avec les paramètres laser à faible densité de puissance cumulée (1), nous observons un pic de l'oxygène négligeable devant le pic du carbone.

La présence d'élément oxygène correspond à des liaisons polaires, les liaisons C=O étant plus polaires que les liaisons de type C-O. En revanche les liaisons C-H sont apolaires. Ces résultats permettent d'expliquer ceux obtenus en mouillabilité. En effet, les échantillons présentant des atomes d'oxygène à leur surface (0) et (2) ont des angles de contact proches de l'ordre de 95-100°. En revanche, l'échantillon (1) est essentiellement constitué de liaisons C-H, apolaires et présente des propriétés plus hydrophobes avec un angle de contact d'environ 135°.

Au vu de ces résultats, il apparaît qu'un traitement laser à faible densité de puissance cumulée permet de nettoyer par ablation de matière la surface du polypropylène constitué uniquement de carbone et d'hydrogène.

3.3.2. Contrôle de la chimie de surface

Nous avons montré précédemment que la présence ou non d'oxygène à la surface du PP peut être contrôlée par le traitement laser appliqué à la surface du PP. De plus, le type de liaison oxygène n'est pas le même après traitement.

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre 1, les liaisons de type C=O sont intéressantes pour les propriétés d'adhésion. En effet, elles peuvent former des liaisons de coordination avec le métal. Ces liaisons sont fortes et permettent d'augmenter l'adhérence métal-polymère.

Une question se pose alors : « Serait-il possible de contrôler la chimie de surface, d'une part par le traitement laser utilisé, et d'autre part par l'environnement dans lequel l'échantillon irradié est placé ? » Afin de répondre à cette question, de nouvelles expérimentations ont été réalisées et sont présentées dans le Tableau 3-9.

Echantillon	P_D (TW/cm ²)	N	Conditionnement
0 = référence	-	-	Air ambiant
1	13	50	Air ambiant
2	71	50	Air ambiant
3	13	50	Eau distillé
4	71	50	Eau distillé
5	13	50	Ethanol
6	71	50	Ethanol

Tableau 3-9: Valeurs des différents paramètres de texturation

3.3.2.1. Résultats

La Figure 3-37(a) présente des spectres FTIR obtenus sur trois types de surface, une surface non traitée (0), une surface traitée par laser avec une densité de puissance de 13 TW/cm² (1) et une surface traitée par laser avec une densité de puissance plus élevée de 71 TW/cm² (2). Ces surfaces sont analysées deux semaines après le traitement laser. Nous observons la présence des raies caractéristiques des fonctions C=O ainsi que celles caractéristiques des fonctions -OH ou -COOH. L'intensité correspondant à la fonction C=O est plus importante pour le traitement (1).

La Figure 3-37(b) présente plus spécifiquement le traitement (1). En effet, cet échantillon a été analysé une semaine et deux semaines après traitement. On observe alors une différence d'intensité des raies, que se soit pour la raie caractéristique des liaisons C=O ou des liaisons -OH et -COOH. Elles sont plus importantes deux semaines après traitement. Ces liaisons ne sont pas stables au cours du temps, l'équilibre n'est pas atteint.

Conditionnement des échantillons à l'air libre après traitement laser

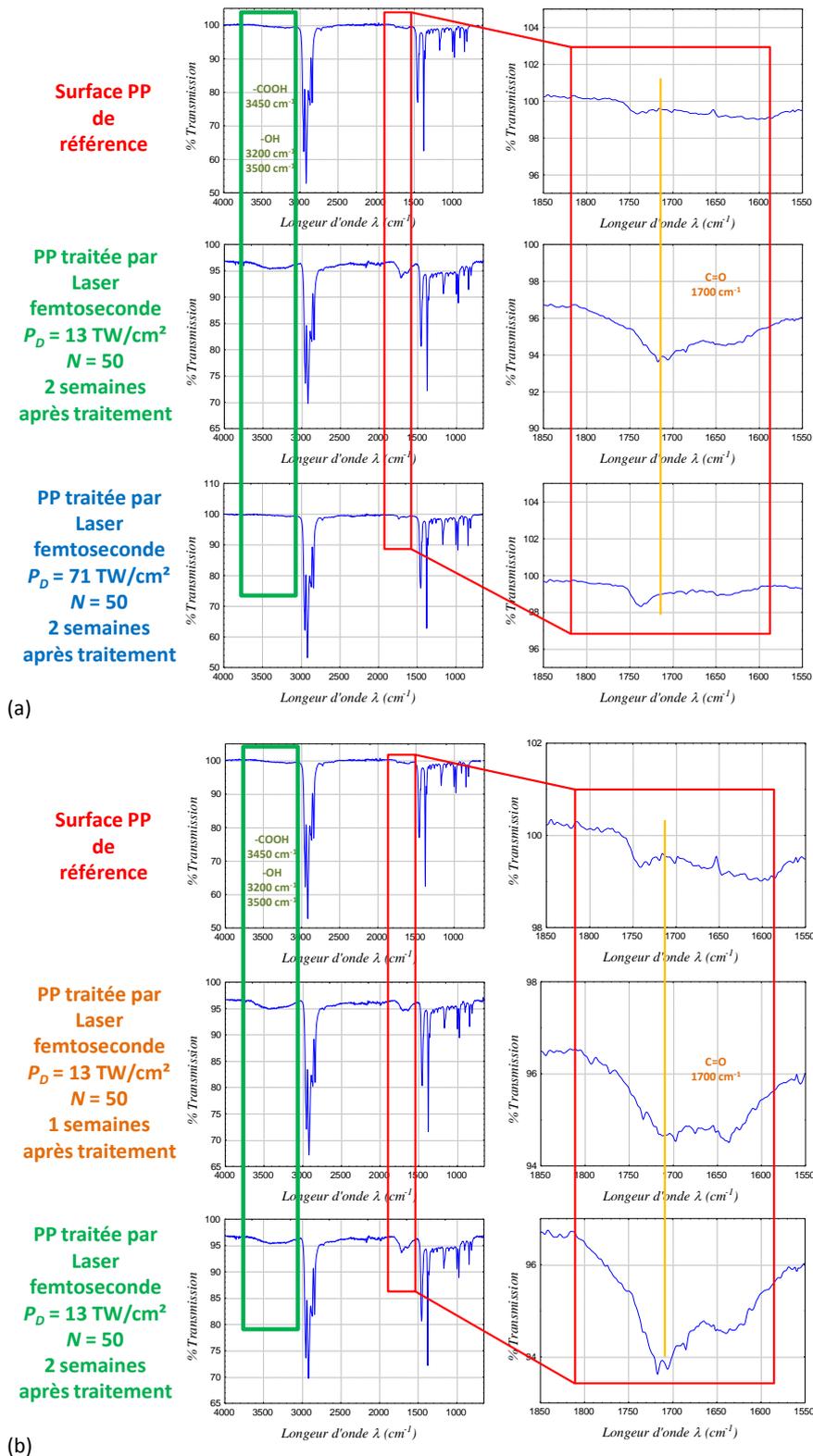


Figure 3-37 : Spectres FTIR obtenu pour du PP brut et du PP irradiés par laser femtoseconde. Après traitement laser les échantillons sont laissés à l'air libre. (a) pour différentes densités de puissance P_D . (b) analysés à deux semaines d'intervalle.

Conditionnement des échantillons dans l'eau après traitement laser pendant une semaine puis à l'air libre

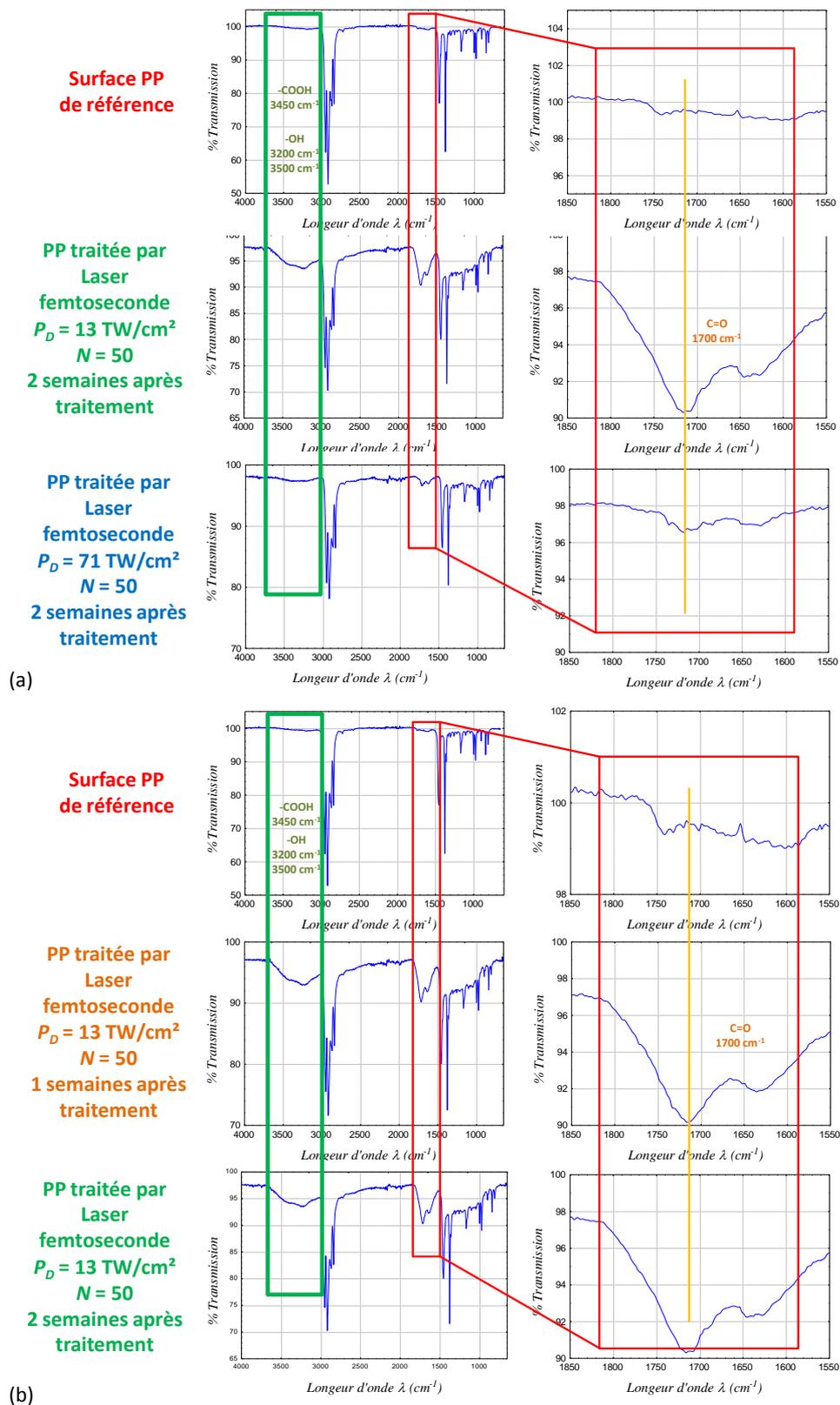


Figure 3-38 : Spectres FTIR obtenus pour du PP brut et du PP irradiés par laser femtoseconde. Après traitement laser les échantillons sont immergés dans l'eau pendant 1 semaine. (a) pour différentes densités de puissance P_D . (b) analysés à deux semaines d'intervalle.

Conditionnement des échantillons dans l'éthanol après traitement laser pendant une semaine puis à l'air libre

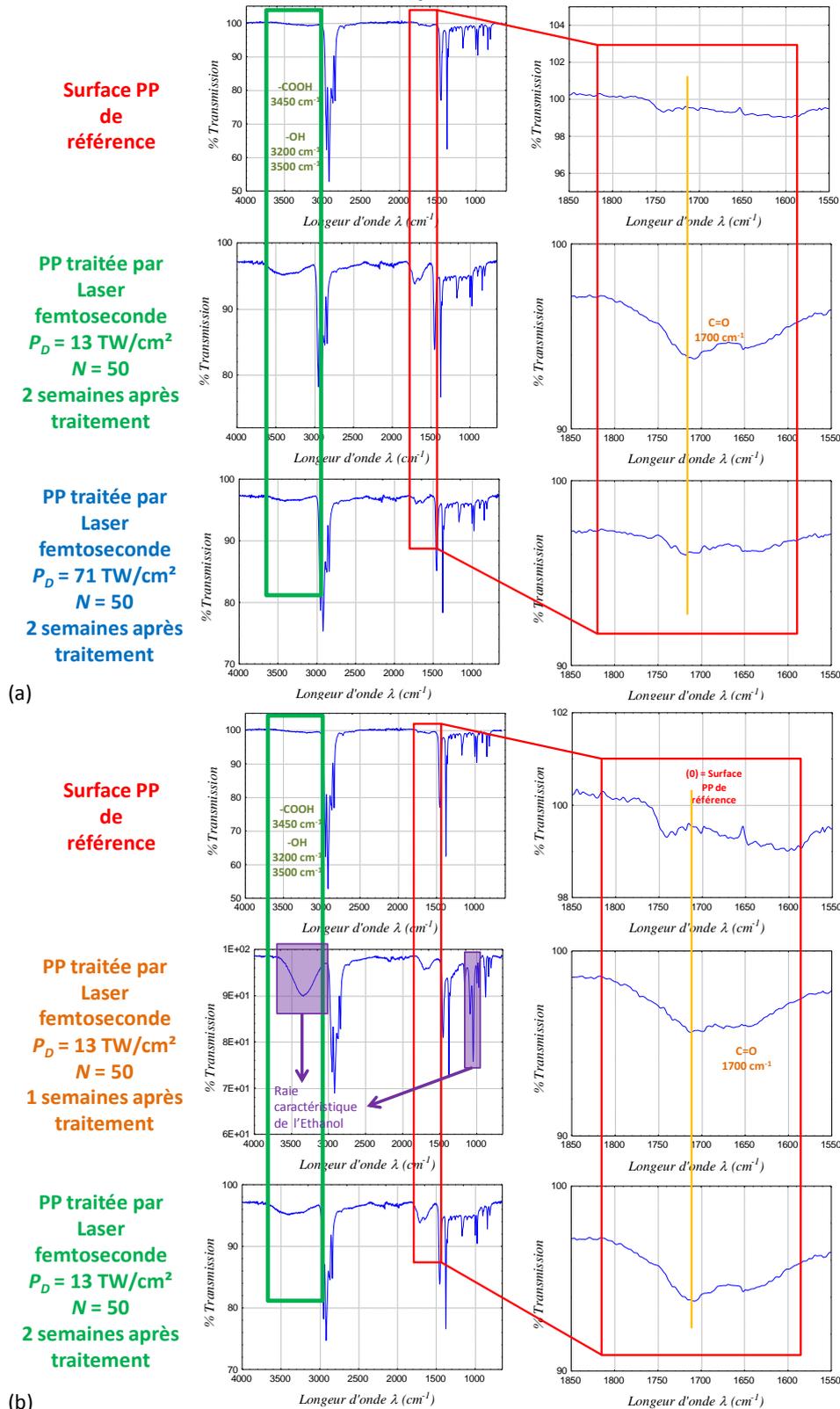


Figure 3-39 : Spectres FTIR obtenus pour du PP brut et du PP irradiés par laser femtoseconde. Après traitement laser les échantillons sont immergés dans l'eau pendant 1 semaine (a) pour différentes densités de puissance P_D . (b) analysés à deux semaines d'intervalle.

Nous avons effectué les mêmes mesures sur des échantillons conditionnés dans de l'eau après le traitement laser. Nous constatons Figure 3-38(a) une plus forte proportion de la raie caractéristique des liaisons C=O pour les échantillons traités avec une densité de puissance faible (3). Les mesures effectuées à deux semaines d'intervalles ne présentent pas de différences significatives. Les liaisons créées semblent stables dans le temps, Figure 3-38(b). L'état d'équilibre de formation des liaisons chimiques semble être atteint.

Enfin, la Figure 3-39 présente le même type d'analyse pour des échantillons conditionnés dans de l'éthanol. Nous observons le même type de résultats que précédemment, à savoir une plus faible proportion de C=O pour un traitement à forte densité de puissance (6). Toutefois nous observons une légère évolution des liaisons C=O au cours du temps, la proportion augmente. Nous supposons que la réaction a été stoppée, ou ralentit par la présence d'éthanol.

De plus, l'échantillon analysé après immersion dans l'éthanol et séché à l'azote présente les raies caractéristiques de l'éthanol. Lors des analyses effectuées une semaine plus tard, Figure 3-39(b), la présence d'éthanol n'est plus visible. Ces résultats nous informent que les groupements chimiques observés étaient uniquement adsorbés sur la surface.

La Figure 3-40 présente la raie caractéristique de la liaison C=O que l'on recherche pour augmenter l'adhérence métal-polymère pour les trois types de conditionnement, air, eau et éthanol étudiés. Nous observons une augmentation plus importante de la raie lorsque l'échantillon est immergé dans l'eau.

Ce résultat contredit les résultats précédents présentés paragraphe 3.3.1. Il serait souhaitable de faire des analyses plus poussées. Toutefois, l'influence du conditionnement semble être présente.

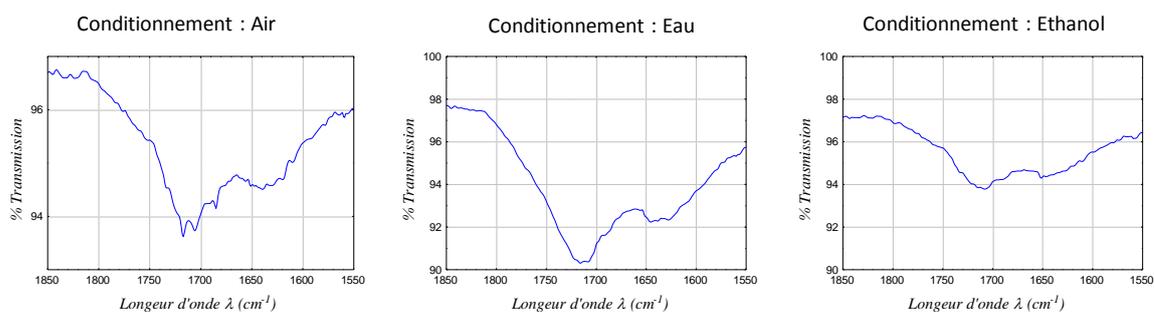


Figure 3-40 : Influence du conditionnement sur les liaisons chimiques présentes après traitement laser ($P_D = 3.1 \text{ TW/cm}^2$).

3.3.2.2. Discussion

Nous avons réalisé deux séries d'analyses avec différentes conditions de traitement laser et différents conditionnements. Nous constatons une évolution des raies caractéristiques des liaisons C=O, OH et COOH en fonction de la densité de puissance.

Les propriétés d'adhérence d'une surface peuvent être modifiées par l'intermédiaire d'une texturation de surface par laser femtoseconde et les changements chimiques de la surface qui y sont associés, fonction de la densité de puissance déposée [WAN2009]. La formation de liaisons carbonyles (C=O) à la surface d'un matériau permet de créer des liaisons de coordination entre un métal et l'oxygène. La Figure 3-41 représente le pontage entre un atome d'argent et des atomes d'oxygènes provenant des liaisons carbonyles. Ce pontage est très stable et peut permettre une augmentation de l'adhérence entre une couche métallique et un substrat de type PP.

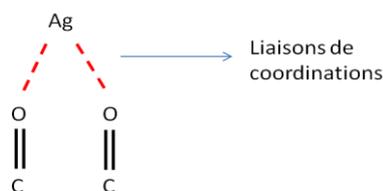


Figure 3-41 : Représentation de liaisons de coordination favorable à une adhérence chimique.

A faible densité de puissance la surface est nettoyée. On n'observe plus d'atome d'oxygène en surface comme sur le substrat de référence. Lorsque la densité de puissance augmente, des fonctions peuvent être formées, de types carbonyles par exemple. Lorsque l'on augmente encore la densité de puissance, le polymère est ablaté et une partie du carbone réagit avec l'oxygène de l'air. Il est évacué sous forme de CO_2 . La nouvelle surface, après ablation, comporte encore des fonctions carbonyle mais en moins grand nombre. La création de fonctions C=O et de molécules de CO_2 est en compétition. Cette information peut expliquer le taux de C=O qui varie avec la densité de puissance.

Il existe une puissance de laser optimale pour créer des fonctions carbonyles et obtenir une performance de texturation (partie 3.2)

3.4. Microstructure de surface du PP

Le Polypropylène

Le polypropylène PP est synthétisé par polymérisation radicalaire à partir du propylène monomère, Figure 3-42, selon le procédé Ziegler-Natta [NAT1959]. La cristallisation d'un polymère n'est possible que si la chaîne macromoléculaire présente une certaine régularité chimique et de conformation. La polymérisation de monomères du type A-B s'effectue selon la réaction suivante :

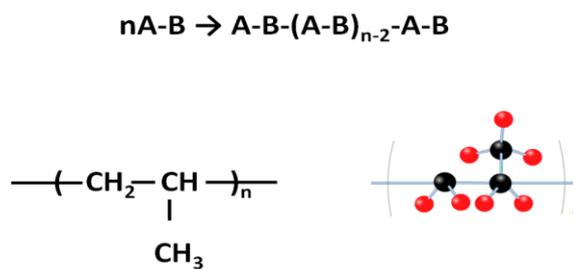


Figure 3-42 : monomère du polypropylène PP et chaîne de polymérisation radicalaire.

La régularité chimique est assurée s'il existe peu de défauts du type A-B-B-A ou B-A-A-B. Lors de la synthèse du PP, l'encombrement stérique du groupement méthyle favorise l'enchaînement tête-à-queue, ce qui donne une grande régularité chimique à la chaîne de PP.

De plus, la répartition des groupements méthyles (CH_3) le long de la chaîne principale du polymère crée un enchaînement de carbones asymétriques. Le groupement méthyle peut être réparti selon trois configurations autour de la chaîne principale et va définir la tacticité du polypropylène. La tacticité correspond au taux de phase cristalline dans le PP. La régularité de la chaîne du PP va lui conférer une structure cristalline. Le taux de cristallinité dépend alors du type de configuration. La Figure 3-43 représente les différentes configurations possibles.

Lorsque les groupements méthyles se trouvent du même côté du plan, le PP est isotactique. Sous cette forme le maximum de cristallinité peut être atteint grâce à la répartition ordonnée et uniforme des groupements. Le polymère est semi-cristallin et le taux de cristallinité est de l'ordre de 50 à 70 %.

Si les groupements méthyles sont alternativement placés de part et d'autres du plan, le PP est dit syndiotactique. Ce polymère est également semi-cristallin, toutefois avec un taux de cristallinité beaucoup plus faible, entre 20 et 30 %.

La dernière configuration correspond à une répartition aléatoire des groupements méthyles. L'organisation cristalline peut difficilement se créer. Le polymère est amorphe, le taux de cristallinité est proche de 0, on parle alors d'un PP atactique.

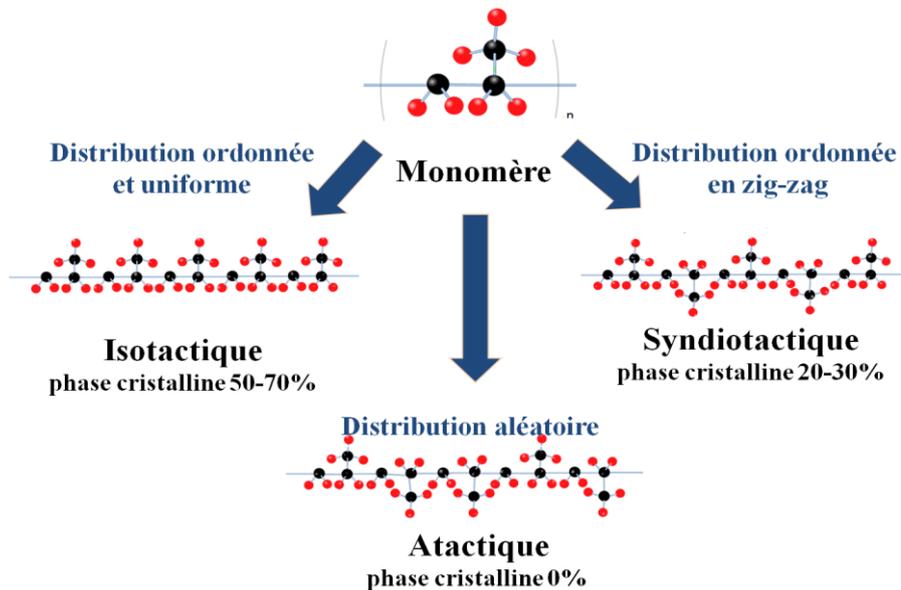


Figure 3-43 : Représentation spatiale des différentes configurations du Polypropylène.

	α	β	γ
	Monoclinique	Hexagonale	Orthorhombique
	$a \neq b \neq c$	$a = b \neq c$	$a \neq b \neq c$
	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma = 120^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Figure 3-44 : Caractéristiques des phases cristallines présentes dans le polypropylène PP.

La configuration du polypropylène utilisé dans l'étude est de type isotactique. Le taux de cristallinité a initialement été déterminé par DSC et est de l'ordre de 55%. Sous cette configuration, le polypropylène cristallise selon différents réseaux. Deux phases cristallines sont largement prédominantes dans les PP industriels : la phase α , monoclinique, majoritaire et stable, et la phase β , structure hexagonale. Enfin, avec un pourcentage très faible il est possible d'avoir une phase γ , avec une structure orthorhombique. Les caractéristiques de ces trois phases sont présentées Figure 3-44. Les différentes phases correspondent à un réseau cristallin dont les dimensions de mailles sont modifiées. La Figure 3-44 présente la maille cristalline de base et le positionnement des angles et des segments dont les dimensions sont liées au réseau cristallin.

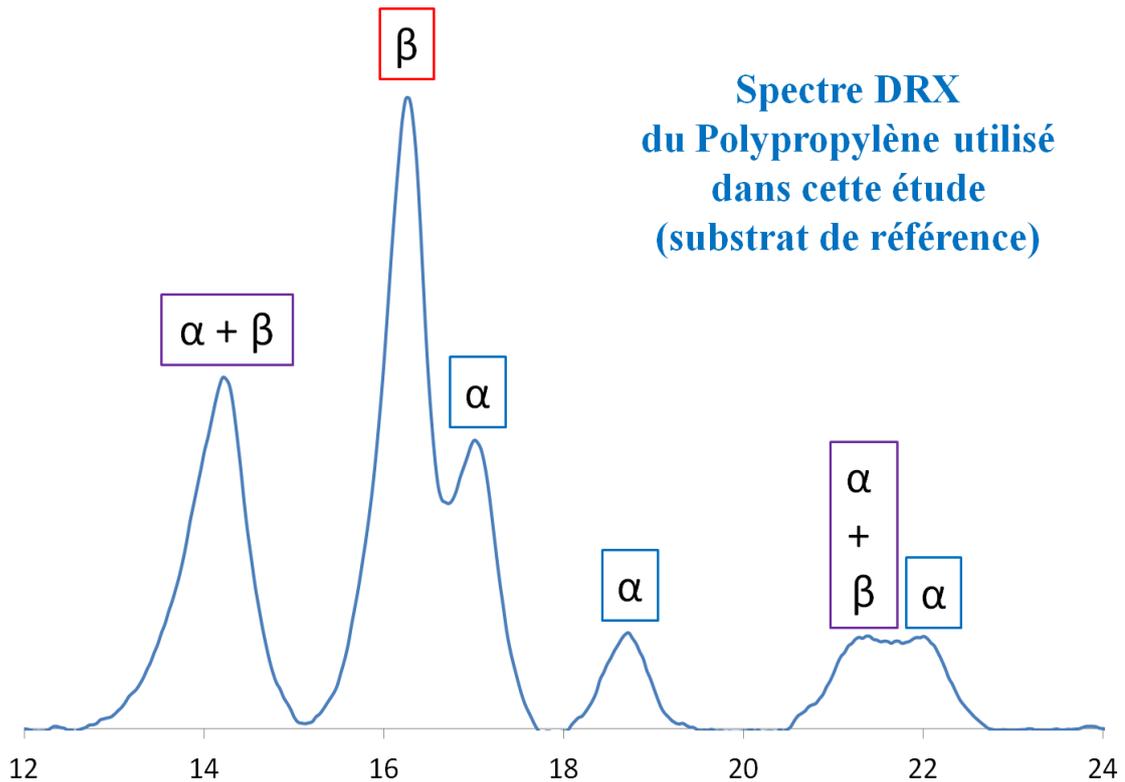


Figure 3-45 : Diffractogramme RX du polypropylène PP brut utilisé dans cette étude et dont la phase amorphe a été soustraite.

JCPDS	14- 14.1°	14.2°	16- 16.1°	16.9- 17°	18.5- 18.6°	20.4- 21°	21- 21.2°	21.1- 21.4°	21.9- 24.6°
	α (110)	β (210)	β (300)	α (040)	α (130)	γ (117)	β (301)	α (111)	α (131)
α 50-2397	100%	-	-	54%	71.4%	-	-	36.9%	70.4%
β 57-1845	-	50%	100%	-	-	-	80%	-	-

Tableau 3-10 : Caractéristiques des phases cristallines présentes dans le polypropylène PP.

La Figure 3-45 présente le diffractogramme correspondant au PP brut utilisé dans cette étude. La phase amorphe définie plus loin est soustraite du spectre. Nous observons la présence des deux phases majoritaires, α et β . Les valeurs des pics principaux sont répertoriées dans le tableau 3-10. Ces valeurs ont été relevées d'après les fiches JCPDS du polypropylène.

Caractéristiques du PP

Les relations entre dureté et cristallinité du PP ont fait l'objet de nombreux travaux [VIT2009][KOS2002]. On remarque que ces propriétés mécaniques augmentent avec le taux de cristallinité. Plus spécifiquement, la dureté

peut être augmentée par un taux de phase β plus important. De ce fait de nombreuses études sont réalisées afin de mettre en évidence les conditions nécessaires à la formation de phase β [VIT2009][KOS2002].

Cette phase est favorisée par :

- l'ajout d'agents de germination spécifiques, tels que les sels de calcium, d'aluminium ou d'ammonium, certains acides (acide pimélique) et des pigments type γ -quinacridone.
- l'application d'un effort de cisaillement lors de la cristallisation. La phase β apparaîtrait principalement dans les zones fortement cisillées.
- l'application d'une pression depuis l'état fondu.
- le refroidissement rapide depuis l'état fondu. Par opposition aux propriétés tribologiques, l'adhérence entre deux matériaux serait favorisée en l'absence de phase β à l'interface.

L'influence du traitement laser femtoseconde sur l'évolution de la phase cristalline et plus particulièrement de la phase β a été étudiée par DRX en mode rasant, soit une investigation des 300 premiers micromètres.

3.4.1. Caractérisation des échantillons

Avant d'observer un éventuel changement des réseaux cristallins en surface du PP par traitement laser femtoseconde, les différentes grandeurs pouvant être mesurées à partir des spectres DRX sont présentées dans cette première partie.

3.4.1.1. Le taux de cristallinité

En considérant uniquement le développement de la phase α , le taux de cristallinité peut s'exprimer selon l'équation 3-21 :

$$\chi_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (3-21)$$

Où A_c et A_a sont respectivement l'aire sous les pics des raies cristallines et l'aire du halo diffus, associé à la partie amorphe du polypropylène semi-cristallin.

Pour déterminer l'aire du halo diffus, A_a , plusieurs méthodes sont proposées dans la littérature. L'une d'elle consiste à enregistrer en premier lieu le diffractogramme d'un PP à l'état amorphe (ou d'un PP_i à l'état fondu). Ce diffractogramme est ensuite soustrait au diffractogramme du PP_i semi-cristallin. D'autres méthodes ont été développées s'appuyant sur des approximations du halo diffus à partir de différentes fonctions, dont la combinaison de fonctions Gaussienne et Lorentzienne [VIT2009][KOS2002].

Dans notre étude, sous l'hypothèse qu'un minimum d'intensité diffractée intervient pour un angle de 2θ égale à 15, 18 et 20° , le halo amorphe tel que représenté à la Figure 3-46, peut être tracé et soustrait du spectre de départ. La différence des aires obtenues sous les deux spectres (de départ et sans halo amorphe) nous permet de calculer le pourcentage de phase cristalline (ou phase amorphe) présent dans notre échantillon.

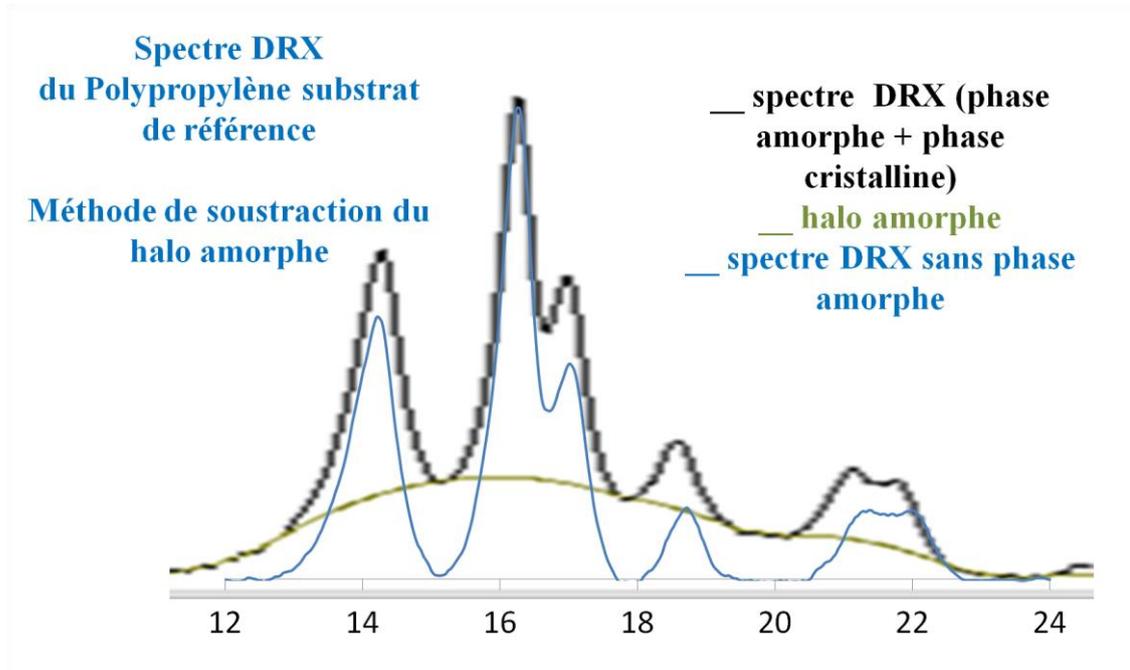


Figure 3-46 : Représentation de la phase amorphe et de sa soustraction.

3.4.1.2. La phase β

Comme nous l'avons dit précédemment, de nombreuses études ont montré dans le cas du PPI le développement des différentes mailles cristallines en fonction des conditions de mise en œuvre ou de la présence d'agents de nucléation. La différenciation de ces différentes mailles est alors effectuée à l'aide de mesures par DRX, où les phases α (monoclinique) et β (hexagonale) diffractent pour des angles différents.

Après soustraction du halo amorphe, la quantité de phase β peut être estimée à partir des pics environnants selon une expression proposée par [VIT2009] :

$$\beta = h_{\beta(300)} / (h_{\alpha(110)} + h_{\alpha(110)} + h_{\alpha(110)} + h_{\beta(300)}) \quad (3-22)$$

Dans notre étude, l'évolution de la phase β est évaluée en fonction de la phase α . Nous effectuons une étude qualitative basée sur la comparaison de l'intensité des pics à 16.1° (α (040)) et 17° (β (040)) tels qu'ils sont représentés sur la Figure 3-45. Cette simple comparaison ne permet pas de remonter au pourcentage de phase β présent dans le PP. En effet, par simple observation de ces deux pics, la phase β apparaît plus importante que la phase α , or d'après la littérature la quantité de phase β excède rarement 10 % et ceci dans des conditions thermiques spécifiques.

Une recristallisation $\beta \rightarrow \alpha$ peut avoir lieu pour des températures inférieures à 105° ou des recuits vers 150° [VIT2009][KOS2002]. La transformation inverse est également observée, bien que plus rare, suite à l'application de gradients thermiques importants. Cette transformation serait possible grâce à la vitesse de croissance de la phase β plus élevée de 20 à 70 % dans certaines conditions.

3.4.2. Influence des conditions de caractérisations en DRX

Au vue de ces premiers résultats, l'influence de différents paramètres expérimentaux en DRX rasant ont été étudiée :

- 1) Détérioration possible de la surface du PP sous irradiation du faisceau de RX
- 2) Positionnement de l'échantillon

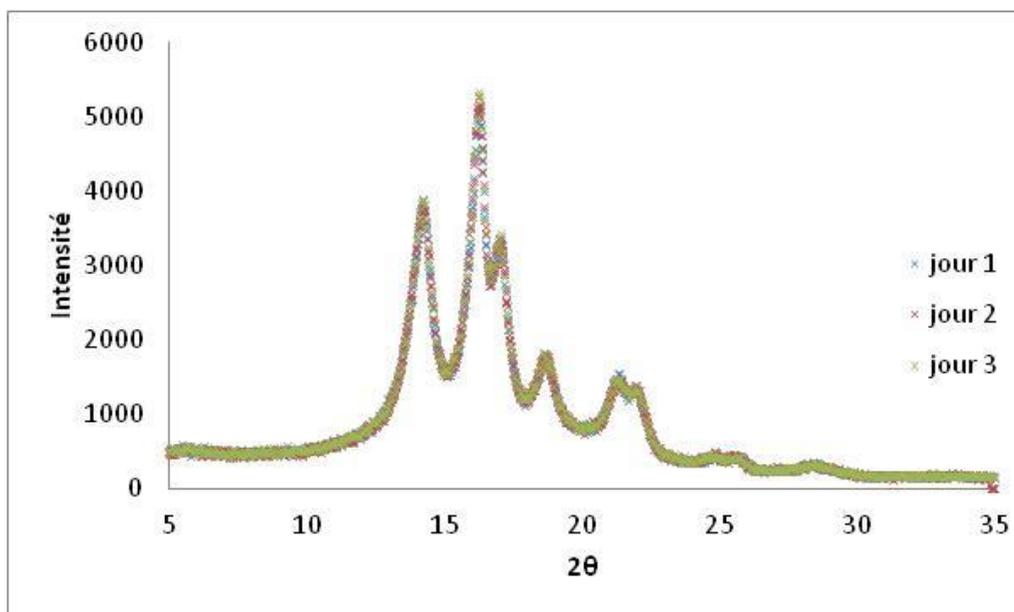


Figure 3-47: Analyse RX d'un PP non traité sur 3 jours dans les mêmes conditions de réglage du RX (position échantillon)

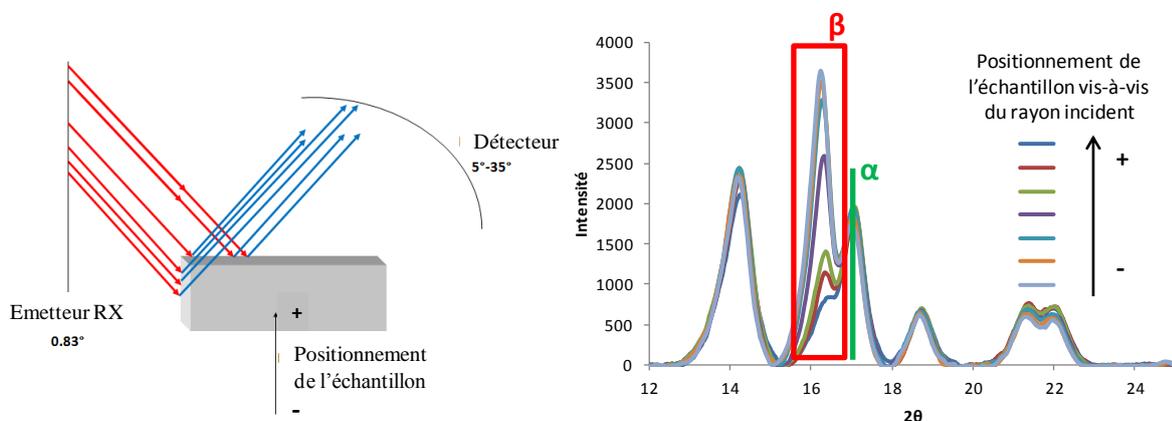


Figure 3-48: Schéma représentatif de l'analyse DRX en fonction de la position de l'échantillon. Effet de la position de l'échantillon PP sur la réponse DRX obtenu lorsque le système est rasant.

Des analyses du même échantillon ont été réalisées sur plusieurs jours. Aucune différence n'est perceptible comme nous le montre la Figure 3-47. Ces analyses ont permis également d'éliminer différentes influences de la température ambiante ou du taux d'humidité sur le spectre obtenu. En effet, ces analyses ont été réalisées dans des conditions atmosphériques très différentes.

L'analyse DRX en mode rasant, (voir chapitre 2), est très sensible à la position de l'échantillon vis-à-vis de l'angle d'incidence comme le montre la Figure 3-48. Les différents spectres que nous avons obtenus nous ont permis de déterminer la position optimum de l'échantillon afin que la réponse soit homogène et répétable.

Ces analyses rendent compte également sur l'existence d'un gradient de phase β de la surface à l'intérieur de l'échantillon.

Gradient de phase β

La Figure 3-49 présente les résultats obtenus en augmentant l'angle d'incidence (donc l'épaisseur analysée) du faisceau incident. Nous constatons une diminution de la phase β avec un rapport β/α qui tend vers 1. Localisée à dans les premiers micromètres de surface, la phase β est toujours intégrée dans l'analyse.

Une forte concentration sur l'extrême surface du PP est cohérente avec les résultats présents dans la littérature [KOS2002][VIT2009] qui indiquent une augmentation de cette phase avec le cisaillement et des gradients thermiques importants. Deux conditions qui se retrouvent dans la conception des plaques de PP

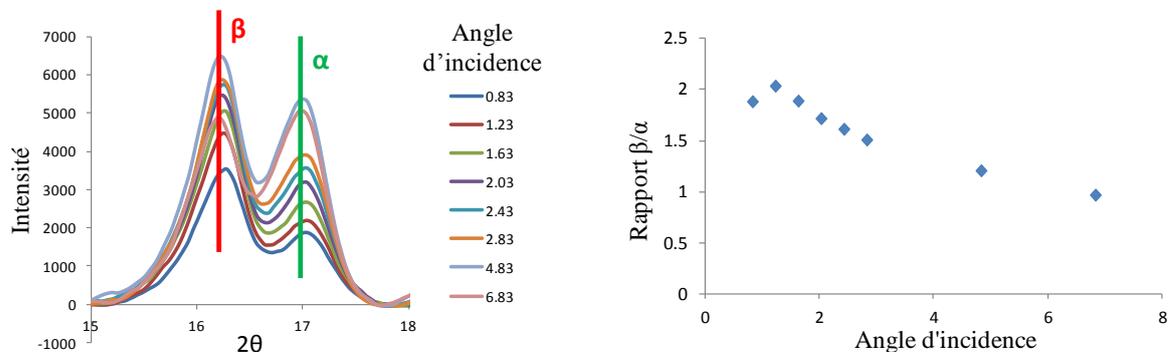


Figure 3-49 : Evolution de la proportion de phase β en fonction de l'épaisseur d'échantillon analysé par DRX rasant.

3.4.3. Influence du traitement laser

3.4.3.1. Tacticité

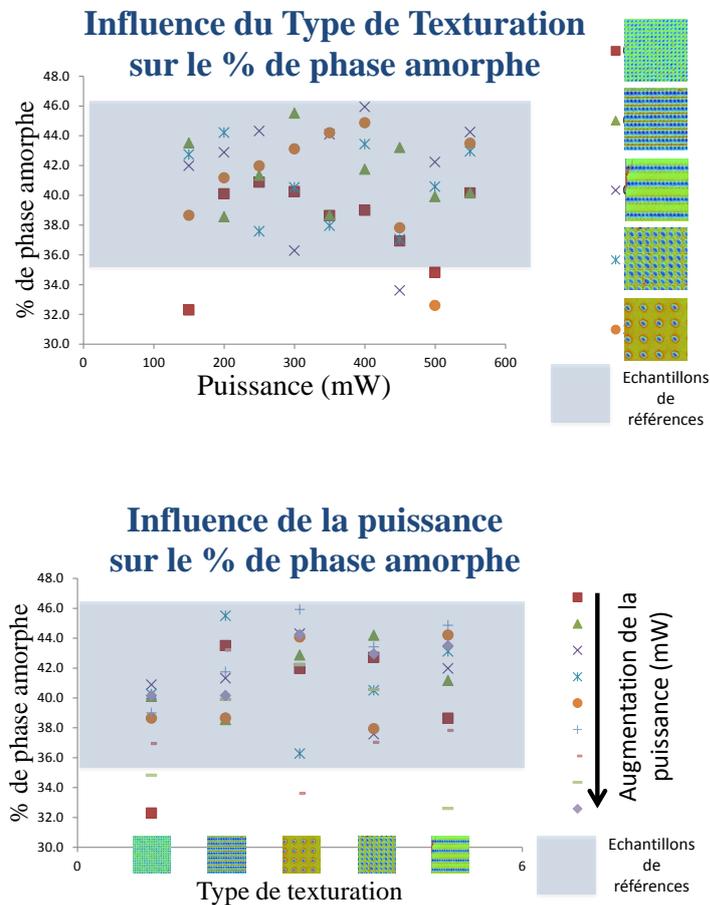


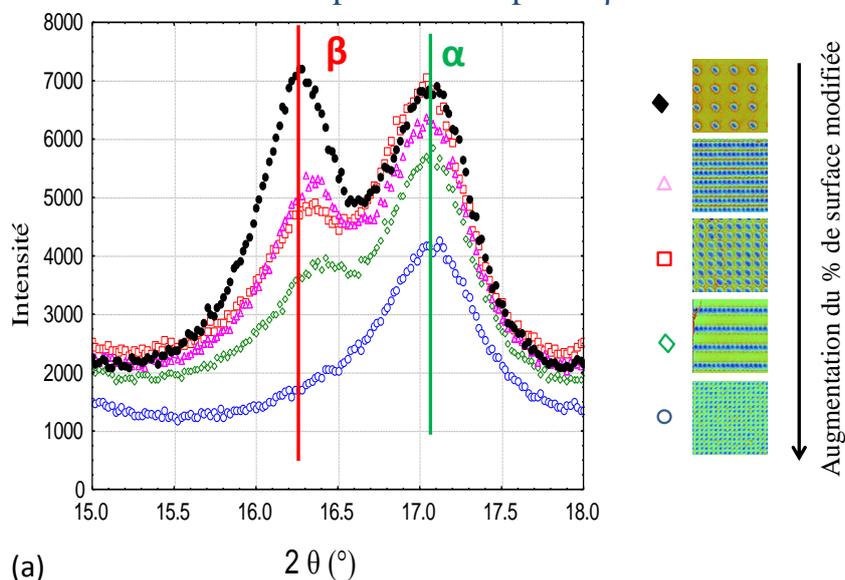
Figure 3-50: Evolution du taux de cristallinité après traitement laser, pour différentes puissance laser, et différents schéma de texturation. La zone grisée correspond à des mesures sur échantillons non traités.

Comme nous l'avons déjà signalé, le taux de cristallinité du PP utilisé mesuré par DSC est de l'ordre de 55%. Le taux mesuré par DRX est légèrement plus élevé $60 \pm 5\%$ ($40 \pm 5\%$ de phase amorphe). La Figure 3-50 présente l'évolution de la phase amorphe mesurée comme expliqué précédemment. On constate une forte variation du taux de phase amorphe lors du calcul de ce taux sur dix échantillons de référence (■). Les taux de phase amorphe mesuré sur des échantillons après traitement laser femtoseconde ne présentent pas de différence significative avec la référence.

D'après ces informations, il semble que le traitement laser appliqué dans les conditions utilisées dans cette études ($150 \text{ mW} < \text{Puissance} < 550 \text{ mW}$, $N = 10$) permet d'ablater le polypropylène pour créer une modification topographique de la surface, mais ne permet pas de modifier sa cristallinité globale. En revanche les conditions d'irradiations permettent de modifier le rapport des quantités de phases α et β .

3.4.3.2. Phase β

Influence du schéma de texturation (% de surface modifié) sur la présence de phase β



Influence de la puissance P (mW) laser utilisée pour texturer les surfaces sur la présence de phase β

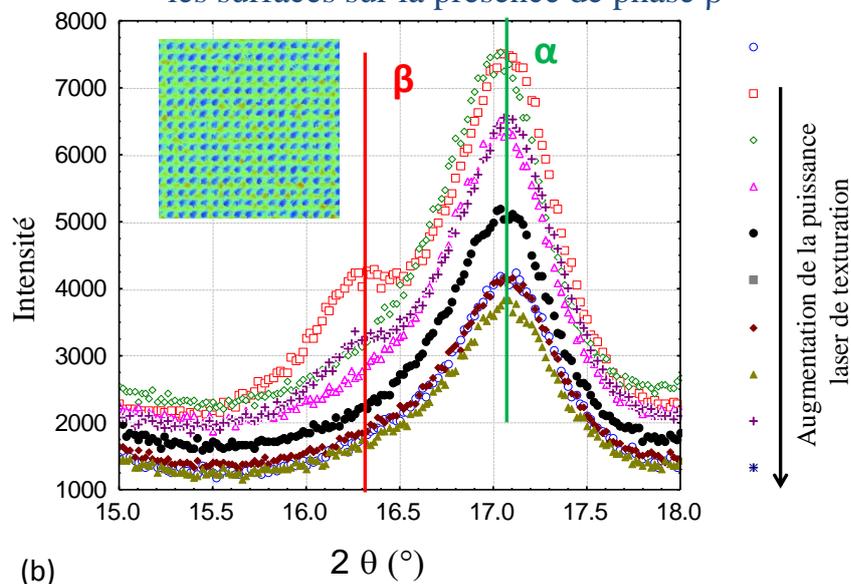


Figure 3-51 : (a) Evolution de la phase β après traitement laser pour différents schéma de texturation. (b) Evolution de la phase β après traitement laser pour différentes puissance de texturation.

La Figure 3-51(a) présente l'évolution de la phase β en fonction du type de texturation. Ce dernier est directement lié au pourcentage de surface modifiée (ablatée) comme décrit au chapitre 2. On observe une diminution de la phase β en fonction de ce pourcentage de surface modifiée. Cette phase préférentiellement présente sur l'extrême surface disparaît lorsque que la surface entière du PP est modifiée. La texturation par laser femtoseconde semble décaper la surface du PP.

On observe ce comportement pour des surfaces texturées selon le même schéma de texturation mais à des puissances laser différentes, Figure 3-51(b). Les petites différences observées peuvent s'expliquer par le positionnement de l'échantillon. En effet, nous avons montré précédemment que celui-ci tenait un rôle très important. De plus, dans la première partie de ce chapitre nous avons montré qu'en augmentant la puissance du laser nous modifions la profondeur d'ablation. La position peut alors être modifiée et entraîner des différences au niveau de l'intensité des pics. De même, la surface du PP est texturée sur $2 \times 2 \text{ cm}^2$, pour un échantillon de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, il est alors possible qu'une petite partie de polymère non texturé soit également analysée.

Comme nous l'avons montré précédemment, le PP utilisé présente un gradient de phase β sur une profondeur analysée de $200 \mu\text{m}$, avec une plus forte proportion sur l'extrême surface du PP. Ce résultat est cohérent avec la formation de la phase β qui est favorisée par des contraintes mécaniques et des gradients thermiques apportés lors de la fabrication des plaques de PP.

Le traitement laser semble montrer une élimination de la phase β proportionnellement à l'ablation de matière. Lorsque la surface du polypropylène est totalement texturée, la phase β est inexistante. Cette information nous permet de mettre en évidence qu'il n'y a pas de modification de structure lors d'un traitement laser mais plus vraisemblablement un décapage de la surface. La phase β n'apparaît qu'au moment de la polymérisation et la mise en forme du matériau.

3.5. Synthèse

Afin de maîtriser la modification sous irradiation laser femtoseconde de la topographie et de la chimie de surface, une matrice d'impacts a été réalisée pour différents nombre d'impulsions et différentes puissances.

Le travail proposé consiste, après une première observation de ces morphologies et des conditions laser nécessaire à l'apparition d'impact, de proposer une modélisation du phénomène d'ablation. Les principales étapes et conclusions sont présentées Figure 3-52. Cette étude se poursuit par celle de l'influence des paramètres laser lors du passage d'une modification localisée (impact) à une modification de surface. Comment caractériser les morphologies induites d'un point de vue topographique ? Quels sont les conséquences d'un tel traitement sur la chimie de surface et la microstructure du polymère ? Les principales étapes et conclusions sont présentés Figure 3-53.

L'interaction laser-matière passe par trois phénomènes, l'incubation, l'accumulation et l'ablation. Lors du phénomène d'incubation, le laser ne modifie pas le matériau tout du moins du point de vue morphologique. Le phénomène d'accumulation est attribué à un effet mémoire de la matière, le ou les premières impulsions ne répondent pas de la même manière à la sollicitation apportée par le laser. Enfin, le phénomène d'ablation intervient en dernier, et a été particulièrement étudié. Ce phénomène se traduit par une modification de la morphologie de surface sous forme de cavités. Le profil de ces cavités est analysé par interférométrie optique. Dans les conditions de forte ablation, elles ont un facteur de forme, rapport de la profondeur d'ablation sur le diamètre d'impact, supérieur à 1. Les pentes très verticales de leurs parois ne peuvent être déterminés au moyen des profilomètres classiques et nécessite un traitement des données. Deux approches sont alors envisagées, la mesure mono-impact et multi-impacts.

La mesure mono-cavité permet d'accéder à la profondeur d'ablation et au diamètre d'impact. Le volume d'ablation est calculé sous l'hypothèse d'une forme cylindrique correspondant à la forme de la répartition de la fluence du faisceau laser. Un modèle obtenu par régression linéaire présente une relation linéaire entre le volume d'ablation et la densité de puissance cumulée, correspondant au produit de la densité de puissance et du nombre d'impulsions.

Les mesures multi-cavités (semi-automatique) ont été développées afin d'automatiser le relevé des données morphologiques. Cela a nécessité de restaurer les données manquantes. La méthode de restauration a été validée par une analyse tomographique des impacts, bien que ces images semblent révéler une plus forte ablation que celle estimée. L'étude des données morphologiques en fonction des paramètres laser met en évidence des comportements bilinéaires.

Une méthodologie de recherche des différents paramètres des fonctions bilinéaires est proposée et a permis de soumettre un modèle pour la profondeur d'ablation et deux modèles pour le volume d'ablation. La profondeur d'ablation, H , sous différentes hypothèses, est directement proportionnelle à la densité de puissance, P_D , et au nombre d'impulsions, N , selon les équations. $H = (a_1 * \log(P_D / P_0)) * (N - N_0)$ (régime 1), $H = a_1 / 2 * \log(P_D / P_0) * (N + N_T)$ (régime 2). La valeur de N_T ne dépend pas de la densité de puissance P_D si $P_D > 3.1 \text{ TW/cm}^2$. Le nombre

d'impulsions de transition est $N_T = 10$ et appartient au premier régime. Il existe une densité de puissance seuil en dessous de laquelle le phénomène d'ablation n'est pas observé, appelée P_0 . P_0 est déterminée statistiquement. Il existe un phénomène d'accumulation N_0 , les premières impulsions n'ont pas le même effet. Ce modèle est alors basé sur 2 coefficients a_1 et P_0 et permet de prédire la profondeur d'ablation à 2,04 μm près.

Le volume d'ablation repose sur les mêmes hypothèses, à savoir l'existence d'un système bilinéaire dont le second régime correspond à une stagnation du volume d'ablation. Le premier régime suit une loi linéaire reliant le volume d'ablation et la densité de puissance cumulée, déjà montré par la régression linéaire. Les données expérimentales présentent une transition de régime pour un nombre constant d'impulsions qui lui-même correspond à un facteur de forme sensiblement équivalent à 1. Dépasser ce facteur de forme (profondeur d'ablation plus importante que le diamètre d'impact) semble correspondre à l'amorce du second régime. Le modèle se base sur l'évolution du volume mesuré à $N = 25$, et sur le nombre d'impulsions de transition, $N = 25$.

Le second régime utilise la relation développée pour le régime 1 en introduisant le nombre d'impulsions de transition afin de calculer le volume critique. L'écriture du modèle est alors $V = L_1 * P_D + L_2$ (régime 1), $V_T = L_1 * N_T * P_D + L_2$ (régime 2), $N_T = 25$. Ce modèle présente l'avantage d'être stable statistiquement dû au faible nombre de coefficients. Toutefois, il présente des incertitudes croissantes pour les valeurs proches du seuil d'ablation. De plus, au vu de la littérature il s'avère plus judicieux de considérer une limite dans l'ablation de matière.

Diverses perspectives peuvent être envisagées pour ce travail, notamment une étude plus approfondie du volume d'ablation. La tomographie présente des résultats prometteurs, toutefois la résolution spatiale de cette technique reste inférieure à l'interférométrie optique. Il serait également intéressant de pousser les analyses pour des paramètres lasers proches du seuil d'ablation. Enfin, une comparaison avec d'autres polymères permettrait de mettre en évidence les hypothèses propres au polypropylène.

L'obtention d'une surface texturée (Figure 3-53) par laser femtoseconde intervient par déplacement du faisceau laser selon la direction horizontale et verticale. L'influence des paramètres laser déterminée précédemment a été utilisée pour contrôler le déplacement du faisceau afin d'obtenir cinq types de surface. La morphologie induite, pouvant être décrite à grande échelle par l'amplitude et la fréquence des motifs, est dépendante des paramètres laser utilisés. Toutefois, la morphologie est de type multi-échelle. Une question se pose alors, est-il possible de décrire la morphologie induite à l'aide d'un paramètre de rugosité ? L'analyse statistique montre qu'il est nécessaire de prendre en compte au moins sept paramètres de rugosité pour décrire la morphologie induite, dont le déplacement du faisceau laser déterminé par l'utilisateur est la caractéristique principale de différenciation.

À partir de ces surfaces, des analyses chimiques ont pu être réalisées. Il a été montré que la densité de puissance utilisée est directement liée à la chimie de surface du matériau. À faible densité de puissance, l'interaction du faisceau laser avec le polypropylène conduit à un décapage de sa surface. À forte densité de puissance en revanche, des fonctions carbonyles sont formées. Le conditionnement des échantillons après traitement laser apparaît également comme un paramètre important dans la formation de ces fonctions.

Enfin l'analyse des structures cristallines du polypropylène en surface révèle l'élimination de la phase β (issue de sa mise en forme) proportionnellement à l'ablation de matière.

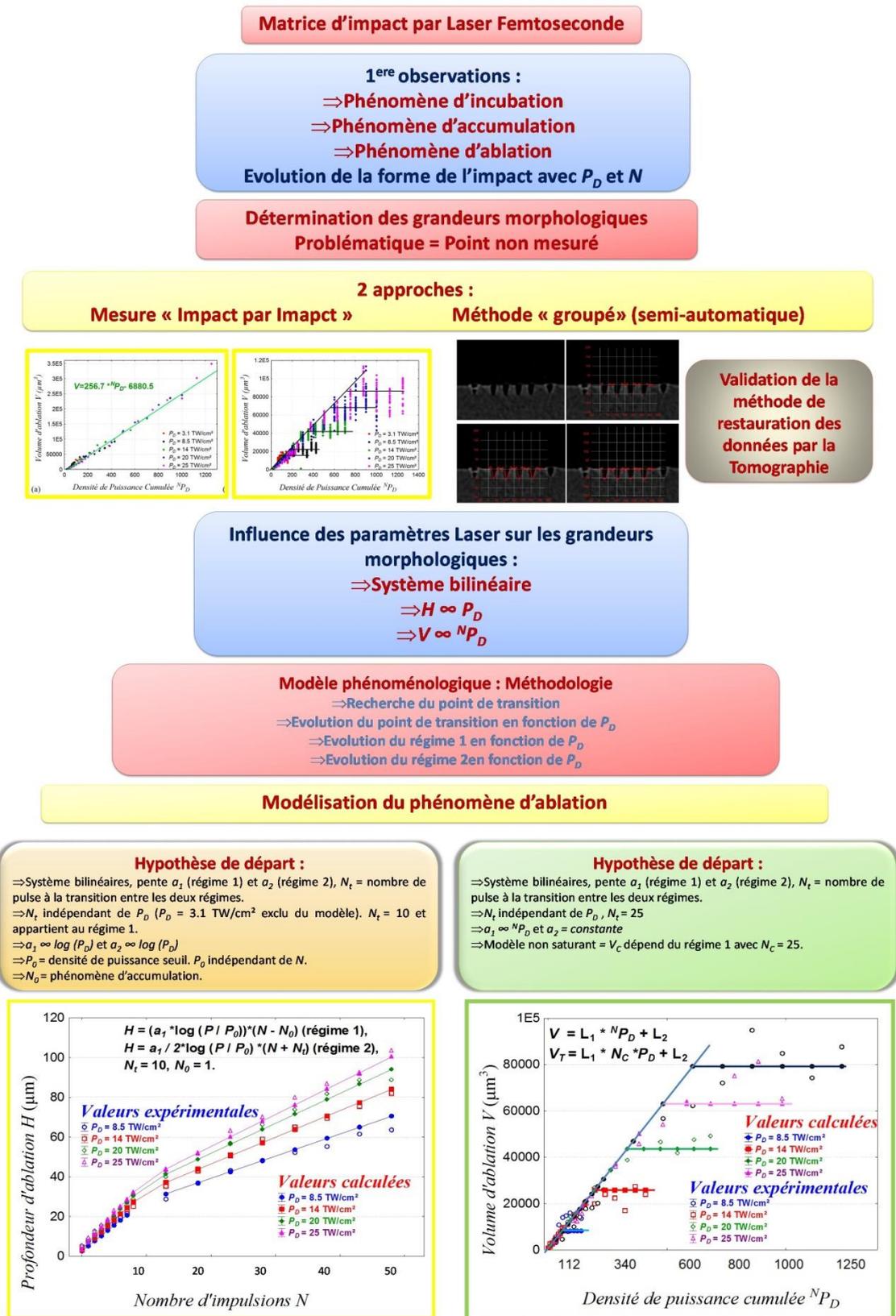
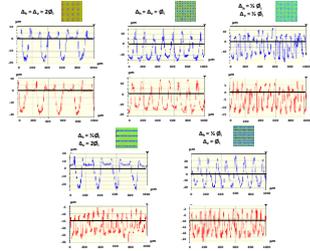


Figure 3-52 : Graphique représentant la démarche suivie dans cette étude pour rechercher une relation entre les paramètres laser et la morphologie induite.

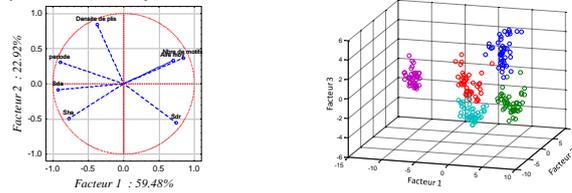
Surfaces texturées par Laser Femtoseconde

1^{ère} observations :
 ⇒ Evolution de la morphologie de surface avec P_D et Δ
 Modification de l'amplitude de l'ondulation et de la période
 ⇒ Morphologie multi-échelle



Peut-on caractériser les surfaces par un paramètre morphologique?
NON

Projection des variables sur le plan factoriel (1 x 2)



Contrôle de la chimie de surface

Hypothèse de départ :
 ⇒ Polypropylène apolaire
 ⇒ Pas de présence d'atome d'oxygène (sauf de contamination)
 ⇒ Peut-on favoriser la formation de fonctions carbonyles?
 ⇒ Modifier ses propriétés de mouillabilité?

Hypothèse de départ :
 ⇒ Polypropylène isotactique (semi-cristallin)
 ⇒ Présence de phase α et β
 ⇒ Peut-on contrôler la présence de la phase β ?

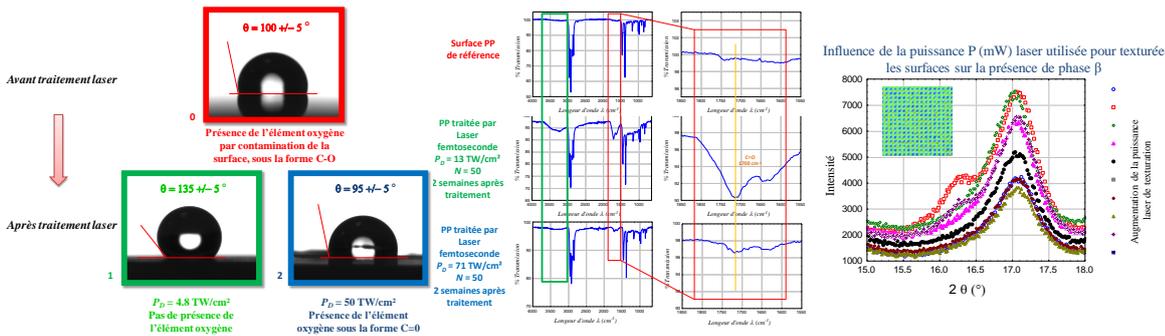


Figure 3-53 : Graphique représentant la démarche suivie dans cette étude pour rechercher une relation entre les paramètres laser et la topographie ou la chimie de surface induite.

Chapitre 4

Élaboration de Surfaces Fonctionnelles

Nous avons vu chapitre 1 que les propriétés d'adhérence sont liées aux propriétés de mouillabilité d'une surface selon la théorie thermodynamique basée sur la relation de Young-Dupré. L'adhérence est également dépendante au même titre que la mouillabilité de la chimie et de la topographie de surface selon les théories chimique et mécanique.

Parmi les techniques de texturation présentées dans le chapitre 1, le laser femtoseconde présente de nombreux avantages. En effet, cette technique de texturation permet de contrôler à la fois le type de morphologie recherchée et la zone du matériau à traiter (chapitre 1). C'est une technique caractérisée de locale qui permet de modifier ou non la chimie de surface selon certaines conditions. Elle permet également d'obtenir facilement des surfaces multi-échelles.

Ce chapitre décrit la possibilité de modifier les propriétés d'une surface par l'augmentation de sa rugosité. Nous avons montré, dans le chapitre précédent, qu'il est possible d'induire, de façon contrôlée, une telle augmentation de la rugosité sur des surfaces de Polypropylène par un traitement au laser femtoseconde. À partir de ces résultats, nous avons pu étudier différentes propriétés de surface.

Dans une première partie, nous présenterons une étude sur les effets d'une topographie contrôlée sur les propriétés de mouillabilité. Sur la base des modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter, caractérisant l'effet de la rugosité sur l'angle de mouillage, de nouveaux modèles sont proposés afin de prendre en compte la notion de rugosité multi-échelle. Cette étude vise à déterminer dans quel état se trouve la goutte posée sur une surface texturée par laser femtoseconde, dont la topographie est caractérisée par plusieurs échelles. Une méthodologie originale est développée afin de déterminer l'échelle de rugosité pertinente au regard de la goutte.

Dans une deuxième partie, l'influence spécifique d'une texturation orthotrope avec deux directions privilégiées est étudiée. Ce travail vise à déterminer comment la goutte perçoit l'anisotropie de surface. Nous présenterons également l'importance de la chimie de surface sur la transition d'un état de Cassie-Baxter à un état de Wenzel.

Enfin, dans une troisième partie nous présenterons l'intérêt d'une texturation de surface du polypropylène par laser femtoseconde afin d'obtenir d'une part des interfaces adhérentes et d'autre part des interfaces non-adhérentes vis-à-vis d'une couche métallique. Ces propriétés antagonistes correspondent à des applications industrielles respectives de galvanoplastie et d'électroformage.

4.1. Mouillabilité vs Topographie	185
4.1.1. Méthodes	186
4.1.2. Analyse préliminaire	192
4.1.3. Modélisation	194
4.2. Evaporation de gouttes	206
4.2.1. Déformation de la goutte	206
4.2.2. Positionnement de la goutte	208
4.2.3. Mécanismes pouvant expliquer la transition	213
4.3. Adhérence ou non-adhérence	216
4.3.1. Influence de la texturation	216
4.3.2. Moulage de surface	218
4.3.3. Applications	227
4.4. Synthèse	230

4.1. Mouillabilité vs Topographie

Les propriétés d'adhérence d'une surface sont étroitement liées à la mouillabilité de surface selon la théorie thermodynamique de l'adhérence basée sur le travail d'adhésion de Dupré [MAR]. La mouillabilité est usuellement quantifiée en terme d'angle de contact fortement dépendant de l'hétérogénéité de surface, chimique ou topographique.

La première relation (4-1) montrant l'influence de la topographie sur l'angle de contact est proposée par Wenzel [WEN1936]. Elle est suivie par une approche radicalement différente proposée par Cassie et Baxter (4-2) [CAS1944]. Ces deux modèles sont présentés Figure 4-1 [NOV]. Les travaux menés sur ces problèmes scientifiques depuis ces vingt dernières années sont marqués par l'étude du comportement singulier de certains végétaux ainsi que par une approche biomimétique des surfaces synthétisées. On notera notamment les travaux effectués sur certaines feuilles végétales notamment la feuille de lotus ou le pétale de rose (Figure 4-1) qui montrent que leur comportement super-hydrophobe résulte d'une texturation multi-échelles. Dans ces configurations multi-échelles, la goutte d'eau repose sur les aspérités de surface selon plusieurs modèles possibles représentés Figure 4-1.

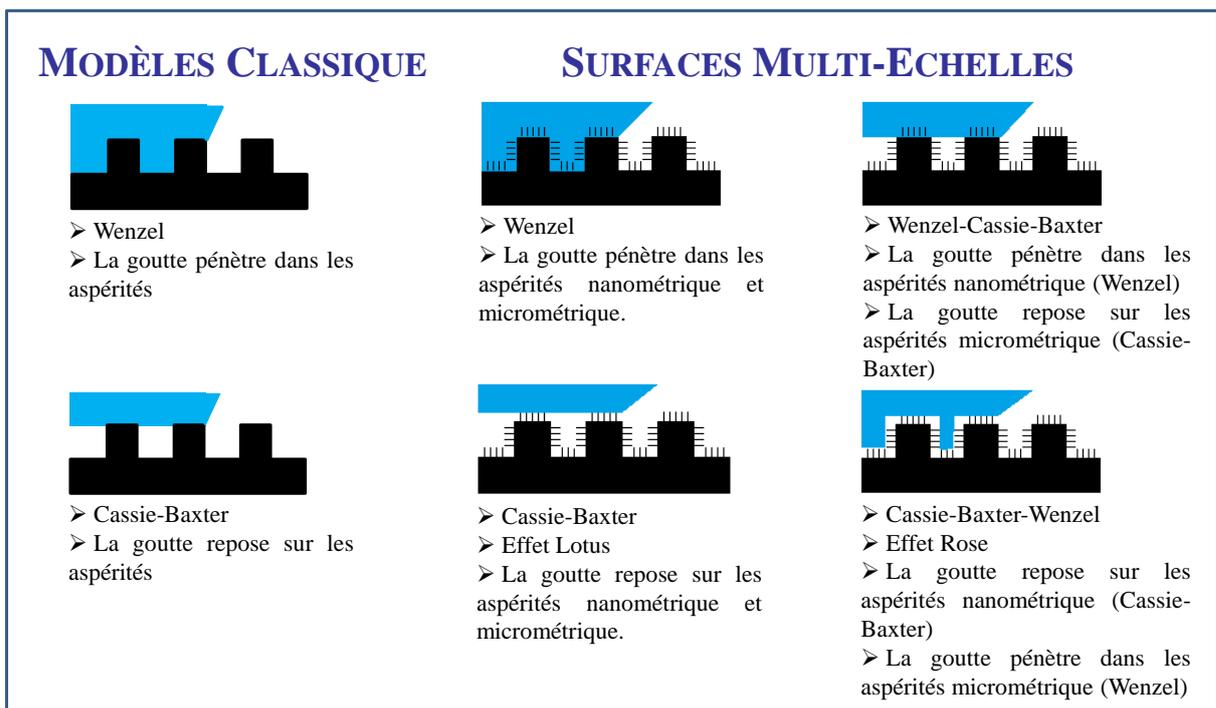


Figure 4-1 : Schémas de différents scénarii possibles pour le mouillage de surfaces texturées.

$$\cos \theta = r \cos \theta_0 \quad (4-1)$$

$$\cos \theta = \phi_1 \cos \theta_1 + \phi_2 \cos \theta_2 \quad (4-2)$$

Une analyse des grandeurs morphologiques basiques telles que la profondeur d'ablation des impacts laser, la largeur de l'impact, son rapport de forme, la distance inter-impact ... ne permettent pas de quantifier une influence directe de la morphologie sur l'angle de mouillage comme nous le montrerons dans une première partie. Cette

absence de relation s'explique par le fait qu'il est montré que le laser femtoseconde produit une rugosité multi-échelle (micrométrique et nanométrique), tant au voisinage de l'impact que dans l'impact lui-même et ne peut être caractérisée par des mesures morphologiques basiques [BIZ2012]. Afin de caractériser ces morphologies complexes, le recourt à des paramètres de rugosité doit être entrepris sur ces surfaces. Plusieurs auteurs proposent une corrélation entre certains paramètres de rugosité et la mouillabilité d'une surface [KUB2009][KUB2011b] [OUR2012]. Toutefois, une question subsiste « Quelle est l'échelle de rugosité pertinente pour analyser le contact entre le solide et la goutte ? »

Une deuxième partie propose une méthodologie permettant de décomposer les échelles spatiales de la morphologie de surface, de quantifier cette dernière par la globalité des paramètres de rugosité tridimensionnelle normalisée (63 paramètres comprenant des paramètres de hauteurs, spatiaux, fonctionnels et hybrides définis par les normes ISO25178 et EUR15178N), puis de rechercher leurs aptitudes à caractériser les propriétés de mouillage. Une approche phénoménologique à base physique est ainsi proposée.

4.1.1. Méthodes

Nous rappelons brièvement dans cette partie les différentes méthodes utilisées afin de mettre en évidence une relation entre la morphologie induite par laser femtoseconde et la mouillabilité d'une surface de polypropylène modifiée.

Pour cela, on considère que la différence de chimie de surface générée par le traitement laser est négligeable. En effet, si nous nous reportons au chapitre 3, une modification chimique des surfaces est observée uniquement pour des densités de puissance P_D élevée. Les densités de puissances utilisées dans cette étude pour texturer les surfaces de polypropylène correspondent à une gamme de densité de puissance faible, dont la plus élevée ne présente aucune modification de chimie de surface identifiable par FTIR et XPS.

Texturation de surface

Nous avons montré dans le chapitre 3, l'influence des paramètres laser sur la morphologie induite, par une étude de l'interaction laser femtoseconde – polypropylène. Les principales conclusions utilisées dans cette partie concernent l'influence de la densité de puissance sur le diamètre d'impact suivant une loi linéaire tout en gardant le diamètre du faisceau constant. Cette influence sera prise en compte pour la détermination des paramètres laser modifiés. Cette même étude [BEL2013] a permis de montrer également une augmentation de la profondeur d'ablation avec la puissance (densité de puissance) et le nombre d'impulsions. Cette information a été utilisée afin de créer des surfaces à morphologies différentes.

La création de surfaces texturées (55 au total) est réalisée par déplacement horizontal et vertical du faisceau laser. Connaissant l'influence de la puissance et du nombre d'impulsions sur le diamètre d'impact, la stratégie choisie afin de garder au moins un paramètre morphologique identique entre deux surfaces consiste à déplacer le faisceau en fonction du diamètre d'impact. Ainsi, les déplacements de faisceaux (défini en fonction du diamètre d'impact

\varnothing_i) horizontaux et verticaux (respectivement Δ_h et Δ_v) réalisés ont permis d'obtenir cinq types de surfaces présentées Figure 4-2, qui correspondent à $\Delta_h = \Delta_v = \varnothing_i$, $\Delta_h = \Delta_v = 2\varnothing_i$, $\Delta_h = \frac{1}{2}\varnothing_i$ et $\Delta_v = 2\varnothing_i$, $\Delta_h = \frac{1}{2}\varnothing_i$ et $\Delta_v = \varnothing_i$, enfin $\Delta_h = \Delta_v = \frac{1}{2}\varnothing_i$. La modification de la puissance de travail ou du nombre d'impulsions a permis quant à elle d'accéder à 11 conditions de traitements différentes. Des changements topographiques au niveau du diamètre d'impact, de la profondeur d'ablation, du facteur de forme ou encore de la densité de pics sont observables et présentés Figure 4-2.

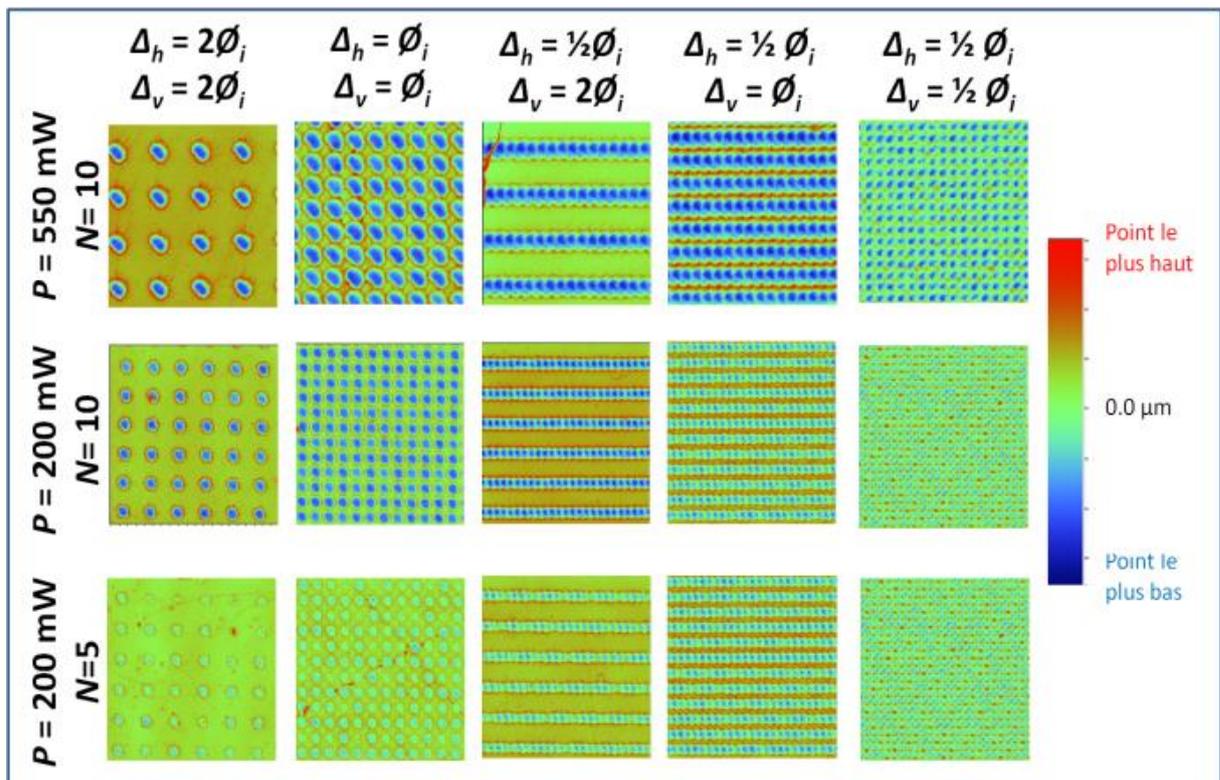


Figure 4-2 : Image 3D obtenue par interférométrie optique de 15 surfaces représentatives de l'ensemble des paramètres laser modifiés, décalage faisceau horizontale et verticale, Δ_h et Δ_v , la densité de puissance, P , et le nombre d'impulsions, N , afin d'obtenir des morphologies différentes.

Mouillabilité

Les propriétés de mouillage ont été évaluées par la mesure de l'angle de contact apparent θ . Certaines des topographies engendrées Figure 4-2 sont orthotropes, la forme de la goutte elle-même est alors affectée. De ce fait, la mesure de l'angle se fait selon les deux directions définies par la texturation, comme illustré Figure 4-3. L'ensemble des mesures (six mesures) étant attribué à une seule surface, cette anisotropie s'avère être à l'origine d'une dispersion des mesures pour la surface anisotrope considérée. Quelque soit le modèle dans lequel se trouve la goutte sur les surfaces étudiées, Wenzel, Cassie-Baxter ou mixte (Figure 4-1), il est nécessaire de connaître l'angle de contact sur surface lisse afin de vérifier leurs pertinences respectives vis-à-vis des surfaces étudiées. Pour cela plusieurs mesures sur surface lisse sont réalisées. L'angle moyen obtenu est de l'ordre de 95-100°. Il est important de signaler pour la suite de l'étude qu'aucun nettoyage ou polissage n'a été réalisé sur les surfaces utilisées pour la texturation afin de rester dans une démarche industrielle. Ainsi, les surfaces utilisées sont sous dans l'état de la livraison avec une rugosité de l'ordre de 500 nm et de nombreuses rayures, pouvant modifier

l'angle de contact par rapport à une surface parfaitement lisse. L'angle de contact sur surface lisse sera considéré égal à 95° .

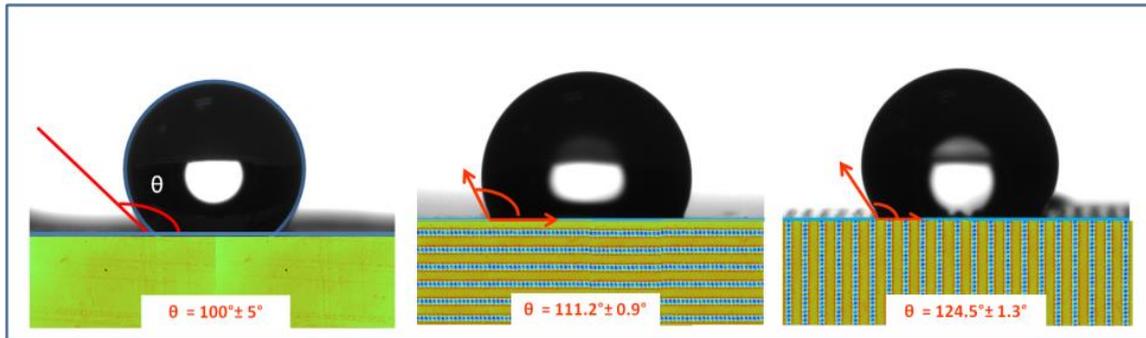


Figure 4-3 : Méthode de mesures des angles de contact sur les surfaces texturées.

Topographie

Les paramètres topographiques (grandeurs morphologiques et paramètres de rugosités 3D) ont été obtenus par interférométrie optique (six mesures par surface).

Les grandeurs morphologiques caractérisant l'ablation engendrée par la texturation, telles que la profondeur H , le diamètre Φ , et le rapport de forme F , sont obtenues à partir des profils 2D de chaque surface. Les différentes surfaces étant définies par les paramètres laser utilisés.

Les morphologies 3D obtenues permettent également de remonter aux paramètres 3D définies par différentes normes [ISO25178, EUR15178N] (chapitre 2). Parmi 63 paramètres topographiques 3D définis par les normes ISO25178 et EUR15178N que nous avons étudiées, notre attention s'est tout particulièrement portée sur les grandeurs S_{dr} , S_{ha} et S_{da} définis dans le Tableau 4-1. En effet ces paramètres morphologiques peuvent être reliés à ceux du modèle de Wenzel (4-3) et de Cassie-Baxter (4-4) (4-5). Pour cela il nous faut considérer que vis-à-vis du comportement de type Cassie-Baxter, la goutte n'est en contact avec le solide que sur la surface des pics, S_{ha} . De plus, nous verrons dans le paragraphe 4.1.3. notamment par la Figure 4-10 (b), que ces paramètres (S_{ha} et S_{da} complémentaire) sont relativement bien corrélés avec l'angle de mouillage si toutefois on sélectionne l'échelle pertinente. Nous reviendrons par la suite sur ces explications. Nous étudierons également le paramètre S_{sk} qui présente une corrélation relativement importante avec l'angle de contact. Ce paramètre est souvent utilisé dans les études relatives à la mouillabilité [OUR2012][KUB2009].

$$r = (S_{dr} + 100) / 100 \quad (4-3)$$

$$\Phi_1 = S_{ha} / (S_{ha} + S_{da}) \quad (4-4)$$

$$\Phi_2 = S_{da} / (S_{ha} + S_{da}) \quad (4-5)$$

avec $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$

Paramètres 3D (EUR 15178N ; ISO25178)	Coefficient de corrélation R ²
Aire des creux S_{ha}	0.85
Aire des pics S_{da}	0.85
Surface développée S_{dr}	0.84
Coefficient d'asymétrie S_{sk}	0.83

Tableau 4-1: Définition des paramètres 3D de rugosités utilisés dans cette étude et valeur du coefficient de corrélation obtenue entre le paramètre et l'angle de contact

Décomposition multi-échelle

Nous avons vu précédemment que la topographie induite par laser femtoseconde est de type multi-échelle, ondulation et rugosité. Au vu de ces informations, une question subsiste « Quelle est l'échelle de rugosité pertinente au vu du mouillage de la goutte ? ». Afin de répondre à cette question, il est nécessaire que les morphologies de surface soient décomposées en fonction d'une échelle donnée, puis caractérisées à cette échelle par un paramètre donné.

En fixant une échelle spatiale de référence, deux visions de la topographie multi-échelles peuvent être envisagées. La première consiste à quantifier la forme au-delà de cette échelle en s'abstenant de la rugosité mesurée en deçà. La seconde consiste à quantifier cette dernière en s'abstenant des formes au-delà. Pour cela, un filtrage gaussien passe-haut (rugosité) et un filtrage gaussien passe-bas (forme) sont utilisés. On effectue alors une décomposition multi-échelles. Pour chacun des deux filtres, 50 cut-off (échelle spatiale), identiques pour les deux filtres, sont sélectionnés. Parmi les différentes décompositions réalisées, nous avons sélectionné 9 d'entre elles afin d'illustrer, Figure 4-4 et Figure 4-5 les résultats obtenus. Le premier cut-off sélectionné, cut-off = 1000 μm , correspond à la longueur d'analyse effectuée sur chaque échantillon.

La figure 4-4 représente la décomposition multi-échelles par filtre gaussien passe-bas à différentes échelles pour une surface relativement représentative correspondant à une surface de type $\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i$, $\Delta_v = 2\varnothing_i$. L'observation de la décomposition des surfaces présente une augmentation dans le détail des profils lorsque l'échelle de décomposition (cut-off) diminue. En effet le premier profil (cut-off = 1000 μm) présente la forme globale de la surface. Le deuxième cut-off permet d'introduire la composante forme de la texturation créée par le laser, la longueur d'onde est supérieure à la période créée par le décalage faisceau. Ce profil est de type sinusoïdal selon l'axe vertical et relativement constant selon l'axe horizontal. Lorsque le cut-off diminue, le profil contient plus de détails, sur la sinusoïde de départ du profil vertical, les bourrelets (correspondant aux remontées de matière sur les extrémités) sont présents modifiant les sommets en doubles pics. L'axe horizontal présente dorénavant un profil différent selon l'emplacement de ce dernier sur la partie modifiée par laser et la partie non modifiée. L'ondulation dans la partie texturée est régulière et peut être assimilée à une sinusoïde d'une trentaine de μm d'amplitude (hauteur des ondulations). On observe également une ondulation au niveau de la partie non modifiée, toutefois celle-ci n'est pas régulière et correspond à une amplitude de l'ordre de 6 μm . Passé un cut-off de 40 μm , la composante forme du profil est complète, le nombre d'ondulation correspond au nombre d'impacts (selon l'axe horizontale) ou au double (selon l'axe vertical) du fait de la superposition (Figure 2-9). Enfin, les cut-off inférieurs permettent d'introduire, petit à petit, la composante rugosité ajoutée à la forme décrite ci-dessus. Le dernier cut-off présenté (cut-off = 5 μm) représente la surface dans son ensemble, composante forme et composante rugosité.

Ces différentes étapes se retrouvent pour les autres surfaces, les premiers filtres (cut-off grand) permettent d'introduire la forme du profil avec plus ou moins de précision ($220\ \mu\text{m}$ = impact ; $69\ \mu\text{m}$ = impact + bourrelet) alors que les filtres à plus petites échelles permettent d'introduire la rugosité présente sur la forme.

Filtre basse bas (forme)

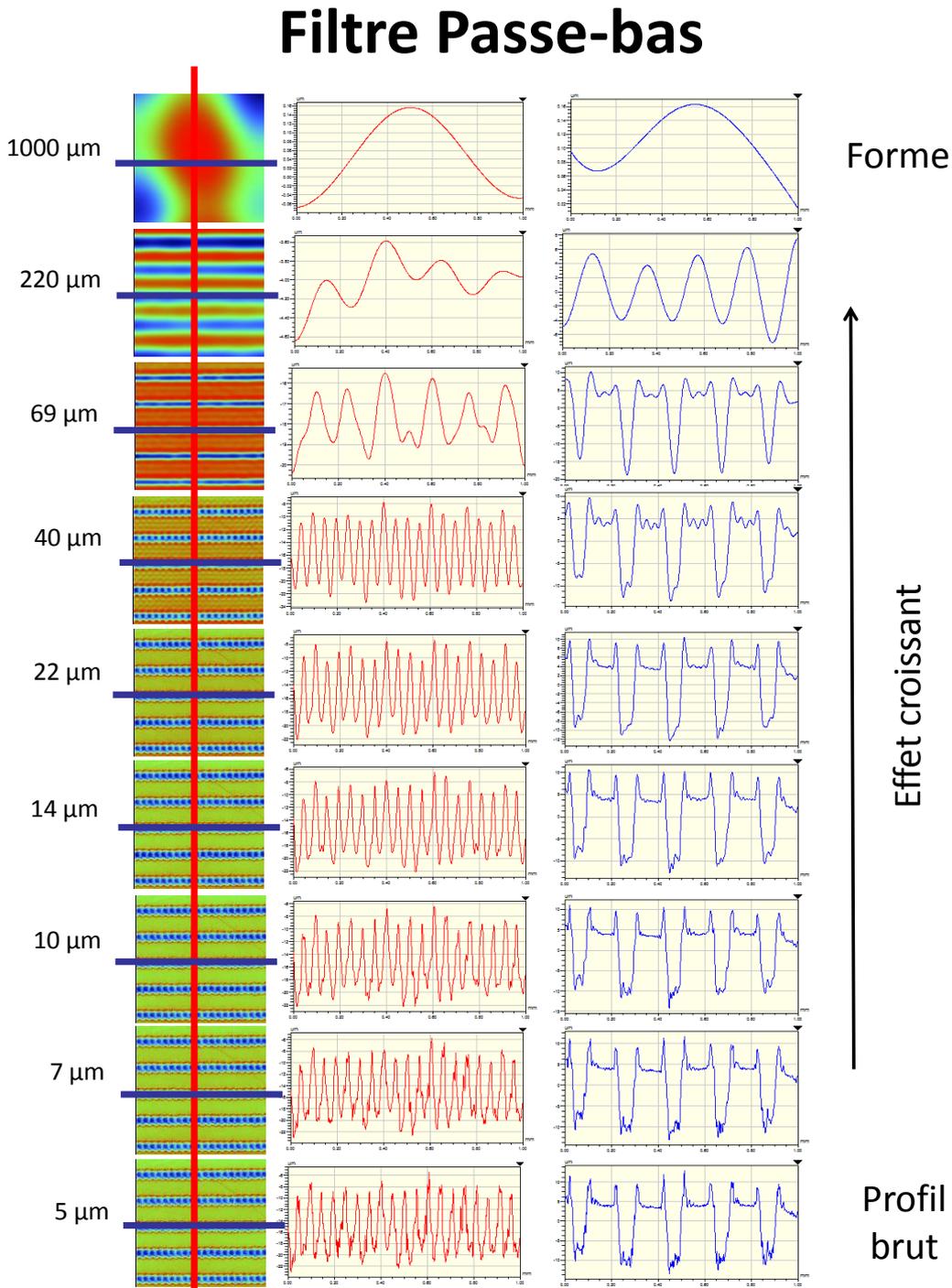


Figure 4-4 : Profils 3D d'une surface texturée par laser femtoseconde selon les conditions suivantes, $P = 300\ \text{mW}$, $N = 10$, $\Delta_h = \frac{1}{2} \phi_i$, $\Delta_v = 2\phi_i$ après décomposition par un filtre gaussien passe-bas.

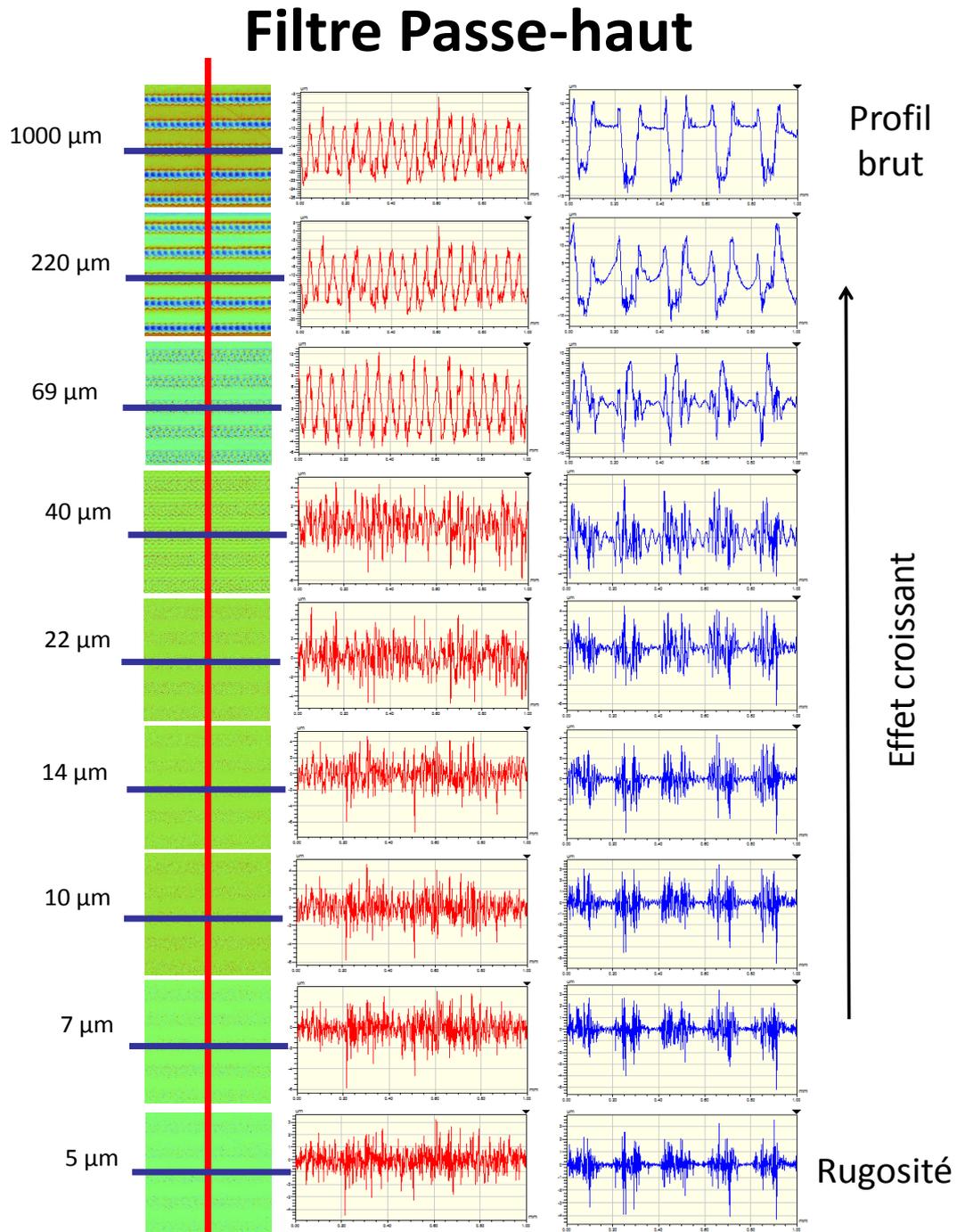
Filtre passe haut (rugosité)

Figure 4-5 : Profils 3D d'une surface texturée par laser femtoseconde selon les conditions suivantes, $P = 300$ mW, $N = 10$, $\Delta_h = \frac{1}{2} \Phi_i$, $\Delta_v = 2\Phi_i$ après décomposition par un filtre gaussien passe-haut.

Si l'on s'intéresse maintenant à la décomposition par filtre gaussien passe-haut, la Figure 4-5 permet de montrer une soustraction de la forme de plus en plus importante lorsque l'on diminue le cut-off. Nous pouvons reprendre la même démarche décrite ci-dessus pour le filtre passe-bas. La première échelle de décomposition avec un filtre passe-haut, permet d'observer l'ensemble de la surface, comprenant la composante forme et la composante rugosité. Dès la deuxième échelle de décomposition présentée, la composante forme est soustraite du profil selon

l'axe vertical. Elle est presque entièrement soustraite pour un cut-off inférieur à 69 μm . La composante forme du profil selon l'axe horizontal est encore totalement présente pour un cut-off égal à 69 μm . En effet, cette échelle est encore supérieure à la période créée par la superposition des impacts. Passé un cut-off = 40 μm , la composante forme est totalement supprimée et seule la rugosité est observable. On distingue toutefois deux zones, celle non modifiée par impact laser et celle modifiée qui présente une rugosité deux fois plus élevée en amplitude (4-5 μm d'amplitude contre 2 μm). En effet, le profil selon l'axe vertical présente une alternance entre rugosité élevée et rugosité faible. Et ceci, jusqu'à la plus petite longueur d'onde de décomposition. Globalement, la décomposition par filtre passe-haut de l'ensemble des surfaces commence par la rugosité et introduit la forme petit à petit lorsque le cut-off augmente.

En résumé, la décomposition par filtre passe-bas, figure 4-4, présente un profil allant du général au particulier lorsque le cut-off diminue. La décomposition par filtre passe-haut de l'ensemble des surfaces, figure 4-5, commence par la rugosité et introduit la forme petit à petit lorsque le cut-off augmente, on passe du particulier au général.

4.1.2. Analyse préliminaire

Comme nous l'avons déjà signalé, la modification des paramètres laser, définis par la puissance P , le nombre d'impulsions N , et le décalage faisceau horizontal A_h et vertical A_v , entraîne des modifications de la morphologie de surface du polypropylène au niveau de la profondeur, H , du diamètre, \emptyset , du facteur de forme, F , et du type de structures observées. Ces modifications sont de types macroscopiques et sont déterminées à partir des profils 2D obtenus par interférométrie optique. Il est également important de noter que la morphologie décrite par les paramètres les plus communs, H , \emptyset , et F ne tient pas compte de l'effet multi-échelles engendré par l'interaction laser-matière. En effet, dans le cas de la profondeur, H , cette dernière est mesurée entre les points les plus hauts et les plus points les plus bas, autrement dit entre le haut des bourrelets formés par l'impact et le fond de l'impact. La hauteur existante entre les bourrelets et la surface non modifiée n'est pas étudiée.

La recherche d'une relation entre l'angle de contact et la morphologie induite passe en premier lieu par l'étude d'une relation éventuelle entre l'angle de contact et la puissance, cette dernière étant directement proportionnelle à la profondeur d'ablation et au diamètre d'impact (voir chapitre 3). La Figure 4-6 montre que quel que soit le paramètre choisi, l'angle de contact ne peut être fonction directement de la morphologie décrite par ce dernier. Cette absence de relation s'explique par l'utilisation de paramètres morphologiques caractérisant cette dernière à une dimension alors que la morphologie induite est de type multi-échelles.

La morphologie induite est créée par déplacement du faisceau laser, une représentation de l'évolution de l'angle de contact en fonction des différents déplacements choisis, Figure 4-7(a), présente une certaine corrélation. Afin de mieux comprendre la relation liant le type de déplacement faisceau et l'angle de contact, une séparation par puissance de travail est réalisée, Figure 4-7(b). On observe alors une corrélation croissante pour l'ensemble des puissances.

Nous avons montré dans le chapitre 3, que l'utilisation des paramètres de rugosité permettait de différencier les différentes surfaces créées par les déplacements de faisceau. Cette observation ajoutée au fait qu'aucune relation entre les paramètres morphologiques basiques et l'angle de contact n'est observable, une recherche de relation en fonction des paramètres de rugosité s'avère appropriée.

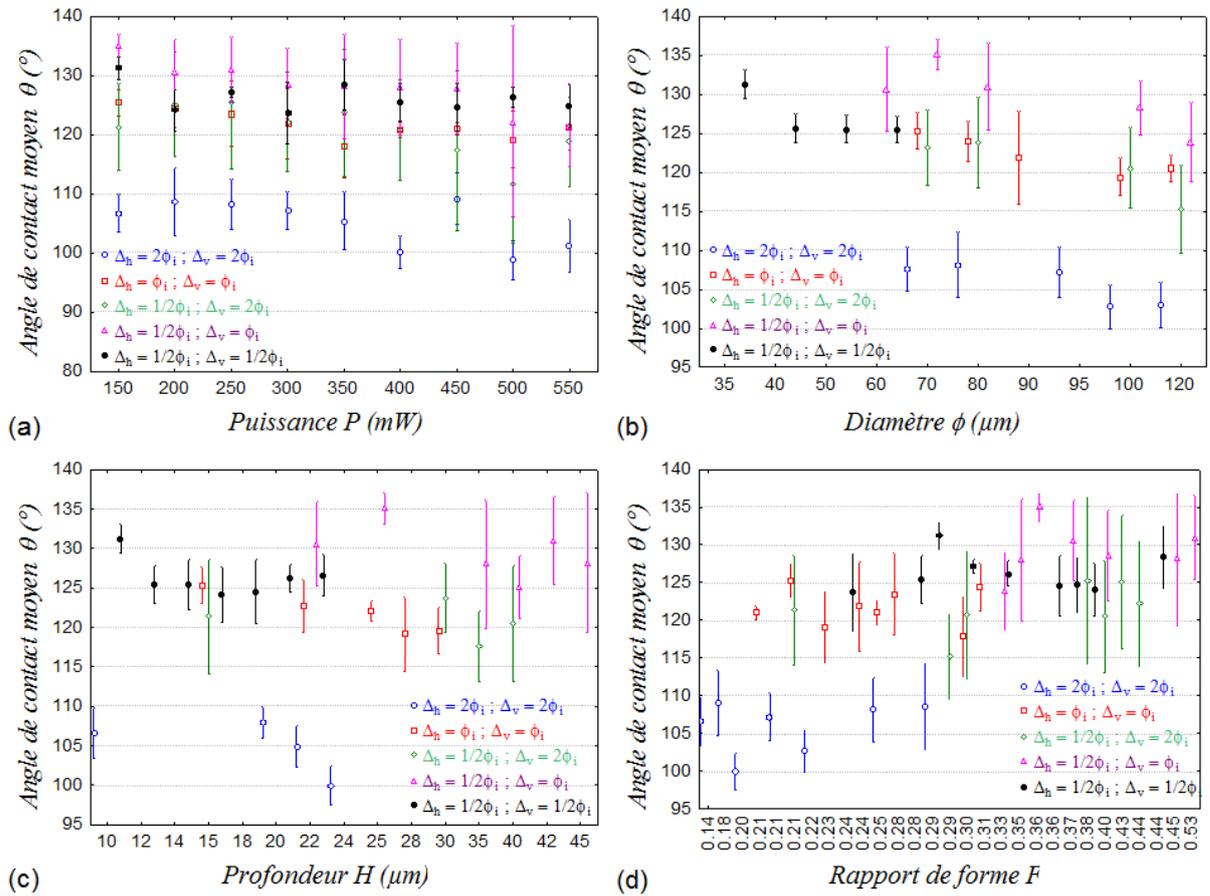


Figure 4-6 : Évolution de l'angle de contact en fonction des paramètres morphologiques induits par laser femtoseconde et directement proportionnel à la puissance de texturation.

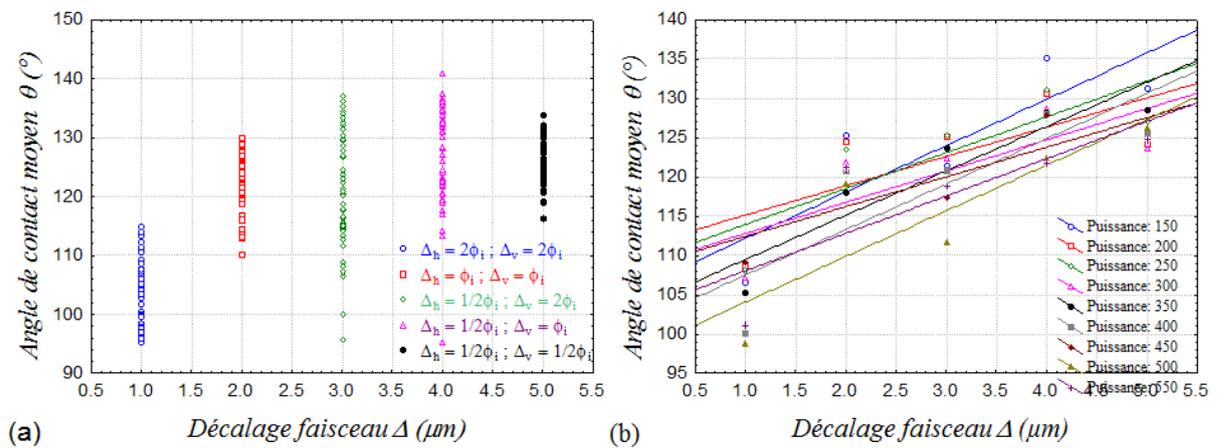


Figure 4-7 : Évolution de l'angle de contact en fonction des décalages faisceau du laser femtoseconde utilisés et différenciés selon la puissance de texturation.

4.1.3. Modélisation

Dans ce paragraphe nous allons présenter la méthodologie originale que nous avons développée, afin de rechercher la nature de la relation entre un paramètre de rugosité pris à une échelle spatiale donnée et un angle de mouillage. L'objectif consiste à déterminer quel est le paramètre de rugosité le plus pertinent parmi soixante-trois paramètres de rugosité 3D, chacun étant calculé à partir d'un spectre topographique filtré en mode passe haut ou passe bas pour cinquante cut off, $^{PH}\lambda_i$ (passe haut), $^{PB}\lambda_i$ (passe bas), différents.

En effet, il est délicat de supposer qu'un paramètre quelconque de rugosité peut être corrélé avec la mouillabilité sans tenir compte de l'échelle spatiale sur lequel ce dernier sera estimé. De plus, dire qu'un paramètre de rugosité permet de caractériser une fonctionnalité physique telle que la mouillabilité nécessite l'écriture d'une équation reliant ces deux entités physiques. Plusieurs axes de recherche de modèle peuvent être envisagés et seront développés dans cette partie selon la dénomination suivante : approche phénoménologique, approche physique et approche phénoménologique à base physique. L'approche phénoménologique postule une relation simple entre deux paramètres présentant une forte corrélation. De nombreuses relations peuvent être proposées, nous choisirons le modèle qui présente la meilleure adéquation au sens statistique, entre les deux entités. L'approche physique postule un fondement physique dans l'établissement de la relation qui lie les deux entités telles que le proposent les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter. Enfin, une autre alternative peut consister à postuler une relation phénoménologique basée sur ces paramètres physiques et établir une relation qui combine celle du modèle de Wenzel et celle de celui de Cassie-Baxter.

Recherche d'un paramètre pertinent à une échelle donnée

Comme décrit dans le paragraphe « Méthodes » (4.1.1) plusieurs mesures de mouillabilité et de rugosité sont effectuées sur une surface. Ces deux types de mesures sont indépendants entre elles et sont décorrélés spatialement. De plus, rien n'impose a priori que le nombre de mesures expérimentales effectuées sur ces entités soit égal. Dans ce cas, il est impossible d'introduire les données de chaque surface individuellement dans le modèle. Il devient donc nécessaire de réduire à une seule donnée par surface l'angle de contact et le paramètre de rugosité.

L'approche statistique doit être appliquée à cette problématique car, même si la surface texturée par laser pourrait apparaître comme contrôlée, elle présente des variations dues à une succession de causes indépendantes introduisant ainsi une variabilité de la topographie et de l'estimation du paramètre de rugosité. Il en est de même pour la mesure de mouillabilité. En effet, les hétérogénéités chimiques locales (matériau, pollution...), les incertitudes expérimentales (mesure de l'angle de contact, dépôt de la goutte...) font que cette mesure est particulièrement soumise à des variations stochastiques.

Le paramètre le plus commun utilisé consiste à prendre la moyenne de chacune de ces deux entités. Cependant la réduction à une moyenne ne permet pas de tenir compte des incertitudes de la morphologie et de la mouillabilité de surface. Une solution que nous proposons est d'utiliser une technique de suréchantillonnage connue sous le nom de bootstrap permettant de fournir un ensemble de valeurs probables des moyennes des deux grandeurs. Un

des avantages de cette technique de calcul intensif est de fournir des intervalles de confiance de la moyenne, plus robuste que l'approximation gaussienne lorsque les données initiales ne suivent pas elles-mêmes une loi normale. Dans la méthodologie que nous développons cette procédure de bootstrap sera appliquée à l'ensemble des paramètres, eux-mêmes calculés pour 50 filtres passe-haut et passe-bas différents, ceci répété pour chaque échantillon physique différent.

Nous proposons de détailler et d'illustrer cette technique de suréchantillonnage à l'aide d'un exemple issu de nos mesures, sur le paramètre S_{dr} après application d'un filtrage de type passe-haut pour un cut off de 220 μ m. Sur l'ensemble de ces valeurs, l'incertitude de la moyenne est déterminée. Considérant l'échantillon irradié dans les conditions suivantes : $P = 300$ mW, $N = 10$, $\varnothing_i = 100$ μ m, $\Delta_h = 50$ μ m, $\Delta_v = 100$ μ m, six mesures de topographies sont réalisées par surface. La technique du bootstrap consiste à prendre aléatoirement avec remises, six mesures dans cet ensemble et d'en calculer la moyenne. Cette procédure constitue le processus élémentaire du bootstrap. En reproduisant un très grand nombre de fois cette procédure, (ici 100 000 fois) nous obtenons ainsi 100 000 estimations de la moyenne. Il devient alors possible de tracer la fonction de répartition empirique de cette moyenne, sous la forme d'un histogramme présenté Figure 4-7 (a), qui, sous certaines hypothèses [EFR][HAL], converge vers la densité de probabilité théorique de la moyenne. Cette dernière sera associée au paramètre de rugosité S_{dr} calculé à une échelle donnée pour une surface donnée. La Figure 4-7 (b) représente l'évolution des différentes densités de probabilités de la moyenne obtenues pour le paramètre S_{dr} pour les 5 types d'échantillons ($(\Delta_h = \Delta_v = \varnothing_i)$; $(\Delta_h = \Delta_v = 2 \varnothing_i)$; $(\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i; \Delta_v = 2 \varnothing_i)$; $(\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i; \Delta_v = \varnothing_i)$; $(\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i; \Delta_v = \frac{1}{2} \varnothing_i)$) réalisés avec $P = 300$ mW et $N = 10$. L'histogramme varie de 38% à 256%. L'intervalle de confiance permet donc de déduire qu'il n'y a aucun recouvrement entre les histogrammes et donc que statistiquement toutes les moyennes obtenues pour les différents décalages tant horizontaux que verticaux sont statistiquement différentes. Nous constatons également une forme des histogrammes relativement symétrique permettant une approximation sous forme d'une loi normale de cette distribution.

Le même protocole que précédemment est reproduit avec les mesures de mouillabilité (Figure 4-8 (b)). Nous constatons que la mouillabilité varie de 104° jusqu'à 134° pour les cinq échantillons retenus. Il apparaît clairement des chevauchements d'histogrammes. Pour les irradiations dont le décalage est indexé $\Delta_h = \Delta_v = 2\varnothing_i$, la moyenne des mouillabilités est la plus faible et se distingue des autres. En revanche, les moyennes pour ceux indexés $\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i; \Delta_v = 2\varnothing_i$, $\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i; \Delta_v = \frac{1}{2} \varnothing_i$, et $\Delta_h = \Delta_v = \varnothing_i$ sont confondues. Cela signifie que statistiquement nous ne pouvons pas rejeter l'égalité des moyennes. L'échantillon nommé $\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i; \Delta_v = \varnothing_i$ chevauche légèrement les 3 histogrammes précédents montrant ainsi que la probabilité d'être différent n'est pas complètement nulle (environ 5%).

La Figure 4-7 (c) représente la densité bivariée obtenue par bootstrap pour un échantillon à une échelle donnée incluant les caractéristiques de mouillabilité et de rugosité. Nous observons alors une corrélation positive entre les deux paramètres ainsi que leurs ellipses de confiance qui est représentée par la projection de l'histogramme sur le plan horizontal. On remarque une répartition sensiblement circulaire avec un nombre d'observations maximales au centre.

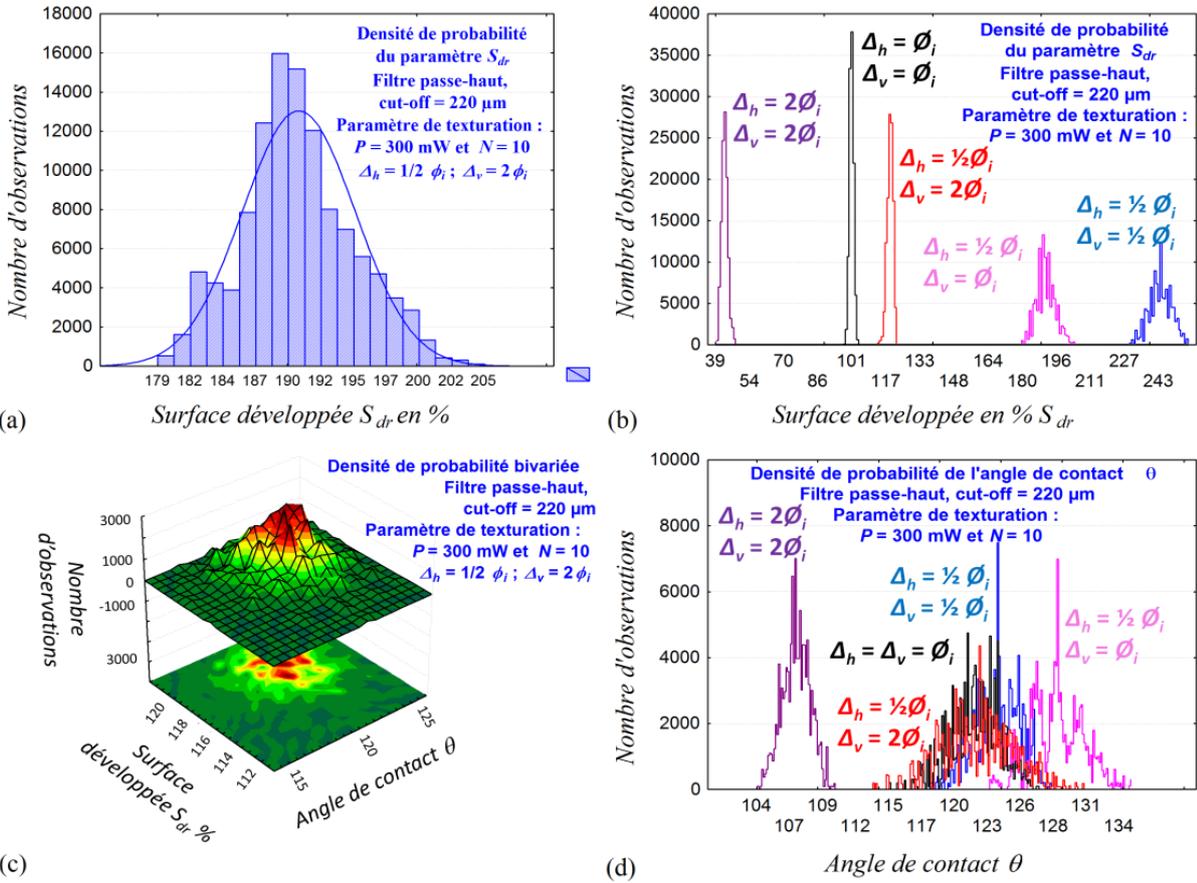


Figure 4-8 : Densités de probabilité de différentes grandeurs obtenues après 100 000 tirages bootstrap sur différentes surfaces texturées par laser femtoseconde.

Il est également intéressant de regarder l'évolution d'un paramètre de rugosité en fonction de la longueur d'onde de coupure (cut-off) du filtre. La Figure 4-9 présente le résultat obtenu pour cinq des surfaces (sur onze) couvrant une étendue de rugosité la plus large de tous les échantillons analysés pour les deux filtres passe-haut et passe-bas, texturés pour différentes puissances d'irradiation et $N = 10$ ou 5 et $\Delta_h = \frac{1}{2} \phi_i$; $\Delta_v = 2\phi_i$.

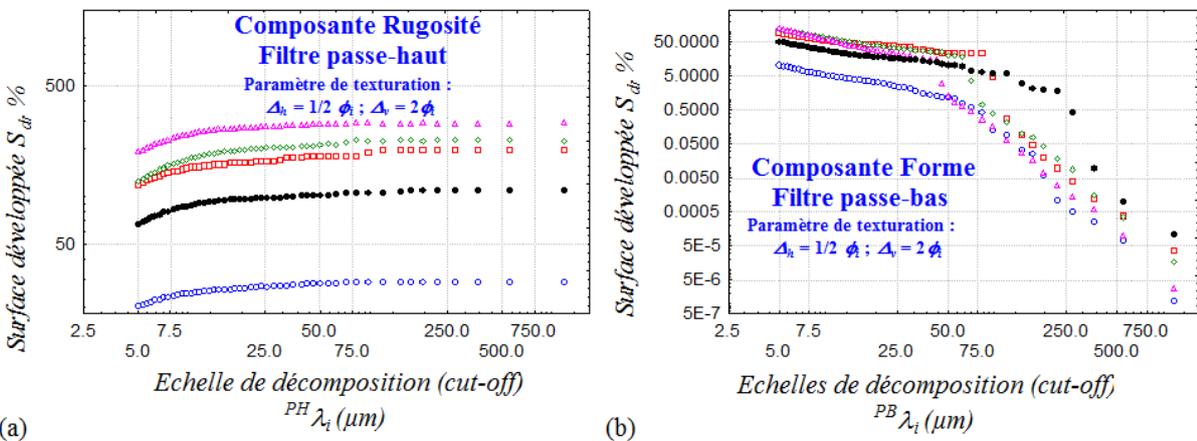


Figure 4-9 : Évolution du paramètre de rugosité S_{dr} pour différentes échelles de décomposition (a) avec un filtre passe-haut (b) avec un filtre passe-bas pour différents puissances laser et une texturation de surface de type $\Delta_h = \frac{1}{2} \phi_i$; $\Delta_v = 2\phi_i$.

L'évolution du paramètre S_{dr} avec un filtre passe-haut, Figure 4-9 (a) montre clairement l'apparition de deux régimes, un régime de croissance ($^{PH}\lambda_i < 50 \mu\text{m}$) et un régime asymptotique ($^{PH}\lambda_i > 50 \mu\text{m}$) et ce pour toutes les courbes. Cette délimitation correspond approximativement à la fois à la moitié du diamètre d'impact et à l'ajout de la composante forme sur la composante rugosité pour un cut-off, $^{PH}\lambda_i > 50 \mu\text{m}$. Le régime de croissance suit approximativement une loi puissance.

Dans la deuxième partie ($^{PH}\lambda_i > 50 \mu\text{m}$) le régime asymptotique est atteint. Nous introduisons alors des longueurs d'onde de plus en plus élevées de la surface. Elles caractérisent donc la morphologie macroscopique qui ne dépend à priori que de la forme des impacts (de la structuration de la surface). A cette échelle nous voyons quelques décrochages de la partie asymptotique sous forme de plateaux. La zone de transition entre les plateaux caractérise la longueur caractéristique de l'apparition de cavités (impact induit par la texturation laser) lors de l'opération de filtrage. Par exemple pour les résultats exprimés dans la Figure 4-9 (a) sous forme de (Δ) nous lisons une valeur $^{PH}\lambda_i = 45 \mu\text{m}$ qui correspond approximativement (ordre de grandeur) à la demi-largeur de l'impact considéré (dimensions des formes obtenues par recouvrement) et pour la courbe tracée avec des (\square), à la largeur de l'impact. Nous pouvons constater une corrélation assez prononcée entre les valeurs du S_{dr} pour les différentes courbes représentées.

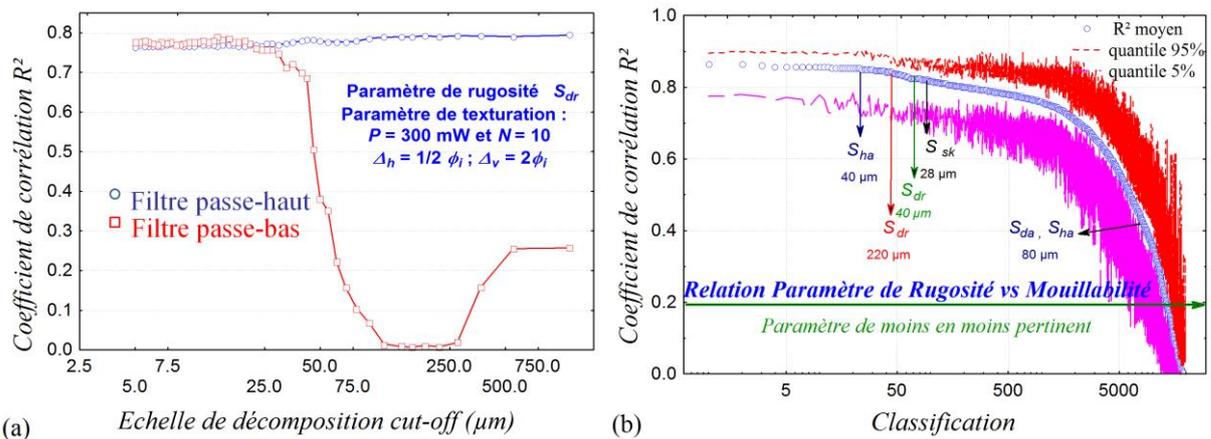


Figure 4-10 : Coefficients de corrélation entre un paramètre de rugosité et l'angle de contact (a) pour le paramètre S_{dr} (b) classification de l'ensemble des paramètres 3D calculés pour les différents cut-off avec un filtre passe bas et un filtre passe haut ($^{PH}\lambda_i$ et $^{PB}\lambda_i$).

Ce double régime est également observé avec un filtre passe-bas, Figure 4-9 (b). La valeur du paramètre S_{dr} diminue progressivement. En augmentant le cut-off, on soustrait la rugosité du profil. Pour un cut-off $> 50 \mu\text{m}$, seule la composante forme est prise en compte dans le calcul du S_{dr} , et nous observons une valeur qui diminue rapidement. Ces observations nous amènent à conclure que le paramètre S_{dr} croît plus avec la prise en compte de la rugosité qu'avec celle de la forme.

A ce stade nous disposons des outils nécessaires pour étudier la corrélation entre un paramètre de rugosité et l'angle de contact. On trace alors à partir de la formule de Pearson (Chapitre 2) [TEN] la valeur du coefficient de corrélation R^2 existant entre ces deux entités en fonction de l'échelle et pour un filtre retenu. Puis on recherche le maximum ou les maxima locaux caractérisant la pertinence de l'échelle vis-à-vis d'une quelconque relation entre le paramètre de rugosité et l'angle de contact. La Figure 4-10 (a) représente l'évolution de ce graphe de pertinence

multi-échelle pour le filtre passe-haut et passe-bas. Nous constatons que la valeur du coefficient de corrélation R^2 est relativement constante pour le filtre passe haut et ce quel que soit la valeur du cut-off. Ceci s'explique par la valeur que prend le paramètre S_{dr} en fonction du cut-off: un filtre passe-haut n'aura que peu d'influence sur la surface développée, S_{dr} , laissant passer la composante rugosité. Concernant le filtre passe-bas (○), nous observons une forte corrélation jusqu'aux échelles voisine de 25 μm , au-delà la corrélation chute drastiquement. À cette faible valeur de cut-off, le filtrage passe-bas élimine la composante rugosité pour ne garder au final que la composante forme pour un grand cut-off. Ainsi l'angle de contact présente une forte corrélation avec le paramètre S_{dr} à l'échelle de la rugosité.

En analysant le graphique de pertinence multi-échelles, Figure 4-10 (b), incluant toutes les échelles pour les filtres passe-haut et passe-bas, pour l'ensemble des paramètres de rugosité 3D, nous trouvons un ensemble de paramètres équivalents vis-à-vis de la pertinence. Nous avons choisi de sélectionner les paramètres physiques préalablement définis (S_{dr} , S_{ha} , S_{da}) liés aux équations de Wenzel et Cassie-Baxter dont le coefficient de corrélation est le plus élevé, ainsi que le paramètre S_{sk} , communément utilisé dans la littérature [KUB2009][KUB2011][OUR2013] et également bien classé vis-à-vis des paramètres les plus pertinents.

La Figure 4-11 (a) représente le graphique de pertinence multi-échelle pour les filtres passe-haut et passe-bas du paramètre S_{sk} . Ce graphique montre que le S_{sk} , devient pertinent lorsque l'on dépasse un cut-off supérieur à 30 μm . A cette échelle nous caractérisons majoritairement la composante forme du profil. Lorsque le S_{sk} , est calculé après un filtrage passe-bas, le contraire se produit. Dès que la composante forme n'est plus prise en compte le coefficient de corrélation est très faible.

La Figure 4-11 (b) représente l'évolution du coefficient de corrélation R^2 en fonction de l'échelle de décomposition pour le filtre passe-bas pour les paramètres de rugosité S_{ha} et S_{da} . Nous constatons la présence d'un maxima pour un cut-off de 40 μm . À cette échelle, la composante forme est dominante, toutefois pas exclusive. En effet, les bourrelets présents sont importants.

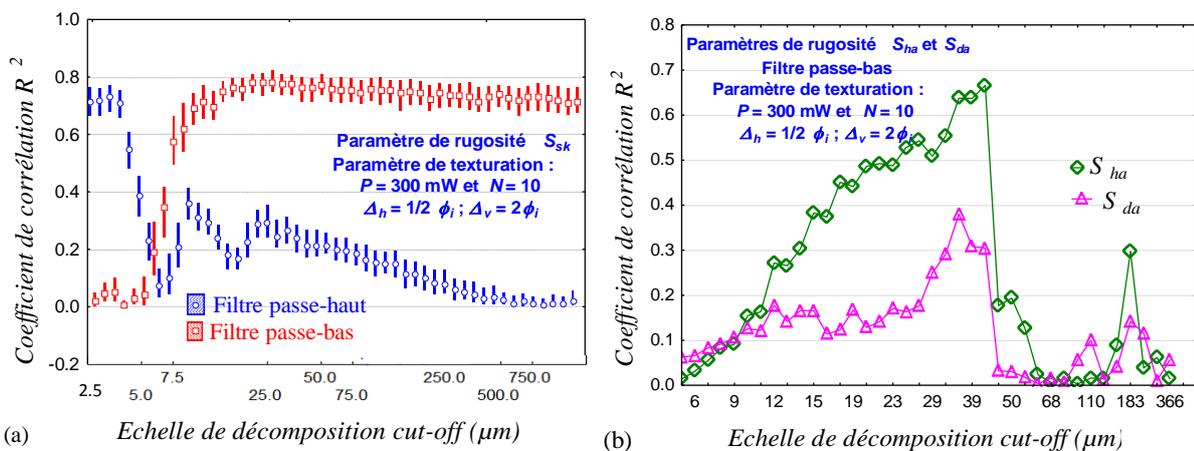


Figure 4-11 : Coefficient de corrélation entre un paramètre de rugosité et l'angle de contact (a) pour le paramètre S_{sk} (b) pour les paramètres S_{ha} et S_{da} .

Nous pouvons conclure que les paramètres S_{sk} , et S_{ha} , sont pertinents pour le même type de filtre et à des échelles proches caractérisant une relation avec l'angle de mouillage au niveau de la composante forme. Dans notre étude cette composante correspond aux impacts laser qui sont à une échelle micrométrique.

Recherche d'un modèle pertinent

Approche Phénoménologique

Disposant alors de toutes les densités de probabilité bivariées des moyennes pour un paramètre de rugosité mesuré à une échelle fixée et un type de filtre, nous choisissons une forme de relation avec des paramètres ajustables suivant un modèle linéaire qui relie le paramètre de rugosité Q_i à l'angle de contact, θ . Pour calculer l'incertitude sur les coefficients du modèle phénoménologique retenu, nous procéderons à un bootstrap dit par paire [EFR][HAL].

Dans notre cas nous avons 55 densités de probabilité bivariées correspondant à un seul paramètre de rugosité filtré à une échelle imposée. Ce principe de simulation revient à prendre 55 valeurs dans les densités bivariées avec remise ce qui permet d'obtenir un graphe bootstrap représentant le paramètre Q_i en fonction de l'angle de contact. Nous pouvons alors calculer les coefficients de corrélation (déviations standard) du modèle phénoménologique par la méthode des moindres carrés (chapitre 2) [TEN]. Nous obtenons ainsi une estimation bootstrap des coefficients du modèle. Nous pouvons de même calculer une estimation du coefficient de corrélation R^2 . Plus R^2 est proche de 1 meilleure sera la corrélation.

Nous choisissons alors un autre type de modèle phénoménologique et reproduisons les étapes précédemment décrites. Dans notre cas, nous choisissons quatre types de relations, Figure 4-12 (a) :

$$S_i = a * (\theta) + b \quad (4-6)$$

$$\log(S_i) = a * \log(\theta) \quad (4-7)$$

$$S_i = a * \log(\theta) + b \quad (4-8)$$

$$\log(S_i) = a * (\theta) + b \quad (4-9)$$

avec S_i la valeur du paramètre de rugosité 3D pour une surface à une échelle donnée et à un filtre donné.

Nous pouvons donc tracer pour l'échelle de 220 μ m et le paramètre S_{dr} , pour les quatre modèles la répartition obtenue par bootstrap du coefficient de corrélation R^2 . La Figure 4-12 (b) représente les histogrammes avec les quatre relations proposées. Nous voyons nettement que deux histogrammes présentent un coefficient de corrélation R^2 très faible de l'ordre de 0,6. Les coefficients de corrélation des deux autres histogrammes avoisinent les 0,8. Nous en déduisons que les équations à considérer sont d'une part de type log-log et d'autre part de type exponentiel.

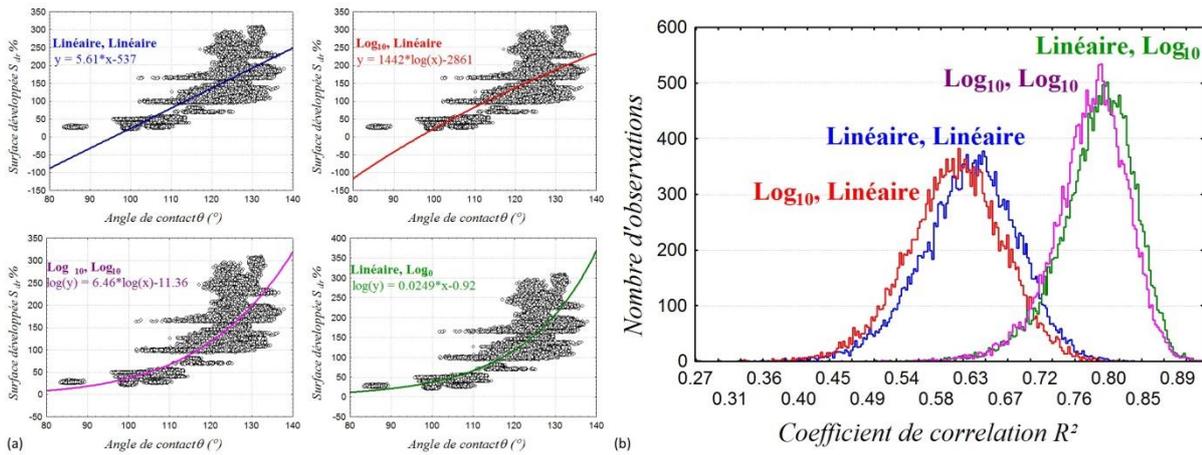


Figure 4-12 : (a) Représentation de la pertinence de 4 relations ($S_i = a * (\theta) + b$, $\log(S_i) = a * \log(\theta)$, $S_i = a * \log(\theta) + b$ et $\log(S_i) = a * (\theta) + b$) d'ajustement d'un nuage de points obtenue par bootstrap par pair pour la surface texturée suivant les conditions laser $P = 300$ mW, $N = 10$, $\Phi_i = 100 \mu\text{m}$, $\Delta_h = \Delta_v = 100 \mu\text{m}$. (b) Densité de probabilité théorique des différents modèles proposés pour décrire la relation entre θ et S_{dr} .

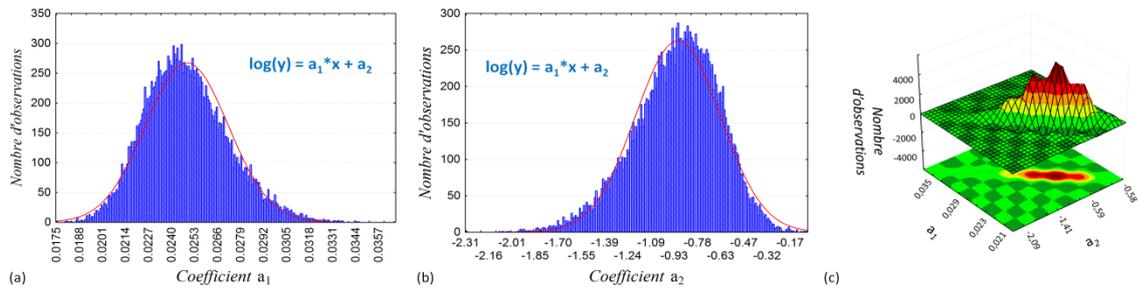


Figure 4-13 : (a) Densité de probabilité du coefficient a_1 (b) Densité de probabilité du coefficient a_2 et (c) Densité de probabilité bivariée des coefficients a_1 et a_2 du modèle $\log(y) = a_1 * x + a_2$ qui présente la plus forte pertinence avec les données bivariées du paramètre de rugosité S_{dr} et de l'angle de contact pour la surface texturée suivant les conditions laser $P = 300$ mW, $N = 10$, $\Phi_i = 100 \mu\text{m}$, $\Delta_h = \Delta_v = 100 \mu\text{m}$.

En choisissant la relation de type exponentielle, il est possible de discuter de la valeur des coefficients à partir de leur densité de probabilité obtenue par bootstrap, Figure 4-13. Ces histogrammes présentent une allure unimodale ressemblant à une gaussienne légèrement dissymétrique dont il est possible de déduire les intervalles de confiance de chacun des coefficients.

Nous voyons apparaître Figure 4-13 (c) la corrélation négative entre les deux coefficients a_1 et a_2 ainsi que leurs ellipses de confiance qui sont représentées par la projection de l'histogramme sur le plan horizontal.

Nous avons montré par l'analyse du graphique de pertinence Figure 4-10 (b) que le paramètre S_{dr} mesuré à une échelle de $220 \mu\text{m}$ avec un filtre passe-haut est un des paramètres les plus influents. Wenzel montre également par son modèle, que la développée de la surface est fortement liée à l'angle de mouillage, θ . Le modèle phénoménologique suivi par ce paramètre avec la mouillabilité est de type exponentiel $\log(S_{dr}) = a * \theta + b$. Ce modèle est présenté Figure 4-14.

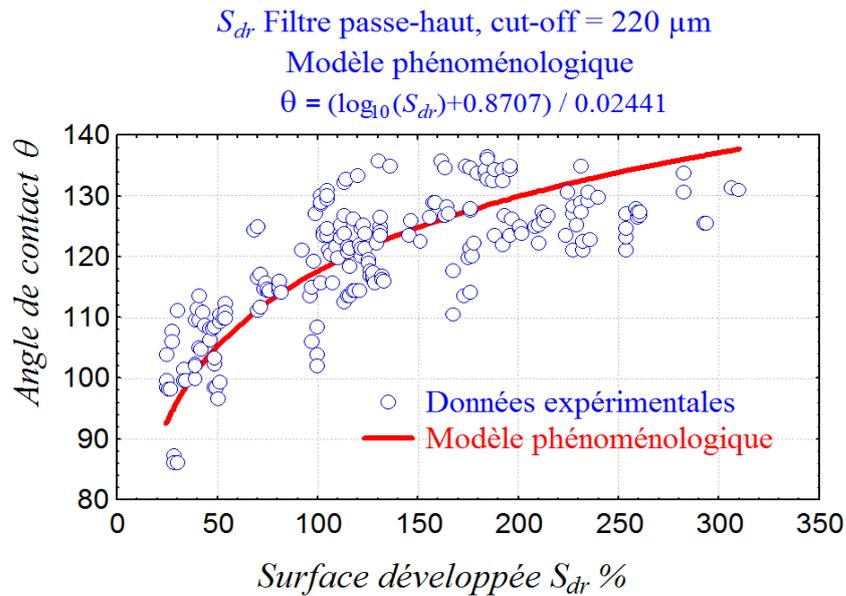


Figure 4-14: Angle de contact, θ , en fonction du paramètre de rugosité 3D, S_{dr} . Résultats expérimentaux et calculés par le modèle phénoménologique.

Cette courbe montre que l'angle de mouillage augmente avec la surface développée comme le prévoit une surface hydrophobe du modèle de Wenzel qui postule que pour une surface plane hydrophobe, l'hydrophobie croît avec la surface développée. Nous vérifierons dans le paragraphe suivant si le modèle de Wenzel est validé pour ce type de surface.

La même procédure est appliquée pour le paramètre S_{ha} , la Figure 4-15 (a) et (b) présente respectivement les modèles phénoménologiques obtenus pour les paramètres S_{sk} et S_{ha} . Nous constatons que les lois sont différentes de celles suivies par le paramètre S_{dr} et interviennent à différentes échelles pour un filtre différent. En revanche, ces deux paramètres suivent une loi linéaire, pour le même type de filtre et à des échelles comparables. Ces deux paramètres sont pertinents vis-à-vis de l'angle de mouillage lorsque la composante forme est présente, ils caractérisent l'effet microscopique.

Figure 4-15 (a) montre clairement une augmentation positive et linéaire de l'angle de mouillage de la surface hydrophobe avec le paramètre S_{sk} , on passe pratiquement de -3 à 0. Ainsi les surfaces les plus hydrophobes correspondent à des profils dont la densité de points suit une répartition gaussienne symétrique par rapport à l'origine (chapitre 2). La surface présente une homogénéité au niveau des pics et des creux, la rugosité est relativement symétrique ($\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i$; $\Delta_v = \frac{1}{2} \varnothing_i$). A l'inverse, les surfaces les plus hydrophiles correspondent à un S_{sk} négatif avec un profil décrit par des plateaux jalonnés de trous profonds mais peu nombreux ($\Delta_h = 2 \varnothing_i$; $\Delta_v = 2 \varnothing_i$). Si nous nous reportons à la Figure 4-7, ces informations corroborent avec les résultats expérimentaux. De plus, d'après le modèle de Cassie-Baxter, on peut envisager qu'un profil plutôt composé de pics rend la surface plus hydrophobe. Ceci peut justifier la croissance de l'hydrophobie observée.

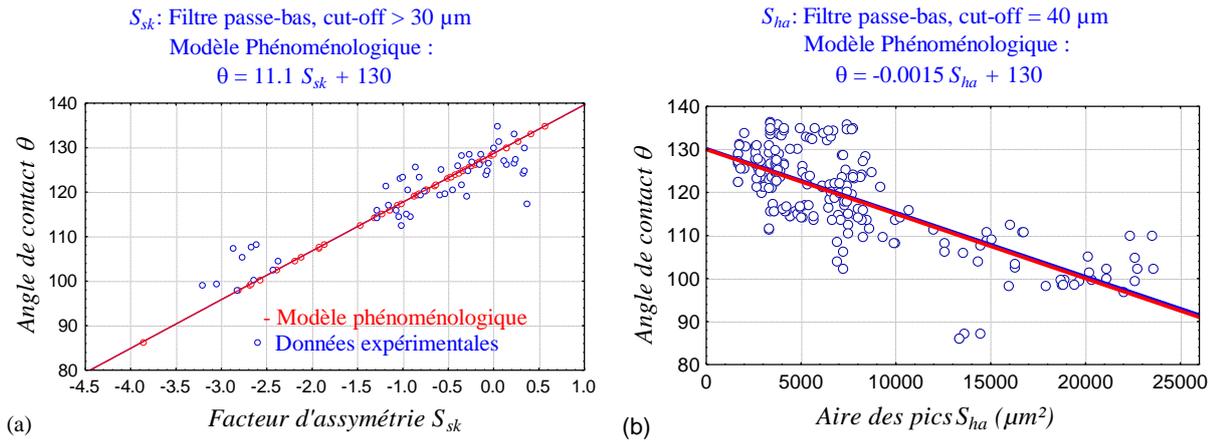


Figure 4-15: Angle de contact en fonction du paramètre de rugosité 3D (a) relations phénoménologiques obtenues pour le paramètre S_{sk} et (b) S_{ha} .

Concernant le paramètre S_{ha} , nous constatons Figure 4-14, qu'il suit une loi linéaire avec l'angle mouillage et que la corrélation est négative. Lorsque l'aire des pics augmente l'angle de contact diminue. Cela signifie que la hauteur des pics doit être importante devant leurs diamètres pour amplifier le caractère hydrophobe des surfaces. Ces observations vont dans le même sens que pour le paramètre S_{sk} .

Modélisation de type Wenzel ou Cassie-Baxter

Cette approche se base sur les modèles reliant l'angle de contact à la topographie existante. Afin de valider l'adéquation du modèle de Wenzel avec nos résultats expérimentaux, deux informations sont nécessaires : l'angle de contact sur surface lisse et le paramètre r (surface réelle / surface apparente) associé au paramètre S_{dr} selon l'équation (4-3). Nous constatons Figure 4-16 (a), que la courbe calculée à partir du modèle de Wenzel est en inadéquation avec les résultats expérimentaux avec, notamment une saturation de l'hydrophobie passé un certain seuil qui met en défaut la loi de Wenzel.

La modélisation du régime de Cassie Baxter nécessite la connaissance de l'aire mouillée et l'aire non mouillée. Pour se faire nous avons utilisé les paramètres qui indirectement contiennent les informations sur les largeurs de vallées et des creux : S_{da} et S_{ha} . Ces paramètres sont liés à ceux de Cassie-Baxter selon les équations (4-4) et (4-5). Nous constatons Figure 4-16 (b) que l'évolution de l'angle de contact en fonction de l'aire représentée par le paramètre \emptyset_1 diverge du modèle de Cassie-Baxter.

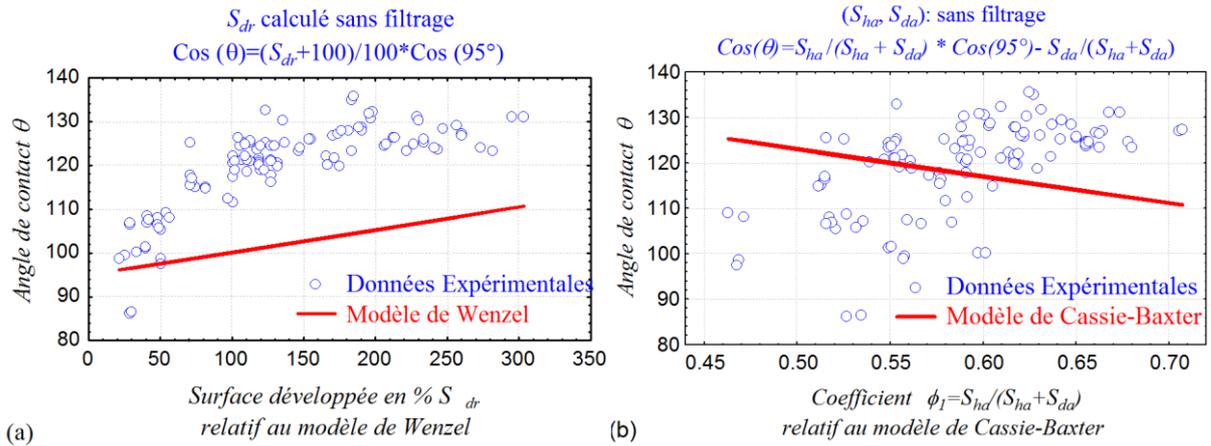


Figure 4-16 : Angle de contact en fonction paramètre de rugosité 3D calculé sans filtrage. (a) Comparaison du modèle de Wenzel et des valeurs expérimentales. (b) Comparaison du modèle de Cassie-Baxter et des valeurs expérimentales.

Nous avons montré précédemment que le paramètre S_{dr} mesuré à une échelle de 220 μm avec un filtre passe-haut et que le paramètre S_{ha} mesuré à une échelle de 40 μm avec un filtre passe-bas font partie des paramètres les plus influents. Les deux modèles sont également testés aux échelles pertinentes.

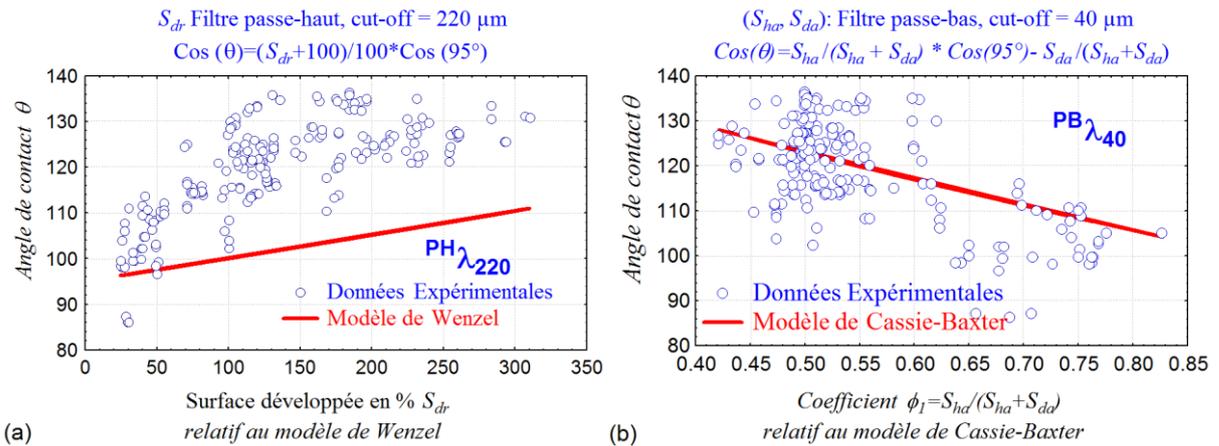


Figure 4-17 : Angle de contact en fonction du paramètre de rugosité 3D calculé aux échelles pertinentes (a) Comparaison du modèle de Wenzel et des valeurs expérimentales (b) Comparaison du modèle de Cassie-Baxter et des valeurs expérimentales.

Le modèle de Wenzel reste en défaut Figure 4-17 (a) tandis que la Figure 4-17 (b) montre une relation plus appropriée avec le modèle de Cassie Baxter sans être toutefois satisfaisante. De plus, si nous regardons cette fois-ci, Figure 4-18, l'évolution de l'angle de contact en fonction des coefficients ϕ_1 , correspond à l'aire mouillée, et ϕ_2 , qui correspondant cette fois-ci à la partie non mouillée de la surface, nous constatons que pour un maximum d'hydrophobie nous obtenons une fraction égale de zone mouillée et non mouillée. Rappelons que ce résultat corrobore les résultats obtenus avec le paramètre S_{sk} , qui présente une forte hydrophobie pour des surfaces symétriques correspondant à une répartition équivalente entre les pics et les vallées.

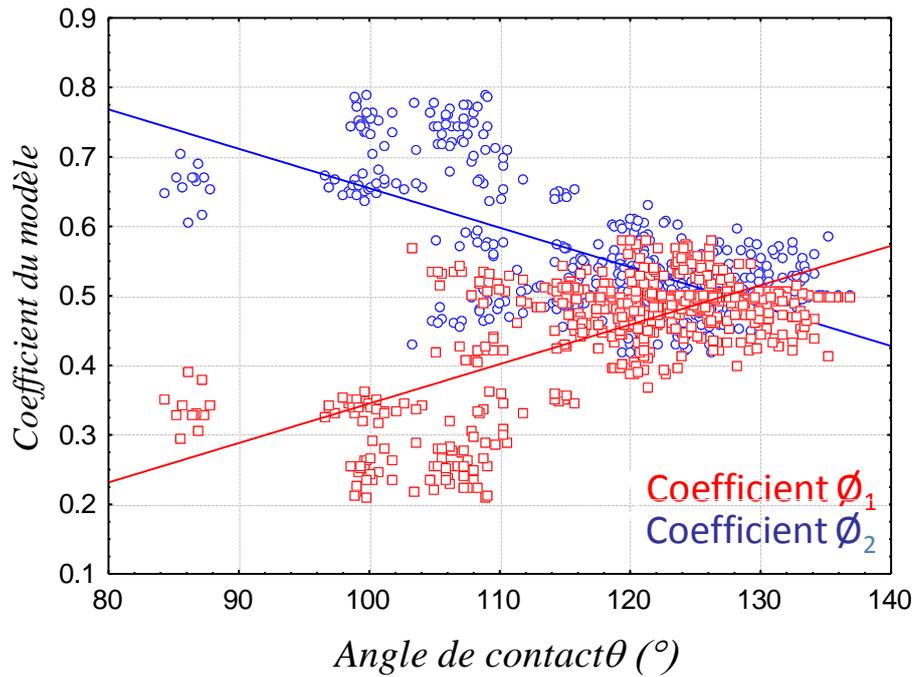


Figure 4-18 : Evolution des coefficients $\phi_1 = S_{ha} / (S_{ha} + S_{da})$ et $\phi_2 = S_{da} / (S_{ha} + S_{da})$ du modèle développé en fonction de l'angle de contact obtenue sur différentes surfaces texturées.

Modèle Phénoménologique mixte Wenzel-Cassie-Baxter

Suite à ces observations, le modèle que nous proposons, Figure 4-1 (Wenzel-Cassie-Baxter) est basé sur l'hypothèse que la goutte est posée à « grande échelle » sur une surface hétérogène composée du polymère et d'air (modèle de Cassie Baxter) mais que dans la surface de contact eau-polymère, « petite échelle », la goutte épouse intimement le polymère (modèle de Wenzel). A partir des paramètres 3D préalablement définis aux échelles pertinentes (choix du filtrage et du cut off), l'équation que nous proposons est :

$$\cos \theta = \phi_1 * (r \cos \theta_0) - \phi_2 \quad (4-10)$$

avec

$$\phi_1 = S_{ha} / (S_{ha} + S_{da}) \quad (4-11)$$

$$\phi_2 = S_{da} / (S_{ha} + S_{da}) \quad (4-12)$$

$$r = (S_{dr} + 100) / 100 \quad (4-13)$$

θ_0 = angle de mouillage sur une surface plane chimiquement homogène

En introduisant dans l'équation 4-10, les différentes valeurs nécessaires : l'angle de contact sur la surface plane (95°) de PP non texturée, les valeurs de S_{da} et S_{ha} déterminées pour $^{PB}\lambda_{40}$ et S_{dr} obtenue pour $^{PH}\lambda_{220}$, nous obtenons la courbe tracée Figure 4-19.

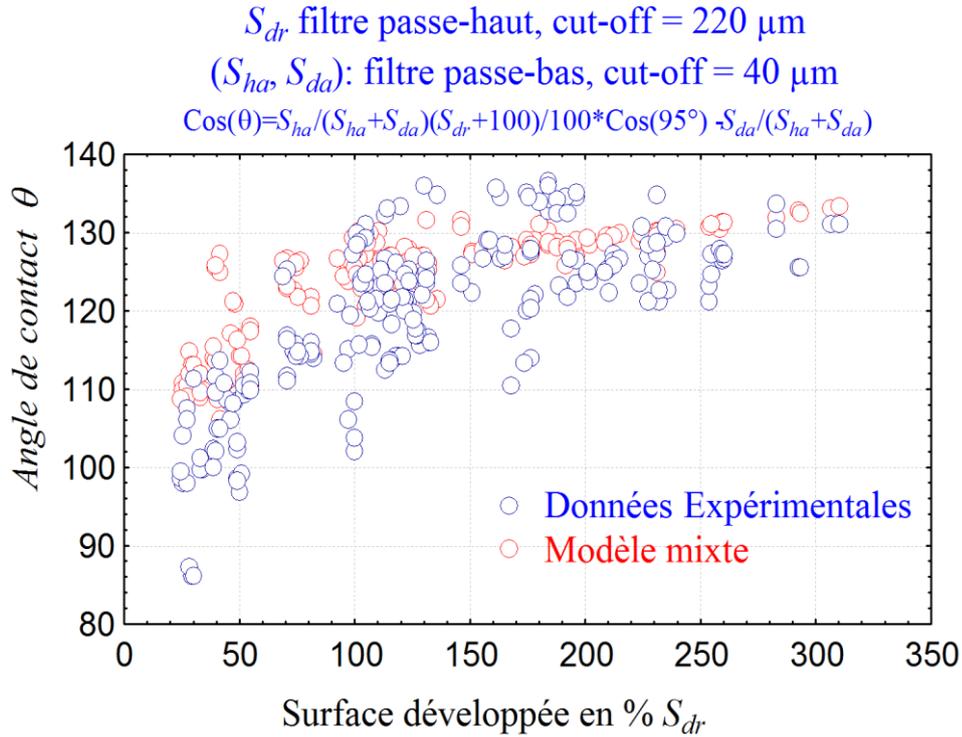


Figure 4-19 : angle de contact en fonction des paramètres de rugosité calculés à leurs échelles pertinentes respectives. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs obtenues selon l'équation développée $\cos\theta = \Phi_1 * r * \cos\theta_0 - \Phi_2$ avec $\Phi_1 = S_{ha}/(S_{ha}+S_{da})$, $\Phi_2 = S_{da}/(S_{ha}+S_{da})$, $r = (S_{dr}+100)/100$ et θ_0 l'angle de contact sur surface lisse.

Nous constatons que l'allure globale de la courbe suit assez fidèlement les données expérimentales, Figure 4-18. Dans ce modèle nous voyons apparaître un changement de régime à partir d'un S_{dr} de 200% (doublement de la surface développée). Au-delà de ce seuil l'angle de mouillabilité croît très légèrement ce qui est également donné par les données expérimentales. Nous pouvons conclure que nous sommes proches d'un régime mixte de Wenzel-Cassie-Baxter. Nous pouvons également affirmer que la relation pertinente trouvée est fonction, d'une part de la microrugosité mais également de la macrorugosité engendrée par la structuration laser.

Pour finir il est important de noter que sur les 55 surfaces étudiées, 22 sont classées comme étant des surfaces quasi-isotropes, et 33 comme étant des surfaces anisotropes. L'observation détaillée de la Figure 4-19 montre que les angles mesurés sur les surfaces anisotropes présentent des surfaces développées S_{dr} supérieures à 100%, avec des angles de contact se plaçant dans l'erreur supérieure du modèle pour la direction principale (Figure 4-3 c) et dans l'erreur inférieure du modèle pour la direction secondaire (Figure 4-3 b). Ainsi le modèle prédit un angle moyen entre les deux angles.

4.2. Évaporation de gouttes

Dans cette partie, une approche relativement différente est proposée afin d'étudier l'influence de la topographie, d'une part, et de la chimie de surface, d'autre part. Pour cela, trois types d'échantillons ont été étudiés : des surfaces de Polypropylène (PP) texturées par irradiation laser femtoseconde ainsi que des surfaces métalliques et de PDMS obtenues par électroformage ou réplique de ces surfaces de PP.

Il a été démontré (chapitre 1) [QUE][CAL2007] que la transition entre le modèle de Cassie-Baxter (C-B) et le modèle de Wenzel (W) dépend du facteur de forme limite (hauteur, diamètre, espacement des plots) dépendant lui-même de la chimie de surface du matériau analysé. Il existe un état métastable de C-B pour lequel la transition peut être provoquée par une pression sur la goutte ou la vitesse de dépôt de cette dernière. Plus généralement, nous nous intéressons à l'état qu'une goutte peut prendre lors de son évaporation pour différentes textures. En effet, rien ne présume a priori que la goutte va présenter le même type d'affinité avec les différentes surfaces. De plus, différents travaux ont montré qu'on pouvait modifier l'état dans lequel se trouve une goutte (C-B ou W1) en la laissant s'évaporer [CAL2007][BAR2006][MCH2005]. L'effet de taille présente une réelle importance. En effet, en fonction du procédé d'obtention de la goutte, seringue ou aérosol, elle peut respectivement reposer sur les aspérités (état fakir de type C-B) ou bien épouser intimement la surface (état W) [LAF2003].

L'évaporation de la goutte entraîne l'oxydation des surfaces métalliques et permet d'observer l'influence de la topographie et de la chimie. Nous présenterons par la suite des gouttes dans différents états initiaux et suivrons leurs évaporations respectives ainsi que la transition entre les deux modèles que nous tenterons d'expliquer.

4.2.1. Déformation de la goutte

Les premières constatations de l'influence de l'état de surface proviennent de surfaces métalliques d'argent obtenues par moulage des surfaces de PP texturées par laser selon deux schémas de texturation, $\Delta_h = \frac{1}{2} \phi_i$; $\Delta_v = 2\phi_i$, et $\Delta_h = \Delta_v = 2\phi_i$. Le dépôt d'une goutte d'eau sur ce type de surface crée une oxydation de cette dernière. La trace est alors un témoin de la forme de la goutte induite par la texturation et la chimie de surface.

Influence de la topographie de surface

La Figure 4-20 présente les traces laissées par les gouttes d'eau après évaporation. Observée au microscope avec un grossissement x3, la trace Figure 4-20(a) est relativement circulaire. La goutte semble ancrée sur les plots créés par la texturation, et les suit de proche en proche. La trace Figure 4-20(b) montre également que la texturation piège la goutte, empêchant ou limitant son étalement. Sur cette image, la texturation est anisotrope, la surface de contact entre le PP et la goutte s'inscrit dans une ellipse. Des résultats semblables sont rapportés dans la littérature [CAL2007][BOU2007] [MA2013].

Ces résultats montrent qu'il est possible de contrôler le contact à l'interface par le contrôle de la texturation créée à la surface.

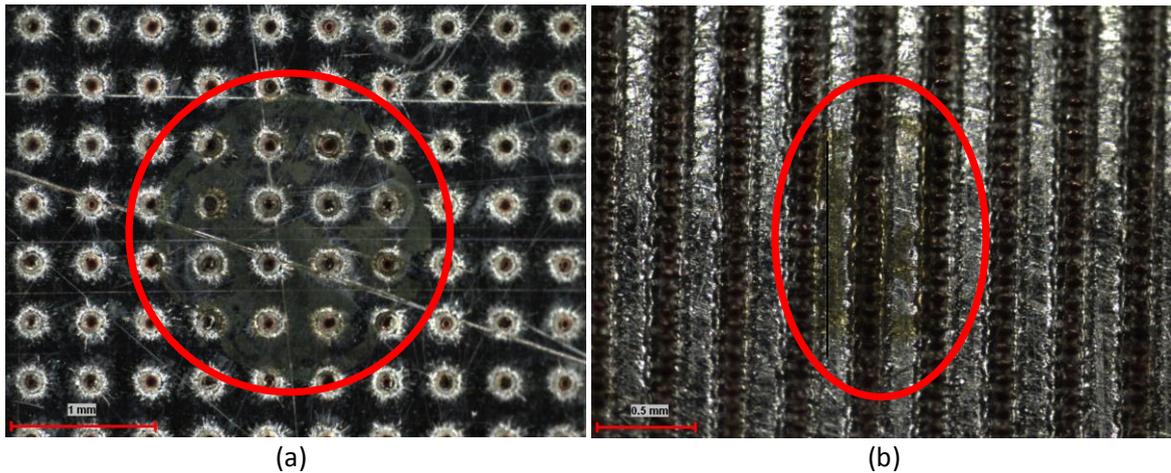


Figure 4-20 : Traces laissées par l'évaporation de gouttes d'eau sur une surface métallique d'argent texturée par moulage d'une surface de PP texturée par laser femtoseconde. a) $\Delta_n = \Delta_v = 2 \varnothing_i$ b) $\Delta_n = \frac{1}{2} \varnothing_i$; $\Delta_v = 2\varnothing_i$.

Influence de la chimie de surface

Nous avons voulu identifier l'influence de la chimie de surface sur la forme de la goutte. Pour cela, nous avons suivi l'évaporation d'une goutte d'eau sur une même surface avant et après nettoyage de la surface à l'éthanol. De cette manière, la texturation de surface (hauteur, diamètre et espacement des plots) reste inchangée. En revanche, la chimie de surface est modifiée. Cette modification peut être de deux types : le nettoyage de la surface a permis d'éliminer, en tout cas en partie, l'oxydation de la surface métallique ainsi que les impuretés (poussière), ou alors, après nettoyage à l'éthanol, une microcouche est déposée et c'est cette dernière que l'on analyse et non pas le métal.

Dans les deux cas, la goutte a laissé son empreinte après évaporation. La Figure 4-21 présente ces résultats. Sur l'image Figure 4-21(b) nous pouvons observer les deux empreintes. Tout d'abord on constate que la goutte est comme précédemment piégée par la texturation anisotrope qui provoque un allongement de la goutte. L'image Figure 4-21(a) correspond à la surface avant nettoyage, l'empreinte est nette. Elle est très légèrement allongée et présente des irrégularités entre chaque rainure. Enfin l'image Figure 4-21(c) correspond à la trace laissée par la goutte lorsque la surface a préalablement été nettoyée à l'éthanol. On observe un allongement de la goutte plus important dans le sens des rainures. Elle est également piégée dans trois rainures et présente des irrégularités entre chaque rainure. De plus, l'empreinte n'est pas régulière. Cette différence peut être attribuée à la chimie de surface qui est modifiée par nettoyage comme dit précédemment. Nous verrons par la suite que ces gouttes se trouvent dans des états d'empalement différents.

Nous pouvons également noter que le nettoyage n'a pas permis d'enlever l'oxydation de la surface due à l'évaporation.

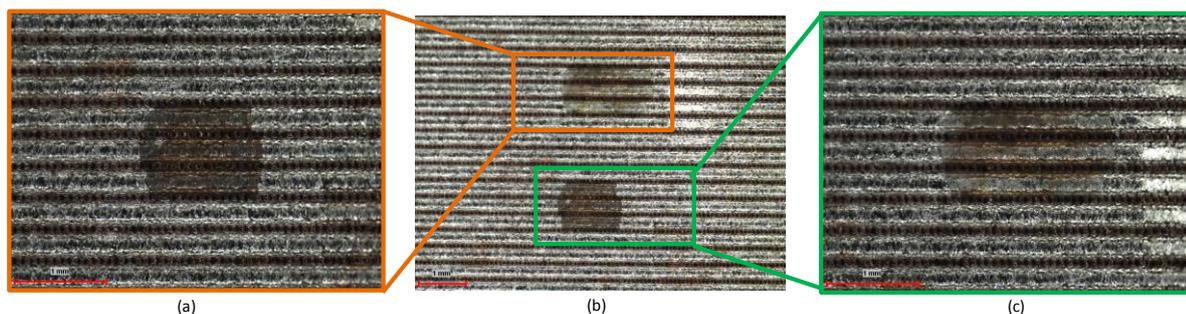


Figure 4-21: Traces laissées par l'évaporation de gouttes d'eau sur une surface métallique d'argent texturée par moulage d'une surface de PP texturée par laser femtoseconde. a) avant nettoyage .b) deux traces c)après nettoyage

4.2.2. Positionnement de la goutte

Nous avons montré dans le paragraphe précédent que la topographie et la chimie de surface engendrent des déformations de gouttes différentes. À ce titre, l'aire sur laquelle repose la goutte n'est pas la même. De plus, une goutte d'eau posée sur une surface hydrophobe peut reposer sur les sommets de la rugosité et se trouver dans un état dit « fakir ». Elle peut également épouser la surface et se trouver dans un état « empalé ». Nous pouvons alors poser la question suivante : « Le positionnement de la goutte en état W ou C-B a-t-il une influence sur l'aire sous la goutte ? » Enfin, un état métastable de C-B peut également être observé. Le suivi de l'évaporation d'une goutte permet d'observer ces différents états, ainsi qu'une transition de W à C-B. Nous allons les présenter dans les paragraphes suivants. En effet, d'après la littérature [CAL2007][YAN2011], une ligne de base constante est caractéristique d'un état W alors qu'un angle de contact (forme de la goutte) constant correspond à un état C-B.

Un état « fakir »

Lorsque l'on dépose des gouttes d'eau sur une surface de PDMS de type rainure, dont la profondeur est de l'ordre de $150\ \mu\text{m}$, on observe que ces gouttes sont dans un état « fakir » et caractérisées par un angle de contact de l'ordre de 150° . Si l'on attend quelques minutes, ces gouttes s'évaporent et leur taille décroît, c'est ce que l'on peut voir sur la Figure 4-22. Les différentes images correspondent à des prises de vues réalisées pendant l'évaporation, qui se termine environ 30 minutes après le dépôt. Nous constatons sur la première image une goutte posée sur quatre rainures. La goutte passe rapidement sur trois rainures (goutte 8). La transition vers l'état de Wenzel intervient tardivement (goutte 26), lorsque la goutte est presque totalement évaporée et qu'elle passe sur deux rainures.

Lors des différentes prises de vues, le logiciel permet également d'obtenir différentes valeurs caractéristiques de l'interface eau-matériau, l'angle de contact à gauche et à droite, la ligne de base (ou ligne de contact entre l'eau et le matériau) et la hauteur de la goutte. L'évolution de ces grandeurs pendant l'évaporation est présentée sur la Figure 4-23.

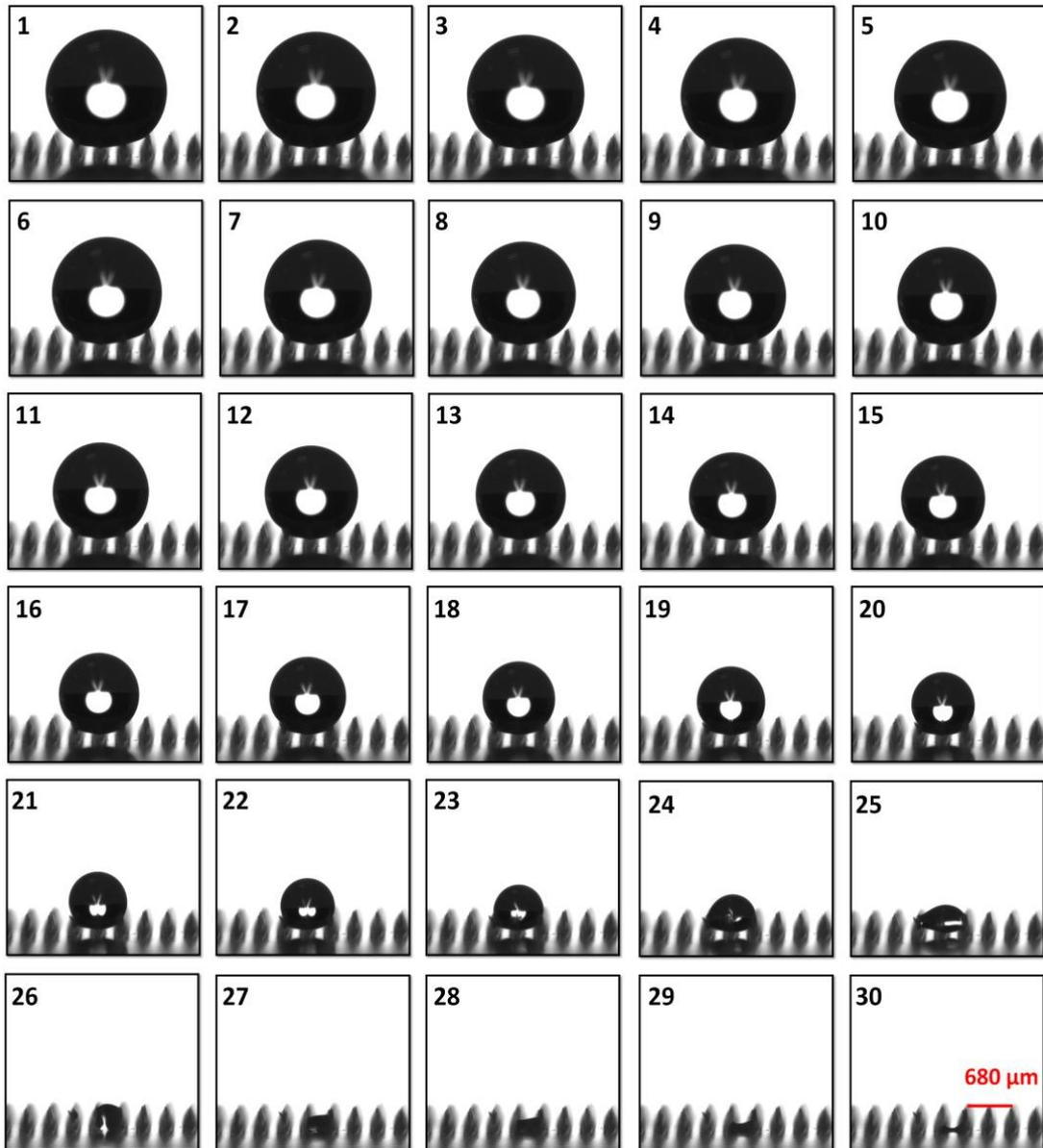


Figure 4-22 : Évaporation d'une goutte en état Cassie-Baxter sur une surface de PDMS issue d'une réplique du PP texturée dans les conditions $P = 550 \text{ mW}$, $N = 400$, $\Delta h_i = \frac{1}{2} \Phi_i$; $\Delta v = 2\Phi_i$.

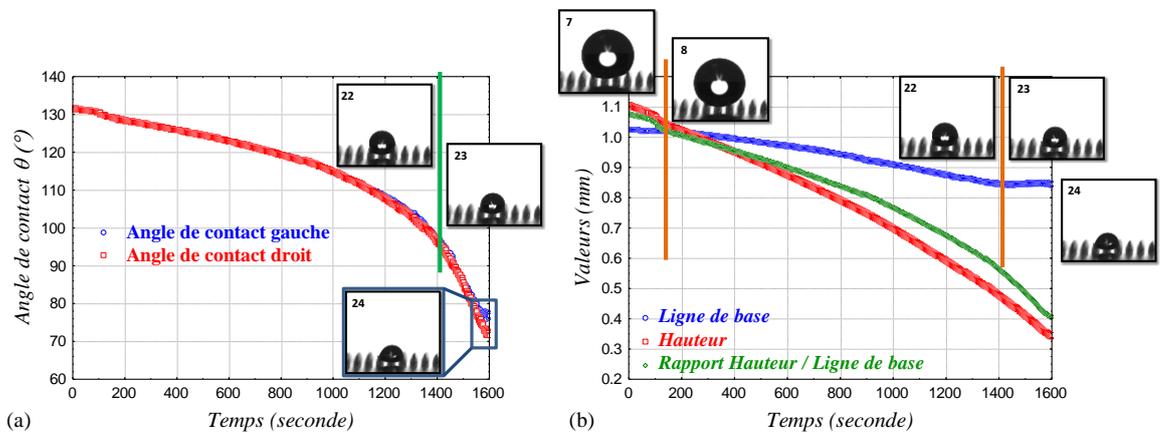


Figure 4-23 : Évolution de l'angle de contact et de la ligne de base lors de l'évaporation d'une goutte en état Cassie-Baxter sur une surface de PDMS.

La Figure 4-23(a) présente l'évolution de l'angle de contact au cours de l'évaporation. Nous observons un décrochement aux alentours des 100 secondes correspondant au passage de la goutte sur trois rainures. Cette transition correspond au passage de l'image 7 à l'image 8 de la Figure 4-22. A partir de 1300 secondes environ, l'angle de mouillage diminue plus rapidement. Cette chute correspond à l'image 23, nous restons dans un état « fakir » mais avec un angle inférieur à 100° . Jusque-là la goutte gardait la même forme, telle une perle, passée cette valeur la goutte est une demi-sphère. Le suivi de l'angle ne permet pas d'observer la transition vers un modèle de Wenzel, image 26. L'angle de contact est alors trop faible pour permettre au logiciel de détecter correctement l'angle de mouillage.

La Figure 4-23 (b) présente à la fois l'évolution au cours de l'évaporation de la ligne de contact entre le liquide et le solide, la hauteur de la goutte et le rapport de ces deux grandeurs. Nous observons également la cassure au bout de 100 secondes. Nous voyons une diminution de la ligne de base régulière, caractéristique d'un état de C-B, jusqu'à 1400 secondes où cette dernière se stabilise, caractéristique cette fois-ci d'un état de Wenzel. Nous retrouvons pour cette valeur approximative, le passage d'une goutte sphérique à une demi-sphère. Image 26, la goutte est dans la rainure avec sûrement un contact sur les bords, ce n'est plus une goutte posée mais encapsulée.

Ces observations amènent à supposer un état mixte de CB et Wenzel selon le modèle proposé dans la partie 4.1.

Transition de l'état « fakir » à « empalé »

La même procédure est réalisée sur une surface métallique et présentée Figure 4-24. La goutte est également dans un état « fakir », en revanche la transition vers un état empalé est plus rapide, et se fait en plusieurs étapes. On observe sur l'image 7 de la Figure-24, un rayon de courbure plus important sur la rainure du centre. Il conduit tout naturellement à un état empalé sur l'image 8. Cet empalement se poursuit en deux étapes, d'abord sur la rainure de droite, image 10, puis sur celle de gauche étape 11. On se trouve alors dans un état d'empalement total. Toutefois, nous pouvons remarquer que l'asymétrie observée lors de la transition (droite puis gauche) est également observée lorsque l'empalement est en théorie total, images 16 à 19.

Comme précédemment, le suivi de l'angle de contact durant l'évaporation a été étudié, Figure 4-25 (a). La transition d'un état à l'autre peut être localisée sur la courbe en deux points autour de 500 secondes. Passée cette transition l'angle de contact diminue plus fortement. Cette diminution est encore amplifiée lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° , comme précédemment, dans le cas d'un état « fakir ».

La Figure 4-25 (b) présente l'évolution de la ligne de base et de la hauteur au cours de l'évaporation. La transition entre les deux états est bien marquée lorsque l'on regarde l'évolution de la hauteur de goutte. La ligne de base présente quant à elle une diminution plus importante à partir de l'image 23, là où la goutte ne repose plus sur quatre rainures mais à l'intérieur.

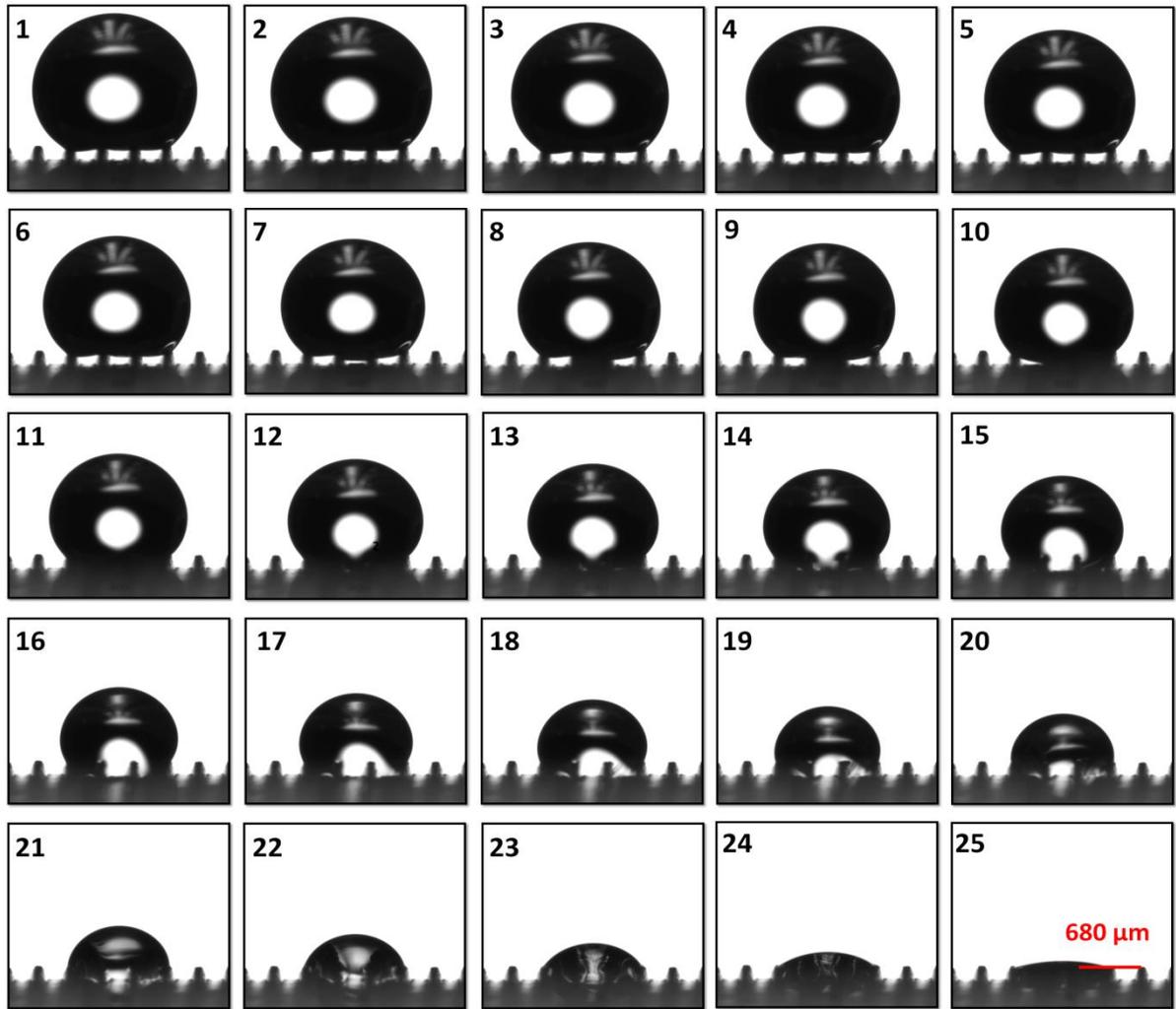


Figure 4-24 : Évaporation d'une goutte en état Cassie-Baxter sur une surface d'argent. Observation de la transition vers un état de Wenzel.

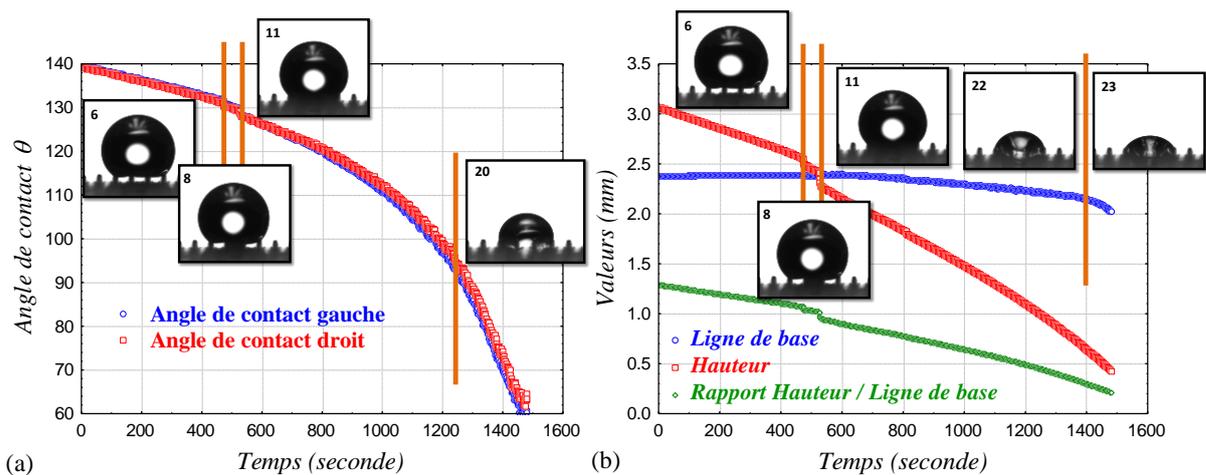


Figure 4-25 : Évolution de l'angle de contact et de la ligne de base lors de l'évaporation d'une goutte en état Cassie-Baxter sur une surface d'argent. Observation de la transition vers un état de Wenzel.

« Empalement » de la goutte

Dans ce paragraphe, nous présentons un état d'empalement observé dès le dépôt de la goutte, sur la même surface que précédemment (surface métallique d'argent), toutefois cette dernière a été nettoyée à l'éthanol juste avant l'évaporation. La topographie est de ce fait identique, le facteur de forme des rainures est le même que précédemment. Ces deux évaporations correspondent aux images d'oxydation présentées dans la partie 4.2.1.

La Figure 4-26 présente la séquence d'images obtenues lors de l'évaporation de la goutte d'eau. On remarque qu'elle s'empale directement. On observe également une légère asymétrie lors de l'évaporation.

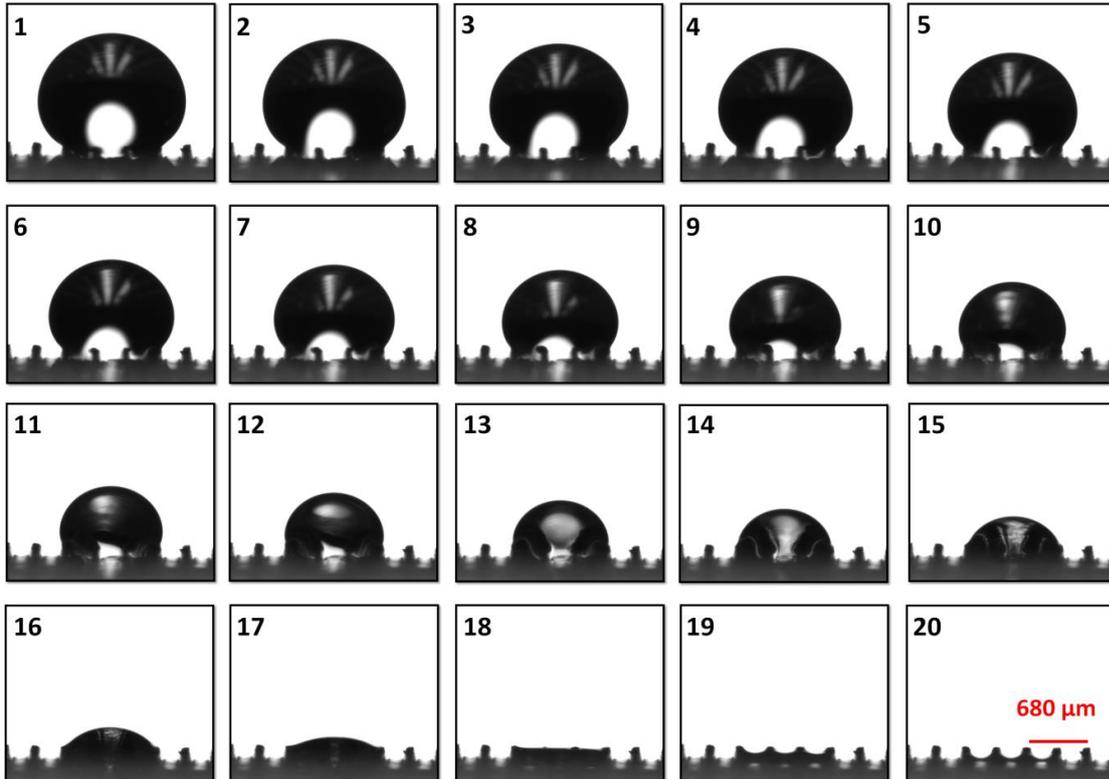


Figure 4-26 : Évaporation d'une goutte en état Wenzel sur une surface d'argent nettoyée à l'éthanol.

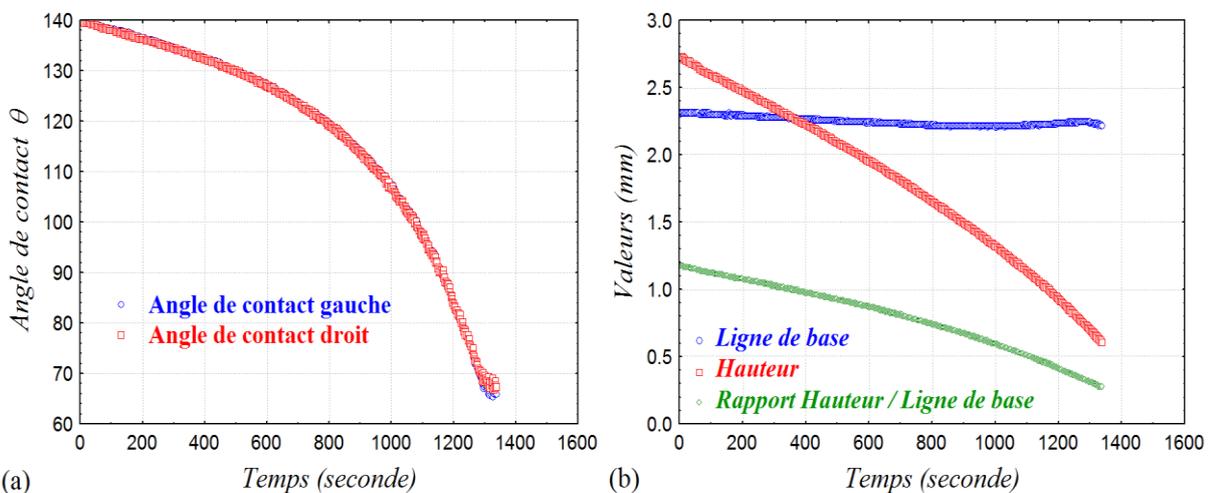


Figure 4-27: Évolution de l'angle de contact et de la ligne de base lors de l'évaporation d'une goutte en état Wenzel sur une surface d'argent nettoyée à l'éthanol.

La Figure 4-27 (a) montre que l'angle de contact est le même que précédemment malgré l'état empalé. En revanche la hauteur de goutte Figure 4-27 (b) est plus faible. De plus si nous nous reportons à la Figure 4-21(b) et (c) on constate une aire de contact plus importante. Afin de conserver un angle de contact semblable avec deux contacts goutte-surface différents (W et C-B), l'étalement de la goutte est plus important dans le sens des rainures. Ces observations semblent indiquer d'une part que la chimie de surface est modifiée par la présence d'éthanol adsorbé à la surface du PP ou que des molécules d'éthanol sont piégées dans les cavités même après séchage. D'autre part, la chimie de surface est différente à la surface des plots et à l'intérieur des cavités. L'angle de contact mesuré identique pour la surface avant et après nettoyage à l'éthanol peut s'expliquer par une topographie et une chimie semblable au point triple. L'évolution dans le temps de cet angle est également semblable jusqu'à 1000 secondes. À partir de cette valeur, l'angle de contact diminue plus fortement que précédemment. Contrairement à la goutte précédente nous observons Figure 4-27 (b) une diminution régulière de la hauteur de goutte, et une ligne de base relativement constante au cours de l'évaporation.

Caractérisation des échantillons

Nous venons d'observer dans les paragraphes précédents les différents états dans lesquels la goutte pouvait se trouver, « fakir » et « empalé », avec une transition plus ou moins rapide entre les deux. Nous avons pu constater que l'évolution de l'angle en fonction du temps dépend de la valeur de ce dernier. Pour des angles inférieurs à 100°, la pente est beaucoup plus importante. L'évolution de la forme de la goutte est également fortement dépendante de l'état, la forme sphérique reste constante dans un état « fakir ». On peut aussi mettre en évidence l'influence du nettoyage, et par conséquent de la chimie de surface, sur l'état dans lequel se trouve la goutte. En revanche, l'angle de contact au moment du dépôt de la goutte est le même, laissant supposer une plus forte contribution de la topographie. La goutte est dans les deux cas piégée par les rainures (trois) dans le sens de celles-ci. En revanche, l'étalement de la goutte dans le sens parallèle aux rainures est fortement dépendant de la chimie de surface et par conséquent de l'état initial dans lequel se trouve la goutte, Figure 4-22. Ces différentes observations montrent l'influence respective de la topographie et de la chimie de surface sur l'état initial de la goutte. Toutefois, elles ne peuvent expliquer le phénomène de transition d'un état à l'autre observé Figure 4-25.

4.2.3. Mécanismes pouvant expliquer la transition

Plusieurs mécanismes de transition de l'état CB vers l'état W sont proposés dans la thèse de M. Callies Reyssat [CAL2007]. Ils sont repris ici afin d'émettre des hypothèses sur le mécanisme mis en jeu dans nos expérimentations.

Forces de gravité

La première hypothèse pouvant expliquer la transition d'une goutte d'un état « fakir » à un état « empalé » implique les forces de gravité. Dans ce cas précis, les grosses gouttes, plus lourdes, s'empalent plus facilement sur les aspérités que les petites. Toutefois, ce n'est pas ce que l'on observe expérimentalement. Notons, que l'empalement est observé après évaporation d'une partie de la goutte. Ce sont bien dans ce cas, les plus petites gouttes qui

s'empalent et non les grosses. De plus, nous nous sommes placés dans des conditions d'analyses où les effets de tension de surfaces sont plus importants que les effets de gravité, qui devraient être négligeables.

Condensation

Lorsque la goutte s'évapore, l'air autour de la goutte se charge en vapeur d'eau qui peut se condenser dans les cavités formées par la texturation, et les remplir. Au moment où un contact s'établit entre l'eau condensée et la goutte, la transition vers un état de Wenzel a lieu.

Surpression

La courbure d'une goutte reposant sur une surface texturée va être dépendante de la pression sous cette dernière. Si la force exercée par la goutte sur l'interface liquide/air est supérieure à la force capillaire avec laquelle la ligne de contact s'accroche aux aspérités, l'empalement de la goutte intervient. On définit Δ l'espacement entre deux plots, ϕ , le diamètre du plot et H sa hauteur, Figure 4-28.

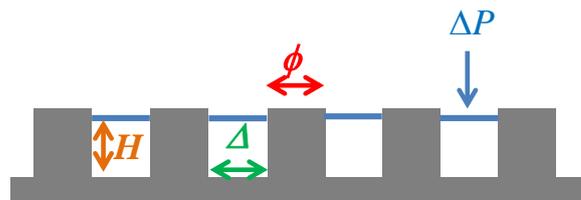


Figure 4-28 : Schéma de l'interface liquide/air sous une goutte en état « fakir ». Les plots ont un diamètre ϕ , ils sont espacés d'une distance Δ , et leur hauteur est H .

Sur le schéma de la Figure 4-28, en considérant que l'interface liquide/air est plan entre deux plots (rayon de courbure très grand devant l'espacement Δ), la goutte est en état fakir tant que la force exercée par cette dernière (force de Laplace, pression) est inférieure à la force capillaire, ce qui conduit à l'équation 4-14. La goutte est en état fakir tant que son rayon R est plus grand que le rayon critique R^* défini par l'équation 4-15. On voit que le rayon critique R^* ne dépend pas de la hauteur des plots H .

$$\frac{2\gamma}{R} \Delta^2 < 2\pi\phi\gamma \quad (4-14)$$

$$R^* \sim \Delta^2/\pi\phi \quad (4-15)$$

Dans notre cas, $\Delta = \phi = 160 \mu\text{m}$, le rayon de courbure critique R^* est alors égal à $50,9 \mu\text{m}$. La goutte ne peut pas se trouver dans un état d'empalement tant qu'elle repose sur 2 plots, leur distance étant supérieur au rayon critique. C'est ce que l'on observe pour la goutte représentée Figure 4-22. En revanche cette théorie ne peut expliquer la transition observée pour la goutte représentée Figure 4-24, dans cette exemple la transition C-B vers W est observée pour un rayon supérieur au rayon critique R^* .

Nucléation par la courbure

La courbure de la goutte est cette fois-ci non négligeable devant l'espace entre des plots, l'interface liquide/vapeur sous-jacente est naturellement bombée, comme schématisée sur la Figure 4-30, et ce d'autant plus que la goutte est petite, si l'on considère que la courbure de la goutte est constante en entre deux plots. Si l'on note δ la déformation maximale de l'interface sous la goutte, la courbure de cette interface entre deux piliers est de l'ordre de δ/Δ^2 (on considère que $\delta \ll \Delta$). En égalant cette expression avec la courbure globale de la goutte de rayon R , on obtient l'équation 4-16. Lors de l'évaporation d'une goutte, R diminue et δ augmente. Un contact solide/liquide sera observé lorsque δ sera égal à H , ce qui nous permet d'obtenir la valeur du rayon critique R^* selon l'équation 4-17.

$$\delta \sim \Delta^2 / R \quad (4-16)$$

$$R^* \sim \Delta^2 / H \quad (4-17)$$

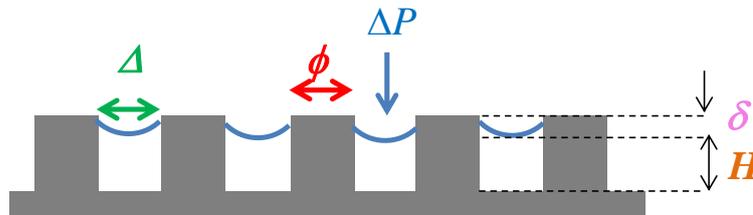


Figure 4-29 : Schéma de l'interface liquide/air sous une goutte en état fakir. On note d la distance entre le bas de l'interface et le sommet des plots.

Si nous reportons les dimensions obtenues et présentées Figure 4-24, $H \sim \Delta$, R^* critique calculé et mesuré sont relativement semblables. Ce mécanisme semble approprié pour ce cas, toutefois il ne serait pas approprié pour l'exemple illustré Figure 4-22, dont la transition n'est pas observée malgré un R^* critique dépassé.

4.3. Adhérence ou non-adhérence

Nous avons montré dans le chapitre 1 la relation entre les propriétés de mouillabilité et les propriétés d'adhérence, notamment par la théorie thermodynamique de l'adhésion. Nous avons également montré l'influence d'une modification topographique de surface d'une part sur les propriétés de mouillabilité par les différents modèles de Cassie-Baxter et de Wenzel, et d'autres part sur les propriétés d'adhérence, par la théorie mécanique de l'adhésion.

Nous avons également présenté dans le chapitre 1, la possibilité d'utiliser des surfaces texturées par laser femtoseconde comme moule afin d'obtenir des répliques. Les surfaces obtenues selon le protocole présenté Chapitre 2 sont alors texturées indirectement et présentent des topographies spécifiques au laser. Toutefois, le traitement laser n'étant pas appliqué directement sur les surfaces obtenues (PDMS et métalliques) la chimie de surface est homogène.

Dans cette partie, nous présentons dans un premier temps l'influence de la topographie induite par laser femtoseconde sur les propriétés d'adhésion entre le polypropylène texturé sur l'extrême surface et une couche métallique. Les échantillons utilisés ont été texturés dans des conditions laser (densité de puissance faible) où seule la topographie est modifiée (chapitre 3).

Nous présentons ensuite les possibilités de texturation indirecte par moulage de surfaces métalliques (électroformage) et de surfaces polymériques à partir du PP texturé par laser femtoseconde.

Enfin, le laser femtoseconde présente l'avantage de pouvoir modifier une surface localement et de manière contrôlée. Nous présentons des échantillons de PP métallisés ainsi que des moulages d'échantillons de PP afin de montrer la double application de telles surfaces lorsque la modification de surface est contrôlée.

4.3.1. Influence de la texturation

Contrainte d'arrachement

Pour cette étude nous avons réalisé des surfaces texturées d'après le protocole présenté dans le chapitre 2. Quatre types de surface sont obtenus, 20, 49, 78 et 98% de surfaces modifiées, et ce pour deux puissances laser. Après traitement laser, une couche métallique est déposée à la surface selon le protocole présenté chapitre 2, à savoir une couche d'accrochage d'argent par DCP, et une couche de cuivre par bain électrolytique.

L'adhérence métal-polymère est déterminée à partir de la mesure de la contrainte d'arrachement dans un test de traction uniaxiale (Pull-test). La Figure 4-33 présente la valeur de cette contrainte pour les différents échantillons. Nous observons une augmentation de la contrainte d'arrachement lorsque le pourcentage de surface modifiée par laser femtoseconde augmente. Il apparaît également qu'une puissance de traitement plus élevée permet d'améliorer l'adhésion et la reproductibilité des mesures.

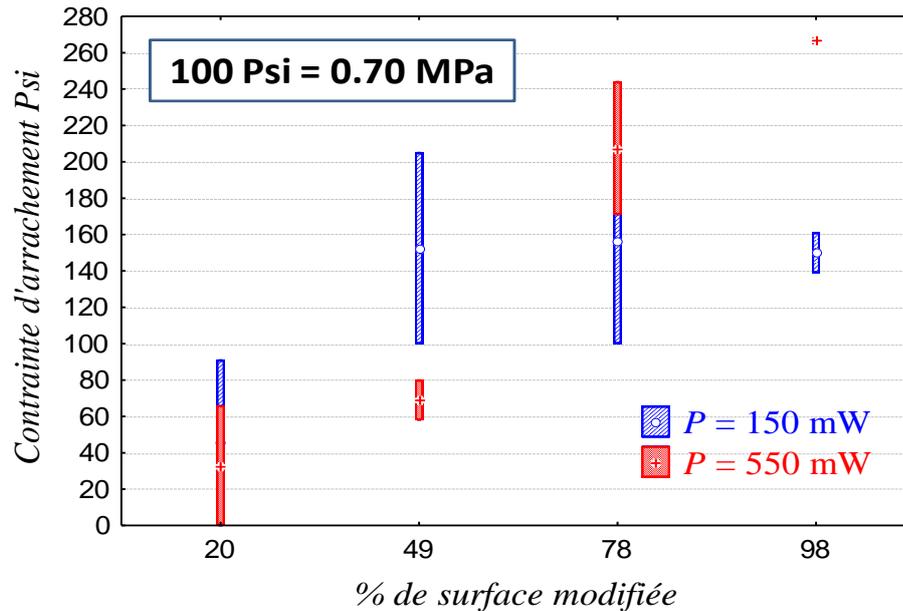


Figure 4-32 : Contraite d'arrachement obtenue par Pull-test effectué sur différents échantillons de polypropylène texturés par laser femtoseconde et recouverts d'une couche métallique déposée par DCP et bain électrolytique.

Ces résultats représentent des tests préliminaires qu'il faudrait approfondir. De plus, les contraintes d'arrachements obtenues ne sont pas assez élevées pour répondre aux normes industrielles. Il serait intéressant de poursuivre les tests en maîtrisant notamment la chimie de surface. Contrôle dont nous avons présenté le potentiel dans le chapitre 3.

Rupture : Mécanismes possibles

Lors de la mesure de la contrainte d'arrachement par Pull-Test, la séparation du plot et du matériau crée une rupture. On peut distinguer différents modes de rupture en fonction de l'endroit où intervient la fissuration, Figure 4-34 :

- la rupture peut être confinée dans l'un des deux substrats ou dans l'adhésif, ce qui signifie que la cohésion d'un de ces matériaux est plus faible que l'adhésion entre constituants. On parle alors de *rupture cohésive*,
- la rupture peut intervenir à l'interface et on parle alors de *rupture adhésive ou interfaciale*. Cependant, la rupture se fait parfois non pas à l'interface *stricto sensu*, mais très proche de celle-ci. On parle de rupture dans l'« interphase » car la proximité d'une interface peut être synonyme de gradient de propriétés.
- la rupture peut également être *mixte* si elle est cohésive par endroit et adhésive à d'autres.

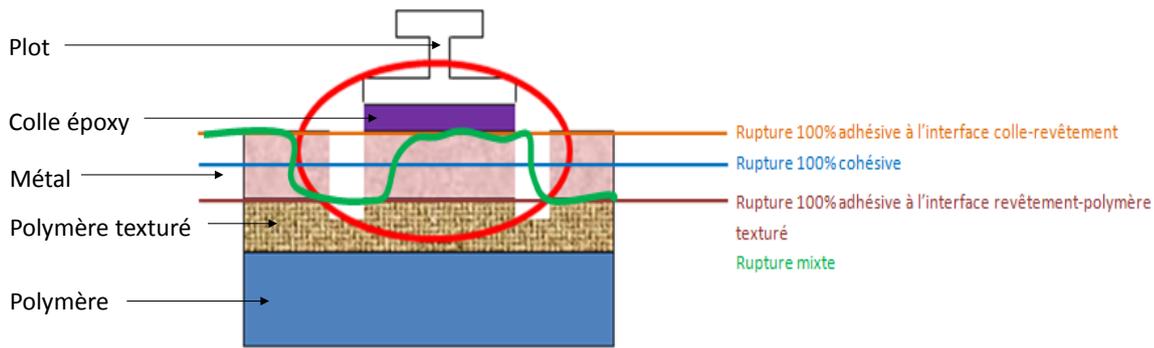


Figure 4-33 : Schéma des différentes ruptures possibles lors de la mesure de la contrainte d'arrachement.

Dans notre cas, la rupture adhésive peut être localisée au niveau de plusieurs interfaces :

- Polymère non modifié / polymère modifié
- Polymère modifié / couche métallique
- Couche métallique / colle

Il en est de même de la rupture cohésive :

- Polymère modifié
- Couche métallique
- Colle

La localisation précise de la rupture est identifiée d'une part, au microscope électronique à balayage (MEB), et d'autre part par interférométrie optique, en observant la surface des plots après séparation. D'après les résultats obtenus et présentés dans le paragraphe suivant, la rupture est adhésive et est localisée entre la couche d'argent et le polymère modifié par texturation laser femtoseconde.

4.3.2. Moulage de surface

L'observation MEB des surfaces des plots présente un état de surface symétrique aux surfaces de polypropylène texturées au moyen d'un laser femtoseconde. La Figure 4-35 présente différentes surfaces de plots, sur lesquelles le test d'arrachement a été effectué. Cette réplification de surface a été obtenue selon le protocole présenté chapitre 2, Figure 2-34. La Figure 4-34 (a) correspond à une texturation de type $\Delta_v = \frac{1}{2} \varnothing_i$ et $\Delta_h = 2 \varnothing$. On observe deux directions principales, la première est créée par la superposition dans le sens vertical du faisceau et un espacement double dans le sens horizontal. La deuxième direction est uniquement dépendante de la superposition des impacts, qui crée une ondulation à l'intérieur des rainures. Ces deux directions sont à la base d'une texturation multi-échelle. Une échelle est ajoutée par l'irrégularité de surface observée à plus fort grossissement. La Figure 4-34 (c) repose sur la texturation de surface de type $\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i$ et $\Delta_v = \varnothing_i$. Les trois échelles de texturation sont également observées, ainsi que les deux directions principales de texturation. Enfin, la Figure 4-34 (c) correspond à une surface de type $\Delta_h = \Delta_v = \varnothing_i$. Cette image présente un état de surface semblable à l'état de surface d'une feuille de

lotus, Figure 4-35. Toutefois, la texturation de la feuille de Lotus est irrégulière, ce qui n'est pas le cas de notre surface, et dix fois plus faible.

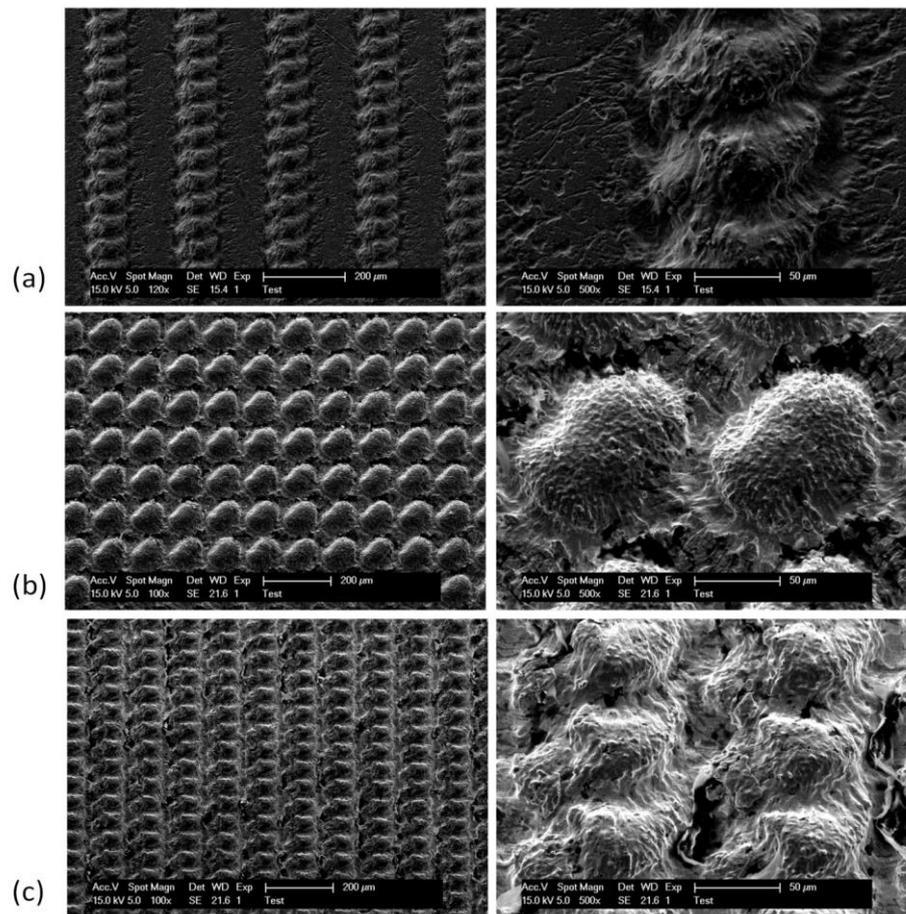


Figure 4-34 : Images MEB des répliques métal obtenu par moulage des surfaces PP texturées par laser Femtoseconde pour différentes conditions. (a) $\Delta_v = \frac{1}{2} \varnothing_i$ et $\Delta_h = 2 \varnothing_i$, (b) $\Delta_v = \Delta_h = \varnothing_i$, (c) $\Delta_v = \frac{1}{2} \varnothing_i$ et $\Delta_h = \varnothing_i$.

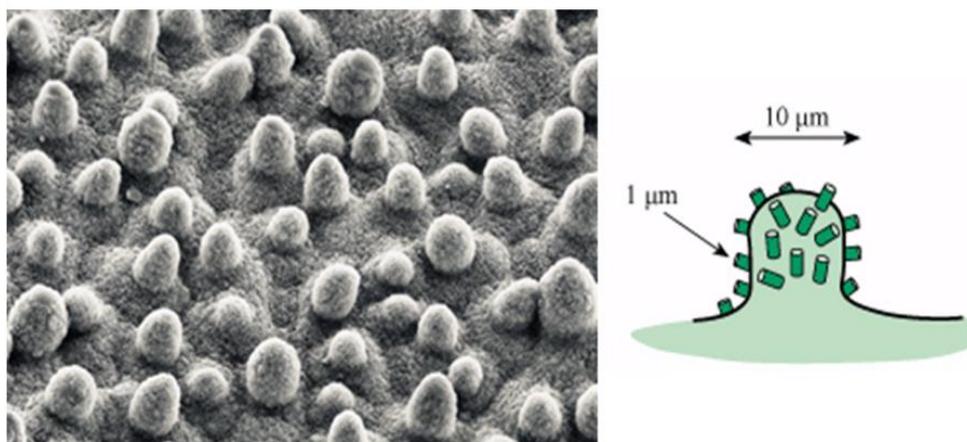


Figure 4-35 : Image MEB d'une feuille de Lotus d'après [NOS2012].

Résultats préliminaires

Afin de quantifier la qualité de la réplication de la surface de polypropylène texturée par laser sur la surface métallique, les surfaces sont caractérisées par l'interférométrie optique. La Figure 4-36 présente les résultats obtenus d'une part sur le polypropylène texturé par laser femtoseconde (images de gauche) et d'autre part sur la surface du plot, surface métallique texturée par moulage lors du dépôt par DCP d'une couche d'accrochage d'argent et épaisseur par bain électrolytique de cuivre. La Figure 4-36 (a) correspond à une texturation laser réalisée à une puissance $P = 150$ mW. La Figure 4-36 (b) est obtenue avec une puissance $P = 350$ mW. Nous observons un moulage de la surface texturée avec des dimensions et des formes d'impacts semblables.

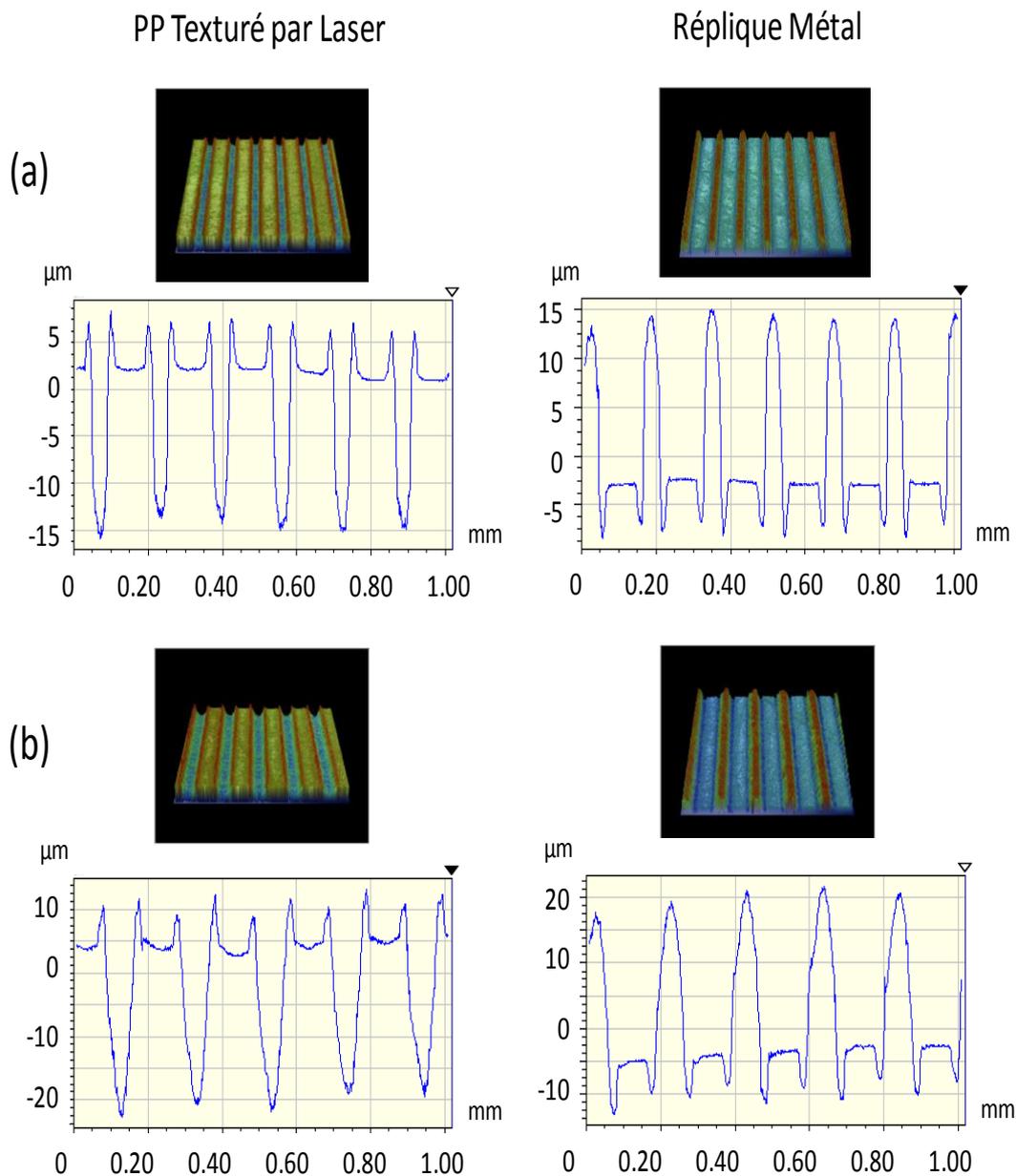


Figure 4-36 : Comparaison des profils 2D et 3D obtenus lors de l'analyse par interférométrie optique des surfaces de polypropylènes texturées par laser femtoseconde et des surfaces métalliques texturées obtenues par moulage du polypropylène, ceci pour différentes puissances laser (a) $P = 150$ mW (b) $P = 350$ mW.

Nous réalisons les mêmes analyses à puissance plus élevée, $P = 550 \text{ mW}$, Figure 4-37, pour deux types de texturations, $\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i$; $\Delta_v = 2\varnothing_i$, et $\Delta_h = \Delta_v = \varnothing_i$. Nous observons également un moulage de la surface texturée de polypropylène, présentant des formes et des dimensions équivalentes. Les rapports de formes obtenus dans cette expérience sont inférieurs à 0,3.

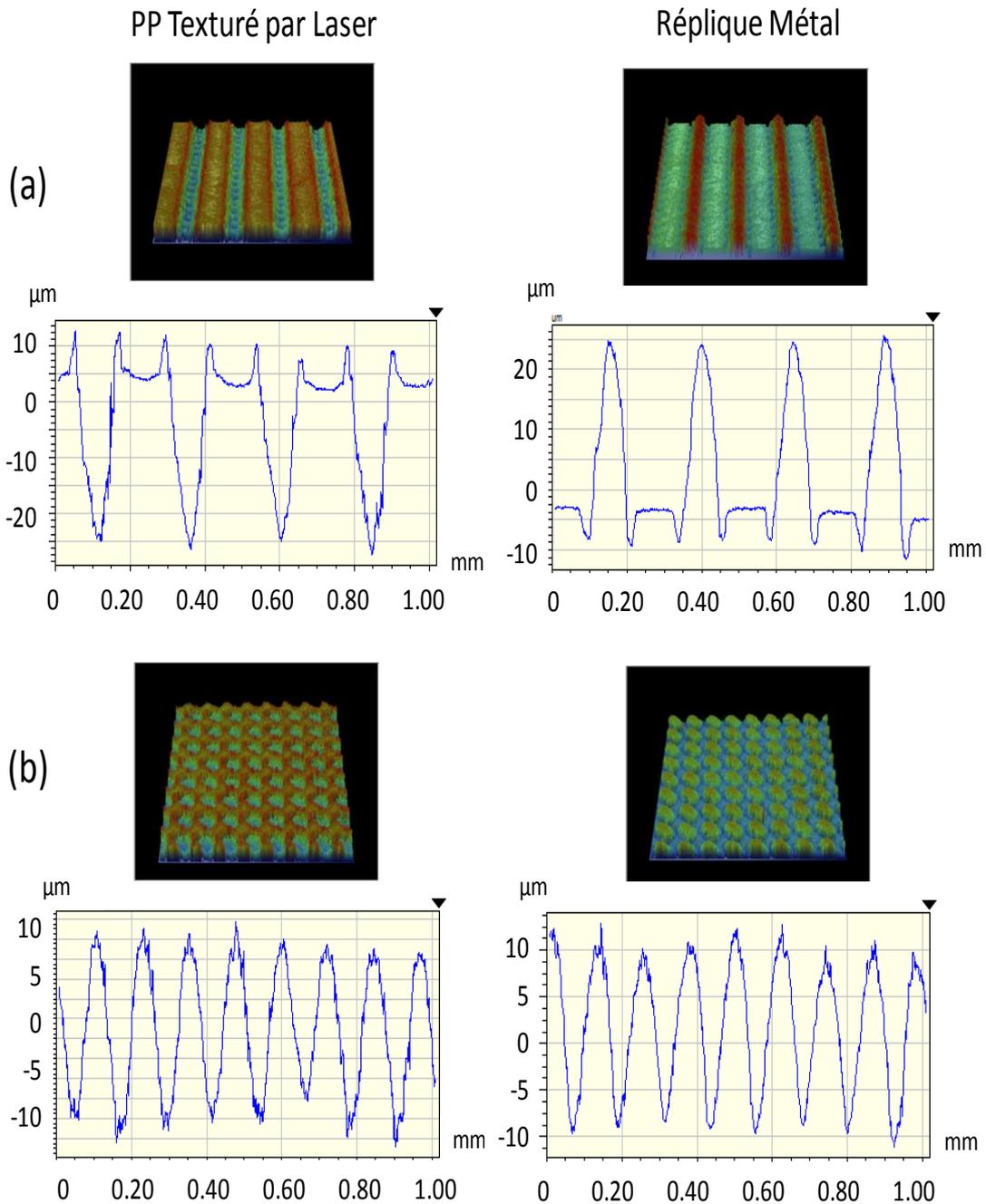


Figure 4-37 : Comparaison des profils 2D et 3D obtenus lors de l'analyse par interférométrie optique des surfaces de polypropylènes texturées par laser femtoseconde et des surfaces métalliques texturées obtenues par moulage du polypropylène, ceci pour différentes texturation laser réalisées à $P = 550 \text{ mW}$ (a) $\Delta_h = \frac{1}{2} \varnothing_i$; $\Delta_v = 2\varnothing_i$ (b) $\Delta_h = \Delta_v = \varnothing_i$.

Limites de réplification

Les images précédentes ont montré qu'il était possible d'obtenir une réplique de la texturation réalisée sur le polypropylène par laser femtoseconde sur une surface métallique. Cette dernière étant déposée par DCP et bain électrolytique avant d'être séparée par le test pull-off. La réplification présente une texturation multi-échelle recherchée dans les études de mouillabilité. Le facteur de forme maximum observé est de 0,3. Dans ce paragraphe nous allons présenter les résultats de plusieurs échantillons réalisés afin de déterminer le facteur de forme limite pour lequel la texturation peut être obtenue par moulage. Pour cela, deux types de texturation de surface sont réalisés, $\Delta_h = \frac{1}{2} \phi_i$; $\Delta_v = 2\phi_i$, et $\Delta_h = \Delta_v = 2\phi_i$, à puissance constante $P = 550$ mW, et nombre d'impulsions, N , croissant. Le nombre d'impulsions étant directement proportionnel à la profondeur d'ablation (chapitre 3), le facteur de forme des surfaces va en être modifié, comme nous pouvons le constater Figure 4-39. Nous avons réalisés des texturations pour $N = 10, 50, 100, 150, 200, 300, 400$ et 500 . Deux types de moulage ont été réalisés, une réplique en PDMS et une réplique en métal. Les protocoles de moulage sont présentés chapitre 2. Les différentes surfaces sont séparées par étirement.

Le facteur de forme limite pour la réplification de la texturation sur métal à une valeur de 1 (diamètre d'impact = $100 \mu\text{m}$, hauteur des plots répliqués = $100 \mu\text{m}$) pour les surfaces isotropes et de 1,2 (diamètre d'impact = $100 \mu\text{m}$, hauteur des plots = $120 \mu\text{m}$) pour les surfaces en rainures. À partir de $N = 100$, quel que soit la profondeur des impacts, la hauteur maximale des plots est constante et égale à $100 \mu\text{m}$. Toutefois, nous constatons aussi que cette hauteur n'est pas obtenue pour l'ensemble des plots répliqués, comme pour les rainures où la valeur limite est de $120 \mu\text{m}$.

En ce qui concerne les répliques sur PDMS, elles présentent un rapport de forme limite plus élevé égal à 3 pour les plots et les rainures. Nous constatons également Figure 4-39, que le métal épouse entièrement la forme de l'impact pour $N = 50$, la profondeur de texturation et la hauteur de réplification sont de $80 \mu\text{m}$. En revanche, pour $N = 100$, la profondeur de texturation est de $120 \mu\text{m}$ alors que la hauteur des plots est de $100 \mu\text{m}$. Le PDMS quant à lui épouse encore la forme de l'impact jusqu'à une profondeur de $120 \mu\text{m}$, correspondant à $N = 100$. Pour $N = 400$, la hauteur des plots répliqués est de $300 \mu\text{m}$. La profondeur des impacts n'a pu être mesurée par interférométrie optique.

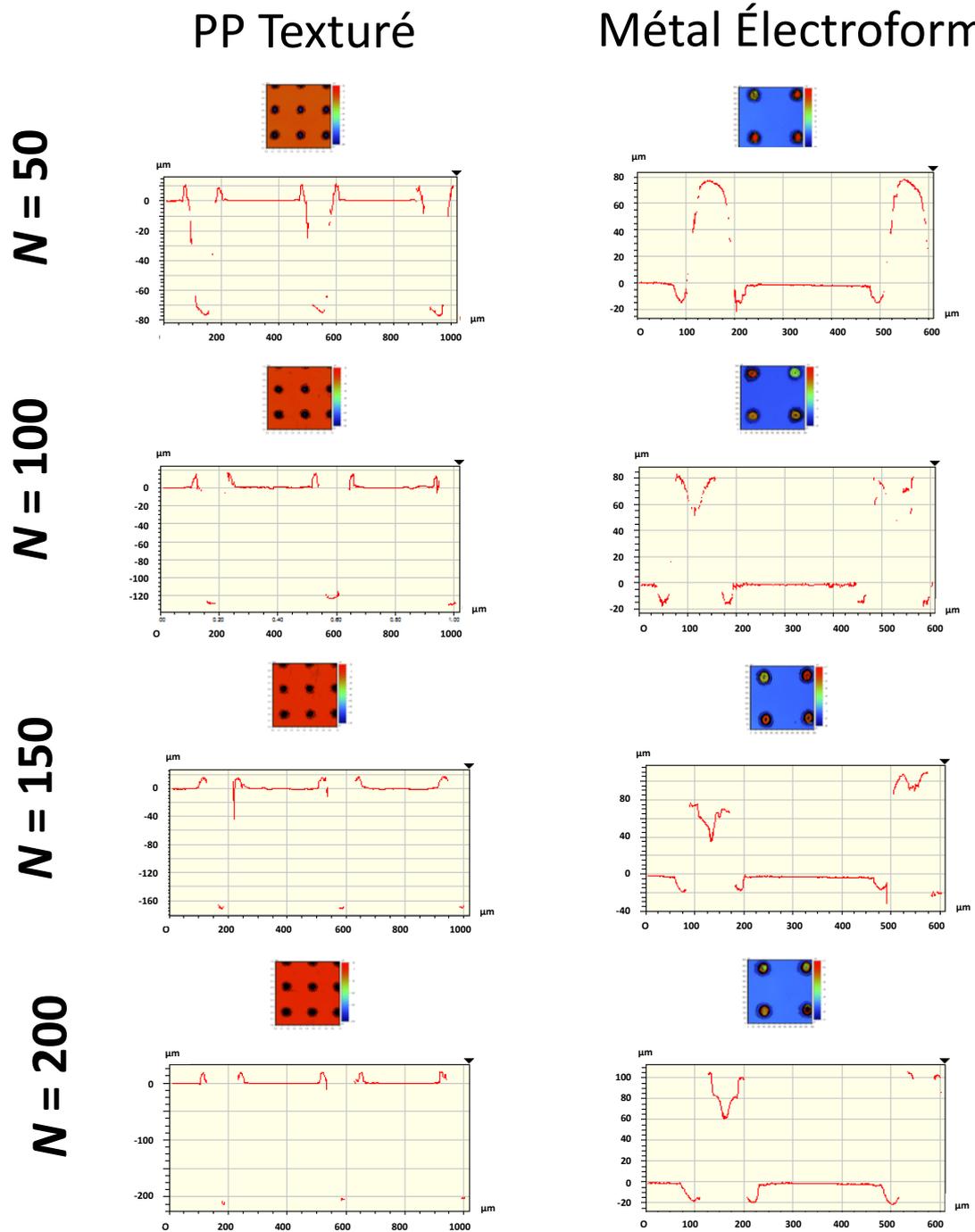


Figure 4-38 : Images 3D et profil 2D obtenus sur les surfaces texturées par laser femtoseconde et les répliques obtenues sur métal après décollement du dépôt.

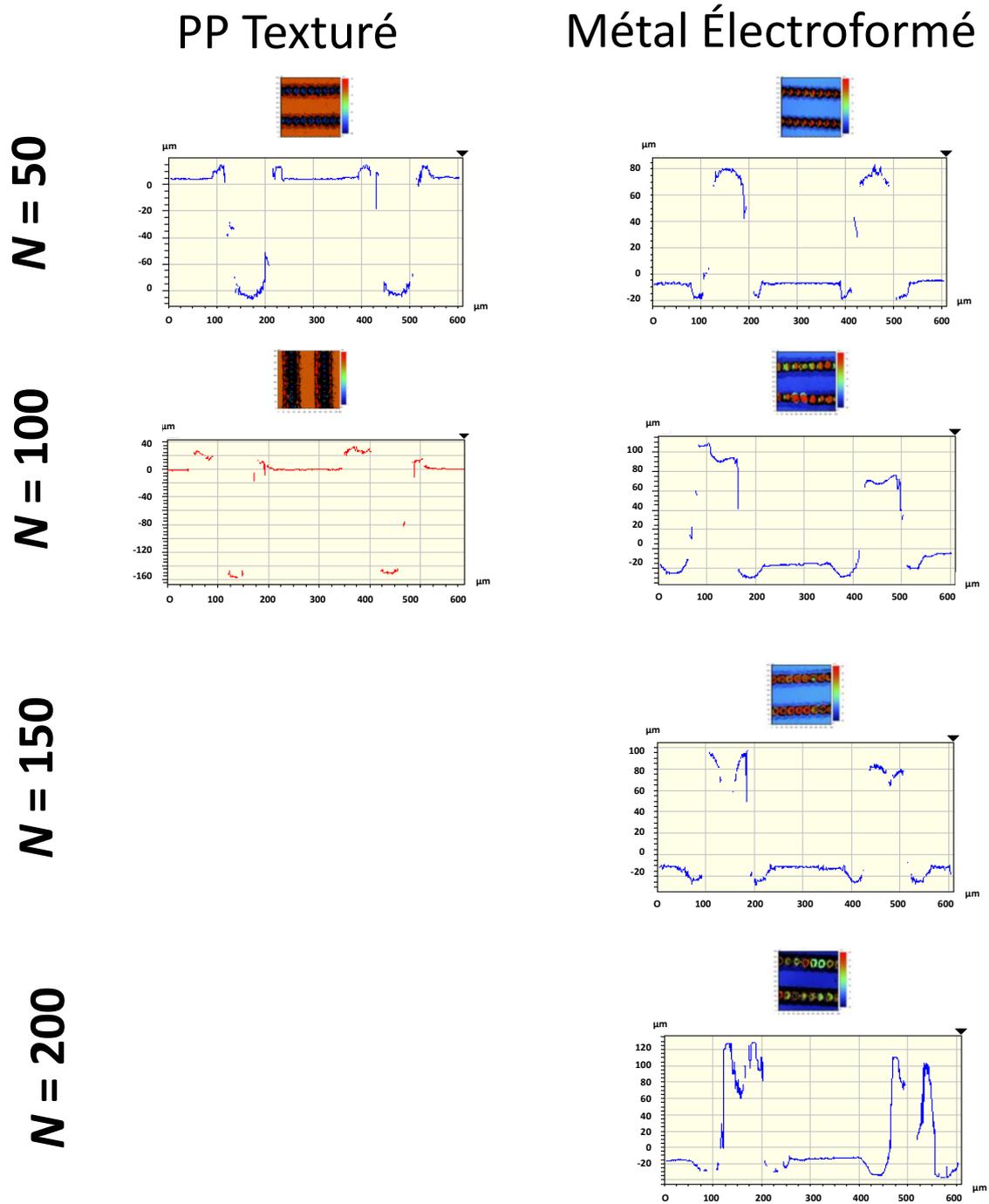


Figure 4-39 : Images 3D et profil 2D obtenus sur les surfaces texturées par laser femtoseconde et les répliques obtenues sur métal après décollement du dépôt.

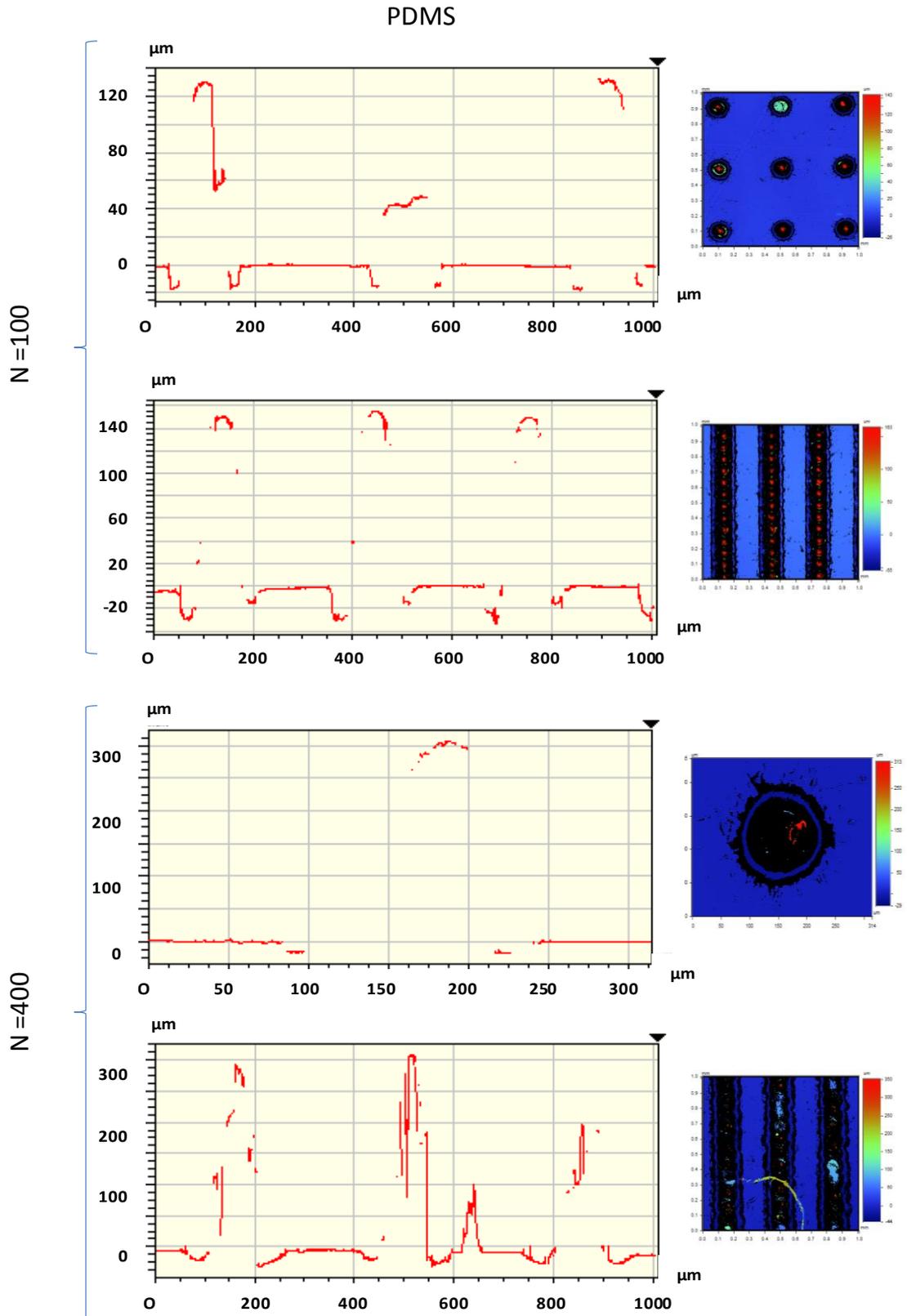


Figure 4-40 : Image 3D et profil 2D de surfaces PDMS obtenues par réplique des surfaces de PP texturées par laser femtoseconde pour $N = 100$ et $N = 400$.

Le facteur de forme peut être limité, d'une part par la procédure de moulage, nous avons montré que la technique utilisée pour le moulage du PDMS permettait d'obtenir des hauteurs de plots plus importantes et d'autre part par la technique de séparation des deux surfaces. En effet, si l'on regarde la Figure 4-41, nous constatons que certains plots ont été tronqués au niveau des sommets. La réplique présente des irrégularités.

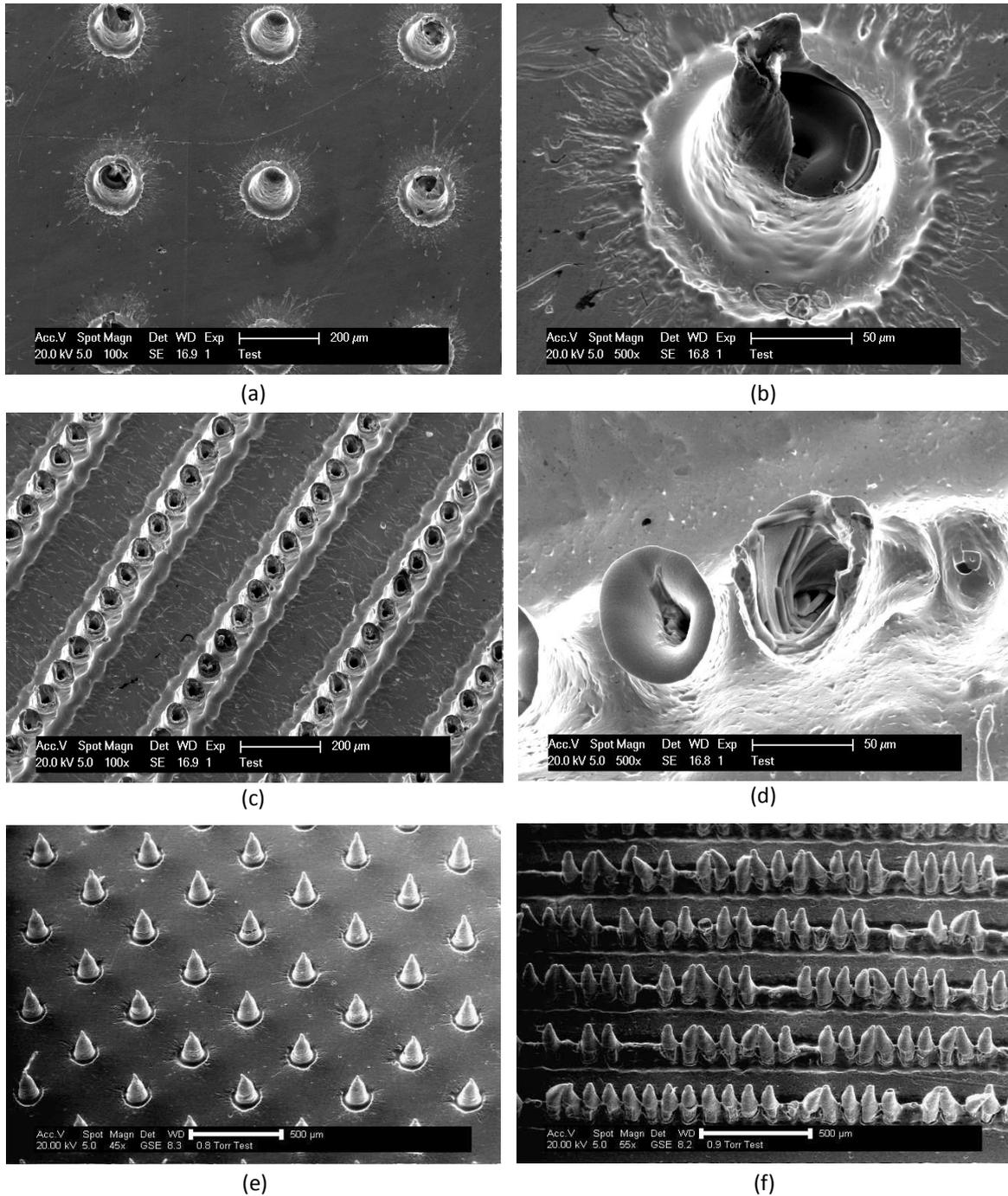


Figure 4-41 : Images MEB de surfaces métalliques et PDMS obtenues par réplique de surfaces PP texturées par laser femtoseconde. (a) et (b) réplique métal selon le schéma de texturation $\Delta_h = \Delta_v = 2\varnothing$ (c) et (d) réplique métallique selon le schéma de texturation $\Delta_h = 1/2\varnothing$ et $\Delta_v = 2\varnothing$ (e) réplique PDMS selon le schéma de texturation $\Delta_h = \Delta_v = 2\varnothing$ (f) réplique PDMS selon le schéma de texturation $\Delta_h = 1/2\varnothing$ et $\Delta_v = 2\varnothing$

4.3.3. Applications

Nous avons évoqué lors de l'introduction l'avantage particulier du laser femtoseconde pour modifier localement les surfaces. De plus, au travers des chapitres 3 et 4 nous avons montré que cette technique nous permet de contrôler à la fois la topographie et la chimie de surface. Nous pouvons ainsi choisir le traitement à appliquer en fonction de l'application envisagée. Nous présentons brièvement dans ce paragraphe les deux types d'applications industrielles envisagées au cours de cette thèse.

Métallisation de surface PP

La métallisation de surface polymérique de type PP est très recherchée et répandue dans le domaine industriel. Afin d'avoir une adhérence acceptable entre la couche métallique et le polymère, l'extrême surface de ce dernier doit être modifiée. Le laser femtoseconde a été étudié afin de répondre à cette problématique de modification de surface. De plus, le laser femtoseconde offre la possibilité de modifier une partie restreinte du matériau. Nous proposons ici d'illustrer la métallisation de surface par différents essais de création de logo. La Figure 4-42 présente le logo JetMetal, entreprise partenaire du projet, obtenu sur polypropylène par texturation laser, selon les conditions de texturation, $P = 550 \text{ mW}$, $N = 50$ et recouvrement des impacts de 50%. Le logo est alors recouvert d'une couche métallique par DCP et bain électrolytique.

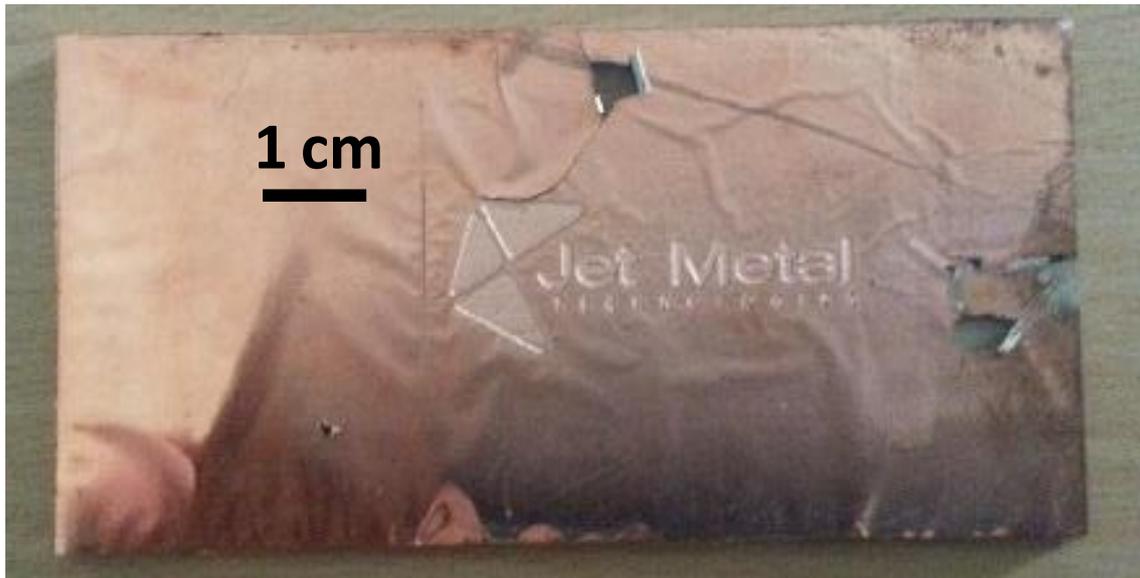


Figure 4-42 : Métallisation du logo Jet-Metal obtenu par texturation laser à $P = 550 \text{ mW}$, $N = 50$ et recouvrement de 50 % des impacts. Le revêtement métallique déposé par DCP et bain électrolytique est de $20 \mu\text{m}$.

Nous pouvons constater que le revêtement métallique n'adhère pas sur le PP non modifié. Ce qui est appréciable et va nous permettre d'enlever ce revêtement autour du logo. Les premiers résultats présentés Figure 4-43, ne sont pas acceptables. Le revêtement présente une adhérence limitée avec le polypropylène. Les parties représentant une grande surface de texturation montrent une adhérence prometteuse, toutefois les parties plus restreintes correspondant aux lettres n'adhèrent pas.



Figure 4-43 : Métallisation du logo Jet-Metal obtenue par texturation laser à $P = 550$ mW, $N = 50$ et recouvrement de 50 % des impacts. Le revêtement métallique déposé par DCP et bain électrolytique est de $20\ \mu\text{m}$. Il est retiré par décollement.



Figure 4-44 : Métallisation du logo Jet-Metal obtenue par texturation laser à $P = 950$ mW, $N = 200$ et recouvrement de 50 % des impacts. Le revêtement métallique déposé par DCP et bain électrolytique est de $20\ \mu\text{m}$. Il est retiré par décollement.

La même expérience a été réalisée dans des conditions de traitement laser différentes, $P = 950$ mW et $N = 200$. Nous observons alors une adhérence de la couche métallique à l'intérieur du logo JetMetal, même dans les petites lettres, Figure 4-44.

Il apparaît important de souligner que les conditions de traitement laser utilisées pour la réalisation de la Figure 4-43 et la Figure 4-44, ont été reproduites sur des échantillons témoins caractérisés par interférométrie optique, FTIR, XPS et mouillage. Les résultats sont présentés plus particulièrement dans le chapitre 3. Les conclusions apportées sur l'état de surface correspondent à une modification de l'état de surface au niveau topographique et chimique.

Les liaisons chimiques sur l'extrême surface ne sont pas les mêmes, et présentent des propriétés de mouillabilité plus importantes (liaisons polaires) pour l'échantillon présentant une bonne adhérence. Ces liaisons polaires créées sont de type C=O.

Texturation de surface par moulage

Nous avons montré précédemment les possibilités de réplcation de la surface texturée sur une surface métallique par moulage de cette dernière. Nous avons répliqué le logo du LTDS (Figure 4-45). Les conditions de traitement laser utilisées correspondent aux conditions présentant une mauvaise adhérence, à savoir $P = 550 \text{ mW}$, $N = 50$ et recouvrement de 50 % des impacts. Le revêtement métallique est déposé par DCP et bain électrolytique. L'épaissement est plus important que pour la métallisation, $100 \mu\text{m}$. On constate une réplcation de bonne qualité jusqu'au petites lettres, présumant des tests prometteurs.



Figure 4-45 : Électroformage du logo du LTDS obtenu par texturation laser à $P = 550 \text{ mW}$, $N = 50$ et recouvrement de 50 % des impacts. Le revêtement métallique est de $100 \mu\text{m}$ et est retiré par décollement.

4.4. Synthèse

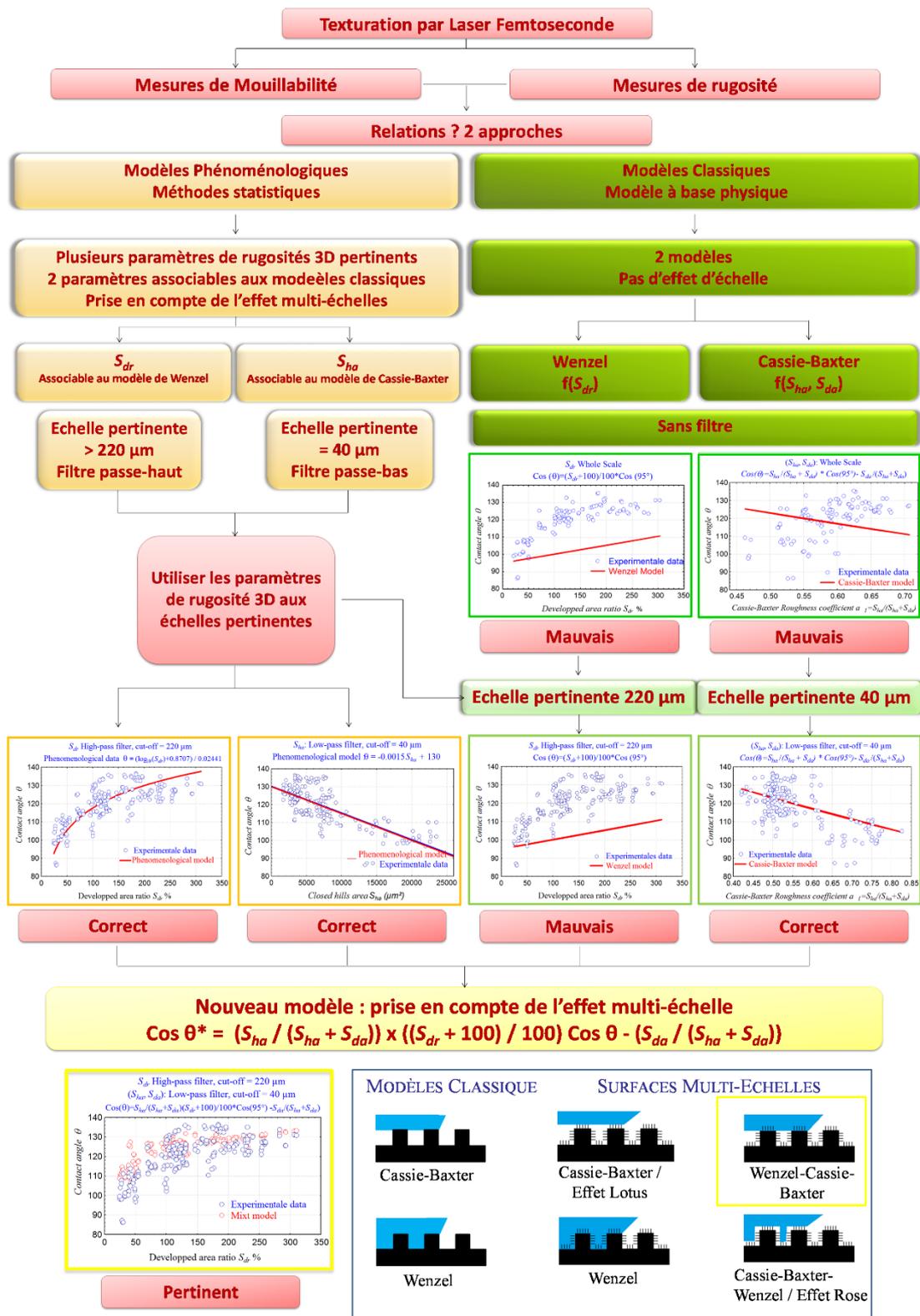
L'influence de la texturation de surface sur les propriétés de mouillage fait l'objet de nombreuses études récentes et les modélisations proposées se basent pour la plupart, sur les modèles respectifs de Wenzel et de Cassie-Baxter. Ces deux approches sont très différentes : Wenzel considère que la goutte épouse intimement la surface, alors que Cassie-Baxter considère un état composite sur lequel repose la goutte. Cet état se définit par un contact de la goutte sur un solide lisse composé de deux surfaces de chimie différentes dont l'une peut être de l'air piégé, ce qui permet de prendre en compte les effets de la topographie de surface dans une configuration souvent nommée « état fakir ».

La topographie engendrée par le laser femtoseconde est de type multi-échelles. Le déplacement du faisceau lié au diamètre d'impact aboutit à des différences au niveau de l'amplitude et de la fréquence des ondulations, de l'asymétrie du profil, de la densité de pics et de creux... pouvant être caractérisé par des paramètres de rugosité 3D, tels que le S_{dr} , S_{ha} et S_{da} . Ces observations permettent de justifier une recherche de relations entre les paramètres de rugosité et les propriétés de mouillabilité.

Le travail effectué consiste dans une première étape à définir une méthodologie qui nous permette de déterminer l'échelle pertinente des paramètres morphologiques de description de la surface. Cette étape nécessite d'une part un filtrage de l'enveloppe topographique de la surface pour différentes longueurs de coupure (cut off) et d'autre part un traitement statistique des paramètres morphologiques sur la base d'un processus de suréchantillonnage de type bootstrap. Une deuxième étape porte sur la recherche de corrélation entre ces paramètres morphologiques et l'angle de mouillage.

L'analyse de la pertinence mise en œuvre à partir du calcul du coefficient de corrélation, R^2 , montre une valeur importante ($R^2 = 0,85$) pour les paramètres S_{dr} (cut off = $220\mu\text{m}$ en filtre passe haut), S_{ha} , et S_{da} , (cut off = $40\mu\text{m}$ en filtre passe bas). Sur la base de la valeur de ces paramètres à ces échelles nous avons proposé différentes approches afin de définir la relation existant entre ces paramètres et l'angle de mouillage. Ces approches sont résumées Figure 4-46. L'approche phénoménologique permet de montrer une relation entre les propriétés de mouillabilité d'une surface et les paramètres de rugosité, S_{dr} et S_{ha} calculés pour des filtres gaussiens différents, à des échelles différentes. Les lois existantes sont respectivement exponentielles et linéaires. Elles trouvent toutes deux une explication physique allant dans le sens respectif du modèle de Wenzel et de Cassie-Baxter.

La seconde approche a donc été de vérifier la validité des paramètres utilisés vis-à-vis des modèles existants, d'une part sans filtrage et d'autre part avec leurs filtres et échelles respectifs. Les résultats obtenus ne sont pas satisfaisants, conduisant à l'hypothèse d'un modèle mixte.



Nouveau modèle : prise en compte de l'effet multi-échelle

$$\cos \theta^* = (S_{ha} / (S_{ha} + S_{da})) \times ((S_{dr} + 100) / 100) \cos \theta - (S_{da} / (S_{ha} + S_{da}))$$

Pertinent

MODÈLES CLASSIQUE		SURFACES MULTI-ÉCHELLES	
	Cassie-Baxter		Cassie-Baxter / Effet Lotus
	Wenzel		Wenzel
			Wenzel-Cassie-Baxter
			Cassie-Baxter-Wenzel / Effet Rose

Figure 4-46 : Graphique représentant la démarche suivie dans cette étude pour rechercher une relation entre les paramètres de rugosité décrivant la topographie multi-échelle et les propriétés de mouillabilité.

Enfin en considérant d'une part que la goutte repose uniquement sur les aspérités (Cassie-Baxter) et d'autre part que le contact de la goutte est intime (Wenzel) sur le sommet des aspérités, nous proposons la relation suivante afin de relier l'angle de contact de l'eau sur le polypropylène texturé, θ , avec ces paramètres morphologiques de la surface : $\cos \theta = \alpha_1 * (\alpha_3 \cos \theta_0) - \alpha_2$ avec $\alpha_1 = S_{ha} / (S_{ha} + S_{da})$; $\alpha_2 = S_{da} / (S_{ha} + S_{da})$; $\alpha_3 = (S_{dr} + 100) / 100$ et $\theta_0 =$ angle de mouillage sur une surface plane et chimiquement homogène. Ce modèle présente une bonne adéquation avec les données expérimentales. De plus il est à noter que les coefficients du modèle correspondent uniquement à des paramètres de rugosité définissant le profil des surfaces, hormis le fait que chaque paramètre est pris à des échelles différentes. Cela confère au modèle une fiabilité et une robustesse appréciables.

L'anisotropie de surface est prise en compte dans l'erreur du modèle, qui prédit une valeur moyenne des angles mesurés expérimentalement dans les deux directions de la texturation. Les coefficients du modèle correspondent uniquement à des paramètres de rugosité définissant le profil des surfaces aux échelles pertinentes, cela confère au modèle une fiabilité et une robustesse appréciable.

L'anisotropie de surface engendrée par le traitement laser a été étudiée par la suite en observant l'empreinte des gouttes après évaporation sur des surfaces métalliques obtenues par réplique des surfaces PP texturées par laser. Comparée à une surface isotrope, la goutte posée sur une surface anisotrope est allongée dans le sens des rainures. La chimie de surface intervient également sur l'étalement de la goutte. Pour une surface identique (même topographie) mais dont la chimie de surface est modifiée par nettoyage de la surface, l'étalement de la goutte est plus important.

Le suivi des gouttes lors de leur évaporation a permis également d'observer l'état d'équilibre de la goutte, Cassie-Baxter (C-B), Wenzel (W) et la transition de CB vers W. Nous avons alors suivi l'évolution de l'angle de contact et de la ligne de contact lors de l'évaporation. La ligne de contact de la goutte « fakir » recule en gardant une forme de goutte et un angle de contact très grand. Au contraire, la ligne de contact de la goutte « empalée » reste piégée et l'angle de contact diminue plus fortement. La transition entre un état « fakir » et un état d'empalement est facilement identifiable en analysant l'évolution de la hauteur de la goutte pendant l'évaporation.

Dans notre étude nous avons pu mettre en évidence un état mixte sur PDMS. La ligne de contact diminue au départ, puis se stabilise, caractéristique d'un état empalé. Visuellement, on observe un état fakir du début à la fin. Il semble apparaître un état empalé sur le sommet des aspérités tel que nous l'avons présenté dans la première partie.

La transition de l'état CB vers W, est observée sur une surface métallique, présentant une chimie et une topographie différente de la surface PDMS. L'influence de la chimie de surface est particulièrement étudiée en utilisant la même surface métallique avant et après nettoyage. Après nettoyage, l'état de W est observé dès le dépôt de la goutte.

La transition entre les différents états présente différents mécanismes possibles. Dans notre cas l'empalement se produit selon deux mécanismes différents en fonction du matériau étudié. À savoir, la surpression pour un échantillon de PDMS, et la nucléation par la courbure pour un échantillon métallique d'argent.

Ces résultats confirment la modification de la fonctionnalité de surface par laser femtoseconde. Les propriétés de mouillabilité sont étroitement liées aux propriétés d'adhérence entre le polypropylène et une couche métallique.

L'adhérence ou la non-adhérence d'une surface vis-à-vis d'une autre a été étudiée afin d'évaluer la pertinence d'un traitement femtoseconde pour des applications de métallisation et d'électroformage.

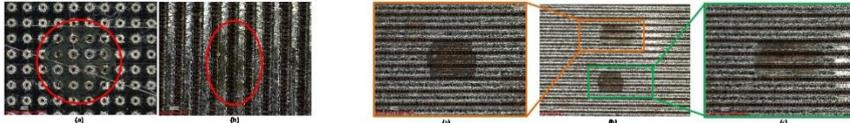
L'adhérence entre une couche métallique et le PP texturé, à des fins de métallisation, étudiée par pull-test, présente de meilleurs résultats lorsque le PP est totalement texturé. De plus, la modification de la chimie de surface par l'intermédiaire de paramètres laser différents permet d'obtenir différents niveaux d'adhérence.

Enfin, il est possible d'obtenir par électroformage et moulage, des surfaces texturées, réciproquement métalliques et siliconées. Les facteurs de formes sont plus de l'ordre de 1 pour les métalliques et de 3 pour les siliconés.

Ces différents résultats sont présentés Figure 4-47.

Surfaces texturées par répliquations des surfaces texturées par Laser Femtoseconde

Déformation de la goutte
 ⇒ Influence de la Topographie
 ⇒ Influence de la chimie de surface



Positionnement de la goutte
 ⇒ Effet de la topographie de surface
 ⇒ Effet de la chimie de surface



Etat « Fakir »
 Cassie-Baxter / Wenzel

Transition
 Cassie-Baxter → Wenzel

Empalé
 Wenzel

Adhérence et anti-adhérence

Galvanoplastie:
 ⇒ Tests d'adhérence : Pull Test
 ⇒ Tests Localisés avec différentes conditions de traitement (chimie de surface différentes)

Electroformage:
 ⇒ Faisabilité de réplication
 ⇒ Limites de réplication
 ⇒ Tests Localisés

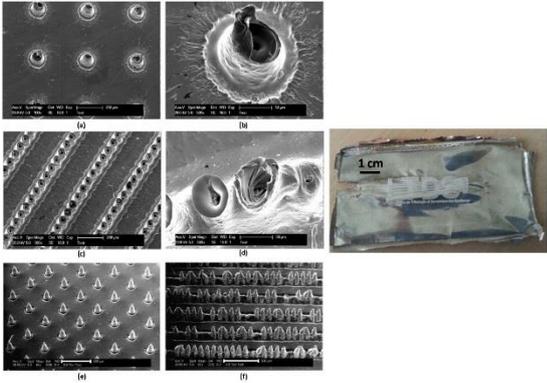
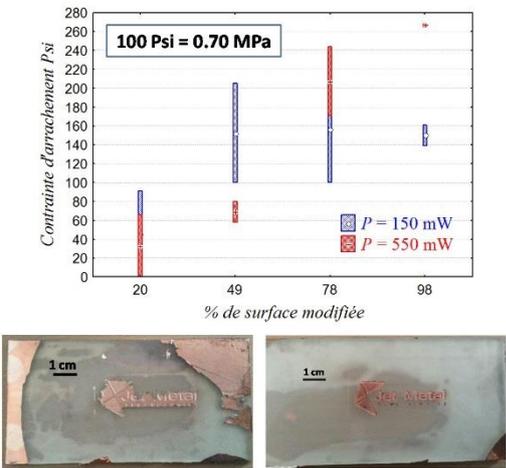


Figure 4-47 : Graphique présentant les principales conclusions apportées dans le chapitre 4.

Conclusion

Générale

Ce travail concerne l'étude du traitement au moyen d'un laser femtoseconde pour la fonctionnalisation de surface du polypropylène (PP) en vue de sa métallisation. L'objectif est de déterminer les conditions de texture optimales pour modifier les propriétés de surface du PP afin d'augmenter d'une part, son adhérence avec une couche métallique et d'autre part la réduire sans toutefois trop altérer sa mouillabilité. Les applications visées sont respectivement la galvanoplastie (bonne adhérence) et l'électroformage (mouillage suffisant pour permettre la croissance de couches métalliques électrolytiques, adhérence réduite pour la décohésion de la membrane autoformée).

Deux axes de recherche ont été développés pour répondre à cette problématique, en lien avec un industriel partenaire.

- Le premier axe consiste à formaliser les relations entre les paramètres du procédé laser et la modification de surface induite (topographique et chimique).
- Le second axe est basé sur l'étude des fonctions générées par ces modifications topographiques et chimiques et plus particulièrement les propriétés de mouillabilité et d'adhérence des dépôts métalliques.

Pour se faire deux modes de traitements ont été mis en œuvre. Le premier « sans recouvrement » consiste en une irradiation localisée en un point de la surface du PP. Ce point peut être exposé à différents nombres d'impulsions successives (N) avant d'irradier un autre point de la surface suffisamment éloigné pour qu'aucune interaction ne soit envisagée entre les deux. Le deuxième « avec recouvrement » prend en considération un déplacement suffisamment faible pour que les effets du traitement laser interagissent entre les deux de manière à créer un traitement de surface plus ou moins continu.

L'étude des morphologies du PP (traces, cavités), générées par l'interaction laser-polypropylène dans une configuration sans recouvrement des impacts a été étudiée suivant deux protocoles de mesures différents :

- Le premier protocole consiste à mesurer impact par impact les grandeurs morphologiques (diamètre d'impact, profondeur d'ablation) à partir des profils 2D et de calculer à partir de ces données le volume d'ablation.
- Le second permet d'obtenir de manière automatique les données morphologiques des 24 impacts réalisés dans les mêmes conditions, par l'intermédiaire de deux programmes utilisant le logiciel Mountain®.

Nous montrons que ces deux protocoles permettent d'apprécier l'évolution de la profondeur d'ablation, H de manière semblable en revanche des différences marquées sont établies pour le volume ablaté. Ces différences sont inhérentes à la plupart des instruments de mesures topographiques ainsi qu'aux algorithmes de reconstruction de données en fonction des pentes mesurées. Sur la base du second protocole on observe une stagnation du volume ablaté en fonction de la densité de puissance cumulée, ${}^N P_D$, pour des facteurs de forme de la cavité supérieure à 1 que l'on attribue à une perte d'efficacité du laser, ou à une évolution dans la forme de l'impact confirmée par tomographie. Toutefois la détermination exacte de ces volumes au regard de la précision de techniques complémentaires comme la tomographie X ne nous permettent pas de les déterminer avec une incertitude satisfaisante.

L'utilisation de méthodes d'analyse de données de type ACP (Analyse en composantes Principales, Régression linéaire...), de suréchantillonnage (Bootstrap) et de leurs traitements statistiques, a permis de dégager des corrélations entre les paramètres opératoires du traitement laser (densité de puissance P_D , nombres de d'impulsions en un point de la surface du matériau, N) et les paramètres morphologiques (profondeur d'ablation, H , diamètre du trou, \varnothing , et volume, ablatés, V). Nous avons montré que ces différentes grandeurs sont liées de la manière suivante :

$$\begin{cases} H = (a_1 * \log (P / P_0)) * (N - N_0) & \text{(régime 1)} \\ H = a_1 / 2 * \log (P / P_0) * (N + N_t) & \text{(régime 2)} \end{cases}$$

Avec

H = profondeur d'ablation (μm)

P = densité de puissance utilisée (TW/cm^2)

N = nombre d'impulsions appliquées

N_t = nombre d'impulsions à la transition entre les deux régimes $N_t = 10$

N_0 = nombre d'impulsion nécessaire à l'ablation de matière, prenant en compte le phénomène d'incubation et d'accumulation, $N_0 = 1$.

P_0 = densité de puissance minimale nécessaire à l'ablation (calculé statistiquement)

a_1 = taux d'ablation (coefficients directeur calculé statistiquement)

$$\begin{cases} V = L_1 * {}^N P_D + L_2. & \text{(régime 1)} \\ V_C = L_1 * N_C * P_D + L_2. & \text{(régime 2)} \end{cases}$$

Avec

V = volume d'ablation (μm^3)

P_D = densité de puissance utilisée (TW/cm^2)

$^N P_D$ = densité de puissance cumulée ($N * P_D$)

N_C = nombre d'impulsions critique correspondant à la transition entre les deux régimes $N_C = 25$

L_1 = la capacité du laser à ablater un volume fixé V du matériau considéré (calculé statistiquement)

L_2 = le terme d'incubation que l'on peut écrire sous la forme $L_2 = -L_1 * ^N P_D$ qui représente alors le volume associé à la puissance minimale qu'il faut fournir au laser pour ablater le matériau (calculé statistiquement)

Par la suite, l'étude de l'interaction laser-polypropylène a été étendue à la réalisation de surface texturée. La variation des paramètres laser a permis de mettre en évidence leurs influences sur l'amplitude et la fréquence des motifs générés. Ces surfaces de types multi-échelles ont été caractérisées également par les paramètres de rugosité 3D. Leur analyse statistique montre qu'il est nécessaire de prendre en compte les paramètres S_{dr} , S_{ha} , S_{da} , la période, le nombre de motifs et la densité de plis pour décrire de manière significative les surfaces.

Les liens entre la chimie de surface, d'une part, la microstructure de surface, d'autre part et les paramètres laser sont étudiés. Il est possible de décontaminer de la surface par texturation laser à faible densité de puissance, ou au contraire de favoriser la présence de fonction type carbonyle à la surface du PP, dans une gamme de densité de puissance supérieure. Ces fonctions carbonyles permettent une augmentation de l'adhérence entre le polymère et une couche métallique par la création de liaisons de coordination. La cristallographie du PP peut également être partiellement ou totalement modifiée par texturation laser. Cette dernière permet d'éliminer la phase β initialement présente à la surface du PP.

Le second axe de recherche est basé sur l'étude des relations entre les états topographiques et chimiques générés par l'irradiation laser d'une part et les propriétés de mouillabilité et d'adhérence d'autre part.

Dans un premier temps, l'influence de la topographie sur l'angle de mouillage a été analysée en négligeant les modifications chimiques pouvant être créées par irradiation laser.

Après avoir présenté la décomposition multi-échelle de nos surfaces et calculés les paramètres de rugosités pour toutes ces décompositions, nous avons sélectionnés les paramètres S_{dr} , le S_{ha} et le S_{da} les plus corrélés à l'angle de mouillage. L'influence de ces paramètres intervient à des échelles différentes montrant une similarité de comportement avec le modèle de Wenzel pour la faible rugosité ainsi qu'avec le modèle de Cassie-Baxter pour une rugosité plus importante. À partir de ces résultats un modèle mixte qui décrit le contact entre la goutte et la surface est proposé. Ce modèle relie l'angle de mouillage observée à trois paramètres de rugosité selon l'équation :

$$\cos \theta = \phi_1 * (r \cos \theta_0) - \phi_2$$

avec

$$\phi_1 = S_{ha} / (S_{ha} + S_{da}) \text{ (paramètre de Cassie-Baxter)}$$

$$\phi_2 = S_{da} / (S_{ha} + S_{da}) \text{ (paramètre de Cassie-Baxter)}$$

$$r = (S_{dr} + 100) / 100 \text{ (paramètre de Wenzel)}$$

θ_0 = angle de mouillage observé

θ_0 = angle de mouillage sur une surface plane chimiquement homogène

S_{ha} = aire des pics

S_{da} = aire des creux

Ce modèle mixte est également observé lors du suivi des gouttes par évaporation. Après avoir moulé des surfaces de PDMS et des membranes métalliques à partir du PP texturé par laser femtoseconde, les études d'évaporations ont montré l'existence d'un état mixte de Wenzel et de Cassie-Baxter. Nous avons également observé une transition possible entre les deux états, bien que cela soit jugé difficile voire impossible dans un système multi-échelle par différents auteurs.

Le même angle de mouillage macroscopique est observé pour deux types de contact goutte-surface en fonction des conditions de nettoyage de la surface de la membrane métallique. Cette modification chimique de la surface conduit à l'établissement d'une aire de contact plus ou moins prononcée entre la goutte d'eau et le métal, tendant à modifier la configuration d'un état mixte à un état de Wenzel plus marqué où l'anisotropie de la surface joue un rôle important.

Des tests d'adhérence par pull-test ont montré qu'une surface totalement texturée permet d'améliorer l'ancrage mécanique des dépôts tandis que la génération de fonctions carbonyles augmente l'adhésion chimique. Le contrôle de la topographie et de la chimie de surface par les paramètres laser présente alors un potentiel dans l'amélioration de l'adhérence polymère-métal.

Le contrôle de l'adhérence des revêtements permet également la création de membranes métalliques 3D élaborés par électroformage et résultant de la réplique de surfaces texturées au moyen d'un laser femtoseconde. Un facteur de forme limite égale à 1 est atteint pour les cavités métalliques et de 3 pour les cavités répliquées sur PDMS.

Ces différents résultats démontrent le potentiel applicatif et industriel de ces procédés que nous avons illustré par la réalisation de logo par galvanoplastie et électroformage.

Bibliographie

- [ASH1999] ASHKENASI D., LORENZ M., STOIAN R., ROSENFELD A., *Surface damage threshold and structuring of dielectrics single femtosecond laser pulses: the role of incubation*, Applied Surface Science (1999) 101–106.
- [ASH] ASHBY M., JONES D., *Matériaux, Propriétés, applications et conception*, 3ème édition, Sciences Sup, Dunod
- [ASH] ASHBY M., JONES D., *Matériaux, Microstructures, mise en œuvre et conception*, 3ème édition, Sciences Sup, Dunod.
- [AUD] AUDOUARD E., *Lasers à impulsions ultra-brèves : Applications*, Techniques de l'Ingénieur.
- [BAL2006] BALDACCHINI T., CAREY J.E., ZHOU M., MAZUR E., *Superhydrophobic Surfaces Prepared by Microstructuring of Silicon Using a Femtosecond Laser*, Langmuir, 22 (11), (2006), 4917-4919.
- [BAR1953] BARTHELL F. E., SHEPARD J.W., *Surface roughness as related to hysteresis of contact angles: The system parafen-water-air*, J. Phys. Chem., 57 (1953) 211-215.
- [BAR1989] BARTHE R., *La statistique descriptive en 10 leçons : Méthodes progressive « ABCD »*, Edition Economica, (1989).
- [BAR1997] BARTHLOTT W., NEINHUIS C., *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*, Planta (1997) 202: 1-8.
- [BAR2006] BARTOLO D., BOUAMRIRENE F., VERNEUIL E., BUGUIN A., SILBERZAN P., MOULINET S., *Bouncing or sticky droplets : Impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces*, Europhys. Lett., (2006) 74, 299-305.
- [BAR2009] BARBEROGLU M., ZORBA V., STRATAKIS E., SPANAKIS E., TZANETAKIS P., ANASTASIADIS S.H., FOTAKIS C., *Bio-inspired water repellent surfaces produced by ultrafast laser structuring of silicon*, Applied Surface Science 255 (2009) 5425–5429.
- [BAU1999] BAUDACH S., BONSE J., KAUTEK W., *Ablation experiments on polyimide with femtosecond laser pulses*, Appl. Phys. A 69, (1999), S395-S398.
- [BAU2000] BAUDACH S., BONSE J., KRUGER J., KAUTEK W., *Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate*, Applied Surface Science 154-155, (2000), 555-560

- [BEL1994] BELGACEM M.N., BATAILLE P., SAPIEHA S., *Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites*, Journal of Applied Polymer Science, 53, 4, (1994), 379–385.
- [BEN2002] BENAYOUN S., LIGOT J., VILLAIN P., GOUDEAU P., RENAULT P.O., HANTZPERGUE J.J., *Comportement au rayage et étude structurale de revêtements minces de tungstène déposés par PVD sur polyimide*. Actes des Journées Francophones de Tribologie, « Tribologie des Matériaux Organiques », Obernai, 2-4/5/01, ed. SIRPE, Paris (2002).
- [BEN2004] BENAYOUN S., HANTZPERGUE J.J., *Les tests d'adhérence appliqués aux revêtements minces : une synthèse bibliographique*, Matériaux & Techniques - n° 10-11-12 (2004).
- [BER] BERANGER G., MAZILLE H., *Revêtements et Traitements de surface. Approche technologique*, Technique de l'Ingénieur.
- [BHU2007] BHUSHAN B., JUNG Y.C., *Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity*, Ultramicroscopy 107 (2007) 1033–1041.
- [BIC2000] BICO J., *Mécanismes d'imprégnation : Surfaces texturées, Bigouttes, Poreux*, Manuscrit de thèse, Paris VI, (2000).
- [BIC2002] BICO J., THIELE U., QUERE D., *Wetting of textured surfaces*, Colloids and surfaces A, 206 (2002) 41-46.
- [BIG2011] BIGERELLE M., MATHIA T., IOST A., CORREVIT T., ANSELME K., *An expert system to characterize the surface morphological properties according to their functionalities*, Journal of Physics: Conference Series 311 (2011) 012010.
- [BIR 1965] BIRNBAUM M., *Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers*, Journal of Applied Physics, 36, 3688, (1965).
- [BIT] BITSCH, B., *Amélioration des thermoplastiques : Rôle du compounder*, Techniques de l'Ingénieur.
- [BIZ2011] BIZI-BANDOKI P., BENAYOUN S., VALETTE S., BEAUGIRAUD B., AUDOUARD E., *Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment*. Applied Surface Science, 257 (12), (2011) 5213–5218.
- [BIZ2012] BIZI-BANDOKI P., VALETTE S., AUDOUARD E., BENAYOUN S., *Effect of stationary femtosecond laser irradiation on substructures formation on a mold stainless steel surface*, Applied Surface Science 270 (2013) 197– 204.
- [BIZ2012] BIZI-BANDOKI P., *Structuration multi-échelle d'alliages métalliques au moyen d'un laser Femtoseconde*. Manuscrit de thèse, Ecole Centrale de Lyon, (2012).
- [BON2002] BONSE J., BAUDACH S., KRÜGER J., KAUTEK W., LENZNER M., *Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology*, Appl. Phys. A 74, (2002), 19–25.
- [BOO] CARL DE BOOR, *A Practical Guide to Splines*, (1978).
- [BOU2007] BOUTEAU M., *Propriétés de mouillages de surfaces chimiquement hétérogènes*, Manuscrit de thèse, Université de Cergy-Pontoise, (2007).
- [BRE1950] BRENNER A., CHASE C., RIDDELL G.E., *Niquel plating by chemical reduction*, United states Patent 2, (1950) 532-283.

- [BRE1995] BREWIS D.M., 1995, MATHIESON I., WOLFENSBERGER M., *Treatment of low energy surfaces for adhesive bonding*, Journal of Adhesion and Adhesives, 15, 87-90. (1995) 176-189.
- [CAL2000] CALLAN J.P., *Ultrafast dynamics and phase changes in solids excited by femtosecond laser pulses*, Thèse de Doctorat, Harvard University (2000).
- [CAL2005] CALLIES M., CHEN Y., MARTY F., PEPIN A., QUERE D., *Microfabricated textured surfaces for super-hydrophobicity investigations*, Microelectronic Engineering 78-79, (2005), 100-105.
- [CAL2007] CALLIES REYSSAT M., *Splendeur et misère de l'effet Lotus*, Manuscrit de thèse, Paris VI, (2007).
- [CAS1944] CASSIE A-B-D., BAXTER S., *Wettability of porous surfaces*, Trans Faraday Soc, (1944) 40-546.
- [CAS1948] CASSIE A., *Contact angles. Discuss. Faraday Soc*, 3, (1948).
- [CHA] CHATAIN M, *Matières thermoplastiques : Introduction*, Techniques de l'Ingénieur.
- [CHE2006] CHENG Y. T., RODAK D. E., WONG C. A., HAYDEN C. A., *Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves*, Nanotechnology 17 (2006) 1359-1362.
- [CHE2008] CHEN T., DARLING R.B., *Laser micromachining of the materials using in microfluidics by high precision pulsed near and mid-ultraviolet Nd:YAG lasers*, Journal of Materials Processing Technology 198, (2008) 248-253.
- [CLO] CLOUET S., FORTIER F., *Les rubans adhésifs*, Techniques de l'Ingénieur.
- [COG] COGNARD P., *Collage des matériaux-Matériaux. Classification des colles*, techniques de l'ingénieur.
- [COL2005] COLOMBIER J.P., COMBIS P., BONNEAU F., LE HARZIC R., AUDOUARD E., *Hydrodynamic simulations of metal ablation by femtosecond laser irradiation*, Phys Rev B 71, (2005) 165406.
- [COL2005] COLOSIMO M. C., PACELLA M., *On the Use of Principal Component Analysis to Identify Systematic Patterns in Roundness Profiles*, Wiley Interscience, 23, (2007), 707-725.
- [COM1996] COMYN J., MASCIA L., XIAO G., *Plasma-treatment of polyetheretherketone (PEEK) for adhesive bonding*, International Journal of Adhesion and Adhesives, 16, (1996), 97-104.
- [COS2002] COSTACHE F., HENYK M., REIF J., *Modification of dielectric surfaces with ultra-short laser pulses*, Applied surface Science 186 (2002) 352-357.
- [COS2003] COSTACHE F., HENYK M., REIF J., *Surface patterning on insulators upon Femtosecond laser ablation*, Applied Surface Science 208-209, (2003), 486-491.
- [COT2007] OATES T.W.H. & AL. *Plasmonics* (2007) 2 :47-50.
- [CRA2007] CRAWFORD T.H.R., HAUGEN H.K., *Applied Surface Science*, 253, 4970, 2007.
- [CRO] CROS S., *Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage*, Techniques de l'Ingénieurs.
- [CRO2004] CROUCH C.H., CAREY J.E., SHEN M., MAZUR E., GENIN F.Y., *Infrared absorption by sulfur-doped silicon, formed by femtosecond laser irradiation*, Appl. Phys. A 79, (2004) 1635-1641.

- [DAC] DA COSTA M., *La métallisation des polymères*, Technologies internationales, 80, (2002), 25-28.
- [DAL] DALBIN S., POMMIER N., *Métallisation des plastiques – Préparation par voie chimique*, Techniques de l'Ingénieurs.
- [DAL2010] DALILI A., TAN B., VENKATAKRISHNAN K., *Silicon wafer surface patterning using femtosecond laser irradiation below ablation threshold*, Optics and Lasers in Engineering 48, (2010), 346-353.
- [DAR] DARQUE-CERETTI E., FELDER E., HAUDIN J-M., *Etude et analyse des surfaces de polymères*, techniques de l'Ingénieur.
- [DAR] DARQUE-CERETTI E., MONASSE B., *Mise en peinture des plastiques*, Techniques de l'Ingénieur.
- [DAR2003] DARQUE-CERETTI E., FELDER E., *Adhésion et Adhérence*, CNRS Edition, Paris, (2003).
- [DAU 1996] DAUSCHER A., FEREGOTTO V., CORDIER P., THOMY A., *Laser induced periodic surfaces on iron*, Applied Surface Science, 96-98, (1996), 410-414.
- [DAV2002] DAVID C., HÄBERLING P., SCHNIEPER M., SÖCHTIG J., ZSCHOKKE C., *Nano-structured antireflective surfaces replicated by hot embossing*, Microelectronic Engineering, 61-62 (2002) 435-440.
- [DEL] DE LAGARDE J., *Initiation à l'analyse des données*, Dunod, 3^{ème} édition.
- [DEL2000] DELANOIS F., PETITJEAN J.P., LIENARD P., JACOB-DULIERE M., *Surface and coatings Technology* 124 (2000) 201-209.
- [DES2009] DESAUTELS L., KUZYK M.G., BREWER C., *Femtosecond bulk transparent material processing and recovery*, Optics Express, 17, (2009), 21.
- [DET1964] DETTRE R.H., JOHNSON R.E., *Contact Angle, in Wettability and Adhesion*, Adv. Chem. Ser. 43, (1964).
- [DIM2012] DI MAIO Y., COLOMBIER JP, CAZOTTES P, AUDOUARD E., *Ultrafast laser ablation characteristics of PZT ceramic: analysis methods and comparison with metals*, Optics and Lasers in Engineering, 50, (2012), 1582-1591.
- [DOR2001] DORVAL F., DENOYELLE A., JOUD J-C, *Influence d'un primaire d'adhésion à fonction amine sur le vieillissement en milieu humide d'un assemblage colle epoxy/acier inoxydable*, (2001) 196-199.
- [DRI1982] VAN DRIEL H.M., SIPE J.E., YOUNG J.F., *Laser-Induced Periodic Surface Structures on Solids: A universal phenomenon*, Physical Review Letters, 49, 26, (1982).
- [DUV] DUVAL C., *Polypropylène (PP)*, Techniques de l'Ingénieur.
- [EFR] EFRON B., TIBSHIRANI R-J., *An introduction to the Bootstrap*, Eds. Chapman & Hall, (1994).
- [EHR2009] EHRET G., BUHR E., GÄBLER S., BITZER H-M., *Broadband optical antireflection of plastic optics by molded stochastic sub-wavelength structures*, Plasma Processes and Polymers, (2009).
- [ESC1998] ESCOFIER B., PAGES J., *Analyses factorielles simples et multiples : Objectifs, méthodes et interprétation*, 3^{ème} édition, Dunod, (1998).
- [FEN2005] FENG Q., PICARD Y.N., LIU H., YALISOVE S.M., MOUROU G., POLLOCK T.M., *Femtosecond laser micromachining of a single-crystal superalloy*, Scripta Materialia 53 (2005) 511-516.

- [FEN2006] FENG Q., PICARD Y.N., MCDONALD J.P., VAN ROMPAY P.A., YALISOVE S.M., POLLOCK T.M., *Femtosecond laser machining of single-crystal superalloys through thermal barrier coatings*, Materials Science and Engineering A 430 (2006) 203–207.
- [FOL1994] FOLKES J.A., Surf. Coat. Techn., 63 (1994), 65-71.
- [FOR 2010] FORSTER M., KAUTEK W., FAURE N., AUDOUARD E., STOIAN R., *Periodic nanoscale structures on polyimide surfaces generated by temporally tailored femtosecond laser pulses*, PCCP, (2010).
- [FOU1995] FOURCHE G., *An overview of the basics aspects of polymer adhesion. Part II : Application to surface treatments*, Polymer engineering and science, 35 (1995) 12.
- [FUR1999] FURUSAWA K., TAKAHASHI K., KUMAGAI H., MIDORIKAWA K., OBAR M., *Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser*, Applied Physics. A, 69, (1999) S359–S366
- [GAN2008] GANEEV R.A., JIA T.Q., *Nanostructuring of Semiconductor Surfaces under The Action of Femtosecond Pulses*, Optics and Spectroscopy, 105, 1, (2008) 141-146.
- [GAO2011] GAO N., YAN Y. Y., CHEN X. Y., MEE D. J., *Superhydrophobic surfaces with hierarchical structure*, Materials Letters, 65, (2011) 2902-2905.
- [GEN2002] DE GENNES P-G., BROCHARD-WYART F., QUERE D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, Paris, (2002).
- [GEO] GEORGIN J-P., *Analyse interactive des données (ACP, AFC) avec Excel 2000 : théorie et Pratique*, 2^{ème} édition, Pratique de la statistique.
- [GEO1997] GEORGI F., *De la mise en forme a l'adhésion. Application à la mise en peinture de pièces injectées en polypropylène-EPR*, Manuscrit de thèse, Université de Mulhouse (1997).
- [GIL2010] GILJEAN S., PONCHE A., BIGERELLE M., ANSELME K., *Statistical approach of chemistry and topography effect on human osteoblast adhesion*, WILEY PERIODICALS, INC.(2010) 1111-1123.
- [GIL2011] GILJEAN S., BIGERELLE M., ANSELME K., Haidara H., *New insights on contact angle/roughness dependence on high surface energy Materials*, Applied Surface Science 257 (2011) 9631– 9638.
- [GUI 2007] GUILLERMIN M., GARRELIE F., SANNER N., SODER H., *Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation*, Applied Surface Science, 253, (2007) 8075-8079.
- [GUO1982] GUOSHENG Z., FAUCHET P.M., SIEGMAN A.E., *Growth of spontaneous Periodic surface structures on solids during laser illumination*, Physical Review B, vol. 26, N° 10, 1982.
- [GUO2004] GUO C., FENG L., ZHAI J., WANG G., SONG Y., JIANG L., ZHU D., *Large-area fabrication of a nanostructure-induced hydrophobic surface from a hydrophilic polymer*, ChemPhysChem, 5(5), (2004), 750–753.
- [GUO2011] GUO Z., LIU W, SU B.L, *Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional*, Journal of Colloid and Interface Science, 353 (2011) 335–355.
- [GRO2008] GROENENDIJK M., *Fabrication of super hydrophobic surfaces by fs laser pulses*, Laser Technik Journal, 5(3), (2008) 44–47.
- [HAL] HALL P., *The bootstrap and Edgeworth Expansion*, Springer series in Statistics.

- [HAL2008] HALBWAX M., SARNET T., DELAPORTE PH., SENTIS M., ETIENNE H., TORREGROSA F., VERVISCH V., PERICHAUD I., MARTINUZZI S., *Micro and nano-structuration of silicon by femtosecond laser: Application to silicon photovoltaic cells fabrication*, Thin Solid Films 516 (2008) 6791–6795.
- [HEG2003] HEGEMANN D., BRUNNER H., OEHR C., *Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 208, (2003), 281-286.
- [HER] HERRERA R.R., SALLES-LE GAC D., *Initiation à l'analyse factorielle des données*, Fondements Mathématiques et Interprétations, Edition Ellipses.
- [HOL2002] HOLDER O., *Nano-Structural and Physico-Chemical Analysis of Pd-Sn Colloidal Solution Applied to the Metallization on Polymers*, Manuscrit de thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2002).
- [ISH 2004] ISHINO C., OKUMURA K., QUERE D., *Wetting transitions on rough surfaces*, Europhys. Lett., 68 (3), (2004), 419–425.
- [JEO2008] JEONG H.E., LEE S.H., KIMA P., SUH K.Y., *High aspect-ratio polymer nanostructures by tailored capillarity and adhesive force*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 313–314 (2008) 359–364.
- [JEO2009a] JEONG H.E., SUH K.Y., *Nanohairs and nanotubes: Efficient structural elements for gecko-inspired artificial dry adhesives*, Nano Today, 4, (2009), 335–346.
- [JEO2009b] JEONG H.E., KWAK M.K., Park C.I., SUH K.Y., *Wettability of nanoengineered dual-roughness surfaces fabricated by UV-assisted capillary force lithography*, Journal of Colloid and Interface Science 339 (2009) 202–207.
- [KAR1999] KARAM F., *Les dépôts chimiques métalliques en mode dynamique : étude d'un nouveau procédé par aérosol*, Manuscrit de thèse, Ecole Centrale de Lyon, (1999).
- [KAU 2005] KAUTEK W., RUDOLPH P., DAMINELLI G., KRÜGER J., *Physical-chemical aspects of femtosecond-pulse-laser-induced surface nanostructures*, Applied Physics A, 81, (2005), 65-70.
- [KIE 2009] KIETZIG A-M, HATZIKIRIAKOS S-G., ENGLEZOS P., *Patterned Superhydrophobic Metallic Surfaces*, Langmuir, (2009).
- [KIJ2002] KIJLSTRA J., REIHS K., KLAMT A., *Roughness and topology of ultra-hydrophobic Surfaces*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 206, (2002), 521-529.
- [KNO1986] KNOX W.H., HIRLIMANN C., MILLER D.A.B., SHAH J., CHEMLA D.S., SHANK C.V., *Femtosecond excitation of nonthermal carrier population in GaAs quantum wells*, Phys. Rev. Lett. 56, (1986), 1191.
- [KOS2002] KOSCHER E., *Effets du cisaillement sur la cristallisation du polypropylène : Aspects cinétiques et morphologiques*, Manuscrit de thèse, Université Lyon 1, (2002).
- [KRU 2005] KRUGER J., MARTIN S., MADEBACH H., URECH L., LIPPERT T., WOKAUN A., KAUTEK W., *Femto- and nanosecond laser treatment of doped polymethylmethacrylate*, Applied Surface Science 247, (2005), 406-411.
- [KUB2009] KUBIAK K-J., MATHIA T-G., WILSON M-C-T., *Methodology for metrology of wettability versus roughness of engineering surfaces*, 14th Congrès International De Métrologie, (2009).

- [KUB2011a] KUBIAK K-J., WILSON M-C-T., MATHIA T-G., CARVAL PH., *Wettability versus roughness of engineering surfaces*, *Wear*, 271 (2011) 523–528.
- [KUB2011b] KUBIAK K-J., WILSON M-C-T., MATHIA T-G., CARRAS S., *Dynamics of Contact Line Motion During the Wetting of Rough Surfaces and Correlation With Topographical Surface Parameters*, *Scanning* 33 (2011), 370–377.
- [KUZ2000] KUZNETSOV A., *Fluorination of poly(vinyl acetate) by tetravalent sulfure*, *Polymer science. Series B*, 42, (2000), 332-333.
- [KWO 1999] KWOK D. Y., NEUMANN A.W., *Contact angle measurement and contact angle interpretation*, *Advances in Colloid and Interface Science*, 81, (1999), 167-249.
- [LAF2003] LAFUMA A., QUERE D., *Superhydrophobic states*. *Nature Materials*, 2, (2003), 457-460.
- [LAI2006] LAI J., *Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment*, *Applied Surface Science* 252 (2006) 3375-3379.
- [LAN2011] LANDON S., *Micro- et nano-usinage par laser à impulsions courtes : Amélioration de procédés par des méthodes tout optique*, Manuscrit de thèse, Université de Jean-Monnet, St Etienne, (2011).
- [LAS 2007] LASAGNI A., MANZONI A., MÜCKLICH F., *Micro/Nano Fabrication of Periodic Hierarchical Structures by Multi-Pulsed Laser Interference Structuring*, *Advanced Engineering Materials*, 9, 10, (2007).
- [LEE2006] LEE S.M., KWON T.H., *Mass-producible replication of highly hydrophobic surfaces from plant leaves*, *Nanotechnology* 17 (2006) 3189–3196.
- [LEE2007] LEE S.M., KWON T.H., *Effects of intrinsic hydrophobicity on wettability of polymer replicas of a superhydrophobic lotus leaf*, *J. Micromech. Microeng.* 17 (2007) 687–692.
- [LEG2006] LE GOÏC G., *Qualité géométrique & Aspect des surfaces : Approches locales et globales*, Manuscrit de thèse, Ecole doctorale SISEO, (2006).
- [LEH 2005] LEHMANN J-C., *Verre et produits verriers d'aujourd'hui et de demain*, *Bulletin de la SFP*, (2005).
- [LEN] LE NEINDRE B., *Tensions superficielles et interfaciales*, *Techniques de l'Ingénieur*.
- [LEN 1999] LENZNER M., KRÜGER J., KAUTEK W., KRAUSZ F., *Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses*, *Appl. Phys. A* 69, (1999), 465–466.
- [LI 2007] LI W., AMIRFAZLI A., *Microtextured superhydrophobic surfaces: a Thermodynamics analysis*, *Advances in Colloid and Interface Science* 132, (2007) 51-68.
- [LIG2000] LIGOT J., BENAYOUN S., HANTZPERGUE J.J., *Analysis of cracking induced by scratching of tungsten coatings on polyimide substrate*, *Wear* 243 (2000) 858-91.
- [LIG2001] LIGOT J., BENAYOUN S., HANTZPERGUE J.J., *Characterization and modeling of electrical resistivity of sputtered tungsten films*, *Vac. Sci. Technol. A* 19.3., (2001).
- [LIP2005] LIPPERT T., *Interaction of photons with polymers : from surface modification to ablation*, *Plasma process and polymers*, 2, (2005), 525-546.
- [MAG2009] MAGALLON CACHO L., *Développement de procédés « verts » pour modifier la surface d'ABS avant sa métallisation*, Manuscrit de thèse, Ecole centrale de Lyon, (2009).

- [MAN1994] MANDICH N.V., *Chemistry of solvent conditioning prior to permanganate etching of PCB's*, Transactions of The Institute of Metal Finishing, 72, (1994), 41–44.
- [MAR] MARIOGE J-P., *Surface optiques: modélisation des défauts et contrôle*, Techniques de l'Ingénieur.
- [MAR 2001] MARTINEZ D., DICARA C.I., HANUS F., KOLEV K., LAUDE L.D., *L'ablation des polymères par irradiation laser excimère : le processus physique et la structure du polymère*, J. Phys., (2001).
- [MCH2005] MCHALE G., AQUIL S., SHIRTCLI N.J., NEWTON M. I., ERBIL H.Y., *Analysis of droplet evaporation on a superhydrophobic surface*. Langmuir, 21, (2005), 11053-11060.
- [MA2006] MA M., HILL R.M., *Superhydrophobic surfaces*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 11 (2006) 193–202.
- [MOR] MORINEAU A., CHATELIN Y-M., *L'analyse statistique des données : Apprendre, comprendre et réaliser avec Excel*, Edition Ellipses.
- [MOR2008] MOREAU D., ALBERT O., BENZERGA R., BOULMER-LEBORGNE C., MILLION E., PERRIE J., ETCHEPARE J., *Spectroscopic measurement of plume emission from femtosecond laser ablation*, Thin Solid Films, 453–454 (2004) 340–344.
- [NEI 1997a] NEINHUIS C., BARTHLOTT W., *Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces*, Annals of Botany, 79, (1997), 667-677.
- [NEI 1997b] NEINHUIS C., BARTHLOTT W., *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*, Planta 202, (1997), 1-8.
- [NIR2010] MALVADKAR N.A., HANCOCK M.J., SEKEROGLU K., DRESSICK W.J., DEMIREL M.C., *An engineered anisotropic nanofilm with unidirectional wetting properties*, Nature Materials, 9 (2010).
- [NOL1997] NOLTE S, MOMMA C, JACOBS H, *Ablation of metals by ultrashort laser pulses*. J. Opt. Soc. Am. B 14, (1997), 2716.
- [NOS 2005] NOSONOVSKY M., BHUSHAN B., *Roughness optimization for Biomimetic Superhydrophobic Surfaces*, Microsyst. Technol., 11, (2005), 535-549.
- [NOS2007] NOSONOVSKY M., BHUSHAN B., *Hierarchical roughness makes super-hydrophobic states stable*, Microelectronic Engineering 84, (2007), 382-386.
- [NOS2008] NOSONOVSKY M., BHUSHAN B., *Cassie-Wenzel Wetting Regime Transition, Multiscale Dissipative Mechanisms and Hierarchical Surfaces*, Nanoscience and technology, chap 8, (2008).
- [NOS2009] NOSONOVSKY M., BHUSHAN B., *Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 14 (2009) 270–280.
- [NOS2012] NOSONOVSKY M., BHUSHAN B., *Lotus Versus Rose: Biomimetic Surface Effects*, Green Tribology, (2012).
- [OLI1977] OLIVIER J.F., HUH C., MASON S.G., *Resistance to spreading of liquids by sharp edges*, J. Colloid Interface Sci., 59, (1977), 568-581.
- [OUR2012] OURAHMOUNE R., SALVIA M., MATHIA T-G., MESRATI N., *Surface Morphology and Wettability of Sandblasted PEEK and Its Composites*, Scanning, (2013).

- [PET] PETIT J.A., BAZIARD Y., NASSIET V., *Durabilité des assemblages collés-Approche prédictive*, Technique de l'Ingénieur.
- [PER2002] PEREZ D., LEWIS L.J., *Ablation of Solids under Femtosecond Laser Pulses*, Physical Review Letters, 89, (2002) 25.
- [PER2003] PEREZ D., LEWIS L.J., *Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses*, Physical Review B 67, (2003) 184102.
- [POU2005] POULARD C., *Dynamiques de gouttelettes mouillantes*, Manuscrit de thèse, Université de Paris VI, Pierre et Marie Curie, (2005).
- [PRA] PRADO J., *Introduction à Matlab*, Techniques de l'Ingénieur.
- [QUE] QUERE D., *Lois du mouillage et de l'imprégnation*, Technique de l'Ingénieur.
- [QUE2002] QUERE D., *Rough ideas on wetting*, Physica A, 313 (2002) 32 – 46
- [QUE 2003] QUERE D., LAFUMA A., BICO J., *Slippy and sticky microstructured solids*, Nanotechnology, 14, (2003), 1109-1112.
- [QUE 2005] QUERE D., *Non-sticking drops*, Reports on Progress in Physics, 68, (2005), 2495-2532.
- [RAP] RAPHET B., *Etats de surface: Caractérisation*, Techniques de l'Ingénieur.
- [REB 2011] Esther Rebollar, Susana Perez,† Jaime J. Hernandez, Ignacio Martín-Fabiani, Daniel R. Rueda, Tiberio A. Ezquerra, and Marta Castillejo, *Assessment and Formation Mechanism of Laser-Induced Periodic Surface Structures on Polymer Spin-Coated Films in Real and Reciprocal Space*, Langmuir, 2011, 27, 5596–5606
- [REB 2012] Esther Rebollar, Javier R. Vázquez de Aldana, José A. Pérez-Hernández, Tiberio A. Ezquerra, Pablo Moreno et al., *Ultraviolet and infrared femtosecond laser induced periodic surface structures on thin polymer films*, Applied Physics letters, 100, 041106 (2012).
- [REI 2002] REIF J., COSTACHE F., HENYK M., PANDELOV S. V., *Ripples revisited: non- classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics*, Applied Surface Science, 197-198, pp. 891-895, 2002.
- [REI 2008] REIF J., VARLAMOVA O., COSTACHE F., *Femtosecond laser induced Nanostructure formation: self-organisation control parameters*, Applied Physics A, 92, pp. 1019-1024, 2008.
- [RET2004] RETHFELD B., SOKOLOWSKI-TINTEN K., LINDE D.V.D., ANISIMOV S.I., *Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation*, Appl. Phys. A 79, (2004). 767.
- [REY 2006] REYSSAT M., QUERE D., *L'effet lotus*, Pour la science, 34, (2006).
- [RIC] Lewis F. Richardson. "The problem of contiguity: An appendix to Statistic of Deadly Quarrels". General systems: Yearbook of the Society for the Advancement of General Systems Theory. (Ann Arbor, Mich.: The Society, 1956-: Society for General Systems Research 6 (139): 139–187 (1961).
- [ROS1999] ROSENFELD A, LORENZ M, STOAIN R, ASHKENASI D., *Ultrashortlaser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation*, Applied Physics A 69 (1999), S373–S376.

- [ROS2010] ROSALES-LEAL J.I., RODRIGUEZ-VALVERDE M.A., MAZZAGLIA G., RAMON-TORREGROSA P.J., DIAZ-RODRIGUEZ L., GARCIA-MARTINEZ O., VALLECILLO-CAPILLA M., RUIZ C., CABRERIZO-VILCHEZ M.A., *Effect of roughness, wettability and morphology of engineered titanium surfaces on osteoblast-like cell adhesion*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 365 (2010) 222–229.
- [ROU2005] ROUESSAC F., ROUESSAC A., *Analyse chimique : Méthodes et Techniques instrumentales*, 6ème édition, Dunod, 2004.
- [RUD 2003] RUDOLPH P., BRZEZINKA K.-W., WÄSCHE R., KAUTEK W., *Physical chemistry of the femtosecond and nanosecond laser-material interaction with SiC-TiC-TiB₂ composite ceramic compound*, Applied Surface Science, 208-209, (2003), 285-291.
- [RUD 2004] RUDOLPH P., KAUTEK W., *Composition influence of non-oxidic ceramics on Self-assembled nanostructures due to fs-laser irradiation*, Thin Solid Films 453-454, (2004), 537-541.
- [RUP2004] RUPP F., SCHEIDELER L., REHBEIN D., AXMANN D., GEIS-GERSTORFER J., *Roughness induced dynamic changes of wettability of acid etched titanium implant modifications*, Biomaterials 25 (2004) 1429–1438.
- [SAA1999] SAARIKOSKI I., SUVANTO M., PAKKANEN T.A., *Modification of polycarbonate surface properties by nano-, micro-, and hierarchical micro–nanostructuring*, Applied Surface Science, 255(22), (2009), 9000–9005.
- [SAN2005] SANNER N., *Mise en forme programmable de faisceau laser femtoseconde pour le micro-usinage et la photoinscription de guides d'ondes*, Manuscrit de thèse, Université de Jean-Monnet, St Etienne, (2005).
- [SAN2008] SANCHIS R., FENOLLAR O., GARCIA D., SANCHEZ L., BALART R., *Improved adhesion of LDPE films to polyolefin foams for automotive industry using low-pressure plasma*, International Journal of Adhesion & Adhesives, 28, (2008), 445–451.
- [SAP] SAPIN D., DASNOY-S., TERPOLYMERES ABS, Techniques de l'Ingénieur.
- [SCH2010] SCHMIDLIN R., STAWARCZYK B., WIELAND M., ATTIN T., HÄMMERLE C-H-F., FISCHER J., *Effect of different surface pretreatments and luting materials on shear bond strength to PEEK*, Dental Materials, 26, (2010), 553-559.
- [SHA1983] SHANK C.V., YEN R., HIRLIMANN C., *Femtosecond-time-resolved surface structural dynamics of optically excited silicon*, Phys. Rev. Lett. 51, 900 (1983).
- [SHA2000] SHAHID M., HASHIM S.A., *Cleavage strength of steel/composite joints*, Journal of Adhesion, 73, (2000), 365-384.
- [SHE1995] SHENG E., *Effects of the chromic acid etching on propylene polymer surfaces*, Journal of Adhesion Science and Technology, 9, (1995), 47–60.
- [SKO] SKOOG, HOLLER, NIEMAN, *Principes d'analyse instrumental*, 5ème édition, De Boeck.
- [SUR2011] SURIANO R., KUZNETSOV A., EATON S.M., KIYAN R., CERULLO G., OSELLAME R., CHICHKOV B.N., LEVI M., TURRI S., *Femtosecond laser ablation of polymeric substrates for the fabrication of microfluidic channels*, Applied Surface Science 257 (2011) 6243–6250
- [SIN 2002a] SINGH A.P., KAPOOR A., TRIPATHI K.N., RAVINDRA KUMAR G., *Laser damage Studies of silicon surfaces using ultra-short laser pulses*, Optics and Laser Technology, 34, (2002), 37-43.

- [SIN 2002b] SINGH AP., KAPOOR A., TRIPATHI K.N., *Ripples and grain formation in GasAs surfaces exposed to ultrashort laser pulses*, Optics and Lasers Technology, 34, (2002), 533-540.
- [SIN2007] SINGH R.A., YOON E-S., KIM H.J., KIM J., JEONG H.E., SUH K.Y., *Replication of surfaces of natural leaves for enhanced micro-scale tribological property*, Materials Science and Engineering C 27 (2007) 875–879.
- [SOH2008] SOHN I.B., NOH Y.C., CHOI S.C., KO D.K., LEE J., CHOI Y.J., *Femtosecond laser ablation of polypropylene for breathable film*, Applied Surface Science 254 (2008) 4919–4924.
- [SOK1995] SOKOLOWSKI-TINTEN K., BIALKOWSKI J., LINDE D.V.D., *Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors*, Phys. Rev. B 51, 14186 (1995).
- [STR] STREMSDOERFER G., FARES K., A., WO, P., *Procédé direct de revêtement métallique par projection de solutions aqueuses sur tout types de substrats*. 9854378.
- [STR] STREMSDOERFER G., *JetMetal : Procédé innovant de dépôt métallique ou d'alliages*, Techniques de l'Ingénieur.
- [SUN2002] SUNDARAM S.K., MAZUR E., *Inducing and probing non thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses*, Nature Materials 1, 217 (2002).
- [TEN] TENENHAUS M., *Statistique : Méthodes pour décrire, expliquer et prévoir*, Dunod, Paris, (2007).
- [TOM1986] TOMAIULO F., MONTANGERO P., *Alkaline permanganate treatment in etch-back processes*, Transactions of The Institute of Metal Finishing, 64, (1986), 80-84.
- [TUF2005] TUFFERY S., *Data mining et statistique décisionnelle*, Editions TECHNIP, (2005).
- [VAL2004] VALETTE S., *Influence de la préoxydation d'un acier sur l'adhérence de son revêtement en alumine déposé par voie plasma thermique*, Manuscrit de thèse, Université de Limoges, (2004).
- [VAR1998] VAREL H., WÄHMER M., ROSENFELS A., ASHKENASI D., CAMPBELL E.E.B., *Femtoseconde laser ablation of sapphire: time-of-flight analysis of ablation plume*, Applied Surface Science 127-129, (1998) 128-133.
- [VEN2002] VENKATAKRISHNAN K., TAN B., NGOI B.K.A., *Femtosecond pulsed laser ablation of thin gold film*, Optics & Laser Technolny 34 (2002) 199 – 202.
- [VER] VERDU J., *Spectrométrie Infrarouge et Raman*, Techniques de l'Ingénieur.
- [VIT2009] VITE M., *Relations entre microstructure, propriétés mécaniques et résistance à la rayure du polypropylène injecté*, Manuscrit de thèse, Université de Savoie, (2009).
- [VOR 2007a] VOROBYEV A.Y., MAKIN V.S., GUO C., *Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metal*, Journal of Applied Physics, 101, (2007).
- [VOR 2007b] VOROBYEV A.Y., GUO C., *Femtosecond laser structuring of titanium implants*, Applied Surface science, 253, (2007), 7272-7280.
- [WAN2004] WANG W. C., VORA R. H., KANG E. T. NEOH K. G., *Electroless Plating of Copper on Fluorinated Polyimide Films Modified by Surface Graft Copolymerization with 1- Vinylimidazole and 4-Vinylpyridine*, Polymer Engineering and Science, (2004), 44, 2.

- [WAN 2005] WANG J., GUO C., *Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals*, Applied Physics Letters, 87, (2005).
- [WAN 2009] WANG X.-C., WU L.-Y.-L., SHAO Q., ZHENG H.-Y., *355 nm DPSS UV laser surface texturing on Si substrate*, SIMTech technical reports, 4 (2009) 203.
- [WAN 2009] WANG Z. K., ZHENG H. Y., LIM C. P., LAM Y. C., *Polymer hydrophilicity and hydrophobicity induced by femtosecond laser direct irradiation*, Applied Physics Letters 95, (2009), 111-110.
- [WEI2004] WEI Q.F., *Surface characterization of plasma-treated polypropylene fibers*, Materials characterisation, 52, 3, (2004), 231-235.
- [WEL1999] WELLERSHOFF S.-S., HOHLFELD J., GÜDDE J., MATTHIAS E., *The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals*, Appl. Phys. A 69 (1999), S99–S107.
- [WEN1936] WENZEL R.-N., *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, Ind Eng Chem, (1936) 28-988.
- [WU2003] WU Q., MA Y., FANG R., LIAO Y., YU Q., CHEN X., WANG K., *Femtosecond laser-induced periodic surface structure on diamond film*, Applied Physics Letters, 82, 11, (2003), 1703-1705.
- [WU2009] WUA B., ZHOU M., LI J., YE X., LI G., CAI L., *Superhydrophobic surfaces fabricated by microstructuring of stainless steel using a femtosecond laser*, Applied Surface Science 256 (2009) 61–66.
- [XIA2012] XIA D., JOHNSON L.M., LOPEZ G.P., *Anisotropic Wetting Surfaces with One- Dimensional and Directional Structures: Fabrication Approaches, Wetting Properties and Potential Applications*, Adv. Mater, 24, (2012), 1287–1302.
- [YAN2011] YAN Y.Y., GAO N., BARTHLOTT W., *Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces*, Advances in Colloid and Interface Science 169 (2011) 80–105.
- [YAM2008] YAMAMOTO K., OGATA S., *3-D thermodynamic analysis of super-hydrophobic surfaces*, Journal of Colloid and Interface Science 326, (2008) 471- 477.
- [YAO2011] YAO T.-F., WU P.-H., WU T.-M., CHENG C.-W., YANG S.-Y., *Fabrication of anti-reflective structures using hot embossing with a stainless steel template irradiated by femtosecond laser*, Microelectronic Engineering, 88(9) (2011) 2908–2912.
- [YOU1805] YOUNG T., Phil.Trans.Soc. (Lond) 95, 65 (1805).
- [YOU1983] YOUNG J.F, PRESTON J.S., VAN DRIEL H.M., SIPE J.E., *Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al and brass*, Physical Reviews B 27 (2), (1983).
- [YU2002] Yu W. H., Kang E.T., Neoh K.G., Zhang Y., Ang S.S. and Tay Andrew A.O., “Electroless plating of copper and nickel via Sn-free process on dielectric silk surface”, 2002 Electronics Packaging Technology Conference.
- [ZAB2006] ZABOTNOV S.V., GOLOVAN L.A., OSTAPENKO I.A., RYABCHIKOV Y.V., CHERVYAKOV A.V., TIMOSHENKO V.Y., KASHKAROV P.K., YAKOVLEV V.V., *Femtosecond Nanostructuring of Silicon Surfaces*, JETP Letters, 83, (2006) 69-71.
- [ZAN] *Mesures Mécaniques : La mesure de rugosité ? Quelques normes... et plusieurs dizaines de paramètres*, Mesures 758, (2003).

- [ZHO2008] ZHOU M., YANG H.F., LI B.J., DAI J., DI J.K., ZHAO E.L., CAI L., *Forming Mechanisms and wettability of double-scale structures fabricated by Femtosecond laser*, Applied Physics A, (2008).
- [ZOR2008] ZORBA V., STRATAKIS E., BARBEROGLU M., SPANAKIS E., TZANETAKIS P., FOTAKIS C., *Tailoring the wetting response of silicon surfaces via laser structuring*, Applied Physics A 93, pp. 819-825, (2008).

Sites Internet

[INERIS][Chrome et ses composés - Ineris]

<http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0CEkQFjAD&url=http%3A%2F%2Fwww.ineris.fr%2Fsubstances%2Ffr%2Fsubstance%2FgetDocument%2F3041&ei=liV5UpCIKtGN7Aah8IDABA&usg=AFQjCNGby2Pmq6-YC5SrEYImLLdgO7MMDg&sig2=R4nZ9DE1s-ZRHhY-q70ZLA&bvm=bv.55980276.d.ZGU>

[FT02/2008] [RISQUES CANCÉROGÈNES ET PRÉVENTION - CRAM Nord-Est]

http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CDIQFjAA&url=http%3A%2F%2Fwww.carsat-nordest.fr%2Findex-light.php%3Fop%3Ddownload_doc%26doc_id%3D1325&ei=liV5UpCIKtGN7Aah8IDABA&usg=AFQjCNHSeWq6JPIGWyGNnoqfZwp8Hlaw&sig2=Y495zEFkqQhBgBpRJRZ8A&bvm=bv.55980276.d.ZGU

[MBE] <http://www.mbelectronique.fr>

[FCI] [type de traitement de surfaces]

http://www.google.fr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&ved=0CDIQFjAA&url=http%3A%2F%2Fmartial.cote.perso.neuf.fr%2FFormation%2520electrochimie%2520niveau1%2F1-DEFINITION%2520TRAITEMENT%2520de%2520SURFACES.ppt&ei=WzJ6UpC0A8bN0QWt9ICwAQ&usg=AFQjCNE3TnPIAqRVZtQSc0SAAtSNP7pe2Cw&sig2=5efb5vGso803ufCuI_P6lg&bvm=bv.55980276.d.d2k

[WOR] World Health Organization. Regional Office for Europe. Air Quality Guidelines. Second edition. Copenhagen, Danmark (2000) Chap. 6.4. www.euro.who.int/

[WOR] World Health Organization. Chromium in Drinking-Water. Geneva, Switzerland. (2004). www.euro.who.int/

[CAL] <http://calci-patrimoine.com/faut-il-investir-dans-l-or/>

Annexes

Régression Linéaire

La sélection d'une loi de comportement parmi différentes lois obtenues par régression linéaire simple et multiple, se base sur l'analyse des valeurs statistiques telles que le coefficient de corrélation, le coefficient de corrélation ajusté ... Il est possible également de représenter graphiquement l'écart des données en fonction de la loi de comportement sélectionnée. La Figure 1, présente ce résultat pour les deux lois linéaires étudiées et présentées partie 3.1.1.

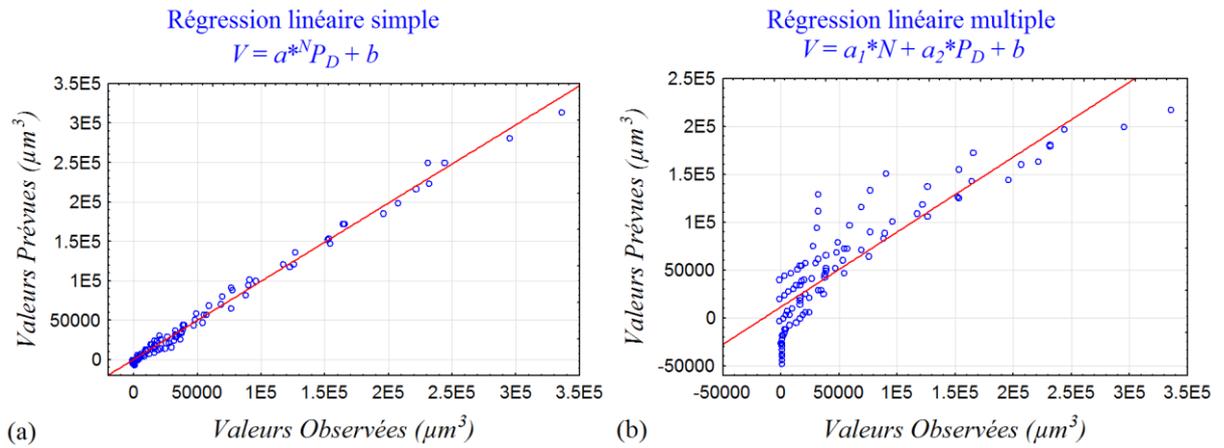


Figure 1 : Représentation graphique des écarts obtenus entre (a) le modèle obtenu par régression linéaire simple et les valeurs expérimentales (b) le modèle obtenu par régression linéaire multiple et les valeurs expérimentales

Modélisation de la Profondeur d'ablation en fonction du nombre d'impulsions

La profondeur d'ablation, H , en fonction du nombre d'impulsions, N , pour des valeurs de densité de puissance P_D supérieure au seuil d'ablation P_0 , suit une loi bilinéaire du type :

$$H = (a_1 * \log (P / P_0) + b) * (N - N_0) \quad (\text{régime 1}) \quad (1)$$

$$H = a_2 * \log (P / P_0) * (N + N_i) \quad (\text{régime 2}) \quad (2)$$

Le modèle ainsi formulé dépend donc de quatre paramètres (a_1 , a_2 , b , P_0).

- a) a_1 et a_2 sont les pentes respectives des droites définissant les régimes 1 et 2 et représentant la capacité du laser à ablater en profondeur le matériau, paramètre dépendant du matériau et du rayonnement du faisceau laser.
- b) b , est un terme d'incubation.
- c) P_0 est la densité de puissance seuil, ce paramètre dépend du matériau et du rayonnement du faisceau laser.

Nous procédons à une minimisation du nombre de coefficients à l'aide de notre modèle bilinéaire en postulant que le nombre d'impulsions de transition est toujours égale à $N = 10$, et que l'ablation intervient toujours pour $N = 2$, on introduit alors le terme $N_0 = 1$. Comme le montre la Figure 2, la courbe représentative de ce modèle, conduit à des valeurs assez proches des données expérimentales et les coefficients suivent une répartition de type gaussienne (voir Figure 3) avec $a_1 = 0,825 \pm 0.015$, $a_2 = 0,685 \pm 0.013$, $b = 1.60 \pm 0.05$ et $P_0 = 1.87 \pm 0.07$. Avec ces coefficients le modèle prédit la profondeur d'ablation à $\pm 1.87 \mu\text{m}$ (Figure 2). Toutefois, le coefficient b_1 est positif et ne trouve pas d'explication physique. Un nouveau modèle est alors testé sans ce coefficient. On remarque également que le modèle prédit une densité de puissance seuil, P_0 , de $1,87 \text{ TW/cm}^2$ qui ne se vérifie pas expérimentalement.

En postulant que $b_1 = 0$, un modèle à 3 coefficients est étudié. La simulation est reproduite comme précédemment. Les données recalculées suivent correctement les données expérimentales. L'erreur maximum obtenue sur la prédiction de la profondeur ablatée est alors de $2.06 \mu\text{m}$ (Figure 4). Les différents coefficients suivent encore une loi gaussienne avec, $a_1 = 1.16 \pm 0.01$, $a_2 = 0.50 \pm 0.01$ et $P_0 = 1.02 \pm 0.03$. (Figure 5).

La dernière simplification concerne les coefficients a_1 et a_2 , en posant $a_1 = 2a_2$. Cette minimisation du nombre de coefficient du modèle est présenté 3.1.3.1.

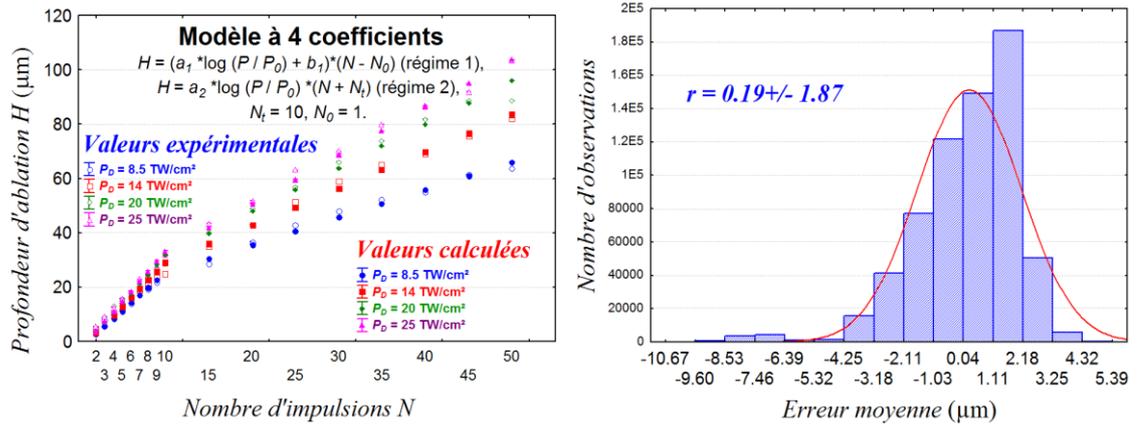


Figure 2 : Comparaison des points expérimentaux et des points théoriques obtenus par le modèle bilinéaire à 4 coefficients. Modèle à 4 coefficients $H = (a_1 * \log(P/P_0) + b_1) * (N - N_0)$ (régime 1), $H = a_2 * \log(P/P_0) * (N + N_1)$ (régime 2), $N_T = 10, N_0 = 1.$ Représentation de la distribution des écarts calculés entre le modèle à 4 coefficients et les valeurs expérimentales.

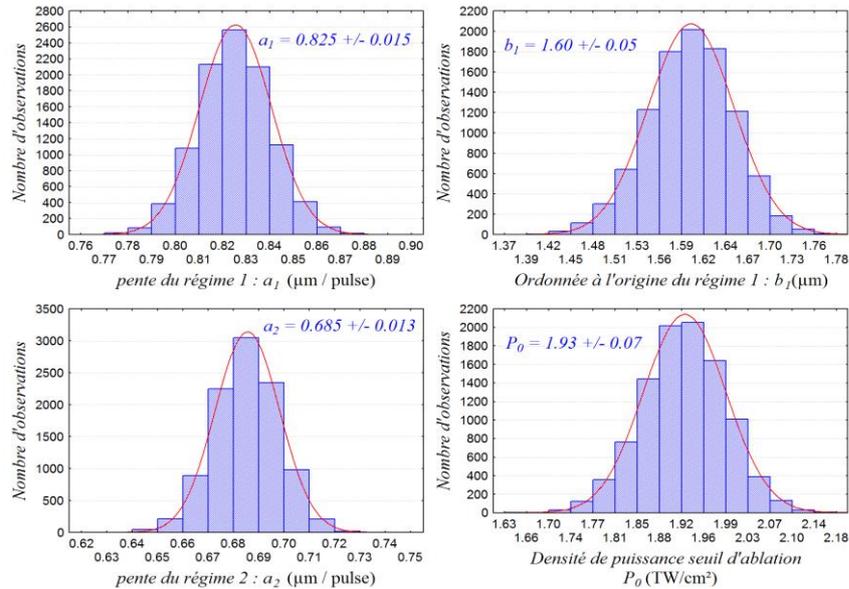


Figure 3 : Représentation de la distribution des différents coefficients du modèle à 4 coefficients $H = (a_1 * \log(P/P_0) + b_1) * (N - N_0)$ (régime 1), $H = a_2 * \log(P/P_0) * (N + N_1)$ (régime 2), $N_T = 10, N_0 = 1.$

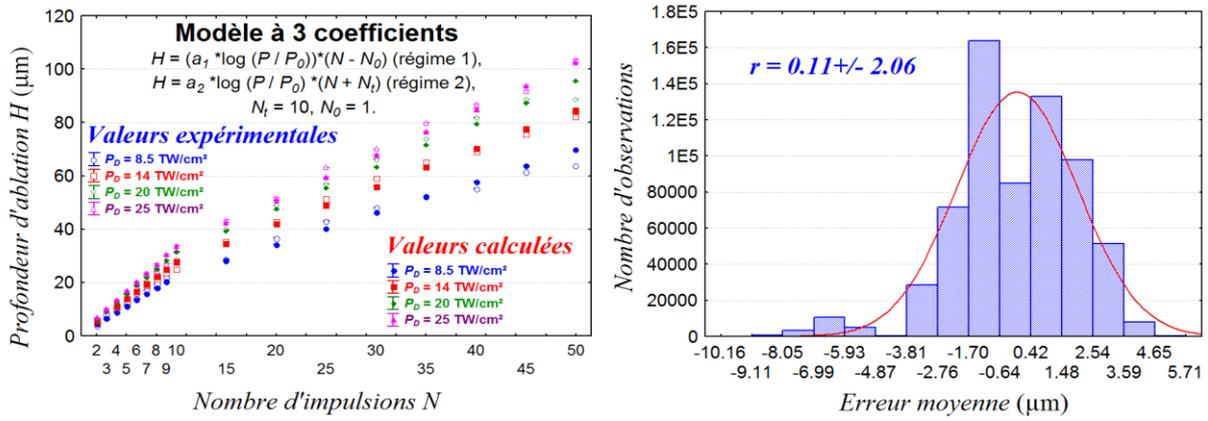


Figure 4 : Comparaison des points expérimentaux et des points théoriques obtenus par le modèle bilinéaire à 4 coefficients. Modèle à 3 coefficients $H = (a_1 * \log(P / P_0)) * (N - N_0)$ (régime 1), $H = a_2 * \log(P / P_0) * (N + N_i)$ (régime 2), $N_T = 10, N_0 = 1$. Représentation de la distribution des écarts calculés entre le modèle à 3 coefficients et les valeurs expérimentales.

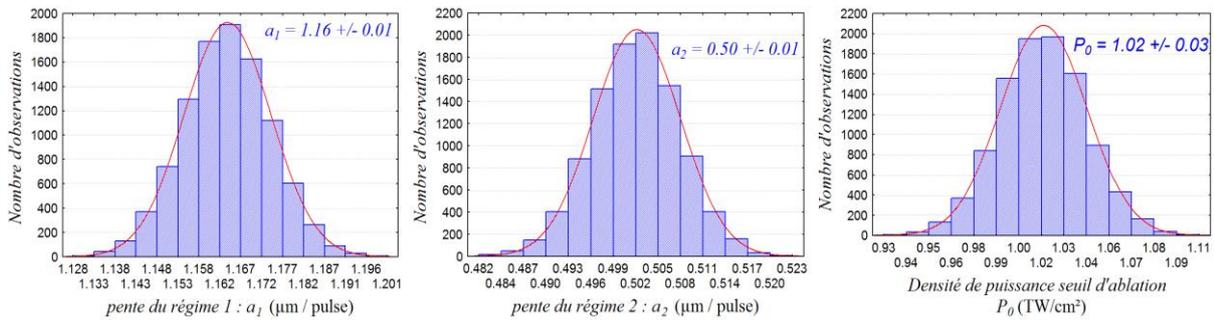


Figure 5 : Représentation de la distribution des différents coefficients du modèle à 3 coefficients $H = (a_1 * \log(P / P_0)) * (N - N_0)$ (régime 1), $H = a_2 * \log(P / P_0) * (N + N_i)$ (régime 2), $N_T = 10, N_0 = 1$.

Modélisation du volume d'ablation en fonction de la densité de puissance cumulée.

Nous avons postulé que le V ablaté était une constante lorsque le N devient supérieur à 25. Sous cette hypothèse nous calculons les moyennes pour chaque densité de puissance P_D et nous pouvons tracer ces moyennes en fonction de la puissance du laser (Figure 3-19). L'allure de la courbe fait de suite penser à un modèle sigmoïdale d'équation $y=L_3+L_4/(1+\exp(L_5*(P_D-L_6)))$. Dans ce modèle, L_3 représente le volume minimal d'ablation en régime 2. L_4-L_3 représente le volume maximal pouvant être ablaté dans le régime 2. Le coefficient L_6 représente le point d'inflexion de la courbe sigmoïdale proposée. Ce point d'inflexion représente l'apparition de la saturation. Le coefficient L_5 représente la dispersion par rapport à ce point de saturation c'est-à-dire, plus ce coefficient est élevé plus rapide sera la transition. En appliquant ce modèle, on obtient un très bon ajustement des données dans le régime 2 cependant il faut rester vigilant car ce modèle contient tout de même quatre coefficients. Nous obtenons les coefficients suivant $L_3 = 9965 \pm 1100$; $L_4 = 80000 \pm 3620$; $L_5 = -0,235 \pm 0,02$ et $L_6 = 15 \pm 0,3$. Ces résultats montrent que les coefficients sont hautement significatif car très différents de zéro (montré par notre technique de bootstrap).

Nous allons maintenant utiliser le modèle du régime 1 (présenté partie 3.1.3.2.) couplé à ce modèle saturant exprimant le régime 2. Nous procédons alors à une minimisation par les moindres carrés en utilisant également le bootstrap. Dans le modèle globale saturant, l'asymptote est modélisée indépendamment de la relation linéaire obtenue dans le seuil 1. (N_0 est très brutal du coup on tempère le N en recalculant l'asymptote). Ce modèle global possède six paramètres, deux pour le régime 1, et quatre pour le régime 2 sous lequel nous devront également rajouter un seuil de saturation N_i .

Les coefficients sont respectivement N_i (seuil critique) L_1 et L_2 , $N_i = 25$, $L_2 = 1816 \pm 122$, $L_1 = 130 \pm 1$, $L_3 = 9965 \pm 1100$; $L_4 = 80000 \pm 3620$; $L_5 = -0,235 \pm 0,02$ et $L_6 = 15 \pm 0,3$. Nous constatons à nouveau que les coefficients sont hautement significatifs car très différents de zéro. Nous ne trouvons pas tout à fait les mêmes coefficients quand traitant individuellement les régimes 1 et 2 car notre minimisation inclus la variation combinée du régime 1 et du régime 2. Ce qui permet de fournir un modèle beaucoup plus stable et robuste vis-à-vis des hypothèses formulées. De plus, la simplification du modèle en négligeant l'un des coefficients entraîne automatiquement un modèle non adapté aux données expérimentales.

La Figure 7 illustre l'erreur entre les deux modèles proposés et les valeurs expérimentales. On constate alors que le modèle à saturation est plus approprié.

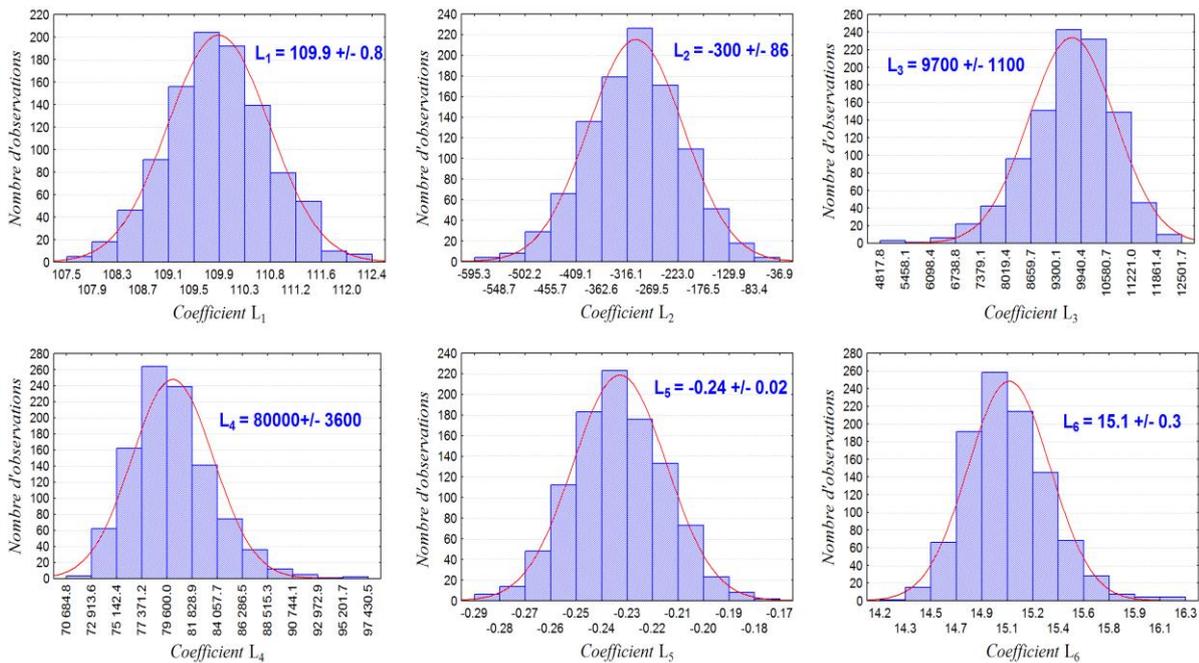
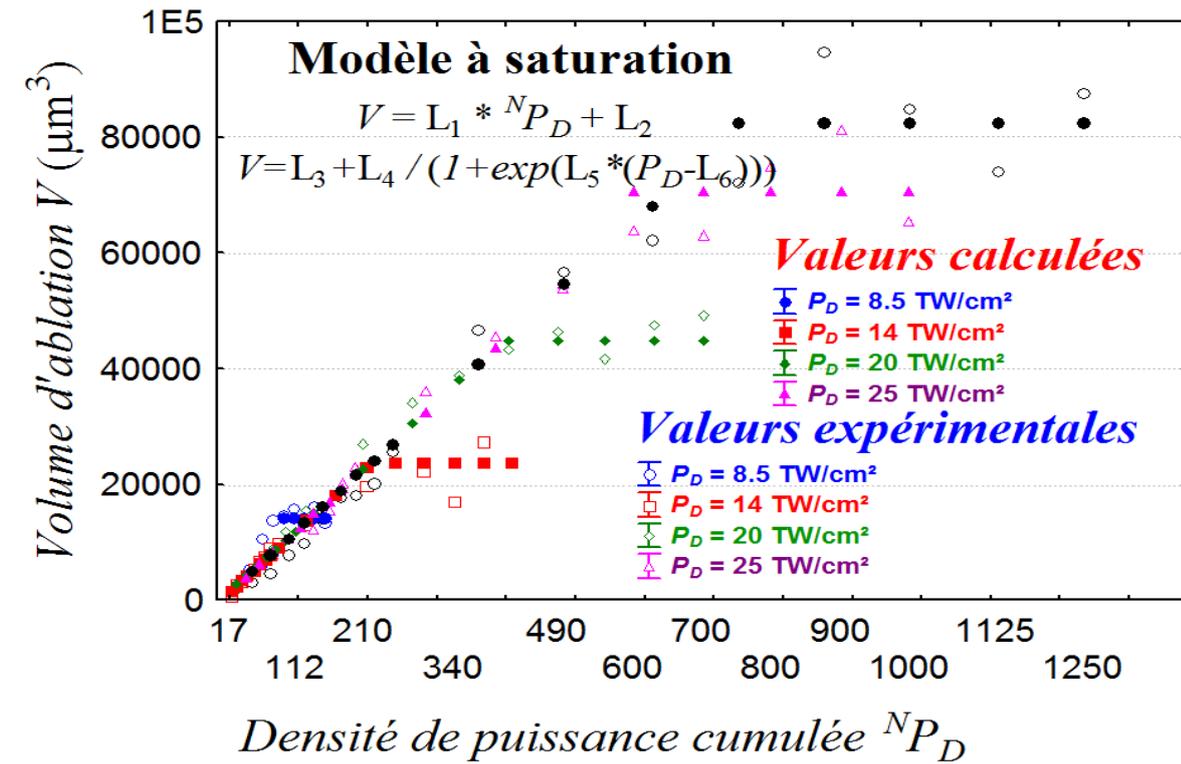


Figure 6 : Comparaison des points expérimentaux et des points théoriques obtenus par le modèle bilinéaire à saturation. Modèle à saturation $V = L_1 * {}^N P_D + L_2$ (régime 1), $V = L_3 + L_4 / 1 + \exp(L_5 * (P_D - L_6))$ (régime 2), $N_i = 25$. Représentation de la distribution des différents coefficients du modèle à saturation.

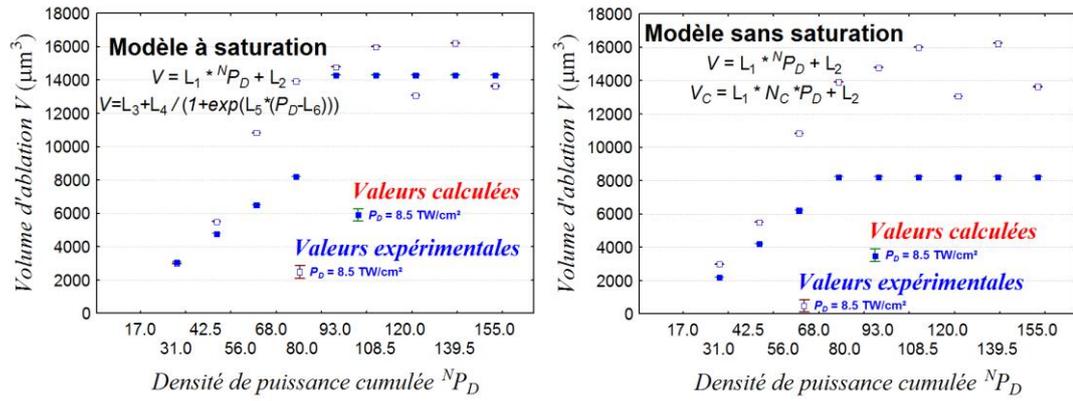


Figure 7 : Comparaison des points expérimentaux et des points théoriques obtenus avec les deux modèles proposés et ce pour la plus faible densité de puissance étudiée, $N P_D = 3.1 \text{ TW/cm}^2$.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur S. BENAYOUN

et les rapports de

Monsieur C. DONNET
Professeur - Laboratoire Hubert Curien UMR CNRS 5516 - Bât. F - 18 rue Professeur Benoît Lauras -
42000 Saint-Etienne

Et de

Monsieur F. GUITTARD
Professeur - Université de Nice Sophia-Antipolis - Laboratoire de Physique de Matière Condensée
(UMR7336) - Parc Valrose - 06100 NICE

Mademoiselle BELAUD Vanessa

est autorisée à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MECANIQUE , ENERGETIQUE, GENIE CIVIL ET ACOUSTIQUE

Fait à Ecully, le 16 janvier 2014

P/Le directeur de l'E.C.L.
La directrice des Etudes



Rapport sur le mémoire de Vanessa BELAUD en vue de sa soutenance de thèse de doctorat

Vanessa BELAUD présente un mémoire intitulé « Structuration de surface au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation », en vue de l'obtention du diplôme de Docteur de l'Université de Lyon, délivré par l'Ecole Centrale de Lyon, dans la spécialité « Matériaux ».

La finalité de l'étude est de proposer une technologie de préparation de surface de polymères, et notamment le polypropylène totalement saturé donc peu réactif, par une approche « green tech » utilisant le laser impulsif femtoseconde, capable d'apporter une forte densité d'énergie par impulsion, avec des temps de couplage photons / matière réduisant à l'extrême les endommagements thermiques du matériau irradié.

Le questionnement scientifique de la thèse est de corréler l'effet des traitements laser et de l'interaction laser matière aux temps courts, avec les modifications de certaines propriétés physico-chimiques de la surface de polymères modèles.

Le mémoire, relativement volumineux, est structuré en quatre chapitres :

- Le premier chapitre constitue une synthèse bibliographique présentant l'état de l'art de la fonctionnalisation de surface de polymères en vue de leur métallisation. Cet état de l'art inclut des informations sur le traitement par laser femtoseconde, étudié dans le cadre de ce travail, et qui constitue un point d'originalité de la recherche proposée.
- Le deuxième chapitre rassemble la démarche et les outils expérimentaux mis en œuvre au cours de ce travail de recherche, tant sur le plan de la fonctionnalisation que de la caractérisation des surfaces.
- Le troisième chapitre présente les caractérisations topographiques et chimiques après traitements des surfaces par laser femtoseconde, en insistant sur les corrélations entre les paramètres laser et les modifications induites.
- Le quatrième chapitre approfondit les liens entre la topographie et la chimie des surfaces modifiées, et leur fonctionnalité étudiée en termes de mouillabilité et d'adhérence polymère-métal.

Ces quatre chapitres sont encadrés par une introduction générale et une conclusion générale. Cette dernière mériterait un développement supplémentaire relatif aux perspectives scientifiques et technologiques qui peuvent découler de cette étude. La bibliographie est très conséquente, témoignant de l'attention de l'auteure sur le caractère pluridisciplinaire du sujet.

La synthèse bibliographique du **premier chapitre** est ambitieuse et a dû s'avérer être complexe à rédiger. Elle repose sur une problématique applicative liée à l'adhérence métal / polymère. L'état de l'art repose sur trois aspects complémentaires : la préparation des surfaces, le primaire d'accrochage, le « film d'épaississement ». Dans chaque cas, l'auteure s'attache à décrire avec précision les différentes techniques alternatives. Certains détails expérimentaux (concentrations des solutions, etc.) auraient pu être omis, afin d'alléger la présentation et de rendre la lecture plus aisée, compte tenu de l'étendue des informations. Le deuxième aspect de l'état de l'art oriente d'emblée sur le choix du procédé laser femtoseconde pour préparer une surface, la « designer » en fonction des paramètres du procédé, en vue d'atteindre des textures a priori contrôlables aux échelles micro- et nanométriques. Le troisième aspect propose une synthèse des modèles de mouillage en particulier étudiés dans le cas des surfaces texturées à micro- et nanoéchelles : modèle de Wenzel (modèle « imprégnant » les microcavités), modèle de Cassie-Baxter (modèle « non imprégnant » les

microcavités) et toute combinaison qui tente de rendre compte du comportement d'une surface texturées multi-échelles, depuis l'échelle micronique jusqu'à l'échelle nanométrique.

Le chapitre est très dense, car il croise des connaissances, des concepts et des méthodologies très diversifiées, compte tenu de son étendue. La synthèse finale est particulièrement utile pour en retenir l'essentiel.

Le **deuxième chapitre** rassemble en quatre parties les techniques et méthodologies expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette thèse. La fonctionnalisation des surfaces inclue le choix des matériaux (base polymère), les texturations par laser femtoseconde (décrites avec clarté), les dépôts des couches métalliques incluant le primaire d'accrochage, et le dépôt de couches polymériques. Cette sous-partie est en elle-même complexe à suivre, sauf à considérer la fin qui propose une synthèse sous la forme d'une figure synoptique qui résume, avec quelques schémas très clairs, les deux principales voies permettant, à partir d'un moule en polypropylène (PP) texturé au laser femtoseconde, de « designer » soit une réplique à base d'un revêtement de Cu électrolytique recouvert du primaire conducteur Ag (élaboré par une technique particulière maîtrisée dans le cadre de la collaboration), soit une réplique de PDMS directement réticulé sur la matrice de PP. La caractérisation des surfaces est déclinée en trois autres sous-parties, la première dédiée aux caractérisations habituelles en science des surface (topographie, chimie, microstructure), la deuxième dédiée aux propriétés fonctionnelles de mouillage et d'adhérence, la troisième, plus inattendue a priori, à l'analyse des données (data mining) qui est particulièrement détaillée (analyse en composantes principales, régression linéaire, analyse statistique).

Si cette dernière partie est appréciée et assez originale pour une thèse en science des matériaux, la partie relative aux techniques de caractérisations des surfaces aurait pu faire l'économie du rappel des principes physiques de chacune des techniques, principes qui font désormais partie du « patrimoine bibliographique élémentaire » qui rend ces rappels inutiles dans un manuscrit de thèse.

Ce chapitre témoigne cependant de la volonté de l'auteure d'exposer en détail l'ensemble très vaste des méthodologies expérimentales qui ont été nécessaires pour atteindre les objectifs visés. Le lecteur appréciera, comme pour le précédent chapitre, le paragraphe final de synthèse présenté de manière didactique, et associé à un visuel apparenté à une présentation de style poster.

Le **troisième chapitre** constitue l'un des deux chapitres qui rassemblent les résultats et interprétations issus de la thèse. La morphologie de l'impact laser, la morphologie des surfaces texturées, la modification chimique de la surface et la microstructure de la surface en fonction des paramètres laser (nombre d'impulsions N , densité de puissance P) sont systématiquement étudiées. Les phénomènes d'incubation, d'accumulation puis d'ablation laser sont identifiés.

La morphologie de l'impacte laser est abordée selon deux méthodologies, l'une mono-cavité, l'autre multi-cavités. La première méthode, classique, permet d'accéder à la profondeur d'ablation et au diamètre d'impact, donc au volume d'ablation, en fonction des paramètres laser. La seconde méthode permet de gérer un grand nombre de données expérimentales et d'en effectuer un traitement statistique. Une évolution des paramètres géométriques des cavités est mise en évidence. Afin de cerner le comportement du polypropylène sous irradiation laser femtoseconde, deux modèles ont été confrontés aux données expérimentales, moyennant quelques hypothèses justifiées :

- l'évolution de la profondeur d'ablation H en fonction du nombre d'impulsions N suit deux lois linéaires, l'une à faible nombre d'impulsions ($N < N_t=10$ valeur de transition entre les deux régimes), l'autre à nombre d'impulsions plus élevé ($N > N_t$), à condition d'opérer à une densité de puissance suffisante,
- l'évolution du volume d'ablation V en fonction de la densité de puissance cumulée ($N \cdot P$) suit également deux lois linéaires, la seconde étant systématiquement une constante du volume ablaté qui adopte une valeur asymptotique croissante en fonction de la puissance cumulée, à condition encore d'opérer à une densité de puissance suffisante, et avec un nombre d'impulsions suffisant ($N > N_t=25$).

Les deux modèles, analysés et critiqués, permettent de relier les paramètres morphologiques des impacts en fonction des paramètres laser, avec une certaine robustesse. L'auteure identifie des limites, mais sans vraiment avoir pu explorer au-delà de celles-ci.

A partir de cette étude, en bornant un jeu de valeurs de puissance laser et de nombre d'impulsions, des surfaces texturées ont été obtenues selon une matrice en contrôlant les espacements horizontal et vertical du faisceau laser. La morphologie obtenue dépend bien des paramètres laser, mais l'auteure montre que la description d'une telle morphologie ne peut être réduite au contrôle d'un seul paramètre de rugosité.

Enfin, ce chapitre présente une analyse par diffraction X en incidence rasante, afin de caractériser d'une part une évolution du taux de cristallinité, d'autre part une évolution de la phase bêta du PP (phase caractéristique de gradients thermiques et/ou de contraintes mécaniques). Les analyses montrent que le traitement laser n'affecte pas le taux de cristallinité de manière significative, mais influence la phase bêta en surface, certes en fonction de la géométrie de la texturation (le pourcentage de recouvrement élevé favorisant une ablation au détriment de la phase bêta).

Le **quatrième chapitre** cherche à exploiter les capacités du laser femtoseconde à fonctionnaliser des surfaces, tant sur les aspects topographiques multiéchelles que chimiques, en vue de contrôler leurs propriétés de mouillage, d'adhérence ou d'anti-adhérence. Les résultats expérimentaux sont confrontés aux deux modèles génériques appliqués sur des surfaces texturées multiéchelles : le modèle de Wenzel et le modèle de Cassie-Baxter, présentés dans le premier chapitre du mémoire. La question centrale est de connaître l'échelle de rugosité pertinente pour analyser le contact entre le solide et la goutte.

Un travail très important et minutieux a été conduit pour identifier les corrélations entre les paramètres du procédé laser (puissance, nombre d'impulsions), les caractéristiques topographiques induites (profondeur, rapport de forme, décalages du faisceau) et les propriétés de mouillage. Cette approche « simple » est démontrée comme insuffisante, compte tenu du caractère multiéchelle des surfaces texturées. L'auteure a alors développé une approche originale, à l'aide de modèles phénoménologiques, pour déterminer l'échelle pertinente des paramètres morphologiques. Cette approche a été confrontée aux modèles classiques de Wenzel et de Cassie-Baxter, aboutissant à un nouveau modèle mixte « Wenzel-Cassie-Baxter » qui prend en compte l'effet multi-échelle de la rugosité et de la chimie de surface, sur les grandeurs de mouillage affectées par le traitement laser.

Finalement, les capacités d'adhérence ou de non adhérence d'une surface vis-à-vis d'une surface antagoniste ont été étudiées afin d'évaluer la pertinence d'un traitement laser femtoseconde pour des applications de métallisation et d'électroformage, dans le cas d'une interface métal-polymère. Cette étude a été conduite sur des surfaces de polypropylène, ainsi que sur des surfaces métalliques et de PDMS obtenues par électroformage ou réplification de ces surfaces de polypropylène, en suivant l'évolution de l'interface goutte / surfaces texturée au cours de l'évaporation de la goutte.

L'ensemble des résultats présentés est très dense. Leur assimilation par le lecteur est facilitée par la synthèse finale au terme de chaque chapitre. La formulation de quelques perspectives scientifiques clés aurait mérité davantage d'attention. Le mémoire, malgré quelques imperfections dans la rédaction, offre au lecteur une réelle avancée dans la méthodologie d'analyse et la compréhension des phénomènes de mouillage et d'adhérence contrôlés par des texturations laser en mode ultrabref, en prêtant une grande attention au caractère multi-échelle des surfaces texturées.

Je formule donc un avis favorable pour que Vanessa BELAUD puisse soutenir ce mémoire en vue de l'obtention du diplôme de docteur de l'Université de Lyon délivré par l'Ecole Centrale de Lyon

Le 24 décembre 2013



Christophe DONNET
Professeur des Universités (chimie théorique, physique, analytique)
Membre de l'Institut Universitaire de France
Christophe.Donnet@univ-st-etienne.fr



UNIVERSITE de NICE SOPHIA ANTIPOLIS

Faculté des Sciences

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée – UMR 7336

Equipe de recherche « Surfaces et Interfaces »

Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2 – France

www.unice.fr/interface

Rapport sur le mémoire de thèse de Melle Vanessa BELAUD

Présenté pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Lyon

et délivré par l'Ecole Centrale de Lyon

- Spécialité Matériaux -

Melle BELAUD présente un mémoire de thèse de Doctorat intitulé : « Structuration de surfaces au moyen d'un traitement laser femtoseconde : applications à la fonctionnalisation de surface du polypropylène en vue de sa métallisation ».

L'ensemble du mémoire se présente sous la forme d'un recueil d'environ 253 pages articulé en 4 chapitres distincts. La bibliographie est notée à la fin du manuscrit et représente plus de 210 références. Enfin, une conclusion générale et des perspectives ainsi qu'une annexe clôturent ce mémoire.

Dans une introduction générale, Melle BELAUD présente succinctement l'environnement scientifique et les motivations qui l'ont conduit au choix de ce sujet, puis nous présente la structure de son mémoire.

Dans un **premier chapitre** divisé en trois parties Melle BELAUD rappelle par une étude bibliographique les éléments de compréhension utilisés dans la suite du document. Il est présenté les trois étapes de la gamme de métallisation « Electroless », avec un focus sur leurs impacts environnementaux, sanitaires et économiques. Il est ensuite précisé l'intérêt du traitement laser femtoseconde utilisé comme substituant à l'étape de préparation de la surface. Des rappels sur les notions gouvernant les phénomènes d'adhérence et de mouillage sont présentés. Ce chapitre aurait mérité d'être plus succinct.

Equipe de recherche « Surfaces et Interfaces » LPMC

Université de Nice-Sophia Antipolis - Parc Valrose, 06108 Nice cedex 2 – France

Prof. F. GUITTARD

Tel : 04 92 07 61 59,

fax : 04 92 07 61 56,

email : guittard@unice.fr

www.unice.fr/interface

Le **deuxième chapitre** de ce mémoire de thèse est consacré à la démarche expérimentale utilisée. Trois sous-parties sont présentées. Après le traitement de surface au moyen d'un laser femtoseconde et la démarche développée pour la structuration des surfaces, les méthodes de caractérisation sont décrites et passées en revue. La microscopie électronique à balayage et l'interférométrie optique sont utilisées pour l'étude de la morphologie de surface, l'infra-rouge et la spectroscopie photoélectron X (XPS) pour l'étude de la chimie de surface, enfin le mouillage et les tests d'adhérences fournissent une information sur la fonctionnalité des surfaces. Ce chapitre se termine par une présentation des méthodes d'analyses de données utilisées pour l'exploitation des résultats. Ce chapitre plutôt technique n'apporte pas d'information significative mais permet au lecteur, en dehors de ce domaine, de mieux comprendre les techniques utilisées.

Dans un **troisième chapitre** sont présentés les principaux résultats obtenus par les techniques présentées dans le chapitre précédent d'un point de vue des caractérisations topographiques ou morphologiques et chimiques après l'utilisation du traitement laser des surfaces. Un objectif de ce chapitre est la tentative de mise en relation entre la technique utilisée pour la mise en forme de la surface et les propriétés chimiques, morphologiques ou cristallographiques.

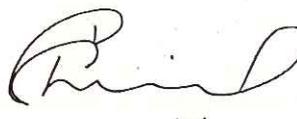
Le **quatrième chapitre** tend à mettre en corrélation les propriétés d'extrême surface telles que la topographie ou la chimie de surface induite et la fonctionnalité des surfaces. Ceci est illustré par des études de mouillabilité et d'adhérence polymère-métal. Dans chacune des trois sous-parties de ce chapitre sont présentés respectivement l'influence de la topographie multi-échelles sur les propriétés de mouillabilité, la prise en compte de la chimie de surface et de son anisotropie topographique puis la faisabilité de métalliser des surfaces de polypropylène pour deux types d'applications, la métallisation localisée sur une faible surface de type logo et la réplique de texturation multi-échelles. Les résultats concernant l'adhérence entre la couche métallique et le polypropylène sont analysés ainsi que les moyens de réplique d'une texturation sur métal et PDMS. Un nombre conséquent d'expériences sont présentées.

En conclusion de ce rapport, le mémoire de Melle BELAUD est de présentation agréable, écrit dans un souci de clarté et de pédagogie. Ce manuscrit est équilibré entre faits expérimentaux et explications théoriques. Même si les chapitre 1 et 2 auraient mérité d'être plus précis et succinct, les objectifs que s'était fixés Melle BELAUD me semblent atteints d'un point de vue académique. Elle

apporte dans son mémoire un certain nombre de résultats tangibles et de propositions qui montrent qu'elle a effectué un travail à la fois expérimental important, un travail d'interprétation et un effort conséquent de présentation des corrélations associées.

Mon avis est donc favorable à une présentation orale des travaux en vue de l'obtention du titre de Docteur.

Fait à Nice, le 6/01/2014



Dr. Frédéric GUITTARD

Professeur - HDR