

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR  
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE

**MEMOIRE**

Pour l'obtention du diplôme de

**Magister en électronique**

**Option : Microélectronique**

Présenté par :

**M<sup>f</sup> BOULEGHLIMAT Oussama**

Traitement de surfaces de films de polyimide par une décharge à  
barrière diélectrique

Devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> F.MANSOUR	<b>Pr</b>	Université Mentouri de Constantine	Présidente
M <sup>f</sup> S.SAHLI	<b>Pr</b>	Université Mentouri de Constantine	Rapporteur
M <sup>me</sup> S. REBIAI	<b>M.C</b>	Université Mentouri de Constantine	Examineur
M <sup>f</sup> A. BELLEL	<b>M.C</b>	Université Mentouri de Constantine	Examineur

**Année 2009**

## *Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A tous ceux qui me sont chers*

*A mes très chers **parents***

*A mes très chers **frères.***

*A mes très chères **sœurs.***

*A ma **famille .***

*A mes très chers **amis.***

*Oussama*

# **Remerciements**

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

Mon remerciement, avant tout, à **DIEU** tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'étude afin que je puisse arriver à ce stade.

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

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de soutenance :

**M<sup>me</sup> F. MANSOUR** directrice du laboratoire LMEAD, Professeur au Département d'Électronique, de l'Université de Constantine, pour l'honneur qu'elle ma faite en acceptant la présidence du Jury.

**M<sup>me</sup> S. REBIAI** Maître de Conférence au Département d'Électronique, de l'Université de Constantine pour l'intérêt qu'elle a témoigné à ce travail en acceptant de faire partie de ce Jury

**M<sup>r</sup> A. BELLEL** Maître de Conférence au Département d'Électronique, de l'Université de Constantine, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de participer à ce jury.

Mes vifs remerciements à **M<sup>r</sup> A. BENALA**, **M<sup>elle</sup> Z. ZIARI** respectivement Professeur et Maître de Conférence classe B au Département d'Électronique de l'Université de Constantine, ainsi qu'à **M<sup>r</sup> A. BENHAMOUDA** et **M<sup>r</sup> S. MOUSSAT** Maîtres assistants classe A au Département d'Électronique de l'Université de Constantine, qui n'ont pas manqué de m'apporter leur aide tant appréciable et bénéfique.

Je ne pourrais terminer sans avoir à remercier mes collègues du Laboratoire LMI : F. Bouanaka, A. Bougharout, L. Bouledjrib, R. Chaaban, N. Guermat, B. Kagouche, A. Kahlouche, M. Kihel, S. Meralu, I. Nouicer.

Et à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce mémoire de magister.

## Table des matières

<b>Introduction générale</b>	1
<b>Chapitre I Généralité sur les décharges à barrière diélectriques</b>	4
<b>I.1.Introduction</b>	4
<b>I.2.Décharge électrique dans les gaz</b>	4
I.1.Définition	4
I.2.Paramètres physiques	5
I.2.1.Libre parcours moyen	6
I.2.2.Longueur de Debye	6
I.2.3.Densité électronique	6
I.2.4.Taux d'ionisation	6
I.2.5.Fréquence du plasma	7
I.2.6.Température du plasma	7
<b>I.3.Classification des plasmas</b>	7
<b>I.4.Formation des décharges dans les gaz</b>	9
I.4.1.Création	9
I.4.2.Mécanisme	10
I.4.3.Caractéristique courant-tension et régimes de décharge	11
I.4.3.1.caractéristique courant-tension d'une décharge DC dans les gaz	11
I.4. 3.1.1.Claquage par mode streamer	12
<b>I.5.Décharge contrôlée par barrière diélectrique</b>	15
I.5.1.Définition et caractéristique d'une DBD	15
I.5.2.Principe de la décharge à barrière diélectrique	16
I.5.3.Applications industrielles des décharges à barrière diélectrique	17
I.5.4.Les différents régimes de décharges à barrière diélectrique	18
I.5.4.1.Décharge à barrière diélectrique volumique	19
I.5.4.1.1.Décharge filamentaire	19
I.5.4.1.2.Décharge homogène	20
I.5.4.2.Régime de décharge à barrière diélectrique surfacique	20
<b>I.6. Conclusion</b>	21
<b>Références bibliographiques du chapitre I</b>	22

<b>Chapitre II Réalisation du dispositif de traitement de surface par décharge à barrière diélectrique</b>	24
<b>II.1.Introduction</b>	24
<b>II.2.Présentation du matériau étudié</b>	24
II.2.1. caractéristique des polyimides	24
II.2.2.Utilisation industrielle des polyimides	25
<b>II.3.Technique de caractérisation des surfaces des polymères</b>	26
II.3.1.Energie de surface et angle de contact	26
II.3.1.1.Principe	26
II.3.1.2.Travail d'adhésion	28
II.3.1.3.Détermination graphique de l'énergie de surface	28
II.3.1.4.Dispositif de mesure de l'angle de contact	31
II.3.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion interne multiple (FTIR-ATR)	32
II.3.2.1.Principe	32
II.3.2.2.Spectroscopie infrarouge ATR (Réflectance Totale Atténuée)	32
<b>II.4.Dispositif expérimental réalisé pour le traitement de surface de films de polyimide par décharge à barrière diélectrique</b>	33
II.4.1.Réacteur de traitement	34
II.4.2.Principe de fonctionnement du générateur haute tension	34
II.4.3.Calibrage du générateur haute tension	35
II.4.3.1.mesure de la haute tension	35
II.4.3.2.Variation du signal de sortie en fonction de la tension d'entrée	36
II.4.2.3.Variation de signal de sortie en fonction de la fréquence d'excitation	37
II.4.2.4.Mesure du courant de décharge	38
<b>II.5.Procédure du traitement par décharge à barrière diélectrique</b>	40
<b>II.6.Conclusion</b>	41
<b>Références bibliographiques du chapitre II</b>	43
<b>Chapitre III : Traitement de surface de polyimide par décharge à barrière diélectrique</b>	45
<b>III.1. Introduction</b>	45

<b>III.2.Réacteur de traitement par décharge à barrière diélectrique</b>	45
<b>III.3.Les conditions optimales de traitement</b>	46
<b>III.4.Etude de l'effet des différents paramètres expérimentaux sur l'évolution de l'angle de contact</b>	47
III.4.1.Influence de la tension appliquée sur l'évolution de l'angle de contact	47
III.4.2.Influence du temps de traitement sur l'évolution de l'angle de contact	48
III.4.3.Evolution de l'angle de contact sur des films de polyimide en fonction de la densité d'énergie	50
<b>III.5.Travail d'adhésion</b>	51
III.5.1.Effet de la tension et du temps de traitement	51
<b>III.6.Energie de surface</b>	54
<b>III.7.Effet de la durée du stockage sur la mouillabilité de films de polyimides traités par décharge à barrière diélectrique (effet du vieillissement)</b>	56
<b>III.8.Effet du traitement sur les spectres FTIR-ATR des films de polyimide</b>	57
III.8.1.Spectre FTIR-ATR d'un film de polyimide non traité	57
III.8.2.Effet d'un traitement par décharge à barrière diélectrique sur les spectres FTIR-ATR des films de polyimide	59
<b>III .9.Conclusion</b>	61
<b>Références bibliographiques du chapitre III</b>	63
<b>Conclusion générale</b>	65

# ***Introduction Générale***

## Introduction générale

Certains matériaux polymères ne possèdent pas les propriétés de surface idéalement adaptées à leur utilisation dans différents domaines. Ceci est lié essentiellement à leur caractère hydrophobe et apolaire, c'est-à-dire, à une surface chimiquement inerte qui les limite leur application. Ces polymères ont une faible tension superficielle, et ainsi une valeur de l'angle de contact élevée avec l'eau et d'autres liquides polaires. Les surfaces apolaires non traitées présentent souvent des problèmes d'adhérence [1]. La nécessité d'avoir un matériau polymère aux propriétés spécifiques a entraîné le développement de techniques de traitements de surface. Des méthodes chimiques ou physiques ont été mises au point pour favoriser l'adhésion de revêtements ainsi que la mouillabilité et l'impression des polymères par un changement de morphologie et de propriétés chimiques de surface [3]. Parmi ces traitements, nous citons le traitement par l'ozone, le traitement par rayonnement et les traitements par décharges électriques. Ces derniers qui englobent tous les traitements par décharges plasmas froids (décharge couronne et décharges à barrière diélectrique) [2], offrent beaucoup de potentialités ; ils peuvent modifier l'énergie de surface, et par conséquent le pouvoir d'adhésion du matériau à d'autres matériaux [3].

L'action d'un plasma sur un polymère provoque la coupure de certaines liaisons et crée des radicaux libres qui conduisent à la modification de la structure chimique de la surface sans affecter les propriétés du volume [1].

L'objet de ce travail est d'une part la mise en œuvre d'un banc de décharge à barrière diélectrique et d'autre part à l'utilisation de ce banc pour le traitement de surface de film de polyimide. Il sera organisé par conséquent en deux étapes :

La première étape sera consacrée à la conception et la réalisation du dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique. Ce dernier sera constitué d'un système électrique qui génère la haute tension et d'un réacteur de traitement à électrodes coplanaires

Dans une seconde étape, nous nous intéresserons à l'application de ce banc pour la modification des propriétés de surface de films de polyimides. La caractérisation de cette modification sera effectuée à travers l'étude de :

- la variation de l'angle de contact et de l'énergie de surface en fonction des paramètres expérimentaux.
- l'évolution de la structure chimique de la surface de films traités.

Les principaux résultats que nous avons obtenus ont été rassemblés dans ce mémoire que nous avons structuré en trois chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation des différents régimes de décharges électriques et nous nous intéresserons plus particulièrement à la décharge à barrière diélectrique.

Le second chapitre sera consacré dans une première partie à la présentation de quelques notions sur le matériau utilisé ses caractéristiques et ses utilisations industrielles. Nous présenterons ensuite les différentes méthodes de caractérisation des films traités tel que la mesure de l'angle de contact, la méthode du calcul de l'énergie de surface et le banc d'analyse par spectroscopie infrarouge à réflexion interne multiple (FTIR-ATR). Dans la seconde partie de ce chapitre nous décrirons la conception et la réalisation du dispositif de traitement, et nous terminerons ce chapitre par quelques mesures de calibration du dispositif de traitement.

Dans le troisième chapitre nous donnerons les résultats de l'effet du traitement par décharge à barrière diélectrique sur les films de polyimide.

Nous terminerons notre mémoire par une conclusion générale dans laquelle nous présenterons les principaux résultats que nous avons obtenus ainsi que les perspectives ouvertes par ce travail.

### **Références bibliographiques de l'introduction**

[1] Soukehal Hanene "Photogreffage de l'acétat de vinyle sur les films de polyéthylène basse densité :Synthèse et caractérisation" Thèse de magistère Université de Batna (2006) .

[2] Z. Ziari «Etude de l'effet d'un traitement par plasma froid sur les propriétés de surface d'un film de polymère» Thèse de doctorat Université de Constantine (2008).

[3] P.Benoist, G.Legeay, R.Morello, F.Poncin-Epaillard " Préparation de surface de polymère par plasma froid pour métallisation par galvanochimie" Eur. Polym. J. Vol. 28 (1) (1992), 1383-1393.

*Chapitre I*

# **Généralités sur les décharges à barrière diélectriques**

## Chapitre I : Généralités sur les décharges à barrière diélectriques

### I.1.Introduction

L'objet de ce premier chapitre est la présentation d'une brève synthèse bibliographique sur les plasmas et les décharges électriques dans les gaz en général, et la décharge à barrière diélectrique en particulier.

Ce chapitre est partagé en deux parties :

- dans la première partie nous présenterons quelques généralités sur les plasmas, nous rappellerons les différents paramètres mis en jeu dans les plasmas permettant leur classification.

- pour terminer ce chapitre, nous nous intéresserons au cas de la décharge à barrière diélectrique. Nous rappellerons leurs différents régimes et leur efficacité sur la modification des surfaces de polymères.

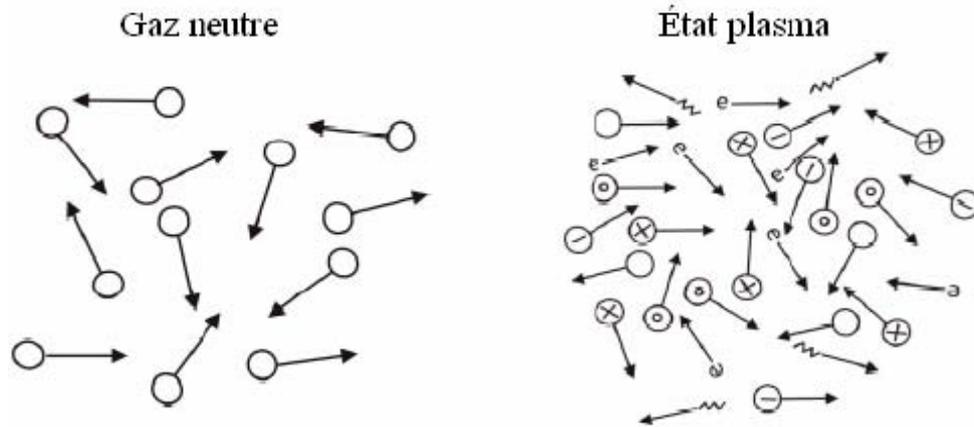
### I.2. Décharge électrique dans les gaz

#### I.1.Définition :

Le plasma est considéré comme étant le quatrième état de la matière suite l'échelle des températures des trois états classique : solide, liquide et gaz. Il a été introduit en 1929 par le physicien américain I. Langmuir pour désigner, dans les tubes à décharges, certaines régions équipotentielles contenant un gaz ionisé électriquement neutre [1].

Le plasma est un milieu constitué d'un mélange de molécules, d'atomes et d'ions le plus souvent dans des états excités, ainsi que des électrons, l'ensemble étant électriquement neutre et les particules ayant dans la majorité des cas une grande énergie cinétique [2] (figure 1.1)

Chaque particule chargée dans un plasma interagit simultanément avec les autres grâce au long rayon d'action de la force électrique entre particules chargées (force coulombienne). Ces interactions créent un comportement collectif qui n'existe pas dans les gaz neutres et procurent au plasma des propriétés uniques [4]



**Figure 1.1** : Schéma montrant la différence entre gaz neutre et plasma.

Les plasmas créés en laboratoire sont généralement faiblement ionisés. Étant donné leur faible densité, leurs propriétés physiques sont analogues à celles des gaz neutres, tandis que leurs propriétés électromagnétiques (conductivité électrique, indice de réfraction, etc.) sont différentes à cause de la présence d'électrons libres. En général, les plasmas artificiels sont allumés en appliquant un potentiel électrique à travers le gaz neutre [5]. Pour produire un plasma en laboratoire, l'ionisation des atomes ou molécules est requise. L'ionisation se produit lorsqu'un atome ou une molécule gagne assez d'énergie d'une source extérieure d'excitation ou via une collision avec une autre particule.

Un gaz contient toujours initialement quelques électrons et ions qui sont formés, par exemple, du résultat d'une collision avec un rayon cosmique ou une radiation avec le gaz. Ces charges libres sont accélérées par le champ électrique et de nouvelles particules chargées peuvent ensuite être créés lorsqu'ils entrent en collision avec des atomes et des molécules dans le gaz ou avec les surfaces des électrodes. Cela mène à une avalanche de particules chargées (qui sont éventuellement équilibrées par des pertes de charges) et un état plasma stationnaire se développe [5]. De façon plus générale, la physique des plasmas joue un rôle très important en astrophysique puisque l'on estime que près de 99 % de l'univers est constitué par de la matière à l'état plasma [1].

## I.2. Paramètres physiques d'un plasma

Les paramètres physiques qui caractérisent le plasma sont: le libre parcours moyen, la longueur de Debye, la température du plasma, la densité et la distribution d'énergie des électrons.

### I.2.1. Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen ( $\lambda$ ) est la distance qu'une particule (électron, ion, neutre, etc.) traverse entre deux collisions. A cause de la nature statistique des collisions, il a une distribution spécifique. Il est décrit en général par l'équation suivante [4] :

$$\lambda = \frac{1}{\pi N (r_1 + r_2)^2}$$

- $r_1, r_2$  sont les rayons des particules en collisions.
- $N$  est la densité de particules (nombre de particules par unité de volume).

### I.2.2 Longueur de Debye :

La longueur de Debye  $\lambda_D$  définit la longueur à partir de laquelle le champ électrique Coulombien issue d'une particule chargée est neutralisé par un ensemble de particules de signe opposées dans le volume environnant. Elle est donnée par la relation suivante [1] :

$$\lambda_D = \left( \frac{2\varepsilon_0 K T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}$$

### I.2.3 Densité électronique :

La densité électronique  $n_e$  est le nombre d'électrons libres par unités de volume ( $\text{cm}^{-3}$ ) [5].

### I.2.4 Taux d'ionisation :

Le taux d'ionisations  $\tau_i$  représente le rapport du nombre d'électrons libre  $n_e$  sur le nombre de particules totales  $n_e + N$ , où  $N$  est le nombre de particules neutres par unité de volume. Le taux d'ionisation est alors donné par [5] :

$$\tau_i = \frac{n_e}{n_e + N}$$

On parle de gaz faiblement ionisée lorsque  $\tau_i < 10^{-4}$  (principales interactions de type collisions électrons-neutres) et de gaz fortement ionisés lorsque  $\tau_i > 10^{-4}$  (interactions de type collisions électrons-électrons ou électrons-ions) [3].

### I.2.5. Fréquence du plasma

Le comportement collectif des plasmas se manifeste lorsqu'on écarte le plasma de l'équilibre. Le milieu retourne alors à l'équilibre en oscillant à la fréquence plasma électronique. La pulsation plasma électronique s'écrit, si l'on ne considère pas les collisions, avec  $n_e$  la densité électronique et  $m_e$  la masse de l'électron [1]

$$\omega_e = \sqrt{\frac{n_e q_e^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

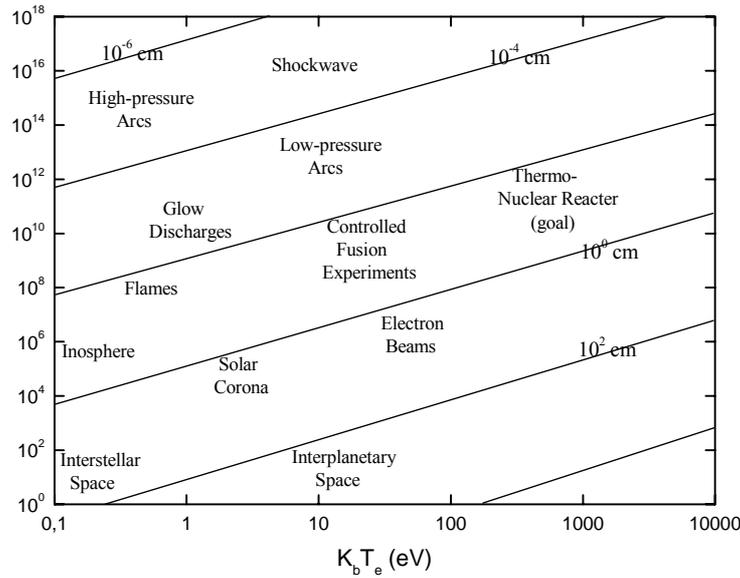
### I.2.6. Température du plasma

La température du plasma est définie comme la moyenne des énergies de translation des particules dans la décharge. Étant donné la différence de masses qui existe entre les électrons et les espèces lourdes, ces deux populations sont souvent considérées comme étant deux systèmes chacun dans leur propre équilibre thermodynamique. C'est pourquoi, lorsqu'on parle de plasma, on entend souvent parler de plusieurs températures (électronique, ionique, gaz) qui peuvent être toutes différentes.

La température électronique est souvent considérée comme le paramètre le plus important pour déterminer et démontrer les phénomènes dans le plasma. En général,  $T_e \gg T_i > T_n$ , où  $T_e$  est la température électronique,  $T_i$  la température ionique et  $T_n$  la température des neutres, proche de la température ambiante [3].

### I.3. Classification des plasmas

La figure 1.2 propose une classification des différents plasmas en fonction de la densité électronique, de l'énergie électronique et de la longueur de Debye.

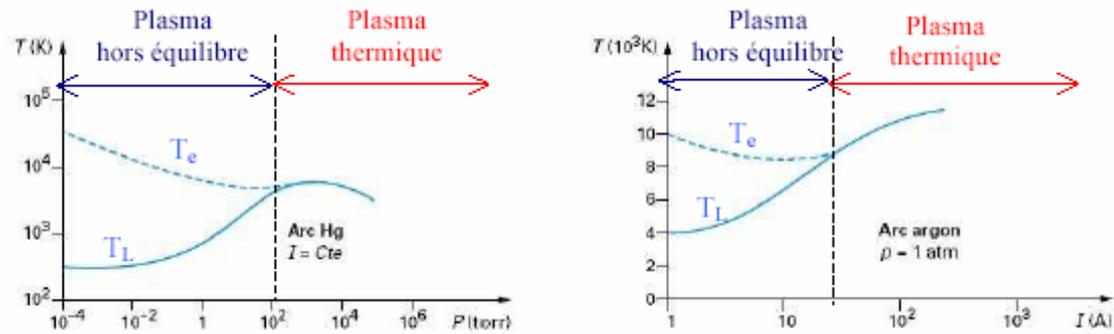


**Figure 1.2** : Classification des plasmas en fonction de leur densité électronique  $n_e$ , de leur énergie  $kT_e$  et de la longueur de Debye [6].

Une autre classification, basée sur les températures électronique  $T_e$ , ionique  $T_i$  et celle des neutres  $T_0$  permet de distinguer les plasmas dits chauds et les plasmas dits froids.

- lorsque la température des neutres et des ions est proche de la température électronique (5000 - 50000 K), on parle de plasma thermique ou de plasma en équilibre thermodynamique. Ce sont des gaz fortement ionisés ;

- lorsque la température des électrons (1000 à 10000 K) est très supérieure à la température des molécules du gaz (proche de la température ambiante), on parle de plasma froid ou de plasma hors équilibre thermodynamique. Ces gaz sont faiblement ionisés [6].



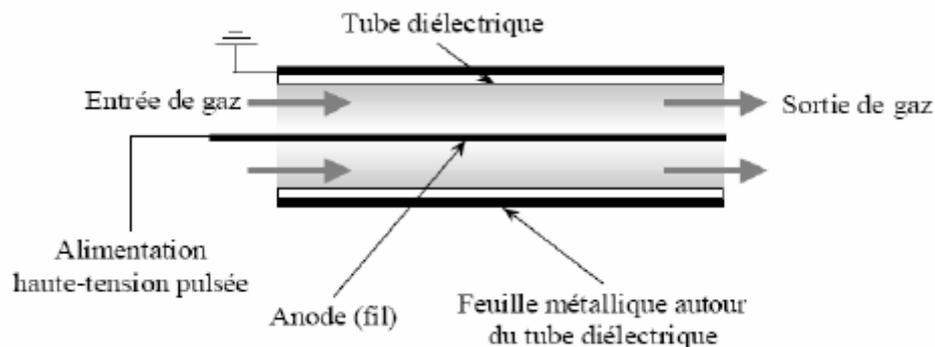
**Figure 1.3:** Evolution de la température des électrons  $T_e$  et des espèces lourdes  $T_L$  à pression variable (à gauche) et à intensité variable (à droite) [7]

Dans la suite, nous nous intéresserons exclusivement aux plasmas froids. Ce sont ceux des décharges électriques à la pression atmosphérique.

## I.4. Formation des décharges dans les gaz

### I.4.1. Création

La décharge dans le gaz est produite dans une enceinte confinée dans laquelle est introduit le gaz à ioniser. L'énergie nécessaire est apportée par le biais d'une décharge électrique contrôlée. Elle s'obtient soit par un dispositif sans électrodes, sous champ électromagnétique variable de type hautes fréquences (13,56 MHz) ou micro-ondes (2,45 GHz), soit entre deux électrodes : décharge lumineuse, décharge couronne ou décharge à barrière diélectrique [8]. Dans le cadre de notre travail nous nous intéresserons aux décharges à barrière diélectrique (DBD).



**Figure 1.4 :** Réacteur à décharge de type fil-cylindre avec barrière diélectrique

Ce type de décharge est obtenu par insertion d'un matériau à propriétés diélectriques entre les deux électrodes. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation alternative est alors indispensable (de quelques Hz à quelques centaines de kHz) pour éviter que l'accumulation excessive des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge. L'utilisation d'une alimentation pulsée permet de générer de forts courants pendant des temps très courts et donc d'obtenir, sans passage à l'arc, des électrons de haute énergie, adaptés au traitement des polymères. Les tensions de travail habituellement utilisées varient de quelques kilovolts à une centaine de kilovolts environ tandis que les puissances dépassent rarement quelques Watts. Le diélectrique permet également une répartition plus homogène du plasma.

#### **I.4.2. Mécanisme**

La formation d'un plasma est due à un transfert d'énergie cinétique par collision entre un électron accéléré par un champ électrique et les molécules neutres du gaz. Ces collisions peuvent être de deux types :

- Les collisions élastiques,
- Les collisions inélastiques.

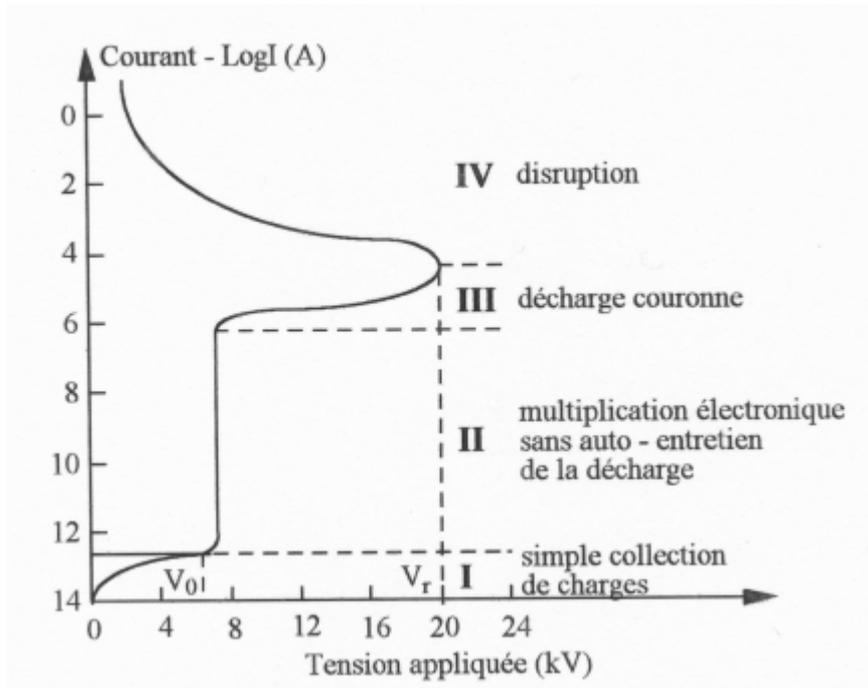
Dans les chocs élastiques, les atomes conservent la même structure interne, seule leur vitesse est accrue. Globalement, l'énergie cinétique du système reste inchangée [5]. Mais ils sont responsables de phénomènes thermiques (conduction et diffusion de chaleur au sein du gaz) et hydrodynamiques [10]. Par contre, dans les chocs inélastiques, l'énergie interne des particules change l'énergie de la particule incidente [5], dans ce cas, si son énergie cinétique est suffisante, un électron peut lors d'une collision inélastique, ioniser ou exciter la molécule neutre rencontrée [10]. Les chocs inélastiques sont donc la source d'un nombre important de réaction physico-chimiques qui vont alors modifier les propriétés macroscopiques du gaz [5]. La réactivité du milieu plasmagène dépend des paramètres suivants [10] :

- Composition du gaz introduit,
- Pression et température du gaz introduit,
- Tension appliquée (responsable de l'intensité du champ électrique).
- Géométrie des électrodes (responsable de la forme des lignes de champ).

### I.4.3. Caractéristique courant-tension et régimes de décharge

#### I.4.3.1. Caractéristique courant-tension d'une décharge DC dans les gaz

Les caractéristiques courant-tension de la figure suivante présentent les différents régimes de décharge que l'on peut observer dans l'air, à pression atmosphérique.



**Figure 1.5 :** Caractéristique courant-tension d'une décharge alimentée par une tension continue dans l'air et à pression atmosphérique [5].

Le passage de la zone I à la zone II est délimité par la tension seuil  $V_0$ . Au-delà de celle-ci, le courant augmente fortement alors que la tension n'augmente que très faiblement. Les électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour ioniser les molécules du gaz par collision et créent des avalanches électroniques dites avalanches de Townsend. Malgré tout, la décharge finit par s'éteindre une fois que toutes les charges sont collectées car les électrons n'ont pas suffisamment d'énergie pour générer des électrons secondaires.

La zone III se caractérise par une boule de plasma localisée à la pointe et correspondant à ce que l'on nomme le régime luminescente ou glow. A ce stade, la composante du courant est essentiellement continue et le courant croît faiblement avec la tension.

La zone IV correspond au régime du streamer ou dard. A la composante continue du courant, se superpose une composante pulsionnelle.

Si la tension poursuit son augmentation et dépasse la tension critique  $V_r$ , la décharge passe en phase d'arc et nous avons alors à faire à un plasma chaud. Cette transition est due à une augmentation de la température dans le canal de décharge induisant une expansion

hydrodynamique et donc une légère chute de la densité  $N$  du gaz. Le champ réduit  $E/N$  augmente, pouvant atteindre une valeur pour laquelle l'ionisation est supérieure à l'attachement électronique : on observe alors la formation d'étincelles ou d'arcs [6].

#### **I.4.3.2.claquage par mode streamers**

La théorie du streamer a été développée en 1939 à la fois par Raether et par Meek et Loeb et permet d'expliquer le développement des filaments ou streamers. Sous l'effet du champ électrique appliqué entre l'espace inter électrode, des électrons germes acquièrent de l'énergie et créent des avalanches électroniques [7] (figure 1.6). La vitesse des électrons est environ de 100 fois supérieurs à celle des ions positifs si bien que l'avalanche se développe comme un nuage d'électrons laissant derrière lui des ions positifs quasi-immobiles, alors l'avalanche conduit à la formation d'une structure dipolaire [12] :

- une région (vers l'anode) à forte densité d'électrons.
- une région (vers la cathode) à forte densité d'ions positifs.

Les charges positives et négatives vont par conséquent se séparer en créant un champ induit opposé au champ extérieur. Ce champ appelé le champ de charge d'espace [6], qui s'ajoute vectoriellement au champ extérieur  $E_0$  [12], va distordre localement le champ appliqué. La croissance rapide de l'avalanche et son amplification lui permettent une taille telle que le champ de ces charges d'espace va devenir aussi important que le champ appliqué. A ce moment là, on arrive à un nombre d'électrons plus grand. Pour effectuer la transformation de l'avalanche primaire en streamer, il faut qu'elle atteigne un niveau d'amplification très élevé. Le champ de charge d'espace doit atteindre la valeur du champ appliqué [6].

Sous l'effet de champ de charge d'espace, une onde d'ionisation se propage, elle est appelée streamer [7]. Ce dernier se dirige vers la cathode ; il est dit cathode-directe ou positif. Dans le cas contraire, correspondant à de très fortes tensions et de grandes distances inter électrode, on parle d'anode-directe streamer, la situation intermédiaire restant possible. Ainsi, le processus de transformation de l'avalanche primaire en streamers est fondamental dans le claquage. Si l'on considère le cas d'une cathode-directe streamer ; lorsque l'avalanche a atteint l'anode, les électrons commencent à plonger dans le métal de l'électrode, les ions positifs forment une charge d'espace importante qui renforce l'effet du champ résultant. On émet alors l'hypothèse que le mécanisme prédominant réside dans la photo-ionisation par des

photons énergétiques produit dans l'avalanche par des atomes excités. Les électrons ainsi formés au voisinage de l'avalanche génèrent des avalanches secondaires en se dirigeant vers le sillon du nuage sous l'effet du champ résultant. Ces nouvelles avalanches rejoignent l'avalanche primaire pour former un plasma quasi-neutre de plus grande étendue dans la direction de la cathode. A cet endroit, des atomes sont excités et les mêmes processus peuvent avoir lieu à nouveau et le streamer croit. Lorsqu'il atteint la cathode, un canal de plasma neutre reliant les électrodes se forme et se comporte électrostatiquement comme un fil métallique, ce qui a pour effet de diminuer le champ électrique entre les électrodes par polarisation du conducteur. Les avalanches secondaires dues à la photo-ionisation sont attirées par le canal, ce qui limite sa croissance. Ainsi, la formation du streamer est possible lorsque le champ dû à la charge d'espace est plus important que le champ extérieur, afin que les avalanches secondaires se dirigent vers l'avalanche primaire [12].

L'étude du claquage par mode streamer a surtout été effectuée dans des intervalles d'air de quelques centimètres. Seule la phase finale de transition à l'arc semble être différente suivant la pression, le type et la valeur de la tension appliquée (DC ou impulsionnelle), le niveau de surtension et la distance inter électrodes. Des streamers se développent dans l'intervalle à partir de l'anode. Lorsque ces « streamers primaires » atteignent la cathode, ils créent une zone d'activité cathodique et abandonnent une colonne de charges positives. La zone cathodique va permettre l'injection d'électrons cathodiques dans cette colonne. Ceux-ci vont remonter vers l'anode sans ioniser, dû à l'attachement au sein de cette colonne peu conductrice. Après ce phénomène très rapide, la phase finale de transition à l'arc commence par l'apparition de filaments à partir de l'anode (streamer secondaire) et/ou de la cathode. Lorsque ces filaments lient les deux électrodes, l'étincelle est effectivement mise en place [13].

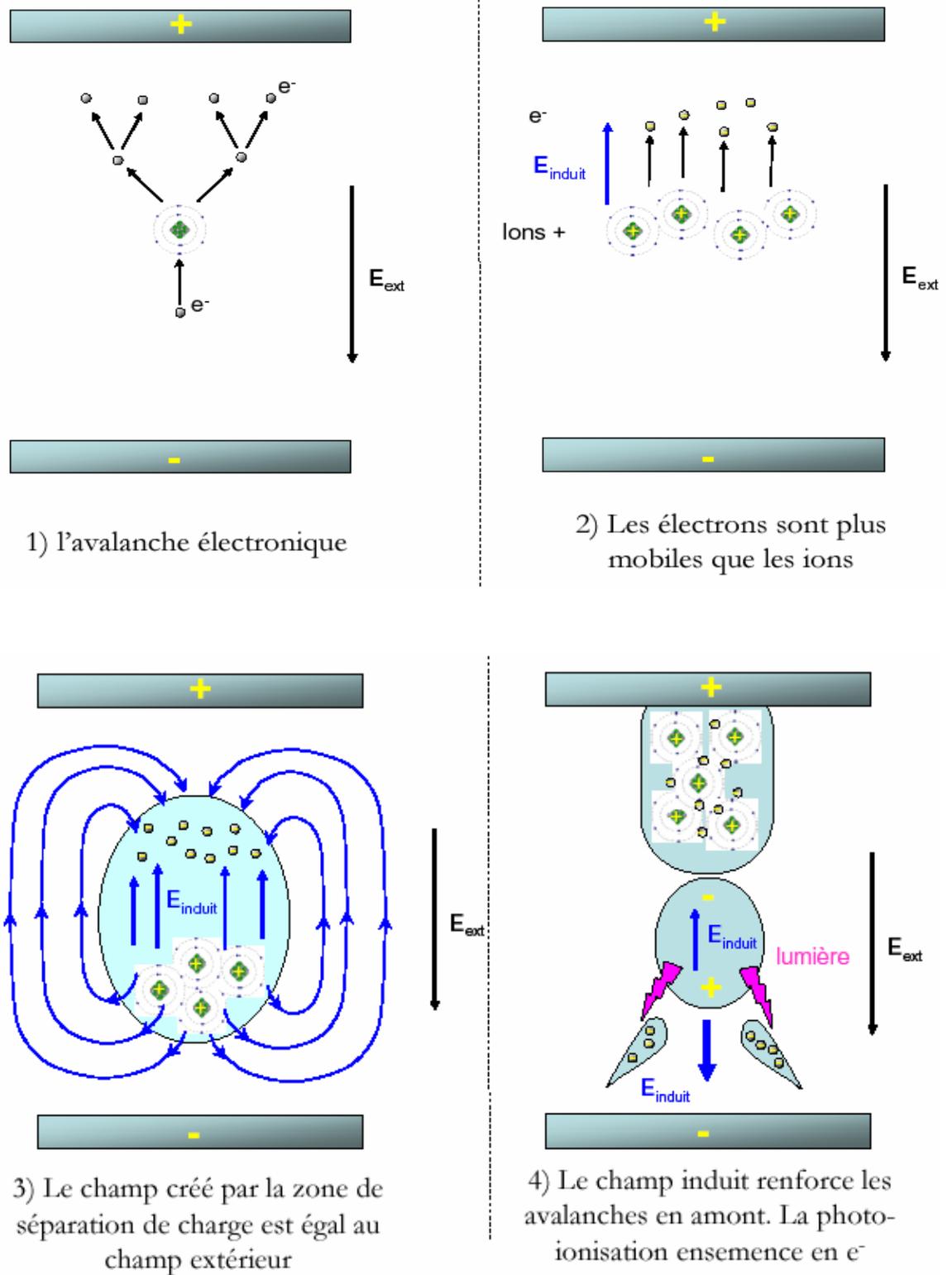


Figure 1.6 : Schéma montrant le claquage par mode streamers.

### I.5. Décharge contrôlée par une barrière diélectrique (DBD) :

Les décharges haute tension, établies entre deux électrodes métalliques, ionisent le gaz qui s'y trouve. Des ions et des électrons sont créés par collisions dans le plasma, et la migration des ions dans l'espace inter-électrode induit le mouvement des molécules neutres par transfert de moment [14].

#### I.5.1. Définition et caractéristique d'une DBD :

La décharge à barrière diélectrique est une décharge silencieuse qui permet de générer un plasma hors-équilibre thermodynamique à des pressions proches de la pression atmosphérique. Les DBD sont utilisables pour de nombreuses applications industrielles telles que la production d'ozone, le traitement d'effluents gazeux ou la modification d'état de surface [9]. Les DBD sont en général excitées en appliquant une tension alternative de forme sinusoïdale, d'amplitude de quelques kilovolts avec une fréquence de répétition pouvant atteindre quelques kilohertz, entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche d'un matériau isolant (figure 1.7). L'utilisation de la barrière diélectrique homogénéise la répartition des charges en surface des électrodes et empêche toute transition à l'arc et tout échauffement local important, ce qui permet le traitement de films de polymères sans risque d'altération [4].

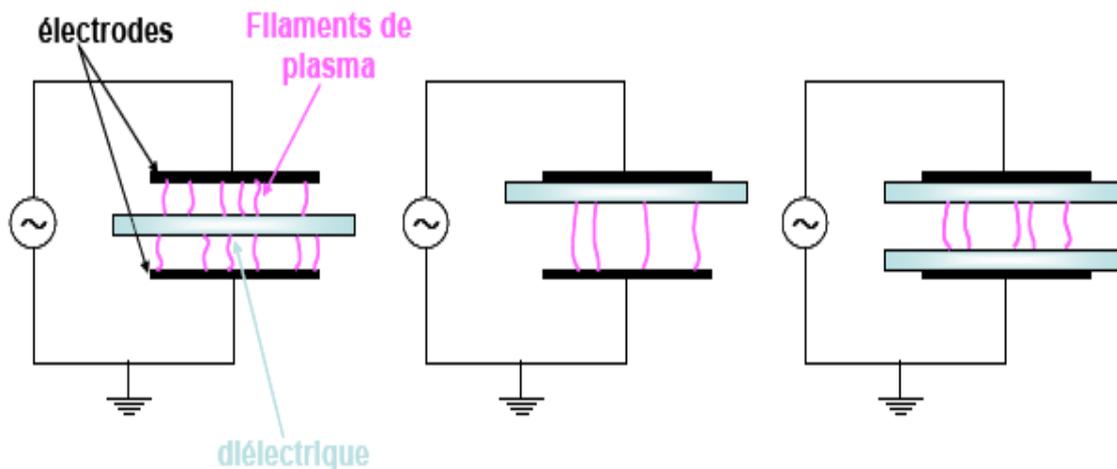


Figure 1.7 : Types de configuration de décharge à barrière diélectrique.

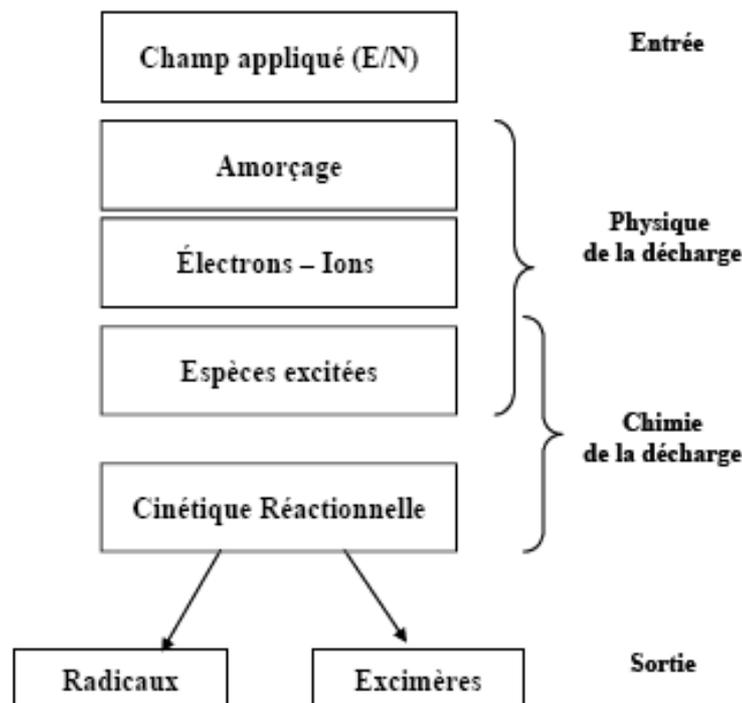
La décharge à barrière diélectrique est caractérisée par :

- Sa pression de travail élevée (autour de la pression atmosphérique).
- La tension appliquée aux bornes des deux électrodes est de l'ordre de quelque kV.

- La fréquence d'excitation est de l'ordre du kHz.
- La décharge est contrôlée par une barrière diélectrique qui rend la décharge de courte durée et une répartition de charges telle que les micros décharges soient rares
- La distance entre les électrodes est de l'ordre de quelque millimètre.

### I.5.2.Principe de la décharge à barrière diélectrique :

Comme nous l'avons vu précédemment, ce type de décharges est obtenu par insertion d'un matériau à propriétés diélectriques entre les deux électrodes. L'accumulation de charges à la surface de cette barrière diélectrique entraîne une chute de potentiel entre les deux électrodes et évite le passage à l'arc. L'utilisation d'une alimentation alternative est alors indispensable (de quelques Hz à quelques centaine de kHz) pour éviter que l'accumulation excessive des charges électriques à la surface du diélectrique ne neutralise la décharge [10]. La décharge à barrière diélectrique est constituée d'une multitude de filaments de faible durée quand la pression est forte [7] :



**Figure 1.8:** Schéma de principe d'une décharge à barrière diélectrique.

La figure 1.8 montre le schéma de principe d'une DBD : Il y'a trois phases :

- **Le claquage ou la formation de la décharge** : quand on applique un champ électrique dans l'espace inter électrodes (de l'ordre de quelques millimètres), une avalanche électronique peut être initiée dans le gaz résiduel [7].

- **Le transport des charges dans l'espace inter électrode ou l'impulsion de courant** : il y'a établissement d'un canal de conduction qui conduit à l'apparition d'une charge d'espace. L'accumulation des charges au voisinage ou sur le diélectrique entraîne une diminution rapide de la différence de potentiel de l'espace gazeux. Cependant, les mécanismes de destruction des électrons (recombinaison et attachement) deviennent plus importants que les mécanismes de production (ionisation), ce qui entraîne l'extinction de la décharge et le courant devient impulsionnel [7].

- **la cinétique des réactions des espèces excitées** : Quand le courant impulsionnel passe, les espèces sont excitées par les électrons énergétiques, ce qui implique la production de radicaux et l'excimères. Cette production peut s'étendre dans la phase de post-décharge, bien au-delà de l'extinction du courant. L'efficacité de production des densités des espèces excitées dépend fortement de l'énergie des électrons, alors que le temps nécessaire pour produire des radicaux ou des excimères dépend seulement des processus chimiques mis en jeu [7].

### **I.5.3. Applications industrielles des décharges à barrière diélectrique**

La production d'ozone est l'une des applications principales des décharges à barrière diélectrique, Elle a été appliquée pour le traitement de l'eau pour la rendre potable ainsi que dans l'industrie du papier. On peut également associer l'oxygène ou l'hydroxyde d'hydrogène avec l'ozone ce qui permet de traiter la pâte à papier sans ajout de chlore [7,4], Les décharges à barrière diélectrique sont également utilisées dans :

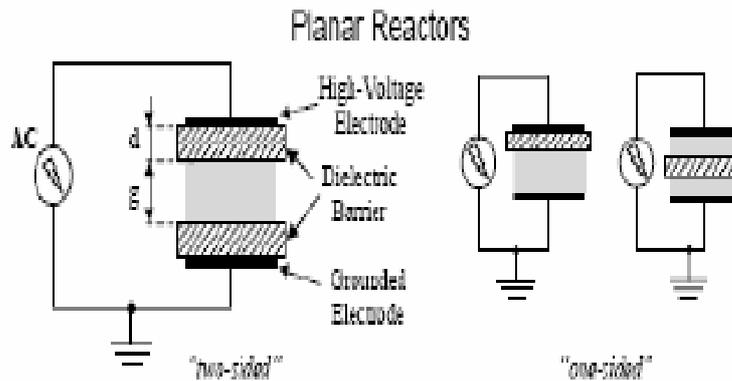
- le traitement des surfaces.
- la génération d'ultraviolet dans les lampes excimères.
- l'infrarouge dans les lasers CO<sub>2</sub>.
- comme cellules élémentaires des écrans plasmas.

Les application visées dans le future concerne le pompage des lasers à excimères par des décharges à barrière diélectrique afin de minimiser le coût des systèmes laser.

### I.5.4. Les différents régimes de décharges à barrière diélectrique

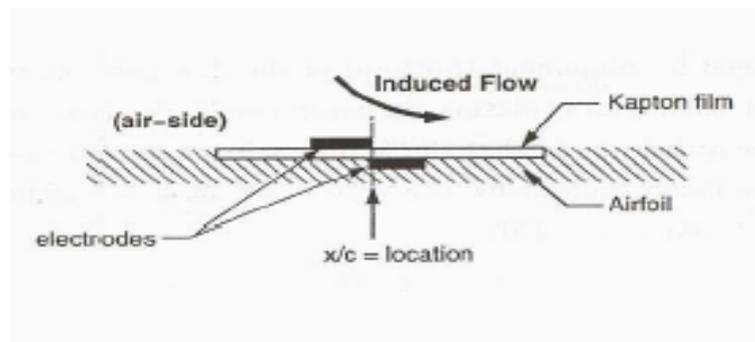
Selon la distance inter électrode on peut distinguer deux régimes de décharge à barrière diélectrique

- le premier régime est la décharge à barrière diélectrique volumique ; ce genre de décharge est établit entre deux électrodes séparées l'une de l'autre par un diélectrique [4].



**Figure 1.9 :** Schéma de la configuration de la décharge à barrière diélectrique volumique.

- le deuxième régime est la décharge à barrière diélectrique surfacique nommée « OAUGDP » (One Atmosphère Uniform Glow Discharge Plasma). Ce type de décharge est utilisée comme actionneur pour contrôler un écoulement. Ce genre de décharge est établit entre deux électrodes séparées de part et d'autre par un diélectrique. On l'appelle surfacique car il n'y a plus comme dans le régime précédent, d'espace gazeux entre les deux électrodes, c'est-à-dire que le diélectrique occupe tout l'espace inter électrode (figure 1.10) [5].



**Figure 1.10:** Schéma de la configuration de la décharge à barrière diélectrique surfacique.

### **I.5.4.1. Décharge à barrière diélectrique volumique**

Selon le type de claquage de gaz et le produit pression du gaz  $\times$  distance inter électrode, on peut distinguer deux types de décharge

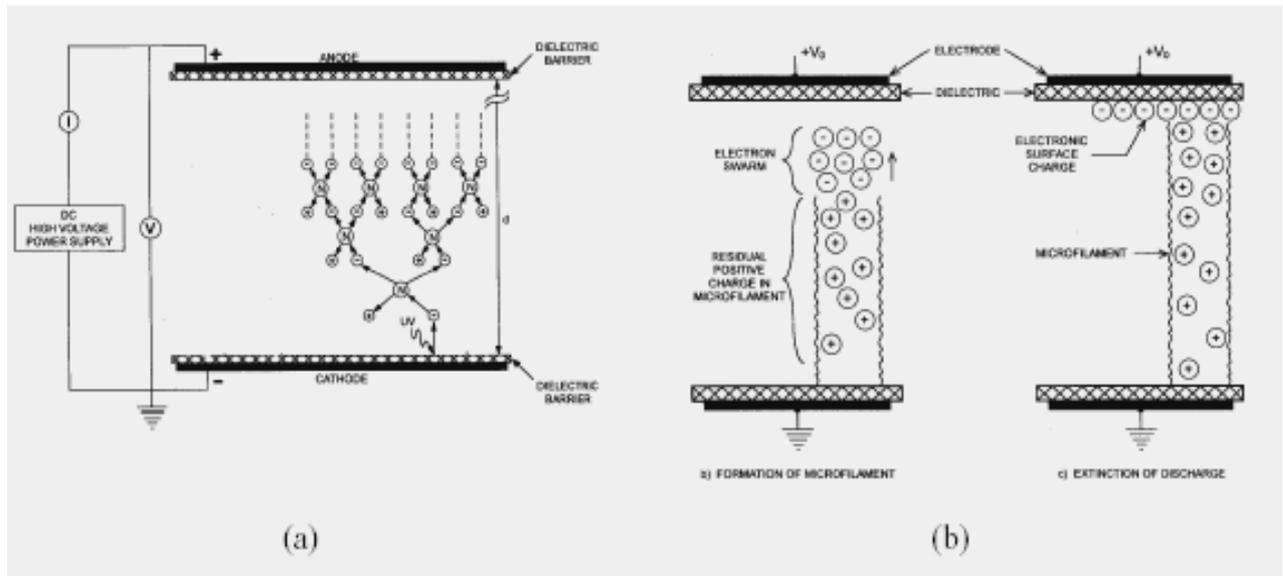
- Décharge filamentaire.
- Décharge homogène (luminescente).

La décharge filamentaire consiste en une multitude de micro-filaments distribués aléatoirement sur la surface des électrodes. Le courant de décharge est caractérisé par de nombreux pics apparaissant à chaque alternance de la tension. Cependant sous certaines conditions, la décharge peut devenir homogène, c'est le régime appelé APGD (Atmospheric pressure Glow Discharge) qui permet des traitements plus homogènes que ceux obtenus par DBD [9].

#### **I.5.4.1.1. Décharge filamentaire**

Le décharge filamentaire est le premier mode de décharge à barrière diélectrique découvert et le plus facile à obtenir [4], Ce type de décharge est composé d'une multitude de filaments initiés par un claquage de type streamers, Il est caractérisé par la distribution d'une multitude de micro décharges dans l'espace inter électrode de façon aléatoire [8] (figure 1.11)

Lorsque la tension appliquée aux électrodes est suffisamment importante, des phénomènes d'ionisation par effet d'avalanche apparaissent. Les électrons « germes » naturellement présents dans le gaz vont être accélérés par le champ électrique et vont, par collision, créer de nouveaux électrons, c'est la phase d'avalanche. Les charges apparues modifient localement le champ électrique. Ces charges, en se propageant selon les lignes de champ, laissent une traînée ionisée (streamer) qui correspond au canal d'une micro décharge dont le rayon est d'environ 100  $\mu\text{m}$  [11]. La durée de vie d'une micro-décharge est de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Lorsqu'un canal ionisé est établi entre l'électrode et le diélectrique, celui-ci se charge, ce qui diminue le champ électrique et provoque l'extinction de la micro-décharge. Les principales réactions chimiques caractéristiques de la DBD interviennent dans la phase streamer : ce sont des réactions produites par des collisions électroniques. Après l'extinction du *streamer* et la recombinaison des charges, les différentes espèces neutres créées (molécules et radicaux) réagissent dans un milieu dont la température est voisine de la température ambiante. Dans la phase streamer, dont la durée est très courte (10 ns), les électrons peuvent cependant acquérir des énergies très élevées [11].



**Figure 1.11** : Schéma de la décharge filamentaire : (a) Initialisation de la décharge ;  
(b) Formation d'un canal conducteur.

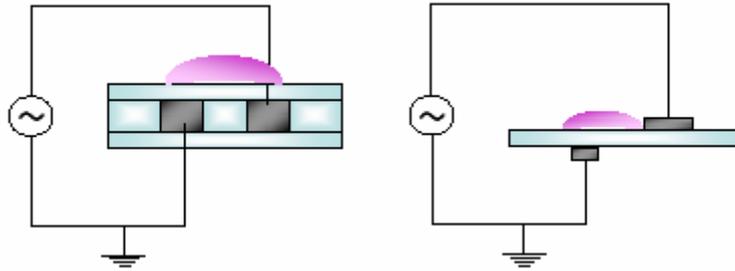
#### I.5.4.1.2. Décharge homogène :

Il est tout de même possible d'obtenir des décharges lumineuses et homogènes (sans filaments) dans l'air à pression atmosphérique en appliquant des champs électriques de quelques dizaines de kV/cm à des fréquences de l'ordre du kHz et avec des distances inter-électrodes de 0,5 à 3cm [5]. Ce type de décharge est dû principalement à l'émission secondaire d'électrons suite au bombardement ionique de la cathode (**claquage Townsend**). Cette décharge est caractérisée par une répartition spatiale de la lumière homogène radialement mais localisée près d'une électrode lorsque la décharge est établie (figure 1.5). Elle ne correspond donc pas à une décharge filamentaire. Le terme de « décharge luminescente » (glow discharge) est utilisé en raison des similitudes observées entre le régime de DBD d'aspect homogène et la véritable décharge luminescente obtenue à faible produit pression-distance [4].

#### I.5.4.2. Régime de décharge à barrière diélectrique surfacique

Dans ce cas, le bombardement ionique sur la surface est très important et alimente la décharge en électrons secondaires, ce qui modifie grandement les caractéristiques de chaque filament de plasma. Ces géométries se rencontrent en particulier dans les cellules d'écran plasma. Ce type de DBD permet également de générer des vents ioniques lorsque les

électrodes sont dissymétriques, ce qui permet de contrôler des écoulements fluides dans des réacteurs [6].



**Figure 1.12** : Schéma de la décharge surfacique.

### I.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rappelé quelques notions sur les plasmas, ensuite nous avons présenté les décharges électriques dans le gaz en général et les décharges à barrières diélectriques en particulier comme technique de traitement de films de polymères.

**Références bibliographiques du chapitre I**

- [1] P. K. Shukla, A. A. Mamun, « Introduction to Dusty Plasma Physics » Series in Plasma Physics 2002.
- [2] F. Kassabji, P. Fauchais, « Les générateurs à plasmas » Phys. Appl. 16 1981, 549-573.
- [3] M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, « Principles of Plasma Discharges and Materials Processing » 2005.
- [4] Christian Sarra Bournet « Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surface dans le domaine des biomatériaux » Mémoire pour l'obtention du grade de maître ès sciences Université de Laval 2007.
- [5] Alexandre Labergue « Etude de décharges électriques dans l'air pour le développement d'actionneurs plasmas – Application au contrôle de décollements d'écoulements » Thèse de doctorat université de Poitiers 2005
- [6] Olivier Guaitella « Nature de la synergie plasma-photocatalyseur pour la destruction d'un composé organique volatil type : l'acétylène » Thèse de doctorat Ecole polytechnique 2006.
- [7] Nofel MERBAHI « Luminescence de l'argon et du xénon dans les décharges à barrières diélectriques mono-filamentaires » Thèse de doctorat université Paul Sabatier de Toulouse 2004
- [8] Alban Sublet, « Caractérisation de décharges à barrière diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium » Thèse pour l'obtention du grade de Docteur ès sciences, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne 2007.
- [9] G. Bauville, P. Choque, B. Lacour, E. Michel, V. Puech, E. Silberberg « Traitement de tôles métalliques par décharge à barrière diélectrique monopolaire fonctionnant à pression atmosphérique » Proceeding des résumés du 8<sup>iem</sup> congrès "Plasma" de la société Française de physique 5-7 Mai 2003 - Cadarache - St Paul Lez Durance.
- [10] Axel Vincent « Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par une isotope » Thèse de doctorat université de Paris VI 2002.
- [11] Jean-Marie Cormier, Ahmed Khacef, Olivier Motret, « Dépollution des effluents gazeux par plasma » 2002,  
[www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP200304/18Cormier.pdf](http://www.cnrs.fr/publications/imagesdelaphysique/couv-PDF/IdP200304/18Cormier.pdf), consulté le 04/03/2009.

- [12] Bourek Yacine «Détermination des conditions d'ionisation caractérisant le seuil de claquage de l'air par la logique floue » Thèse de magister, Université de Batna 2005.
- [13] Tatiana Guerrero Olivera «Etude expérimentale du contournement des isolateurs recouverts de glace sous tensions de foudre et de manoeuvre» Mémoire de Métrise en ingénierie, Université du Québec (Chicoutimi) 2004.
- [14] Pierre Magnier, Dunpin Hong Jean-Michel Pouvesle, Annie Leroy-Chesneau, Jacques Hureau «Contrôle d'un écoulement subsonique par utilisation de décharges Surfaiques » 18<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique Grenoble, 27-31 août 2007.

*Chapitre II*

**Réalisation du dispositif de traitement de  
surface par décharge à barrière  
diélectrique**

## Chapitre II : Réalisation du dispositif de traitement de surface par décharge à barrière diélectrique

### II.1.Introduction

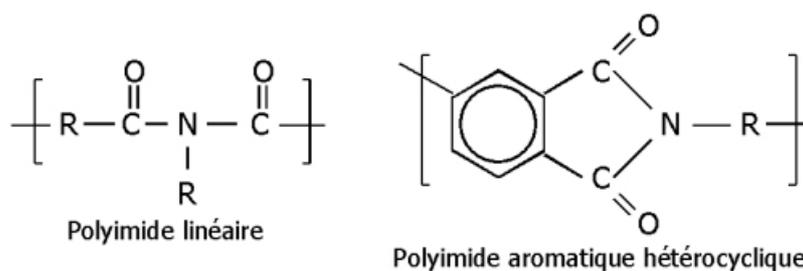
Pour cette étude, nous avons réalisé un dispositif expérimental pour le traitement de surface de films de polyimide par décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique. Ces décharges sont obtenues entre deux électrodes métalliques dont l'une est recouverte par un matériau diélectrique. Dans la première partie de ce chapitre nous donnerons quelque rappel sur le matériau utilisé, ses caractéristiques et ses applications industrielles. Dans une deuxième partie nous présenterons les méthodes de caractérisation des films traités par décharge à barrière diélectrique tel que la mesure de l'angle de contact, le calcul de l'énergie de surface et la spectroscopie FTIR-ATR.

Nous terminerons ce chapitre par la présentation du générateur haute tension que nous avons réalisé, nous donnerons son principe de fonctionnement et son calibrage.

### II.2.Présentation du matériau étudié

#### II.2.1.caractéristique des polyimides

Le terme polymère désigne communément une famille, toujours plus nombreuse, de produits constitués de macromolécules caractérisées par la répétition du même groupe d'atomes appelé motif constitutif ou monomère [6]. Ces derniers sont des molécules organiques dont le noyau principal est constitué d'un atome de carbone (ou de silicium dans le cas des polymères siliconés) possédant quatre électrons de valence [7]. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) représente le degré de polymérisation. Si ce degré est élevé, on parle de hauts polymères, par contre s'il est faible, le composé est un oligomère [8]. Le polyimide est un polymère parmi les plus résistants à la température ambiante. Il contient dans son unité répétitive la fonction chimique imide CO-N qui peut être soit linéaire, soit aromatique [6].



**Figure 2.1:** Illustration des polyimides linéaire et hétérocyclique [6].

Dans notre cas, nous avons travaillé sur le Kapton-HN® de DuPont Teijin de 50µm d'épaisseur, représentée sur la figure 2.2. Sa structure hautement aromatique lui confère des caractéristiques tout à fait particulières, notamment une très haute température de transition vitreuse (entre 360 et 400 °C), donc une très large plage thermique d'utilisation allant de -269°C à +400 °C (le Kapton® ne brûle pas et ne fond pas), une faible constante diélectrique ( $\epsilon_r=3.1$ ), une très bonne résistance électrique et une densité relativement faible de 1.53 [7].

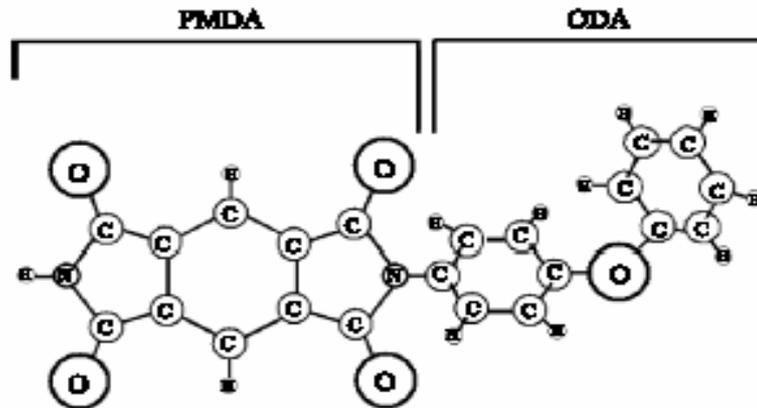


Figure 2.2 : Formule chimique du Kapton® [9]

### II.2.2.Utilisation industrielle des polyimides

Les applications des polyimides sont très nombreuses, pour des usages très précis pour lesquels leurs propriétés apparaissent indispensables malgré leur prix élevé. Ces applications se trouvent surtout [8] :

- Dans l'isolation électrique, sous forme de films rubanés souples, et sous forme rigide, pour la fabrication et pour le développement de circuits imprimés souples.
- Dans l'industrie aéronautique, pour des panneaux et des éléments de structure, entretoises, composites et nids d'abeille, avec renforcements en résine époxy, voire une matrice complète en polyimides.
- En mécanique, notamment dans les compresseurs à gaz, par exemple : segments de piston soupapes, vannes et joints d'étanchéité.
- Dans l'automobile, pour véhicules spéciaux, quand une haute résistance thermique est nécessaire (paliers, éléments coulissants).

En microélectronique, un avantage significatif du polyimide vis-à-vis de la fabrication des composants électroniques, réside dans son procédé de mise en œuvre relativement simple.

En effet des équipements standards des chaînes de production de la microélectronique sont employés pour le dépôt de films de polyimide. Ces derniers sont utilisés comme couche de passivation, ou comme couche isolantes entre différents niveaux métalliques d'un composant d'un circuit intégré [6].

## **II.3. Technique de caractérisation des surfaces des polymères**

### **II.3.1. Energie de surface et angle de contact**

La mesure de l'angle de contact et le calcul de l'énergie de surface permettent l'évaluation du degré de la mouillabilité de la surface d'un matériau. Ces deux procédés permettent d'obtenir des informations sur les transformations physiques et chimiques des premières couches atomiques de la surface du matériau étudié [2].

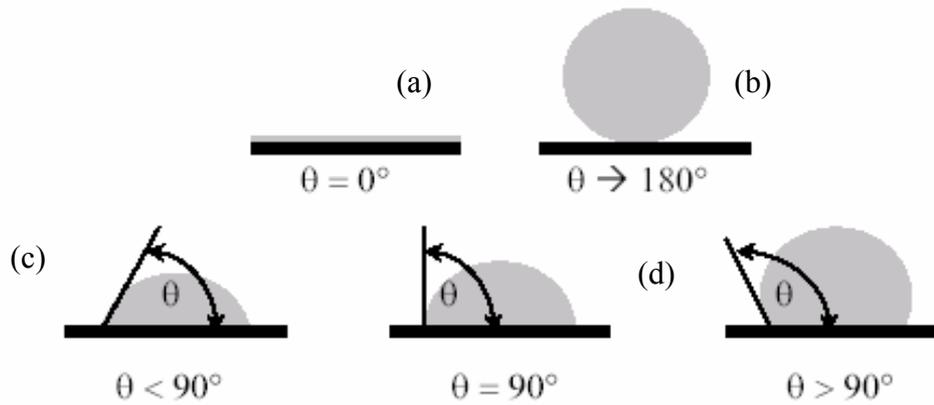
#### **II.3.1.1. Principe**

L'angle de contact représente en fait l'angle formé par la tangente à l'extrémité de la goutte d'un liquide avec la surface plane de l'échantillon sur laquelle la goutte du liquide a été déposée. Cette technique permet de déterminer :

- le caractère hydrophile/hydrophobe des différentes surfaces.
- l'énergie libre totale des surfaces étudiées et ses composantes.

#### **•Caractère hydrophile/hydrophobe d'une surface :**

La nature hydrophile/hydrophobe d'une surface est généralement décrite en terme de mouillabilité avec l'eau. Cette dernière peut être considérée comme un phénomène d'étalement. La surface est considérée hydrophile lorsque l'eau s'étale spontanément sur celle-ci, ce qui conduit à l'obtention d'un angle de contact inférieure à  $90^\circ$ . Lorsque la valeur de l'angle de contact est plus importante que  $90^\circ$ , on dit que la surface est hydrophobe (figure 2.3).

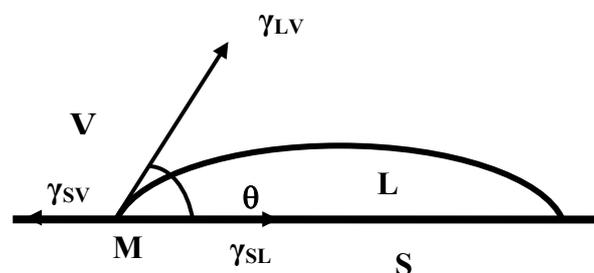


**Figure 2.3 :** Exemple de valeurs de l'angle de contact possibles

(a) : surface complètement hydrophile, (b) : surface complètement hydrophobe,  
 (c) : surface hydrophile, (d) : surface hydrophobe.

•L'énergie libre totale des surfaces et ses composantes.

L'énergie de surface résulte des forces d'attraction et de répulsion existantes entre les matériaux présents au voisinage de la zone de séparation de chacune des phases. Cette énergie est représentée par la tension superficielle, dans le cas d'un liquide en équilibre avec sa phase vapeur ou par la tension interfaciale pour des systèmes solide-liquide ou liquide-liquide non miscibles. La mesure de l'énergie libre de surface d'un solide est déduite de la mesure de l'angle de contact de liquides sondes de tension superficielle connue sur le solide. La mesure de l'angle de contact se fait à la jonction de trois phases mises en jeu lorsque le liquide sonde est déposé sur le solide ces phase sont liquide, solide et gazeuse. En somme, la détermination de l'angle de contact permet d'évaluer l'affinité d'une surface vis-à-vis d'un liquide sonde (Figure 2.4) [4].



**Figure 2.4 :** Modèle de Young [7]

Sur la figure (2.4) relative au modèle de Young,  $\gamma_{SV}$  représente la tension superficielle du solide en présence de la vapeur du liquide,  $\gamma_{SL}$  l'énergie libre interfaciale entre le solide et le liquide,  $\gamma_{LV}$  la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur et  $\theta$  l'angle de contact.

A l'équilibre thermodynamique, l'angle de contact pour un liquide test peut être relié à l'énergie libre de surface  $\gamma_s$  par l'équation de Young Dupré donnée par :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \Pi_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Où  $\Pi_{SV}$  : la pression d'étalement du liquide sur le solide. Celle-ci est négligeable dans le cas de surface de polymères compte tenu de leur faible énergie de surface [12].

### II.3.1.2 Travail d'adhésion

Puisque la tension de surface –vapeur ( $\gamma_{sv}$ ) ne peut pas être mesurée facilement, Young a introduit la notion du travail d'adhésion ( $W_a$ ) [3]. Le travail d'adhésion réversible entre le solide et le liquide correspond au travail qu'il faut fournir pour séparer une unité d'aire de l'interface solide/liquide en interfaces solide/vapeur et liquide/vapeur [4].

Cette valeur est donnée par la relation de Dupré s'écrivant :

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (2)$$

La combinaison des équations (1) et (2) conduit à la relation de Young-Dupré [10] :

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

La valeur du travail d'adhésion donne des informations claires sur les interactions à l'interface liquide/solide. Plus  $W_a$  est élevée plus les interactions sont fortes [3].

### II.3.1.3. Détermination graphique de l'énergie de surface

L'énergie de surface des polymères est obtenue par la mesure de l'angle de contact de deux liquides sondes avec la surface du polymère et l'application de l'équation de Owens et Wendt. Ces deux auteurs ont montré que l'énergie libre de surface  $\gamma_s$  est la somme des interactions de types polaires  $\gamma_s^p$  et apolaires ou dispersives  $\gamma_s^d$  [5].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

La composante apolaire ou dispersive de l'énergie de surface a pour origine les forces dispersives liées à l'oscillation des dipôles instantanés [2].

La composante polaire inclut les forces d'orientation et d'induction des dipôles [2].

L'énergie d'interaction de deux phases  $\gamma_{SL}$  entre le solide et le liquide est égale à la moyenne géométrique des composantes dispersives et polaires des deux phases solides et liquides. On peut ainsi écrire que [2] :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{1/2} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{1/2} \quad (4)$$

Où  $\gamma_l^d$  est la composante dispersive du liquide test.

$\gamma_l^p$  la composante polaire du liquide test.

En combinant les équations (1, 2,4), on trouve :

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2} = \frac{W_a}{2} = \left[ (\gamma_l^d \gamma_s^d)^{1/2} + (\gamma_l^p \gamma_s^p)^{1/2} \right] \quad (5)$$

Cette équation peut être exprimée sous la forme suivante [10] :

$$\left[ \frac{1 + \cos \theta}{2} \right] \times \left[ \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} \right] = \sqrt{\gamma_s^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (6)$$

Ce qui implique que :

$$\frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2 (\gamma_l^d)^{1/2}} = (\gamma_s^d)^{1/2} + \left( \frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{1/2} (\gamma_s^p)^{1/2} \quad (7)$$

Cette relation représente une droite de la forme  $y = ax + b$  [11] :

$$y = \frac{\gamma_l (1 + \cos \theta)}{2 \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} x + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (8)$$

avec  $y = \frac{(1 + \cos \theta) \gamma_l}{2 (\gamma_l^d)^{1/2}} \quad (9)$   $x = \left( \frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{1/2} \quad (10)$

$a = (\gamma_s^p)^{1/2}$  (11), (a) représente la pente de l'équation alors que  $b = (\gamma_s^d)^{1/2}$  (12) représente l'ordonnée à l'origine.

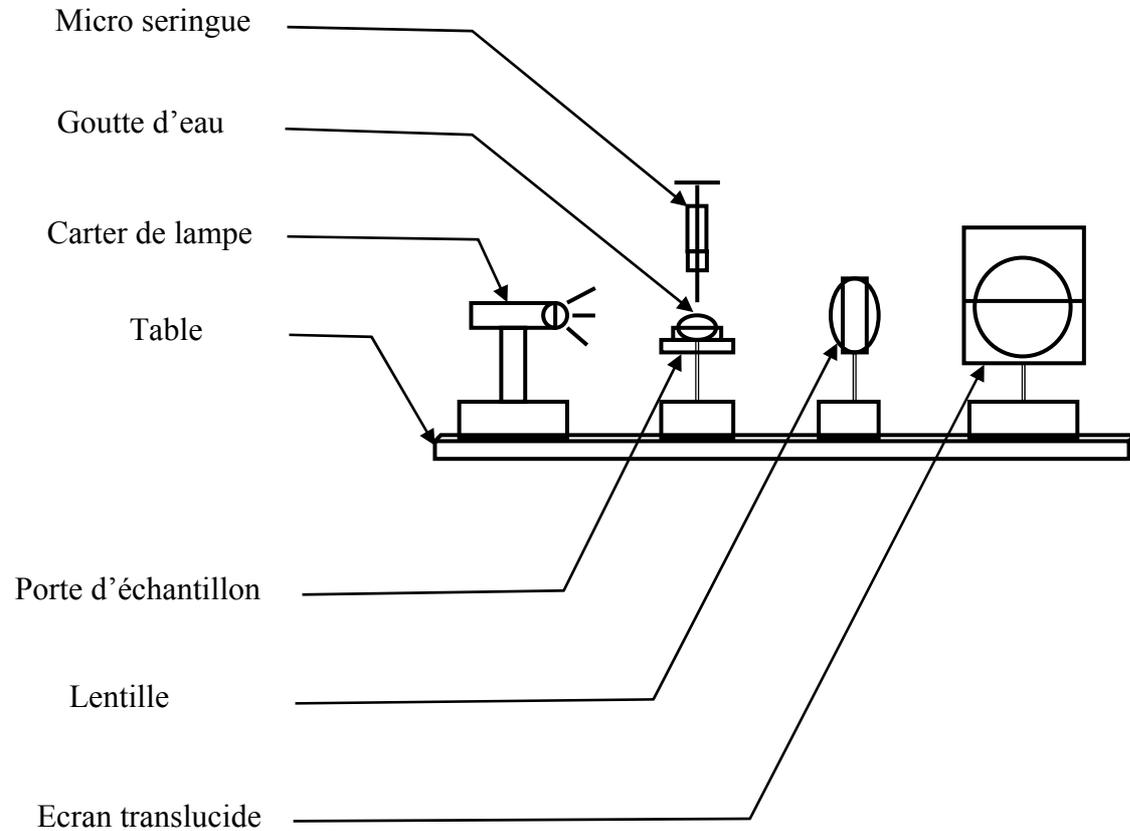
Ce modèle nous permet d'obtenir la composante polaire ( $\gamma_s^p$ ) et la composante apolaire ( $\gamma_s^d$ ) de l'énergie de surface ( $\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$ ) en mesurant les angles de contact obtenus sur le polyimide à l'aide de trois liquides différents [2].

Les énergies de surface des liquides utilisés dans ce travail et leurs composantes sont reportées sur le tableau suivant [2] :

Liquides	$\gamma_l^d (mJ.m^{-2})$	$\gamma_l^p (mJ.m^{-2})$	$\gamma_l (mJ.m^{-2})$	$(\gamma_l^p / \gamma_l^d)^{1/2}$
Eau (H <sub>2</sub> O)	21.8	51	72.8	1.53
Formamide (HCONH <sub>2</sub> )	39.5	18.7	58.2	0.56
Diiodométhane (CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )	50.42	0.38	50.8	0.09

### II.3.1.4. Dispositif de mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact a été effectuée à l'aide d'un dispositif représenté sur la figure 2.5.



**Figure 2.5** : Dispositif utilisé pour la mesure de l'angle de contact

Pour effectuer la mesure, l'échantillon est collé sur le support d'échantillon de façon à ce que la surface soit la plus plane possible. Nous déposons ensuite une goutte d'un liquide de référence (Eau, Formamide ou Diodomethane) sur la surface grâce à une micro seringue. Grâce à une lampe de type LEYBOLD (6 V ,30W) qui délivre une lumière blanche et d'un système de lentilles, nous agrandissons l'image de la goutte projetée sur un écran translucide de dimension  $30 \times 30 \text{cm}^2$ . Le volume de la goutte a été fixé à  $5 \mu\text{l}$  pour éliminer l'effet de son poids sur sa forme. Signalons que nous avons effectué toutes les mesures de l'angle de contact de manière statique sous atmosphère ambiante.

### **II.3.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier par réflexion interne multiple (FTIR-ATR)**

Parmi toutes les techniques utilisées pour étudier les surfaces (diffraction des rayons X, microscopies à effet tunnel et à force atomique...), la spectroscopie infrarouge est particulièrement intéressante. Cette technique 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 [1].

La spectroscopie infrarouge connaît deux technologies [2] :

- La première technologie, qui est la plus ancienne, est la spectroscopie dispersive. Cette technique est lente (acquisition lente), manque de sensibilité, la résolution est difficile à maintenir et dépend de la longueur d'onde.

- la deuxième technologie est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) dans laquelle les longueurs d'onde sont mesurées simultanément. Cette technique est très sensible, très rapide et la résolution ne dépend pas de la longueur d'onde.

#### **II.3.2.1.Principe**

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les intensités de l'absorption et les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe [2].

Les informations tirées des spectres infrarouges sont de deux sortes [1] :

**Informations qualitatives** : les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents dans le matériau.

**Informations quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

#### **II.3.2.2.Spectroscopie infrarouge ATR (Réflectance Totale Atténuée)**

La spectroscopie infrarouge ATR est une dérivée de la spectroscopie FTIR conventionnelle. Elle permet d'analyser la surface d'un matériau. La technique consiste à soumettre la surface d'un échantillon qu'on dépose sur un cristal tel que le sulfure de zinc ZnS (figure 2.6), à un rayonnement infrarouge et à analyser le rayonnement réfléchi. La

pénétration du faisceau dépend de la longueur d'onde, de l'indice de réfraction de deux matériaux et de l'angle d'incidence comme le montre l'équation d'Harrick [1] :

$$d = \frac{\lambda_1}{2\pi \left[ \sin^2 \varphi - \frac{n_2^2}{n_1^2} \right]^{1/2}}$$

$d$  est la profondeur de pénétration.

$\lambda_1$  est la longueur d'onde du faisceau incident.

$\varphi$  est l'angle incident.

$n_1$  et  $n_2$  sont les indices de réfraction respectivement du cristal et de l'échantillon.

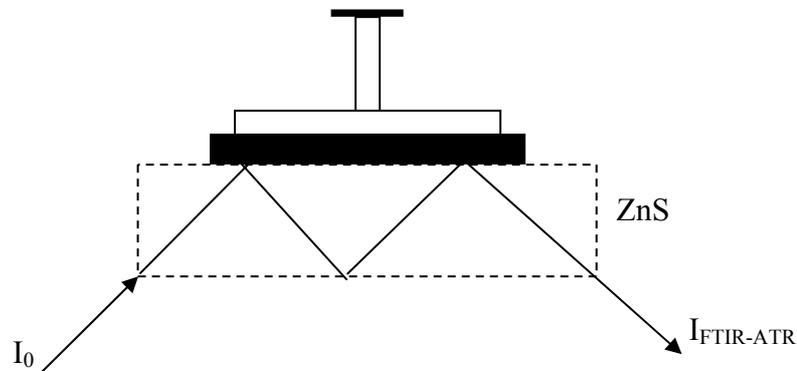
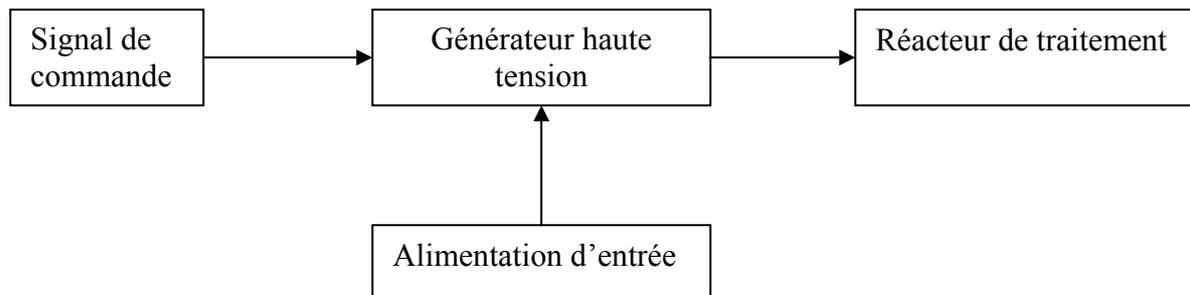


Figure 2.6 : Principe de l'ATR

#### II.4. Dispositif expérimental réalisé pour le traitement de surface de films de polyimide par décharge à barrière diélectrique

La figure 2.7 montre le schéma synoptique du dispositif expérimental à réaliser, qui permettrait le traitement de films de polyimide par décharge à barrière diélectrique. Ce dispositif est principalement constitué d'un système électrique qui génère la haute tension et le courant de décharge ainsi que d'un réacteur de traitement à électrodes coplanaires. La mesure du courant et de la tension de décharge est effectuée à l'aide d'un diviseur de tension intégré dans le générateur et d'un multimètre numérique connecté directement à ses bornes.



**Figure 2.7 :** Schéma synoptique du dispositif expérimental.

#### II.4.1. Réacteur de traitement :

La décharge électrique est réalisée au niveau du système mécanique constitué de deux électrodes circulaires parallèles en aluminium de diamètre 100 mm chacune (figure 2.8). La distance qui les sépare peut être variée manuellement de 0 à 20 mm à l'aide d'un système bien adapté. L'électrode reliée à la masse est recouverte d'un diélectrique constitué d'une plaque en verre de forme rectangulaire d'épaisseur 1.3 mm et de dimension 30cm×35cm. Les dimensions de ce diélectrique ont été choisies plus grandes que celle des électrodes pour éviter le contournement de la décharge. Sur ce verre sont déposés les échantillons de polyimide à traiter. L'électrode supérieure et l'électrode inférieure ont été isolées à l'aide de disques en téflon [13].



(a)



(b)



(c)

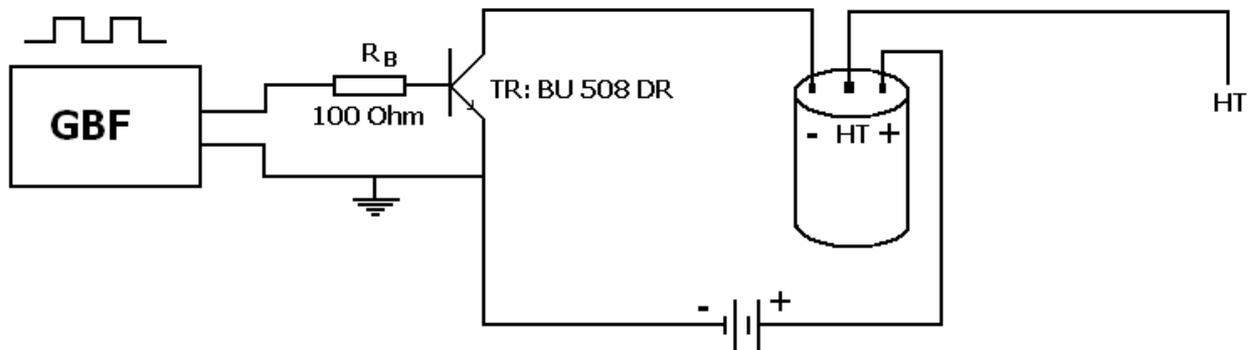
**Figure 2.8 :** Réacteur de traitement par décharge à barrière diélectrique.

(a) Electrode simple ; (b) Variation de la distance inter électrode ; (c) Réacteur complet

#### II.4.2. Principe de fonctionnement du générateur haute tension :

Pour la réalisation de notre générateur haute tension, nous avons utilisé une technologie déjà présente dans l'industrie automobile, à savoir l'allumage des bougies d'une voiture à

essence pour générer la haute tension. Ainsi le schéma électrique du générateur haute tension que nous avons conçu est représenté sur la figure 2.9 :



**Figure 2.9:** Schéma du principe de fonctionnement du générateur haute tension.

La tension alternative est obtenue par l'intermédiaire d'une bobine d'allumage de voiture (THT) qui génère des impulsions de tension de signe opposé. Cette bobine qui se charge et se décharge en alternance, est pilotée par un transistor (BU508DR) commandé par un signal analogique carré délivré par un générateur basse fréquence et qui permet la commutation du transistor. Lorsque le transistor est fermé, la THT se charge en énergie du côté du circuit primaire ; lorsque cette énergie atteint une valeur seuil, le transistor s'ouvre créant alors une rupture dans le circuit. L'énergie précédente emmagasinée dans la bobine primaire est transférée par la bobine vers le circuit secondaire avec amplification de la tension. Cette tension est en fonction de :

- l'alimentation d'entrée qui attaque le circuit primaire.
- la fréquence et l'amplitude du signal de commande.
- la rapidité de commutation du transistor.
- le rapport de transformation primaire / secondaire.

### II.4.3. Calibrage du générateur haute tension

#### II.4.3.1. mesure de la haute tension

Pour la mesure de la haute tension délivrée par le générateur, nous avons utilisé un diviseur de tension composé de quatre résistances de valeurs  $4.7 \text{ M}\Omega$  et de deux résistances connectées en séries avec la sortie de la THT. A l'aide d'un multimètre numérique, nous mesurons la chute de tension  $V_m$  aux bornes de la résistance  $R_m$

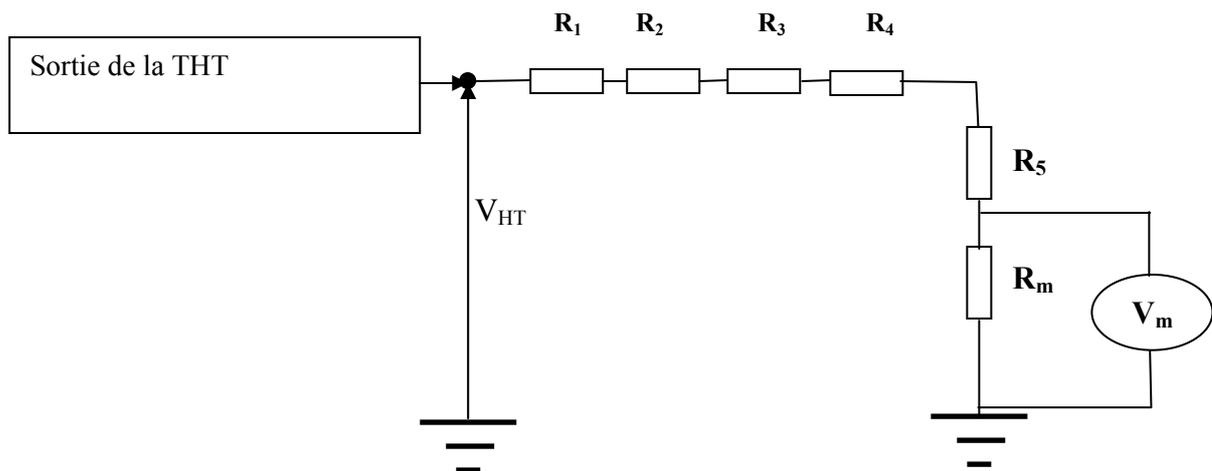


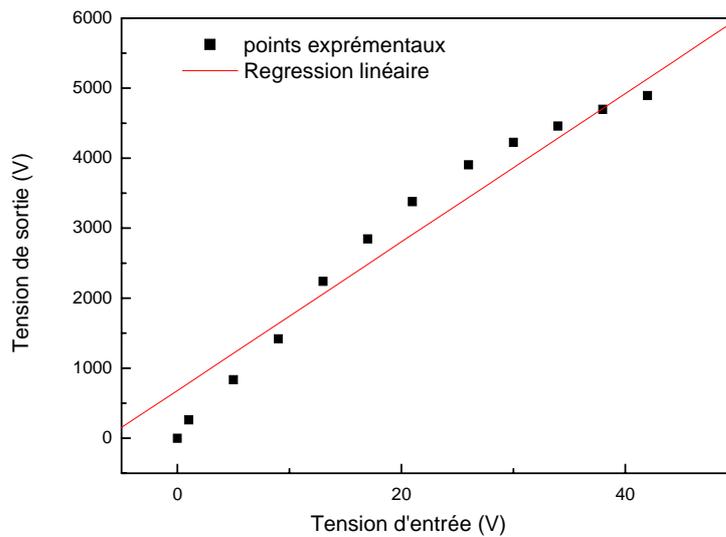
Figure 2.10 : Diviseur de tension pour mesurer la haute tension

$$V_{HT} = V_m \frac{R_m + R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_5}{R_m}$$

#### II.4.3.2. Variation du signal de sortie en fonction de la tension d'entrée

Pour faire l'étude de la variation du signal de sortie en fonction de la tension d'entrée qui attaque le circuit primaire de la THT, nous avons varié la tension d'entrée et nous avons mesuré en même temps la chute de tension \$V\_m\$ aux bornes de la résistance \$R\_m\$. A l'aide de l'équation précédente, nous avons calculé la tension à la sortie. Nous avons reporté sur le tableau suivant les résultats de ces mesures :

\$V_{alim}\$ (V)	1	5	13	17	26	30	34	38	42	50
\$V_m\$ (V)	3	9.5	25.5	32.5	44.5	48.5	50.8	53.5	55.8	60.8
\$V_{HT}\$ (V)	263.3	837.3	2241.7	2848.2	3905.	4227.1	4461.5	4695.8	4894.2	5333.9



**Figure 2.11** : Variation de la tension de sortie du générateur HT en fonction de la tension d'entrée

La figure 2.11 montre que la tension de sortie du générateur varie linéairement avec la tension d'alimentation. La bobine de la voiture est en fait un transformateur, permettant de passer d'une faible tension à une tension plus élevée. Le rapport entre la tension d'entrée  $V_1$  (circuit primaire) et la tension de sortie  $V_2$  (circuit secondaire) est le même que celui du nombre de spire  $N_1$  de l'enroulement du circuit primaire par rapport au nombre de spire  $N_2$  de l'enroulement du circuit secondaire.

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1}{N_2} = K$$

#### II.4.2.3. Variation du signal de sortie en fonction de la fréquence d'excitation

La figure 2.12 décrit la variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence d'excitation du signal d'entrée. Nous remarquons que la tension de sortie augmente jusqu'à une fréquence égale à 1.1 kHz (atteignent une valeur de 3970 V pour une tension d'entrée de 26 V) puis elle diminue pour atteindre une valeur de 2304 V à une fréquence de 1.9 kHz. La fréquence de résonance de la bobine de la voiture est donc égale à 1.1kHz.

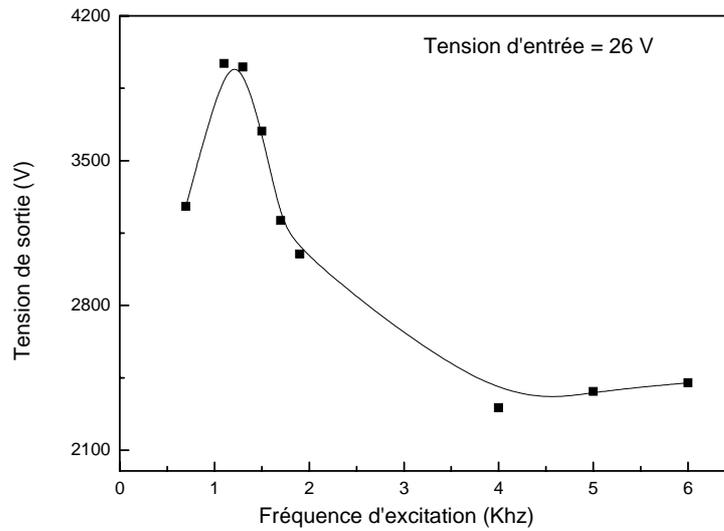


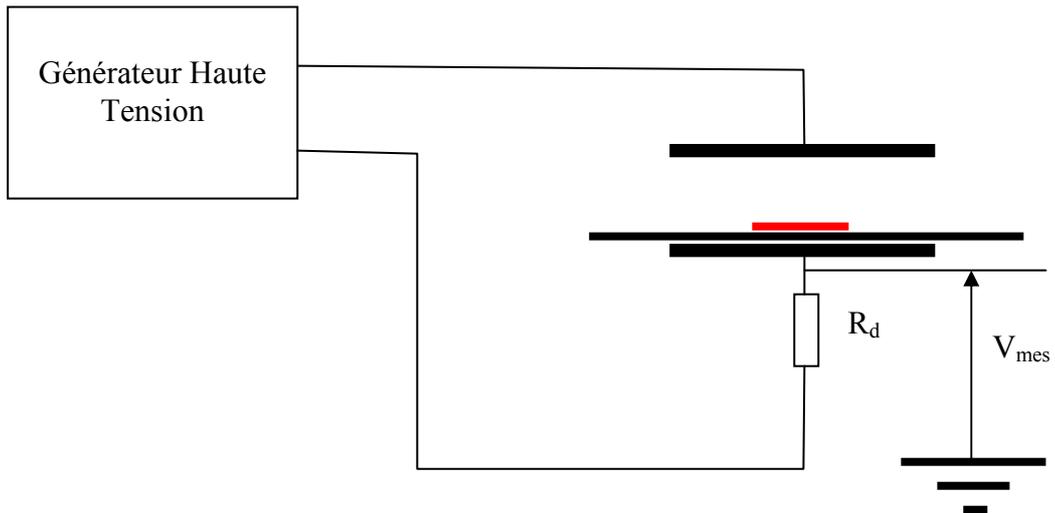
Figure 2.12 : Variation de la tension de sortie en fonction de la fréquence d’excitation du signal d’entrée

#### II.4.2.4. Mesure du courant de décharge

Pour la mesure du courant de décharge aux bornes des deux électrodes, nous avons inséré une résistance  $R_d$  de  $22 \Omega$  entre l’électrode inférieure et la masse. Le courant de décharge  $I_D$  est obtenu en utilisant la relation :

$$I_D = \frac{V_{mes}}{R}$$

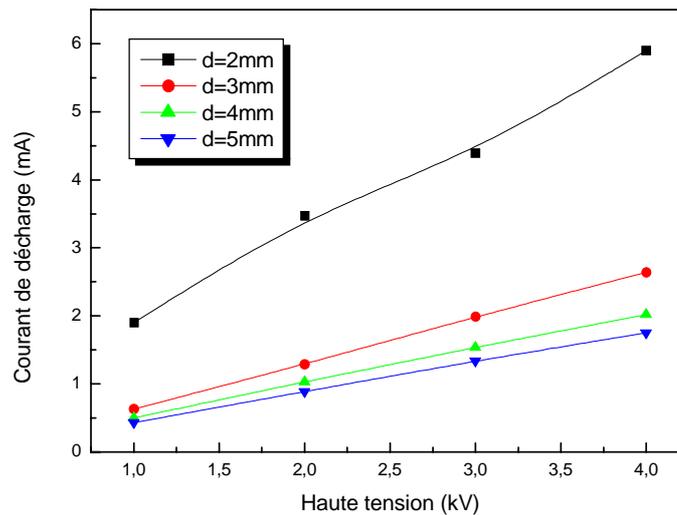
Le schéma du banc de mesure que nous avons réalisé est représenté sur la figure 2.13. Pour la calibration nous avons mesuré la variation du courant qu’il délivre en fonction des paramètres de la décharge (tension délivrée par le générateur HT et la distance inter électrode).



**Figure 2.13** : Mesure du courant de décharge

La courbe de la figure 2.14 montre que le courant de décharge est proportionnel à la tension appliquée et inversement proportionnelle à la distance inter électrode.

Le système mécanique, les deux électrodes et le diélectrique utilisé représentent en fait une charge composée de deux capacités mises en série



**Figure 2.14** : Variation du courant de décharge en fonction de la distance inter électrode

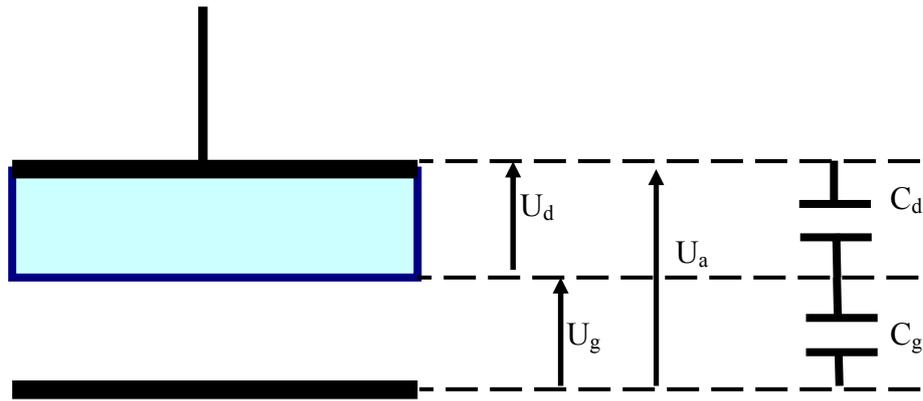


Figure 2.15 : Schéma équivalent des deux électrodes

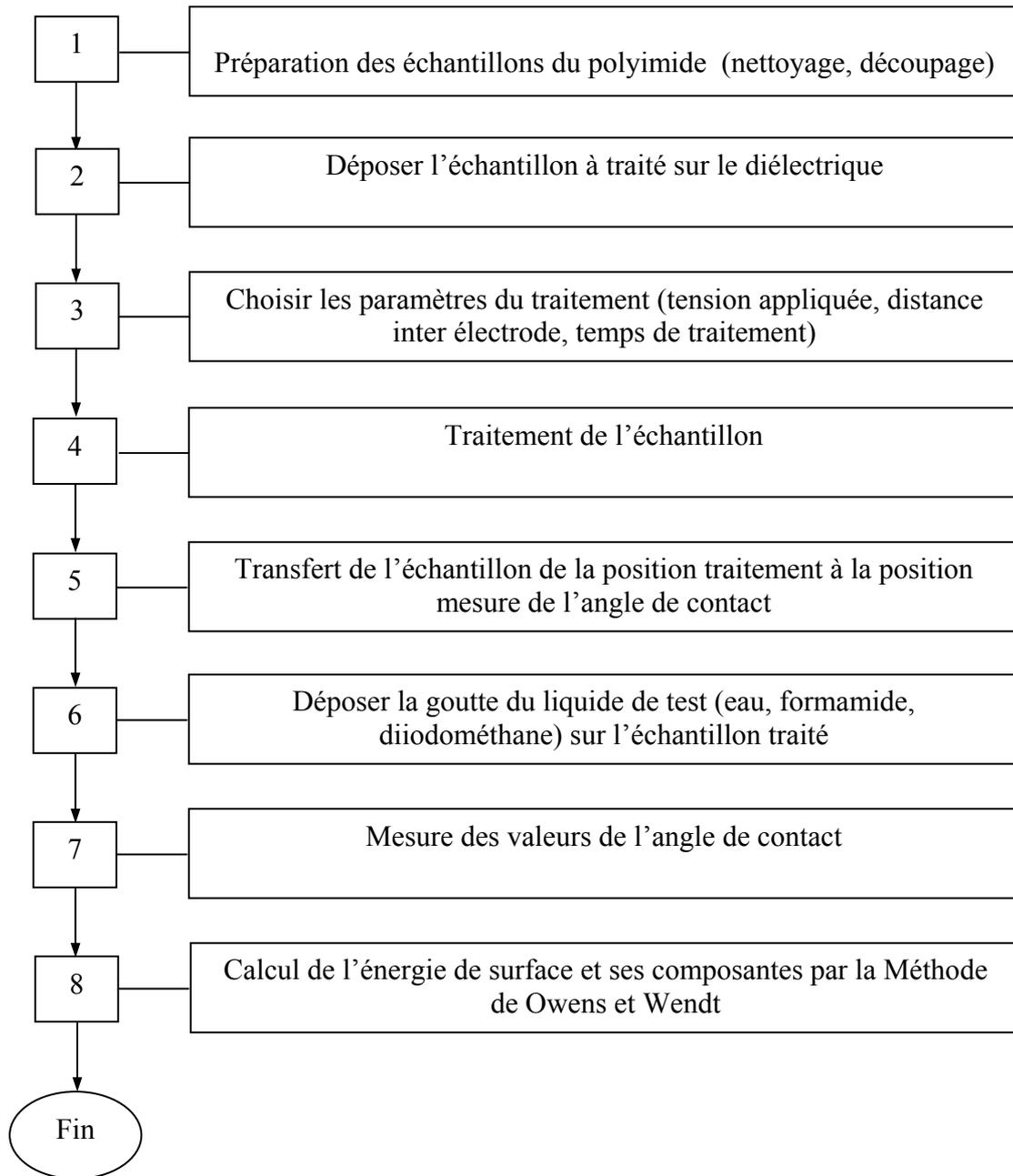
$$C_g = \frac{2\pi\epsilon_0 l}{\ln\left(\frac{d}{r_0}\right)} : \text{capacité induite par le de gaz.}$$

$$C_d = \frac{2\pi\epsilon_0\epsilon_r l}{\ln\left(\frac{d+x}{d}\right)} : \text{capacité induite par le diélectrique.}$$

Lorsque nous augmentons la distance inter électrode, les valeurs des deux capacités augmentent ce qui conduit à l'augmentation de l'impédance équivalente des deux capacités et induit par conséquent une diminution du courant de décharge.

### II.5.Procédure du traitement par décharge à barrière diélectrique

La fonctionnalisation de la surface se traduit par la variation de la tension superficielle du polymère. Les propriétés physico chimiques de surface des films ont été évaluées grâce à la mesure de l'angle de contact de la goutte d'eau déposée sur la surface de film traité. Pour effectuer le traitement par décharge à barrière diélectrique nous avons suivi les étapes schématisées sur la figure suivante :



**Figure 2.16** : Procédure de traitement par décharge à barrière diélectrique et de mesure de l'énergie de surface

## II.6.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté dans un premier lieu le matériau utilisé et le banc de décharge à barrière diélectrique que nous avons réalisé, pour effectuer le traitement de films de polymères utilisé par la technique de la décharge à barrière diélectrique, Dans un seconde lieu, nous avons présenté la description du principe de fonctionnement des différents

bancs de caractérisation de surface qui nous avons utilisés tel que le banc de la mesure de l'angle de contact, et le banc de spectroscopie FTIR-ATR.

## Références bibliographiques du chapitre II

- [1] Boulehdid Hanae, «Elaboration et caractérisation d'une membrane cationique monosélective par modification chimique d'un film ETFE»; Thèse de Doctorat de l'Université libre de Bruxelles (2007-2008)
- [2] Z. Ziari «Etude de l'effet d'un traitement par plasma froid sur les propriétés de surface d'un film de polymère» Thèse de doctorat, Université de Constantine (2008).
- [3] Syed asif Ansar, «Co-projection d'alumine et d'acier inoxydable par plasma d'arc» Thèse Ph.D. Du Gik Instituts of Engineering Science & Technology, université de Limoges (2004).
- [4] Laurent Dumaine « Corrélation entre les propriétés physicochimiques de polymères permettant de moduler la prolifération cellulaire et celles permettant de favoriser le glissement de lentilles intraoculaire»; Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon (2004).
- [5] Q. Sun, D. Zhang, L.C. Wadsworth, «Corona Treatment of Polyolefin films—A Review», *Advances in Polymer Technology*, Vol.18, N 2, (1999), 171-180.
- [6] Samir ZELMAT, " Etude des propriétés électriques d'un matériau polyimide à haute températures : Application au la carbure de silicium ", Thèse de doctorat, Universités de Toulouse III- Paul Sabatier, (2006).
- [7] A. BELLEL, " Traitement de surface de polymères par décharge couronne et plasma", Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine (2004).
- [8] MOUATSI Abdelmalek «Etude de l'effet de l'humidité sur les propriétés électriques de la surface de polymère» Thèse de magister, Université Mentouri de Constantine, (2008).
- [9] Soo Hong Kim, Su Hyeun Cho, N.-E. Lee, Hoon Mo Kim, Yun Woo Nam, Young-Ho Kim "Adhesion properties of Cu/Cr films on polyimide substrate treated by dielectric barrier discharge plasma" *Surface & Coatings Technology* 193 (2005) 101– 106
- [10] K. Navaneetha Pandiyaraj, V. Selvarajan, R.R. Deshmukh, Changyou Gao, " Modification of surface properties of polypropylene (PP) using DC glow discharge air plasma" *Applied Surface Science* 255 (2009) 3965–3971.
- [11] Soon Cheon Cho, Soon Gook Cho, Young Yeon Ji, Chang Soo Han, Han Sup Uhm " Surface modification of polyimide films, filter papers, and cotton clothes by HMDSO/toluene plasma at low pressure and its wettability", *Current Applied Physics* (2009), doi: 10.1016/j.cap.2009.01.020.

[12] S.Petit-Boileau,«Préparation de surface du PET avant métallisation: étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre» Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, (2003).

[13] B. BORDJI «Étude et conception d'un banc de décharge à barrière diélectrique (DBD). Application au traitement de la surface d'un film de Polypropylène» Mémoire de Magister Université d'Oum El-Bouaghi (2009).

*Chapitre III*

**Traitement de surface de polyimide par  
décharge à barrière diélectrique**

## **Chapitre III : Traitement de surface de polyimide par décharge à barrière diélectrique**

### **III.1.Introduction**

Il est souvent intéressant de modifier la surface de polymères afin d'obtenir des matériaux présentant des propriétés de surface nouvelles. Ces modifications peuvent être dues à l'introduction de fonctions polaires par création de radicaux libres. La génération de ces radicaux libres est le commencement du processus des réactions qui se traduisent à la surface du polymère [1] ; ces changements des propriétés superficielles peuvent être réalisés par simple variation des paramètres expérimentaux de traitement [2].

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à étudier en détail l'influence des paramètres de décharge (la tension appliquée, la durée du traitement et la densité de décharge) sur les propriétés chimiques de la surface des films traités. Cette étude a été faite :

- par la mesure de l'angle de contact, en utilisant trois liquides différents, qui permettent de calculer les différentes composantes de l'énergie de surface. Cette dernière est directement reliée à la nature et au nombre de groupements polaires, et rend compte de la mouillabilité et, par extension, de l'hydrophilie de la surface du matériau.

- par l'enregistrement de spectres infrarouges, en utilisant la technique FTIR-ATR (ou Fourier Transform Infra Red Attenuated Total Reflectance). L'analyse par cette technique permet de détecter les liaisons chimiques moléculaires existants entre les différents éléments composants le film ainsi que l'identification des nouvelles entités qui peuvent se présenter. Par conséquent, on obtient un spectre représentant l'intensité d'absorption (ou de transmission) des pics de vibration des liaisons chimiques présentes dans le film en fonction du nombre d'ondes de la vibration.

### **III.2.Réacteur de traitement par décharge à barrière diélectrique**

La figure 3.1 montre l'ensemble du dispositif expérimental permettant le traitement de surface de films de polyimide par décharge à barrière diélectrique.

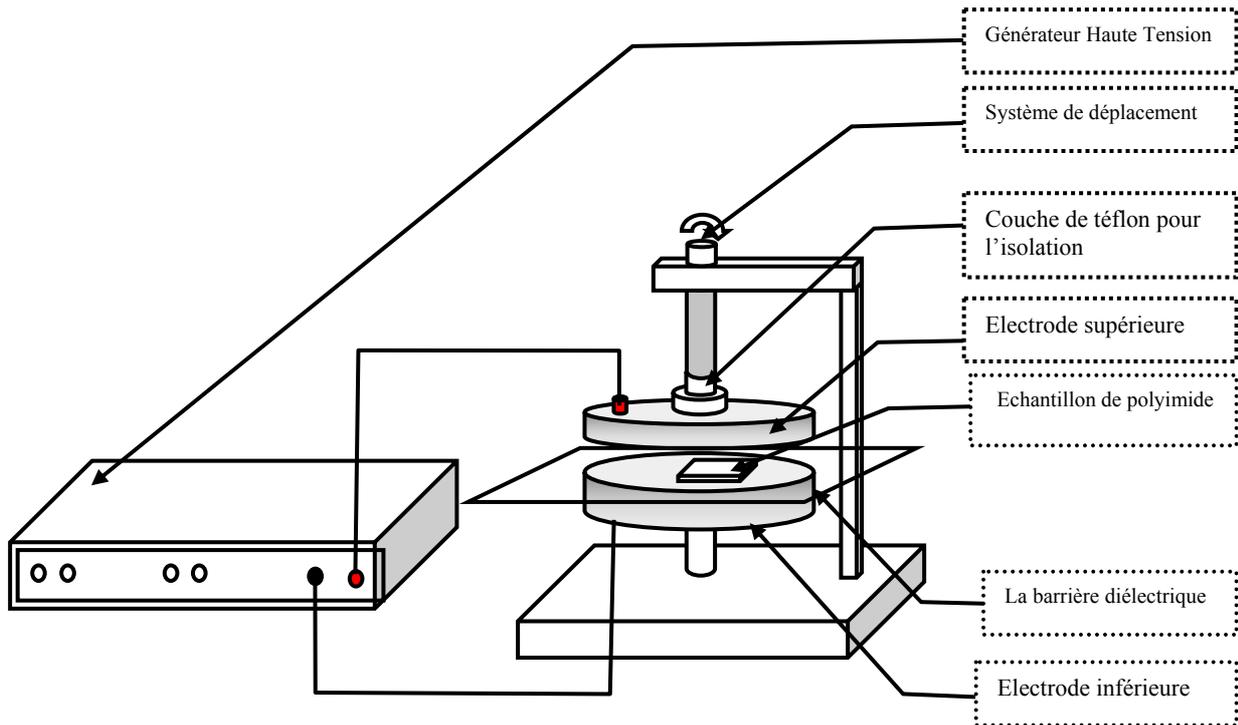
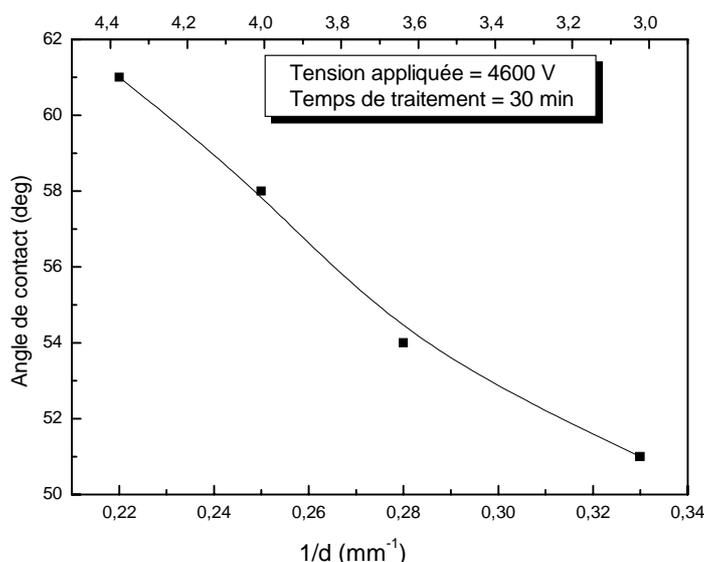


Figure 3.1 : Dispositif expérimental mis en œuvre.

### III.3. Les conditions optimales de traitement

La variation des paramètres expérimentaux nous a permis d'obtenir les conditions optimales d'efficacité maximale pour le traitement par décharge à barrière diélectrique de films de polyimide.

La figure 3.2 décrit la variation de l'angle de contact en fonction de la distance inter électrodes d'un film de polyimide traité par une décharge à barrière diélectrique avec une tension appliquée fixe de 4600 V et une durée de traitement égale à 30 min.



**Figure 3.2 :** Variation de l'angle de contact en fonction de la distance inter électrode.

Nous remarquons que les valeurs de l'angle de contact varient proportionnellement avec la distance séparant les deux électrodes. Lorsque nous augmentons la distance inter électrodes, la valeur de l'angle de contact augmente jusqu'à atteindre celle de l'angle de contact de films de polyimides non traités (64°). Cette variation montre que l'effet de traitement par décharge à barrière diélectrique décroît avec l'augmentation de la distance inter électrodes, la distance optimale pour la minimisation de l'angle de contact est égale à 3 mm. A dessous de 3 mm il y'a amorçage d'arcs.

### III.4. Etude de l'effet des différents paramètres expérimentaux sur l'évolution de l'angle de contact

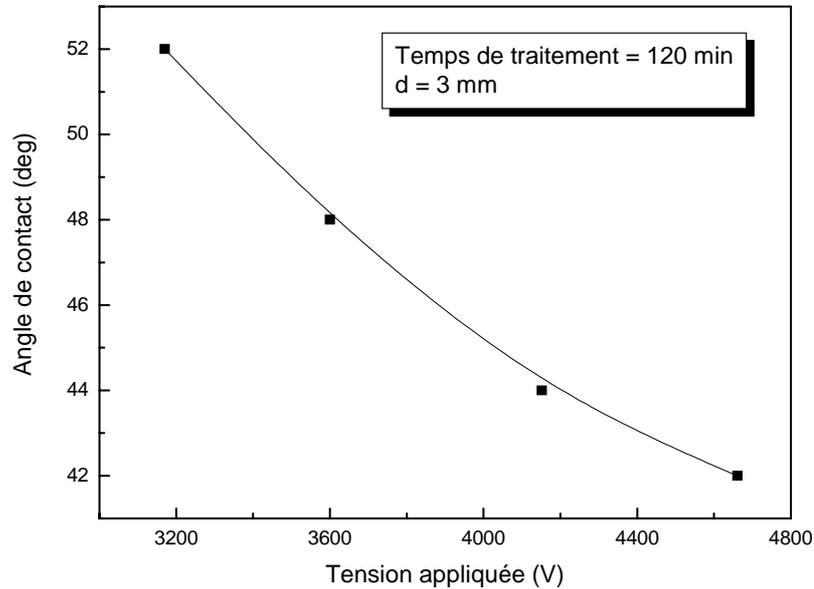
Le polyimide non traité possède un angle de contact avec l'eau de 64°. Après traitement par décharge à barrière diélectrique, une diminution de l'angle de contact est observée.

#### III.4.1. Influence de la tension appliquée sur l'évolution de l'angle de contact

La figure 3.3 illustre la variation de l'angle de contact en fonction de la tension appliquée. Nous remarquons que pour une durée de traitement de 120 minutes et une distance inter électrode de 3 mm, l'angle de contact décroît lorsque on augmente la tension appliquée jusqu'à atteindre une valeur de 42° pour une tension de 4600 volts.

Lorsque on applique une tension entre les deux électrodes, un champ électrique est établi dans l'espace inter électrodes. Ce champ qui dépend de la variation de la tension

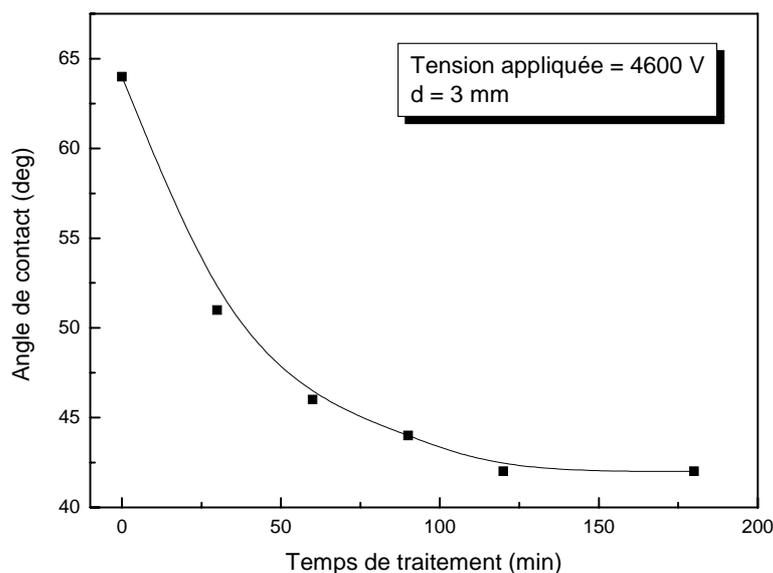
appliquée, génère et contrôle la quantité des espèces activées réagissant avec la surface du polyimide. Ces espèces qui peuvent être à caractère oxydant (O, OH,...) [4] induisent une diminution de la valeur de l'angle de contact.



**Figure 3.3 :** Variation de l'angle de contact en fonction de la tension appliquée.

#### **III.4.2. Influence du temps de traitement sur l'évolution de l'angle de contact**

La figure 3.4 représente l'évolution de l'angle de contact d'une goutte d'eau en fonction du temps de traitement de films de polyimide traités par décharge à barrière diélectrique, avec une tension de 4600 V et une distance inter électrodes égale à 3 mm.

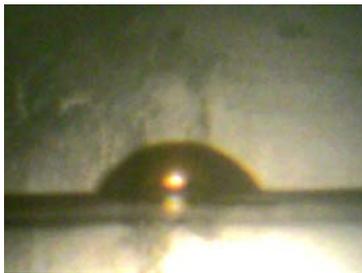


**Figure 3.4 :** Variation de l'angle de contact en fonction du temps de traitement.

Nous observons deux allures de variation de l'angle de contact : une décroissance rapide suivie d'une variation plus lente. Durant la première étape, l'augmentation du temps de traitement provoque une diminution régulière de l'angle de contact de la goutte d'eau due probablement à une augmentation de l'énergie de la surface totale de films du polyimide. Cette variation peut être induite par la création de nouvelles espèces chimiques au niveau de la surface suite au bombardement causée par la décharge à barrière diélectrique [3]. Ce résultat est conforté par celui trouvé par Uel Little et al, [5] sur des films de poly ( $\epsilon$ -caprolactone), et qui ont montré que le traitement par décharge à barrière diélectrique à pression atmosphérique induit des changements sur le caractère hydrophile des films traités.

Durant la deuxième étape l'angle de contact atteint une saturation autour de la valeur de 42° même si l'on augmente le temps de traitement. Ce phénomène est dû à une saturation des espèces chimiques et physiques générées par la décharge à barrière diélectrique sur la surface des films traités [6].

La figure 3.5 montre les photos d'une goutte d'eau déposée sur un film de polyimide traité pendant une durée de 30 min et une tension de 4130 V (a) et celle d'un film traité avec une tension égale à 4600 V durant 120 min (b).



(a)  $\theta = 59^\circ$



(b)  $\theta = 42^\circ$

**Figure 3.5 :** Photo d'une goutte d'eau sur un film de Polyimide

(a) : PI traité avec  $V = 4130V$  ;  $t = 30min$ , (b) PI traité avec  $V = 4600V$  ;  $t = 120min$

Les changements observés à travers les valeurs de l'angle de contact de l'eau montrent l'efficacité du traitement par décharge à barrière diélectrique sur la mouillabilité des films de polyimide.

### III.4.3. Evolution de l'angle de contact sur des films de polyimide en fonction de la densité d'énergie

La densité d'énergie fournie par une décharge à barrière diélectrique est un paramètre plus indicateur qu'une tension de traitement. Elle est définie par la relation suivante [8] :

$$D = \frac{P \times t}{S \times d}$$

Où

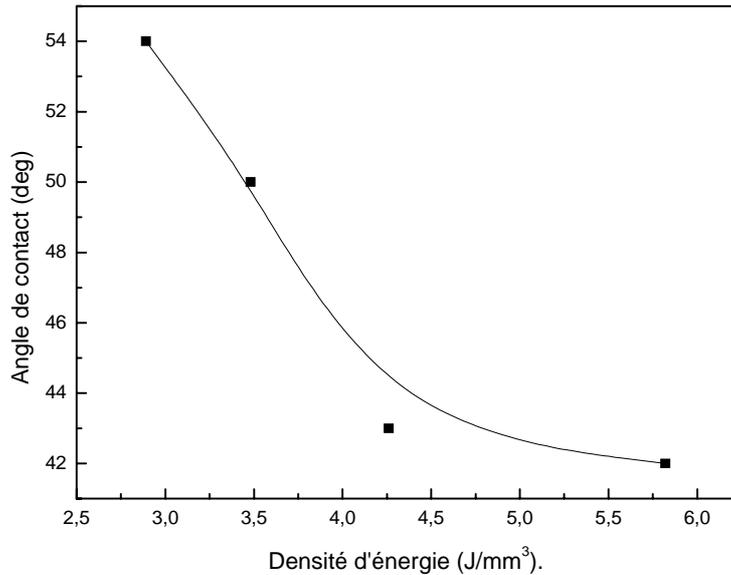
P : la puissance délivrée par le générateur.

t : la durée de traitement.

S : zone de décharge.

D: distance inter électrode.

La figure 3.6 montre la variation de l'angle de contact de films de polyimide traités par décharge à barrière diélectrique en fonction de la densité d'énergie calculée à l'aide de la relation précédente



**Figure 3.6 :** Evolution de l'angle de contact sur des films de polyimide en fonction de la densité d'énergie de la décharge à barrière diélectrique

Nous remarquons que l'angle de contact de l'eau décroît avec l'augmentation de la densité d'énergie jusqu'à atteindre une valeur minimale égale à 42° pour une densité d'énergie de 5.82 J/mm<sup>3</sup>. Cette variation de l'angle de contact s'explique par le fait que la décharge à barrière diélectrique dans l'air à pression atmosphérique produit des espèces activées qui modifient la composition chimique de la surface du polyimide. Ces changements conduisent à la variation de la mouillabilité du matériau [8].

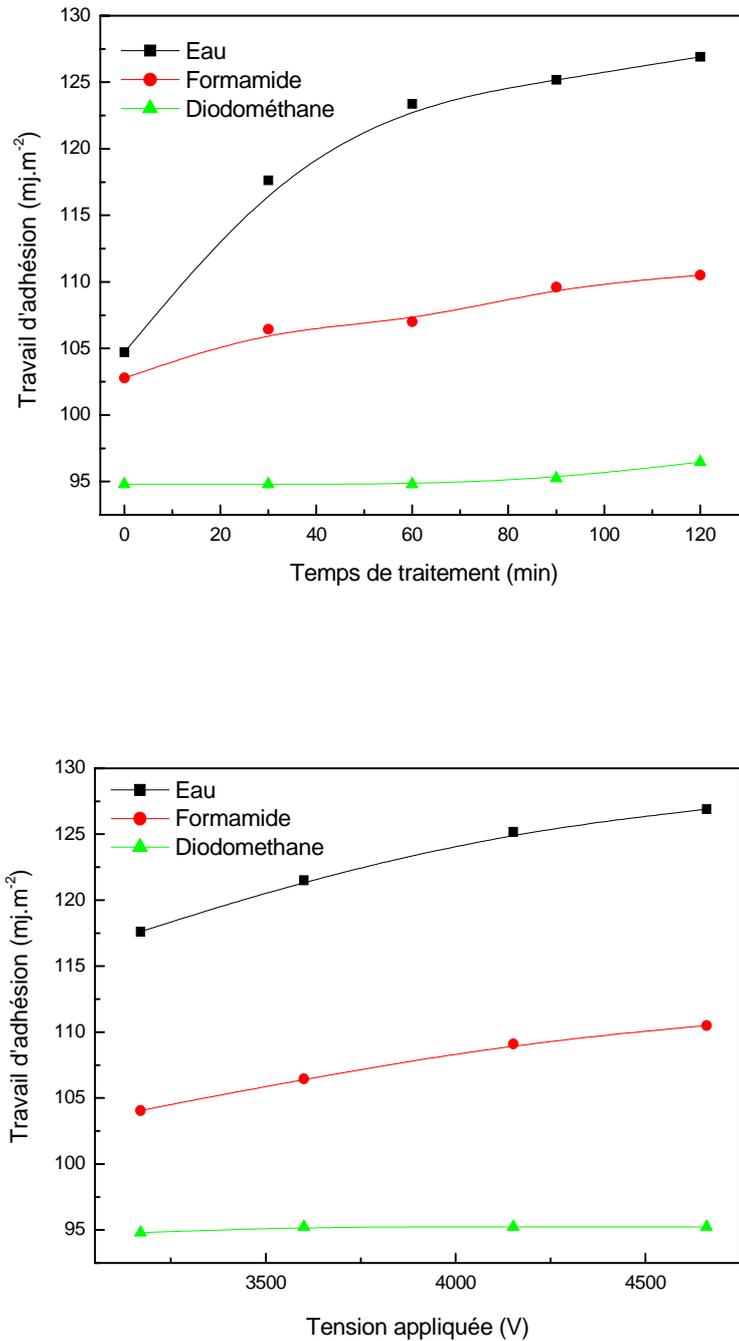
### III.5.Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion est un paramètre thermodynamique adapté pour la caractérisation de l'adsorption de la surface, son expression est donnée par la relation 3 de chapitre II.

#### III.5.1.Effet de la tension et du temps de traitement

La figure 3.7 représente la variation du travail d'adhésion pour les trois liquides utilisés (Diodométhane ,Formamide et L'eau). Le travail d'adhésion que nous avons calculé, en utilisant le modèle de Young a été étudié, en fonction :

- a)- du temps de traitement.
- b)- de la tension appliquée entre les deux électrodes.



**Figure 3.7 :** Variation du travail d'adhésion en fonction de la tension appliquée pour les trois liquides déposés sur un film de polyimide ( $t=120\text{min}$  ;  $d=3\text{mm}$ )

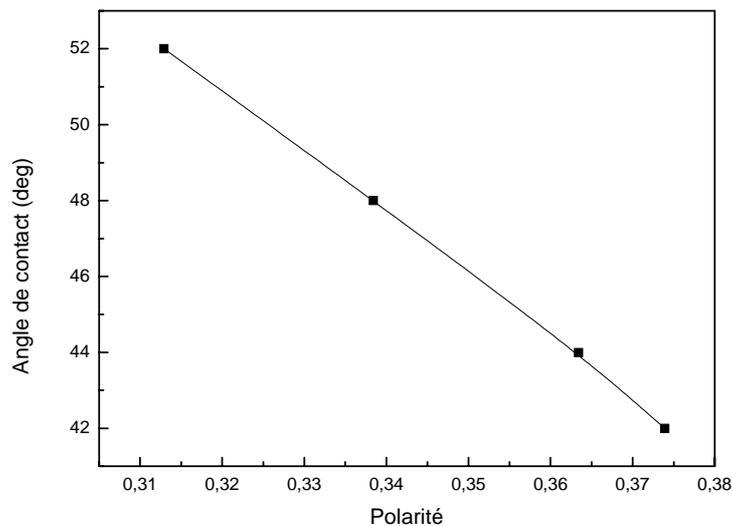
Nous constatons que pour un liquide apolaire (le diodométhane), le travail d'adhésion reste quasi constant pendant toute la durée d'application de la tension électrique. Pour les

liquides polaires (eau, formamide) la variation du travail d'adhésion est remarquable et subit après 120 min de traitement avec 4600V, une variation de 22% pour l'eau et de 5% pour le formamide, L'augmentation du travail d'adhésion sur les surfaces traitées par décharge à barrière diélectrique suggère que de nouveaux groupes hydrophiles ont été activés ou créés sur la surface du film de polyimide [9]. Cela est confirmé par l'évolution de l'angle de contact en fonction de la polarité P. Rappelons que l'expression de la polarité s'écrit sous la forme [10]

$$P = \frac{\gamma_s^p}{\gamma_s^p + \gamma_s^d}$$

Où  $\gamma_s^p$  est la composante polaire de l'énergie de surface.

$\gamma_s^d$  : la composante dispersive de l'énergie de surface.



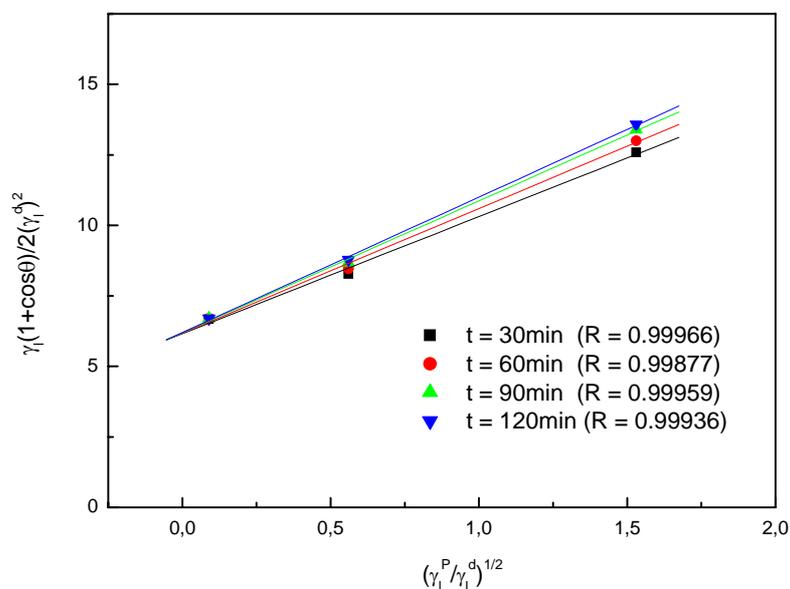
**Figure 3.8** : Variation de l'angle de contact en fonction de la polarité (P).

Nous constatons que l'angle de contact décroît quand la polarité augmente, ce qui signifie que le traitement modifie la structure surfacique des films de polyimide traités, et active et/ou introduit de nouveaux groupes polaires.

**III.6.Énergie de surface**

Les angles de contact avec l'eau, le formamide et le diiodométhane ont été mesurés directement après le traitement des films de polyimides par décharge à barrière diélectrique. Ces mesures ont permis de calculer l'énergie libre de surface et ses composantes en utilisant le modèle de Owens-Wendt.

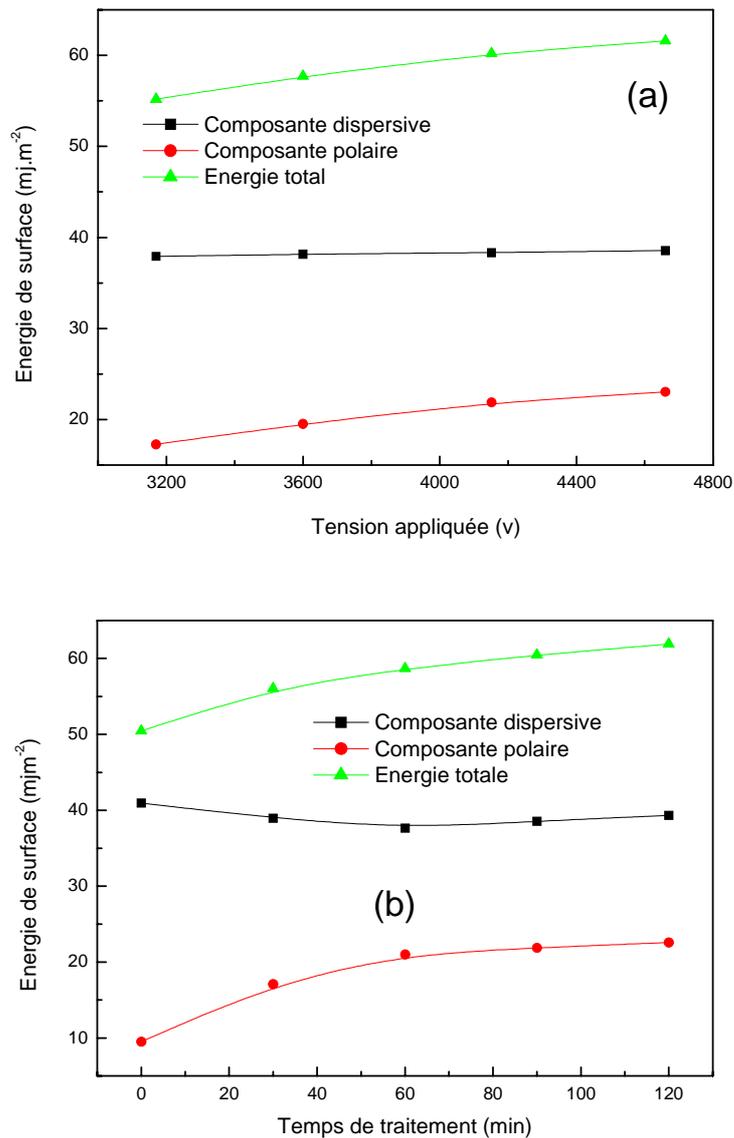
La figure 3.9, représente la méthode géométrique du modèle de Owens et Wendt pour un film de polyimide traité pendant différentes durées avec une tension de 4600V et une distance  $d=3$  mm. Nous remarquons que la fonction  $y(x)$  tracée est parfaitement décrite par une ligne droite conformément à l'équation (8) du chapitre II. Les composantes polaire et apolaire de l'énergie de surface sont calculées à partir des valeurs de la pente (équation 11 du chapitre II) et de l'ordonnée à l'origine (équation 12 du chapitre II) de la fonction  $y(x)$ .



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

La figure 3.10 illustre les variations de l'énergie de surface et ses composantes déterminées sur des films de polyimide traités par décharge à barrière diélectrique en fonction :

- de la tension appliquée ( $t = 120$  min,  $d = 3$  mm).
- du temps de traitement ( $V = 4600$  V,  $d = 3$  mm).



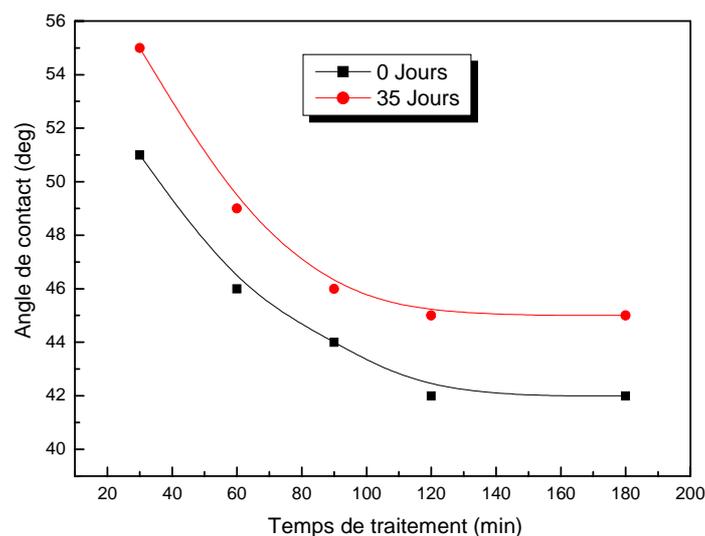
**Figure 3.10 :** Evolution de l'énergie de surface et ses composantes dans les films de polyimide calculées à partir des angles de contact de l'eau, de formamide et de diodométhane.

Le calcul de l'énergie de surface du polyimide non traité nous a donné une valeur de  $\gamma_s = 50.46 \text{ mJm}^{-2}$  avec une composante dispersive  $\gamma^d = 40.93 \text{ mJm}^{-2}$  et une composante polaire  $\gamma^p = 9.52 \text{ mJm}^{-2}$ . Ces valeurs sont proches de celle publiées dans la littérature [17]. Après traitement par décharge à barrière diélectrique avec une tension et durée de traitement variables, nous remarquons que la composante polaire augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale égale à  $22.58 \text{ mJm}^{-2}$  pour une tension de 4600V et un temps de traitement égale à 120 min. La composante dispersive reste constante et égale à celle d'un film de polyimide non traité ( $40.93 \text{ mJm}^{-2}$ ), quelque soit les conditions de traitement (tension et temps) explorées.

Ceci montre que l'augmentation de l'énergie de surface totale est due essentiellement à l'augmentation de sa composante polaire ; cette dernière est par conséquent responsable de l'amélioration de la mouillabilité de la surface du polyimide. L'évolution de l'énergie de surface permet de confirmer que notre traitement modifie la nature et la composition chimique de la surface des films traités. Ce résultat est en conformité avec celui trouvé par W.J.Park [17] sur des films de polyimide (PI) traités par décharge à barrière diélectrique sous atmosphère contrôlée. L'activation de la surface par décharge à barrière diélectrique conduit ainsi à la formation d'une nouvelle surface par la création de groupes fonctionnels de type polaires. Certains auteurs ont montré que ces groupes sont oxydés et sont responsable de l'augmentation de l'énergie de surface [5, 10,11].

### III.7.Effet de la durée du stockage sur la mouillabilité de films de polyimides traités par décharge à barrière diélectrique (effet du vieillissement)

Afin d'évaluer l'effet du vieillissement sur la mouillabilité des films de polyimide traités par décharge à barrière diélectrique, les échantillons ont été stockés à pression atmosphérique dans des boîtes, pour des durées allant jusqu'à 35 jours. La figure 3.11 illustre l'effet de la durée du stockage sur la variation de l'angle de contact en fonction du temps de traitement pour un film de polyimide traité par décharge à barrière diélectrique avec une tension de 4600 V et une distance inter électrode de 3 mm.



**Figure 3.11** : Effet de la durée de stockage sur les films de polyimide traités après 35 jours du traitement

Nous remarquons que la valeur l'angle de contact des films traités par décharge à barrière diélectrique ne reprennent pas la valeur de l'angle de contact des films non traité (64°). Une légère augmentation de la valeur de l'angle de contact ne dépassant pas 4° est observée sur les films stockées pendant 35 jours par rapports aux résultats des mesures faites juste après le traitement. Cette augmentation pourrait être due :

- à la neutralisation de quelques groupes fonctionnels suite à leur réaction avec l'atmosphère.

- une différence dans la composition de l'atmosphère ambiante où ont été effectuées les mesures juste après leur traitement et 35 jours après, pourrait également expliquer cette légère remontée de la valeur de l'angle de contact.

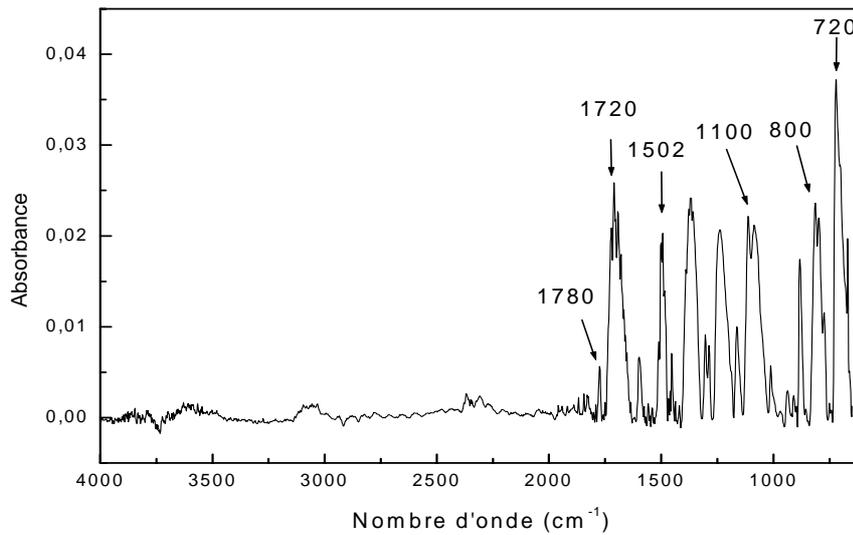
La conservation de l'effet du traitement suggère par ailleurs que le traitement que nous avons effectué par la décharge à barrière diélectrique a permis de créer des groupements favorisant la mouillabilité et probablement a induit un changement de la rugosité de surface suite à l'ablation de certaines espèces [5].

### **III.8.Effet du traitement sur les spectres FTIR-ATR des films de polyimide**

Nous avons utilisé la spectroscopie IR pour caractériser la surface des films de polyimide traités par décharge à barrière diélectrique et ce, pour expliquer l'évolution de leur mouillabilité en fonction des paramètres de la décharge à barrière diélectrique.

#### **III.8.1.Spectre FTIR-ATR d'un film de polyimide non traité**

Nous avons représenté sur la figure 3.12 le spectre infrarouge FTIR-ATR relevé sur un film de polyimide non traité. Ce spectre est similaire à ceux présentés dans la littérature [12,13].



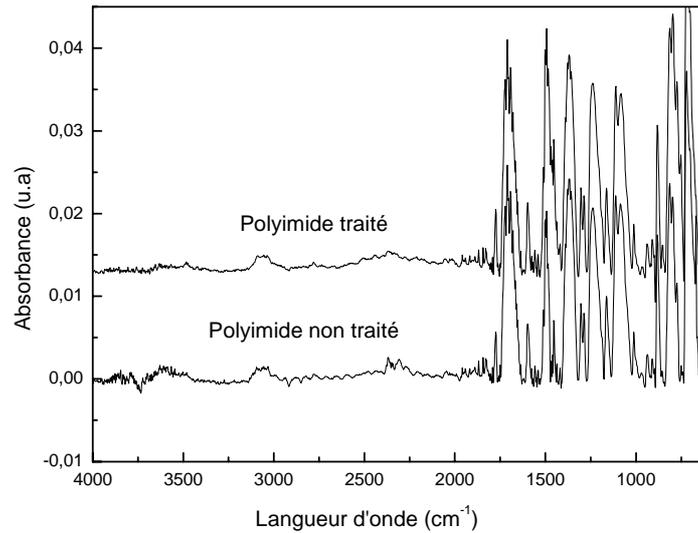
**Figure 3.12** : Spectroscopie FTIR-ATR d'un film de Polyimide non traité

Nous remarquons la présence de nombreux pics de vibrations dont les plus importants sont :

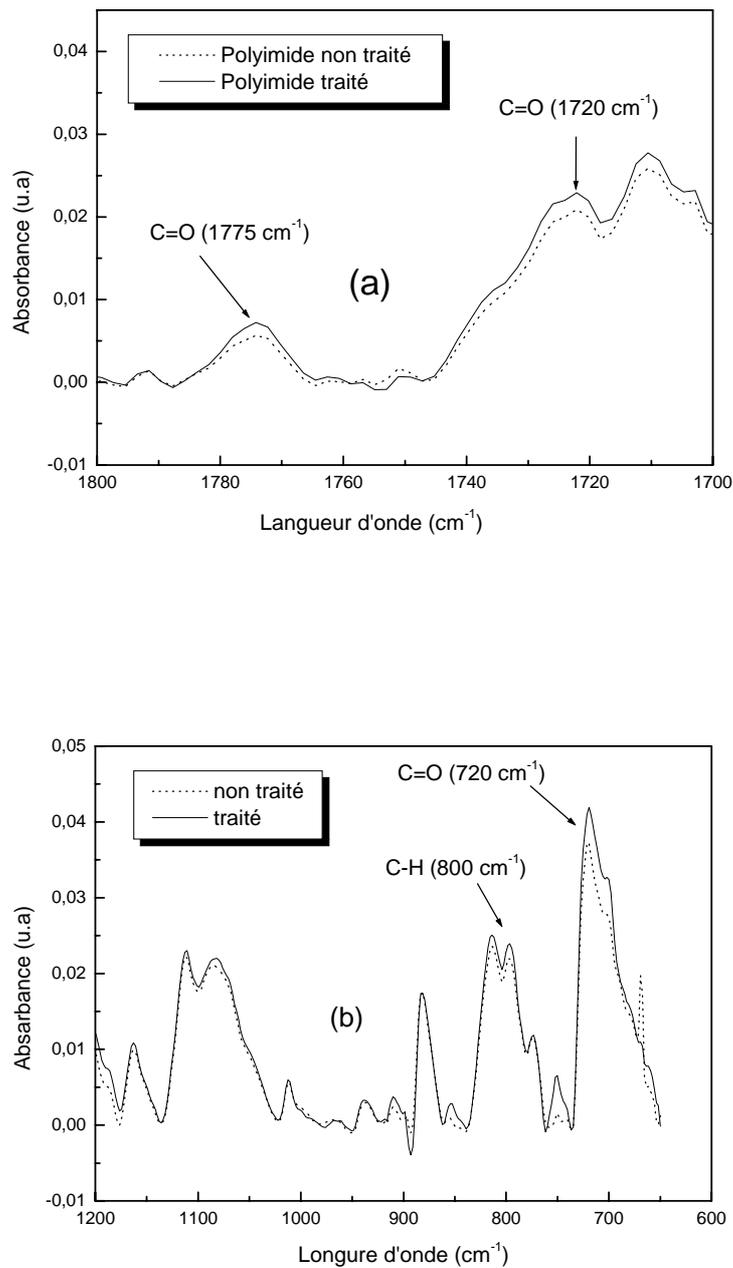
- le pic d'absorption d'imide à  $1775\text{ cm}^{-1}$  associé à l'étirement symétrique des liaisons C=O [12].
- le pic d'absorption d'imide à  $1720\text{ cm}^{-1}$  associé à l'étirement des liaisons C=O en mode asymétrique [12].
- le pic d'absorption à  $1600\text{ cm}^{-1}$  attribué à la vibration de type étirement de la liaison N-H.
- le pic d'absorption à  $1500\text{ cm}^{-1}$  associé à l'étirement des liaisons C=C des groupes aromatique [13].
- le pic d'absorption d'imide à  $1376\text{ cm}^{-1}$  associé à l'étirement des liaisons C-N-C [13].
- Le pic d'absorption à  $1228\text{ cm}^{-1}$  associé à l'étirement asymétrique des liaisons C-O-C [14].
- le pic d'absorption à  $1100\text{ cm}^{-1}$  associé à la déformation dans le plan des liaisons C-H.
- le pic d'absorption à  $800\text{ cm}^{-1}$  associé à la déformation hors du plan des liaisons C-H.
- le pic d'absorption d'imide à  $720\text{ cm}^{-1}$  associé à la déformation hors du plan des liaisons C=O.

**III.8.2. Effet d'un traitement par décharge à barrière diélectrique sur les spectres FTIR-ATR des films de polyimide**

Sur la figure 3.13 nous avons représenté l'évolution des spectres FTIR-ATR de films de polyimides non traités et traités pendant 60 min avec une tension de 4600V appliquée entre deux électrodes distants de 3 mm.



**Figure 3.13** : Spectre générale FTIR-ATR d'un film de polyimide non traité et d'un film traité avec une tension de 4600 V, d = 3 mm et t = 60 min.



**Figure 3.14** : Spectre FTIR-ATR de films de polyimide traités avec une tension de 4600 V ,  
d = 3 mm , t = 60 min

(a) : dans la zone 1800 cm<sup>-1</sup> à 1700 cm<sup>-1</sup>

(b) : dans la zone 1200 cm<sup>-1</sup> à 680 cm<sup>-1</sup>

La comparaison du spectre FTIR-ATR d'un film de polyimide non traité avec celui d'un film traité avec les conditions de traitement citées précédemment (V = 4600 V, d = 3 mm,

t = 60 min) montre qu'il y'a une modification de la structure chimique de la surface du film traité. Ces modifications sont clairement observées à travers l'augmentation du groupement carbonyle C=O, l'augmentation des deux pics successifs situés à  $1775\text{ cm}^{-1}$  et  $1720\text{ cm}^{-1}$  (figure 3.14 a).

La détermination de l'influence de l'atmosphère et le régime de la décharge sur les réactions chimiques qui s'établissent entre les espèces actives de la décharge et la surface de l'échantillon est nécessaire pour bien comprendre les résultats obtenus.

Lorsque on applique une haute tension entre les deux électrodes, un champ électrique est établi dans l'espace inter électrodes. Ce champ va accélérer les espèces qui existent dans l'espace inter électrodes telle que les ions, les photons, les espèces non réactives et les atomes excités non réactives ceci conduit à un fort bombardement de la surface des films traités par ces espèces accélérées, favorisant la création des radicaux au niveau de la surface suite à la détérioration des liaisons chimiques (C-H, C-C) de la surface. Ces radicaux vont réagir soit entre eux pour former des doubles liaisons (C=C par exemple), soit avec des radicaux actives chimiquement. Ces derniers peuvent être des atomes ou des molécules existant dans la phase de la décharge ou bien de l'oxygène de l'atmosphère absorbé au niveau de la surface activée de l'échantillon à traité. L'oxygène peut former des groupements fonctionnels tels que C-O, C=O et ainsi une surface oxydée [15]. Ces groupements carbonyles sont responsables de la mouillabilité des films de polyimide que nous avons traité par décharge à barrière diélectrique [7] et de l'augmentation de leur énergie de surface (figure 3.10).

La corrélation entre les résultats que nous avons obtenus par la mesure de l'angle de contact et les résultats que nous avons obtenus par l'analyse FTIR-ATR montre que la décharge à barrière diélectrique dans l'air créé des espèces oxydantes qui réagissent avec la surface de polymère pour produire des groupements polaires comme C-O, C=O, C-O-C et CO<sub>3</sub> sur la surface des films traités [16]. Ceci conduit à l'augmentation de l'énergie de surface et par conséquent amène à une amélioration de la mouillabilité de la surface.

### **III .9.Conclusion**

L'étude de l'effet du traitement par une décharge à barrière diélectrique sur les propriétés de surface des films de polyimide faite à travers la mesure de l'angle de contact, nous a permis de montrer que :

l'augmentation du temps de traitement et de la tension appliquée induisent une diminution de l'angle de contact, une augmentation de l'énergie de surface due à

l'augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface, et ainsi une amélioration de la mouillabilité du film traité.

la comparaison du spectre FTIR-ATR de films de polyimide traité avec celui de films non traités montre qu'il y'a une modification de la structure chimique de la surface des films traités. Ces modifications sont observées à travers l'augmentation de l'intensité des groupements carbonyle C=O.

### Références bibliographiques du chapitre III

- [1] Z. Ziari «Etude de l'effet d'un traitement par plasma froid sur les propriétés de surface d'un film de polymère» Thèse de doctorat Université de Constantine (2008).
- [2] M.Rafik, A.Mas, A.Elharfi, F.Schue, " Modification de membrane PVDF par plasma d'acide acrylique et de nonafluorobutyléthylène" *European Polymer Journal* 36 (2000) 1911-1919
- [3] Soo Hong Kim, Su Hyeun Cho, N.-E. Lee, Hoon Mo Kim, Yun Woo Nam, Young-Ho Kim "Adhesion properties of Cu/Cr films on polyimide substrate treated by dielectric barrier discharge plasma" *Surface and Coatings Technology* 193 (2005) 101– 106.
- [4] P.Choquet "Les traitements plasmas pour les aciers laminés à froid : état de la technique, objectifs pour le futur». *Échange and Coordination Recherche-Industrie-Octobre 2003-Numéro 10*.
- [5] Uel Little, Fraser Buchanan, Eileen Harkin-Jones, Bill Graham, Brendan Fox, Adrian Boyd, Brian Meenan, Glenn Dickson " Surface modification of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) using a dielectric barrier discharge in atmospheric pressure glow discharge mode" *Acta Biomaterialia* DOI 10.1016/j.actbio.2009.01.042.
- [6] Zhi Fang, Xiangqun Qiu, Yuchang Qiu, *Fellow, IEEE*, and Edmund Kuffel, *Life Fellow, IEEE* "Dielectric Barrier Discharge in Atmospheric Air for Glass-Surface Treatment to Enhance Hydrophobicity" *IEEE Transactions On plasma Science* ,Vol.34,(4) (2006) 1216-1220
- [7] Yun Yang, Guan-Jun Zhang, Wen-Bin Zhao and Nan Zheng " Surface Modification of Insulating Polymers by Using APGD and DBD in Air" *Proceedings of 2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials, June 5-9, 2005, Kitakyushu, Japan*.
- [8] Changquan Wang , Xuewu Wang and Xiangning He " Study on Parameter Optimization of Polypropylene Surface Modification in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge" *Proceedings of the IEEE International Conference on Automation and Logistics August 18 - 21, 2007, Jinan, China*.
- [9] N. Dumitrascu, C. Borcia " Adhesion properties of polyamide-6 fibres treated by dielectric barrier discharge" *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 1117–1123.
- [10] G. Borcia, I. Rusu, G. Popa " Surface modification of polymethylmetacrylate films using dielectric barrier discharge" *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials* Vol. 8,(3) (2006), 1048 - 1052

- [11] J.Friedrich,L.Wigant,W.Unger,A.Lippitz,H.Wittrich," Corona ,spark and combined UV and ozon modification of polymer films WeBP23" Surface and Coating Technology 98 (1998), 879-885.
- [12] Soo-Jin Park , Hwa-Young Lee," Effect of atmospheric-pressure plasma on adhesion characteristics of polyimide film" Journal of Colloid and Interface Science 285 (2005) 267–272.
- [13] K. Sahre , K.-J. Eichhorn, F. Simon, D. Pleul, A. Janke, G. Gerlach " Characterization of ion-beam modified polyimide layers" Surface and Coatings Technology 139 (2001) 257-264.
- [14] Yong Kong, Jianqun Shao, Wenchang Wang, Zhidong Chen, Haixia Chu " Surface Modification and Metallization of Polyimide Using Gold Colloids As a Seed Layer" Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app.
- [15] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran and E. Croquese,"The role of dielectric barrier discharge atmosphere and physics on polypropylene surface treatment" Plasmas and Polymers, Vol. 6,(2001) 35-49
- [16] C.-S. Ren , K. Wang, Q.-Y. Nie, D.-Z. Wang, S.-H. Guo," Surface modification of PE by DBD plasma in air" Applied Surface Science 255 (2008) 3421–3425
- [17] W.J. Park, S.G. Yoon, W.S. Jung, D.H. Yoon,"Effect of dielectric barrier discharge on surface modification characteristics of polyimide film" Surface and Coatings Technology 201 (2007) 5017–5020

# ***Conclusion Générale***

## Conclusion générale

Le travail que nous avons entrepris dans le cadre de ce mémoire à un double objectif :

- la conception et la réalisation d'un banc de décharge à barrière diélectrique.
- le traitement et la modification des propriétés des surfaces de films de polyimide en utilisant ce banc de décharge à barrière diélectrique.

Dans la première partie nous avons conçu et réalisé un dispositif de traitement par décharge à barrière diélectrique, constitué principalement d'un système électrique qui génère une haute tension, et d'un réacteur de traitement à électrodes coplanaires. Concernant la réalisation de notre générateur haute tension, nous avons utilisé une technologie déjà présente dans l'industrie automobile, à savoir l'allumage des bougies d'une voiture à essence pour générer la haute tension.

Dans la deuxième partie de notre travail nous avons utilisé le banc de décharge à barrière diélectrique que nous avons réalisé pour la modification des propriétés de surface des films de polyimide. La caractérisation de la surface de films de polyimide traités a été réalisée par deux méthodes:

- la première méthode est la caractérisation par la mesure directe de l'angle de contact. L'évolution de ce dernier en fonction du temps de traitement et de la tension appliquée entre les deux électrodes a montré qu'une augmentation du temps de traitement et de la tension appliquée induisent une diminution de l'angle de contact  $\theta$  et ainsi, une augmentation de l'énergie de surface (augmentation de la composante polaires) dû à la formation de groupes fonctionnels de type polaire à la surface des films traités. Cette technique nous a permis de modifier sensiblement la mouillabilité des polymères.

- la deuxième méthode de caractérisation est l'étude de l'évolution de la structure chimique de la surface des films de polyimide traités par l'enregistrement des spectres FTIR-ATR. Grâce à cette analyse, nous avons montré que l'effet principal du traitement par décharge à barrière diélectrique est l'augmentation de l'intensité des groupements carbonyles (C=O) situé à  $1775-1720-800\text{ cm}^{-1}$  suite à l'oxydation de la surface des films

traités. Cette modification de la chimie de surface des films par leur exposition à une forte tension de la DBD, explique l'augmentation de l'énergie de surface des films traités.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire un traitement de surfaces de film de polymère par décharge à barrière diélectrique sous atmosphère contrôlée.

## **Résumé**

Le travail que nous avons entrepris est consacré à la conception et la réalisation d'un banc de décharge à barrière diélectrique et son utilisation pour le traitement de la surface de film de polyimide en vue de l'amélioration de leur mouillabilité. Les paramètres de la décharge tels que le temps de traitement, la tension appliquée entre ces deux électrodes, et la distance inter électrodes, ont été variés afin d'étudier leur influence sur la mouillabilité des films traités.

L'étude de l'effet de ce traitement sur la surface des films de polyimides se fait par le suivi de l'évolution de l'énergie de surfaces calculé à partir des résultats des mesures de l'angle de contact, ainsi qu'à travers le suivi de la structure chimique analysée par la spectroscopie FTIR/ATR. Cette dernière technique d'analyse a révélé que les groupements carbonyles induisent une amélioration des propriétés de mouillabilité de la surface de polyimide.

## **Abstract**

The aim of this work consists on the design and realization of dielectric barrier discharge experimental device. The experimental set up is used to improve the wettability of polyimide surface.

The study of surface modification of polyimide film is carried out through the monitoring of surface energy evolution. The surface energy was calculated using the measured values of contact angle. In addition, the chemical structure of the modified surface was investigated by infrared spectroscopy (FTIR-ATR). Structural analysis has revealed the presence of carbonyl groupments responsible for wettability improvement dielectric barrier set up.

---

.FTIR/ATR