



Développement de procédés de nanostructuration sur films de polymères flexibles

Jérôme Durret

► To cite this version:

Jérôme Durret. Développement de procédés de nanostructuration sur films de polymères flexibles. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT054 . tel-01709882

HAL Id: tel-01709882

<https://theses.hal.science/tel-01709882>

Submitted on 15 Feb 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Jérôme DURRET

Thèse dirigée par **Cécile GOURGON**, Directrice de Recherche
au **Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)**

préparée au sein du **Laboratoire des Technologies de la
Microélectronique (LTM)**
dans l'**École Doctorale Électronique, Électrotechnique,
Automatique et Traitement du Signal (EEATS)**

Développement de procédés de nanostructuration sur films de polymères flexibles

Thèse soutenue publiquement le **09 octobre 2017**,
devant le jury composé de :

Mme Jumana Boussey

Directrice de Recherche, LTM CNRS, Présidente du Jury

Mme Anne Marie Haghiri-Gosnet

Directrice de Recherche, C2N CNRS, Rapporteur

M. Frédéric Guittard

Professeur, LPMC Université Nice Sophia Antipolis, Rapporteur

Mme Rose-Marie Sauvage

Direction Générale de l'Armement (DGA), Examinatrice

M. Nicolas Vukadinovic

Ingénieur Dassault Aviation, Examineur

M. Jérémie Teisseire

Ingénieur Saint-Gobain, Examineur

Mme Cécile Gourgon

Directrice de Recherche, LTM CNRS, Directrice de thèse



Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier ma Directrice de thèse, Cécile Gourgon, qui m'a accordé la formidable opportunité de réaliser cette thèse. Je la remercie pour sa disponibilité, son accompagnement, son soutien et ses précieux conseils tout au long de ce travail. Je veux remercier Nathalie Frolet qui a co-encadré ce travail à ses débuts et qui a su me transmettre la rigueur nécessaire.

Je remercie les membres du Jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : Mme Haghiri-Gosnet, M. Guittard, Mme Sauvage, Mme Boussey, M. Vukadinovic et M. Teisseire. Merci pour vos retours et vos questions qui ont mené à des discussions très intéressantes. Je remercie Jumana Boussey d'avoir accepté de présider le Jury, je la remercie aussi pour ses conseils et sa disponibilité.

Ce travail a été financé par la Direction Générale de l'Armement (DGA), que je tiens à remercier pour sa contribution essentielle. À ce titre, je remercie Rose-Marie Sauvage, responsable du domaine scientifique Nanotechnologies à la DGA, d'avoir identifié les intérêts de ce travail et d'avoir suivi avec attention les avancées de ma thèse.

J'ai réalisé ces trois années de thèse au Laboratoire des Technologies de la Microélectronique (LTM), je remercie donc l'équipe de direction passée et actuelle. Je tiens à remercier également toutes les structures et organisations qui m'ont permis de travailler dans d'excellentes conditions : le CNRS, le CEA Leti et le réseau Renatech avec la PTA en particulier.

Je veux remercier toutes les personnes avec lesquelles j'ai directement travaillé au laboratoire et qui ont contribué à la réussite de mes travaux : Sébastien Labau, Pierre-David Skutnik, Gerald N'Dong, Marie Panabière. Je remercie aussi Alain Sylvestre et Sébastien Boisseau qui m'ont permis l'accès à certains équipements. Merci également aux stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer : Eglantine Lejeune et Raphaël Cosquer. Ils ont contribué significativement à l'avancée de mes travaux.

Evidemment, j'adresse mes remerciements à mes collègues qui ont contribué à rendre ces trois années de thèse fructueuses et agréables : Maxime B (colocataire de bureau, merci pour ton accueil, ta bonne humeur et ton initiation aux Midi Minatec), Sophie B (2^{ème} colocataire de bureau, merci pour Buzz l'éclair, je l'ai transmis entre de bonnes mains), Tiphaine B (merci pour ta bonne humeur), Anthony L (pour nos nombreuses discussions), Tiphaine C (merci d'avoir contribué à ce que ma glycémie reste constante et élevée), Marie-Leonor T (merci beaucoup pour le coup de main sur Latex), Guillaume L (rencontré grâce à InnovDoc, une excellente expérience), Oumaima A, Pierre-Vincent G, Thibault H, Maximilien C, Julien C, Olivier L, Gaele C, Paulin B, Camille PE, Guillaume G, Christophe V, Thierry C, Nicolas G, Karim F, Florentin C, Maxime B, Mouawad M, Javier A, Malou C, Sylvaine C... Pour les doctorants, félicitations à ceux qui ont terminé et bon courage à ceux dont le tour approche !

Enfin, je tiens à remercier très chaleureusement ma famille et en particulier mes parents qui m'ont toujours soutenu pendant mes études et sans qui, je ne serais pas arrivé jusque-là. Je veux remercier Doriane de m'avoir soutenu et encouragé au quotidien ! Je remercie aussi mes amis, Marion I, Olivier M, Charles T, Jérôme T, Sébastien C... Merci à tous !

Table des matières

Liste des symboles	v
Table des figures	vii
Liste des tableaux	xv
Introduction générale	1
1 Principes de la superhydrophobie et moyens expérimentaux	5
1.1 Observer la nature	5
1.1.1 Effet lotus	5
1.1.2 Fonctionnalités multiples	6
1.1.3 Biomimétisme et applications	7
1.2 Physique d'une goutte d'eau	8
1.2.1 Angle de contact et modèle de Young	8
1.2.2 Hystérésis de l'angle de contact	9
1.2.3 Expérience de Dettre et Johnson	10
1.2.4 Influence de la rugosité	12
1.2.5 Transition entre les états Wenzel et Cassie-Baxter	15
1.2.6 Mouillage dynamique et rebond superhydrophobe	16
1.3 Intérêts des surfaces à structures hiérarchiques	17
1.4 Surfaces superhydrophobes pour applications antigivre	18
1.5 Fabrication de surfaces superhydrophobes structurées	20
1.5.1 Par nanoimpression	20
1.5.2 Par photolithographie	22
1.5.3 Par traitement plasma	24
1.5.4 Par dépôts	25
1.6 Moyens expérimentaux	26
1.6.1 Nanoimpression	26
1.6.2 Problématiques de collage	29
1.6.3 Rugosification par gravure plasma	29
1.7 Méthodes de caractérisations	33
1.7.1 Mouillabilité	33
1.7.2 Mesures dynamiques : le rebond	35

Table des matières

1.7.3	Topographie : MEB et AFM	36
1.7.4	Chimie de surface : XPS	38
1.8	Matériaux	39
1.9	Stratégie et objectifs	40
1.10	Conclusions	42
2	Fabrication de surfaces superhydrophobes par structuration de surface	43
2.1	Introduction	43
2.2	Rappels fondamentaux	44
2.3	État de l'art et applications potentielles	45
2.4	Conditions expérimentales	45
2.4.1	Nanoimpression	45
2.4.2	Rugosification plasma	47
2.5	Étude préliminaire : rugosification plasma du polymère FEP	49
2.5.1	Morphologie de la rugosité	49
2.5.2	Étude des paramètres de mouillabilité	49
2.5.3	Conclusions de l'étude préliminaire sur FEP plan	52
2.6	Hiérarchisation des matériaux FEP, PMMA et PET	53
2.7	Superhydrophobie sur FEP	53
2.7.1	Mouillabilité	53
2.7.2	Influence du taux de fluor	55
2.7.3	Influence des groupes fonctionnels de surface	56
2.7.4	Influence de l'oxydation de la surface	58
2.8	Superhydrophobie sur PMMA	59
2.8.1	PMMA superhydrophobe par traitement plasma uniquement	60
2.8.2	PMMA superhydrophobe par nanoimpression et traitement plasma	62
2.9	Superhydrophobie sur PET par nanoimpression et traitement plasma	64
2.10	Fabrication et caractérisation de larges surfaces superhydrophobes	67
2.10.1	Procédé de fabrication en continu	67
2.10.2	Caractérisation non destructive à grande échelle	71
2.11	Conclusions	75
3	Propriétés antigivre des surfaces hydrophobes et superhydrophobes	79
3.1	Introduction	79
3.2	Méthodes de dégivrage	80
3.2.1	Méthodes actives	80
3.2.2	Méthodes passives	81
3.2.3	Le cas des surfaces superhydrophobes	82
3.3	Mouillabilité des films de FEP à froid	84
3.3.1	Mouillabilité des films de FEP plans et rugosifiés	85
3.3.2	Mouillabilité des films de FEP nanoimprimés	88
3.3.3	Comparaison avec la littérature	90
3.4	Mesure des retards de gel	91

3.4.1	Définition et protocole de mesure	91
3.4.2	Retards de gel sur FEP	92
3.4.3	Transition vers l'état de Wenzel et transferts thermiques	94
3.4.4	Le rôle de la ligne triple	94
3.4.5	Condensation et coalescence des gouttes	94
3.4.6	Propagation du givre et structurations de surface	95
3.5	Comparaison des retards de gel	97
3.5.1	Comparaison entre FEP rugosifié sur PlasmaLab ou sur EMAX	98
3.5.2	Comparaison entre FEP rugosifié sur EMAX et FEP nanoimprimé	98
3.5.3	Comparaison entre FEP rugosifié ou imprimé et FEP hiérarchique	99
3.5.4	Comparaison entre PMMA plan, rugosifié et hiérarchique	99
3.6	Potentiel de surface et retard de gel	100
3.6.1	Les matériaux polymères comme électrets	101
3.6.2	La décharge Corona	101
3.6.3	Le FEP comme électret	101
3.6.4	Les mécanismes des mouvements des charges	102
3.6.5	Retard de gel et potentiel de surface	103
3.6.6	Mesure du potentiel de surface	104
3.7	Comparaison avec la littérature	106
3.7.1	Électromouillage et équation de Young-Lippmann	107
3.7.2	Saturation de l'électromouillage et retard de gel	109
3.7.3	Influence de la polarité sur l'angle de contact	110
3.8	Conclusions	110
4	Caractérisation dynamique par impacts de gouttes	113
4.1	Introduction	113
4.2	Mécanismes de transition	113
4.3	Irréversibilité de la transition	114
4.4	Comprendre la transition de l'état de mouillage	115
4.4.1	Énergie cinétique et énergie de surface	116
4.4.2	Vitesse critique	116
4.4.3	Pressions de surface	117
4.5	Conditions expérimentales et surfaces étudiées	119
4.5.1	Vitesse d'impact	119
4.5.2	Surfaces caractérisées	120
4.6	Application des modèles théoriques	125
4.6.1	Vitesse critique	125
4.6.2	Pressions de surface	128
4.6.3	Comparaison et choix du modèle	130
4.7	Impact sur films de FEP et PMMA plans	130
4.8	Impact sur films de FEP et PMMA structurés	131
4.8.1	FEP imprimé	132

Table des matières

4.8.2	FEP hiérarchique	134
4.8.3	PMMA imprimé	135
4.8.4	PMMA hiérarchique	135
4.9	Influence de la vitesse et de la température sur l'impact	137
4.9.1	Comparaison des résultats avec le modèle	137
4.9.2	Effets sur le rayon de rétractation	139
4.9.3	Effets sur les angles de contact	141
4.10	Conclusions	142
Conclusion générale		144
Bibliographie		149

Liste des symboles

AFM		Atomic Force Microscope ou Microscope à force atomique
Ar		Argon
CAH		Contact Angle Hysteresis ou Hystérésis de l'angle de contact
CCP		Capacitively Coupled Plasma ou Plasma à couplage capacitif
CEA		Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives
CNRS		Centre National de la Recherche Scientifique
DPS		Decoupled Plasma Source
FDTS		Perfluorodecyltrichlorosilane
FEP		Fluorinated Ethylene Propylene ou Éthylène propylène fluoré
ICP		Inductively Coupled Plasma ou Plasma à couplage inductif
LETI		Laboratoire d'Électronique et de Technologie de l'Information
LTM		Laboratoire des Technologies de la Microélectronique
MEB		Microscope Électronique à Balayage
MERIE		Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching
NIL		NanoImprint Lithography ou Lithographie par nanoimpression
PDMS		Polydiméthylsiloxane
PET		Polyethylene Terephthalate
PMMA		Poly(methyl methacrylate) ou Poly(méthacrylate de méthyle)
PTA		Plate-forme Technologique Amont
RMS		Roughness Mean Square ou Rugosité de surface
T_f		Température de fusion
T_g		Température de transition vitreuse
UV		Ultraviolet
WCA		Water Contact Angle ou Angle de contact de l'eau
XPS		X-ray Photoelectron Spectroscopy ou Spectrométrie photoélectronique X

Table des figures

1.1	Photo d'une goutte d'eau à la surface d'une feuille de lotus. La goutte forme une bille et ne mouille pas la surface. Figure tirée de [3].	5
1.2	Images MEB à différents grossissements de la surface d'une feuille de lotus (<i>Nelumbo nucifera</i>). La structuration de surface est composée de microstructures recouvertes d'une texturation tridimensionnelle de cristaux de cire hydrophobe. Images adaptées de [4].	6
1.3	Images MEB de (a) une patte de gerris montrant l'orientation unidirectionnelle de la texturation [6], (b) deux microsphères d'œil de moustique recouvertes de plots nanométriques [7] et (c) une aile de cigale avec en encart une vue de dessus montrant le caractère hexagonal du réseau [8].	6
1.4	Images MEB d'une goutte de mercure déposée à la surface d'une feuille de <i>Colocasia esculenta</i> démontrant (a) l'effet lotus et (b) le caractère autonettoyant associé. Photos adaptées de [2]. (c) Schéma illustrant l'effet autonettoyant, la goutte repose uniquement sur les aspérités de la surface et emporte les contaminants en roulant.	7
1.5	Comportements d'une goutte d'eau sur (a) une surface très mouillante ($\theta = 0^\circ$), (b) une surface hydrophile ($\theta < 90^\circ$), (c) une surface hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) et (d) une surface superhydrophobe ($\theta > 150^\circ$).	8
1.6	Équilibre des forces capillaires au niveau de la ligne triple.	9
1.7	Hystérésis de l'angle de contact à cause de (a) une différence de chimie de surface et (b) une différence de topographie de surface.	10
1.8	Angles d'avancée et de recul en fonction du nombre de recuits et de la rugosité dans l'expérience de Dettre et Johnson. Figure tirée de [31].	11
1.9	Une goutte de liquide sur une surface rugueuse dans l'état Wenzel. L'angle de Wenzel est donné par les Equations 1.4 et 1.5 en considérant le déplacement dx schématisé en encart.	12
1.10	Évolution de l'angle de contact en fonction de la rugosité à partir d'un angle initial θ_0 . Une surface hydrophobe le devient davantage lorsqu'elle est rugosifiée. De même, une surface hydrophile le devient davantage lorsque sa rugosité augmente.	13
1.11	Représentation schématique de l'état de mouillage de Cassie-Baxter sur une surface rugueuse.	14

Table des figures

1.12 Diagramme de phase des états Wenzel et Cassie-Baxter avec les pentes des séparations de phase respectives r et f_{SL} . $\cos \theta^*$ est l'angle de Wenzel ou de Cassie-Baxter.	16
1.13 Images séquentielles de l'impact d'une goutte d'eau d'environ $15 \mu\text{l}$ sur des substrats ($T < 0^\circ\text{C}$). La goutte est lâchée d'une hauteur de 10 cm et gèle sur (A) le substrat hydrophile et (B) hydrophobe mais rebondit sur (C) la surface superhydrophobe. Figure tirée de [38].	17
1.14 Images au MEB environnemental de la condensation d'eau sur une surface texturée de nano cônes et greffés avec des silanes. La diversité dimensionnelle des gouttelettes sphériques est illustrée. Image tirée et adaptée de [40].	18
1.15 Représentation schématique de la forme d'une goutte d'eau sur différentes texturations de surface. Les structurations (b) nanométriques et (c) micrométriques permettent une réduction de l'angle de contact par rapport à la surface plane. L'angle de contact le plus élevé est obtenu pour une structuration (d) hiérarchique. Figure tirée de [41].	18
1.16 Schémas d'une goutte d'eau reposant sur la texturation d'une surface superhydrophobe dans l'état Cassie-Baxter. Les flèches noires montrent les surfaces qui devraient être emprisonnées dans la glace après cristallisation. Figure inspirée de [47].	19
1.17 Illustration du principe de la nanoimpression assistée par ultraviolets.	20
1.18 Illustration du principe de la nanoimpression thermique.	21
1.19 (a) Illustration du procédé de réplcation d'une feuille de lotus, (b) image MEB d'une feuille de lotus et (c) image de la copie positive en PDMS. Figures tirées de [76].	22
1.20 Photos MEB de (a) la structuration d'une aile de cigale et (b) d'une surface de polystyrène structurée par nanoimpression et inspirée de l'aile de cigale [77].	22
1.21 Schéma du principe général de la photolithographie.	23
1.22 Photos MEB et WCA (a) avant et (b) après greffage de silanes en surface. Photos tirées de [78].	23
1.23 Photos MEB et WCA (a) sphères de polystyrène de 400 nm de diamètre et (b) sphères de polystyrène de 440 nm de diamètre après un traitement plasma d'oxygène de 120 secondes. Photos tirées de [80].	24
1.24 Graphiques montrant (a) la composition chimique de la surface d'un film de polybutadiène en fonction de la puissance du traitement plasma (CF_4) et (b) l'évolution de l'angle de contact correspondant. Graphiques tirés de [81].	25
1.25 Représentation schématique du dépôt développé par Manca <i>et al.</i> [82]. Le rôle structurant des nanoparticules sphériques est illustré.	26
1.26 Schéma du procédé de fabrication de coton superhydrophobe par dépôt et structuration hiérarchique des fibres. Figure tirée de [83].	26
1.27 Photo de l'équipement de nanoimpression EITRE 6 d'Obducat.	27

1.28	Illustration du procédé d'impression sur la presse Eitre 6 d'Obducat. Les étapes sont les suivantes : (a) insertion de l'empilement (moule, film polymère, membrane) à presser, (b) application d'un vide primaire sous la membrane de conformité et mise en route du chauffage, (c) application de la pression lorsque la consigne de température est satisfaite, (d) refroidissement après le délai d'impression avec la pression maintenue, (e) arrêt de la pression et retrait de la membrane et (f) étape de démoulage en dehors de l'équipement.	28
1.29	Principe schématique d'un réacteur capacitif.	31
1.30	Principe schématique du réacteur ICP PlasmaLab d'Oxford.	32
1.31	Photographie de l'équipement DSA100 de Krüss.	33
1.32	Principe de la mesure de l'angle d'hystérésis par la méthode de variation du volume.	34
1.33	Schéma de la détermination de l'hystérésis à partir des angles d'avancée et de recul.	34
1.34	Photo de la chambre de température TC40 de Krüss montée sur l'équipement DSA100.	35
1.35	Modélisation de la loi de chute libre jusqu'à une hauteur de 50 cm.	36
1.36	Principe d'un microscope électronique à balayage. Figure tirée de [93].	37
1.37	Principe du microscope à force atomique. Figure tirée de [94].	38
1.38	Spectres XPS de la région C1S des films de polymère natifs : (a) FEP, (b) PMMA and (c) PET.	39
1.39	Formule chimique développée du polymère FEP.	40
1.40	Formule chimique développée du polymère PMMA.	40
1.41	Formule chimique développée du polymère PET.	40
2.1	Mécanisme de greffage de silanes sur les moules. (a) physisorption, (b) l'eau initie une réaction d'hydrolyse conduisant à la formation de groupes silanols $\text{Si}(\text{OH})_3$ et (c) une réaction de condensation permet le greffage de manière covalente. Le radical R1 est composé d'une chaîne fluorée.	46
2.2	Photos MEB à 45° de plots nanoimprimés de 400 nm de hauteur et de diamètre sur FEP. La période du réseau de plots est de 1 μm	48
2.3	Photos MEB à 45° illustrant les deux types de rugosité en fonction de la durée du traitement plasma appliqués sur FEP avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford. (a,b) rugosité pointue obtenue avec un bias de 800 V et (c,d) rugosité de type arrondie obtenue avec un bias nul.	50
2.4	Angles de contact sur des films de FEP rugosifiés avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford.	51
2.5	Hystérésis des angles de contact sur des films de FEP plans rugosifiés avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford.	51
2.6	Représentations schématiques des comportements d'une goutte d'eau sur des surface à rugosité arrondie et pointue. Figure inspirée de [145].	52

Table des figures

2.7	Photos MEB à 45° d'une surface de FEP (a) nanoimprimées puis rugosifiée à (b) 600 W, (c) 1000 W et (d) 1600 W de puissance plasma.	54
2.8	Mouillabilité (WCA et CAH) et pourcentage atomique de fluor d'échantillons de FEP nanoimprimés et rugosifiés avec un plasma de Ar/CF_4 pendant 10 secondes.	55
2.9	(a) Spectres XPS de la région C1S des échantillons de FEP rugosifiés à différentes puissances plasma sous Ar/CF_4 et (b) ratios $C - F_X / \Sigma C - F_X$ correspondants.	57
2.10	Ratios de la nature des liaisons carbonées sur le total des liaisons carbonées après rugosification sous différentes puissances plasma de Ar/CF_4	58
2.11	Mouillabilité (WCA et CAH) et pourcentage atomique de fluor (%F) de films de PMMA plan rugosifiés avec un traitement plasma de CF_4 à 600 W pour différentes durées. (b,d) photos MEB à 45° et (a,c) images AFM des échantillons correspondants.	61
2.12	Mouillabilité (WCA et CAH) et pourcentage atomique de fluor d'échantillons de PMMA nanoimprimés et rugosifiés avec un traitement plasma de CF_4 à 600 W pour différentes durées. (a,b) photos MEB à 45° des échantillons indiqués par une flèche.	63
2.13	Mouillabilité (WCA et CAH) d'échantillons plans et nanoimprimés traités sous plasma de CF_4 durant 1 minute à différentes puissances plasma.	65
2.14	Photos MEB à 45° de (a) plots nanoimprimés de 400 nm de hauteur et de diamètre avec une période de 1 μm . (b) après rugosification à 400 W et (c) à 1400 W.	65
2.15	CAH and RMS d'échantillons de PET nanoimprimés et traités sous plasma de CF_4 pendant 1 minute à différentes puissances.	66
2.16	Empilement choisi pour les tests de solutions de traitements antiadhésif.	68
2.17	Photos MEB à 45° des réseaux de plots imprimés en fonction du traitement antiadhésif appliqué.	69
2.18	Empilement choisi pour les impressions grandes surfaces (200 mm de diamètre).	70
2.19	Protocole de fabrication de grandes surfaces superhydrophobes de 200 mm de diamètre sur FEP par impression thermique et rugosification plasma.	70
2.20	Photographies d'un film flexible, transparent et superhydrophobe obtenu grâce au protocole de la Figure 2.19.	71
2.21	Images spatiales des paramètres ellipsométriques (I_s et I_c) et leur matrice d'erreur respective (σ_{I_s} et σ_{I_c}) avec $\lambda = 500$ nm et $\Phi = 0^\circ$. L'échantillon caractérisé est un film de FEP imprimé avec un réseau de plots de 400 nm de hauteur et de diamètre avec une période de 1 μm	74
2.22	Matrice d'erreur σ_{I_s} extraite de la Figure 2.21. Photos MEB associées et repérées par une lettre. En rouge, les plots sont couchés ou écrasés.	75
2.23	Film de FEP imprimé avec un réseau de plots de 400 nm de hauteur et de diamètre avec une période de 1 μm et comportant une zone de défauts circulaire créée intentionnellement. Le cercle mesure 17 mm de diamètre.	75

2.24 Images spatiales des paramètres ellipsométriques (I_s et I_c) et leur matrice d'erreur respective (σ_{I_s} et σ_{I_c}) avec les paramètres de la Figure 2.21. L'échantillon caractérisé est celui de la Figure 2.23.	76
3.1 Illustration de divers dispositifs de la vie quotidienne concernés par la formation de givre sur les toits des habitations. Figure tirée de [163].	80
3.2 Propagation du givre sur un film hydrophobe de FEP placé à -15°C dès t_0	83
3.3 Variations des forces d'adhésion et des angles de contact en fonction du nombre de cycle de givrage/dégivrage sur une surface superhydrophobe d'hexaméthyl-disiloxane. Figure tirée de [17] d'après les résultats de [170].	84
3.4 Retards de gel mesurés à -8°C par Tourkine <i>et al.</i> [62] sur des surfaces de cuivre vierges (ronds blanc), traitées avec des thiols fluorés (carrés blanc) et superhydrophobes rugueuses (ronds noir).	85
3.5 Angles de contact sur des films plans de FEP rugosifiés avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford. Les points ronds correspondent aux films plans.	85
3.6 CAH à 21°C et -15°C sur des films de FEP rugosifiés avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford en fonction de la RMS.	86
3.7 Représentation schématique de la formation de la condensation d'eau sur une surface à rugosité arrondie (gauche) et pointue (droite). Les cavités de la rugosité pointue se remplissent moins rapidement du fait de leur volume plus grand.	87
3.8 Photos MEB à 45° des différentes géométries de plots nanoimprimés sur FEP.	88
3.9 Comparaison des WCA à 21°C et -15°C sur des films de FEP imprimés.	89
3.10 Comparaison des CAH à 21°C et -15°C sur des films de FEP imprimés.	89
3.11 Perte de l'angle de contact à froid en fonction du facteur d'aspect des plots nanoimprimés.	90
3.12 Photos des trois étapes de cristallisation d'une goutte d'eau. (a) l'eau est surfondue à une température de -15°C , (b) formation très rapide d'une coque de givre et (c) cristallisation plus lente de l'intérieur de la goutte d'eau en quelques dizaines de secondes.	91
3.13 Retards de gel mesurés sur des films de FEP plans, rugosifiés et nanoimprimés.	93
3.14 Mécanismes de coalescence d'une goutte d'eau avec ses voisines issues de la condensation sur (a) une surface plane et (b) une surface imprimée.	95
3.15 Observations microscopiques du mécanisme de propagation du givre. (A) Propagation réussie d'une goutte gelée (flèche verte) vers trois autres liquides (1,2 et 3) grâce à un pont de givre. (B) La goutte liquide (4) s'évapore avant d'être atteinte par le pont de givre (croix rouge), le mécanisme échoue. (C) Schématisation du mécanisme de formation du pont de givre par évaporation de la goutte liquide par gradient de concentration. Figure tirée de [67].	96
3.16 Retards de gel mesurés sur FEP et PMMA. Les films de polymères sont plans, rugosifiés (sur EMAX), nanoimprimés (NIL) ou hiérarchisés par nanoimpression puis traitement plasma. Pour le PMMA, la durée du traitement plasma est de 10 ou 120 secondes. Pour le FEP, la durée est de 10 secondes.	98

Table des figures

3.17 Photos MEB à 45° des rugosités obtenues sur FEP avec les équipements (a,b) PlasmaLab et (c) EMAX.	99
3.18 Photos de la dépose d'une goutte d'eau millimétrique à la surface d'un film polymère. (a) la goutte approche la surface, (b) elle se déforme sous l'effet de forces électrostatiques jusqu'à (c) se décrocher de l'aiguille et tomber sur la surface. Le diamètre extérieur de l'aiguille est de 0,5 mm.	100
3.19 Schéma du montage utilisé pour la décharge Corona [186].	101
3.20 Mécanismes expliquant les variations du potentiel de surface. Figure inspirée de [188] et [189].	102
3.21 Mesures successives du retard de gel sur un même échantillon de FEP.	103
3.22 Dispositif expérimental utilisé pour favoriser la conduction de surface. La surface du polymère FEP est reliée à la masse par de la laque d'argent.	104
3.23 Comparaison des retards de gel entre un film de FEP plan standard et 4 films équipés du dispositif présenté sur la Figure 3.22.	104
3.24 Retard de gel sur film de FEP plan et structurés en fonction du potentiel de surface.	105
3.25 Photos MEB à 45° de plots détériorés sur FEP.	106
3.26 Comparaison des résultats expérimentaux (points) avec les droites issues de l'équation de Young-Lippmann sur FEP pour des films plans (en bleu) et structurés (en rouge).	108
3.27 Influence de la polarité des charges de surface sur l'angle de contact de l'eau sur des films de FEP plans. En trait rouge, les angles de contact prédits par l'Équation 3.1.	110
4.1 Mécanismes de pénétration de l'eau sur des surfaces structurées avec une interface composite de type Cassie-Baxter : (a) mécanisme "de-pinning" et (b) mécanisme "sag".	114
4.2 Illustration de l'irréversibilité du mécanisme de transition entre l'état de Cassie-Baxter (métastable) et l'état de Wenzel (stable).	114
4.3 (a) vue de dessus des distances séparant quatre plots dans un réseau de période P et (b) vue de coté de la pénétration maximale d'une goutte d'eau sur ce même réseau. Figure inspirée de [37].	117
4.4 Représentation schématique en vue de dessus des paramètres géométriques de l'Équation 4.6. Le périmètre de capillarité L_C est en traits bleus et l'aire de capillarité A_C est en rouge.	118
4.5 Tracé de la loi de chute libre d'après l'Équation 4.7 jusqu'à une hauteur de 50 cm.	120
4.6 Photos MEB à 45° de plots nanoimprimés de (a,b,c,d,e,f) PMMA et de (g,h,i,j,k,l) FEP. Les références des échantillons et leurs dimensions correspondent au Tableau 4.3.	123
4.7 Photos MEB à 45° de plots nanoimprimés et rugosifiés par traitement plasma de (a,b,c,d,e,f) PMMA et de (g,h,i,j,k,l) FEP. Les références des échantillons correspondent au Tableau 4.3.	124

4.8	Tracés des vitesses critiques d'empalement V_c estimées avec l'Équation 4.3 en fonction des dimensions de plots pour (a,b) PMMA et (c,d) FEP.	126
4.9	Captures d'écran du rebond d'une goutte d'eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de 1,25 m/s sur une surface plane de FEP.	131
4.10	Captures d'écran du rebond d'une goutte d'eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de 1,25 m/s sur une surface plane de PMMA.	132
4.11	Captures d'écran du rebond partiel d'une goutte d'eau de $10\ \mu\text{l}$ sur une surface imprimée de FEP. La goutte se sépare en plusieurs gouttelettes satellites lors de l'étape de rétraction. La vitesse de la goutte à l'impact est de 1,25 m/s à une température de 21°C.	133
4.12	Captures d'écran du rebond partiel d'une goutte d'eau de $10\ \mu\text{l}$ sur une surface imprimée de FEP. La goutte se sépare en une seule goutte satellite lors de l'étape de rétraction. La vitesse de la goutte à l'impact est de 1,25 m/s à une température de 21°C.	134
4.13	Captures d'écran des différents types de rebond d'une goutte d'eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de 1,25 m/s à 21°C sur des films de FEP hiérarchiques. (a) rebond total et (b,c,d) rebonds partiels. De (a) vers (d), la pression capillaire est décroissante d'après les valeurs du Tableau 4.7.	135
4.14	Captures d'écran de l'impact d'une goutte d'eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de 1,25 m/s à 21°C sur un film de PMMA imprimé.	136
4.15	Captures d'écran de l'impact d'une goutte d'eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de 1,25 m/s à 21°C sur un film de PMMA hiérarchique.	136
4.16	Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'eau et de la température de l'échantillon sur le rayon de rétraction R_{min} pour les films de FEP structurés.	139
4.17	Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'eau et de la température de l'échantillon sur le rayon de rétraction R_{min} pour les films de PMMA structurés.	140
4.18	Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'eau et de la température de l'échantillon sur l'angle de contact pour les films de FEP structurés.	141
4.19	Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'eau et de la température de l'échantillon sur l'angle de contact pour les films de PMMA structurés.	142

Liste des tableaux

1.1	Angle de contact (WCA), hystérésis de l'angle de contact (CAH), pourcentage atomique de fluor et propriétés thermiques de films de polymère étudiés. . . .	41
2.1	Conditions d'impression des films polymères de FEP, PMMA et PET avec la presse thermique EITRE 6 d'Obducat. En fin de procédé, une fois la température de démoulage atteinte, la pression est relâchée.	47
2.2	Angles de contact et énergies de démoulage mesurés avec les moules de silicium après application des traitements antiadhésif.	69
3.1	Géométries, dimensions et facteurs d'aspect des surfaces de plots nanoimprimés sur FEP. Les photos MEB des géométries correspondantes sont rapportées sur la Figure 3.8.	88
3.2	Angle de contact correspondant aux échantillons de la Figure 3.16.	97
4.1	Prédictions du comportement de la goutte d'eau et de son état de mouillage à l'impact en fonction des valeurs des pressions de mouillage (P_{WH} et P_D) et d'anti-mouillage (P_C).	119
4.2	Hauteurs de chute des gouttes et vitesses utilisées dans cette étude (calculées à l'aide de l'Équation 4.5).	120
4.3	Paramètres géométriques des réseaux de plots imprimés sur FEP et PMMA. Les dimensions sont données en nm.	122
4.4	Angles de contact et hystérésis des surfaces nanoimprimées avant et après rugosification. Les paramètres géométriques sont rassemblés Tableau 4.3 et les photos MEB Figure 4.6.	125
4.5	Vitesses critiques d'empalement de gouttes impactant les surfaces superhydrophobes de FEP et PMMA calculées à l'aide de l'Équation 4.3.	126
4.6	Valeurs des pressions P_{WH} et P_D pour les différentes vitesses d'impact calculées avec les Équations 4.4 et 4.5, respectivement.	128
4.7	Valeurs de la pression de capillarité P_C calculées pour les films de FEP et PMMA imprimés puis rugosifiés par traitement plasma.	129
4.8	Prédictions des états de mouillage d'après les valeurs des pressions P_C et P_{WH} sur les films structurés de FEP et PMMA avant et après rugosification plasma. En noir, l'état de mouillage prédit est celui de Wenzel, en vert celui de Cassie-Baxter. En orange, les pressions sont très proches.	129

- 4.9 Valeurs des R_{min} mesurés sur les films de FEP et PMMA structurés à 21°C. Si R_{min} est nul, alors il y a rebond total de la goutte et il est précisé "Rebond" à la place de 0. Comparé au Tableau 4.8, les rebonds soulignés sont ceux prédits par le modèle. En orange, les valeurs de R_{min} pour lesquelles un rebond était prédit. 138

Introduction générale

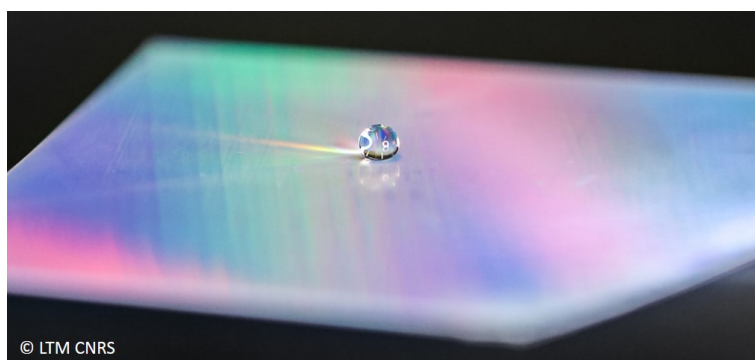
La miniaturisation des composants des puces électroniques est un enjeu scientifique majeur pour le traitement de données et a permis à l'industrie de la microélectronique de connaître un essor technologique fulgurant depuis son émergence dans les années 70. Tirant partie du développement des technologies apparentées à la microélectronique, c'est l'ensemble des nanosciences et des nanotechnologies qui connaît depuis les années 90 un formidable essor notamment grâce à la mise au point de nouveaux instruments d'observation. Les inventions du microscope électronique, en particulier à effet tunnel, et du microscope à force atomique constituent de puissants outils pour observer la matière à l'échelle nanométrique. Ainsi ces techniques d'observation marquent le point de départ du développement des nanotechnologies.

Considérées comme l'un des moteurs de la prochaine révolution industrielle, les nanotechnologies présentent un potentiel de développements et d'applications considérables en particulier dans le domaine des matériaux. La science des matériaux repose sur les relations entre leurs propriétés, leur morphologie et leur mise en forme. Ainsi, des modifications nano- ou micrométriques sont susceptibles de faire considérablement évoluer les propriétés physiques des matériaux. En modifiant les matériaux à des échelles aussi petites, des propriétés macroscopiques peuvent apparaître ou disparaître et d'autres sont nettement améliorées ou perturbées. Ainsi, ces nouvelles techniques ouvrent la voie à de nombreux développements en matériaux, électronique, santé, énergie, industrie, aéronautique, aérospatial, etc. Finalement, les nanotechnologies sont un secteur particulièrement pluridisciplinaire.

C'est dans ce contexte que le biomimétisme a trouvé un nouveau moteur d'étude et de développement. Ce domaine de recherche tente d'imiter artificiellement des mécanismes observés dans la nature afin de les intégrer à de nouvelles technologies. Entre autres propriétés remarquables existant naturellement, Barthlott et al. ont caractérisé les propriétés de mouillage de près de 200 végétaux. Ils ont associé leur étude à l'observation de la topographie de ces espèces à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Parmi celles-ci, la plus célèbre est le lotus dont la feuille est capable de faire perler l'eau avec une efficacité remarquable transformant n'importe quelle goutte d'eau, quelle que soit sa taille, en une bille répondant aux lois de la physique des solides. Cette propriété extraordinaire a été attribuée aux interactions particulières qui s'établissent entre l'eau et la surface. Plus précisément, c'est l'association d'une composition chimique intrinsèquement hydrophobe et d'une texturation multi-échelle

qui fait perler les gouttes d'eau. La compréhension de ces mécanismes d'interaction entre l'eau et la surface a fait l'objet de nombreuses études. Toutefois, c'est surtout les tentatives de répllication grâce aux moyens issus des nanotechnologies qui font l'objet d'intenses recherches. La raison première de cet engouement est le nombre impressionnant de propriétés attribuées à ces surfaces structurées : superhydrophobe, autonettoyante, antigivre, antibactérienne, antireflet, réduction des forces de frottement, etc.

Nous allons montrer que suite à cette thèse, nous maîtrisons dorénavant au LTM des technologies capables de créer des surfaces superhydrophobes comme l'illustre la photo ci-dessous. La goutte d'eau déposée en surface forme une sphère avec un angle de contact très élevé et peut rouler très facilement sur la surface sans s'y accrocher. L'irisation de la surface est causée par la présence d'un réseau régulier de plots submicroniques à la surface du film polymère.



Les matériaux polymères présentent de nombreuses propriétés grâce à la grande diversité des monomères disponibles. Ces matériaux ont un faible coût de production et sont faciles à élaborer. Ils ont une faible densité et une bonne inertie chimique. Aussi, il est possible de les mettre en œuvre sous des formes variées, comme des films minces ou épais, ce qui les rend facilement utilisables par de nombreux dispositifs industriels. C'est pourquoi ces matériaux, en particulier sous la forme de films flexibles et transparents, sont des candidats idéaux pour la fabrication de surfaces superhydrophobes.

Cette thèse porte sur le développement de procédés de nanostructuration sur films polymères flexibles pour la réalisation de surfaces superhydrophobes et antigivre. Les surfaces antigivre représentent un domaine d'intérêt pour la Direction Générale de l'Armement (DGA) qui a financé cette thèse. Pour atteindre les objectifs, nous avons mis en œuvre et combiné plusieurs technologies : la lithographie par nanoimpression (NIL – NanoImprint Lithography) thermique et la rugosification par gravure plasma. La technologie de gravure plasma présente l'avantage de pouvoir réaliser simultanément une rugosification et une fluorisation de la surface si le matériau n'est pas intrinsèquement fluoré. Conscients des défis d'échelle auxquels font face ces technologies, un autre objectif de ces travaux est de proposer des solutions techniques pour l'élaboration d'échantillons sur de grandes surfaces et pour leur caractérisation. Enfin, dans un souci applicatif, nous nous sommes intéressés à l'utilisation en conditions réelles de ces surfaces avec des caractérisations dynamiques.

Ainsi, dans le Chapitre 1, nous ferons un rappel sur le mouillage d'une surface par un liquide et en particulier l'eau. Nous développerons cette approche dans le cas des surfaces texturées et superhydrophobes. Nous détaillerons notamment les mécanismes de mouillage de ces surfaces et expliciterons les états de Wenzel et de Cassie-Baxter. Aussi, nous nous attarderons à comprendre la transition entre ces deux états. Puis, nous donnerons les avantages des surfaces à plusieurs niveaux de structuration ainsi que quelques méthodes de fabrication existantes. Enfin, il sera question des matériaux utilisés et des équipements mis en œuvre.

Nous détaillerons dans le Chapitre 2 nos protocoles expérimentaux pour la réalisation de surfaces structurées par nanoimpression thermique et/ou rugosification plasma sur trois matériaux polymères différents. Nous étudierons l'influence de la géométrie de la rugosité. Des surfaces à structuration multi-échelle seront étudiées et nous évaluerons les avantages de ce type de surface par rapport à une simple structuration. L'influence du pourcentage de fluor sera détaillée sur des matériaux intrinsèquement non hydrophobes. Enfin, nous présenterons une méthode simple de fabrication et de caractérisation de grandes surfaces superhydrophobes.

Le Chapitre 3 sera dédié à l'évaluation des performances antigivre des surfaces structurées. Une partie de la littérature suggère que le caractère superhydrophobe des surfaces s'accompagne de propriétés antigivre. Afin d'étudier cette question, la mouillabilité des surfaces sera étudiée à froid. Ces résultats seront corrélés aux retards de gel mesurés afin de proposer une compréhension approfondie des mécanismes responsables de la propagation du givre sur de telles surfaces. L'influence du potentiel électrique de surface sur les matériaux polymères sera étudiée et discutée vis-à-vis de la mouillabilité et des retards de gel. En particulier, nous mettrons en parallèle nos caractérisations avec les phénomènes d'électromouillage et d'électrogivrage rapportés dans la littérature.

Enfin, le Chapitre 4 sera consacré à l'étude de la transition de l'état de mouillage sur les surfaces superhydrophobes dans des conditions dynamiques. En effet, dans des conditions réelles, ces surfaces sont susceptibles d'être soumises à des impacts de gouttes d'eau à des vitesses élevées. Or l'énergie cinétique peut potentiellement détruire l'interface composite créée par l'état de Cassie-Baxter. Nous proposerons d'utiliser un modèle théorique pour prédire l'état de mouillage. Nous comparerons ce modèle aux résultats expérimentaux et détaillerons nos interprétations sur le rôle de la structuration de surface.

1 Principes de la superhydrophobie et moyens expérimentaux

1.1 Observer la nature

1.1.1 Effet lotus

Lorsque seule la composition chimique est mise en jeu, les surfaces lisses les plus hydrophobes peuvent atteindre des angles de contact compris entre 120° et 130° [1]. En observant la nature, il est pourtant possible de constater des angles de contact bien supérieurs. En effet, de nombreuses plantes sont superhydrophobes ($\theta > 150^\circ$). L'exemple le plus célèbre est sans doute celui de la feuille de lotus qui empêche l'eau de mouiller sa surface avec une très grande efficacité, voir Figure 1.1. Ainsi, la plante a donné son nom au célèbre « effet lotus » [2].



FIGURE 1.1 – Photo d'une goutte d'eau à la surface d'une feuille de lotus. La goutte forme une bille et ne mouille pas la surface. Figure tirée de [3].

Observer la surface de la feuille de lotus au MEB permet de constater qu'elle n'est pas lisse. En effet, elle présente une certaine structuration de sa surface avec des plots d'un diamètre d'environ $10\ \mu\text{m}$, voir Figure 1.2. Les plots sont eux-mêmes recouverts d'une texturation, plus petite, composée de cristaux de cire intrinsèquement hydrophobes. Cette surface doublement structurée et chimiquement hydrophobe est particulièrement efficace pour piéger de l'air entre le solide et la goutte, réduisant grandement les aires en contact. Ainsi, lorsque la feuille de lotus se retrouve exposée à la pluie, les gouttes d'eau ne mouillent pas la feuille mais se

contentent de reposer sur les extrémités des structures de la surface, à l'image d'un fakir qui ne touche que les extrémités des pointes de son tapis de clous. Les gouttes forment des billes d'eau qui roulent à la surface de la feuille jusqu'à en être évacuées. Les gouttes d'eau sont donc extrêmement mobiles et leurs mouvements permettent d'entraîner avec elles les saletés et les autres contaminants de la surface. Ce caractère autonettoyant sera détaillé dans la partie suivante.

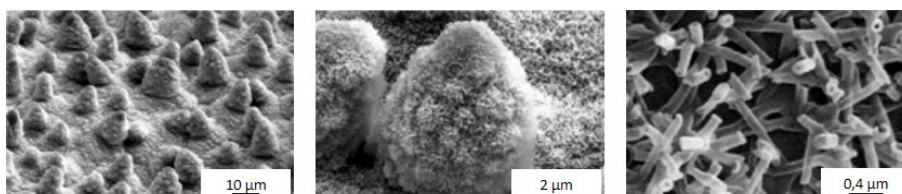


FIGURE 1.2 – Images MEB à différents grossissements de la surface d'une feuille de lotus (*Nelumbo nucifera*). La structuration de surface est composée de microstructures recouvertes d'une texturation tridimensionnelle de cristaux de cire hydrophobe. Images adaptées de [4].

Le lotus n'est pas la seule plante à présenter des propriétés superhydrophobes. En effet, de nombreuses autres espèces possèdent de telles caractéristiques. Neinhuis et Barthlott [5] ont ainsi répertorié environ 200 plantes parmi lesquelles on peut citer le gingko biloba ou encore l'iris.

Les surfaces animales ne sont pas en reste. En effet, les textures hydrophobes des ailes de papillons les protègent de la pluie. Les pattes du gerris sont superhydrophobes, grâce à une structuration unidirectionnelle, et lui permettent de se déplacer sur l'eau. Le moustique a des yeux superhydrophobes grâce à une double structuration de leur surface. Les ailes de cigale sont également superhydrophobes. Leurs texturations de surfaces respectives sont illustrées sur la Figure 1.3.

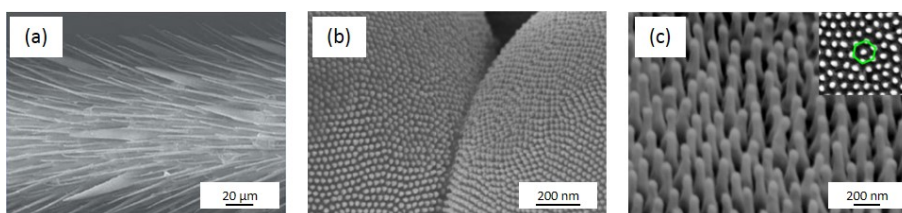


FIGURE 1.3 – Images MEB de (a) une patte de gerris montrant l'orientation unidirectionnelle de la texturation [6], (b) deux microsphères d'œil de moustique recouvertes de plots nano-métriques [7] et (c) une aile de cigale avec en encart une vue de dessus montrant le caractère hexagonal du réseau [8].

1.1.2 Fonctionnalités multiples

Au-delà du caractère superhydrophobe de ces surfaces naturelles, des fonctionnalités supplémentaires attribuées à la structuration de surface sont rapportées par la littérature. Nous

avons déjà évoqué le caractère autonettoyant des surfaces superhydrophobes, largement étudié dans la littérature [9–12]. Ce mécanisme a été clairement mis en évidence par Barthlott et Neinhuis [2] en déposant une goutte de mercure sur une feuille superhydrophobe, voir Figure 1.4. L'efficacité de ce processus d'autonettoyage est aussi due à la faible surface d'interaction entre les contaminants et la surface structurée, limitant ainsi les forces d'interaction et facilitant l'évacuation par les mouvements de l'eau.

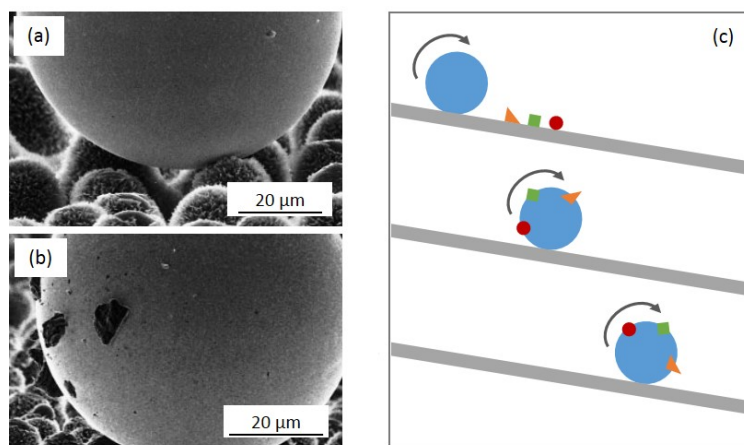


FIGURE 1.4 – Images MEB d'une goutte de mercure déposée à la surface d'une feuille de *Colocasia esculenta* démontrant (a) l'effet lotus et (b) le caractère autonettoyant associé. Photos adaptées de [2]. (c) Schéma illustrant l'effet autonettoyant, la goutte repose uniquement sur les aspérités de la surface et emporte les contaminants en roulant.

Wisdom *et al.* [13] suggèrent que les ailes des cigales sont antibuée. Des cônes nanométriques permettent aux gouttes de buée d'être éjectées de la surface grâce à l'énergie libérée lors de leur coalescence. Xie *et al.* [8] ont montré le caractère antireflet des ailes de cigale et Ivanova *et al.* [14] leur caractère antibactérien. Il semblerait aussi que les yeux des moustiques possèdent des propriétés antigivre puisque Gao *et al.* [7] ont observé la formation de givre sur toute la surface d'un moustique à l'exception de ses yeux. Enfin, la couleur bleu des papillons du genre *Morpho* ne provient pas de pigments colorés mais de la structuration de leur surface dont l'organisation structurale permet de ne réfléchir que certaines longueurs d'onde de la lumière blanche [15].

Il existe d'autres fonctionnalités attribuées à ces surfaces superhydrophobes. L'immense diversité des structurations et des compositions chimiques nous laissent penser qu'il en existe encore d'autres à découvrir.

1.1.3 Biomimétisme et applications

Le biomimétisme consiste à innover à partir des observations faites dans la nature et il inspire aujourd'hui de nombreuses équipes de recherche et industriels. En effet, il apparaît très intéressant d'utiliser les surfaces superhydrophobes dans des applications du quotidien. Par

exemple, les pare-brises de voiture pourraient être autonettoyants et antigivre, rendant les essuie-glaces inutiles. Les constructeurs et exploitants d'avions sont également intéressés par les applications antigivre car son accumulation représente un risque pour la sécurité. De plus, les procédés de dégivrage des avions ont un coût financier et environnemental important [16]. Des panneaux solaires autonettoyants et antigivre permettraient d'augmenter les performances de ces dispositifs. De nombreuses applications pour ces surfaces superhydrophobes sont envisageables et discutées dans la littérature [16–18]. Nous en détaillerons certaines dans le Chapitre 2.

1.2 Physique d'une goutte d'eau

1.2.1 Angle de contact et modèle de Young

Une goutte d'eau disposée sur une surface solide se comportera différemment selon les propriétés de cette dernière. Dans certains cas, elle peut s'étaler et former un film très mince et dans d'autres cas elle peut former une calotte plus ou moins sphérique.

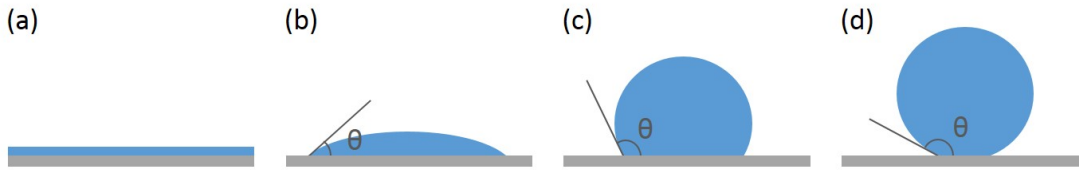


FIGURE 1.5 – Comportements d'une goutte d'eau sur (a) une surface très mouillante ($\theta = 0^\circ$), (b) une surface hydrophile ($\theta < 90^\circ$), (c) une surface hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) et (d) une surface superhydrophobe ($\theta > 150^\circ$).

Le comportement de la goutte, et donc sa forme géométrique à l'équilibre, est dicté par ses capacités à épouser la forme et les aspérités du solide. Dans le cas où la goutte d'eau ne forme pas un film mince en surface, il faut différencier les étalements possibles et donc les différentes calottes sphériques. La question est donc de savoir avec quel angle de contact la goutte d'eau mouille la surface. Ce dernier est défini par l'équilibre des différentes énergies relatives aux tensions de surface : solide/vapeur (γ_{SV}), solide/liquide (γ_{SL}) et liquide/vapeur (γ_{LV}). En particulier, cet équilibre s'exerce au voisinage de la ligne triple, c'est-à-dire là où se rencontrent les trois phases, voir Figure 1.6.

À l'équilibre, les tensions de surfaces s'annulent, ce qui conduit à la relation de Young :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1.1)$$

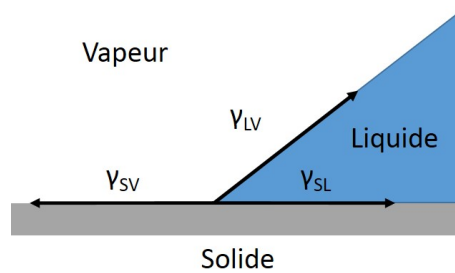


FIGURE 1.6 – Équilibre des forces capillaires au niveau de la ligne triple.

Il est aussi possible de définir le paramètre d'étalement S :

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad (1.2)$$

Lorsque ce dernier est positif, la goutte s'étale complètement sur la surface et il est question de mouillage total. À l'inverse, lorsque S est négatif, le mouillage est partiel.

Enfin, il est possible d'exprimer la relation de Young en fonction du paramètre d'étalement S :

$$\cos\theta = 1 + \frac{S}{\gamma_{LV}} \quad (1.3)$$

Dans le cas du mouillage total, l'angle de contact est proche de 0° . Si la surface est hydrophile, l'angle de contact est inférieur à 90° . La surface est hydrophobe dans le cas où l'angle de contact est compris entre 90° et 150° . Enfin, une surface sera qualifiée de superhydrophobe si l'angle de contact est supérieur à 150° , ces configurations sont représentées sur la Figure 1.5.

Le cas opposé au mouillage total est celui du mouillage nul, la goutte est alors parfaitement sphérique et son angle de contact est proche de 180° . Ainsi, l'eau n'envahit pas la structuration de surface et repose sur une interface composite constituée de solide et d'air. Les surfaces naturelles qui parviennent à de telles performances sont des substrats texturés. Ainsi, l'angle de contact est soumis à l'influence de la rugosité de surface. Cet aspect sera développé dans le Chapitre 2.

1.2.2 Hystérésis de l'angle de contact

D'après la théorie avancée par Young, il existe un unique angle de contact pour décrire l'interaction entre une goutte d'eau et une surface solide.

En pratique, les surfaces ne sont pas parfaites et bien qu'elles puissent paraître lisses à l'échelle

macroscopique, elles sont en réalité composées d'inhomogénéités chimiques et physiques. Ainsi, P. G. de Gennes évoque trois origines à ces défauts [19] : la rugosité de surface, les contaminations ou hétérogénéités chimiques et les solutés dans le liquide. Ces hétérogénéités de surface ont des conséquences sur les mécanismes qui régissent le mouillage. Par conséquent, l'angle de contact n'est pas unique, quelle que soit la nature de la surface solide.

Les hétérogénéités chimiques sont des différences locales d'énergie de surface et se traduisent par des variations de l'équilibre thermodynamique décrit par Young. Les hétérogénéités physiques sont des variations locales de la topographie de surface. Finalement, l'angle de contact ne se résume plus à une valeur unique mais à une gamme de valeurs comprises entre deux extrêmes. Ce phénomène est appelé hystérésis de l'angle de contact et est illustré Figure 1.7 dans le cas d'inhomogénéités chimiques et physiques.

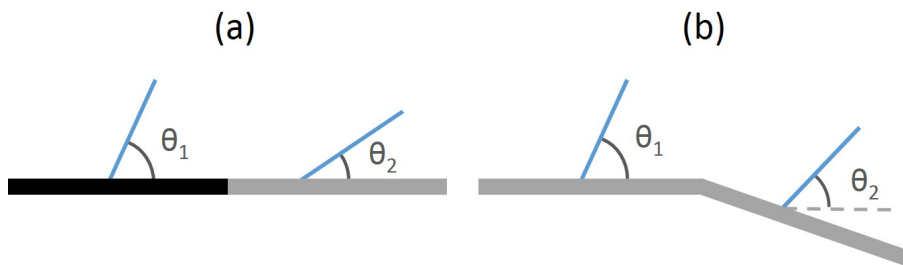


FIGURE 1.7 – Hystérésis de l'angle de contact à cause de (a) une différence de chimie de surface et (b) une différence de topographie de surface.

Les deux extrêmes qui définissent l'hystérésis de l'angle de contact, souvent abrégé hystérésis, sont les angles d'avancée et de recul. L'angle d'avancée correspond à l'angle mesuré au moment où la ligne triple commence à bouger, par exemple lorsque le volume de la goutte augmente. À l'inverse, l'angle formé par la ligne de contact quand la goutte recule, par exemple lorsque le volume de la goutte diminue, est appelé angle de recul. L'hystérésis traduit donc l'adhésion, ou au contraire la mobilité, de la goutte sur la surface [20].

Il est désormais reconnu par la littérature qu'une surface superhydrophobe doit présenter une hystérésis de l'angle de contact très faible [21–24], souvent inférieure à 10° [25–30], en plus d'un angle de contact supérieur à 150° . Nous considérerons qu'une surface est superhydrophobe lorsqu'elle réunit ces deux conditions.

Par conséquent, il est indispensable de s'intéresser aux mécanismes qui permettent de contrôler l'hystérésis de l'angle de contact. Cette question a été étudiée dans les travaux de Dettre et Johnson [31] et nous les détaillons ci-après.

1.2.3 Expérience de Dettre et Johnson

En 1964, Dettre et Johnson [31] ont observé l'hystérésis avec une expérience résumant l'influence de la rugosité sur l'angle de contact sur une surface dont la composition chimique

est constante. Le substrat est composé d'une cire hydrophobe et la rugosité de la surface est contrôlée par des traitements thermiques successifs. Plus la cire subit de recuits plus sa rugosité diminue. Initialement, la rugosité de la cire est élevée puis elle diminue grâce aux recuits. Les résultats des mesures d'angle d'avancée et de recul sont représentés sur la Figure 1.8. Ils ont montré que lorsque la surface est lisse, l'angle de contact plafonne entre 110° et 120° , comme nous l'avions évoqué aux premières lignes de ce chapitre. L'analyse de la figure (dans le sens de la rugosité croissante), montre que l'augmentation de cette dernière se traduit tout d'abord par un accroissement de l'hystérésis jusqu'à une valeur maximale qui correspond à la valeur minimum de l'angle de recul. Puis, une transition nette a lieu en faveur d'une hystérésis beaucoup plus faible pour les rugosités plus élevées. Ainsi, la goutte n'adhère quasiment plus à la surface et se comporte comme une bille d'eau répondant aux lois des solides.

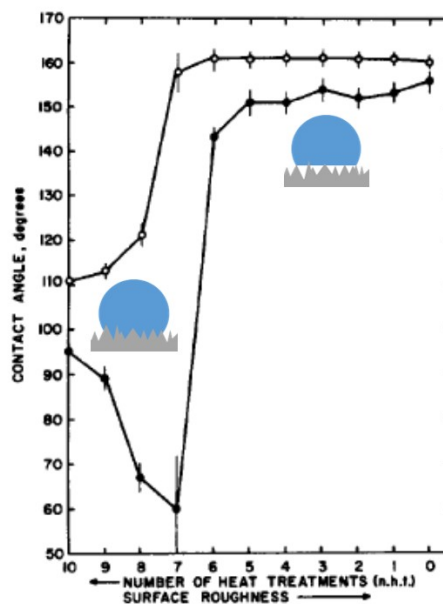


FIGURE 1.8 – Angles d'avancée et de recul en fonction du nombre de recuits et de la rugosité dans l'expérience de Dettre et Johnson. Figure tirée de [31].

Il est essentiel de bien distinguer ces deux domaines dans lesquels la rugosité joue des rôles contraires. Le premier est celui pour lequel la rugosité est faible et fait adhérer la goutte au substrat (hystérésis élevée). Le deuxième est celui pour lequel la rugosité est plus élevée et l'hystérésis beaucoup plus faible et où la goutte est alors facilement mobile.

Ces observations mettent en lumière des mécanismes et des états de mouillage différents en fonction de l'état de la surface. Ils peuvent se différencier par le fait que la rugosité permet, ou non, le piégeage d'air entre la surface solide et l'eau comme schématisé sur la figure. La mouillabilité de ces surfaces rugueuses a été étudiée en premier par Wenzel et plusieurs années plus tard par Cassie et Baxter. Leurs modèles respectifs décrivent comment les angles de contact sont influencés par les inhomogénéités de surface comme la rugosité. Une description de ces différents états de mouillage est présentée dans les paragraphes suivants.

1.2.4 Influence de la rugosité

L'angle de contact est modifié par la rugosité de surface. D'une manière générale, la texturation d'une surface hydrophile la rendra encore plus hydrophile et celle d'une surface hydrophobe plus hydrophobe. Dans ce dernier cas, deux modèles permettent de décrire les variations des angles de contact.

Modèle de Wenzel

La mouillabilité des surfaces hétérogènes a été étudiée par Wenzel en 1936 [32]. Dans ce modèle, la goutte épouse la rugosité et il faut considérer une surface physiquement hétérogène mais chimiquement homogène. La surface est caractérisée par une rugosité notée r (facteur de rugosité). Ce dernier représente le rapport de la surface réelle du matériau sur la surface apparente, c'est-à-dire sa projection sur un plan. De fait, le facteur de rugosité r est toujours supérieur à 1.

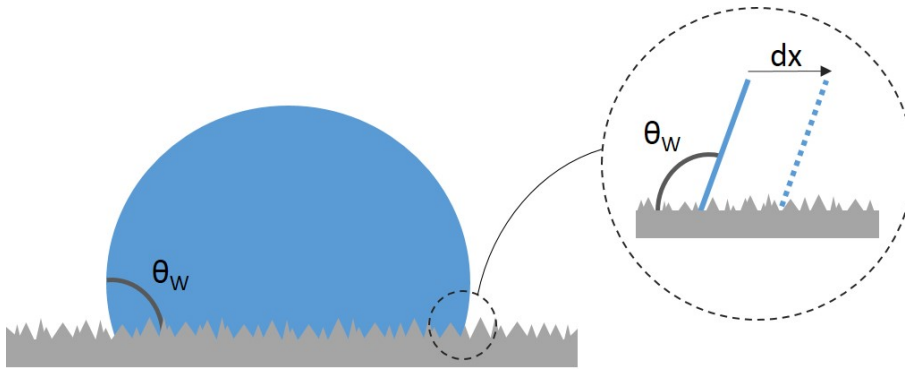


FIGURE 1.9 – Une goutte de liquide sur une surface rugueuse dans l'état Wenzel. L'angle de Wenzel est donné par les Equations 1.4 et 1.5 en considérant le déplacement dx schématisé en encart.

Nous pouvons ainsi obtenir la relation entre l'angle de contact de Wenzel, θ_w et l'angle de Young θ . Pour cela, il faut mettre en équation la variation d'énergie de surface (dE) lors d'un déplacement (dx) de la ligne de contact, voir Figure 1.9 :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})r dx + \gamma_{LV} \cos \theta_w dx \quad (1.4)$$

Ensuite, il suffit de considérer cette équation à l'équilibre, c'est-à-dire quand dE est nul. Nous en déduisons alors l'expression de l'angle de Wenzel en fonction de l'angle de Young θ et du

facteur de rugosité r :

$$\cos\theta_W = r \cos\theta \quad (1.5)$$

Cela correspond aussi au fait que θ représente l'angle de contact d'une surface lisse alors que θ_W représente celui de la même surface (avec une chimie de surface identique) mais avec une rugosité r .

Ainsi, l'état de Wenzel accentue les propriétés de mouillabilité des matériaux puisque le facteur de rugosité est, par définition, supérieur à 1. En effet, si une surface lisse a initialement un angle de contact θ supérieur à 90° alors la rugosité fera augmenter cet angle et inversement pour un angle de contact initial inférieur à 90° . Ces différentes configurations et évolutions ont été étudiées par Nosonovsky et Bhushan [33] et sont représentées sur la Figure 1.10.

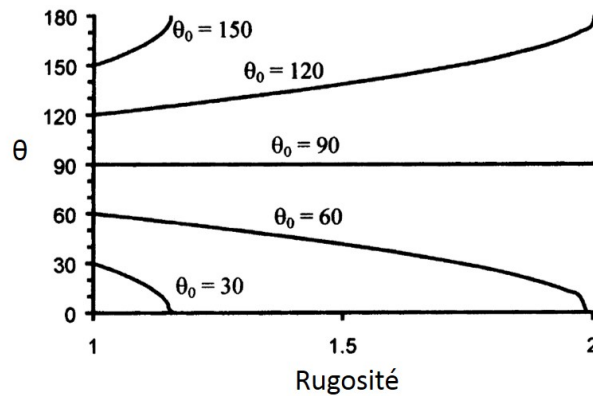


FIGURE 1.10 – Évolution de l'angle de contact en fonction de la rugosité à partir d'un angle initial θ_0 . Une surface hydrophobe le devient davantage lorsqu'elle est rugosifiée. De même, une surface hydrophile le devient davantage lorsque sa rugosité augmente.

Nous avons précisé que dans le modèle de Wenzel, le liquide épouse les rugosités de surface et pénètre donc en les cavités du solide. L'angle de recul prend alors des valeurs très faibles car le liquide reste piégé dans les hétérogénéités de surface. La conséquence directe de ce phénomène est une hystérésis élevée qui augmente encore avec la rugosité : c'est le premier domaine de la courbe de l'expérience de Dettre et Johnson, voir Figure 1.8. Ainsi on pourra facilement attribuer l'état de Wenzel à une goutte dont l'hystérésis de l'angle de contact est élevée avec un angle d'avancée grand et un angle de recul petit. Comme l'a souligné Quéré [34], ce modèle comporte certaines limites, notamment la possibilité d'obtenir des surfaces complètement sèches ($\theta_W = 180^\circ$) dans le cas d'une rugosité élevée, ce qui n'a jamais été observé expérimentalement. L'existence d'un autre état est proposée et détaillé ci-après.

Modèle de Cassie-Baxter

Dans l'état de Cassie-Baxter [35], présenté en 1944, il faut considérer que le liquide ne remplit pas toutes les cavités et aspérités de surface du solide, voir Figure 1.11. Cette configuration a aussi été généralisée aux hétérogénéités chimiques, le cas des matériaux poreux initialement considéré étant alors un cas particulier. Dans cet état, le liquide repose sur les sommets des aspérités du solide, c'est-à-dire sur la fraction de solide f_{SL} et sur la fraction d'air $f_{LV} = (1 - f_{SL})$.

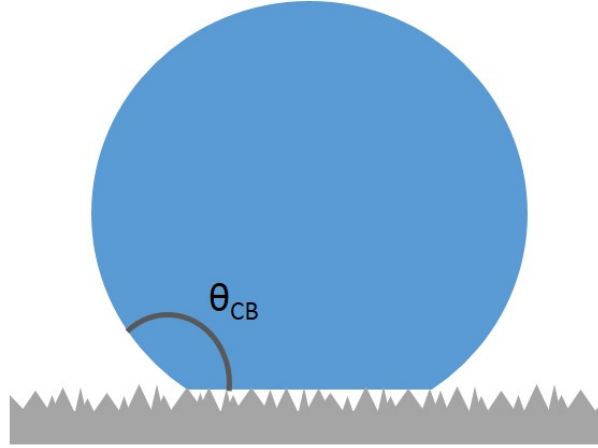


FIGURE 1.11 – Représentation schématique de l'état de mouillage de Cassie-Baxter sur une surface rugueuse.

Par conséquent, et de la même manière que pour l'état de Wenzel, nous pouvons considérer un déplacement dx et obtenir l'expression de la variation d'énergie de surface en fonction de l'angle de contact dans l'état Cassie-Baxter :

$$dE = f_{SL}(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + f_{LV}(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma_{LV}\cos\theta_{CB}dx \quad (1.6)$$

Ce qui donne à l'équilibre, quand $dE = 0$, et en remplaçant les différences de tensions superficielles par leurs expressions respectives obtenues à partir de l'équation de Young :

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL}\cos\theta + f_{LV}\cos\theta_{LV} \quad (1.7)$$

Et dans le cas particulier de l'air, nous avons $\theta_{LV} = 180^\circ$ et donc $\cos\theta_{LV} = -1$. De plus comme

$f_{LV} = (1 - f_{SL})$, nous obtenons finalement :

$$\cos \theta_{CB} = f_{SL} \cos \theta - (1 - f_{SL}) \quad (1.8)$$

En considérant le facteur de rugosité de la partie solide en contact avec le liquide, nous obtenons :

$$\cos \theta_{CB} = r f_{SL} \cos \theta - (1 - f_{SL}) \quad (1.9)$$

Cette relation prévoit, tout comme celle de Wenzel, une augmentation de l'angle de contact par rapport à l'angle de Young. Mais cette fois, il est impossible que θ_{CB} atteigne 180° à cause de la fraction de solide qui soutient la goutte sur la surface, ce qui est physiquement plus réaliste.

Lorsque l'angle de contact approche 180° , nous sommes en présence d'un état superhydrophobe où le liquide repose uniquement sur les sommets des aspérités. Donc, l'état Cassie-Baxter résulte en une diminution forte de l'interaction entre le solide et le liquide et la conséquence directe est une hystérésis très faible. De nouveau, si nous faisons le parallèle avec l'expérience de Dettre et Johnson, cet état Cassie-Baxter se situe dans le deuxième domaine de la courbe avec des angles d'avancée et de recul très élevés, voir Figure 1.8.

1.2.5 Transition entre les états Wenzel et Cassie-Baxter

Nous avons montré qu'une goutte de liquide peut présenter deux états différents pour mouiller une surface rugueuse. Pour comprendre dans quel état la goutte se positionne, il est possible de postuler un état de transition avec un angle θ_{eq} pour lequel les équations de Wenzel et de Cassie-Baxter sont égales et où l'état de Wenzel serait a priori favorable car moins coûteux en énergie. La coexistence de ces deux états et la transition entre les deux sont résumées par le diagramme de la Figure 1.12 sur lequel sont tracées en trait plein les équations de Wenzel et de Cassie-Baxter. En pointillés est représenté l'état Cassie-Baxter lorsqu'il est métastable. Dans ce cas, les deux états se distinguent par leur hystérésis : faible dans l'état de Cassie-Baxter et élevée dans l'état de Wenzel.

En pratique, il est parfois possible de déposer délicatement une goutte sur une surface dans un état Cassie-Baxter alors que son état stable est celui de Wenzel. Dans ce cas, des perturbations extérieures sont en mesure de promouvoir son changement d'état en fournissant à la goutte l'énergie nécessaire pour vaincre la barrière énergétique. À l'inverse, il est possible de placer une goutte dans l'état de Wenzel alors que l'état stable serait celui de Cassie-Baxter. Dans ce cas, il faut fournir l'énergie nécessaire à la goutte dès son dépôt sur la surface, par exemple,

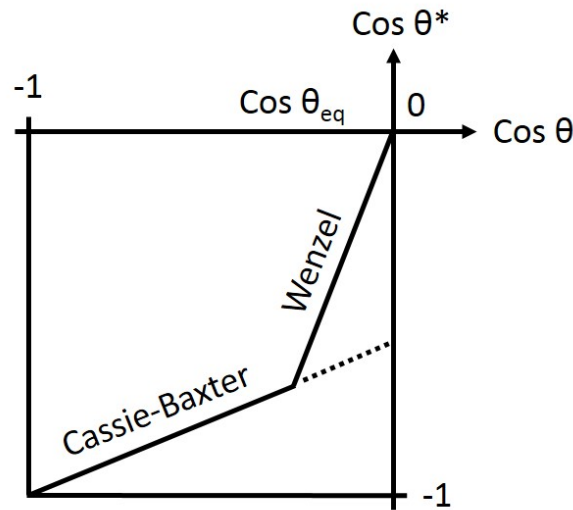


FIGURE 1.12 – Diagramme de phase des états Wenzel et Cassie-Baxter avec les pentes des séparations de phase respectives r et f_{SL} . $\cos \theta^*$ est l'angle de Wenzel ou de Cassie-Baxter.

avec une énergie cinétique suffisante. Nous étudierons cette transition dans le Chapitre 4.

1.2.6 Mouillage dynamique et rebond superhydrophobe

Dans la majorité des applications potentielles des surfaces superhydrophobes, les gouttes d'eau ne se déposent pas délicatement. Comme pour les gouttes de pluie, l'eau entre en contact des surfaces avec une certaine vitesse. Et nous venons de le détailler, l'énergie cinétique des gouttes peut changer les mécanismes de mouillage.

Nous avons vu qu'une faible hystérésis permet de rendre les gouttes très mobiles sur une surface superhydrophobe. Cette faible adhésion a une autre conséquence intéressante : les gouttes qui tombent sur ce type de surface sont susceptibles d'y rebondir. Wang *et al.* [36] ont rapporté ce type d'observations sur des surfaces superhydrophobes composées de nanotubes de carbone ayant un angle de contact de 163° . En revanche, ils ont constaté que le rebond n'avait pas lieu quand la surface avait un angle de contact de seulement 140° . Avec ce dernier, l'énergie cinétique est suffisante pour que la goutte pénètre le réseau de nanotubes et y prenne la place des poches d'air. Cette destruction de l'interface composite solide-liquide-air a également été observée par Jung et Bhushan [37] sur des surfaces de silicium structurées. Dans les cas où la goutte ne rebondit pas, la structuration de surface permet de limiter l'étalement de la goutte par rapport à une surface non texturée [38].

Le fait que les gouttes rebondissent présente l'avantage de limiter les échanges d'énergie calorifique en diminuant à la fois le temps et la surface de contact. Ce phénomène est particulièrement intéressant pour les applications antigivre car l'eau peut rebondir et quitter la surface avant de geler. Mishchenko et al. [39] ont étudié ce phénomène sur des surfaces

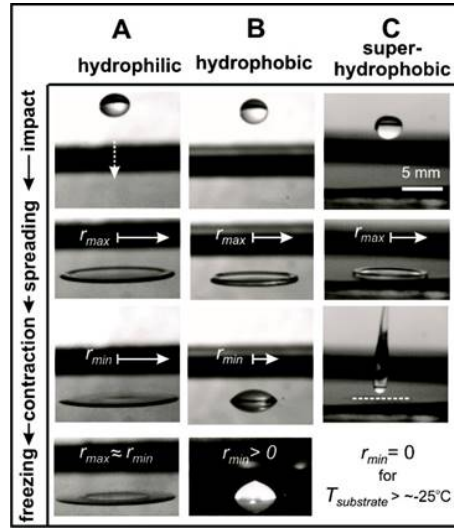


FIGURE 1.13 – Images séquentielles de l’impact d’une goutte d’eau d’environ $15 \mu\text{l}$ sur des substrats ($T < 0^\circ\text{C}$). La goutte est lâchée d’une hauteur de 10 cm et gèle sur (A) le substrat hydrophile et (B) hydrophobe mais rebondit sur (C) la surface superhydrophobe. Figure tirée de [38].

hydrophobes et superhydrophobes, voir Figure 1.13, pour des gouttes d’eau en surfusion. Ils ont montré que les gouttes d’eau pouvaient rebondir avant de geler à une température de -15°C . Pour cela, ils ont mesuré les variations du rayon maximal d’étalement R_{max} et les variations du rayon minimal de retrait R_{min} . Nous utiliserons cette approche expérimentale pour caractériser le comportement en dynamique de nos surfaces dans le Chapitre 4.

1.3 Intérêts des surfaces à structures hiérarchiques

La formation d’une interface composite solide-liquide-air est un phénomène multi-échelle puisqu’une surface est confrontée à des gouttes de dimensions très variées, en particulier dans le cas de condensation d’eau en surface [39, 40], voir Figure 1.14.

La stabilité de cette interface solide-liquide-air est un sujet central pour les surfaces superhydrophobes. Afin d’assurer cette stabilité, il est important que la structuration de surface puisse lutter contre les effets capillaires, les gouttes nanométriques et l’énergie cinétique. Concrètement, la surface doit être capable de maintenir une fraction f_{SL} très élevée. Bhushan *et al.* [41] ont montré l’efficacité d’une structuration nanométrique pour éviter le remplissage des cavités entre les structurations de dimensions supérieures. De plus, Nosonovsky et Bhushan [42] ont montré qu’un facteur de rugosité élevé contribue efficacement à la stabilité de l’interface composite. Ils ont aussi suggéré que les mécanismes responsables de la superhydrophobie doivent prendre place à plusieurs échelles pour lutter contre des phénomènes comme la condensation et la capillarité de l’eau, eux aussi multi-échelles [33]. En d’autres termes, pour obtenir une surface superhydrophobe avec un état Cassie-Baxter stable, il est

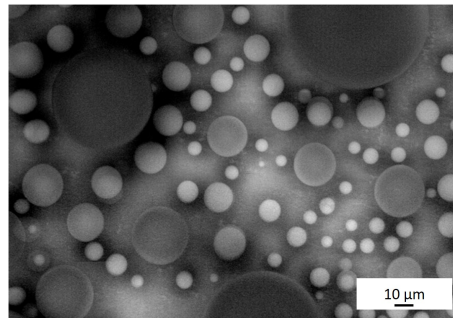


FIGURE 1.14 – Images au MEB environnemental de la condensation d'eau sur une surface texturée de nano cônes et greffés avec des silanes. La diversité dimensionnelle des gouttelettes sphériques est illustrée. Image tirée et adaptée de [40].

nécessaire de créer une surface avec des texturations multi-échelle, c'est-à-dire hiérarchiques comme illustré sur la Figure 1.15.

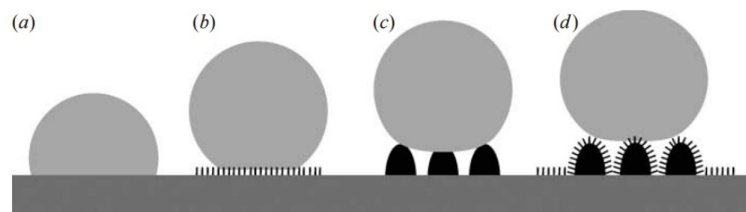


FIGURE 1.15 – Représentation schématisée de la forme d'une goutte d'eau sur différentes texturations de surface. Les structurations (b) nanométriques et (c) micrométriques permettent une réduction de l'angle de contact par rapport à la surface plane. L'angle de contact le plus élevé est obtenu pour une structuration (d) hiérarchique. Figure tirée de [41].

Enfin, les structures hiérarchiques permettent d'obtenir des angles de contact plus élevés et des hystérésis bien plus faibles grâce à une aire de contact liquide-solide réduite. Des études ont confirmé l'efficacité de ce type de texturation de surface par rapport à l'énergie cinétique des gouttes [43, 44] et la condensation d'eau [45].

1.4 Surfaces superhydrophobes pour applications antigivre

Nous l'avons détaillé, les surfaces superhydrophobes possèdent des propriétés permettant d'en faire des matériaux d'intérêt pour les applications antigivre [46–49].

L'accumulation de glace sur les surfaces solides est à l'origine de nombreux problèmes dans des secteurs d'activités variés : les télécommunications, les réseaux et moyens de transport [16, 48, 50] et la production d'électricité [51, 52]. L'importance majeure de ces secteurs d'activité pour l'économie et la vie quotidienne amène de nombreux chercheurs et industriels à étudier les phénomènes liés à la formation de la glace et les moyens de s'en prémunir.

1.4. Surfaces superhydrophobes pour applications antigivre

Les techniques classiques développées pour lutter contre l'accumulation de givre requièrent différentes formes d'énergie : mécanique, chimique ou électrique. Souvent, ces méthodes sont efficaces mais nécessitent des infrastructures complexes et sont énergivores. Une solution idéale consisterait à développer des méthodes passives et non consommatrices d'énergie.

Bien qu'aujourd'hui aucune surface ne puisse prétendre à complètement empêcher l'accumulation de glace, certaines parviennent à en réduire l'adhésion [53–56]. Dans certains cas, une corrélation a été montrée entre l'hydrophobie des surfaces et leur caractère antigivre [55–58]. Cependant, ce point fait encore débat dans la littérature car certaines études contestent cette corrélation [59], la nuancent [60], ou montrent plutôt une corrélation avec l'hystérésis [23].

Plusieurs approches sont possibles pour évaluer les performances antigivre des surfaces hydrophobes ou superhydrophobes. Un nombre important d'études porte sur la réduction des forces d'adhésion entre la glace et la surface [47, 53]. Dans ce cas, la glace se forme mais la surface de contact avec la glace est réduite grâce aux aspérités des surfaces superhydrophobes, comme illustré Figure 1.16. Les forces d'adhésion sont diminuées et la glace peut être retirée facilement grâce à des forces extérieures comme la gravité ou des forces aérodynamiques.

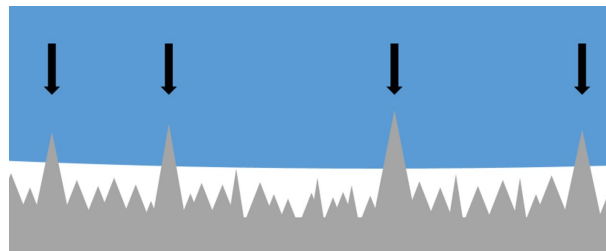


FIGURE 1.16 – Schémas d'une goutte d'eau reposant sur la texturation d'une surface superhydrophobe dans l'état Cassie-Baxter. Les flèches noires montrent les surfaces qui devraient être emprisonnées dans la glace après cristallisation. Figure inspirée de [47] .

La deuxième approche proposée porte sur la mouillabilité très réduite des surfaces superhydrophobes. Dans ce cas, la stratégie adoptée consiste à ce que l'eau liquide surfondue soit évacuée de la surface avant de se transformer en glace. Il faut donc s'intéresser à la mouillabilité de ces surfaces à froid [61]. Plusieurs études adoptant cette stratégie ont donné des résultats prometteurs [60]. Aussi, Antonini *et al.* [48] ont montré l'efficacité de cette approche pour réduire significativement l'énergie consommée par les systèmes de dégivrage actifs. Ils ont également montré qu'elle permet de diminuer sensiblement les forces d'adhésion dans le cas où la glace viendrait à se former, à l'image de ce que nous avons détaillé précédemment.

Enfin, la troisième approche consiste à garder de l'eau surfondue le plus longtemps possible. La grandeur mesurée est le retard de gel, c'est-à-dire le temps pendant lequel la goutte peut rester liquide dans des conditions de surfusion. Plusieurs études ont montré des mesures de retard de gel significatif [62–64]. D'une part, cette approche permet d'appréhender les mécanismes de condensation et de coalescence de l'eau sur des surfaces texturées et refroidies [65, 66]. D'autre part, elle permet d'observer l'effet de l'air piégé entre l'eau surfondue et la surface

froide, qui agit comme une barrière thermique [62]. Enfin, cette approche permet aussi de s'intéresser à la propagation du front de givre qui est souvent à l'origine de la transformation de l'eau en glace [67, 68] en apportant l'énergie nécessaire à la nucléation de l'eau.

Dans cette thèse, nous aborderons la question des propriétés antigivre des surfaces superhydrophobes par ces deux dernières approches qui nous paraissent complémentaires.

1.5 Fabrication de surfaces superhydrophobes structurées

Nous détaillons dans cette partie certaines méthodes de fabrication de surfaces superhydrophobes. Il est possible de trouver dans la littérature des publications listant un nombre plus important de techniques [69–72].

1.5.1 Par nanoimpression

Principe

Cette technique a été proposée par Chou en 1995 [73]. Il s'agit d'une méthode de lithographie dite alternative car le moule présente des contrastes topographiques et non optiques des motifs à reproduire. La technique consiste en la réplication négative des structures d'un moule maître.

À l'origine, cette technique avait été proposée à destination de la microélectronique mais elle trouve aujourd'hui ses applications dans d'autres domaines où la présence de défauts est moins critique [74]. Il existe deux variantes de la nanoimpression : la nanoimpression thermique et la nanoimpression assistée par UV.

La nanoimpression assistée par UV repose sur l'utilisation d'une résine photosensible à température ambiante [75]. Il est indispensable d'utiliser un moule transparent aux UV car pendant le pressage, les monomères sont polymérisés par insolation, comme le montre la Figure 1.17. La résine utilisée étant visqueuse à température ambiante, la pression nécessaire est relativement faible. La transparence du moule rend possible l'alignement des motifs dans le cas d'impressions successives.

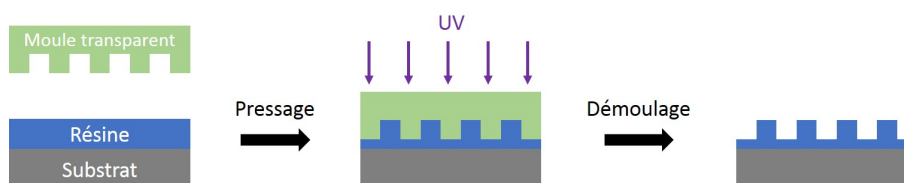


FIGURE 1.17 – Illustration du principe de la nanoimpression assistée par ultraviolets.

Pour la nanoimpression thermique, un polymère thermoplastique est préalablement déposé par centrifugation sur un substrat. Puis, le moule est pressé sur le polymère à une température

supérieure à sa transition vitreuse, le rendant mobile afin de remplir les cavités du moule grâce à la pression et aux effets capillaires [75]. Enfin, les motifs sont figés par le refroidissement du polymère, voir Figure 1.18. Les moules utilisés sont souvent métalliques ou en silicium.

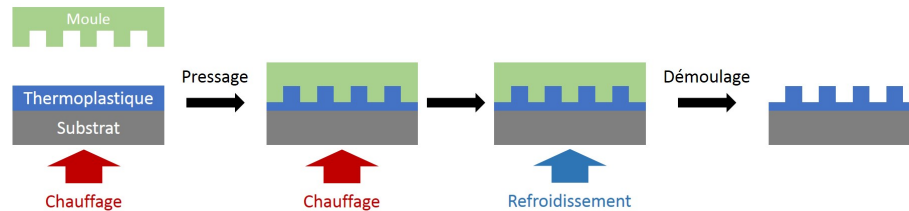


FIGURE 1.18 – Illustration du principe de la nanoimpression thermique.

En fin de procédure, une épaisseur résiduelle subsiste au fond des motifs. Parfois, l'épaisseur initiale de thermoplastique est destinée à volontairement laisser cette couche résiduelle permettant d'éviter un contact direct et souvent destructif entre le moule et le substrat. Elle peut être retirée par une étape supplémentaire de gravure plasma. Nous utilisons dans cette thèse une méthode d'impression similaire mais en mettant en œuvre des films de polymère épais (supérieur à $100\text{ }\mu\text{m}$). Notre méthode sera plus précisément décrite plus loin.

Exemples

Comme nous l'avons vu, il existe dans la nature un nombre important de surfaces superhydrophobes. Il est alors tentant d'utiliser ces surfaces comme des moules maîtres afin d'en reproduire des copies synthétiques.

Sun *et al.* [76] ont obtenu une copie négative de la surface d'une feuille de lotus à l'aide d'une solution de polymère PDMS. Le protocole expérimental et les images MEB sont détaillés sur la Figure 1.19. Ils ont coulé la solution directement à la surface de la feuille et ont obtenu ainsi une copie négative après solidification. Cette copie est rendue antiadhésive et est utilisée à son tour comme modèle pour obtenir une copie positive, toujours avec du PDMS. Ainsi, la copie positive montre une morphologie proche de celle du modèle original et permet d'obtenir un angle de contact de 160° alors que la copie négative affichait un angle de seulement 110° .

Ce travail montre l'efficacité de la structuration de la feuille de lotus reproduite avec un matériau synthétique comme le PDMS. De plus, nous notons que la structuration micrométrique est particulièrement bien reproduite comme nous pouvons le constater sur les images MEB de la Figure 1.19. Évidemment, cette méthode paraît difficilement reproductible et utilisable à plus grande échelle.

En s'inspirant des structures de surface des ailes de cigales, Lee *et al.* [77] ont montré que la nanoimpression permet d'obtenir avec précision et de façon reproductible des surfaces superhydrophobes à base de polystyrène, voir Figure [77]. Les moules utilisés étaient en aluminium et oxyde d'aluminium selon les dimensions structurales souhaitées. Ils ont ainsi

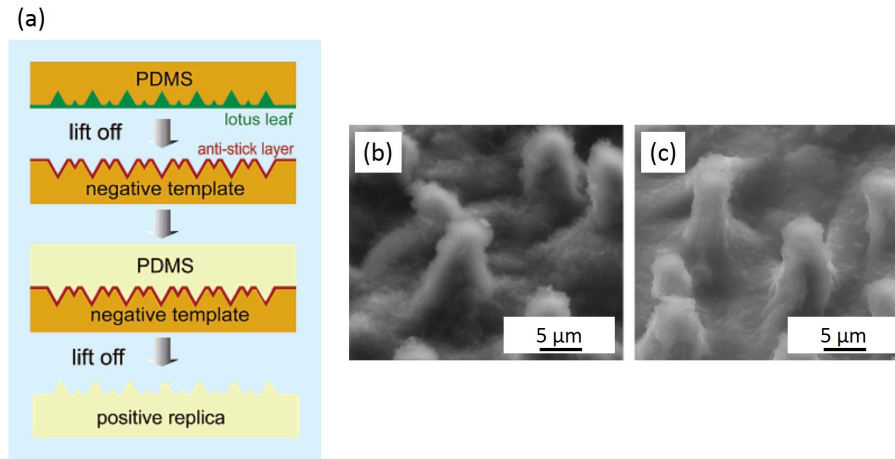


FIGURE 1.19 – (a) Illustration du procédé de réplcation d’une feuille de lotus, (b) image MEB d’une feuille de lotus et (c) image de la copie positive en PDMS. Figures tirées de [76].

réussi à créer des surfaces synthétiques dont la structuration est proche de celle des ailes de cigale. Sur ces surfaces, les angles de contact mesurés étaient compris entre 147° et 155° .

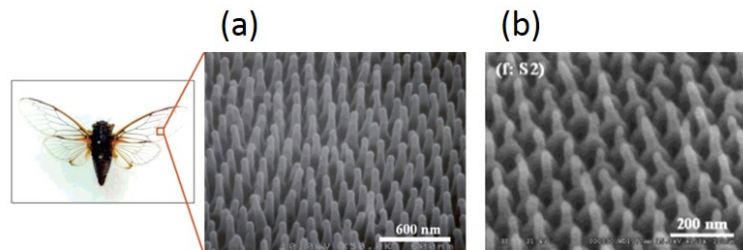


FIGURE 1.20 – Photos MEB de (a) la structuration d’une aile de cigale et (b) d’une surface de polystyrène structurée par nanoimpression et inspirée de l’aile de cigale [77].

1.5.2 Par photolithographie

Principe

La photolithographie est une étape de base en nanofabrication qui consiste à exposer certaines zones d’un polymère, ou d’une résine, à un rayonnement UV de façon à modifier chimiquement ces zones. Ces modifications rendent le polymère soluble (résine positive) ou insoluble (résine négative) dans un développeur. L’exposition locale se fait au travers d’un masque transparent aux UV et contenant aussi des zones opaques, les motifs, faites de chrome. On obtient ainsi une surface structurée positivement ou négativement selon la tonalité de la résine utilisée, voir Figure 1.21.

Ensuite, la résine peut être utilisée comme masque de gravure pour le transfert des motifs dans le substrat. Un traitement de surface supplémentaire peut être nécessaire pour rendre finale-

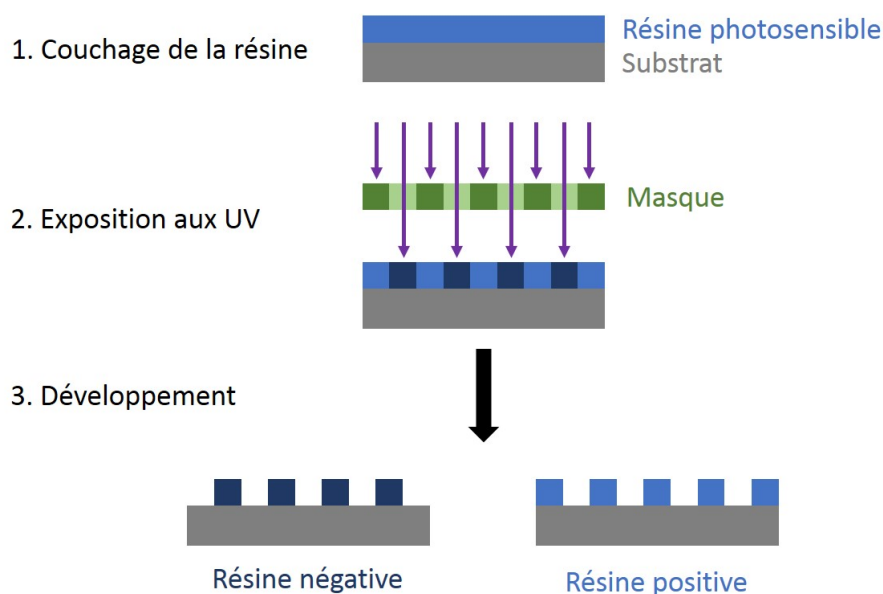


FIGURE 1.21 – Schéma du principe général de la photolithographie.

ment le substrat superhydrophobe. En pratique, nous avons utilisé le même enchaînement de photolithographie et de gravure pour réaliser les moules destinés à la nanoimpression.

Exemple

Martines *et al.* [78] ont fabriqué par lithographie des réseaux réguliers de nano piliers de silicium, voir Figure 1.22. Ces surfaces ont été caractérisées et définies comme hydrophiles après fabrication. Puis, la même structuration de surface est devenue hydrophobe après un traitement de surface adapté d'autres travaux [79] et permettant de greffer des silanes en surface. Ils ont aussi montré l'importance d'utiliser des géométries pointues et à haut facteur d'aspect pour piéger de l'air entre l'eau et la surface.

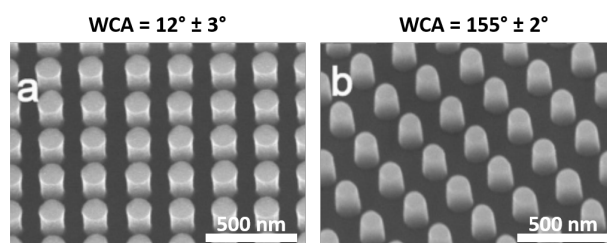


FIGURE 1.22 – Photos MEB et WCA (a) avant et (b) après greffage de silanes en surface. Photos tirées de [78].

1.5.3 Par traitement plasma

Principe

Un plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé, constitué d'électrons libres, d'ions, d'atomes et de molécules neutres. Pour générer un plasma artificiel, il faut fournir une quantité d'énergie suffisante pour ioniser les atomes et les molécules d'un gaz. Les particules chargées peuvent ensuite être accélérées par des champs électromagnétiques et les radicaux peuvent être utilisés pour leur action chimique.

La gravure plasma est une technique par voie sèche dans laquelle des atomes et/ou des ions sont générés par décharge électrique dans un gaz. Ces espèces réactives sont accélérées entre le plasma et le substrat de manière directive et sont donc capables de créer des aspérités de surface et de casser ou créer des liaisons chimiques. Le traitement de surface par plasma peut modifier considérablement l'état de surface et les propriétés des substrats traités.

Pour les applications qui nous intéressent, les plasmas utilisés sont des plasmas de décharge. Ils ne sont que faiblement ionisés et peuvent exister à haute ou basse pression. Hors équilibre, leur température électronique est élevée (de l'ordre de l'eV) alors que les ions et les espèces neutres sont à une température proche de la température ambiante. Ils sont très utilisés dans les procédés de traitement de surface (polymérisation, cémentation, implantation ionique, dépôt et gravure sèche). Nous détaillerons plus tard dans ce chapitre les technologies plasma que nous avons utilisées.

Exemples

Shiu *et al.* [80] ont obtenu une surface de polystyrène superhydrophobe en combinant des nano sphères obtenues par lithographie et une rugosification plasma avec de l'oxygène, créant ainsi une rugosité permettant d'atteindre un angle de contact de 168°, voir Figure 1.23.

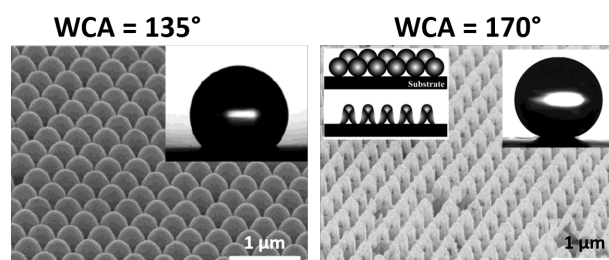


FIGURE 1.23 – Photos MEB et WCA (a) sphères de polystyrène de 400 nm de diamètre et (b) sphères de polystyrène de 440 nm de diamètre après un traitement plasma d'oxygène de 120 secondes. Photos tirées de [80].

Il est aussi possible d'utiliser cette technique pour simultanément rugosifier et fluorer la surface polymère. C'est ainsi que Woodward *et al.* [81] ont obtenu un film mince de polybutadiène superhydrophobe. Ce comportement a été attribué au greffage d'atomes de fluor sur la liaison

alcène du polymère et à la rugosification simultanée de la surface. Ces données sont reportées sur les graphiques de la Figure 1.24. Nous utiliserons cette approche pour le traitement plasma de films polymères non fluorés.

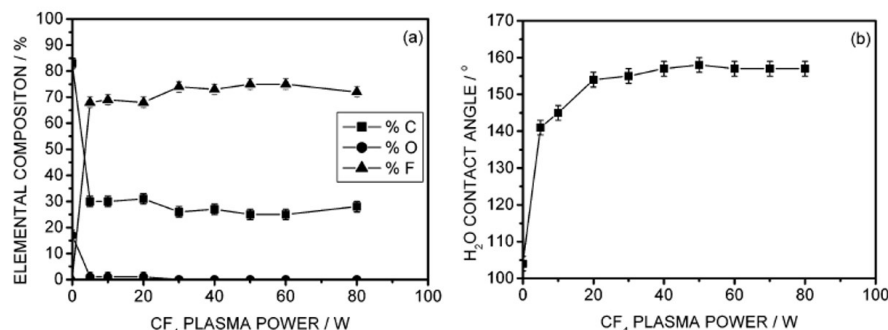


FIGURE 1.24 – Graphiques montrant (a) la composition chimique de la surface d'un film de polybutadiène en fonction de la puissance du traitement plasma (CF_4) et (b) l'évolution de l'angle de contact correspondant. Graphiques tirés de [81].

1.5.4 Par dépôts

Principe

Cette méthode consiste à déposer à la surface du matériau à traiter des espèces chimiques hydrophobes. Souvent, le dépôt s'accompagne d'une structuration de la surface par les molécules concernées. Ainsi, la nature chimique des espèces déposées couplée à la texturation de la surface apportent le caractère superhydrophobe. Ces dépôts peuvent se faire par voie chimique ou physique.

Exemples

Manca *et al.* [82] ont présenté une méthode permettant de fabriquer des surfaces superhydrophobes à partir d'un dépôt de nanoparticules sphériques de silice fonctionnalisées avec du triméthylsilane, voir Figure 1.25. Une fois traitées, ces surfaces affichent un angle de contact de 168°.

Une autre technique proposée par Li *et al.* [83] permet de transformer de la cellulose en un matériau superhydrophobe par dépôt chimique en phase gazeuse, hydrolyse et polymérisation. Pour cela, du coton est dans un premier temps nettoyé par ultrason. Ensuite, il est placé dans une atmosphère saturée en méthyltrichlorosilane. Puis une étape supplémentaire permet l'hydrolyse des liaisons silice-chlore. Enfin, une dernière étape consiste à chauffer le coton pendant 10 minutes à 150°C. Le procédé de fabrication est détaillé sur la Figure 1.26. Encore une fois, nous montrons ainsi le rôle important de la structuration de la surface. Dans ce cas, le tissage du coton et le dépôt permettent une structuration à plusieurs échelles mais nécessitent de nombreuses étapes.

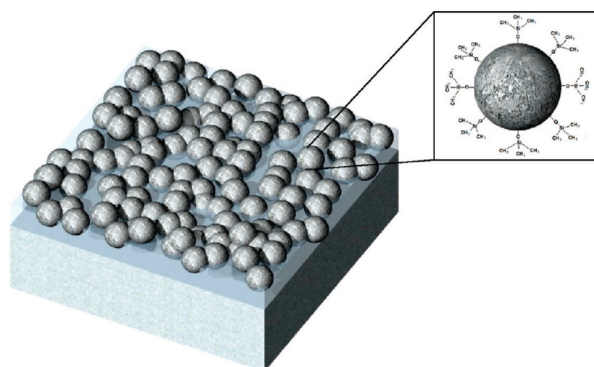


FIGURE 1.25 – Représentation schématique du dépôt développé par Manca *et al.* [82]. Le rôle structurant des nanoparticules sphériques est illustré.

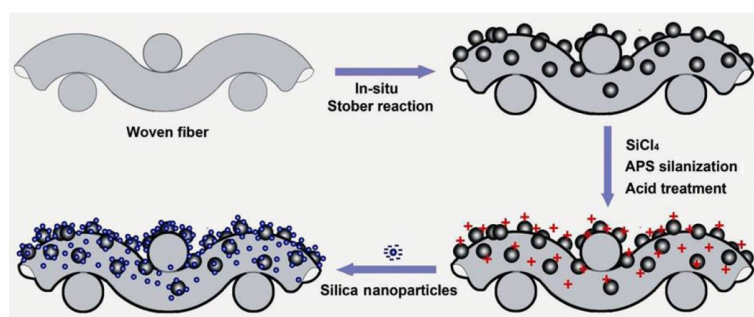


FIGURE 1.26 – Schéma du procédé de fabrication de coton superhydrophobe par dépôt et structuration hiérarchique des fibres. Figure tirée de [83].

1.6 Moyens expérimentaux

1.6.1 Nanoimpression

La presse EITRE 6 est un équipement de nanoimpression fourni par la société suédoise Obducat. Une photo de l'équipement est présentée Figure 1.27.

Cet équipement est dédié à la nanoimpression sur plaque de silicium de 150 mm maximum. Les plaques de 100 mm et échantillons de plus petite taille sont également compatibles. Une des particularités de notre travail est d'imprimer directement, à l'aide de moules en silicium, des films de polymères d'environ 100 à 200 μm d'épaisseur. L'équipement dispose d'une platine chauffante permettant de réaliser des procédures de nanoimpression thermique à une température maximale de 250°C. Il est possible d'imprimer avec des pressions allant de 6 à 60 bars. La pression est appliquée par l'intermédiaire d'une membrane de conformité placée au-dessus de l'empilement moule-polymère. Elle est constituée d'un film polymère fourni par le fabricant de l'équipement. Cette membrane en polymère peut être utilisée pour des températures d'impression inférieures à 170°C. Pour des températures supérieures, ce sont des membranes en aluminium qui sont utilisées, également fournies par Obducat. Enfin,



FIGURE 1.27 – Photo de l'équipement de nanoimpression EITRE 6 d'Obducat.

l'équipement ne dispose pas de module dédié pour assurer le démoulage de l'empilement. Cette étape s'effectue manuellement en dehors de l'équipement.

Les étapes du procédé de nanoimpression thermique sont schématisées sur la Figure 1.28 et détaillées ci-après. Tout d'abord, l'empilement moule-polymère est placé sur le porte-substrat chauffant de la presse. La membrane de conformité est placée au-dessus et permet une application homogène de la pression. Puis un vide primaire est réalisé dans la partie inférieure de la chambre d'impression. Sous l'effet de cette pression réduite, la membrane se déforme pour venir épouser la forme de l'empilement, voir Figure 1.28a. Le chauffage est ensuite assuré par la platine inférieure jusqu'à atteindre la consigne de température, voir Figure 1.28b. Lorsque la température est stabilisée, une pression pneumatique est appliquée dans la zone supérieure de la chambre et génère une force appliquée sur le film polymère via la membrane de conformité. La pression est maintenue durant tout le temps du procédé, voir Figure 1.28c. Enfin, la platine inférieure est refroidie à l'aide d'un circuit d'eau et la pression pneumatique est maintenue, voir Figure 1.28d. Lorsque la température de démoulage choisie est atteinte, la pression est relâchée et la membrane peut être retirée, voir Figure 1.28e. Finalement, l'empilement peut être démoulé, voir Figure 1.28f. Les conditions d'impression seront précisées dans le Chapitre 2.

La presse thermique EVG®520HE est fournie par la société autrichienne Electro Vision Group (EVG). Il s'agit d'un outil habituellement utilisé pour des procédés de collage moléculaire mais compatible avec la nanoimpression thermique. Cet équipement est prévu pour l'utilisation de plaque de silicium de 200 mm de diamètre. La température maximale est de 350°C et est appliquée par un chauffage bas et haut. Le piston peut appliquer une force de 40 kN, soit une pression de 16 bars sur une surface de 200 mm de diamètre. Pendant le chauffage, une force de 3 kN est appliqué afin d'optimiser le contact thermique et l'homogénéité du chauffage.

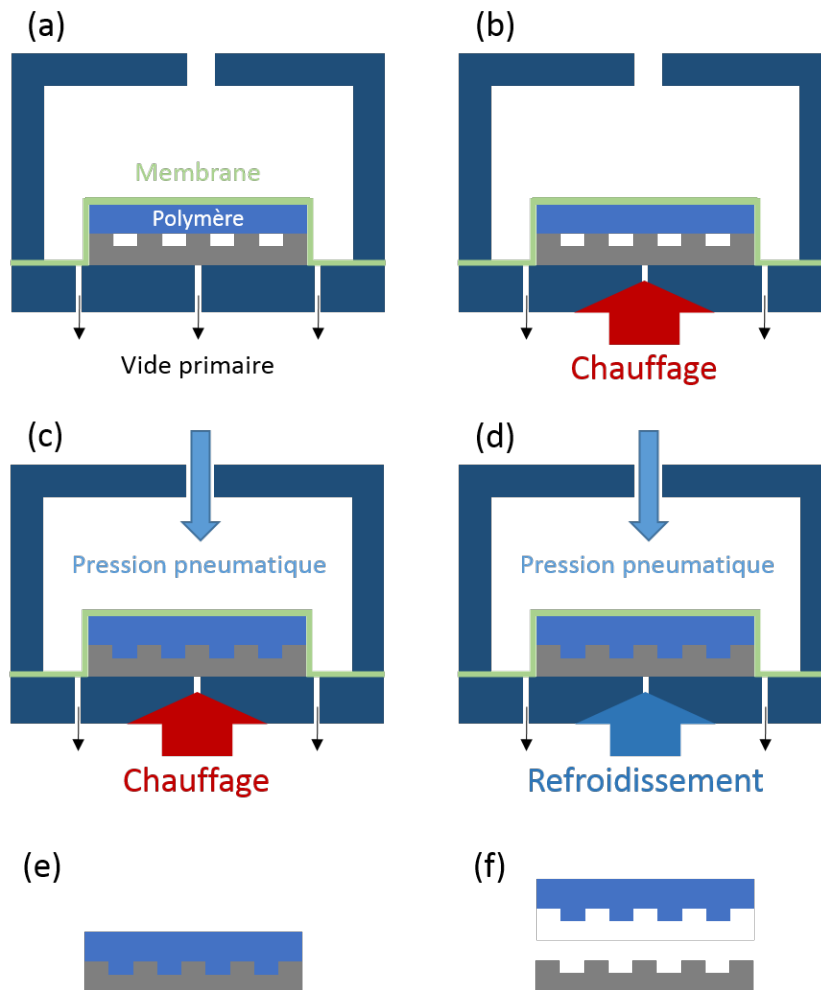


FIGURE 1.28 – Illustration du procédé d'impression sur la presse Eitre 6 d'Obducat. Les étapes sont les suivantes : (a) insertion de l'empilement (moule, film polymère, membrane) à presser, (b) application d'un vide primaire sous la membrane de conformité et mise en route du chauffage, (c) application de la pression lorsque la consigne de température est satisfaite, (d) refroidissement après le délai d'impression avec la pression maintenue, (e) arrêt de la pression et retrait de la membrane et (f) étape de démoulage en dehors de l'équipement.

Nous avons utilisé cet équipement pour sa capacité à imprimer des grandes surfaces d'un diamètre de 200 mm. De plus, il nous a permis d'atteindre des températures d'impression plus élevées que l'EITRE 6 d'Obducat. L'empilement inséré dans l'équipement est constitué du moule en silicium surmonté du film polymère à imprimer. Puis, par-dessus le film polymère est disposée une plaque de silicium plane. Avec cet équipement, nous avons imprimé des films de FEP de 200 mm de diamètre à 280°C et une pression de 10 bars. La pression n'est plus appliquée par une membrane et un dispositif pneumatique mais par la plaque de silicium plane du dessus et par un piston hydraulique. La flexibilité et l'épaisseur du film polymère assurent un bon contact avec le moule et une répartition homogène de la pression.

1.6.2 Problématiques de collage

La rentabilité des procédés de nanoimpression dépend beaucoup de la possibilité de réutiliser les moules un grand nombre de fois. Cette problématique est liée aux contacts répétés entre le moule et le matériau polymère à imprimer. La densité élevée de motifs nanométriques augmente considérablement la surface de contact entre le polymère et le moule. Lors du dé-moulage, ces forces de contact génèrent des forces de frottement et de contrainte pouvant être à l'origine de défauts d'impression [74]. D'une part, cela peut entraîner une non-conformité de la surface imprimée avec des motifs arrachés ou déformés. D'autre part, cela peut être la cause d'une contamination des moules par du matériau polymère limitant ainsi la possibilité de les réutiliser.

Différentes stratégies ont été étudiées dans la littérature et au LTM. Il est possible d'agir sur la composition du polymère pour limiter son adhérence au moule. Par exemple, l'ajout dans la résine de composés fluorés permet de réduire les forces de démoulage [84]. Une autre approche, développée au LTM par Bossard *et al.* [85, 86] consiste à développer des moules intrinsèquement antiadhésifs. Enfin, une autre solution est proposée par la nanoimpression par déstabilisation spontanée qui limite les problèmes d'adhésion du fait de la faible pression appliquée. Cette dernière solution a été étudiée par Suh *et al.* [87] et au LTM par Masclaux *et al.* [88, 89].

Une autre approche consiste à abaisser l'énergie de surface des moules [90]. Pour cela, il est possible de réaliser des dépôts de fluoro-polymères par traitement plasma ou chimique par greffage [91]. Ces molécules sont généralement constituées de chaînes de fluoro-silanes. Par phase gazeuse ou liquide, le greffage au moule est permis par la présence d'un groupement de type silane. Après hydrolyse, il se produit une condensation entre le silane et les liaisons hydroxyles pendantes, présentes à la surface du moule. Cette réaction permet la création d'une liaison covalente entre la surface du moule et la molécule antiadhésive. Pour notre étude, les moules sont traités avec de l'Optool DSX de Daikin Chemical et le protocole expérimental sera décrit dans le Chapitre 2.

Après avoir présenté la nanoimpression, nous présentons dans la partie suivante une autre méthode de fabrication de surfaces superhydrophobes que nous avons utilisée seule ou en complément de la nanoimpression.

1.6.3 Rugosification par gravure plasma

Décharge à basse pression

Une décharge basse pression est entretenue par une source d'énergie électrique qui permet d'accélérer les électrons pour qu'ils puissent ioniser les atomes et les molécules du gaz. Nous distinguons différents plasmas de décharge selon leur mode de couplage entre l'énergie et le gaz, ainsi que selon la fréquence d'excitation. Dans l'industrie de la micro-électronique,

la majorité des systèmes utilisés fonctionne à 13,56 MHz (radiofréquence) ou 2,45 GHz (micro-onde). Dans ce domaine de fréquence, les électrons du plasma suivent les variations instantanées du champ électrique, alors que les ions ne suivent que le champ électrique moyen. Les puissances utilisées étant relativement faibles (en général inférieures à 2000 W), les plasmas de décharge sont majoritairement constitués de molécules et d'atomes neutres, avec une faible fraction d'ions et d'électrons.

À l'interface plasma-paroi se trouve une zone de charge d'espace positive, appelée gaine, siège d'un champ électrique qui confine les électrons et accélère les ions positifs vers les parois. Les gaines convertissent l'énergie électrique en énergie cinétique transférée aux ions. Ces derniers bombardent alors les parois de la décharge avec une énergie cinétique dépendant du champ électrique moyen qui règne dans la gaine. Les surfaces traitées sont donc soumises à un bombardement ionique intense dont l'énergie peut varier de quelques eV à plusieurs milliers d'eV. Le second avantage des plasmas de décharge réside dans la conversion, à température ambiante, de l'énergie électrique en énergie chimique. Les électrons étant bien plus mobiles que les ions, l'essentiel de l'énergie du champ électrique est transféré aux électrons qui excitent, ionisent et dissocient le gaz moléculaire en espèces réactives.

Outre les considérations géométriques du réacteur et la fréquence d'excitation, c'est le mode de couplage de la puissance électrique au plasma qui fait une différence. Dans l'industrie micro-électronique, deux types de sources RF sont principalement utilisées : les réacteurs à couplage capacitif et ceux à couplage inductif.

Réacteurs capacitifs (CCP)

Le mode de couplage énergie-plasma le plus simple est utilisé dans les réacteurs capacitifs, dans lesquels le gaz est soumis à une différence de potentiel entre deux plaques conductrices et parallèles. Le champ électrique qui accélère les électrons est identique au champ existant dans un condensateur plan. Pour le générer, l'une des électrodes est connectée à la source de puissance RF et l'autre est reliée à la masse. Le substrat est positionné sur l'électrode de puissance. Le plasma, séparé des électrodes par deux gaines de charge d'espace positive, oscille à la fréquence d'excitation. La densité électronique de ce type de sources est relativement faible, variant de 10^9 à 10^{10} cm^{-3} pour des pressions allant de 10 mTorr à 1 Torr.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un réacteur de gravure ionique réactive à confinement magnétique (MERIE) commercialisé par la société Applied Materials. L'équipement se situe sur la plateforme 5200 du LTM dans les salles blanches du CEA LETI. Cette plateforme se compose de deux sas de chargement permettant de charger des plaques de silicium de 200 mm de diamètre. Une chambre de transfert constituée d'un bras robotisé permet les mouvements d'une chambre à une autre. Un vide primaire, dans le sas de chargement et la chambre de transfert, est assuré par une pompe primaire. Un orienteur permet de repérer à l'aide d'un laser l'encoche des plaques de silicium et de les positionner. Enfin, la plateforme dispose de plusieurs chambres de gravure : une chambre de gravure DPS (Decoupled Plasma Source)

équipée d'une source à couplage inductif; une autre chambre de gravure de type MERIE (Magnetically Enhanced Reactive Ion Etching) équipée d'une source à couplage capacitif; et une troisième chambre de gravure DPS+ équipée d'une source à couplage inductif et d'un porte-substrat chauffant.

Pour la rugosification des matériaux polymères, nous avons utilisé la source MERIE (EMAX™). Ce réacteur, dont le schéma de principe est représenté sur la Figure 1.29, génère un plasma de moyenne densité (de 10^9 à 10^{11} ions.cm⁻³). Dans ce réacteur, le substrat repose sur la cathode couplée capacitivement à un générateur radiofréquence à 13,56 MHz délivrant une puissance pouvant varier de 100 W à 2000 W. Une boîte d'accord entre la source et le porte substrat permet de limiter l'énergie. La chambre de gravure est entourée de quatre solénoïdes alimentés pour produire un champ magnétique rotatif (0,5 Hz, 0 – 200 G) permettant une augmentation de la densité ionique du plasma. Ce champ magnétique permet de confiner les électrons du plasma, limitant ainsi leur perte sur les parois du réacteur. Les électrons ont ainsi plus de chances d'effectuer des collisions avec les neutres.

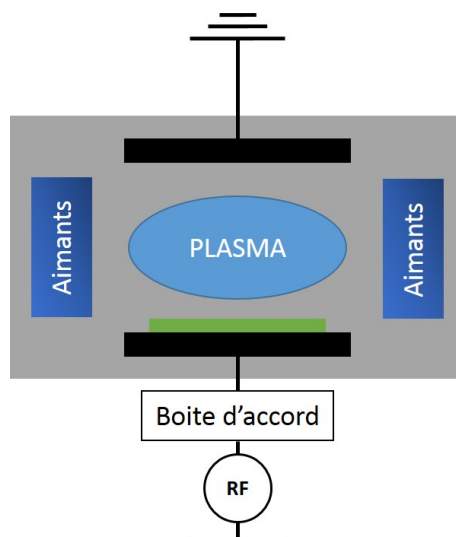


FIGURE 1.29 – Principe schématique d'un réacteur capacitif.

Dans cette étude le champ magnétique tournant est fixé à 20 G avec une fréquence de 0,5 Hz pour tous les procédés de rugosification développés. Le vide secondaire dans le réacteur est assuré par une pompe turbo moléculaire assistée d'une pompe primaire. Le contrôle de la pression est réalisé par une vanne papillon asservie automatiquement afin de conserver une pression constante tout au long du procédé. Ce réacteur peut fonctionner dans une gamme de pression comprise entre 50 et 200 mTorr. Pour tous les procédés de rugosification développés au cours de cette thèse, la pression est de 200 mTorr. Le substrat est maintenu sur le porte substrat par clamping électrostatique. Pendant le traitement plasma, le transfert thermique entre le porte-substrat et le substrat est assuré par un flux d'hélium en face arrière du substrat.

Pour la rugosification de films de polymère FEP, les traitements plasma sont réalisés avec

un mélange de gaz de CF_4 et d'Ar avec des flux de 25 sccm et 100 sccm, respectivement, et avec des puissances plasma variant de 400 à 1800 W. Les traitements des films de PMMA sont réalisés sous CF_4 uniquement avec un flux de 150 sccm à 600 W de puissance pour des temps de rugosification de 10 secondes à 120 secondes. Enfin, les échantillons de PET sont traités avec le gaz CF_4 sous un flux de 150 sccm pendant 60 secondes à des puissances plasma de 400 à 1400 W. Avant chaque traitement plasma, le réacteur est nettoyé par un plasma d'oxygène et conditionné pendant 30 secondes avec un procédé identique à celui du traitement plasma afin d'assurer des conditions de reproductibilité optimales.

Réacteurs inductifs (ICP)

Dans ce type de réacteur, une antenne séparée du plasma par une paroi diélectrique est alimentée par un générateur RF à 12,56 MHz. Le courant RF qui circule dans l'antenne induit un champ magnétique dans le plasma, dont les oscillations induisent un champ électrique oscillant qui accélère les électrons. Contrairement aux réacteurs à couplage capacitif, les électrons sont ici accélérés par le champ électrique dans une direction parallèle aux parois du réacteur. Ils parcourent donc une distance beaucoup plus importante avant d'être perdus sur les parois, il est ainsi possible d'entretenir un plasma à basse pression et haute densité. Nous obtenons des densités de plasma élevées allant de 10^{10} à $10^{12} cm^{-3}$. La plaque à traiter est posée sur une électrode (cathode) couplée capacitivement à un générateur RF à 13,56 MHz délivrant la puissance de polarisation, appelée puissance bias. Cette puissance est utilisée pour accélérer les ions du plasma perpendiculairement à la plaque. Ainsi, une tension d'autopolarisation correspondant à l'énergie des ions s'établit au niveau de la plaque. Des tensions de quelques centaines de Volts peuvent être obtenues.

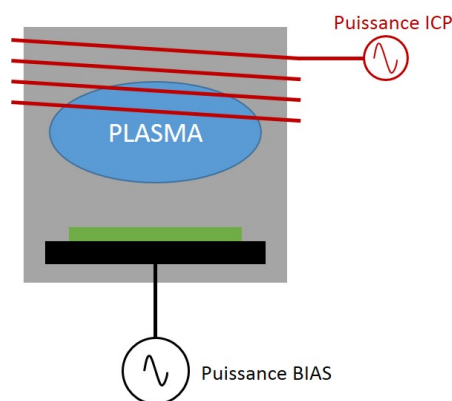


FIGURE 1.30 – Principe schématisé du réacteur ICP PlasmaLab d'Oxford.

Dans cette étude, nous avons également utilisé une PlasmaLab fournie par Oxford Instruments, cet équipement se situe au sein de la Plateforme Technologique Amont (PTA). Le réacteur PlasmaLab, schématisé Figure 1.30, est à couplage inductif et la puissance source du générateur RF, qui contrôle les propriétés du plasma, est comprise entre 0 et 1200 W. La tension bias est comprise entre 0 et 800 V et contrôle l'accélération des ions. Les parois sont

maintenues à une température de 40°C. La température de l'échantillon est assurée via la circulation d'un liquide thermostaté dans le porte substrat et est maintenue à 30°C. Enfin, cet équipement permet l'utilisation de plaques de silicium de 100 mm de diamètre. Nous avons utilisé cet équipement dans le cadre d'une étude préliminaire pour établir la preuve de concept de l'efficacité de la rugosification par rapport à la mouillabilité.

Les rugosifications sur FEP sont menées avec un mélange de gaz de CF_4 et d'Ar et des flux respectifs de 25 sccm et 100 sccm. Tous les procédés sont effectués sous une pression de 70 mTorr. La puissance source du générateur RF est fixée à 600 W. La puissance du bias génère une tension de 800 V ou 0 V. Enfin, avant chaque traitement plasma, la chambre est nettoyée avec un plasma d'oxygène et conditionnée pendant 30 secondes avec un plasma identique au traitement afin d'assurer des conditions de reproductibilité optimales.

1.7 Méthodes de caractérisations

1.7.1 Mouillabilité

Afin de caractériser la mouillabilité des surfaces, nous avons mesuré d'une part l'angle de contact et d'autre part l'hystérésis de l'angle de contact. Ces caractérisations sont réalisées avec de l'eau déionisée et un équipement DSA100 fournie par la société Krüss, voir Figure 1.31.

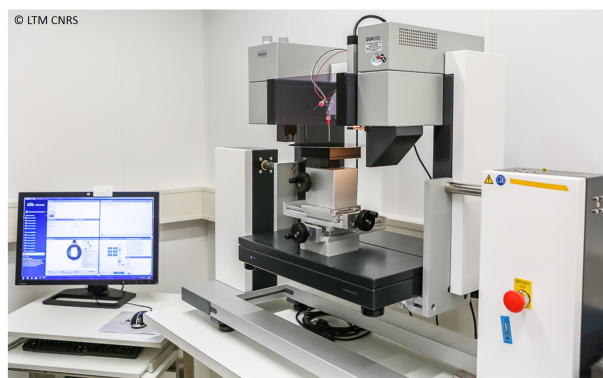


FIGURE 1.31 – Photographie de l'équipement DSA100 de Krüss.

Plusieurs paramètres doivent être réglés avant d'effectuer une mesure : l'intensité de l'éclairage, le contraste, la netteté de l'image et l'agrandissement. La ligne de base de la goutte est indiquée par l'utilisateur au logiciel Advance développé par Krüss. Le logiciel est alors capable de détecter le contour de la goutte puis d'en générer un profil mathématique (Tangent leaning method). Finalement, l'angle de contact est déterminé à partir de la tangente à la ligne triple solide – liquide – vapeur.

Nous avons également utilisé cet équipement pour déterminer l'hystérésis de l'angle de contact. Pour cela nous avons procédé avec la méthode de la variation du volume. Elle consiste

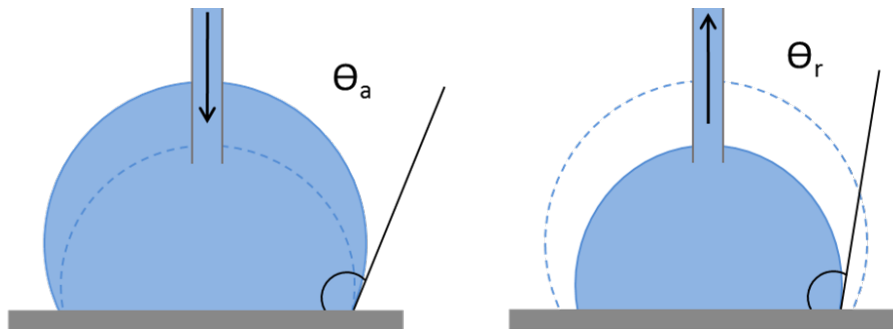


FIGURE 1.32 – Principe de la mesure de l'angle d'hystérésis par la méthode de variation du volume.

à déposer une goutte sur la surface et à laisser la seringue plantée dans la goutte, voir Figure 1.32. Ensuite, le volume de la goutte est augmenté jusqu'à ce que la ligne triple commence à bouger. Pendant ce déplacement, l'angle de contact est constant et correspond à l'angle d'avancée. Ensuite le volume de la goutte est diminué jusqu'à ce que la ligne triple bouge à nouveau dans l'autre direction, l'angle de contact mesuré à ce moment-là correspond à l'angle de recul. Les débits d'eau utilisés pour faire varier le volume de la goutte sont suffisamment faibles pour pouvoir négliger les forces liées à la viscosité de l'eau lors du déplacement. L'hystérésis est la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de recul, son amplitude est représentée sur la Figure 1.33. L'inconvénient de cette méthode est la présence de l'aiguille qui peut parfois gêner le logiciel pour la détection du profil de la goutte.

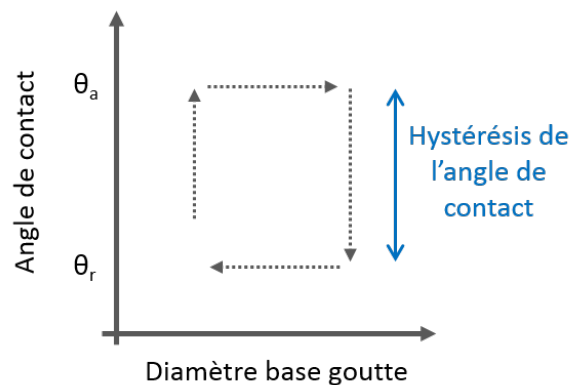


FIGURE 1.33 – Schéma de la détermination de l'hystérésis à partir des angles d'avancée et de recul.

D'autres méthodes existent pour déterminer l'hystérésis, nous pouvons citer par exemple l'utilisation d'un plan incliné. La goutte est alors déposée sur la surface à caractériser et le support est incliné jusqu'à ce que la goutte entre en mouvement. Les angles d'avancée et de recul peuvent alors être mesurés. L'inconvénient de cette méthode est la nécessité de fixer l'échantillon. De plus, une inclinaison de 90° peut parfois ne pas être suffisante pour les hystérésis les plus élevées. Malgré l'inconvénient lié à l'aiguille, la méthode de la variation du

volume est celle qui donne la meilleure estimation de l'hystérésis [92].

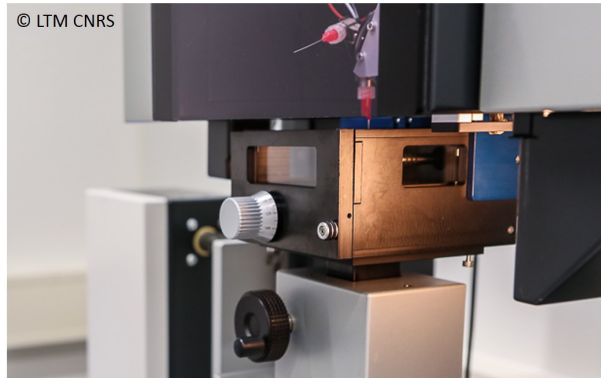


FIGURE 1.34 – Photo de la chambre de température TC40 de Krüss montée sur l'équipement DSA100.

Enfin, pour effectuer des mesures sur des substrats à différentes températures, nous avons utilisé la chambre de contrôle de température TC40 fournie par Krüss et compatible avec la DSA100, voir photo sur la Figure 1.34. Cette chambre est refroidie par une platine basse sur laquelle l'échantillon repose et peut effectuer des changements de température rapides entre -30 et 160°C . En revanche, la température de l'air de la chambre n'est pas contrôlée.

1.7.2 Mesures dynamiques : le rebond

Cette caractérisation nous permet d'étudier le comportement d'une goutte d'eau approchant une surface avec une certaine vitesse sur différents types de matériaux, chimies et texturations de surface. Nous l'avons vu précédemment, les gouttes peuvent rebondir et ne pas mouiller le matériau. La goutte peut aussi, avec une vitesse et une énergie cinétique suffisantes, vaincre l'énergie nécessaire pour passer d'un état de Cassie-Baxter à un état de Wenzel. Nous nous intéressons à cette éventuelle transition en fonction des surfaces étudiées.

Dans le cadre des applications antigivre, nous supposons que réduire le temps et la surface de contact entre l'eau et la surface devrait en partie protéger la surface de la formation de givre. Nous étudions ici l'impact de goutte d'eau sur des surfaces à différentes températures.

Le dispositif expérimental utilisé consiste à lâcher une goutte de volume contrôlée. La hauteur de l'aiguille permet de faire varier la vitesse. Les gouttes utilisées étant de dimension millimétrique, la vitesse v suit la loi de chute libre :

$$v = \sqrt{2gh} \quad (1.10)$$

avec h la hauteur de chute et g l'accélération de la pesanteur. Cette loi se vérifie jusqu'à une

hauteur d'environ 50 cm. Au-delà, la vitesse de chute est surestimée. La modélisation de l'Équation 1.10 est reportée sur la Figure 1.35.

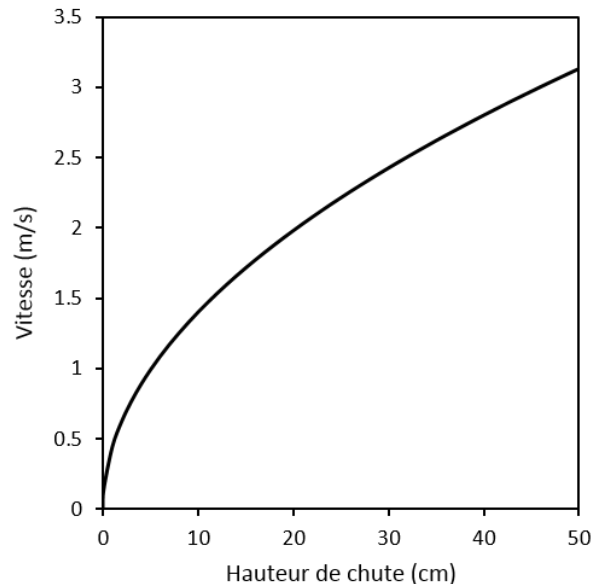


FIGURE 1.35 – Modélisation de la loi de chute libre jusqu'à une hauteur de 50 cm.

L'impact de la goutte est suivi par une caméra rapide (600 images par seconde). L'observation des déformations de la goutte se fait de profil et nous permet de mesurer le rayon de déformation maximum de la goutte (R_{max}) et le rayon minimum (R_{min}) correspondant au retrait de la goutte après impact. Si la goutte rebondit complètement, alors R_{min} est nul. Nous détaillerons ces différentes situations dans le Chapitre 4.

1.7.3 Topographie : MEB et AFM

Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Cette technique est basée sur la détection des électrons secondaires émergeant de la surface à caractériser sous l'impact d'un faisceau d'électrons primaires. En complément, le MEB fait aussi appel à d'autres interactions avec la surface : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons X et parfois celle de photons proches du visible. Ces interactions permettent l'observation du microrelief d'une surface. Les électrons sont accélérés par des tensions choisies entre 0,1 et 30 kV. Leur focalisation en un pinceau quasi parallèle permet de balayer progressivement la surface. Classiquement, un MEB se compose de, voir Figure 1.36 :

- une colonne maintenue sous vide
- un canon à électrons avec une source et un dispositif haute tension pour les accélérer

- un ensemble de lentilles électroniques pour former le pinceau d'électrons
- un condensateur et un diaphragme pour focaliser le pinceau d'électrons
- un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage
- une platine porte-échantillon
- un détecteur d'électrons
- un système de visualisation d'image couplé au même générateur de balayage

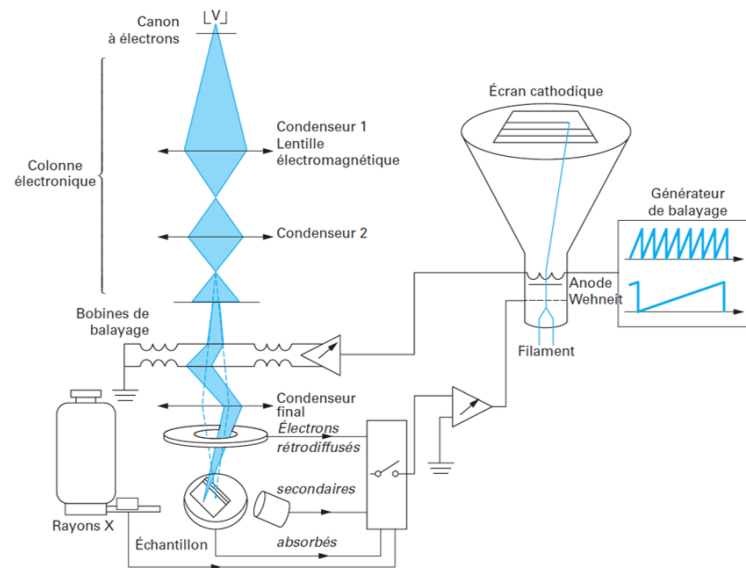


FIGURE 1.36 – Principe d'un microscope électronique à balayage. Figure tirée de [93].

Dans cette thèse, nous observons des échantillons de polymères. Ces matériaux nécessitent une préparation spécifique car ce sont des isolants. En effet, sur ce type de matériaux, les électrons s'accumulent, chauffent l'échantillon et le déforment. Pour pallier ce problème, la surface est rendue conductrice à l'aide d'un dépôt de platine par pulvérisation.

Microscope à Force Atomique (AFM)

L'AFM permet l'étude des surfaces de matériaux et est basée sur la mesure des forces entre une pointe (située à l'extrémité d'un stylet) et la surface à étudier. Les forces d'interaction modifient la déflexion du stylet et ses déformations sont mesurées via la déviation d'un faisceau lumineux. La pointe est fixée à l'extrémité du stylet et placée à proximité de l'échantillon disposé sur une platine mobile. Nous utilisons cet équipement pour évaluer la rugosité d'une surface. Le principe de fonctionnement d'un AFM est présenté sur la Figure 1.37.

Nous utilisons au LTM un AFM Enviroscope de Veeco et travaillons en mode « tapping », c'est-à-dire avec un contact intermittent entre la pointe et la surface de l'échantillon, pour déterminer la topographie de surface. Les forces appliquées sont réduites et le temps de contact très court limite les forces de frottement et évite les déformations de certains échantillons, en particulier

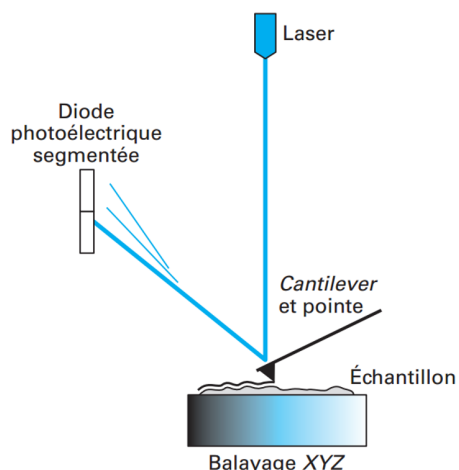


FIGURE 1.37 – Principe du microscope à force atomique. Figure tirée de [94].

les polymères. De plus, grâce à la brièveté de contact, les forces d'adhésion n'ont pas le temps de se développer.

1.7.4 Chimie de surface : XPS

La spectrométrie photoélectronique X consiste à analyser en énergie les électrons émis d'un matériau irradié par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des couches profondes. Cette énergie de liaison est caractéristique d'un atome, permettant ainsi son identification et son dosage. La distribution en énergie des électrons de valence permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques. Dans le cas d'un solide, l'analyse se fait en surface uniquement et est non destructive. Les mesures sont réalisées sous vide. Cette technique nous permet donc d'analyser la composition chimique (pourcentage atomique et liaisons chimiques) des surfaces de nos matériaux polymères.

Ces analyses ont été réalisées sur un spectromètre Thermo Scientific Theta 300 avec une source de rayonnement X Al $K\alpha$ (1486,6 eV) à haute résolution. Nous utilisons un spot d'une dimension de 400 μm dans le but d'obtenir une valeur moyenne de la composition chimique. Les analyses XPS sont centrées sur les atomes de carbone, d'oxygène et de fluor. Nous obtenons ainsi des spectres à haute résolution des régions C1s, O1s et F1s de ces atomes avec une énergie de passage de 100 eV et un pas de 0,1 eV. Enfin, les effets de charge sont corrigés en attribuant la valeur de 285,0 eV à la liaison C-CH. Les pourcentages atomiques de C, O et F reportés dans cette étude sont calculés par itérations successives en utilisant le logiciel Advantage.

Les spectres XPS centrés sur la région C1S des matériaux étudiés sont présentés sur la Figure 1.38. Le FEP que nous considérons comme la référence pour nos analyses est reporté Figure

1.38a. Les résultats montrent une contribution majeure centrée à 292 eV. Ce pic est attribué à la liaison $C - F_2$ d'après les travaux de Di Mundo *et al.* [95]. Les deux autres pics centrés à 285,0 eV et 293,8 eV correspondent respectivement aux liaisons $C - F$ et $C - F_3$. Le pic centré à 285,0 est attribué à la liaison $C - C$. Ensuite, les spectres de référence du PMMA et du PET sont montrés Figure 1.38b et 1.38c, respectivement. Ces deux spectres ont 3 pics similaires centrés à 285,0, 286,5 et 288,9 eV. D'après la littérature [96–98], ces pics correspondent respectivement aux liaisons $C - C$, $C - O$ et $C = O$.

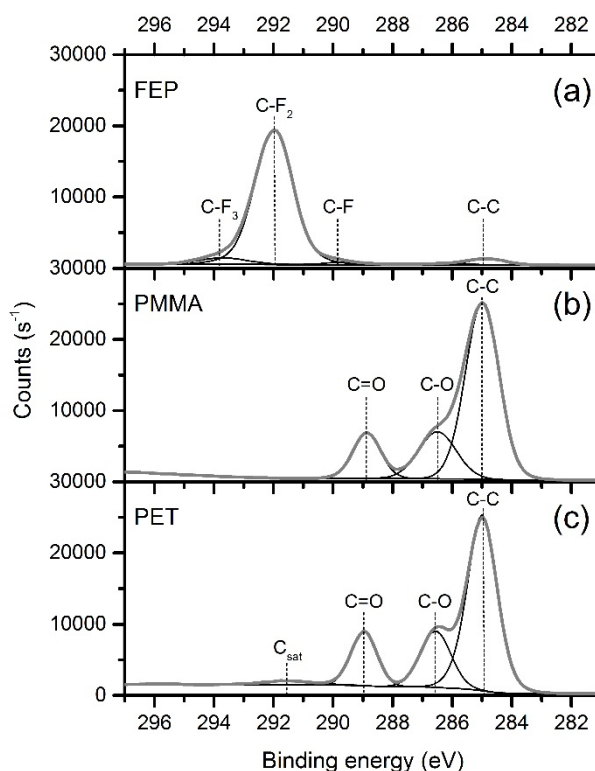


FIGURE 1.38 – Spectres XPS de la région C1S des films de polymère natifs : (a) FEP, (b) PMMA and (c) PET.

1.8 Matériaux

Le FEP (Fluorinated Ethylene Propylene) est un copolymère fluoré semi-cristallin présentant de bonnes propriétés mécaniques, thermiques et électriques avec une excellente résistance chimique. Il propose également une bonne résistance aux rayonnements UV [99]. De fait, il est employé dans les secteurs de l'aéronautique et du spatial. Nous l'utilisons sous la forme d'un film de 125 μm d'épaisseur et nous nous fournissons chez Saint-Gobain. La formule chimique du FEP est présentée Figure 1.39.

Le PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) est un polymère thermoplastique amorphe hautement transparent. Sa transparence et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être

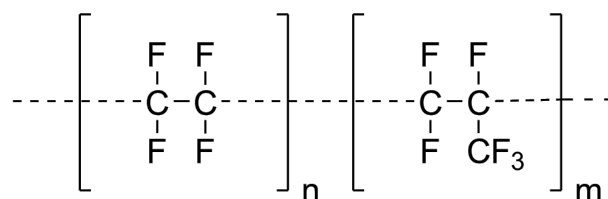


FIGURE 1.39 – Formule chimique développée du polymère FEP.

considéré comme une alternative légère au verre, d'autant plus qu'il est relativement peu cher. Les développements récents font du PMMA un matériau d'importance dans le biomédical, l'optique et les applications solaires. Nous utilisons des films de PMMA de 175 μm d'épaisseur fournis par Evonik. La formule chimique du PMMA est présentée Figure 1.40.

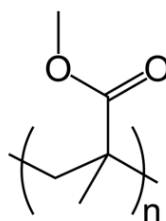


FIGURE 1.40 – Formule chimique développée du polymère PMMA.

Le PET (Polytéréphtalate d'éthylène) est un thermoplastique semi-cristallin avec d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Ses propriétés en font un matériau utilisable dans un grand nombre d'applications, notamment dans l'emballage. Le PET est aussi un matériau très transparent, flexible et léger. Nous utilisons des films de PET de 150 μm d'épaisseur fournis par Teijin DuPont Films. La formule chimique du PET est présentée Figure 1.41.

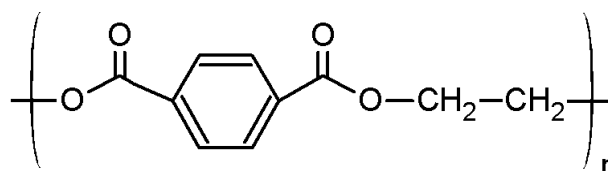


FIGURE 1.41 – Formule chimique développée du polymère PET.

Les propriétés d'intérêt pour notre étude sont reportées dans le tableau 1.1.

1.9 Stratégie et objectifs

Une grande partie des recherches effectuées dans la littérature sur la fabrication de surface superhydrophobes porte sur des substrats solides comme du silicium, des surfaces métalliques ou des verres [100, 101] suivant les applications visées. L'utilisation de ces substrats rigides limite le champ des applications notamment en impliquant des surfaces planes. De plus, certaines technologies paraissent très compliquées à mettre en œuvre à l'échelle industrielle,

	WCA (°)	CAH (°)	Fluor (%)	T _g (°C)	T _f (°C)	Épaisseur (μm)
FEP	110 ± 2	23 ± 4	65	80	260	125
PMMA	83 ± 2	28 ± 6	0	110	/	175
PET	74 ± 6	27 ± 7	0	70	245	150

TABLE 1.1 – Angle de contact (WCA), hystérésis de l'angle de contact (CAH), pourcentage atomique de fluor et propriétés thermiques de films de polymère étudiés.

en particulier dans le cas d'une fabrication en procédé continu, largement favorisé pour des questions de rentabilité.

Par conséquent, les surfaces superhydrophobes flexibles présentent un grand intérêt pour certaines applications industrielles. Ainsi, les matériaux les plus adaptés à ces conditions sont les films polymères car ils sont flexibles et disposent d'une grande gamme d'énergie de surface, de propriétés optiques et mécaniques.

De plus, nous avons détaillé l'efficacité des surfaces hiérarchiques pour créer un état Cassie-Baxter stable. Concrètement, il faut créer à la surface une texturation multi-échelle : à la fois micro et nano métrique. De nombreux travaux ont utilisé cette approche pour créer des surfaces superhydrophobes. Ainsi, certaines études récentes rapportent l'utilisation de gravures chimiques [102, 103], d'assemblages couche par couche [100, 104, 105], ou encore de procédés électrochimiques [106, 107]. Bien que ces méthodes soient efficaces sur leurs matériaux respectifs, beaucoup de ces approches sont complexes et la surface traitée doit être exposée à des solvants organiques. De fait ces méthodes ne sont pas bien adaptées aux matériaux polymères.

D'autres méthodes, adaptées aux matériaux polymères, ont été rapportées comme des revêtements de surface [108], des assemblages couche par couche [109] ou encore à base de mousse de graphène [110, 111]. Mais dans ces exemples, les procédés requièrent de multiples étapes de fabrication ou encore le dépôt par une étape supplémentaire, souvent chimique, d'un revêtement de surface à faible énergie de surface.

Les méthodes traditionnelles de lithographie optique sont difficiles à appliquer aux matériaux organiques comme les polymères. En effet, ces matériaux sont résistants vis-à-vis des sources lumineuses, des solvants, des développeurs, etc. En revanche, la nanoimpression thermique apparaît comme une méthode idéale pour structurer directement un film polymère épais avec des motifs tridimensionnels à l'échelle nanométrique. De plus, la nanoimpression thermique semble pouvoir répondre aux exigences et cadences de production d'un procédé industriel. Nous avons utilisé cette technologie pour réaliser des structurations de quelques centaines de nanomètres directement sur des films de polymères épais, flexibles et transparents.

Ensuite, la rugosification par plasma apparaît comme la technologie la plus simple et la mieux adaptée pour ajouter un niveau de structuration nanométrique supplémentaire aux motifs nanoimprimés. Avec cette méthode, nous pouvons envisager l'utilisation de matériaux

intrinsèquement hydrophiles dont nous pourrions modifier l'énergie de surface simultanément à une rugosification plasma par fluoration.

Cette combinaison de technologies, nanoimpression thermique et rugosification plasma, doit permettre la fabrication de surfaces superhydrophobes présentant un état Cassie-Baxter stable et relativement facile à produire.

1.10 Conclusions

Ce premier chapitre nous a permis d'introduire les principes qui régissent l'interaction des gouttes d'eau avec les surfaces. Nous avons détaillé en quoi la nature est une source d'inspiration pour les équipes de recherche qui travaillent sur ce sujet. De plus, les surfaces superhydrophobes ne se contentent pas d'empêcher le mouillage mais, proposent aussi d'autres fonctionnalités comme l'autonettoyage, l'antigivrage, etc.

Nous avons détaillé les mesures physiques qui permettent de caractériser le mouillage d'une surface. Ainsi, l'angle de contact et son hystérésis sont deux caractérisations complémentaires pour les surfaces superhydrophobes. La première garantit une surface de contact minimum entre l'eau et la surface et la deuxième assure une mise en mouvement facile de la goutte tout en apportant la propriété d'autonettoyage. Présenter l'hystérésis a été l'occasion de détailler les travaux de Dettre et Johnson qui mettent en avant le rôle central de la structuration de surface vis-à-vis des propriétés de mouillage des matériaux. La rugosité, ou la structuration de surface en général, complexifie l'interaction entre l'eau et la surface : soit elle suit les aspérités de surface, soit elle repose dessus et crée une interface composite composée d'air et d'eau. Dans le premier cas, l'état de mouillage est celui de Wenzel et dans le second cas il s'agit de celui de Cassie-Baxter garantissant un angle de contact élevé et une faible hystérésis. Ces notions sont essentielles pour comprendre la suite de ce travail.

La structuration de surface est donc un paramètre capable de promouvoir la superhydrophobie sur des matériaux hydrophobes. Toutefois, il se pose alors la question de la stabilité de l'interface composite ainsi créée. En effet, une source d'énergie suffisante, comme l'énergie cinétique, est susceptible de déstabiliser l'état de Cassie-Baxter et d'induire une transition vers l'état de Wenzel. La structuration de surface qui apparaissait comme une force peut aussi être une faiblesse. La structuration hiérarchique des surfaces est une solution pour créer et stabiliser un état de Cassie-Baxter superhydrophobe.

La fabrication de surfaces superhydrophobes fait l'objet de nombreuses études et méthodes d'élaboration. Nous avons détaillé et illustré certaines de ces méthodes dans ce chapitre. Pour cette thèse, nous avons choisi de mener ces travaux sur des matériaux flexibles et transparents afin de maximiser le potentiel applicatif des surfaces. Nous avons ainsi présenté les moyens technologiques compatibles avec lesquels nous travaillons : la nanoimpression thermique et les traitements plasma. Nous présenterons dans la suite de ce manuscrit, les protocoles expérimentaux, les résultats et les interprétations de ces travaux.

2 Fabrication de surfaces superhydrophobes par structuration de surface

2.1 Introduction

Le contrôle de la mouillabilité des surfaces est un thème de recherche important pour tous ceux qui travaillent dans le domaine des matériaux, qu'ils soient physiciens, chimistes ou biologistes. Comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre 1, les surfaces ne sont ni parfaites ni idéales. Or, pendant de nombreuses années, la recherche a tenté d'expliquer les phénomènes de mouillage de surfaces avec des modèles théoriques supposant des systèmes idéaux. Ces suppositions ont permis de construire des systèmes de référence fiables. La compréhension des phénomènes responsables de l'hystérésis de l'angle de contact (CAH) a engendré une prise de conscience de la non-idéalité des surfaces solides. Elle a été suivie par de nombreuses études sur le mouillage des surfaces poreuses et rugueuses. Au-delà de la compréhension de l'effet de la rugosité sur la mouillabilité, les modèles développés ont aussi permis la démarche inverse : créer et optimiser des surfaces dont la structuration est choisie afin de contrôler la mouillabilité.

Le contrôle de la mouillabilité d'une surface polymère passe par une modification de sa topographie de surface souvent suivie ou accompagnée par un changement de son énergie de surface grâce à une chimie adaptée. Cette dernière peut se faire par des modifications chimiques ou physiques comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre 1. La nanoimpression thermique peut être utilisée seule pour structurer une surface. Toutefois, pour créer des surfaces hiérarchiques, nous avons utilisé la rugosification plasma après l'étape de d'impression. Afin de bien comprendre les conséquences issues de la combinaison de ces deux technologies, nous avons d'abord étudié l'impression seule puis la rugosification plasma et enfin la combinaison des deux. En fonction de la nature chimique du polymère structuré, nous avons utilisé la technologie plasma pour fluorer la surface simultanément à sa rugosification.

Nous avons travaillé sur différents films polymères flexibles et transparents (FEP, PMMA et PET) afin d'apporter la preuve de concept d'un procédé de fabrication suffisamment robuste pour être exporté sur une plus large gamme de matériaux. Les effets de la rugosification plasma et en particulier des gaz utilisés (CF_4 et/ou Ar) ont été étudiés d'un point de vue topographique par

MEB et AFM et d'un point de vue chimique par XPS. La mouillabilité des surfaces structurées est déterminée par mesures des WCA et CAH. Nous nous sommes intéressés à l'influence des durées de traitements plasma et à l'effet des puissances utilisées. Nous discuterons des intérêts de la hiérarchisation de la surface et comparerons cette structuration multi-échelle à des texturations plus simples.

2.2 Rappels fondamentaux

La rugosité est l'un des facteurs qui influencent le plus la mouillabilité d'une surface. La chimie de surface joue également un rôle très important, par exemple l'atome de fluor peut, grâce à son faible rayon atomique et son électronégativité élevée [112], abaisser considérablement l'énergie de surface. Cette stratégie est largement utilisée dans la littérature [81, 95, 113]. Or, pour obtenir des surfaces superhydrophobes, la fluoration seule n'est pas suffisante [1] et une texturation de surface est aussi nécessaire [114]. La structuration de surface ne permet pas uniquement d'augmenter le caractère hydrophobe de la surface mais permet aussi d'élaborer des surfaces sur lesquelles l'eau peut rouler comme une bille solide. C'est ce phénomène qui est responsable du caractère autonettoyant [9–11, 115]. Cette propriété se traduit par un CAH très faible, inférieur à 10° . Dans la littérature, la définition d'une surface superhydrophobe est associée à un angle de contact supérieur à 150° et souvent à un CAH inférieur à 10° [116].

Nous l'avons vu dans le Chapitre 1, la feuille de lotus est superhydrophobe et autonettoyante grâce à sa structuration hiérarchique [2, 11, 115]. Pour les surfaces texturées, deux modèles ont été proposés pour décrire l'état de l'interface solide-liquide. Le modèle de Wenzel [32] décrit le mouillage entre ces deux phases uniquement : solide et liquide, c'est-à-dire sans bulle d'air piégée. Le modèle de Cassie-Baxter [35] est valable pour les surfaces dont l'eau ne parvient pas à remplir toutes les aspérités ou cavités. Par conséquent, de l'air est piégé entre l'eau et la surface solide [117].

Les causes physiques et chimiques du CAH ont été évoquées et détaillées par P. G. de Gennes [19]. Trois catégories ont été définies : les rugosités de surfaces, les hétérogénéités physiques ou chimiques et les solutés contenus dans les liquides. Comme l'hystérésis trouve son origine dans les défauts de surface, une surface rugosifiée, par définition recouverte de défauts, devrait présenter un CAH élevé [118]. Or le CAH est aussi dépendant de l'état de mouillage, et une interface composite dans l'état de Cassie-Baxter sera plus favorable à un faible CAH qu'un état de mouillage de Wenzel. En effet, dans l'état de Wenzel, les aspérités de surface apparaissent comme des défauts sur lesquels les gouttes s'accrochent alors que dans l'état de Cassie-Baxter, ces aspérités sont des supports sur lesquels les gouttes sont posées.

Nosonovsky et Bhushan [12] ont montré que les structures hiérarchiques favorisent la création de surfaces superhydrophobes et leur stabilité. En effet, Bhushan *et al.* [119] ont démontré que les structures hiérarchiques ont une capacité bien plus grande à former des poches d'air que les surfaces à un seul niveau de structuration. Enfin, Nosonovsky et Bhushan [120] ont aussi suggéré que la condensation d'eau et les forces de capillarité sont des phénomènes

dépendants de l'échelle de la structuration de surface. La surface doit donc être en mesure de repousser l'eau à toutes les échelles. Nous présentons dans la partie suivante un rapide état de l'art sur la fabrication de surfaces hiérarchiques en complément du Chapitre 1.

2.3 État de l'art et applications potentielles

Une large gamme de méthodes a été proposée pour produire des surfaces dont la texturation est hiérarchique. Le plus souvent en proposant deux niveaux de texturation aux échelles nano- et micrométrique. On peut citer la nanoimpression [74, 121–123], les dépôts de surface [60, 124] ou encore l'utilisation de nanoparticules [30]. La technologie plasma s'est avérée aussi très efficace pour créer des surfaces superhydrophobes [81, 95, 125–129]. Par exemple, Shiu *et al.* [130] ont traité des surfaces minces de Teflon avec un plasma d'oxygène pour obtenir des surfaces superhydrophobes rugueuses. Fresnais *et al.* [131] ont utilisé la gravure plasma avec un procédé en deux étapes, dans un premier temps un plasma d'oxygène puis dans un deuxième temps un plasma de CF_4 pour obtenir des films de LDPE superhydrophobes. Et Minko *et al.* [132] ont rapporté un procédé multi étapes incluant un plasma d'oxygène pour créer des surfaces superhydrophobes de PTFE.

La superhydrophobie et le caractère autonettoyant sont très intéressants pour de nombreuses applications incluant les vitres, les écrans, les textiles, la construction et les moyens de transport. Les surfaces transparentes des dispositifs optiques seraient aussi concernées par ces applications [133]. Ces propriétés peuvent également être utilisées pour la réduction des forces de frottement des liquides [119, 134, 135] grâce à un état de mouillage de Cassie Baxter. Les surfaces superhydrophobes sont aussi bactéricides [136] et sont donc intéressantes pour des applications en santé. Enfin, de nombreux travaux rapportent les propriétés antigivre [16, 48, 60, 68, 137] et antireflets [30, 126] des surfaces superhydrophobes. Notons que les applications citées requièrent souvent la nécessité de solutions flexibles et/ou transparentes. De ce point de vue, les matériaux polymères sous forme de films apparaissent comme des substrats idéaux d'autant plus qu'ils proposent une large gamme de composition chimique et qu'ils sont potentiellement peu coûteux.

2.4 Conditions expérimentales

2.4.1 Nanoimpression

Traitement antiadhésif des moules

Nous avons utilisé des moules en silicium pour les étapes de nanoimpression thermique. Afin de retirer les contaminants organiques de leur surface, une étape de nettoyage par plasma d'oxygène a été appliquée avant le traitement antiadhésif. Ce procédé est très efficace pour retirer des résidus de matériau polymère à l'intérieur des cavités et provenant d'impressions précédentes.

Nous l'avons noté dans le Chapitre 1, la nanoimpression thermique souffre de problématiques de collage des matériaux polymères lors d'impressions répétées. Pour cela, nous avons abaissé l'énergie de surface des moules [138]. Une des stratégies existantes consiste à utiliser des traitements chimiques à base de molécules fluorées [91]. Nous avons utilisé l'Optool DSX par voie chimique liquide, permettant de greffer sur le moule des fluoro-silanes. Le greffage est assuré par le groupement silane. Après hydrolyse, il y a condensation entre ce dernier et les liaisons hydroxyles pendantes. Ainsi, il s'établit une liaison covalente avec la surface du moule. Le mécanisme de greffage est illustré sur la Figure 2.1.

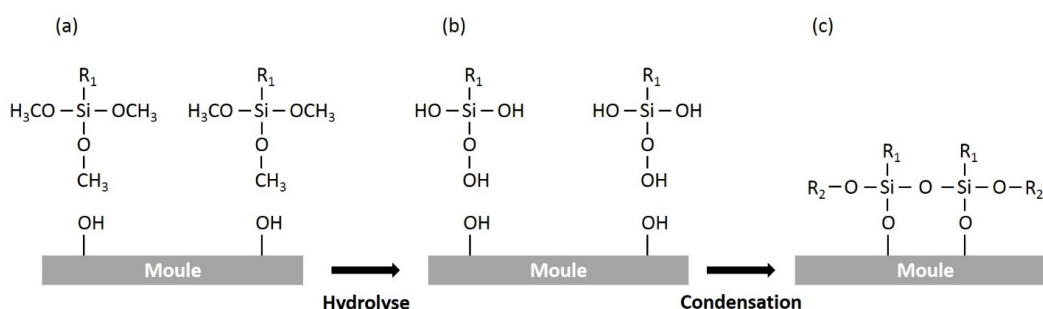


FIGURE 2.1 – Mécanisme de greffage de silanes sur les moules. (a) physisorption, (b) l'eau initie une réaction d'hydrolyse conduisant à la formation de groupes silanols $\text{Si}(\text{OH})_3$ et (c) une réaction de condensation permet le greffage de manière covalente. Le radical R_1 est composé d'une chaîne fluorée.

Expérimentalement, le protocole est précisément décrit par Truffier-Boutry *et al.* [139] et consiste à immerger sous agitation le moule de silicium dans une solution d'Optool diluée à 1 % en volume dans le solvant perfluorohexane pendant 1 minute. Le greffage est assuré en atmosphère humide par un bain-marie à 85°C pendant 1 heure. Enfin, le moule est rincé par immersion pendant 10 minutes dans le solvant afin d'éliminer l'excès de produit. L'énergie de surface du silicium est alors fortement réduite. Après avoir détaillé la préparation du moule, nous présentons dans la partie suivante les conditions d'impression.

Les conditions d'impression

Les matériaux utilisés ayant des caractéristiques thermiques différentes, les conditions d'impression sont adaptées et rassemblées dans le Tableau 2.1. Tous les films polymères sont imprimés en dessous de leur température de fusion (le PMMA étant un polymère amorphe, il n'est pas concerné par cette remarque). En revanche, ils sont imprimés à une température supérieure à la transition vitreuse. Notons que les polymères FEP et PET sont imprimés à une température proche de leur fusion, assurant ainsi une bonne mobilité des chaînes polymères. En comparaison avec le travail de Liang *et al.* [123] sur le polycarbonate, notre utilisation de températures et de pressions élevées nous a permis d'obtenir des temps d'impression plus courts tout en assurant une conformité des structures par rapport au moule grâce à l'utilisation d'une pression suffisamment importante, compensant ainsi une température

d'impression en dessous de la fusion [140].

	Température (°C)	Pression (bar)	Temps (s)	Temp. de démoulage (°C)
FEP	245	40	300	50
PMMA	140	10	300	50
PET	240	40	30	30

TABLE 2.1 – Conditions d'impression des films polymères de FEP, PMMA et PET avec la presse thermique EITRE 6 d'Obducat. En fin de procédé, une fois la température de démoulage atteinte, la pression est relâchée.

Volontairement, nous développons un procédé d'impression beaucoup plus court pour le polymère PET afin de prévenir et éviter sa cristallisation (comprise entre 70 et 85°C). En effet, lors des premiers essais, nous avons constaté qu'en appliquant un procédé d'impression de 300 secondes nous obtenions, après un démoulage difficile, un film de polymère très cassant. Nous avons attribué ce comportement à la faible température de transition vitreuse du PET. De fait, nous ne pouvions par l'imprimer à une température élevée trop longtemps sans que le film ne subisse une réorganisation de ses phases cristallines, qui s'accompagne d'un changement significatif de ses propriétés initiales. Ce comportement a déjà été observé par Cecchini *et al.* [141]. Contrairement à notre stratégie, ils ont choisi de baisser la température d'impression. Dans notre cas, des températures plus basses ne nous ont pas permis d'obtenir un remplissage satisfaisant des cavités du moule. Nous avons donc opté pour un procédé d'impression à haute température mais rapide : 30 secondes à 240°C. Ces conditions ont permis d'obtenir des structures de bonne qualité et de conserver les propriétés macroscopiques du film, tant mécaniques qu'optiques.

Dans cette partie de l'étude, nous avons utilisé des moules permettant d'imprimer des plots de 400 nm de hauteur et de diamètre. La période du réseau de plots est de 1 μm . Nous illustrons ce type de structuration par impression thermique sur la Figure 2.2 pour le matériau FEP.

2.4.2 Rugosification plasma

Préparation des échantillons

Afin de rugosifier les films polymères dans l'équipement de gravure plasma, il est nécessaire de les disposer de manière adaptée sur une plaque de silicium. Dans le cas des rugosifications avec l'équipement PlasmaLab, nous avons utilisé des plaques de silicium de 100 mm (4 pouces) de diamètre. L'EMAX est compatible avec des plaques de silicium de 200 mm (8 pouces) de diamètre.

La fixation de l'échantillon à la plaque de silicium était assurée par adhésif double face de la marque Kapton. Il s'agit d'un film de polyimide d'une épaisseur moyenne de 25 μm . La partie adhésive est en acrylique ou silicone thermodurcissable et ne laisse pas de résidu après retrait. L'adhésif doit aussi assurer le transfert thermique entre l'échantillon et le support. Bien

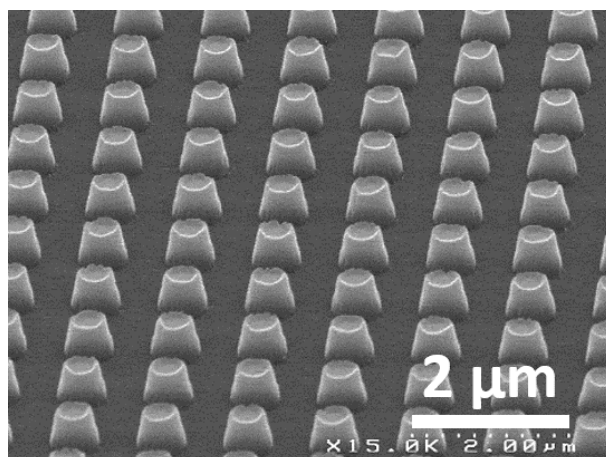


FIGURE 2.2 – Photos MEB à 45° de plots nanoimprimés de 400 nm de hauteur et de diamètre sur FEP. La période du réseau de plots est de 1 μm .

que le Kapton ne soit pas un excellent conducteur thermique, nous l'avons apprécié pour sa stabilité dimensionnelle à des températures élevées. Enfin, c'est un adhésif qui a montré sa compatibilité avec les procédés technologiques sous vide.

Nous avons déjà, à ce stade de l'étude, l'objectif de développer des procédés plasma pour de grandes surfaces (sur plaque de 200 mm). Avec cet objectif, nous avons toujours recouvert l'intégralité de la plaque support avec le polymère étudié pour développer les procédés plasma. Ainsi, nous avons développé des procédés de gravure plasma adaptées, dès le début de l'étude, à des échantillons de grande taille. Par exemple, si nous devons rugosifier un film de FEP imprimé de petite taille, alors le reste de la plaque de silicium est recouvert de FEP plan. Nous avons pris cette précaution pour tous les matériaux polymères devant la sensibilité des procédés plasma, garantissant ainsi la reproductibilité du procédé.

Conditions de rugosification

Selon le polymère à rugosifier, les conditions des traitements plasma étaient différentes. Pour l'étude préliminaire menée sur l'équipement PlasmaLab d'Oxford, seule la rugosification sur le matériau FEP plan a été étudiée. Nous avons utilisé pour cela les gaz CF_4 et Ar sous des flux respectifs de 25 et 100 sccm. La pression dans le réacteur était fixée à 70 mTorr. Puis, les effets de la puissance bias ont été étudiés pour des valeurs de 800 et 0 V. La durée du procédé de rugosification varie de 20 à 300 secondes. Avant chaque traitement, le réacteur est nettoyé et conditionné.

Pour fabriquer des échantillons grandes surfaces, nous avons choisi de poursuivre l'étude sur l'EMAX (200 mm). Pour le polymère FEP, les rugosifications ont été réalisées dans un mélange de gaz de CF_4 et d'Ar sous des flux de 25 et 100 sccm, respectivement. La durée des procédés était de 10 secondes et les effets de la puissance plasma ont été étudiés. Pour le PMMA et le

PET, le gaz utilisé était le CF_4 sous un flux de 150 sccm. La puissance était de 600 W pour le PMMA avec un temps de procédé allant de 10 à 120 secondes. Pour le PET, le temps était fixé à 60 secondes et les effets de la puissance ont été étudiés de 400 à 1400 W.

2.5 Étude préliminaire : rugosification plasma du polymère FEP

2.5.1 Morphologie de la rugosité

Nous venons de décrire les conditions expérimentales avec lesquelles ont été réalisées les rugosifications du polymère de FEP dans le réacteur PlasmaLab d'Oxford. C'est cet équipement qui a été utilisé dans le cadre de l'étude préliminaire. Nous présentons dans cette partie les effets des paramètres expérimentaux des recettes plasma vis-à-vis de la géométrie de la rugosité créée et des conséquences sur la mouillabilité à 21°C des surfaces traitées. Les performances de ces surfaces à basse température ($-15^{\circ}C$) seront présentées dans le Chapitre 3. L'objectif de cette étude est de déterminer quel type de rugosité est le plus efficace pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes.

Selon les conditions du traitement plasma, deux types de rugosité ont été observés (pointue ou arrondie) et elles sont aisément différenciables au MEB, comme illustré sur la Figure 2.3. Ainsi, sur les photos (a,b) la rugosité est pointue alors qu'elle est arrondie sur les photos (c,d). La seule différence dans le traitement de ces deux échantillons est la tension bias appliquée. Elle était fixée à 800 V dans le cas de la rugosité pointue alors qu'elle était nulle dans le cas de la rugosité arrondie. Comme nous l'avons précisé dans le Chapitre 1, cette tension permet de diriger l'accélération des ions du plasma via un champ électrique. Nous évaluons dans la partie suivante les conséquences de ces deux rugosités sur la mouillabilité.

Nous avons remarqué une corrélation entre la durée du traitement plasma et les valeurs de RMS mesurées. Pour rappel, ces dernières traduisent l'amplitude de la rugosité obtenue. Cela signifie que plus le traitement plasma est long plus la surface est rugueuse en fin de procédé. Cette corrélation est valable pour les deux types de rugosité. Nous pouvons apprécier l'évolution de ces rugosités et les dimensions des structures issues de la rugosification sur les photos MEB de la Figure 2.3 pour les deux types de rugosité.

2.5.2 Étude des paramètres de mouillabilité

Afin de déterminer quelle rugosité est la plus favorable à l'établissement d'un état superhydrophobe, nous avons mesuré les WCA et CAH. Nous avons réalisé ces mesures en fonction de la durée du traitement plasma. Les WCA sont reportés sur la Figure 2.4 en fonction de la RMS déterminée par AFM.

Pour la rugosité de type pointue, nous avons obtenu des valeurs de RMS de 10 à plus de 130 nm en fonction de la durée du traitement plasma. En observant les valeurs de WCA correspondantes, nous pouvons affirmer que ce paramètre dépend directement de la rugosité.

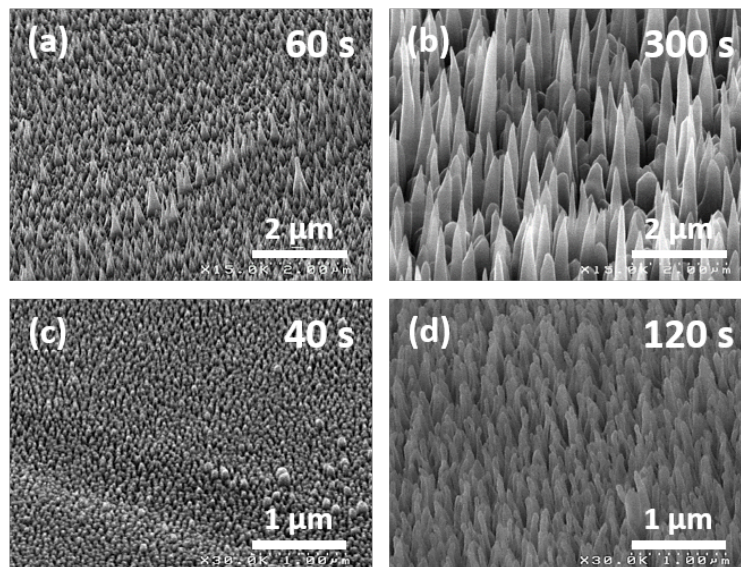


FIGURE 2.3 – Photos MEB à 45° illustrant les deux types de rugosité en fonction de la durée du traitement plasma appliqués sur FEP avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford. (a,b) rugosité pointue obtenue avec un bias de 800 V et (c,d) rugosité de type arrondie obtenue avec un bias nul.

En effet, plus la rugosité est élevée, plus le WCA augmente. Par exemple, nous avons mesuré une valeur de RMS de 131 nm pour un temps de traitement plasma de 5 min associée à un WCA de 158°. Cette observation est en accord avec littérature [95, 125, 142–144].

D'une manière générale, nous avons remarqué que pour des valeurs de RMS comparables, les WCA des surfaces possédant une rugosité pointue sont plus élevés que ceux des surfaces avec une rugosité arrondie. Ensuite, nous avons aussi évalué les CAH. Les résultats de ces mesures sont rassemblés sur la Figure 2.5. Nous constatons que les deux types de rugosité ne montrent pas les mêmes comportements et détaillons nos observations ci-après.

Concernant la rugosité arrondie, en comparant avec le CAH du film non rugosifié (soit environ 20°), nous observons une augmentation significative jusqu'à environ 50° pour les faibles valeurs de RMS, inférieure à 20 nm. Ensuite, le CAH diminue progressivement pour s'établir à un peu moins de 20° pour une RMS d'environ 80 nm, c'est à dire un retour à une valeur comparable à celle du film initial. Cette variation en deux temps traduit certainement deux états de mouillage différents. Dans un premier temps, un état de Wenzel pour les faibles valeurs de RMS car la rugosité n'est pas suffisante pour permettre le piégeage d'air entre l'eau et la surface. D'ailleurs, une valeur élevée du CAH est caractéristique de cet état de mouillage [134]. Dans un second temps, un état de Cassie-Baxter apparaît dès que la rugosité est suffisante pour le permettre. En effet, pour des valeurs de RMS plus élevées, la rugosité promeut la formation d'une interface composite et le CAH diminue significativement. En revanche, il n'a pas diminué en dessous de 10°, valeur caractéristique d'une surface superhydrophobe.

2.5. Étude préliminaire : rugosification plasma du polymère FEP

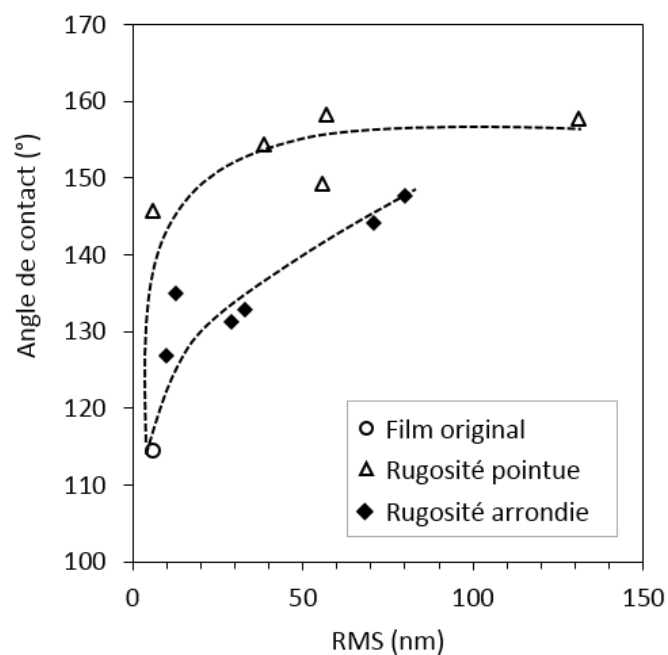


FIGURE 2.4 – Angles de contact sur des films de FEP rugosifiés avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford.

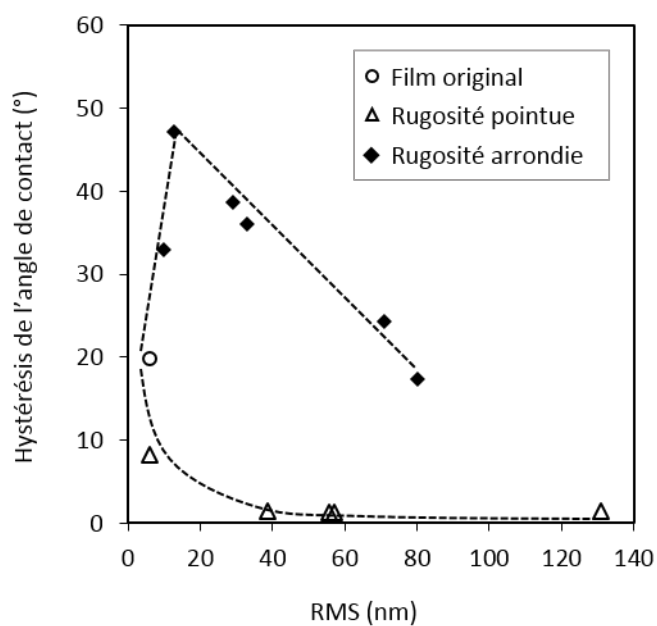


FIGURE 2.5 – Hystérésis des angles de contact sur des films de FEP plans rugosifiés avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford.

Concernant la rugosité pointue, l'évolution du CAH en fonction de la rugosité est radicalement

différente. En effet, nous avons mesuré une diminution immédiate du CAH dès le traitement plasma d'une durée de 10 secondes correspondant à une RMS d'environ 5 nm. Ensuite, le CAH diminue jusqu'à atteindre une valeur proche de 1° dès 40 secondes de traitement. Cette évolution correspond à la création d'un état Cassie-Baxter, avec une rugosité de plus en plus favorable à une diminution du CAH. Cela montre bien l'efficacité d'une rugosité pointue pour rendre la surface non collante vis-à-vis des gouttes d'eau.

2.5.3 Conclusions de l'étude préliminaire sur FEP plan

En conclusion, la rugosité pointue est plus favorable à un WCA élevé et un CAH faible. Bien que la rugosité arrondie permette d'atteindre des WCA élevés, les hystérésis demeurent élevées. D'une part la rugosité pointue limite au maximum la surface de contact entre la goutte d'eau et le solide, ainsi les forces d'adhésion sont minimisées, voir Figure 2.6b. D'autre part, la structuration arrondie expose d'avantage sa surface au contact de l'eau et elle favorise les forces d'adhésion, voir Figure 2.6a. De son côté, la rugosité pointue favorise des forces élastiques bénéfiques à la mise en mouvement des gouttes d'eau et donc favorables à un CAH faible [145].

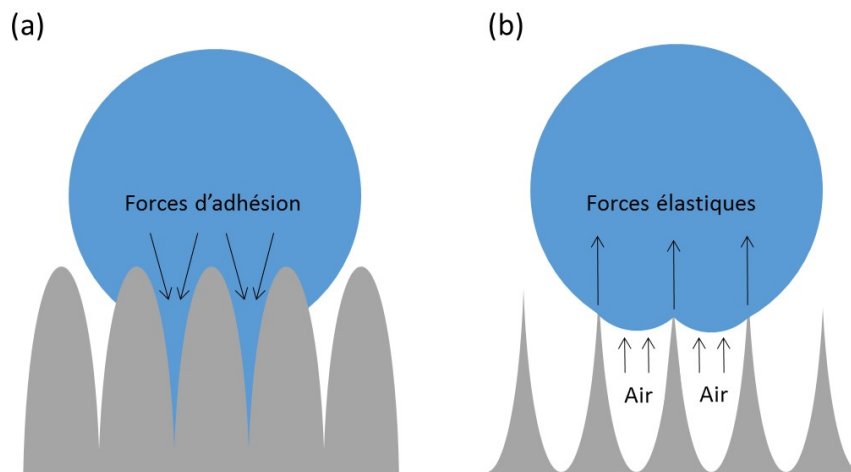


FIGURE 2.6 – Représentations schématisques des comportements d'une goutte d'eau sur des surface à rugosité arrondie et pointue. Figure inspirée de [145].

Nous avons donc créé avec succès des surfaces superhydrophobes de FEP en rugosifiant la surface par traitement plasma. La structuration de surface a permis la création d'un état Cassie-Baxter très efficace. Afin de stabiliser cet état superhydrophobe vis-à-vis des perturbations extérieures [42], il est nécessaire de structurer plus efficacement encore les surfaces. La littérature rapporte qu'une structuration hiérarchique est beaucoup plus efficace pour la stabilité de l'état Cassie-Baxter. Nous avons utilisé cette approche dans la suite du chapitre en combinant les technologies NIL et plasma.

2.6 Hiérarchisation des matériaux FEP, PMMA et PET

Les surfaces hiérarchiques sont fabriquées grâce à une étape de nanoimpression thermique avec l'EITRE 6 d'Obducat afin de créer une structuration submicronique. Puis, une étape de traitement plasma avec l'EMAX permet de créer une rugosité nanométrique. Ce traitement est aussi utilisé pour fluorer simultanément la surface dans le cas du PMMA et du PET.

Nous avons prêté une attention particulière à la stabilité de l'état superhydrophobe. Nous avons mesuré et comparé les WCA et les CAH des surfaces hiérarchiques avec des films plans, nanoimprimés ou rugosifiés. L'influence des paramètres du traitement plasma (gaz, puissance, temps...) sur la chimie de surface et la topographie ont été étudiés par XPS, MEB et AFM.

2.7 Superhydrophobie sur FEP

L'étude préliminaire nous a permis d'identifier le rôle d'une rugosité pointue. Anticipant la fabrication de larges surfaces superhydrophobes, nous avons poursuivi l'étude sur l'EMAX, un réacteur de type CCP. Nous avons donc transféré nos procédés depuis la PlasmaLab en nous aidant d'une étude déjà menée au LTM [146]. Nous présentons dans cette partie les résultats de films de FEP imprimés puis rugosifiés.

2.7.1 Mouillabilité

La Figure 2.7a montre une surface uniquement imprimée. Nous observons alors des plots de 400 nm de hauteur et de diamètre avec une période de 1 μm . Les conditions d'impression sont rappelées dans le Tableau 2.1. Sur la Figure 2.7, nous pouvons observer (b,c,d) les mêmes plots après rugosification plasma à différentes puissances pour un traitement de seulement 10 secondes. Pour rappel, les gaz utilisés sont le CF_4 et l'Ar sous des flux de 25 et 100 sccm, respectivement.

Nous avons observé une rugosification effective des plots imprimés. Elle apparaît sur leur sommet, une zone importante car c'est la première à rentrer en contact avec une goutte d'eau déposée en surface. Elle se forme aussi entre les plots, une zone aussi importante, puisque qu'elle permet de lutter contre le mouillage de gouttes nanométriques issues de la condensation. De plus, cet espace est le dernier rempart face à une transition de l'état Cassie-Baxter vers l'état de Wenzel. Nous aborderons en détails cette transition dans le Chapitre 4 avec une approche dynamique du mouillage.

L'apparition de la rugosité a été attribuée au bombardement ionique engendré par le plasma [126]. Il permet, grâce à une énergie cinétique suffisante des espèces, de retirer aléatoirement des atomes lors des collisions. Ce retrait aléatoire d'atomes, par définition hétérogène, permet de créer des aspérités de surface, c'est-à-dire de la rugosité. L'augmentation de la puissance plasma entraîne un accroissement de l'énergie des espèces bombardant la surface. Par conséquent, la capacité de ces dernières à pouvoir retirer des atomes de la surface s'accroît

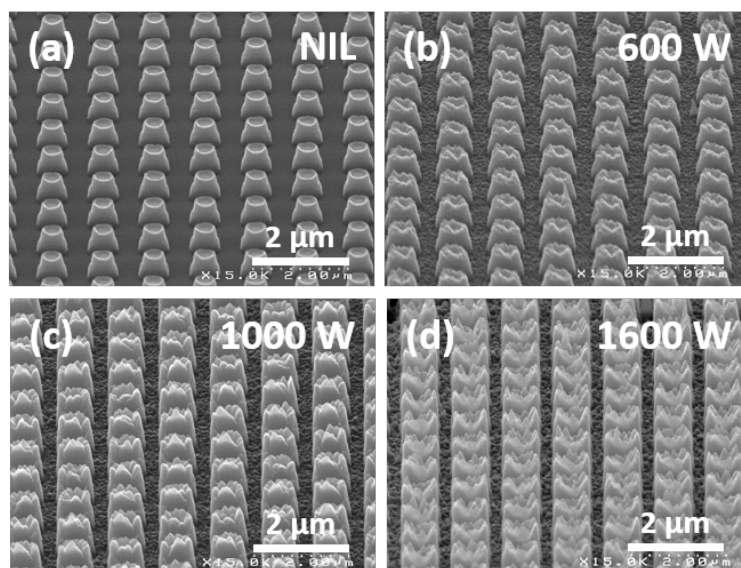


FIGURE 2.7 – Photos MEB à 45° d’une surface de FEP (a) nanoimprimées puis rugosifiée à (b) 600 W, (c) 1000 W et (d) 1600 W de puissance plasma.

et la rugosité augmente. C’est ce que nous observons sur les photos (b,c,d) de la Figure 2.7. Finalement, la combinaison des structurations issues des technologies NIL et plasma a été efficace pour générer une topographie hiérarchique.

Nous avons ensuite évalué la mouillabilité des surfaces en mesurant les WCA et les CAH. Les résultats sont reportés sur la Figure 2.8 en fonction de la puissance plasma. Les valeurs du film uniquement imprimé sont reportées pour une puissance plasma nulle. Rappelons que le FEP plan présente un angle de contact de $110^\circ \pm 2^\circ$. Le procédé d’impression seul permet déjà une augmentation significative du WCA jusqu’à $148^\circ \pm 5^\circ$. Ce résultat a été attribué à la structuration de la surface et à la chimie hydrophobe du FEP qui ont permis ensemble la création d’un état Cassie-Baxter.

La création d’une surface à double structuration a entraîné une augmentation du WCA jusqu’à environ 160° quelle que soit la puissance plasma utilisée. Le traitement plasma a donc été efficace même à faible puissance, dès 600 W. Nous l’observons sur la Figure 2.7, les dimensions de la rugosité sont faibles pourtant le gain est considérable par rapport au WCA. Enfin, nous mesurons une valeur de WCA maximale pour une puissance de 1200 W à $162^\circ \pm 1^\circ$.

Concernant l’hystérésis de l’angle de contact, le FEP plan présente initialement une valeur de $23^\circ \pm 4^\circ$. Le procédé de nanoimpression seul n’entraîne pas de changement significatif, on mesure une légère augmentation de cette valeur à $27^\circ \pm 1^\circ$. Bien que cette valeur soit un peu élevée, elle ne remet pas en cause l’hypothèse postulant un état de Cassie-Baxter. Elle confirme bien la nécessité d’une structuration supplémentaire. Les valeurs de CAH relevées sur les échantillons hiérarchisés sont reportées sur la Figure 2.8. D’après ces mesures, la hiérarchisation de la structuration est particulièrement efficace pour réduire le CAH dès une

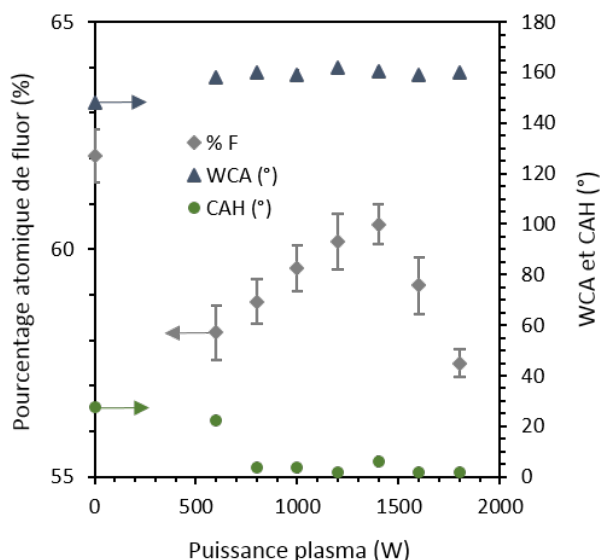


FIGURE 2.8 – Mouillabilité (WCA et CAH) et pourcentage atomique de fluor d'échantillons de FEP nanoimprimés et rugosifiés avec un plasma de Ar/CF_4 pendant 10 secondes.

puissance plasma de 800 W. Au-delà, nous mesurons une valeur d'hystérésis inférieure à 5°. En conclusion, tous les échantillons hiérarchisés à une puissance plasma d'au moins 800 W sont superhydrophobes. Le pourcentage de fluor est reporté sur la Figure 2.8 et nous interprétons ces variations dans la partie suivante.

2.7.2 Influence du taux de fluor

Cette partie est consacrée à l'étude des variations du pourcentage atomique de fluor que nous avons évaluées par XPS, voir Figure 2.8. Il paraît judicieux de contrôler ce paramètre dans la mesure où nous utilisons un gaz fluoré pour rugosifier les surfaces de FEP. De plus, il est reconnu que la technologie plasma est susceptible de modifier la chimie de surface des surfaces traitées.

L'échantillon de FEP imprimé présentait un pourcentage atomique de fluor d'environ 65 %. En comparaison, tous les échantillons rugosifiés ont des taux de fluor inférieurs. Nous avons attribué cette variation à la gravure des groupes chimiques de type CF_x qui sont les plus exposés au bombardement ionique. De plus, des atomes de fluor sont susceptibles d'être transférés depuis le moule (traité avec un antiadhésif fluoré). Or s'il existe des résidus de chaînes fluorées issus de l'étape d'impression, ils ne sont pas liés de manière covalente au polymère. De fait, sous vide et bombardement ionique, ces composés fluorés sont facilement retirés de la surface par le traitement plasma, expliquant ainsi en partie la diminution de ce pourcentage atomique.

En analysant plus précisément les variations du pourcentage atomique de fluor, nous avons

remarqué que le taux de fluor augmentait pour les puissances plasma allant de 600 à 1400 W et diminuait entre 1400 et 1800 W. Durant ces variations, le pourcentage atomique de fluor est toujours resté inférieur à celui du film nanoimprimé. Ces variations de composition chimique ont été attribuées à un équilibre entre des réactions physico-chimiques durant le traitement plasma. En effet, cette étape de rugosification consiste en des réactions de gravure du matériau et de polymérisation. Nous supposons que certaines puissances sont favorables à l'un ou l'autre de ces mécanismes en fonction de l'énergie des espèces bombardant la surface.

Il est remarquable de noter qu'en dépit des variations du pourcentage atomique de fluor, nous n'avons pas relevé de conséquence sur la mouillabilité. En effet, entre 800 et 1800 W de puissance plasma, le WCA et le CAH sont restés relativement constants. Cette observation nous amène à conclure que l'état superhydrophobe créé est stable vis-à-vis de variations de cette amplitude. Nous avons attribué cette stabilité à la structuration hiérarchique de la surface. Notons tout de même que dans tous les cas, le taux de fluor est resté élevé et supérieur à 60 %.

2.7.3 Influence des groupes fonctionnels de surface

Au vu de l'importance de la composition chimique, nous avons étudié par XPS la répartition de cet atome dans les différents groupes fonctionnels de type CF_X en fonction de la puissance plasma. Sur la Figure 2.9a, nous avons reporté les spectres $C1s$ des films de FEP rugosifiés et du film de FEP plan (en vert sur la figure). Puis, nous précisons à l'aide des lignes en pointillées les six contributions chimiques les plus évidentes : $C-C$, $C-O$, $C=O$, $C-F$, $C-F_2$ et $C-F_3$. La Figure 2.9b rapporte les évolutions du ratio $C-F_X / \sum C-F_X$ provenant d'une déconvolution des spectres de la Figure 2.9a. L'échantillon plan est indiqué pour une puissance plasma nulle.

Ainsi nous montrons que plus la puissance plasma est élevée, plus le ratio de $C-F_2$ diminue. Notons qu'il s'est stabilisé à environ 50 % à partir de 1600 W. Cette décroissance est particulièrement importante au regard de la proportion élevée de ce groupe fonctionnel dans l'échantillon imprimé (85 %). Dans le même temps, nous avons relevé une augmentation progressive du groupe $C-F$ avec la puissance plasma et qui s'est stabilisée à environ 30 % dès 1200 W. La proportion du groupe $C-F_3$ a augmenté linéairement avec la puissance et s'est stabilisé à 20 % à partir de 1400 W. Tous les groupes fonctionnels ont donc évolué vers une valeur constante à partir d'une certaine puissance et les échantillons ont atteint une composition physico-chimique stable vis-à-vis du procédé plasma traduisant un équilibre réactionnel entre les mécanismes de gravure et de polymérisation.

Bien que nous ayons relevé ces variations de composition chimique, il est intéressant de noter qu'elles n'ont pas été accompagnées de changements de WCA ni de CAH. C'est d'autant plus intéressant que ces groupes chimiques n'ont pas les mêmes compositions atomiques et par conséquent pas les mêmes contributions vis-à-vis de l'énergie de surface. L'efficacité de la structuration hiérarchique semble prémunir la surface de ces variations. Enfin, notons que le $C-F_2$ est resté le groupe largement majoritaire. Ceci est cohérent avec la structure chimique

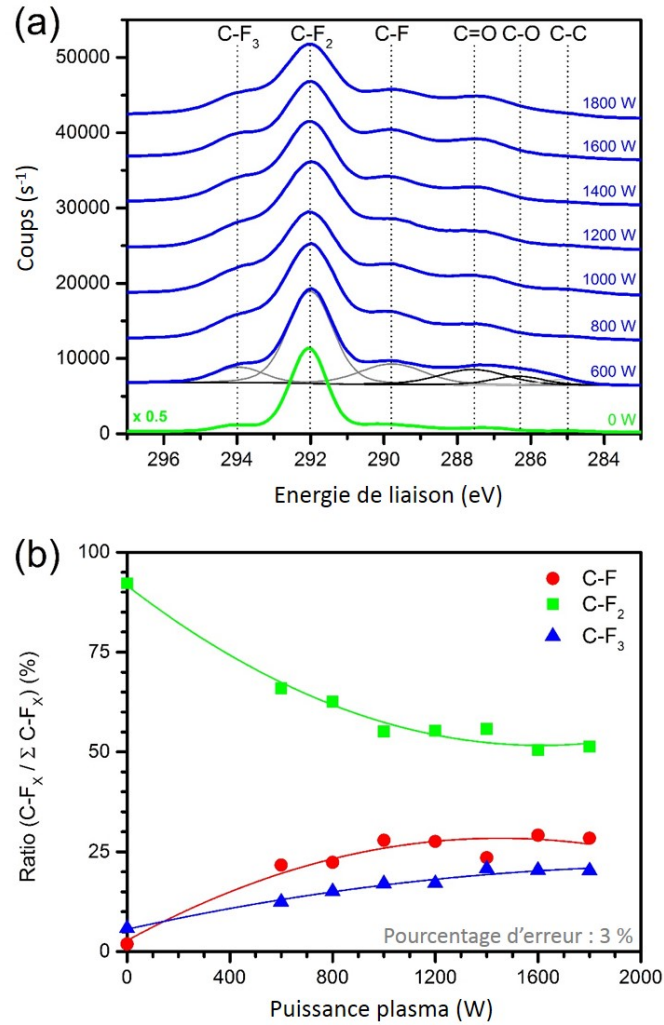


FIGURE 2.9 – (a) Spectres XPS de la région C1S des échantillons de FEP rugosifiés à différentes puissances plasma sous Ar/CF₄ et (b) ratios $C - F_x / \Sigma C - F_x$ correspondants.

du polymère dans la mesure où il est le constitutif majoritaire du squelette carboné.

Il a été montré dans la littérature [147] que dans le cas d'un plasma de CF₄ généré dans un réacteur de type CCP, comme c'est le cas pour l'EMAX, l'espèce chimique prédominante est alors l'ion $C - F_3^+$. De plus, il a aussi été montré que sa concentration est directement liée à la puissance plasma utilisée. Dans notre cas, plus cette dernière a augmenté plus la concentration d'ion $C - F_3^+$ augmentait également. Finalement, nous avons attribué l'augmentation du ratio du groupe $C - F$ à celle très probable de la concentration de l'ion $C - F_3^+$ dans le plasma. De plus, le greffage sur la chaîne carbonée du polymère FEP s'est fait en complément de la création d'un groupe $C - F$, c'est-à-dire la partie du squelette carboné sur laquelle se greffe le groupe trifluorométhyle. Évidemment, ce greffage s'est fait au détriment du groupe $C - F_2$.

2.7.4 Influence de l'oxydation de la surface

Nous avons observé deux phénomènes précédemment : d'une part la baisse globale du pourcentage atomique de fluor, attribuée à la gravure des groupes chimiques les plus exposés, c'est-à-dire les groupes CF_X , d'autre part, les variations des ratios de ces groupes CF_X . Nous pouvons poursuivre l'analyse de la baisse globale du pourcentage atomique de fluor. Pour cela, nous avons reporté sur la Figure 2.10 le ratio de la nature des liaisons carbonées sur le total d'atomes de carbone. L'objectif est d'analyser l'oxydation de la surface par rapport à sa composition atomique en fluor.

Notons que l'oxydation de la surface est un phénomène qui intervient uniquement après la sortie des échantillons du réacteur. En effet, ce processus ne peut pas avoir lieu pendant la rugosification plasma car l'atmosphère du réacteur est contrôlée et exempt d'oxygène. Le procédé de rugosification plasma agit comme un promoteur de l'oxydation de la surface du matériau polymère quelle que soit la puissance plasma. En effet, le ratio $\Sigma C-O / C_{tot}$ initial était inférieur à 5 % alors qu'il est devenu largement supérieur après rugosification. Nous avons expliqué en partie ce phénomène par l'augmentation considérable de la surface du matériau exposée à l'air ambiant. Ainsi, elle est davantage susceptible de subir des mécanismes d'oxydation. De plus, le polymère peut être détérioré par la rugosification, ce qui facilite encore les mécanismes d'oxydation.

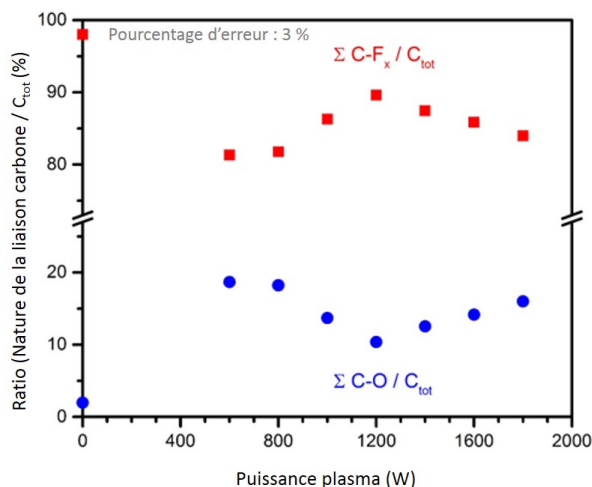


FIGURE 2.10 – Ratios de la nature des liaisons carbonées sur le total des liaisons carbonées après rugosification sous différentes puissances plasma de Ar/CF_4 .

Nous avons analysé plus en détails les variations du taux d'oxydation de la surface en fonction de la puissance plasma utilisée. Dans la gamme de puissance comprise entre 600 et 1200 W, nous avons observé une diminution de l'oxydation de la surface. Cette diminution est corrélée à l'augmentation du ratio du groupe trifluorométhyle ($C-F_3$) relevée sur la Figure 2.9b. En effet, ce groupe chimique est capable de protéger la surface des effets de l'oxydation [148, 149]. De plus, il est possible de trouver en fin de chaîne polymère des groupes chimiques instables.

Or ces groupes peuvent en partie être remplacés par des groupes $C - F_3$, plus stables [150], pendant le procédé de rugosification.

Puis, dans la gamme de puissance plasma comprise entre 1400 et 1800 W, le ratio de groupes $C - F_3$ a été mesuré comme constant comme nous l'avons noté précédemment sur la Figure 2.9b. Ceci signifie qu'il n'y avait plus de formation de groupes stables et protecteurs de type $C - F_3$ supplémentaires dans cette gamme de puissance. Mais dans le même temps, la puissance plasma était plus grande, l'énergie du bombardement ionique était plus importante comme nous pouvons le constater sur les photos MEB de la Figure 2.7. De fait, l'oxydation de la surface était favorisée. Nous avons révélé cette oxydation par l'augmentation du ratio $\Sigma C - O / C_{tot}$ au dépend du ratio $\Sigma C - F_X / C_{tot}$.

Nous avons remarqué que ces variations d'oxydation de la surface, pouvant atteindre 10 %, n'ont pas eu de conséquence sur les paramètres de mouillabilité. En effet, les WCA et CAH sont restés constants, comme nous pouvons l'observer sur la Figure 2.8, dans cette gamme de puissance. Or nous aurions pu nous attendre, compte tenu de l'électronégativité de l'atome d'oxygène, à une baisse du WCA et une augmentation du CAH. Une nouvelle fois, nous avons attribué la robustesse des valeurs de WCA et de CAH à la structuration de surface hiérarchique.

En conclusion, nous avons montré un procédé de fabrication de surfaces superhydrophobes très efficace sur FEP combinant impression thermique et traitement plasma. Ce procédé dispose d'une large gamme de conditions plasma satisfaisantes vis-à-vis des WCA et CAH. Nous avons mis en évidence les mécanismes responsables de la rugosification. En étudiant précisément les liaisons chimiques de la surface par XPS, nous avons montré que la hiérarchisation de la surface garantit une très bonne stabilité de l'état superhydrophobe par rapport aux variations de composition chimique et à l'oxydation. Dans la partie suivante, nous avons utilisé une approche identique avec le polymère PMMA.

2.8 Superhydrophobie sur PMMA

Comme précisé dans le Chapitre 1, le PMMA est un matériau hydrophile. Ses paramètres de mouillage initiaux sont de $83^\circ \pm 2^\circ$ pour le WCA et de $28^\circ \pm 6^\circ$ pour le CAH. Nous avons utilisé deux approches distinctes pour fabriquer des surfaces superhydrophobes à partir de films de PMMA.

Dans un premier temps, nous avons élaboré des films de PMMA rugosifiés et fluorisés à l'aide d'un procédé en une seule étape par traitement plasma avec l'EMAX. Le gaz utilisé est le $C - F_4$ sous un flux de 150 sccm durant un temps de 10 à 120 secondes et une puissance de 600 W. Les conditions de pression et de puissance ont été développées afin d'obtenir une rugosité pointue basée sur les résultats de notre étude préliminaire [137]. La rugosité créée s'apparente à un tapis de pics nanométriques comme on peut le voir sur les photos MEB de la Figure 2.11. Ces dernières confirment l'efficacité du traitement d'un point de vue topographique. Le traitement plasma a permis simultanément de structurer et de fluorer la surface.

Nous avons remarqué sur les photos MEB de la Figure 2.11 l'apparition de zones circulaires dont la rugosité est plus importante. Nous supposons que ces zones ont pu être induites par une différence de composition chimique ou structurale. Précisons que ces zones étaient d'ores et déjà visibles sur le film de PMMA plan avant traitement. Une explication pourrait être la présence de plastifiant dans la composition du matériau faisant varier localement la densité des chaînes de polymère. Une homogénéisation de la surface a été observée après un temps de rugosification plus long comme nous pouvons le voir sur les photos MEB à partir de 120 secondes de traitement, les zones circulaires à rugosité plus élevée ont recouvert la surface. Les résultats des mesures de mouillabilité sont présentés sur le graphique de la Figure 2.11 en fonction de la durée du traitement plasma. Nous analyserons ces résultats dans la partie suivante.

Dans un deuxième temps, comme pour le FEP, nous avons réalisé des structures hiérarchiques sur les films de PMMA à l'aide d'un procédé en deux étapes. La première étape consistait en l'impression thermique de plots identiques à ceux imprimés avec FEP. Puis la deuxième étape était le même traitement que le procédé en une étape. Les photos MEB de la Figure 2.12 montre la rugosification des sommets des plots et de l'espace qui les sépare. De plus, les flancs des plots ont aussi subi une certaine structuration contrairement aux plots de FEP donc les flancs n'étaient pas rugueux. Ces images MEB montrent bien la coexistence de plusieurs niveaux de structuration. Les mesures de mouillabilité de ces structures sont présentées sur le graphique de la Figure 2.12 en fonction de la durée du traitement plasma et sont interprétées dans la suite du chapitre.

Les deux approches étant définies, nous allons maintenant analyser les résultats de ces procédés : le procédé en une étape d'abord puis celui en deux étapes. Nous nous attarderons évidemment à comparer ces deux approches en termes de mouillabilité et de stabilité de l'état superhydrophobe.

2.8.1 PMMA superhydrophobe par traitement plasma uniquement

Nous avons mesuré des WCA de $150^\circ \pm 1^\circ$ après seulement 40 secondes de traitement plasma. Puis, le WCA a augmenté jusqu'à $157^\circ \pm 1^\circ$ après deux minutes de traitement. Cette augmentation est en partie attribuée à celle du pourcentage atomique de fluor (jusqu'à 44 % après 30 secondes de plasma). En effet, nous remarquons que les deux courbes, pourcentage atomique de fluor et WCA sont particulièrement bien corrélées. Évidemment, l'effet de la fluoration est largement exacerbé par la rugosification simultanée de la surface dont l'efficacité a été discutée dans le Chapitre 1.

L'évolution des CAH en fonction du temps de traitement plasma présente des particularités. En effet, nous avons observé dans un premier temps une augmentation de l'hystérésis par rapport à l'échantillon plan ($58^\circ \pm 1^\circ$ pour 10 secondes de rugosification). Ainsi, nous supposons que, pour les faibles durées de rugosification (inférieures à 40 secondes), l'état de mouillage est celui de Wenzel. Dans un deuxième temps, il a fallu une durée de traitement plasma de 60

secondes pour observer une valeur de CAH plus faible que le PMMA plan, laissant supposer cette fois un état de mouillage de Cassie-Baxter.

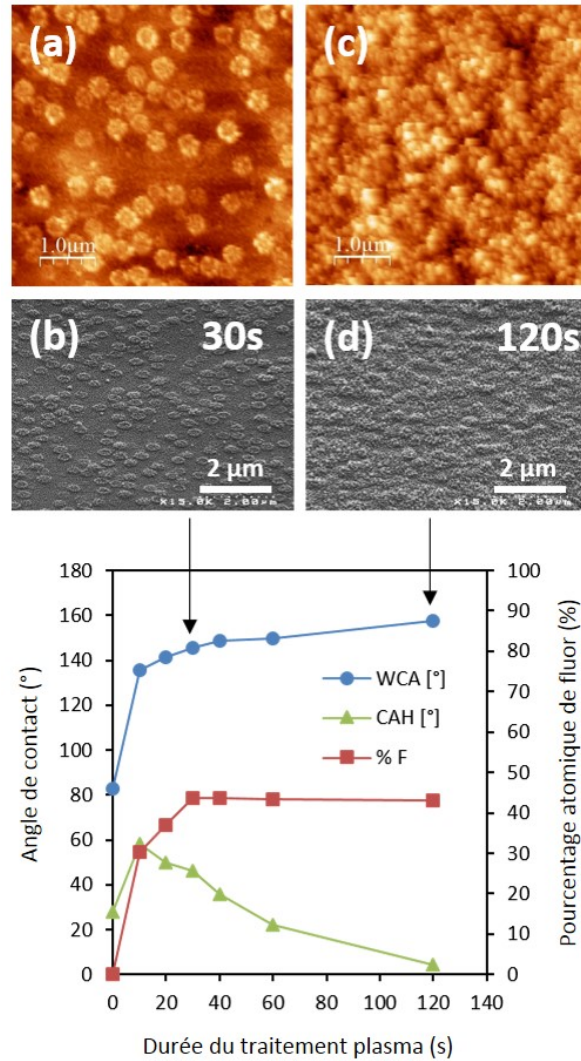


FIGURE 2.11 – Mouillabilité (WCA et CAH) et pourcentage atomique de fluor (%F) de films de PMMA plan rugosifiés avec un traitement plasma de CF_4 à 600 W pour différentes durées. (b,d) photos MEB à 45° et (a,c) images AFM des échantillons correspondants.

Nous l'avons détaillé dans le Chapitre 1, l'hystérésis trouve son origine dans les défauts physiques et chimiques de surface comme l'a évoqué P.G. de Gennes [19]. Ainsi, nous pouvons nous attendre à mesurer un CAH élevé pour des surfaces rugueuses. Comme prédit par Quéré *et al.* [151] et observé par Morra *et al.* [152], le CAH peut être diminué ou augmenté par des changements de rugosité. Deux raisons peuvent expliquer ces évolutions. Dans le premier cas, la surface de contact entre solide et liquide est réduite car de l'air est piégé entre les deux. Dans le deuxième cas, l'eau mouille la surface et toutes ses aspérités (rugosité et porosité), ainsi la surface de contact entre le liquide et le solide est plus grande et l'hystérésis

augmente. Évidemment, ces considérations sont à corrélérer avec les états de mouillage de Wenzel (Figure 1.9) et de Cassie-Baxter (Figure 1.11) comme nous l'avons fait dans le Chapitre 1 en commentant l'expérience de Dettre et Johnson. Donc, si le CAH augmente avec la rugosité, l'état de mouillage est celui de Wenzel, et inversement une augmentation de l'hystérésis est représentatif de l'état de Cassie-Baxter.

Nous notons une homogénéisation de la rugosité de surface avec le temps de rugosification sur les images MEB et AFM de la Figure 2.11. En effet, nous avons noté que l'introduction initiale de rugosité se faisait de manière inhomogène avec l'apparition de disques de rugosité différente. Ces inhomogénéités physiques de surface ont pu agir comme des défauts et ainsi être à l'origine d'une augmentation du CAH. De plus, nous remarquons sur les images MEB que la rugosité de ces zones circulaires semble plus élevée. Nous avons vérifié cette supposition en mesurant la RMS par AFM et avons relevé dans ces zones une valeur de $6,9 \pm 0,5$ nm alors qu'elle était de $3,9 \pm 0,2$ nm sur le reste de la surface. Notons que cette plus grande rugosité a été favorable à une diminution de la surface de contact entre solide et liquide. De fait, cela a permis de prévenir la surface d'un mouillage en profondeur et de favoriser la formation d'un état de type Cassie-Baxter. Donc, l'homogénéisation de la surface visible entre les images MEB (a) et (c) de la Figure 2.11 s'est faite en faveur d'une rugosité plus élevée et régulière. Il s'en est suivi une diminution progressive des CAH. Nous avons donc obtenu une transition entre l'état de Wenzel et celui de Cassie-Baxter avec des temps de rugosification long, lorsque les disques de rugosité plus élevée occupaient la majorité de la surface, c'est à dire avec un traitement plasma d'une durée supérieure à 60 secondes.

Cette transition entre l'état de Wenzel et de Cassie-Baxter est en accord avec les analyses théoriques formulées par McHale *et al.* [20] qui prédisaient qu'une surface dans l'état de Wenzel est « collante » (CAH élevé) alors qu'une surface dans l'état de Cassie-Baxter est « glissante » vis-à-vis d'une goutte d'eau. Finalement, nous avons obtenu grâce à un procédé de rugosification plasma d'une seule étape et en seulement 2 minutes de traitement des surfaces de PMMA superhydrophobes avec un WCA de $158^\circ \pm 1^\circ$ et un CAH de $4^\circ \pm 1^\circ$.

Ce procédé en une étape a montré son efficacité pour produire des surfaces superhydrophobes de PMMA grâce à une rugosification et une fluoration simultanées des surfaces. Nous avons aussi montré que l'apparition de la rugosité était inhomogène, ce qui a eu pour conséquence de créer un état de mouillage de Wenzel associé à des valeurs de CAH élevées. Néanmoins, des durées de traitement plasma plus long ont permis d'uniformiser la surface et de garantir un état de mouillage de Cassie-Baxter. Dans la partie suivante, nous avons comparé ces observations dans le cas d'une surface hiérarchisée et avons montré les avantages de la double structuration.

2.8.2 PMMA superhydrophobe par nanoimpression et traitement plasma

La première étape de ce procédé a consisté à imprimer un réseau de plots. La géométrie des plots est précisée en début de ce chapitre et les conditions d'impression sont résumées dans

le Tableau 2.1. Nous avons reporté les mesures de WCA et de CAH sur la Figure 2.12. Le WCA a augmenté de $83^\circ \pm 2^\circ$ à $116^\circ \pm 1^\circ$ après impression. Cette augmentation est attribuée à la structuration de la surface couplée à une légère fluoration (7 %) provenant d'un transfert partiel du traitement antiadhésif (à base de fluor) du moule de silicium que nous avons décrit en début de chapitre. En revanche, nous avons mesuré une augmentation drastique du CAH jusqu'à $79^\circ \pm 7^\circ$. Seul un état de mouillage de Wenzel sur un matériau initialement hydrophile peut expliquer une augmentation aussi importante. Les structures permettent alors à l'eau de s'ancrer solidement et profondément à la surface du PMMA imprimé.

Ensuite, nous avons analysé les résultats pour la structuration hiérarchique obtenue après le traitement plasma. Nous reportons sur la Figure 2.12 les photos MEB après rugosification des plots. Les plots submicroniques ont effectivement été rugosifiés par un tapis de pics nanométriques généré par le traitement plasma et accompagné d'une fluoration de la surface. Nous avons observé une augmentation significative du WCA jusqu'à $158 \pm 1^\circ$ après seulement 10 secondes de traitement plasma. Cette évolution remarquable montre bien l'efficacité de cette approche. De plus, de 10 à 120 secondes de traitement, les WCA et le pourcentage atomique de fluor ont montré un plateau (environ 45 % de fluor) indiquant encore une fois que ces deux paramètres sont étroitement liés.

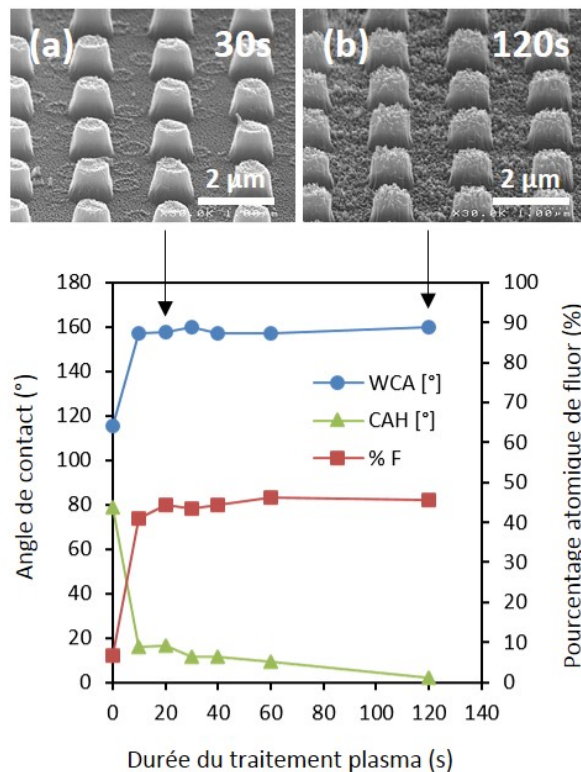


FIGURE 2.12 – Mouillabilité (WCA et CAH) et pourcentage atomique de fluor d'échantillons de PMMA nanoimprimés et rugosifiés avec un traitement plasma de CF_4 à 600 W pour différentes durées. (a,b) photos MEB à 45° des échantillons indiqués par une flèche.

Il est remarquable de noter que, contrairement à ce que nous avons relevé pour le procédé en une étape, la formation d'une rugosité inhomogène (zones en forme disque) ne s'est pas traduit ici par une augmentation du CAH. Au contraire, nous avons noté une diminution drastique et immédiate du CAH dès 10 secondes de traitement plasma. Cela montre l'efficacité de la double structuration vis-à-vis de la présence de défauts de surface. Combinée à une chimie de surface adaptée, la structuration hiérarchique a induit une transition immédiate depuis l'état de Wenzel vers l'état de Cassie-Baxter. Ensuite, nous avons mesuré une diminution progressive du CAH de 10 à 120 secondes de traitement. Nous en déduisons que c'est l'augmentation progressive de la rugosité qui a entraîné la diminution du CAH. Cette évolution de la rugosité est observable sur les photos MEB de la Figure 2.12 pour des durées de traitement plasma de 30 et 120 secondes.

Finalement, grâce à une structuration hiérarchique et à la fluoration simultanée de la surface, nous avons obtenu des films de PMMA superhydrophobes dans une gamme de durées de traitement plasma plus large qu'avec le procédé en une étape sans structures nanoimprimées. En effet, nous avons obtenu avec ce procédé un film de PMMA superhydrophobe en seulement 10 secondes de traitement plasma contre environ 40 secondes dans la première approche. Pour la double structuration, le meilleur résultat est obtenu après 120 secondes de traitement pour un WCA de $160^\circ \pm 1^\circ$ et un CAH de seulement $2^\circ \pm 1^\circ$. Cette surface de PMMA superhydrophobe était dans un état de mouillage de Cassie-Baxter et possédait un CAH très faible à tel point que les gouttes se comportaient comme des billes solides à sa surface.

Nous avons montré la fabrication de surfaces superhydrophobes à partir de deux films de polymères différents. Nous supposons que cette approche est exportable sur une grande variété de matériaux polymères. Afin d'appuyer notre hypothèse, nous proposons de compléter l'étude avec un polymère très répandu dans de nombreuses applications industrielles : le PET.

2.9 Superhydrophobie sur PET par nanoimpression et traitement plasma

Pour ce matériau, nous avons utilisé les mêmes approches que pour le polymère PMMA via un procédé en une étape avec le traitement plasma seul et via un procédé en deux étapes pour l'élaboration de structures hiérarchiques. Initialement, le WCA et le CAH du PET sont respectivement de $75^\circ \pm 6^\circ$ et $27^\circ \pm 1^\circ$. Ces données sont reportées sur la Figure 2.13 pour une puissance de traitement plasma nulle.

En premier lieu, nous avons cherché à rugosifier et fluorer les films de PET dans l'EMAX avec les mêmes conditions que le PMMA. Mais, le PET n'ayant pas donné de réponse significative aux changements de durée du traitement plasma, nous avons entrepris de mener nos travaux en fonction de la puissance plasma. Parallèlement, la durée du traitement a été fixée à 60 secondes. Les résultats des deux approches sont regroupés sur la Figure 2.13.

Pour le procédé en une étape, les mesures de WCA et CAH sont reportées en pointillés sur la

2.9. Superhydrophobie sur PET par nanoimpression et traitement plasma

Figure 2.13. Dès 400 W de puissance, une augmentation immédiate et significative du WCA a été mesurée à une valeur de $129^\circ \pm 2^\circ$. L'augmentation du WCA est attribuée à la rugosification de la surface couplée à sa fluoruration. Le taux de fluor déposé par le procédé plasma est constant quelle que soit la puissance plasma et mesuré par XPS à environ 42 %. Aussi, l'augmentation progressive des WCA que nous avons constatée avec l'augmentation de la puissance plasma est liée à la morphologie de la rugosité. En effet, nous avons observé que plus la puissance plasma était élevée, plus la rugosité était pointue, voir Figure 2.14. Or nous avons montré en début de chapitre, voir Figure 2.6, que ce type de rugosité est favorable à des angles de contact plus élevés.

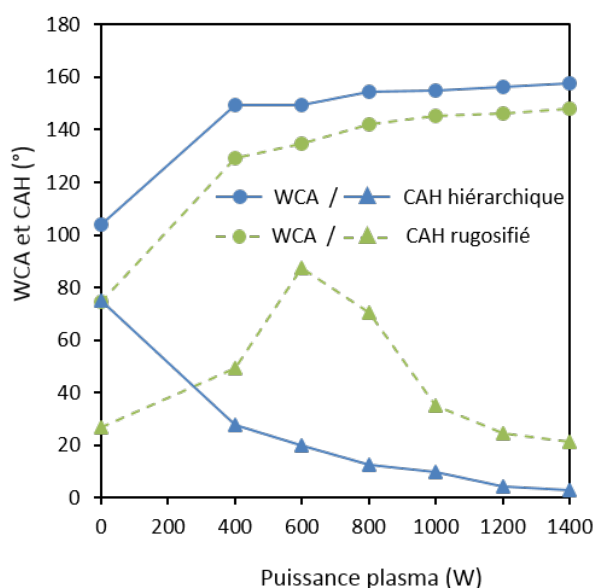


FIGURE 2.13 – Mouillabilité (WCA et CAH) d'échantillons plans et nanoimprimés traités sous plasma de CF_4 durant 1 minute à différentes puissances plasma.

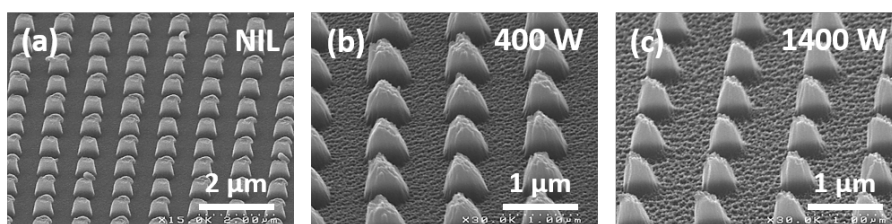


FIGURE 2.14 – Photos MEB à 45° de (a) plots nanoimprimés de 400 nm de hauteur et de diamètre avec une période de 1 µm. (b) après rugosification à 400 W et (c) à 1400 W.

Concernant le CAH, les évolutions avec la puissance plasma sont très intéressantes car deux types de comportement ont été observés : la rugosification entraînait soit une augmentation, soit une diminution du CAH selon le procédé utilisé.

Pour le procédé plasma uniquement, dans la gamme de puissance 400 – 600 W, l'hystérésis a augmenté de $27^\circ \pm 1^\circ$ à $87^\circ \pm 2^\circ$. La surface de PET rugosifiée devenait alors très collante pour

les gouttes d'eau. Comme sur le PMMA, cette évolution est attribuée à l'augmentation de la rugosité qui passe de $6,0 \pm 1,0$ nm (sur l'échantillon plan) à $11,2 \pm 0,8$ nm alors que la surface était dans un état de mouillage de Wenzel. D'ailleurs, l'ensemble des valeurs de RMS sont reportées sur la Figure 2.15 en fonction du CAH. Ensuite, nous avons constaté une baisse du CAH entre 600 et 1400 W de puissance plasma. Cette valeur a diminué en dessous de la valeur du PET plan à partir de 1200 W. Encore une fois, cette évolution est corrélée à celle de la RMS sur la Figure 2.15. Cela signifie que la surface était bien dans un état de mouillage de Wenzel, c'est-à-dire que l'eau mouille la surface et s'accroche sur toutes ses aspérités. Finalement, nous n'avons pas observé de transition vers l'état de Cassie-Baxter. Ainsi, le plasma seul n'est pas parvenu dans ces conditions à produire un film de PET superhydrophobe bien que nous ayons obtenu un WCA de $148^\circ \pm 2^\circ$ avec un CAH de $21^\circ \pm 2^\circ$.

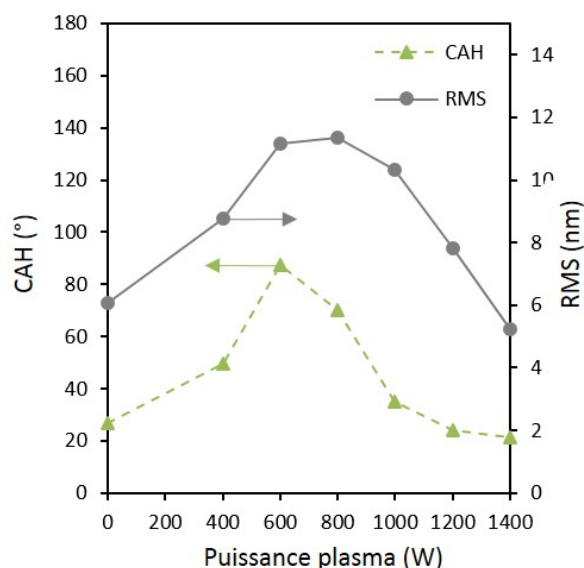


FIGURE 2.15 – CAH and RMS d'échantillons de PET nanoimprimés et traités sous plasma de CF_4 pendant 1 minute à différentes puissances.

Pour l'élaboration de structures hiérarchiques, la première étape consiste à imprimer des plots identiques à ceux du PMMA, à savoir des plots de 400 nm de hauteur et de diamètre avec une période de $1 \mu\text{m}$.

À cause de la faible température de transition vitreuse du PET (environ 70°C), nous avons dû prendre certaines précautions pour l'étape d'impression thermique [141]. En effet, une température élevée entraîne une réorganisation conséquente des chaînes de polymères. Cela peut avoir des conséquences significatives sur le ratio entre les phases amorphes et cristallines et causer une perte de la transparence du matériau et de ses propriétés mécaniques comme la flexibilité. Cependant, durant nos essais de nanoimpression de surface, nous avons été contraints d'utiliser une température d'impression élevée pour assurer un remplissage conforme aux cavités du moule. En revanche, si nous associons cette température élevée à un

temps d'impression long, nous obtenions un film polymère très cassant et par conséquent inutilisable. Nous avons donc réduit le temps d'impression à seulement 30 secondes. Avec une température élevée, ce temps d'impression était suffisant pour assurer la formation de plots conformes aux attentes et conserver les propriétés initiales du film de PET.

Ensuite, la deuxième étape du procédé consistait à rugosifier la surface avec l'EMAX en utilisant un flux de CF_4 à 150 sccm pendant 60 secondes à différentes puissances plasma. La rugosification plasma a permis de fluorer le film avec un taux constant de fluor évalué par XPS à 39 %, quelle que soit la puissance plasma. Les WCA et CAH des films de PET à structures hiérarchiques sont reportés en traits pleins sur la Figure 2.13 en fonction de la puissance plasma utilisée. L'échantillon uniquement imprimé est reporté sur cette même figure pour une puissance nulle. Sur cet échantillon, nous avons mesuré un WCA de $104^\circ \pm 2^\circ$ et un CAH de $75^\circ \pm 2^\circ$. La rugosification et la fluoration simultanées ont permis une augmentation très significative du WCA jusqu'à $149^\circ \pm 1^\circ$ dès 400 W de puissance. Puis, le WCA a augmenté progressivement avec la puissance plasma jusqu'à atteindre $158^\circ \pm 2^\circ$ car la rugosité était de plus en plus pointue. Concernant le CAH, nous avons mesuré une décroissance progressive corrélée à l'augmentation de la puissance plasma jusqu'à une valeur de seulement $3^\circ \pm 1^\circ$. Finalement, grâce à la double structuration, nous sommes parvenus à créer un état de mouillage de type Cassie-Baxter. Cet état permet de rendre les échantillons de PET superhydrophobes avec une puissance plasma d'au moins 1000 W là où la rugosification seule avait échoué.

Après avoir montré des méthodes d'élaboration de surfaces superhydrophobes sur divers matériaux polymères, nous détaillons dans la partie suivante une problématique importante pour la démocratisation de ce type de surface. Il s'agit de leur fabrication et de leur caractérisation sur de larges surfaces. Conscient de ce déficit technologique, nous abordons le sujet ci-après.

2.10 Fabrication et caractérisation de larges surfaces superhydrophobes

Nous l'avons vu dans le Chapitre 1, la fabrication de surfaces superhydrophobes sur de grandes dimensions est un défi technologique majeur dans le développement de ces surfaces. En particulier, c'est un verrou technologique à lever pour faire émerger leurs applications. Dans cette partie, nous présentons comment nous avons adapté notre procédé de fabrication de surfaces superhydrophobes en deux étapes (impression puis traitement plasma) à des dimensions supérieures (200 mm de diamètre).

2.10.1 Procédé de fabrication en continu

Le procédé de traitement plasma est déjà maîtrisé pour des films de 200 mm de diamètre grâce à l'utilisation de l'équipement de gravure EMAX. En revanche la presse thermique EITRE 6 ne nous permet pas d'atteindre ces dimensions. Afin d'imprimer des films de cette dimension,

nous utilisons une presse thermique EVG®520HE qui permet l'utilisation de plaques de silicium de 200 mm. Cet équipement est dédié au collage moléculaire et est la propriété du CEA LETI. Nous devons utiliser un support commun aux équipements d'impression et de rugosification afin de développer un procédé continu. Ainsi, l'utilisation de plaques de silicium comme support permet de passer directement de l'étape d'impression thermique à celle de la rugosification sans manipulation supplémentaire. La presse EVG®520HE nous permet d'atteindre des températures de chauffage supérieures (400°C) à celles de l'EITRE 6.

Le moule utilisé permet d'imprimer des plots de 400 nm de hauteur et de diamètre. La période du réseau est de 1 μm . Le polymère choisi est le FEP et nous pouvons avec l'EVG dépasser sa température de fusion. Les impressions sont ainsi réalisées à 260 °C pour une force de 30 kN (soit 2,4 bars environ sur une surface de 200 mm) avec une rampe de 5 kN/min. La durée de l'impression est de 5 minutes et la température de démoulage est de 80°C. Nous avons comparé trois antiadhésifs : 3M™ Novec™ 2702, un traitement gazeux par FDTS et l'Optool DSX.

Choix de l'antiadhésif

Afin de comparer les antiadhésifs, nous avons mené plusieurs impressions avec ces différents traitements. Puis, nous avons mesuré les énergies de démoulage et la qualité des impressions. Pour ces essais, l'empilement est représenté sur la Figure 2.16. Le vide est effectué dans la chambre d'impression avant que la pression ne soit appliquée à l'aide d'un piston hydraulique.

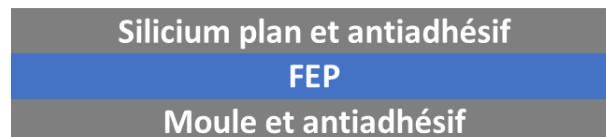


FIGURE 2.16 – Empilement choisi pour les tests de solutions de traitements antiadhésif.

L'antiadhésif 3M™ Novec™ 2702 est un traitement chimique de surface par voie liquide. Il s'agit d'un polymère fluoré en solution dans un solvant à base d'éther. Ce produit est utilisé en électronique pour protéger les circuits imprimés de l'humidité et de la corrosion. Il est hydrophile et oléophobique. Le FDTS (perfluorodecyltrichlorosilane) est une solution liquide de molécules fluorées appliquée en phase vapeur. Comme pour l'Optool DSX, une fois déposé, le produit forme une monocouche moléculaire.

Nous reportons dans le Tableau 2.2 les angles de contact de l'eau mesurés sur les moules après traitement. De ce point de vue, le traitement le plus efficace est l'Optool DSX.

Les énergies de démoulage sont mesurées entre le moule et le film de FEP imprimés. Pour cela nous utilisons une méthode dérivée de celle proposée par Maszara *et al.* [153]. Elle consiste à insérer une lame d'épaisseur connue entre le moule et le film polymère pour décoller les deux interfaces. L'insertion de la lame génère une déformation des plaques de silicium. La

2.10. Fabrication et caractérisation de larges surfaces superhydrophobes

	3M™ Novec™ 2702	FDTS	Optool DSX
WCA (°)	108 ± 5	110 ± 2	116 ± 5
Energie de démoulage (J/m ²)	3,4 ± 0,6	0,7 ± 0,5	1,2 ± 0,9

TABLE 2.2 – Angles de contact et énergies de démoulage mesurés avec les moules de silicium après application des traitements antiadhésifs.

longueur de la déformation est mesurée à l'aide d'une caméra infrarouge. Puis un calcul permet de déterminer l'énergie de démoulage correspondante. Nous reportons ces valeurs dans le Tableau 2.2. L'énergie de démoulage la plus faible est celle du FDTS.

Ensuite, il faut aussi et surtout s'intéresser à la qualité d'impression des plots. Pour cela, nous reportons sur la Figure 2.17 des images MEB représentatives de la surface.

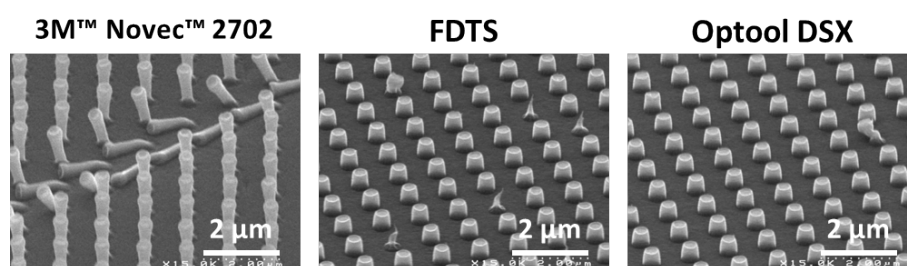


FIGURE 2.17 – Photos MEB à 45° des réseaux de plots imprimés en fonction du traitement antiadhésif appliqué.

Avec l'utilisation du traitement 3M™ Novec™ 2702, nous observons des plots déformés et très étirés après impression. Ils sont parfois couchés ou même arrachés. Le traitement FDTS semble permettre une bonne conformité des plots mais l'impression n'est observée que sur de rares zones de l'échantillon. Finalement, c'est l'Optool DSX qui donne les meilleurs résultats avec des plots conformes aux dimensions du moule et une impression sur l'ensemble du film. Nous choisissons donc de poursuivre le développement grandes surfaces avec ce traitement.

Adhésif double face pour un procédé continu

Afin de transférer directement le film imprimé dans le réacteur de gravure plasma, il nous faut utiliser la même plaque de silicium comme support. Pour simplifier cette opération, nous décidons d'ajouter un adhésif double face entre le film de FEP à imprimer et son support. Pour cela nous utilisons un adhésif double face 3M™ Thermally Conductive Adhesive Tape 8940. Finalement, l'empilement pour l'impression devient celui schématisé Figure 2.18. Le moule est désormais placé en position basse car nous avons constaté expérimentalement que cet emplacement génère moins de risque de casse.

Après un démoulage manuel, nous avons procédé à la rugosification de la surface imprimée. Pour cela, nous avons transféré directement le film de FEP et son support dans l'EMAX. Le

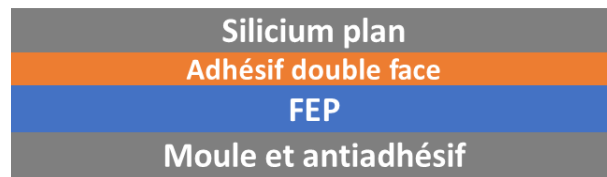


FIGURE 2.18 – Empilement choisi pour les impressions grandes surfaces (200 mm de diamètre).

traitement plasma dure 10 secondes avec une puissance de 1000 W. Les gaz utilisés sont l'Ar et le CF_4 avec des flux de 100 et 25 sccm, respectivement. L'ensemble du protocole est illustré sur la Figure 2.19. Nous avons obtenu un film transparent et flexible de 200 mm de diamètre. De plus, il est superhydrophobe car nous avons mesuré un WCA d'environ 160° et un CAH d'environ 1° sur ces surfaces.

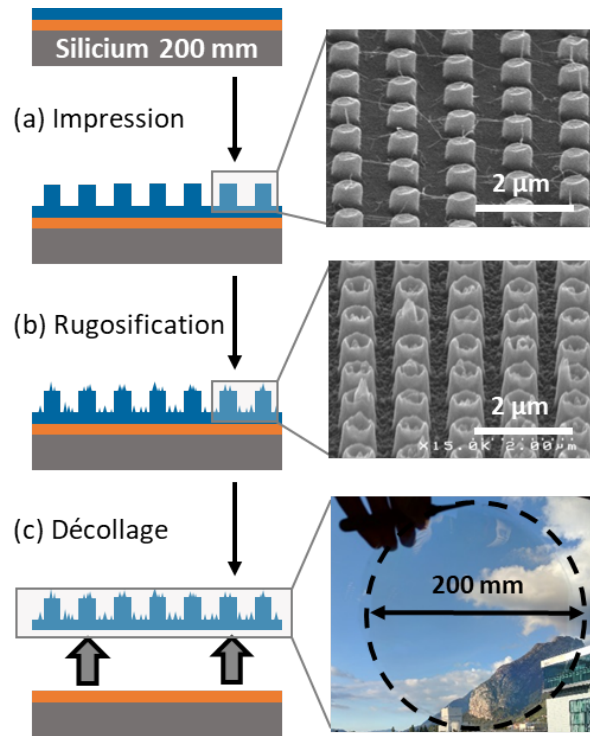


FIGURE 2.19 – Protocole de fabrication de grandes surfaces superhydrophobes de 200 mm de diamètre sur FEP par impression thermique et rugosification plasma.

Les photos MEB sont capables de nous renseigner sur la qualité de l'impression. Mais elles peuvent le faire uniquement sur des zones très restreintes. Or, pour développer une solution grande surface complète, il est important de disposer d'une solution de caractérisation à plus grande échelle et non destructive. Nous présentons ci-après une autre méthode.



FIGURE 2.20 – Photographies d’un film flexible, transparent et superhydrophobe obtenu grâce au protocole de la Figure 2.19.

2.10.2 Caractérisation non destructive à grande échelle

Cette méthode de caractérisation est destinée à être utilisée avant l’étape de rugosification afin d’évaluer la qualité de l’impression thermique. Elle est non destructive, relativement rapide et adaptée aux échantillons de grande surface. La solution choisie est basée sur l’ellipsométrie dont les principes consistent à analyser l’interaction entre la lumière et la matière. Avec la réponse optique de la surface, nous souhaitons obtenir un pourcentage de défauts du réseau imprimé.

La caractérisation par ellipsométrie et scattrométrie de réseaux de structures nanométriques est étudiée depuis longtemps au LTM. La méthode et les résultats présentés ici sont issus d’une collaboration avec Gérald N’Dong, post doctorant au laboratoire, pour démontrer le potentiel de cartographie de défauts par une mesure ellipsométrique.

Principe de la méthode

Nous avons étudié le changement de polarisation de la lumière. Dans notre ellipsomètre classique, ces changements sont représentés par Ψ et Δ , communément appelés angles ellipsométriques. Ils sont obtenus à partir des signaux éléments I_s , I_c et I_{cp} qui sont liés aux intensités reçues par le système de détection. Ainsi, $I_{cp} = \cos(2\Psi)$, $I_c = \sin(2\Psi)\cos(\Delta)$ et $I_s = \sin(2\Psi)\sin(\Delta)$.

Sur une surface constituée d’une structuration périodique, la diffraction de la lumière fait intervenir des paramètres propres à la structuration en plus de ceux du dispositif. Ces paramètres

Chapitre 2. Fabrication de surfaces superhydrophobes par structuration de surface

sont reliés par l'équation suivante :

$$n_2 \sin(\theta_s) = n_1 \sin(\theta_1) \pm s \frac{\lambda}{P} \quad (2.1)$$

où n_1 , n_2 , θ_1 , θ_s , λ et P sont, respectivement, l'indice de réfraction de l'air, l'indice de réfraction de l'objet, l'angle d'incidence, l'angle de diffraction, la longueur d'onde du faisceau incident et la période du réseau. Le paramètre s représente l'ordre de diffraction du réseau. Notons que chaque angle de diffraction est relié à une longueur d'onde précise. Parmi les modes de propagation de la lumière, ce sont les ondes de surfaces, dites ondes évanescentes, qui sont les plus sensibles à la morphologie des motifs du réseau. De plus, il faut aussi considérer l'angle de rotation de l'échantillon par rapport à sa normale, c'est-à-dire l'azimut. Finalement, avec ces paramètres supplémentaires et tout en considérant uniquement la détection des ondes de surface, l'Équation 2.1 peut s'écrire :

$$n_2^2 = (n_1 \sin(\theta_1) \cos(\Phi) \pm s \frac{\lambda}{P})^2 + (\sin(\theta_1) \cos(\Phi))^2 \quad (2.2)$$

avec Φ l'azimut de l'échantillon. Cette équation permet de déterminer la longueur d'onde spécifique du matériau à laquelle la réponse optique sera la plus pertinente.

Enfin, pour déterminer le taux de défauts, nous faisons appel à une méthode basée sur le calcul de la déviation standard induite sur un point par rapport à ses plus proches voisins contenus dans une matrice. Pour chaque paramètre ellipsométrique, nous définissons la matrice spatiale Msp dont le total de points est noté Nt . Nous déterminons ensuite une erreur de référence σ_{ref} à partir d'un film polymère identique mais non structuré :

$$\sigma_{ref} = \sum \sigma_{ref}(\lambda)_{Is} + \sum \sigma_{ref}(\lambda)_{Ic} \quad (2.3)$$

Puis, le calcul de la matrice d'estimation d'erreur spatiale (Me) à partir de chaque matrice spatiale Msp de Is et Ic s'écrit :

$$Me = \sum \left[\frac{1}{Tv} \sum_{i,j} [m_{sp}(i,j) - \overline{m_{sp}(i,j)}]^2 \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

avec $m_{sp}(i,j)$ la valeur de chaque élément de la matrice Msp , $\overline{m_{sp}(i,j)}$ sa moyenne avec ses plus proches voisins et Tv le nombre total de ces derniers.

Enfin, nous estimons le nombre de points contenus dans Me dont la valeur est supérieure à la référence σ_{ref} et noté Nd . Et finalement le taux de défauts Td est calculé avec l'équation suivante (en pourcentage) :

$$Td = 100 \frac{Nd}{Nt} \quad (2.5)$$

Expérimentation de la méthode

Le faisceau lumineux utilisé pour les expérimentations mesure 5,5 x 1 mm. Cela permet de recevoir suffisamment de signal tout en assurant un recouvrement de point en point de plus de 50 % sur l'axe x et moins de 20 % sur l'axe y . Ainsi, un déplacement de l'ordre de 1 mm sur les axes x et y nous permet de réaliser des cartographies avec une erreur de mesure satisfaisante (0,05 d'après un échantillon de FEP plan). La longueur d'onde choisie pour laquelle le réseau donne la meilleure réponse est déterminée à 500 nm avec un azimut de 0°.

Nous avons expérimenté la méthode avec un échantillon sur lequel nous repérons à l'oeil nu une marque dont la qualité d'impression semble différente. Nous avons réalisé une cartographie de 10 x 10 mm² sur cette zone dont les images spatiales sont reportées sur la Figure 2.21. Nous remarquons une ligne parabolique sur l'image d'erreur semblable à ce qui peut être observé sur l'échantillon. Ce résultat montre la sensibilité de la méthode pour détecter les variations de la qualité d'impression. Nous obtenons ainsi un taux de défaut d'environ 29 %.

Parallèlement aux mesures ellipsométriques, nous réalisons des photos MEB pour évaluer la pertinence de la méthode. Nous utilisons l'image spatiale du paramètre Ic pour choisir les emplacements où réaliser les photos MEB, voir sur la Figure 2.22.

Nous avons effectué des photos MEB sur les zones marquées d'une lettre sur l'image spatiale de Ic . Les plots de mauvaise qualité sont marqués en rouge. Ces plots sont facilement repérables car nous distinguons leur base. En effet, si le plot est bien droit, alors de dessus, sa base n'est pas visible. Sur les photos A et B, la majorité des plots sont droits et conformes à l'impression. Photo C, environ 15 % des plots sont couchés. Puis photo D, la totalité des plots sont couchés. Photo E, tous les plots sont couchés et une partie d'entre eux sont écrasés. Enfin, photo F, tous les plots sont écrasés. Finalement, les photos MEB confirment que la qualité du réseau de plots se dégrade de A vers F et valident ainsi la méthode ellipsométrique.

Nous avons poursuivi l'expérimentation de cette méthode sur un échantillon de dimensions supérieures de 30 x 30 mm² en conservant les mêmes paramètres expérimentaux. Cette fois, nous avons créé volontairement une zone de défauts circulaire sur le film polymère à l'aide d'un emporte-pièce d'environ 17 mm de diamètre. La zone de défauts est bien visible sur la photo de la Figure 2.23.

Nous retrouvons la zone de défauts circulaire sur les images d'erreur de Is et Ic sur la Figure

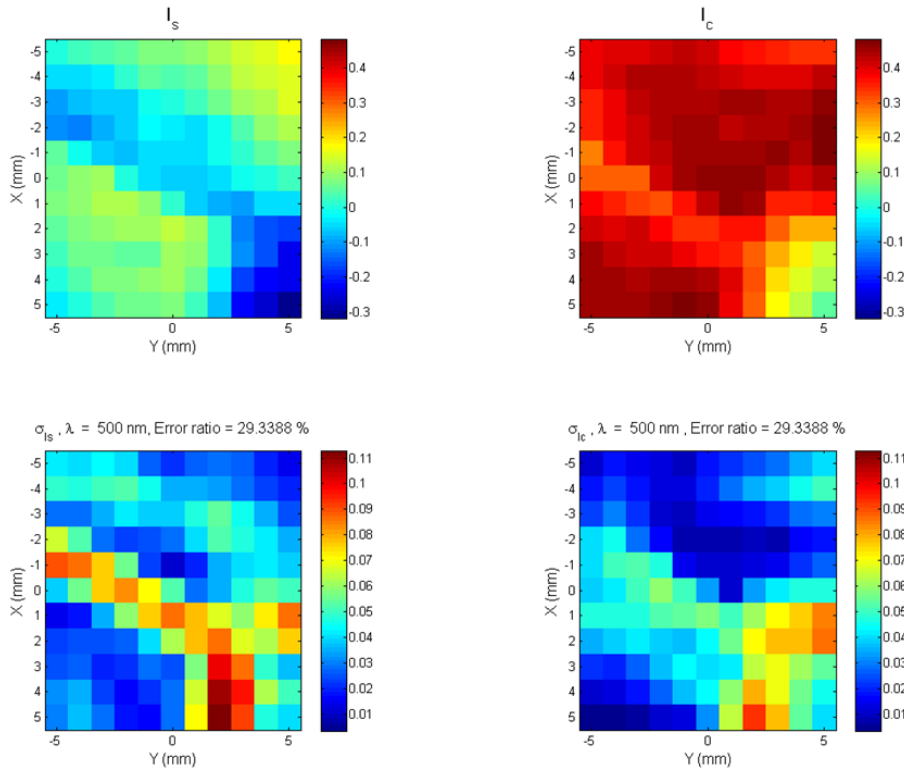


FIGURE 2.21 – Images spatiales des paramètres ellipsométriques (I_s et I_c) et leur matrice d'erreur respective (σ_{I_s} et σ_{I_c}) avec $\lambda = 500 \text{ nm}$ et $\Phi = 0^\circ$. L'échantillon caractérisé est un film de FEP imprimé avec un réseau de plots de 400 nm de hauteur et de diamètre avec une période de 1 μm .

2.24. Notons la présence de pixels non physiques, due probablement au manque de signal lors de la mesure à la position correspondante. Ces points sont problématiques pour l'estimation réelle du taux de défauts à partir des matrices d'erreur. En effet, ces signaux inclus dans I_s et I_c créent une surestimation du taux de défauts. Pour remédier à ce problème, une interpolation des mesures de I_s et I_c proche des longueurs d'onde de surface est nécessaire afin de corriger ces points non physiques. Après ce traitement du signal, le taux de défauts est bien plus fiable à 35 % au lieu des 43 % initialement estimé.

Finalement, cette méthode est efficace et corrélée à des mesures par MEB. Elle permet d'obtenir un taux de défaut fiable sur une surface bien plus grande que ce que permet le MEB et est non destructive. Ainsi, nous obtenons un taux de défaut sur une surface de 30 x 30 mm² en une seule mesure. La difficulté principale réside dans la planéité de l'échantillon. En effet, le film polymère est flexible et peut ne pas être suffisamment plan pour ce type de mesure et créer une défocalisation du signal. Le positionnement du film est alors très important.

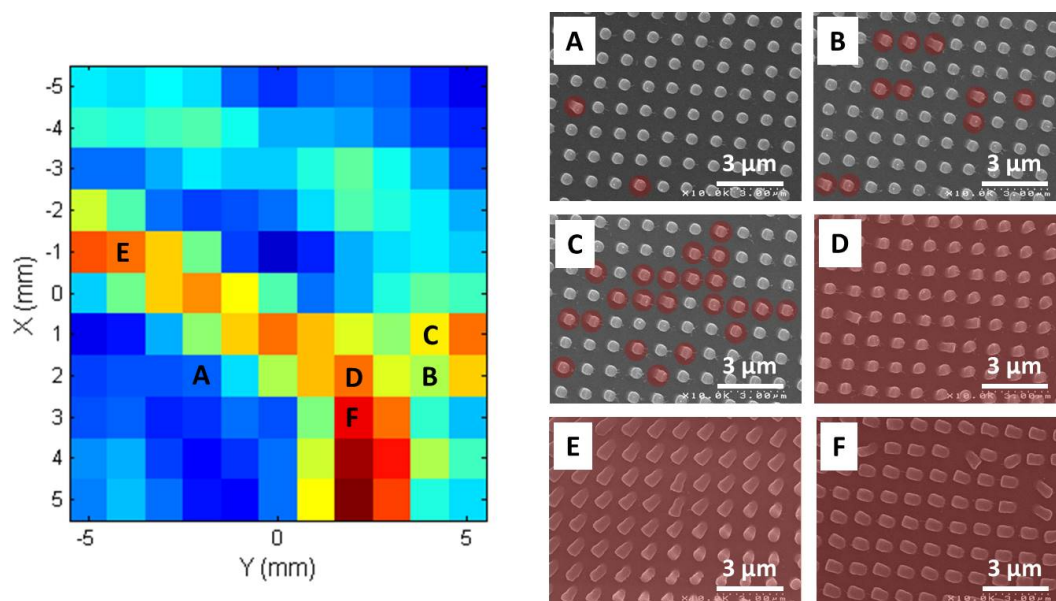


FIGURE 2.22 – Matrice d'erreur σ_{Is} extraite de la Figure 2.21. Photos MEB associées et repérées par une lettre. En rouge, les plots sont couchés ou écrasés.

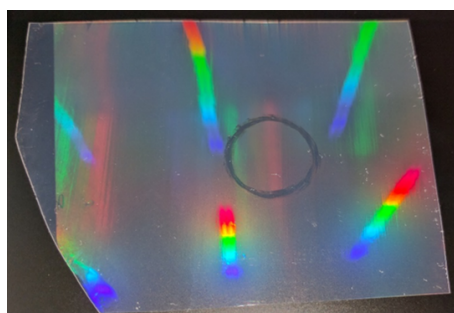


FIGURE 2.23 – Film de FEP imprimé avec un réseau de plots de 400 nm de hauteur et de diamètre avec une période de $1 \mu\text{m}$ et comportant une zone de défauts circulaire créée intentionnellement. Le cercle mesure 17 mm de diamètre.

2.11 Conclusions

L'objectif de ce chapitre était de présenter l'optimisation des étapes de fabrication des surfaces superhydrophobes flexibles. En particulier, nous avons détaillé les procédés de rugosification par plasma et les analyses d'angle de contact et d'hystérésis associés.

Les procédés de fabrication ont été développés sur différents types de matériaux polymères : hydrophobe (FEP) et hydrophiles (PMMA et PET). Afin de les rendre superhydrophobes, nous avons entrepris de structurer leurs surfaces de manière hiérarchique, c'est-à-dire avec des niveaux d'échelles différents. La première structuration submicronique a été obtenue par NIL thermique, puis une rugosité nanométrique a été induite par traitement plasma. Nous avons montré que la combinaison de ces deux techniques nous permet de réaliser des

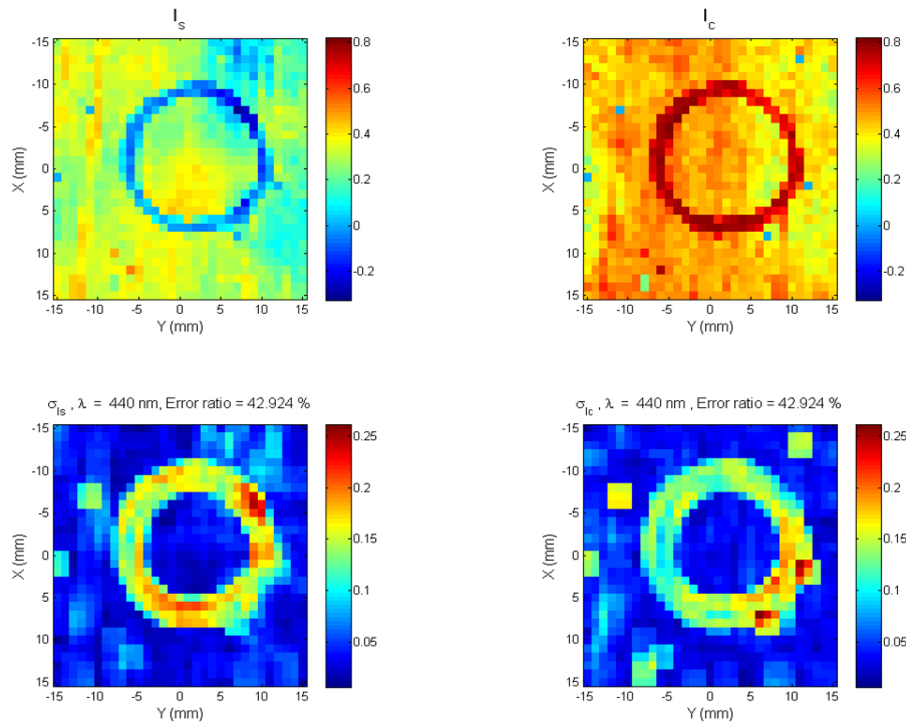


FIGURE 2.24 – Images spatiales des paramètres ellipsométriques (I_s et I_c) et leur matrice d'erreur respective (σ_{I_s} et σ_{I_c}) avec les paramètres de la Figure 2.21. L'échantillon caractérisé est celui de la Figure 2.23.

surfaces superhydrophobes sur les trois matériaux. Dans le cas des films de PMMA et de PET, le traitement plasma était couplé à une fluoration simultanée des surfaces. Nous pensons que cette stratégie peut être adaptée sur de nombreux autres matériaux polymères.

Nous avons montré que la hiérarchisation des surfaces polymères génère une interface composite de type Cassie-Baxter avec des angles de contact élevés ($> 150^\circ$) et des hystérésis très faibles ($< 10^\circ$). Sur le matériau FEP, nous avons observé que ces paramètres étaient stables malgré les variations du taux de fluor, sa répartition dans les différents groupes fonctionnels et malgré aussi l'oxydation de la surface que nous avons mis en évidence. Sur PMMA, l'apparition d'inhomogénéités pendant le traitement plasma a entraîné une augmentation importante de l'hystérésis sur les films plans alors que ces mêmes défauts ont conduit à sa diminution sur une surface hiérarchique. Ainsi, nous avons montré qu'une structuration multi-échelle est source d'efficacité et de stabilité pour l'état superhydrophobe.

Puis, conscients des défis d'échelle auxquels seraient confrontées ces surfaces dans le cas d'une industrialisation, nous avons développé un procédé de fabrication grande surface sur des films de 200 mm de diamètre. Les deux étapes du procédé de fabrication ont été pensées pour être réalisées en continu grâce à l'utilisation d'un support unique pour les films de polymère. De plus, il nous paraissait primordial de développer en parallèle une méthode de caractérisation adaptée à ces nouvelles dimensions. Pour cela, nous avons mis au point

une méthode prometteuse par ellipsométrie permettant de cartographier la surface et de déterminer un taux de défauts sur plusieurs centimètres carrés, bien au delà des possibilités de la microscopie en termes de dimensions caractérisées.

Finalement, notre procédé de fabrication est très efficace, simple et rapide. Il permet d'obtenir des films de polymères flexibles, transparents et superhydrophobes en seulement deux étapes grâce à une structuration hiérarchique. Le procédé grande surface a été testé sur FEP mais pourrait être adapté sans difficulté à d'autres films polymères flexibles. En revanche, nos protocoles nécessitent l'utilisation de technologies de pointe coûteuses liées aux moyens de la microélectronique. Aussi, la durée de vie de ces matériaux est une question importante qui devra être étudiée.

3 Propriétés antigivre des surfaces hydrophobes et superhydrophobes

3.1 Introduction

L'accumulation de la glace sur les surfaces solides a des conséquences sur de nombreux équipements comme les réseaux électriques, les moyens de transports, en particulier les avions [16, 48, 50]... Pour ces derniers, les conséquences peuvent être dramatiques [154, 155]. La Figure 3.1 illustre à quel point les dispositifs de notre vie quotidienne peuvent être impactés par la formation de glace. La majorité des solutions rapportées comme étant efficaces regroupe l'utilisation de techniques actives nécessitant un apport extérieur d'énergie [16]. Les méthodes passives représentent donc des solutions plus respectueuses de l'environnement. L'une d'elles consiste en l'utilisation de surfaces superhydrophobes possédant des propriétés antigivre [47, 62, 65, 68, 156, 157]. Grâce à leur capacité à repousser l'eau, les surfaces superhydrophobes ont l'avantage de pouvoir retarder la formation et l'accumulation de glace [23, 158].

Nous l'avons détaillé dans les Chapitres 1 et 2, les surfaces superhydrophobes sont capables de faire perler les gouttes d'eau grâce à leur structuration hiérarchique de surface. Les propriétés antigivre de ces surfaces sont difficiles à comprendre du fait de la grande diversité des paramètres qui influencent cette propriété. Parmi eux, nous pouvons citer la composition chimique de la surface, la topographie, ainsi que des paramètres environnementaux comme la température, l'hygrométrie, etc. Ces dernières années, de nombreuses études ont tenté de comprendre leur influence [17, 159–162].

Précisons que dans ce travail, nous avons étudié la formation de glace ou de givre à la surface de matériaux solides sans distinguer les différents types de givre. L'eau solide que nous avons observée était issue de gouttes d'eau liquide déionisée déposées en surface ou de la condensation d'eau de l'air.

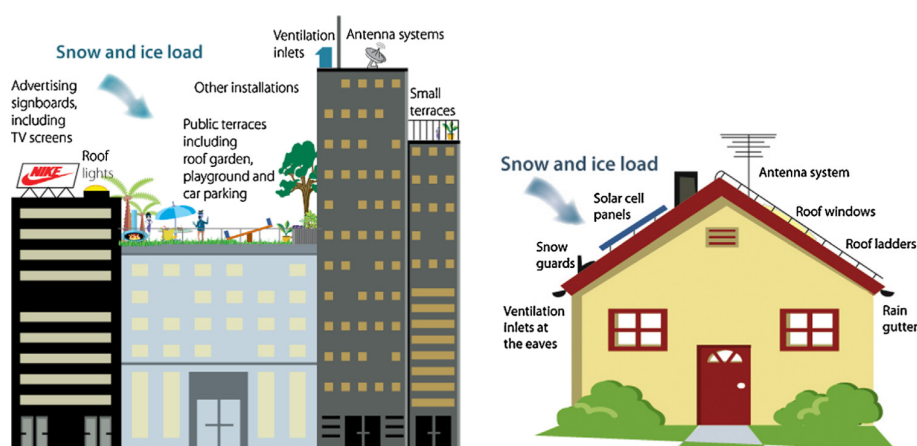


FIGURE 3.1 – Illustration de divers dispositifs de la vie quotidienne concernés par la formation de givre sur les toits des habitations. Figure tirée de [163].

3.2 Méthodes de dégivrage

De nombreuses techniques de dégivrage sont rapportées dans la littérature. Laforte *et al.* [16] ont identifié et classé ces méthodes dans le cas des lignes électriques en quatre catégories :

- Les méthodes thermiques basées sur la fonte de la glace
- Les méthodes mécaniques basées sur la rupture de la glace
- Les méthodes passives basées sur les forces naturelles
- Diverses méthodes non classables dans les trois catégories précédentes

Cette classification nous paraît adaptée à d'autres applications. Plus généralement, ces méthodes peuvent être séparées en deux catégories : les méthodes actives d'une part et les méthodes passives d'autre part. Nous proposons ci-après un descriptif non exhaustif.

3.2.1 Méthodes actives

Méthodes thermiques

Parmi les méthodes actives, Laforte *et al.* [16] ont rapporté huit différentes techniques de dégivrage thermique. Certaines sont applicables aux matériaux conducteurs et consistent en l'échauffement de ces derniers par effet Joule. Ces techniques nécessitent l'utilisation d'une quantité importante d'énergie, et malgré leur efficacité élevée elles ne peuvent être utilisées ni en permanence, ni sur de grandes surfaces.

Deux techniques thermiques sont utilisées en aéronautique pour dégivrer les avions en vol ou au sol. La première consiste en l'utilisation de flux de gaz à haute température pour retirer la glace des bords d'attaque des ailes. La seconde consiste en l'utilisation d'un mélange non corrosif de glycol et d'eau chaude. L'application de ce liquide permet de diminuer le point

de nucléation de l'eau et d'éviter la formation et l'accumulation de givre. Ces techniques, bien que très efficaces, paraissent difficiles à mettre en œuvre pour d'autres applications que l'aéronautique. En effet, la première nécessite une source d'énergie capable de produire des flux de gaz à haute température ainsi que des matériaux suffisamment résistants et l'efficacité de la seconde méthode est limitée dans le temps.

Pour les éoliennes, des techniques de chauffage électrique sont utilisées. L'objectif est de former un mince film d'eau liquide entre les pales et la glace pour qu'elle se retire simplement grâce à leur rotation [164]. L'énergie utilisée est relativement négligeable par rapport au gain de productivité [165]. Mais, le marché des éoliennes étant encore limité, beaucoup des dispositifs de ce type sont toujours des prototypes. De plus, dans des conditions de froid extrêmes, le système peut s'avérer insuffisant.

Concernant les panneaux solaires, Jelle [163] a évoqué plusieurs solutions, notamment l'utilisation de câbles électriques chauffants. Mais cette solution, acceptable sous certaines conditions, paraît peu viable au vu de sa consommation importante d'énergie.

Méthodes mécaniques

Dans le cas des lignes à haute tension, il existe une technique utilisant un dispositif placé directement sur le câble électrique capable de briser et de retirer la glace en roulant sur celui-ci [16].

Sur les avions, il existe des boudins de dégivrage constitués de corps gonflables, périodiquement activés par des pompes pneumatiques, capables de briser le givre sur les bords d'attaque [38, 46, 51]. Des dispositifs similaires sont utilisés sur les éoliennes. Une fois brisée, la glace est retirée par la force centrifuge [165].

3.2.2 Méthodes passives

Les méthodes passives se définissent comme ne nécessitant pas d'apport d'énergies externes autres que celles des forces naturelles comme le vent, la gravité, les radiations et les variations de température [16].

Dans le cas des éoliennes, l'utilisation d'une peinture noire permet un échauffement de la surface. Cette méthode a été testée au Canada par Maissan [166] et a montré une bonne efficacité dans le cas où la couche de glace est relativement fine. Mais, elle ne fonctionne que si les périodes de givre alternent avec d'autres où la température est supérieure à 0°C ou si l'ensoleillement est suffisamment important [165]. Dans de nombreux cas, cette méthode seule n'est pas suffisante.

Une autre technique consiste à réduire ou empêcher l'adhésion de la glace sur les surfaces grâce à un fin film de lubrifiant. Cette technique est possible par l'imprégnation en excès

d'un solide texturé ou poreux. Ensuite, la présence de forces externes comme la gravité ou le vent, permet de retirer la glace formée par dessus le film, dont l'adhésion à la surface est réduite [167]. L'efficacité de cette méthode est limitée dans le temps car la couche de lubrifiant finit par disparaître.

Citons aussi l'utilisation de produit chimique pour diminuer le point de congélation de l'eau. Il s'agit de la méthode précédemment décrite comme active pour l'aéronautique et utilisant un mélange de glycol et d'eau chaude mais, cette fois utilisée en prévention. Pour cela, le mélange est rendu plus visqueux. Mais ce produit nécessite d'être appliqué à chaque fois que les conditions l'exigent [16] et demande donc une anticipation des conditions météorologiques.

3.2.3 Le cas des surfaces superhydrophobes

Il est suggéré par la littérature que les surfaces superhydrophobes sont prometteuses en tant que surfaces antigivre passives, ou encore pour réduire considérablement l'énergie utilisée par les méthodes actives. En effet, la surface de contact entre le solide et l'eau et les échanges thermiques sont minimisés lorsque la surface est superhydrophobe.

Formation et propagation du givre sur les surfaces superhydrophobes

La formation du givre sur les surfaces est un phénomène complexe d'autant plus difficile à comprendre lorsqu'il a lieu sur des surfaces superhydrophobes [17]. Il a été montré que sur ce type de surface, la formation de givre apparaît en premier lieu sur les bords des surfaces [67,68]. En effet, c'est là où se concentrent des défauts aidant à vaincre les barrières énergétiques de la nucléation. Ensuite, le givre se propage dans toutes les directions et en particulier vers le centre de l'échantillon. Nous avons observé ces caractéristiques sur nos échantillons comme l'illustre la Figure 3.2. Nous avons déposé sur une surface superhydrophobe cinq gouttes d'eau en différents points de la surface. Ainsi, nous avons observé la propagation du givre depuis les bords de l'échantillon jusqu'en son centre. Lorsque le front de givre touche une goutte d'eau liquide, alors elle gèle instantanément.

Notons qu'il est parfois possible d'observer la formation spontanée de givre à d'autres endroits que sur les bords de l'échantillon, ce phénomène est visible sur la Figure 3.2 dès 7 minutes à -15°C . Des défauts ou poussières sont susceptibles de fournir l'énergie nécessaire à la nucléation de l'eau. Mais, nous observons expérimentalement que dans la grande majorité des cas, la goutte située au centre de l'échantillon gèle au contact du front de givre provenant des bords.

La vitesse de propagation a été estimée comme inférieure sur les surfaces superhydrophobes par rapport à une surface classique. Cette diminution conséquente a été attribuée à la faible surface en contact entre le solide superhydrophobe et l'eau [67].

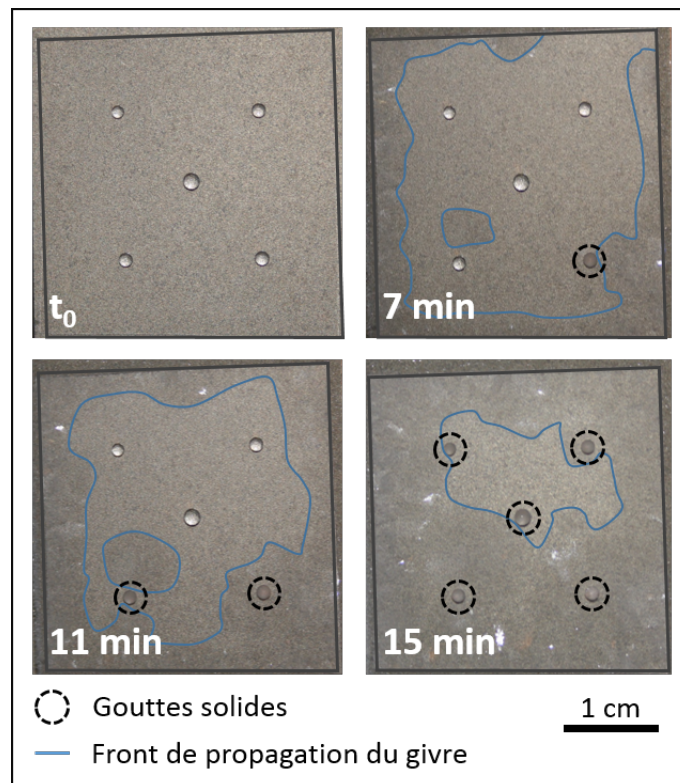


FIGURE 3.2 – Propagation du givre sur un film hydrophobe de FEP placé à -15°C dès t_0 .

Les forces d'adhésion de la glace sur les surfaces superhydrophobes

Les forces d'adhésion entre le givre et la surface solide représentent une question importante dans l'élaboration de surfaces antigivre. En effet, si le givre se forme, alors il peut être intéressant de pouvoir le retirer de manière passive simplement avec le vent ou la force centrifuge.

Kulinich *et al.* [168] ont montré une corrélation entre les faibles CAH et des forces d'adhésion réduites. Cela peut s'expliquer par une surface de contact réduite entre le solide et la glace. Dans leur étude, des forces d'adhésion six fois inférieures pour les surfaces superhydrophobes ont été mesurées. Autre exemple, Ménini *et al.* [169] ont élaboré un revêtement de PTFE sur aluminium montrant des propriétés antigivre avec des forces d'adhésion quatre fois inférieures à l'aluminium non traité.

Enfin, Mobarakeh *et al.* [170] ont étudié les forces d'adhésion de la glace sur une surface recouverte d'hexamethyldisiloxane après plusieurs cycles de givrage et dégivrage. Ils ont ainsi observé une augmentation des forces d'adhésion après plusieurs cycles à cause d'une diminution simultanée des angles de contact. Ces résultats sont reportés sur la Figure 3.3 proposée par Zhang *et al.* [17] d'après les résultats de Mobarakeh *et al.* [170]. Cela montre la corrélation de ces deux paramètres, mais aussi la probable fragilité de ces surfaces avec le temps ou par rapport aux différentes méthodes de dégivrage.

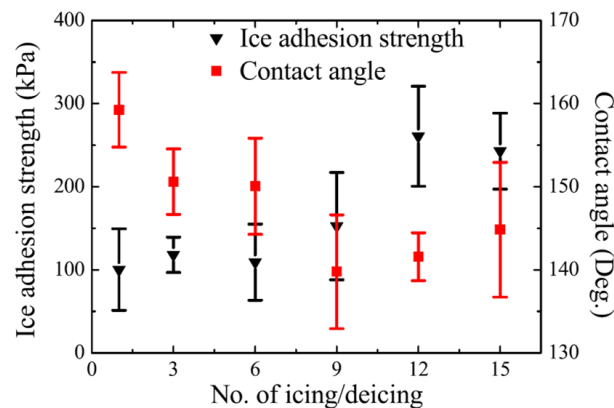


FIGURE 3.3 – Variations des forces d’adhésion et des angles de contact en fonction du nombre de cycle de givrage/dégivrage sur une surface superhydrophobe d’hexamethyldisiloxane. Figure tirée de [17] d’après les résultats de [170].

Le retard de gel sur les surfaces superhydrophobes

Le retard de gel sur les surfaces antigivre est une question centrale pour beaucoup d’applications. Il est connu que ce retard est augmenté sur les surfaces superhydrophobes car le transfert thermique entre l’eau et la surface froide est diminué par l’air piégé dans les aspérités et cavités de surface [17]. En effet, Liu *et al.* [171] ont mesuré des retards de gel de plus de 7 minutes à $-10,4^{\circ}\text{C}$ sur des surfaces superhydrophobes de silicium traité par plasma fluoré. Tourkine *et al.* [62] ont observé une augmentation du retard de gel de plus de 120 secondes à -8°C sur des surfaces superhydrophobes rugueuses de cuivre recouvertes d’un revêtement hydrophobe, voir Figure 3.4. Puis, Singh *et al.* [172] ont également observé une augmentation du retard de gel d’environ 1 minute à -10°C sur des films minces d’argent superhydrophobes par rapport à des surfaces chimiquement identiques mais non rugueuses.

Finalement, les retards de gel rapportés par la littérature sont limités à quelques minutes seulement pour une température d’environ -10°C . Nous présentons dans la partie suivante nos résultats expérimentaux en commençant par commenter la mouillabilité des films à -15°C .

3.3 Mouillabilité des films de FEP à froid

Avant de s’intéresser aux retards de gel sur les films de FEP, il convient d’évaluer les paramètres de mouillabilité dans des conditions de température similaires, c’est-à-dire à -15°C . Pour cela, nous effectuons des mesures de WCA et de CAH sur des films plans puis sur des films rugosifiés issus des travaux du Chapitre 2 en évaluant l’impact des deux types rugosités : arrondie et pointue. Enfin, ces mesures sont aussi menées sur des échantillons de FEP nanoimprimés, mais non rugosifiés. Les retards de gel de ces surfaces seront détaillés plus tard.

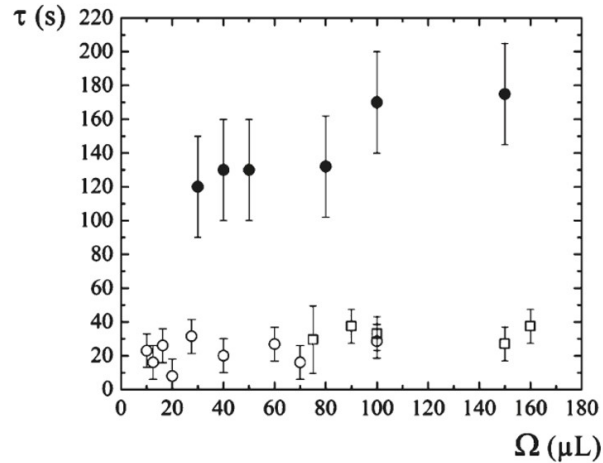


FIGURE 3.4 – Retards de gel mesurés à -8°C par Tourkine *et al.* [62] sur des surfaces de cuivre vierges (ronds blanc), traitées avec des thiols fluorés (carrés blanc) et superhydrophobes rugueuses (ronds noir).

3.3.1 Mouillabilité des films de FEP plans et rugosifiés

Nous reprenons dans cette partie l'étude des échantillons qui avaient été rugosifiés à l'aide de l'équipement PlasmaLab d'Oxford. Nous avons mesuré les paramètres de mouillabilité à 21°C . Nous avons aussi effectué ces caractérisations en refroidissant les échantillons à -15°C . Les WCA sont reportés sur la Figure 3.5 en fonction de la rugosité (RMS).

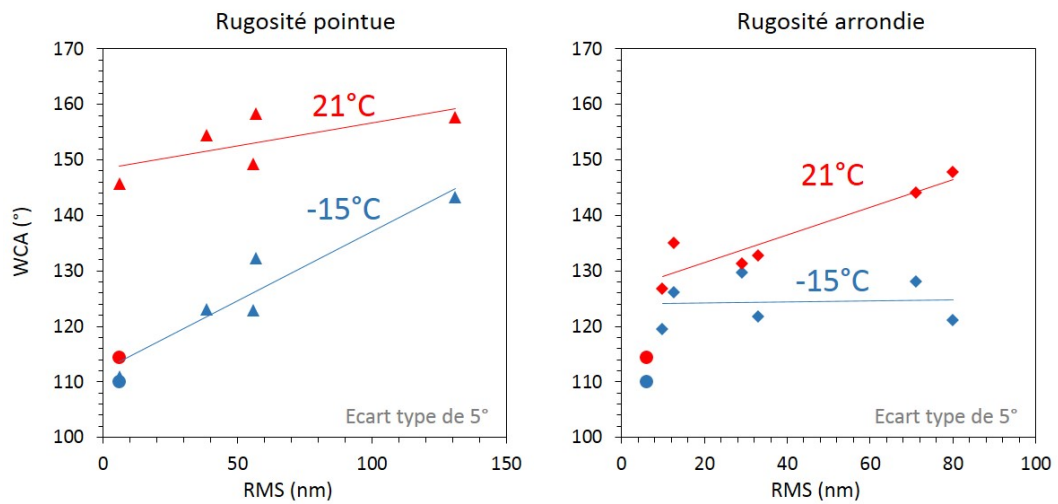


FIGURE 3.5 – Angles de contact sur des films plans de FEP rugosifiés avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford. Les points ronds correspondent aux films plans.

Pour la rugosité pointue, nous avons noté à 21°C que plus la rugosité était importante, plus l'angle de contact augmentait. Cette observation est toujours vérifiée à -15°C mais pour des WCA systématiquement inférieurs. Par exemple, nous avons mesuré une valeur de RMS de 131

nm pour un temps de traitement plasma de 5 minutes associé à un WCA de 143° à -15°C alors que nous avons mesuré 158° à 21°C . Il est aussi intéressant de noter que plus la valeur de la RMS est élevée, plus la diminution du WCA à froid est limitée. Par exemple, pour une rugosité de 40 nm, le WCA a diminué de 31° alors qu'il n'a diminué que de 15° pour une rugosité de 131 nm. Nous avons constaté aussi une diminution des WCA pour la rugosité arrondie. Dans ce cas, la perte est plus faible car la valeur du WCA est plus faible à 21°C . De plus, nous avons observé qu'ils ont chuté vers une valeur seuil d'environ 125° à -15°C . Ainsi, plus la RMS de la rugosité arrondie est élevée, plus la perte en WCA à froid est grande.

Dans tous les cas, les pertes de WCA mesurées à froid sont attribuées à la condensation de l'eau sur les surfaces froides [17, 68, 173]. En effet, la condensation est responsable d'un mouillage en profondeur de la structuration de surface, détruisant partiellement ou totalement la possibilité de créer une interface composite et un état de mouillage de Cassie-Baxter. Ainsi, l'état de Wenzel est favorisé et les WCA diminuent alors que les CAH augmentent [174]. Au vu de ces résultats, nous avançons que la rugosité pointue préserve davantage la surface des effets néfastes de la condensation que la rugosité arrondie. Nous en discuterons les raisons après avoir commenté les valeurs des CAH.

Les CAH des films rugosifiés sont représentés à 21°C et -15°C sur la Figure 3.6. Les deux types de rugosité ne montrent pas les mêmes comportements avec l'augmentation de la RMS.

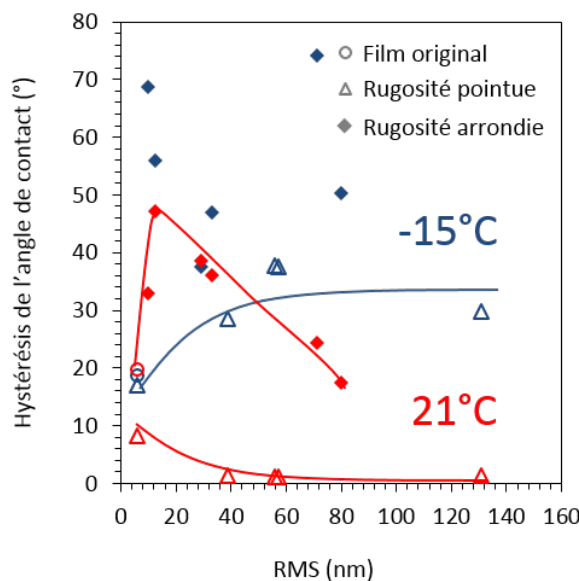


FIGURE 3.6 – CAH à 21°C et -15°C sur des films de FEP rugosifiés avec l'équipement PlasmaLab d'Oxford en fonction de la RMS.

Concernant la rugosité arrondie, nous avons mesuré une augmentation significative des CAH à -15°C avec des valeurs à plus de 50° et même 70° . La surface est alors extrêmement adhésive pour les gouttes d'eau et elles sont solidement ancrées sur la surface dans un état de Wenzel promu par la condensation d'eau.

Concernant la rugosité pointue, l'évolution des CAH est très différente. À -15°C , nous avons mesuré une augmentation des CAH quelle que soit la RMS et sans tendance claire. Néanmoins, pour des valeurs de rugosité similaires, les CAH de la rugosité pointue demeurent largement inférieurs à ceux de la rugosité arrondie et plafonnent à environ 30° . Cela montre une efficacité supérieure de la rugosité pointue à lutter contre les dégradations de l'hystérésis dues à la condensation d'eau.

Nous avons relevé les effets néfastes de la condensation d'eau sur ces surfaces. Une fois que l'humidité a pénétré en profondeur la structuration de la surface, l'état de Wenzel s'impose quelle que soit la rugosité de la surface. Cet état est promu par une large surface de contact entre l'eau et le solide car il n'y a plus de bulles d'air piégées. Néanmoins, une rugosité pointue résiste bien mieux à ces effets néfastes. Nous supposons que la rugosité pointue est davantage favorable à un stockage plus important d'air puis d'eau s'il y a condensation. Grâce à cela, cette rugosité peut stocker de l'eau au fond de ses aspérités tout en conservant de l'air. Nous illustrons ce phénomène sur la Figure 3.7. De manière équivalente, pour un même volume d'eau condensée, la rugosité pointue sera davantage capable de stocker de l'eau et de l'air.

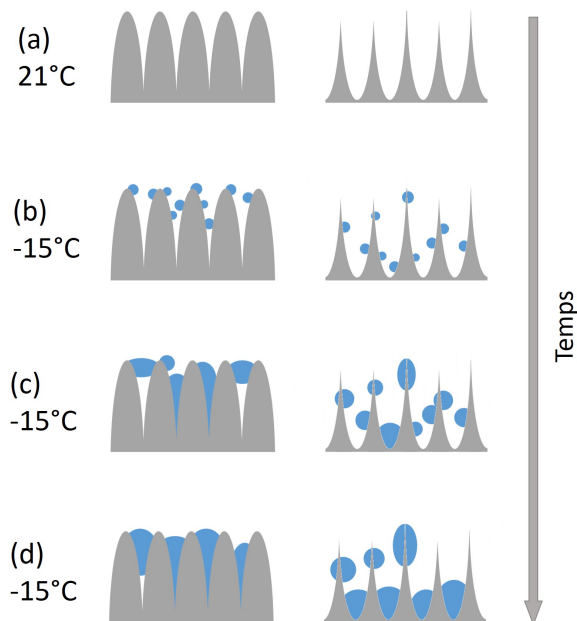


FIGURE 3.7 – Représentation schématique de la formation de la condensation d'eau sur une surface à rugosité arrondie (gauche) et pointue (droite). Les cavités de la rugosité pointue se remplissent moins rapidement du fait de leur volume plus grand.

Nous en concluons que la rugosité pointue permet une lutte plus efficace contre les effets néfastes de la condensation par rapport à la rugosité arrondie sur la mouillabilité à froid. En particulier, ce type de rugosité permet de conserver une interface composite solide-air-liquide plus longtemps même si les cavités commencent à se remplir d'eau de condensation. En plus des excellentes performances de la rugosité pointue à 21°C , les résultats à -15°C confirment

que c'est vers ce type de rugosité qu'il faut s'orienter pour les applications antigivre.

3.3.2 Mouillabilité des films de FEP nanoimprimés

Dans cette partie, nous avons mesuré les WCA et les CAH à -15°C de films de FEP imprimés avec différentes géométries et dimensions de plot afin d'évaluer leurs influences respectives, voir Figure 3.8. Ainsi, nous avons imprimé en (a) des plots classiques, (b) des doubles plots et (c) des plots coniques avec un sommet arrondi. Puis pour chaque géométrie, les dimensions disponibles sont rassemblées dans le Tableau 3.1. Le facteur d'aspect, ratio de la hauteur sur le diamètre, est aussi précisé.

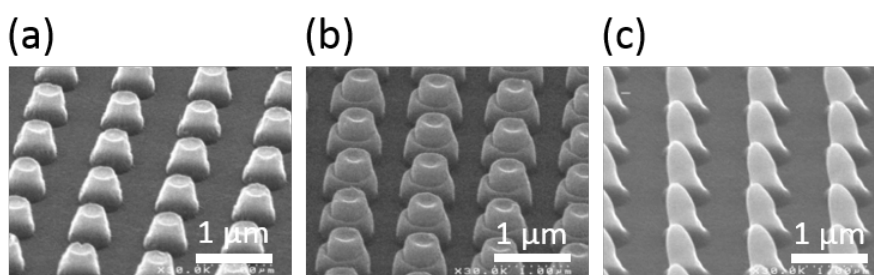


FIGURE 3.8 – Photos MEB à 45° des différentes géométries de plots nanoimprimés sur FEP.

Géométrie	Diamètre (nm)	Hauteur (nm)	Facteur d'aspect
(a)	550	400	0,73
(a)	600	550	0,92
(a)	550	600	1,09
(b)	750	500	0,67
(b)	730	550	0,75
(c)	650	750	1,15
(c)	370	600	1,62
(c)	400	900	2,25

TABLE 3.1 – Géométries, dimensions et facteurs d'aspect des surfaces de plots nanoimprimés sur FEP. Les photos MEB des géométries correspondantes sont rapportées sur la Figure 3.8.

Les moules en silicium que nous avons utilisés pour imprimer les plots de la Figure 3.7 sont issus de la même étape de lithographie. Par conséquent, la période des réseaux est de $1\ \mu\text{m}$.

L'influence de la nanoimpression sur la mouillabilité à 21°C et -15°C a été évaluée par mesures des WCA et des CAH, voir Figure 3.9 et 3.10, respectivement. Les valeurs mesurées pour le FEP plan sont reportées à l'ordonnée de ces graphiques.

L'étape d'impression a permis une augmentation significative du WCA à une valeur moyenne de $150^{\circ} \pm 2^{\circ}$. Nous l'avons expliqué dans le Chapitre 2 par la formation d'un état de Cassie-Baxter. Pour ces valeurs, les écarts-types ne dépassent pas 5° . Nous n'avons pas relevé de différence significative entre les plots, quels que soient les géométries et facteurs d'aspects.

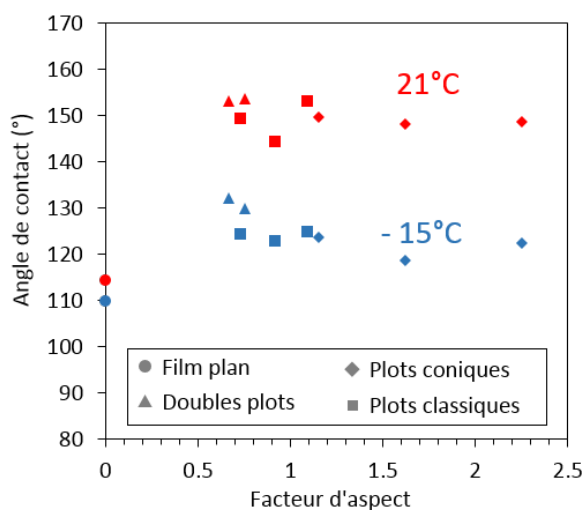


FIGURE 3.9 – Comparaison des WCA à 21°C et –15°C sur des films de FEP imprimés.

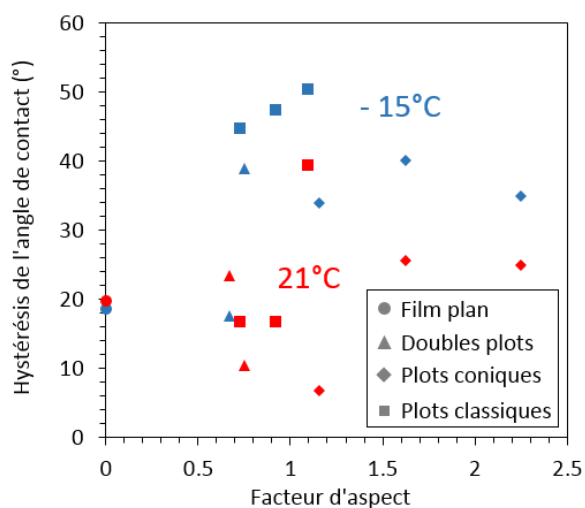


FIGURE 3.10 – Comparaison des CAH à 21°C et –15°C sur des films de FEP imprimés.

Nous notons qu'une hauteur de plot de 400 nm seulement est suffisante pour obtenir un WCA de 150°. De plus, nous avons obtenu cette valeur pour un facteur d'aspect plutôt faible de 0,72 et donc des plots faciles à imprimer car peu sensibles aux contraintes imposées par l'étape de démoulage [74].

Ensuite, nous comparons ces résultats à 21°C avec ceux obtenus lorsque les échantillons étaient refroidis à –15°C, voir Figure 3.9 en fonction du facteur d'aspect. La diminution des WCA est importante et la valeur moyenne est de $125^\circ \pm 3^\circ$, soit une perte d'environ 25°. Sur la Figure 3.11 sont représentées ces pertes en fonction des facteurs d'aspect. Il semblerait alors que la perte de WCA est influencée par le facteur d'aspect. Ainsi, plus ce dernier est faible, plus la perte est limitée. Nous supposons que des diamètres supérieurs aux hauteurs pourraient,

dans une certaine mesure, limiter la pénétration des gouttes d'eau de condensation. Aucune des géométries de plots proposées ne parvient à lutter très efficacement contre les effets néfastes de la condensation qui est un processus multi-échelle nécessitant une structuration hiérarchique afin d'être contenu [175].

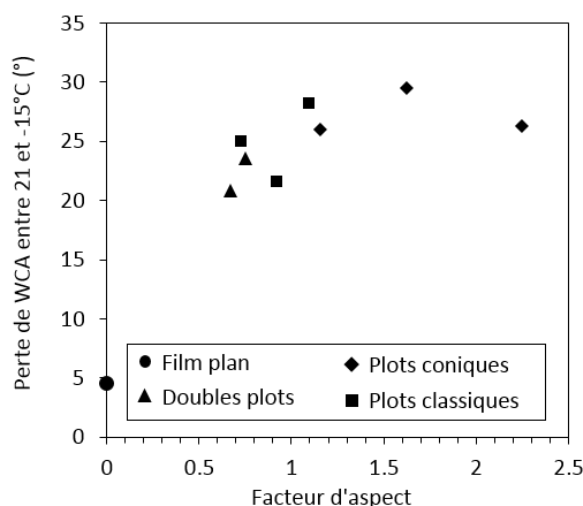


FIGURE 3.11 – Perte de l'angle de contact à froid en fonction du facteur d'aspect des plots nanoimprimés.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux valeurs de CAH à -15°C , voir Figure 3.10. À une exception près, les valeurs de CAH ont considérablement augmenté. Nous attribuons ce comportement à la condensation d'eau qui pénètre en profondeur les structures de surface. De fait, lorsque que l'on dépose une goutte macroscopique pour mesurer le CAH, cette dernière coalesce avec l'eau de condensation et se retrouve ancrée solidement à la surface.

3.3.3 Comparaison avec la littérature

Comme l'ont observé Varanasi *et al.* [176], les gouttes de condensation sont capables de mouiller la surface profondément dans la structuration. Or plus la température diminue, plus l'eau de condensation s'accumule. Nous avons ainsi justifié la dépendance du WCA avec la température de l'échantillon.

Heydari *et al.* [173] ont étudié ces questions sur des surfaces hydrophobes et superhydrophobes rugueuses de même composition chimique (à base de fluor). Leurs données montrent aussi une dépendance du WCA avec la température. Ils ont constaté une diminution du WCA dès que la température de surface descend en dessous de -15°C et ont aussi attribué ce comportement à la condensation de l'eau. De plus, ils ont observé que la formation de givre sur la surface encourage l'étalement de la goutte et donc la diminution du WCA. À -13°C , ils ont mesuré un WCA de 148° alors que la valeur initiale était de 161° à 23°C , soit une perte de 13° . Cette perte a été mesurée pour un échantillon dont la RMS était de 160 nm. La rugosité la

plus élevée que nous ayons obtenue sur les films rugosifiés était de 131 nm pour la rugosité pointue avec des WCA à 21°C et -15°C de 158° et 143°, respectivement, soit une perte de 15°. Concernant le CAH, ils ont déterminé sa valeur à environ 40° pour une température de -10°C alors qu'il était pratiquement nul à 21°C. Sur notre échantillon de rugosité comparable, nous avons mesuré une augmentation d'environ 30° entre 21 et -15°C. Ils ont précisé que cette augmentation était due à celle de l'angle de recul, celui d'avancée demeurant stable. Notons tout de même que leurs mesures de CAH ont été réalisées dans une atmosphère où l'humidité est très faible. Cela nous laisse supposer que nos surfaces rugosifiées permettent de conserver un CAH plus faible par rapport à ces données, d'autant plus que nous avons réalisé nos mesures à -15°C et non -10°C. La géométrie pointue de notre rugosité joue certainement un rôle important dans ces observations. Finalement, nos observations et conclusions sont relativement proches et cohérentes avec ce qui a été observé et discuté dans ces travaux.

Varanasi *et al.* [176] ont montré que la quantité d'énergie nécessaire pour vaincre la barrière énergétique de la nucléation de l'eau est plus élevée lorsque le WCA augmente. Ainsi, ils en ont conclu que les surfaces hydrophobes et superhydrophobes sont moins favorables à la nucléation des gouttes d'eau. Nous étudions cette question en mesurant les retards de gel dans la partie suivante.

3.4 Mesure des retards de gel

3.4.1 Définition et protocole de mesure

Tout d'abord, notons que la solidification d'une goutte d'eau se fait en plusieurs étapes. Nous en avons observé trois et les illustrons sur la Figure 3.12 : (a) l'eau est surfondue à une température de -15°C (t_0), puis (b) une coque de givre se forme brusquement et enferme l'eau surfondue, enfin (c) le reste de la goutte gèle plus lentement depuis le bas de la goutte jusqu'au sommet (t_{gel}) en quelques dizaines de secondes. Cette dernière étape est contrôlée par le transfert thermique entre le substrat et l'environnement. Ces étapes ont aussi été relevées par Jung *et al.* [177].

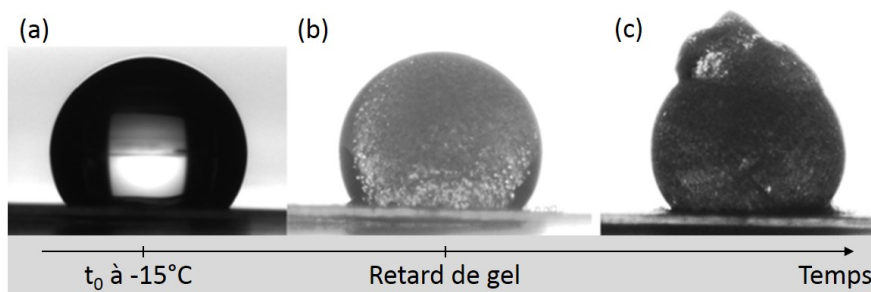


FIGURE 3.12 – Photos des trois étapes de cristallisation d'une goutte d'eau. (a) l'eau est surfondue à une température de -15°C, (b) formation très rapide d'une coque de givre et (c) cristallisation plus lente de l'intérieur de la goutte d'eau en quelques dizaines de secondes.

Comme pour les WCA et CAH, les mesures de retard de gel ont été réalisées sur l'équipement DSA100 de Krüss. Pour cela, nous avons ajouté une chambre de température de type Peltier référencée TC40 par Krüss, voir Figure 1.34. Elle permet un refroidissement rapide et homogène de l'échantillon par la platine inférieure via un dispositif thermoélectrique. La plage des températures disponibles se situe entre -30 et $+160^{\circ}\text{C}$.

Nous définissons le retard de gel comme la durée durant laquelle une goutte d'eau refroidie reste liquide à une température inférieure à 0°C , cet état métastable est appelé surfusion. Précisément, le retard de gel est mesuré lors de la formation de la coque de gel, étape (b) de la Figure 3.12. Afin d'effectuer cette mesure, nous déposons une goutte d'eau déionisée d'un volume de $1,5\ \mu\text{l}$ au centre de l'échantillon de $3 \times 3\ \text{cm}^2$ à température ambiante, soit 21°C . Ensuite, l'échantillon est refroidi à -15°C . L'humidité relative initiale est systématiquement mesurée à 40 %. La chambre de température TC40 nous permet d'atteindre la valeur de -15°C en seulement 70 secondes. Ce délai est négligeable au regard des retards de gel mesurés par la suite.

3.4.2 Retards de gel sur FEP

Nous avons mesuré les retards de gel sur des films de FEP plans et structurés (rugosifiés et/ou nanoimprimés). Dans les résultats, nous avons distingué les deux types de rugosités, pointue et arrondie, que nous avons présentées précédemment. Enfin, concernant les films nanoimprimés, nous n'avons pas fait la distinction entre les trois différents types de plots dans la mesure où ni les paramètres de mouillabilité ni les retards de gel n'ont montré de différence significative. Les retards de gel sont présentés sur la Figure 3.13. En premier lieu, nous constatons une disparité élevée des résultats quelle que soit la surface caractérisée. Sur les films plans, nous mesurons des retards de gel à partir de seulement une minute, c'est-à-dire à peine le temps nécessaire à la surface pour se stabiliser à -15°C , jusqu'à plus de 800 secondes. La disparité des résultats fera l'objet d'une discussion par la suite.

Retards de gel sur films rugosifiés

Pour les deux types de rugosité, les résultats sont très proches avec des retards de gel compris entre 120 et 720 secondes pour la rugosité pointue et 150 à 810 secondes pour la rugosité arrondie. Nous avons montré que la rugosité pointue permettait de lutter plus efficacement contre les pertes de WCA à froid. Pourtant, nous ne notons pas de différence significative de retard de gel entre les deux types de rugosité. De plus, les valeurs sont proches des films de FEP plans. Ces observations sont en contradiction avec les considérations énergétiques de Varanasi *et al.* [176].

Néanmoins, aucun retard de gel n'est mesuré inférieur à 2 minutes sur ces films rugosifiés alors que c'est le cas plusieurs fois sur les films plans. De plus, la rugosité pointue donne à plusieurs reprise des temps de gel supérieurs à 700 secondes contrairement à la rugosité arrondie. Nous

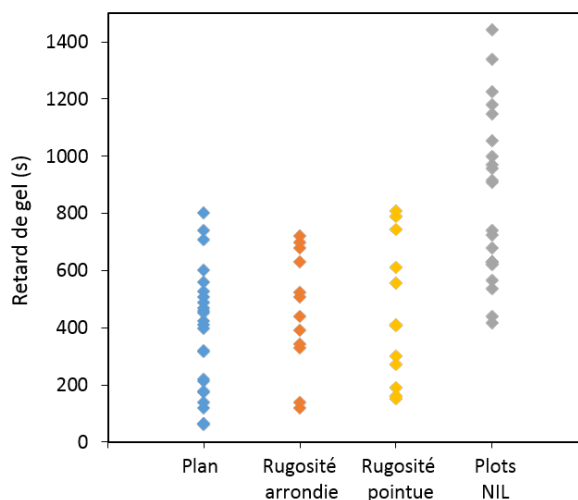


FIGURE 3.13 – Retards de gel mesurés sur des films de FEP plans, rugosifiés et nanoimprimés.

en concluons que la rugosification permet systématiquement d'éviter des retards de gel très courts, inférieurs à 2 minutes, probablement en limitant les échanges thermiques avec la surface froide, comme l'ont montré Alizadeh *et al.* [178] dans leurs travaux.

Retards de gel sur films nanoimprimés

Concernant les films de FEP nanoimprimés, les résultats sont nettement différents. Aucun retard de gel inférieur à 440 secondes n'est mesuré. Aussi, plus de la moitié des retards de gel sont supérieurs à 900 secondes avec un maximum à 1450 secondes soit près de 25 minutes pendant lesquelles la goutte d'eau est en surfusion. Nous démontrons avec ces résultats l'efficacité de la structuration par nanoimpression pour générer un retard de gel significatif. Cependant, la disparité des retards de gel demeure importante.

Tourkine *et al.* [62] ont rapporté aussi d'importantes fluctuations lors de leurs mesures de retards de gel et les ont attribuées à l'utilisation d'eau déionisée. En effet, l'emploi d'eau du robinet, chargée en particules, a considérablement amélioré la reproductibilité de leurs mesures. Nous avons mené cette expérience avec différentes eaux minérales sans relever de changement. Mais dans cette étude, les auteurs se sont affranchis de la condensation de l'eau. Or l'eau condensée est le siège de la propagation du givre, lui-même déclencheur de la nucléation de la goutte d'eau par contact. Dans notre cas, nous attribuons plutôt la disparité des résultats à ce front de givre qui ne se propage pas de manière parfaitement homogène sur l'échantillon, voir Figure 3.2.

Dans les parties suivantes, nous allons essayer de comprendre l'influence de la structuration de surface sur le comportement des gouttes. Nous verrons ensuite l'influence de la structuration hiérarchique.

3.4.3 Transition vers l'état de Wenzel et transferts thermiques

Les retards de gel élevés sur les surfaces hydrophobes et superhydrophobes trouvent diverses interprétations dans la littérature. Tourkine *et al.* [62] les attribuent à la structuration de surface qui permet de piéger de l'air entre la goutte d'eau et la surface froide. Dans cette configuration, le coussin d'air formé et la faible surface de contact réduisent les transferts thermiques. Or dans notre étude, nous avons montré que la condensation de l'eau ne permet pas de conserver un état Cassie-Baxter à -15°C et qu'elle induit une transition vers l'état de Wenzel.

De plus, Heydari *et al.* [173] ont montré que même dans une atmosphère à humidité contrôlée, la seule goutte d'eau déposée condense à proximité et entraîne sa propre transition vers l'état de Wenzel. Aussi, ils notent que la température affecte davantage les surfaces structurées que les surfaces planes. Nous faisons le même constat sur la Figure 3.11 où le WCA du FEP plan ne perd que 5° environ entre 21°C et -15°C . De plus, cela peut aussi expliquer les retards de gel similaires des échantillons plans et rugosifiés. Finalement, l'hypothèse de la goutte thermiquement isolée de la surface n'est pas suffisante.

3.4.4 Le rôle de la ligne triple

Suzuki *et al.* [179] ont expliqué que la nucléation d'une goutte d'eau se produit par un mécanisme hétérogène qui a lieu à l'interface des phases solide-liquide-air, c'est-à-dire au niveau de la ligne triple. Ces résultats sont compatibles avec nos observations dans lesquelles nous avons montré que la nucléation est initiée par contact du front de givre avec la goutte au niveau de la ligne triple. De plus, il a été montré que les échanges thermiques à ce niveau-là sont très rapides [180], favorisant ainsi la nucléation de l'eau.

Ainsi, la stabilité de la ligne triple sur des surfaces planes ou structurées, est un élément décisif vis-à-vis du retard de gel. En plus de la propagation du givre, chaque mouvement de la goutte ou coalescence avec une goutte voisine est une source d'énergie susceptible d'initier une nucléation spontanée de l'eau.

Avec la Figure 1.14, nous avons montré que les gouttes d'eau issues de la condensation ont des dimensions variées et qu'elles grossissent lorsqu'il y a coalescence avec les gouttes voisines. Au vu de l'importance de ces phénomènes vis-à-vis du retard de gel, il est important de s'attarder sur les mouvements de la ligne triple en fonction des différentes structurations de surface pour expliquer les retards de gel.

3.4.5 Condensation et coalescence des gouttes

He *et al.* [66] ont observé les variations des WCA des gouttes d'eau en fonction du temps sur une surface refroidie et soumise à la formation de condensation de l'eau. Ils ont distingué deux comportements selon la structuration de surface. Sur une surface plane, le WCA diminuait avec le temps, cela signifie que la goutte d'eau coalesçait régulièrement avec des gouttes voisines et

finissait par s'étaler. Dans le cas où la surface était structurée, la ligne triple était maintenue par la structuration et le WCA oscillait traduisant le fait que la goutte d'eau coalesçait plus rarement avec ses voisines et qu'elle était capable de retrouver un WCA plus élevé entre chaque coalescence.

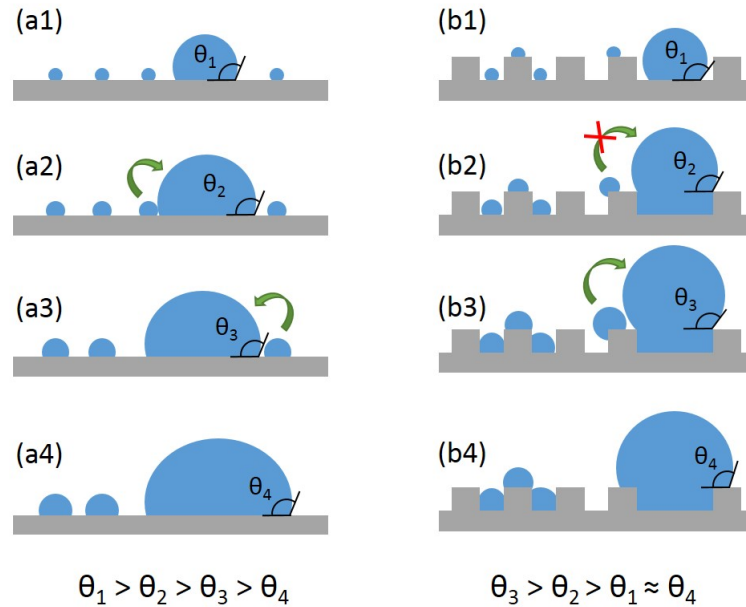


FIGURE 3.14 – Mécanismes de coalescence d'une goutte d'eau avec ses voisines issues de la condensation sur (a) une surface plane et (b) une surface imprimée.

Dans le cas d'une surface plane, aucun obstacle topographique ne s'opposait à la coalescence de la goutte d'eau avec ses plus proches voisines, voir Figure 3.14a. De fait, la goutte augmentait son volume, son WCA diminuait et sa ligne triple n'était pas stable.

Ces mouvements de la ligne triple sont des opportunités pour la goutte de geler spontanément ou de se rapprocher d'une goutte déjà à l'état solide. Dans le cas où la surface est imprimée, voir Figure 3.14b, les plots sont capables de limiter les opportunités de coalescence. De plus, ce sont ces contraintes topographiques qui entraînent une augmentation de l'angle de contact en confinant le volume de la goutte. La ligne triple est alors stable par intermittence, voir Figure 3.14b2 et 3.14b3. Il existe donc, d'une part, une ligne triple instable (surfaces planes) et, d'autre part, une ligne triple métastable (surfaces structurées). C'est cet état métastable de la ligne triple qui est probablement responsable des retards de gel plus élevés sur les surfaces imprimées.

3.4.6 Propagation du givre et structurations de surface

Boreyko *et al.* [67] ont étudié en détail les mécanismes de propagation du front de givre. Nous avons observé cette propagation sur la Figure 3.2. La présence de défauts est nécessaire pour

initier la nucléation de l'eau. De fait, comme dans notre étude, le front de givre s'est formé sur les bords de leurs échantillons de cuivre puis s'est propagé vers son centre. Ils ont mesuré des vitesses de propagation à des valeurs trois fois inférieures sur les surfaces superhydrophobes. Grâce aux observations au microscope, un mécanisme complexe à l'origine de la propagation du givre a été identifié, il est illustré sur la Figure 3.15.

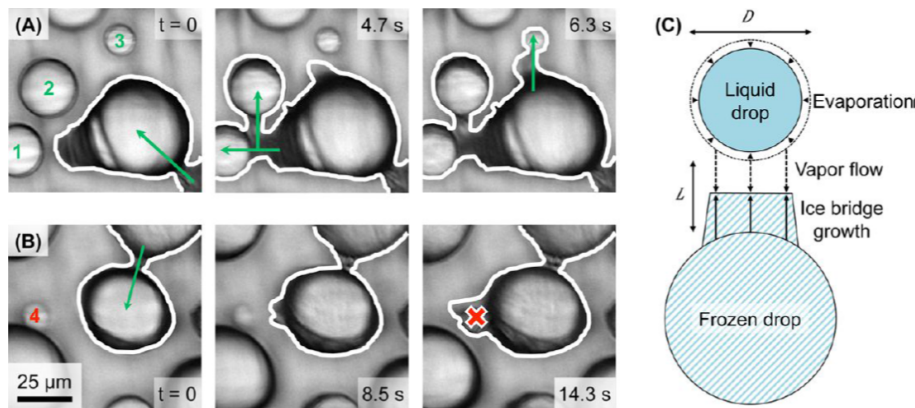


FIGURE 3.15 – Observations microscopiques du mécanisme de propagation du givre. (A) Propagation réussie d'une goutte gelée (flèche verte) vers trois autres liquides (1, 2 et 3) grâce à un pont de givre. (B) La goutte liquide (4) s'évapore avant d'être atteinte par le pont de givre (croix rouge), le mécanisme échoue. (C) Schématisation du mécanisme de formation du pont de givre par évaporation de la goutte liquide par gradient de concentration. Figure tirée de [67].

Il a été montré que lorsqu'une goutte gèle à proximité d'une autre liquide, cette dernière commence immédiatement à s'évaporer. L'évaporation est induite par un gradient de concentration en vapeur d'eau dans l'air causé par la goutte gelée. L'eau évaporée se dépose alors sous forme de givre en formant un pont de givre entre la goutte solide et la goutte liquide (Figure 3.15C). Puis, deux situations sont envisageables. Soit le volume de la goutte s'évaporant est suffisant pour construire un pont suffisamment long, dans ce cas la goutte liquide gèle instantanément quand le pont de givre l'atteint (3.15A). Soit le volume n'est pas suffisant, la goutte s'évapore complètement et le pont de givre n'atteint pas l'autre goutte (3.15B). Cette dernière situation ralentit alors la vitesse de propagation du front de givre.

Enfin, Boreyko *et al.* [67] ont montré que la probabilité pour le pont de givre d'établir le contact entre les deux gouttes est proportionnelle au diamètre de la goutte et inversement proportionnelle à la distance qui les sépare. Pour lutter contre la propagation du front de givre, il faut donc augmenter la distance entre les gouttes et/ou diminuer leur diamètre.

Il est ainsi possible de corréler les travaux de Boreyko *et al.* [67] avec nos résultats pour expliquer les retards de gel. En effet, nous avons montré que dans le cas d'une surface nanoimprimée, l'extension du volume des gouttes d'eau est contrainte par la structuration. Ainsi, les gouttes s'étalent moins et leur WCA augmente. Dans ce cas, leur diamètre est contenu, ce qui allonge la distance entre les gouttes et par conséquent la longueur du pont de givre

nécessaire à la propagation du givre. De plus, cela diminue les probabilités de coalescence avec les gouttes voisines, limitant ainsi leur volume. Finalement, les gouttes ont donc plus de chance de s'évaporer complètement avant d'être atteintes par le pont de givre, bloquant ainsi sa propagation.

Finalement, nous avons détaillé pourquoi les surfaces imprimées de FEP montrent un retard de gel conséquent. Les surfaces rugosifiées n'ont pas donné de résultats aussi satisfaisants bien qu'elles montraient des WCA élevés, en particulier avec la rugosité pointue. Nous supposons que la rugosité est dans ce cas trop petite pour jouer le même rôle que les plots nanoimprimés. D'ailleurs, la rugosité de surface utilisée par He *et al.* [66] avait des dimensions micrométriques, bien supérieures à la nôtre. De plus, la répartition régulière de plots nous paraît plus efficace qu'une organisation aléatoire de la rugosité pour stabiliser la ligne triple vis-à-vis des gouttes de condensation.

Nous avons donc relevé que le problème principal des surfaces antigivre est la formation de condensation de l'eau. En effet, cela entraîne des pertes importantes en WCA et une augmentation conséquente du CAH. Il en résulte une transition de l'état de Cassie-Baxter vers celui de Wenzel. D'une part nous avons montré l'efficacité de la nanoimpression thermique pour induire un retard de gel et d'autre part la capacité de la rugosité pointue pour résister aux effets néfastes de la condensation. Nous avons aussi montré dans le Chapitre 2 que les surfaces à structures hiérarchiques sont très efficaces vis-à-vis de la superhydrophobie. En effet, nous avons fabriqué des surfaces avec des WCA supérieurs à 160° et des CAH proches de 1° . Ces surfaces hiérarchiques, combinant structures nanoimprimées et rugosification par plasma, semblent donc très prometteuses pour engendrer un retard de gel important et nous étudions cela dans la partie suivante.

3.5 Comparaison des retards de gel

Dans cette partie, nous comparons les résultats de retard de gel en fonction de la topographie de surface : plan, imprimée, rugosifiée, nanoimprimée et rugosifiée (hiérarchique) sur FEP et PMMA. Nous reportons les données de films rugosifiés avec l'EMAX. Les retards de gel sont rassemblés sur la Figure 3.16 et les WCA dans le Tableau 3.2.

	FEP	PMMA	PMMA Rugosifié 10s	PMMA Rugosifié 120s
Plan	$110^\circ \pm 2^\circ$	$83^\circ \pm 2^\circ$	/	/
Plan Rugosifié	$128^\circ \pm 9^\circ$	/	$135^\circ \pm 2^\circ$	$157^\circ \pm 1^\circ$
NIL	$142^\circ \pm 3^\circ$	$112^\circ \pm 1^\circ$	/	/
NIL Rugosifié	$161^\circ \pm 1^\circ$	/	$157^\circ \pm 1^\circ$	$160^\circ \pm 1^\circ$

TABLE 3.2 – Angle de contact correspondant aux échantillons de la Figure 3.16.

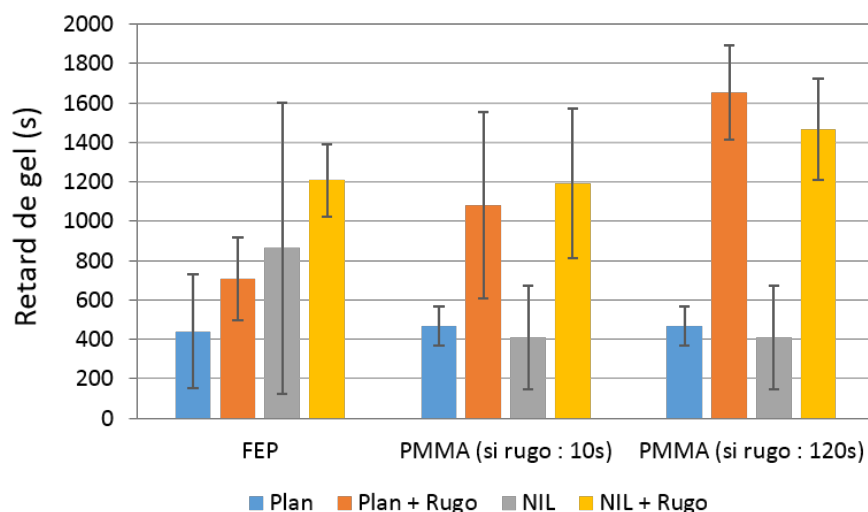


FIGURE 3.16 – Retards de gel mesurés sur FEP et PMMA. Les films de polymères sont plans, rugosifiés (sur EMAX), nanoimprimés (NIL) ou hiérarchisés par nanoimpression puis traitement plasma. Pour le PMMA, la durée du traitement plasma est de 10 ou 120 secondes. Pour le FEP, la durée est de 10 secondes.

3.5.1 Comparaison entre FEP rugosifié sur PlasmaLab ou sur EMAX

Tout d'abord, nous comparons les retards de gel sur des surfaces de FEP rugosifiées avec la PlasmaLab ou l'EMAX. Avec cette dernière, la durée du traitement plasma était de seulement 10 secondes, à 1000 W, sous une pression de 200 mTorr et des flux de gaz de 100 et 25 sccm pour l'Ar et le CF_4 , respectivement.

La rugosité issue du traitement avec l'EMAX était de dimensions supérieures et avec une géométrie arrondie, voir la comparaison sur la Figure 3.17c. Cette rugosité de plusieurs centaines de nanomètres a permis d'augmenter sensiblement les retards de gel. En effet, nous avons mesuré des valeurs de 700 ± 200 secondes, bien supérieures aux échantillons rugosifiés sur la PlasmaLab (environ 455 secondes, Figure 3.13). Concernant la mouillabilité, la rugosité étant arrondie, ces surfaces de FEP n'étaient pas superhydrophobes avec un WCA à 21°C de $128^\circ \pm 9^\circ$ et un CAH de $41^\circ \pm 3^\circ$. Le CAH était particulièrement élevé pour cette surface de FEP, ce qui peut s'expliquer par les forces d'adhésion développées sur ce type de rugosité comme nous l'avons détaillé dans le Chapitre 2 et la Figure 2.6.

3.5.2 Comparaison entre FEP rugosifié sur EMAX et FEP nanoimprimé

Ces films ont été imprimés avec des plots de 400 nm de diamètre et de hauteur et une période de 1 μm . Sur ces films imprimés, le WCA était de $142^\circ \pm 3^\circ$ et le CAH était de $28^\circ \pm 5^\circ$ à 21°C. Comme observé et expliqué précédemment, la structuration par impression a permis d'obtenir des retards de gel supérieurs à ceux du FEP plan et du FEP rugosifié.

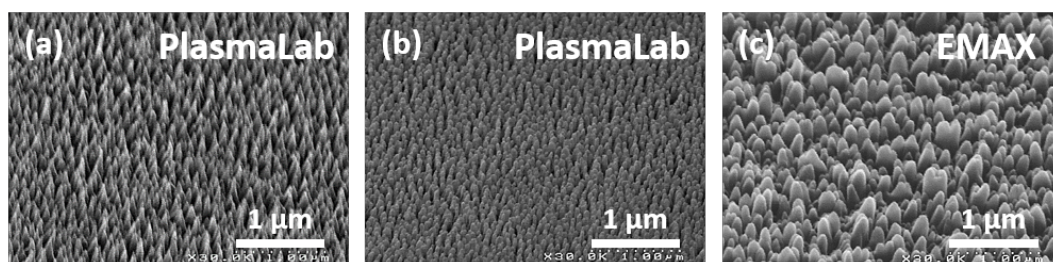


FIGURE 3.17 – Photos MEB à 45° des rugosités obtenues sur FEP avec les équipements (a,b) PlasmaLab et (c) EMAX.

Notons que sur les échantillons seulement imprimés, l'écart-type est élevé. Quand le film est hiérarchique, l'écart-type est alors sensiblement réduit. Nous mettons en parallèle cette observation avec celle formulée par Tourkine *et al.* [62] qui affirmaient avoir réduit la disparité de leurs mesures en utilisant de l'eau du robinet à la place de l'eau déionisée. La présence d'impuretés dans l'eau permettrait de déclencher la nucléation plus régulièrement. Nous supposons que la présence d'une structuration irrégulière comme la rugosité peut jouer ce même rôle sur cet échantillon de FEP.

3.5.3 Comparaison entre FEP rugosifié ou imprimé et FEP hiérarchique

Intéressons-nous maintenant au cas des films de FEP à structures hiérarchiques. Comme nous l'avions prédit, la combinaison des structurations issues de la nanoimpression thermique et de la rugosification plasma a permis d'atteindre des retards de gel plus élevés avec une valeur moyenne de 1200 ± 90 secondes. Couplée à la rugosification qui permet de lutter contre les effets néfastes de la condensation et de conserver des WCA plus grands, ces surfaces sont superhydrophobes à 21°C avec un WCA de $161^\circ \pm 1^\circ$ et un CAH inférieur à 1° . Dans ces conditions, la nanoimpression lutte encore plus efficacement contre la propagation du givre et allonge les retards de gel.

3.5.4 Comparaison entre PMMA plan, rugosifié et hiérarchique

Concernant le PMMA plan, les mesures de temps de gel sont sensiblement identiques à celles obtenues sur le FEP plan bien que les WCA soit différents. Ainsi, ce dernier et la composition chimique du film polymère semble être un facteur secondaire pour les films plans. Cela confirme l'influence d'un ou plusieurs autres facteurs, nous en présenterons un dans la partie suivante de ce chapitre.

Les films de PMMA imprimés ont donné des retards de gel similaires aux films plans. Dans ce cas, les plots ne jouent pas le rôle que nous avons identifié. Et pour cause, le PMMA est un polymère hydrophile, une fois nanoimprimé il présente un WCA de $112^\circ \pm 1^\circ$ qui ne permet pas à la structuration de limiter les dimensions et le volume des gouttes d'eau de condensation. De fait, la propagation du gel n'est pas ralentie par la nanoimpression seule.

Une fois rugosifiés et fluorés (à 600 W sous un flux de 150 sccm de CF_4), les retards de gel augmentent significativement. Sur les échantillons plans rugosifiés, le WCA a augmenté à $135^\circ \pm 4^\circ$ et le CAH était de $58^\circ \pm 1^\circ$, Tableau 3.2. Un WCA plus élevé permet de réduire les transferts thermiques et de réduire le diamètre des gouttes augmentant la distance à parcourir par le pont de givre. Aussi, un CAH élevé augmente la stabilité de la ligne triple et peut jouer en faveur de retards de gel élevés. En revanche, il est évident que cela augmenterait les forces d'adhésion de la glace sur la surface [47, 181].

Nous avons montré que la nanoimpression n'est efficace qu'avec un WCA élevé pour retarder la propagation du givre. La fluoration (et la rugosification) de la surface nanoimprimée révèle donc tout le potentiel de cette dernière avec un WCA de $157^\circ \pm 2^\circ$ et un CAH de $16^\circ \pm 2^\circ$. Dans ce cas, les plots peuvent jouer pleinement leur rôle pour retarder la propagation du givre. Enfin, nous avons remarqué sur le PMMA que plus la durée du plasma est élevée plus le retard de gel est élevé. Nous attribuons ces résultats à l'augmentation significative du WCA grâce à la rugosification.

3.6 Potentiel de surface et retard de gel

Nous avons fait le choix d'orienter notre étude vers une compréhension plus approfondie des facteurs qui influencent le retard de gel. Nous avons cherché à comprendre pourquoi ces mesures affichent des variations aussi importantes pour un même type de surface. Nous avons constaté que la goutte d'eau peut se déformer lorsque nous l'approchons d'une surface polymère sous l'effet de forces électrostatiques, voir Figure 3.18. Précisons que nous avons observé ce phénomène uniquement en présence du film polymère. C'est donc ce dernier qui est porteur de charges électriques à l'origine du champ électrostatique. Nous avons poursuivi l'étude afin d'identifier si les potentiels électrostatiques de surface sont susceptibles d'influencer les retards de gel en cherchant à établir un lien avec les thématiques de recherche de l'électromouillage et de l'électrogivrage.

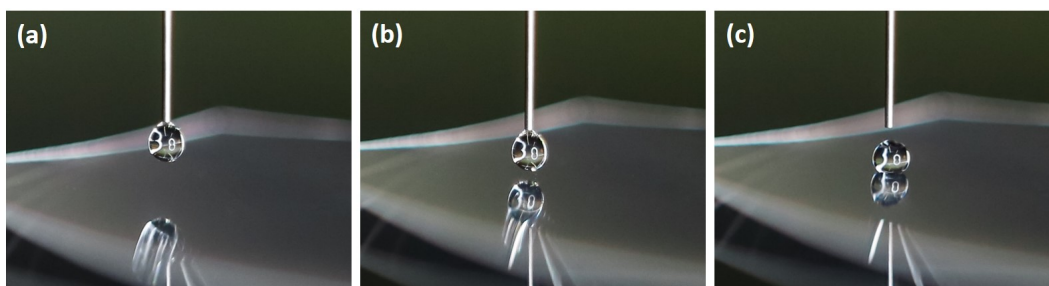


FIGURE 3.18 – Photos de la dépose d'une goutte d'eau millimétrique à la surface d'un film polymère. (a) la goutte approche la surface, (b) elle se déforme sous l'effet de forces électrostatiques jusqu'à (c) se décrocher de l'aiguille et tomber sur la surface. Le diamètre extérieur de l'aiguille est de 0,5 mm.

3.6.1 Les matériaux polymères comme électrets

Un électret est un isolant capable de conserver une charge électrique de façon quasi permanente et de développer ainsi un potentiel de surface élevé et stable sur une longue période. Les matériaux polymères sont bien connus pour être capables de stocker une charge électrique. En particulier, le FEP est un bon matériau pour créer un électret [182, 183] car il possède un champ de claquage élevé et une bonne résistivité volumique et surfacique. Les matériaux polymères sont capables de se charger seuls, par contact avec leur environnement ou avec l'eau [184].

3.6.2 La décharge Corona

Une technique contrôlée pour charger électriquement des matériaux diélectriques est la décharge Corona [185]. Elle permet d'injecter des charges à température ambiante et sans contact. Le dispositif expérimental est détaillé sur la Figure 3.19. Un générateur haute tension permet de ioniser le milieu autour d'une pointe. Les ions projetés par différence de potentiel sont accélérés via le champ électrique en direction du diélectrique à charger. La face arrière du polymère est en contact avec une électrode reliée à la masse. La grille placée entre la pointe et l'échantillon permet de contrôler et d'homogénéiser la charge implantée dans le diélectrique. Nous avons utilisé cette méthode pour imposer le potentiel de certains échantillons. L'équipement est cité au CEA LETI et nous l'avons utilisé avec l'aide de Sébastien Boisseau.

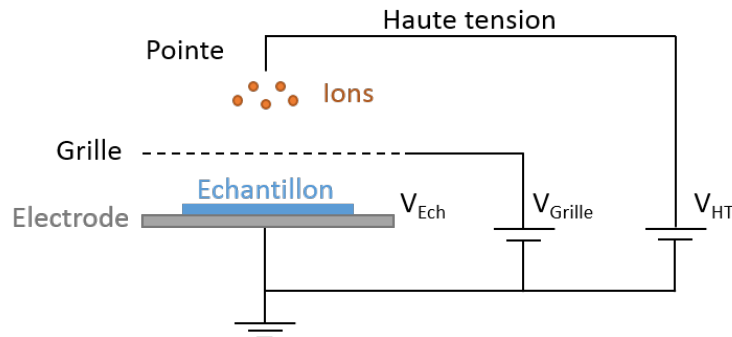


FIGURE 3.19 – Schéma du montage utilisé pour la décharge Corona [186].

3.6.3 Le FEP comme électret

Dans le cas du polymère FEP, Vu *et al.* [187] ont étudié la stabilité des charges implantées par décharge Corona. Pour cela, ils ont réalisé des mesures de déclin du potentiel de surface pour évaluer l'écoulement des charges en surface en fonction du temps. C'est une mesure sans contact réalisée à l'aide d'une sonde électrostatique. Ils ont ainsi constaté que les potentiels des échantillons avec des charges positives décroient plus vite que ceux avec des charges négatives. Cette différence peut s'expliquer par la localisation des charges en fonction de leur polarité. En effet, le FEP est composé d'atomes de fluor qui sont susceptibles de piéger plus

en profondeur les charges négatives alors que les charges positives sont localisées plus en surface et sont donc plus mobiles. Des charges négatives, implantées par décharges Corona, restent stables pendant plus d'un an sur le FEP, quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon. Mais il faut noter que l'excellente stabilité des charges sur le FEP est obtenue à température ambiante et sans sollicitations extérieures. Or il est connu dans la littérature que les paramètres environnementaux peuvent influencer sur la stabilité des charges telles que la température, l'humidité, les contraintes ou encore la présence d'eau [184].

3.6.4 Les mécanismes des mouvements des charges

Avec un matériau polymère, les charges disposent de plusieurs mécanismes pour se mouvoir à la surface ou dans le matériau car elles ne sont pas nécessairement stables. Nous illustrons sur la Figure 3.20 les mécanismes à l'origine des variations de potentiels de surface d'après Boisseau [188] et Molinié [189].

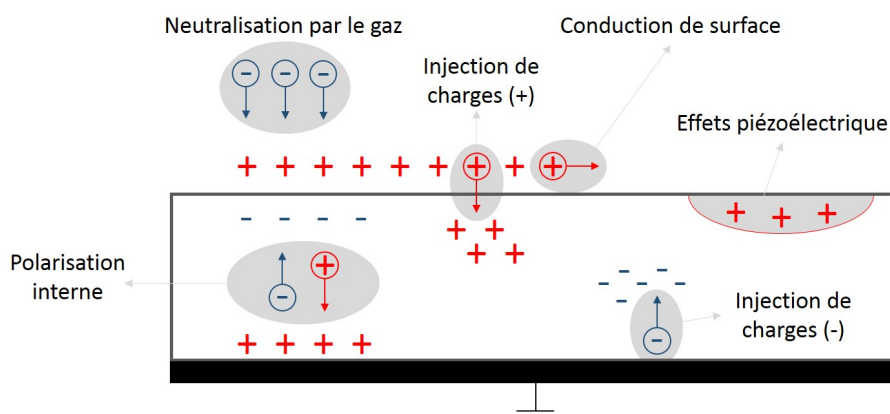


FIGURE 3.20 – Mécanismes expliquant les variations du potentiel de surface. Figure inspirée de [188] et [189].

Les charges de surface peuvent être neutralisées par celles provenant de l'air ambiant. Celles présentes aux interfaces peuvent migrer dans le volume du matériau par injection. Elles peuvent aussi se déplacer sur la surface du matériau par mouvement ohmique ou par sauts entre pièges. La polarisation interne dépend de la nature dipolaire du matériau et de sa conduction volumique. Notre matériau FEP est particulièrement concerné par la conduction de surface du fait de la présence d'eau.

Yatsuzuka *et al.* [184] ont montré l'existence d'échanges de charges entre l'eau déionisée, chargée positivement, et la surface d'un polymère, chargée négativement. Aussi, ils ont montré que le passage successif de gouttes accentue ce phénomène et multiplie les échanges de charges. Or pour obtenir des valeurs de temps de gel cohérentes, nous réalisons successivement plusieurs mesures. Donc l'état de charge du matériau est susceptible d'être modifié, et s'il a une influence sur les retards de gel, alors ce dernier devrait suivre ces variations. Nous étudions ces variations du potentiel de surface en fonction des retards de gel dans la partie suivante.

3.6.5 Retard de gel et potentiel de surface

Nous avons mesuré successivement des retards de gel sur un même échantillon et avons observé les variations "naturelles" du potentiel en fonction du numéro. Ces données sont reportées sur la Figure 3.21 pour deux séries de mesures successives. Une première de (t_0) à ($t_0 + 2h$) puis une deuxième série mesurée après un temps d'attente de 16 heures de ($t_0 + 18h$) à ($t_0 + 21h$). Sous cette représentation, nous observons des variations cycliques des retards de gel. De surcroît, même après un temps d'attente de plusieurs heures, le cycle n'est pas rompu et se poursuit grâce au fait que le FEP est un très bon électret.

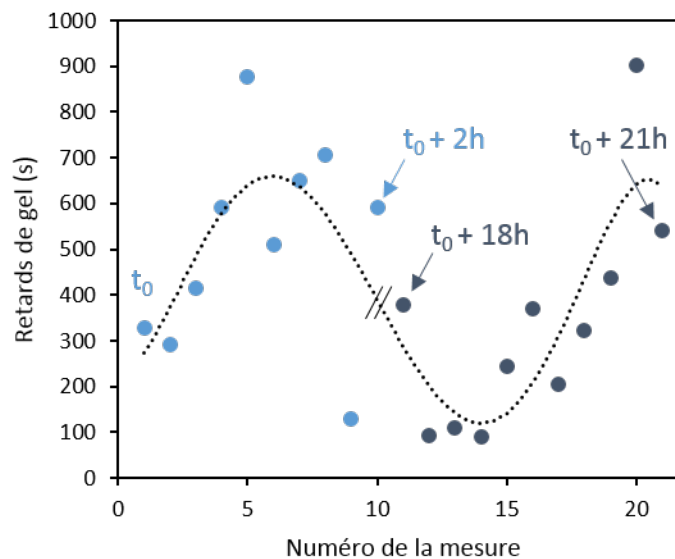


FIGURE 3.21 – Mesures successives du retard de gel sur un même échantillon de FEP.

En considérant comme vraie l'hypothèse des retards de gel influencés par le potentiel de surface, alors ces variations cycliques apparaissent comme cohérentes avec celles supposées du potentiel de surface. En effet, d'une part ce dernier est affecté par la présence d'eau pendant les mesures (goutte utilisée pour la mesure et humidité), d'autre part il reste stable pendant les temps d'attente car le FEP est un très bon électret. Il convient donc de s'assurer de ces variations en mesurant les potentiels de surface simultanément aux mesures de temps de gel.

Les films polymères étant sensibles à la conduction de surface, nous avons élaboré un nouveau dispositif de mesure pour conforter l'hypothèse attribuant les variations de retard de gel aux changements de potentiel de surface. Pour cela, nous avons favorisé la conduction des charges de surface en reliant directement la surface caractérisée à la masse. Le dispositif expérimental est schématisé sur la Figure 3.22. La surface du film de FEP est reliée à la masse par de la laque d'argent. Nous avons ensuite mesuré les retards de gel sur des films de FEP plans avec ce dispositif et avons comparé les tendances avec un film dans des conditions standards, voir Figure 3.23.

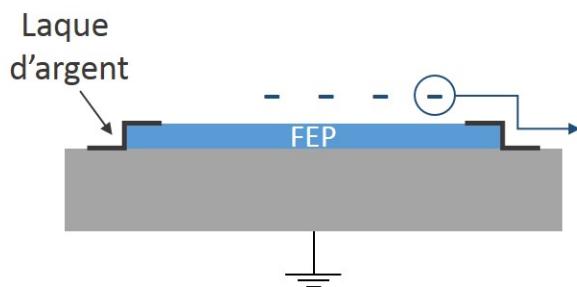


FIGURE 3.22 – Dispositif expérimental utilisé pour favoriser la conduction de surface. La surface du polymère FEP est reliée à la masse par de la laque d'argent.

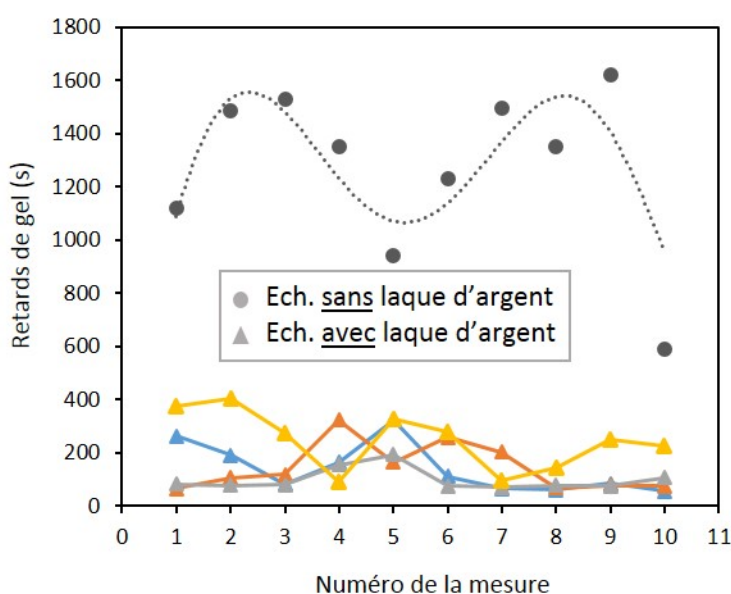


FIGURE 3.23 – Comparaison des retards de gel entre un film de FEP plan standard et 4 films équipés du dispositif présenté sur la Figure 3.22.

Les résultats de la Figure 3.23 montrent une nouvelle fois une variation cyclique des retards de gel. Nous avons observé que ces variations disparaissent lorsque la conduction surfacique est facilitée, ceci sur 4 films de FEP plans montrent ce résultat significatif. Nous avons démontré ainsi que le retard de gel est une grandeur qui varie avec le potentiel de surface. Il convient désormais de quantifier ce phénomène en mesurant simultanément le potentiel de surface et le retard de gel.

3.6.6 Mesure du potentiel de surface

Afin de ne pas perturber le potentiel de surface lors de sa mesure, il faut utiliser une méthode sans contact. Pour cela, nous avons utilisé un voltmètre électrostatique à condensateur vibrant (une sonde de Kelvin-Zisman). Cette sonde permet de mesurer le potentiel avec une

perturbation minimum de la surface. Nous avons utilisé un voltmètre Trek Model 347 capable de mesurer des valeurs de ± 3000 V.

Nous avons décidé de relever systématiquement le potentiel de surface du film de FEP lors des mesures de retard de gel. Afin de disposer d'une large gamme de potentiels, nous avons effectué ces mesures sur des films dont l'état de charge est spontané, mais aussi sur des échantillons dont le potentiel a été imposé par décharge Corona. Ces mesures ont été réalisées sur des films de FEP plans et structurés (hiérarchiques). Conformément aux travaux de Vu *et al.* [187], nous relevons essentiellement des potentiels négatifs, que nous reportons sur la Figure 3.24. Les points reportés par des triangles non remplis correspondent à des retards de gel supérieurs à 30 minutes, mais indéfinis car l'essai a été volontairement stoppé.

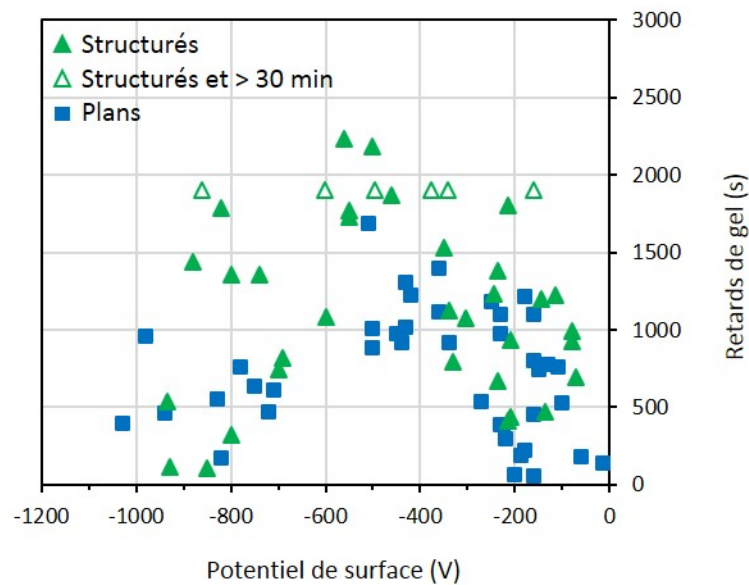


FIGURE 3.24 – Retard de gel sur film de FEP plan et structurés en fonction du potentiel de surface.

En dépit d'une disparité importante des résultats, il apparaît que les retards de gel dépendent bien du potentiel de surface quelle que soit la topographie de celle-ci. Cette disparité est particulièrement grande pour les échantillons structurés, ce qui explique en partie les différences de retards de gel que nous avons remarqué sur la Figure 3.13. Aussi, il est remarquable que la répartition des retards de gel forme une courbe de Gauss en fonction des potentiels de surface. Une partie des retards de gel des films structurés se confond avec ceux des films plans mais le sommet de la courbe (-500 et -600 V) est dominé par les films structurés.

Certains échantillons montrent des retards de gel très faibles. Nous avons observé leur surface au MEB et avons constaté que les plots sont déformés voire détruits, Figure 3.25, à tel point que l'espace entre les plots n'existe plus. Or nous avons montré le rôle important de cette structuration organisée pour ralentir la propagation du givre. Ceci montre que la relative fragilité des structures imprimées peut être un handicap pour ces applications antigivre.

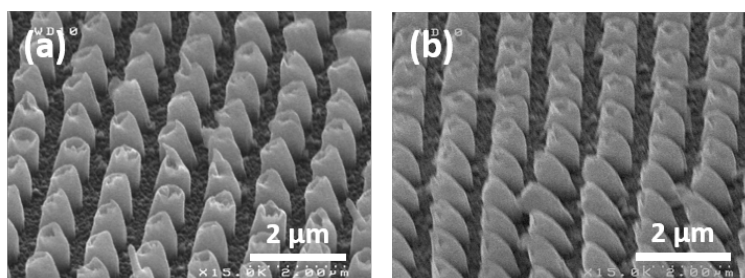


FIGURE 3.25 – Photos MEB à 45° de plots détériorés sur FEP.

Finalement, il est important de noter que nous avons observé une augmentation significative des retards de gel, quelle que soit la topographie de surface, lorsque le potentiel décroît de 0 V à -600 V. Notons que des retards de gel supérieurs à 35 minutes sont mesurés entre -500 et -600 V. Ensuite, pour des potentiels dont l'amplitude augmente, les valeurs de retards de gel diminuent. Enfin, les retards de gel sur les surfaces chargées positivement n'ont jamais excédé 1000 secondes et sont très dispersés.

3.7 Comparaison avec la littérature

Nous comparons dans cette partie nos travaux avec la littérature. Bien qu'il soit très difficile de trouver des études sur le sujet, nous mettons en parallèle nos résultats avec ceux portant sur l'électrogivrage (electrofreezing en anglais). Ce domaine de recherche rassemble les effets des charges électriques sur la nucléation de l'eau. Une étude bibliographique sur le sujet montre des travaux avec des conclusions parfois contradictoires.

D'une part, des études ont montré l'absence de corrélation entre les charges électriques et la nucléation de l'eau. Dawson *et al.* [190] ont montré que l'application d'un champ électrique n'a pas influencé la probabilité pour une goutte de geler ou non à des températures comprises entre -8 et -15°C . Mais l'expérience a été menée dans un tunnel aérodynamique, soit avec des conditions dynamiques différentes des nôtres. Doolittle *et al.* [191] ont montré que la nucléation de gouttes en surfusion sur une surface de silicone n'était pas influencée par l'application d'un champ électrique. Toutefois, dans cette étude, l'eau était chargée en particules, notamment avec de l'iodure d'argent, soit encore des conditions assez différentes.

D'autre part, certaines études ont rapporté que des charges électriques peuvent influencer la nucléation. Par exemple, il a été montré qu'en fonction de la charge en iodure d'argent, la nucléation de l'eau a pu être empêchée [192]. La croissance de la glace sur une particule chargée serait gênée par le champ électrique induit. Pruppacher [193] a rapporté que Gabarashvili *et al.* [194] ont montré que la nucléation de l'eau contenant des particules était affectée par la polarité de ces dernières. Et Pruppacher [193] a conclu que les charges électrostatiques de surface et les champs électriques locaux influencent la nucléation de l'eau.

Nos mesures de retards de gel sont cohérentes avec de récents travaux. En 2010, Ehre *et*

al. [195] ont mesuré la température de la nucléation de l'eau sur des surfaces pyroélectriques de $LiTaO_3$ chargées positivement ou négativement. Grâce aux propriétés des matériaux pyroélectriques, le changement de polarité est simple et rapide. Leurs résultats ont montré que les gouttes d'eau pouvaient rester liquides à $-11^\circ C$ pendant 600 secondes sur une surface chargée négativement alors qu'elles gèlent immédiatement à $-8^\circ C$ sur une surface chargée positivement. Ces résultats concordent avec ce que nous avons observé et commenté d'après la Figure 3.24. Nous avons précisé que les retards de gel mesurés étaient supérieurs sur les surfaces chargées négativement. En revanche, il faut noter que les surfaces concernées sont très hydrophiles, du moins avant que les charges ne soient appliquées.

En 2015, Carpenter *et al.* [196] ont étudié la nucléation de l'eau sur des surfaces en aluminium recouvertes d'un diélectrique sous l'influence d'un champ électrique. Ils ont montré que le champ électrique influe sur la température de nucléation. De plus, aucun effet significatif de la polarité des charges n'est relevé. Ils en ont conclu que la polarité des charges de surface et la composition chimique sont des facteurs moins importants que le champ électrique. Nous avons aussi relégué la chimie de surface à un facteur secondaire en comparant les retards de gel des films de FEP et PMMA plans à partir de la Figure 3.16.

Comme nous l'avons relevé précédemment, notamment sur la Figure 3.2, Yang *et al.* [197] ont montré à l'aide d'une caméra rapide que la nucléation d'une goutte d'eau est initiée au niveau de la ligne triple. Ils ont aussi montré que le champ électrostatique seul n'avait pas d'effet décelable sur la nucléation de l'eau. En revanche, ils ont montré que les mouvements de la ligne triple, dus aux effets du champ magnétique, sont responsables de l'initiation de la nucléation. Ces observations ont été faites pour leurs surfaces dont les angles de contact sont les plus élevés. En conclusion, il existe bien un lien entre électromouillage et électrogivrage puisque dans les deux cas les mouvements de la ligne triple sont mis en jeu.

3.7.1 Électromouillage et équation de Young-Lippmann

Les résultats de Yang *et al.* [197] nous ont amené à nous intéresser aux effets des charges de surface sur les angles de contact. Dans le cas où la goutte repose sur un matériau diélectrique, des charges sont susceptibles de s'accumuler au niveau de l'interface liquide-solide, comme pour un condensateur. Cette accumulation peut modifier l'énergie de surface du matériau diélectrique [198]. L'équilibre de la goutte d'eau sur une telle interface est régi par l'équation de Young-Lippmann :

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{\epsilon_0 \epsilon_p V^2}{2d\gamma} \quad (3.1)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide, ϵ_p la permittivité du polymère, d l'épaisseur du polymère et γ la tension de surface du matériau. θ_0 est l'angle obtenu sur une surface identique sans champ

électrique. Notons que, d'après l'équation, l'angle de contact, noté θ , varie linéairement avec V^2 . Nous avons tracé sur la Figure 3.26 en traits pleins les droites des $\cos(\theta)$ obtenus avec l'Équation 3.1 pour une surface plane de FEP plan ($\theta_0 = 110^\circ$) et structurée ($\theta_0 = 150^\circ$) d'après les potentiels de surface mesurés. Les points reportés correspondent aux mesures expérimentales des WCA avec ces mêmes potentiels. Pour les droites théoriques issues de l'équation de Young-Lippmann, nous avons utilisé les paramètres suivants : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$; $\epsilon_p = 2,1$; $d = 125 \mu\text{m}$ et $\gamma = 20 \text{ mN.m}^{-1}$.

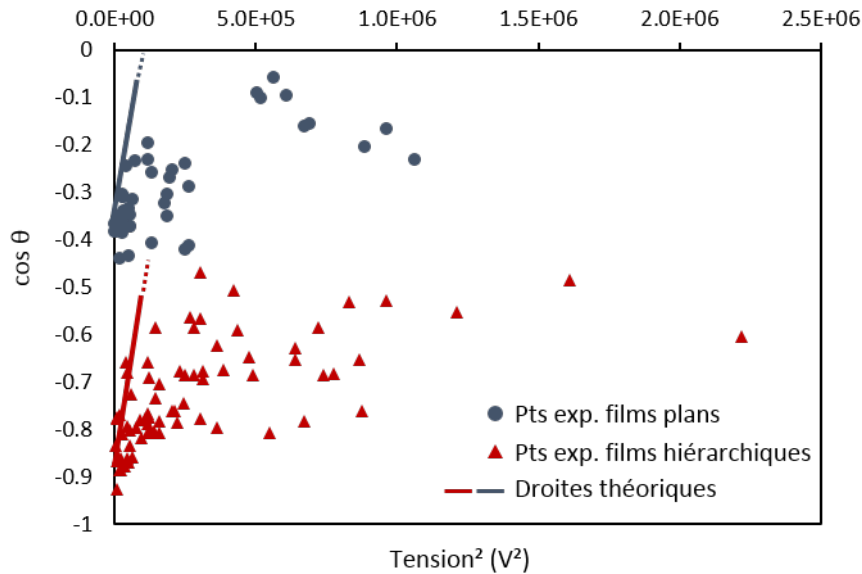


FIGURE 3.26 – Comparaison des résultats expérimentaux (points) avec les droites issues de l'équation de Young-Lippmann sur FEP pour des films plans (en bleu) et structurés (en rouge).

Nous relevons sur la Figure 3.26 que pour les faibles tensions, une partie des points expérimentaux s'approche de l'évolution des droites théoriques issues de l'équation de Young-Lippmann. Puis, lorsque les tensions augmentent, nous observons une saturation du $\cos(\theta)$ contrairement à ce que prédit l'Équation 3.1, quelle que soit la topographie de surface. Ce phénomène a été rapporté plusieurs fois dans la littérature [199–203]. Mais son origine est encore discutée et diverses explications sont proposées comme par exemple le piégeage de charges [203] ou l'ionisation du gaz au niveau de la ligne triple [201]. Nous relevons que ce phénomène de saturation intervient pour une tension comprise entre -500 et -600 V. Pour des tensions d'amplitude supérieure, les $\cos(\theta)$ restent stables, ce qui correspond à des angles de contact constants.

Pour expliquer les différences de pente entre nos points expérimentaux et les droites issues de l'équation de Young-Lippmann, il faut noter que nous travaillons avec des films de polymère épais ($125 \mu\text{m}$) alors que ce type d'expérience est habituellement conduit avec des films fins. Ceci peut expliquer une diminution plus lente des WCA comme l'ont rapporté d'autres études. Ainsi, Chamakos *et al.* [204] ont expliqué que l'équation de Young-Lippmann ne prenait pas

en compte certains champs électriques au voisinage de la ligne triple. De fait, ce modèle n'est valable que pour de faibles tensions et des diélectriques non structurés. Les auteurs ont donc proposé une modification de l'équation de Young-Lippmann. Ils ont étudié les déformations de la goutte d'eau à proximité de la ligne triple sur des diélectriques plans et structurés, et aussi en fonction de l'épaisseur de ce dernier. Un des résultats de cette étude est que le WCA diminue moins rapidement sur des films de polymère épais. Précisons que leur étude porte sur des films de 10 à 150 μm d'épaisseur. Ces résultats sont donc parfaitement en adéquation avec nos observations de la Figure 3.26 dans laquelle les WCA diminuent moins rapidement que ce que prévoit l'équation de Young-Lippmann.

Torkkeli [205] a expliqué que les effets de l'électromouillage sont moins conséquents sur les surfaces structurées dans un état de mouillage de Cassie-Baxter. En effet, la tension de surface induite par le champ électrique ne s'applique que sur la fraction solide-liquide et non pas sur la fraction liquide-air. Par conséquent, nous devrions observer une pente plus faible pour les points expérimentaux (en rouge) de la Figure 3.26 par rapport aux surfaces de FEP plan. Or les pentes sont similaires, et nous expliquons cela par la très faible épaisseur de la couche d'air piégé, qui est dans tous les cas inférieure à 400 nm, hauteur des plots nanoimprimés.

Enfin, il est remarquable de noter que le phénomène de saturation relevé plus tôt se situe à une tension similaire à celle des retards de gel maximum, soit entre -500 et -600 V. Autrement dit, les retards de gel tendent à diminuer pour des potentiels de surface supérieurs à la tension de saturation.

3.7.2 Saturation de l'électromouillage et retard de gel

De nombreuses études ont rapporté que la diminution de l'angle de contact avec l'augmentation de l'amplitude du potentiel est due au piégeage de charges et à une redistribution de celles-ci à proximité de la ligne triple [199, 203, 206]. Janocha *et al.* [199] précisent que l'effet de répulsion, dû à l'accumulation de charges de signes contraires à l'interface solide-liquide, tend à augmenter la surface de cette dernière pour neutraliser l'interface. De plus, ils ont mesuré l'hystérésis de l'angle de contact pour des surfaces identiques soumises ou non à un champ électrique. Ainsi, lorsque le régime de saturation est atteint, les CAH sont plus faibles et la ligne triple est davantage mobile. Or nous avons déjà mis en évidence qu'une ligne triple instable peut être à l'origine de la nucléation de l'eau.

Finalement, une fois le régime de saturation atteint, la ligne triple ne parvient plus à contrebalancer

l'instabilité semble être responsable de la diminution des retards de gel rapportés sur la Figure 3.13 pour des potentiels de surface dont l'amplitude dépasse le seuil de saturation des effets de l'électromouillage.

3.7.3 Influence de la polarité sur l'angle de contact

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de la polarité du potentiel de surface sur les WCA de films de FEP plans. Pour cela, nous avons tracé les WCA en fonction des potentiels de surface négatifs et positifs sur la Figure 3.27.

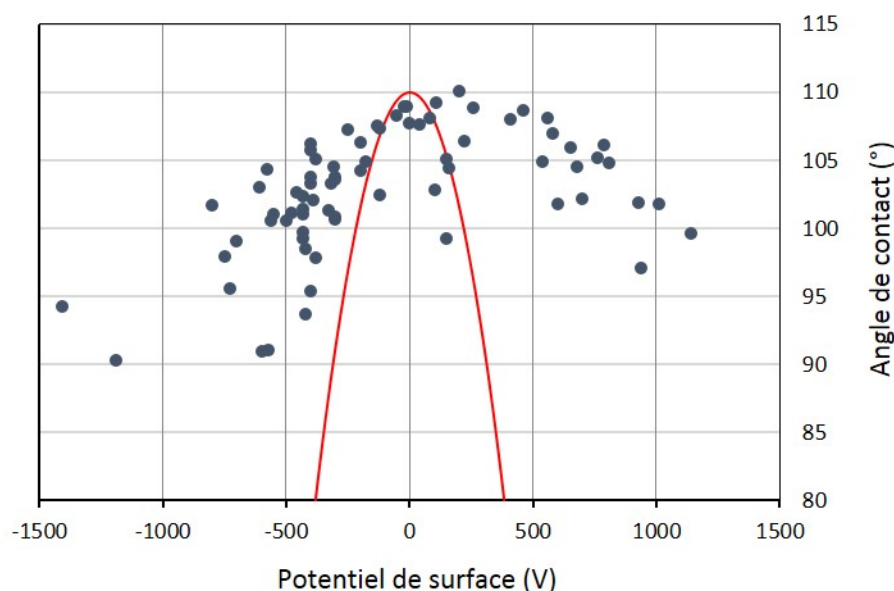


FIGURE 3.27 – Influence de la polarité des charges de surface sur l'angle de contact de l'eau sur des films de FEP plans. En trait rouge, les angles de contact prédits par l'Équation 3.1.

D'après l'équation 3.1, nous n'aurions pas dû observer de dépendance entre les WCA et la polarité des charges de surface. Pourtant, il apparaît que les WCA ont diminué plus rapidement pour les potentiels de surface négatifs. Cette asymétrie a également été observée par [207]. Elle peut être attribuée à l'adsorption des ions OH^- par la surface du film polymère de FEP. En effet, lorsqu'il est polarisé positivement, le diélectrique adsorbe ces anions, mais ce phénomène est rapidement saturé car l'anion OH^- est faiblement polarisé. De fait, le phénomène d'adsorption est limité et le WCA est moins impacté qu'en cas de polarisation négative de la surface.

Enfin, on constate sur la Figure 3.27 que les WCA que nous avons mesuré sont relativement éloignés de l'Équation 3.1. Cela illustre bien les limites de comparaisons entre notre dispositif expérimental et l'électromouillage classique.

3.8 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux propriétés antigivre attribuées aux surfaces superhydrophobes. Dans un premier temps, nous avons détaillé les méthodes classiques de dégivrage. Leur efficacité est certaine mais elles sont consommatrices d'énergie. En ce sens, les surfaces superhydrophobes sont intéressantes car d'une part elles peuvent être une

solution passive à ces problématiques et d'autre part elles peuvent fortement faire diminuer la demande énergétique des solutions classiques.

Nous avons abordé ces problématiques en étudiant d'abord les propriétés de mouillabilité de nos surfaces à froid. Nous avons mis en évidence le fait que le refroidissement des surfaces solides entraîne de la condensation d'eau responsable d'une transition entre l'état de mouillage de Cassie-Baxter et celui de Wenzel. Nous avons montré comment la structuration de la surface, avec en particulier une rugosité pointue, permet de mieux résister aux effets néfastes de la condensation d'eau. Aussi, la nanoimpression permet de conserver des angles de contact plus élevés.

Les propriétés antigivre ont été caractérisées par des mesures des retards de gel sur des films de FEP et PMMA structurés. Nous avons détaillé le rôle de la condensation d'eau dans la propagation du givre et montré que la structuration de surface par impression permet de retarder ce phénomène. Ces observations et leur compréhension ont montré que la ligne triple joue un rôle central dans la propagation du givre et la nucléation des gouttes d'eau. Enfin, la hiérarchisation des surfaces a généralement permis d'obtenir des retards de gel plus longs, parfois supérieurs à 40 minutes.

Puis nous avons mis en évidence l'influence du potentiel électrostatique de surface, permettant ainsi d'expliquer en partie la disparité des mesures de retard de gel. Aussi, il semblerait que ce paramètre joue un rôle très important, probablement supérieur à celui de la structuration de la surface. Nous avons comparé nos résultats avec les travaux portant sur l'électromouillage dans la littérature et montré certaines similitudes, notamment l'évolution des angles de contact en fonction des potentiels de surface.

4 Caractérisation dynamique par impacts de gouttes

4.1 Introduction

L'état de mouillage de Cassie-Baxter est responsable du caractère superhydrophobe d'une surface. Cet état de mouillage est métastable [208, 209]. Ainsi, quand il est déstabilisé par des contraintes extérieures, il est possible d'observer une transition vers l'état de Wenzel, plus stable. Des travaux rapportent l'étude de perturbations extérieures comme l'évaporation de l'eau [209], la pression [210] ou encore les vibrations [211]. Nous avons aussi montré que la condensation de l'eau pouvait induire ce type de transition dans le Chapitre 3 sous certaines conditions de température.

Une interface composite de Cassie-Baxter est essentielle pour l'élaboration de surfaces superhydrophobes. Or les paramètres dynamiques des gouttes d'eau sont susceptibles de détruire cet état de Cassie-Baxter en faveur d'un état de Wenzel plus stable. En effet, lorsqu'une goutte approche une surface superhydrophobe avec une certaine vitesse, elle peut rebondir ou mouiller la surface. C'est pourquoi il est nécessaire d'étudier ces comportements à différentes vitesses. Nous nous intéressons dans ce chapitre aux effets de la vitesse d'impact des gouttes sur des surfaces structurées de FEP (hydrophobes et superhydrophobes) et de PMMA (hydrophiles, hydrophobes et superhydrophobes).

4.2 Mécanismes de transition

Lorsque l'interface composite solide-liquide-air est détruite sous l'impact d'une goutte, l'eau pénètre les cavités d'air pour les remplir. Pour autant, elle n'atteint pas immédiatement le fond de ces cavités. Deux mécanismes ont été mis en évidence sur les surfaces structurées. Il s'agit des mécanismes dits "de-pinning" et "sag", dont les principes sont illustrés sur la Figure 4.1. Pour les plots les plus hauts, le mécanisme "de-pinning" est généralement observé : l'air est piégé entre les plots et l'eau forme une calotte affichant un angle de contact θ relatif à la pression à l'intérieur de la goutte. Si cet angle de contact dépasse celui d'avancée θ_A , alors cette calotte d'eau glisse le long des parois des plots et peut atteindre la base des plots [212, 213].

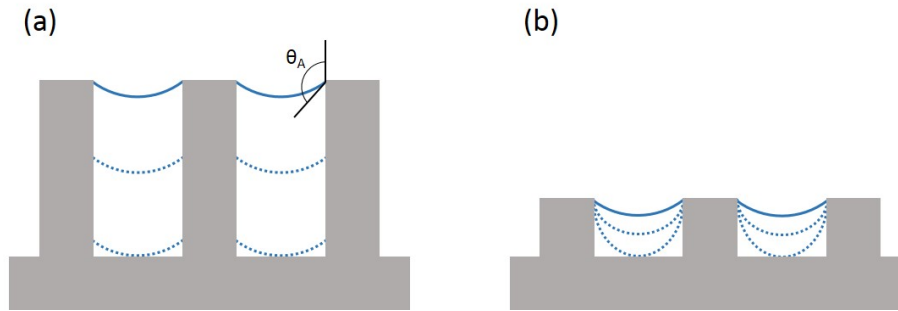


FIGURE 4.1 – Mécanismes de pénétration de l'eau sur des surfaces structurées avec une interface composite de type Cassie-Baxter : (a) mécanisme "de-pinning" et (b) mécanisme "sag".

Pour des plots moins hauts, la calotte d'eau reste accrochée au sommet des plots et peut se déformer jusqu'à atteindre le fond de la cavité sans dépasser θ_A , c'est le mécanisme dit "sag". Lorsque l'eau envahit les cavités, l'interface composite est alors détruite.

4.3 Irréversibilité de la transition

La transition de l'état de Cassie-Baxter vers celui de Wenzel est irréversible [4, 214, 215]. Cela signifie qu'un retour spontané vers une interface composite est impossible. Cette irréversibilité provient de la barrière énergétique asymétrique qui sépare ces deux états de mouillage [216] : l'énergie est bien plus élevée du côté métastable (Cassie-Baxter) que du côté stable (Wenzel) comme le montre la Figure 4.2. En effet, il est très coûteux en énergie de remplacer de l'air par de l'eau dans une cavité composée d'un matériau hydrophobe [217].

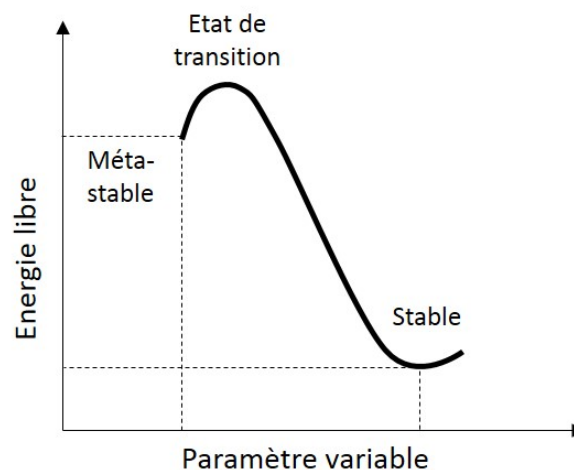


FIGURE 4.2 – Illustration de l'irréversibilité du mécanisme de transition entre l'état de Cassie-Baxter (métastable) et l'état de Wenzel (stable).

Cependant, certains travaux ont rapporté qu'il est possible de restaurer l'état initial de Cassie-Baxter sous l'effet de forces et d'énergies extérieures. Boreyko *et al.* [218] ont montré qu'il est possible d'induire cette transition en utilisant des vibrations mécaniques sur des feuilles de Lotus. L'énergie cinétique est alors convertie en énergie de surface pour vaincre les forces d'adhésion et faire sauter la goutte. Ils ont supposé que les plantes dont les feuilles sont déperlantes utilisent ce mécanisme. Krupenkin *et al.* [219] ont rapporté une méthode permettant un passage réversible entre un état superhydrophobe et hydrophile en utilisant un mécanisme d'électromouillage. Enfin, une transition réversible a également été montrée par Liu *et al.* [220] en chauffant la surface, ou directement la goutte d'eau à l'aide d'un laser. Ainsi, l'état de Cassie-Baxter est restauré et persiste même après le refroidissement de la surface.

Ces travaux montrent les intérêts très forts de la littérature pour proposer des solutions au rétablissement d'un état de mouillage composite mais énergétiquement défavorable. En revanche, ces propositions nécessitent l'apport d'énergie extérieure à l'aide de systèmes dédiés. Cela se traduit par un coût énergétique plus élevé et complexifie les systèmes. Il apparaît donc comme primordial d'améliorer la compréhension de ces mécanismes de transition. À l'image de l'étude que nous avons menée sur les propriétés antigivre dans le Chapitre 3, il est important de développer des solutions passives à ces problématiques. C'est pourquoi nous étudions ici les paramètres intrinsèques à la surface qui permettent de lutter contre cette transition irréversible induite par l'impact de goutte.

4.4 Comprendre la transition de l'état de mouillage

Une goutte d'eau impactant une surface superhydrophobe est susceptible de montrer différents comportements qui dépendent, d'une part, de paramètres intrinsèques à la goutte (taille et vitesse d'impact par exemple) et, d'autre part, de paramètres physico-chimiques de la surface (topographie et énergie par exemple). Nous détaillons ci-après les modèles d'étude développés dans la littérature pour comprendre ces comportements à l'impact.

Quel que soit le comportement de la goutte d'eau, les surfaces superhydrophobes doivent être capables de maintenir leur capacité à faire perler l'eau, même dans des conditions dynamiques. Bartolo *et al.* [221] et Reyssat *et al.* [222] ont montré que sur des surfaces structurées, la transition intervient en fonction des paramètres géométriques de la structuration. Néanmoins, Jung *et al.* [37] ont évoqué la nécessité de coupler ces paramètres géométriques à ceux de la goutte d'eau, comme la vitesse. Ce couplage doit aboutir à l'établissement d'un critère de transition. Comme pour la superhydrophobie en statique, que nous avons étudié dans le Chapitre 2, Nosonovsky et Bhushan [42] ont suggéré le rôle central de la structuration dans l'établissement de ce critère de transition. En particulier, ils ont souligné l'importance de la rugosité et d'une structuration hiérarchique pour stabiliser l'interface composite. Nous avons montré son rôle dans les Chapitres 2 et 3 pour des conditions statiques. Nous verrons en dynamique si la structuration hiérarchique apporte cette stabilité. Les approches proposées par la littérature pour anticiper la transition sont présentées ci-après.

4.4.1 Énergie cinétique et énergie de surface

La goutte d'eau se déforme lors de l'impact. Durant cette déformation, l'énergie cinétique est en partie stockée par la goutte. La déformation s'accompagne aussi d'effets viscoélastiques qui dissipent une partie de l'énergie jusqu'à ce que la goutte atteigne un rayon maximum, noté R_{max} . Concernant les forces de frottement, deux cas sont possibles. Dans l'état de Wenzel, l'eau suit les aspérités et irrégularités de surface qui génèrent des perturbations et freinent la propagation de l'eau [223]. En revanche, dans l'état de Cassie-Baxter, l'énergie de surface est tellement faible que la dissipation d'énergie due aux forces de frottements est négligeable [43].

Après avoir atteint R_{max} , la goutte est susceptible d'avoir stocké plus d'énergie cinétique qu'elle n'en a dissipé par effets viscoélastiques et éventuellement par frottement. Dans ce cas, des forces de rétraction s'exercent au niveau de la ligne triple [224] et le rayon de la goutte diminue. Puis, en fonction des ratios des énergies et éventuellement des forces de frottement, soit la goutte se rétracte complètement et il y a rebond, soit la goutte se déforme à nouveau et oscille [224]. Dans ce dernier cas, la goutte oscille jusqu'à avoir épuisé la totalité de l'énergie cinétique initialement stockée [43, 209].

4.4.2 Vitesse critique

Bhushan *et al.* [21] et Reyssat *et al.* [209, 222] ont proposé d'établir les conditions de transition à partir de la courbure de la goutte d'eau au niveau des poches d'air en utilisant l'équation de la Laplace. Pour cela, il faut considérer une goutte impactant à une vitesse V une surface superhydrophobe composée de plots circulaires d'un diamètre D , d'une hauteur H dans un réseau de période P comme illustré sur la Figure 4.3. Alors, la goutte s'enfonce d'une profondeur maximale δ entre deux plots espacés de $\sqrt{2}P - D$ avec une courbure constante sur toute la hauteur H [42]. Alors la pression de Laplace est définie par [37] :

$$P_L = \frac{2\gamma}{R} \quad (4.1)$$

Comme nous l'avons schématisé sur la Figure 4.1, si δ est plus grand que H , alors l'eau atteint le fond de la structuration, détruisant ainsi l'interface composite. Il existe une vitesse critique V_c au delà de laquelle la pénétration totale des structures a lieu, c'est-à-dire quand $\delta = H$. Reyssat *et al.* [222] ont proposé l'équation suivante :

$$V_c = \sqrt{\frac{\gamma H}{\rho l^2}} \quad (4.2)$$

avec γ la tension superficielle de l'eau, ρ sa masse volumique et l la distance entre deux

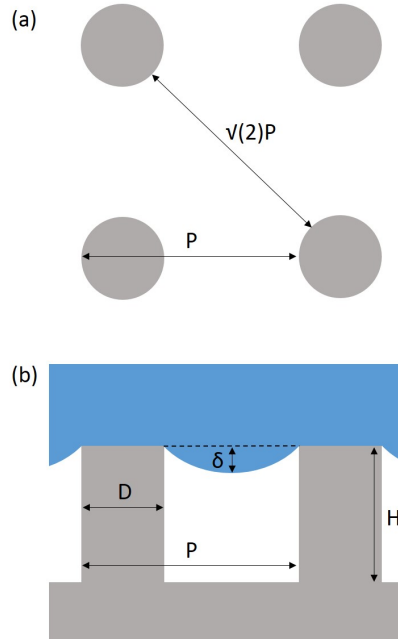


FIGURE 4.3 – (a) vue de dessus des distances séparant quatre plots dans un réseau de période P et (b) vue de coté de la pénétration maximale d'une goutte d'eau sur ce même réseau. Figure inspirée de [37].

plots. Nous proposons de préciser cette équation avec les observations de Jung *et al.* [37] en remplaçant la distance l par $\sqrt{2}P - D$. Il s'agit de la plus grande distance possible entre deux plots, c'est donc ici que l'eau atteindra le fond des motifs en premier. Ainsi, l'Équation 4.2 devient :

$$V_c = \sqrt{\frac{\gamma H}{\rho(\sqrt{2}P - D)^2}} \quad (4.3)$$

Nous remarquons qu'une large distance entre les plots implique une vitesse de pénétration relativement faible, ce qui a été expérimentalement vérifié par Jung *et al.* [37].

4.4.3 Pressions de surface

Une autre approche, dont HeeKwon *et al.* [213] font une description précise, consiste à étudier le comportement de la goutte à l'impact en considérant les pressions de mouillage et d'anti-mouillage. Les premières trouvent leur origine dans l'énergie cinétique alors que la deuxième provient de la chimie et de la structuration de la surface. Au début de l'impact, le contact entre la goutte et la surface structurée génère la pression dite de water-hammer qui favorise le

mouillage de la surface. L'expression de cette pression est la suivante [37, 213] :

$$P_{WH} = k\rho CV \quad (4.4)$$

avec k une constante qui dépend des conditions expérimentales de l'impact et C la vitesse du son dans l'eau (1500 m/s). Ensuite, quand la goutte s'étale sur la surface, il faut considérer la pression dynamique induite par la vitesse de la goutte d'eau de densité ρ et dont l'expression est la suivante :

$$P_D = \frac{1}{2}\rho V^2 \quad (4.5)$$

Puis, l'unique pression d'anti-mouillage de la surface est la pression de capillarité dont l'expression est la suivante [221, 225, 226] :

$$P_C = -\gamma \cos(\theta_A) \frac{L_C}{A_C} \quad (4.6)$$

avec θ_A l'angle d'avancée sur le même matériau non structuré, L_C le périmètre de capillarité et A_C l'aire de capillarité. Ces deux derniers paramètres sont représentés schématiquement sur la Figure 4.4 dans le cas d'un réseau carré de plots cylindriques ou coniques. Pour ces derniers, le diamètre considéré est celui à la base des plots.

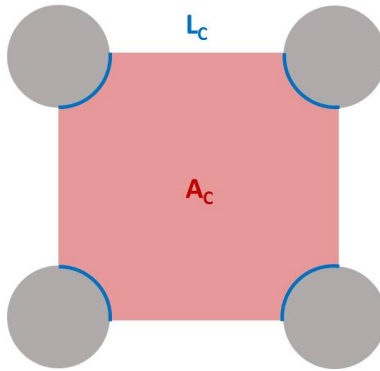


FIGURE 4.4 – Représentation schématique en vue de dessus des paramètres géométriques de l'Équation 4.6. Le périmètre de capillarité L_C est en traits bleus et l'aire de capillarité A_C est en rouge.

Finalement, selon les valeurs prises par chacune des pressions de mouillage ou d'anti-mouillage, cette approche permet d'anticiper le comportement et l'état de mouillage de la goutte d'eau à

l'impact, comme résumé dans le Tableau 4.1.

$P_C > P_{WH} > P_D$	Rebond	Cassie-Baxter
$P_{WH} > P_C > P_D$	Rebond partiel	État intermédiaire
$P_{WH} > P_D > P_C$	Empalement	Wenzel

TABLE 4.1 – Prédictions du comportement de la goutte d'eau et de son état de mouillage à l'impact en fonction des valeurs des pressions de mouillage (P_{WH} et P_D) et d'anti-mouillage (P_C).

Nous appliquerons ces approches à nos échantillons après avoir présenté dans la partie suivante les conditions expérimentales et la nature des surfaces caractérisées. Puis, nous mettrons les prédictions des états de mouillage en parallèle des résultats expérimentaux.

4.5 Conditions expérimentales et surfaces étudiées

Pour les mesures de rebond, nous avons utilisé la DSA100 de Krüss équipée d'une caméra rapide avec une vitesse d'acquisition de 600 images par secondes. Cet équipement permet de fixer précisément le volume de la goutte et la hauteur de chute. Aussi, nous pouvons contrôler la température du substrat grâce à la chambre de type Peltier TC40. Nous travaillons à 21 ou -5°C . Le volume de la goutte est fixé à $10\ \mu\text{l}$, soit un diamètre d'environ 1,3 mm en considérant la goutte comme sphérique avant l'impact.

4.5.1 Vitesse d'impact

Sur la DSA100, la hauteur de l'aiguille permet de faire varier la vitesse de chute de la goutte d'eau. Les gouttes étant de dimension millimétrique, leur vitesse V suit la loi de chute libre :

$$V = \sqrt{2gh} \quad (4.7)$$

avec h la hauteur de chute et g l'accélération de la pesanteur. Cette loi se vérifie jusqu'à une hauteur d'environ 50 cm. Au-delà, la vitesse est surestimée [227]. Nous avons tracé l'Équation 4.7 sur la Figure 4.5. Cette équation nous permet de déterminer les vitesses de chute des gouttes. Nous avons travaillé à trois hauteurs de chute dont les vitesses correspondantes sont reportées dans le Tableau 4.2.

L'observation de l'impact de la goutte se fait de profil et nous permet d'apprécier les déformations de la goutte. Ainsi, nous pouvons mesurer les rayons de déformation maximum (R_{max}) et minimum (R_{min}). Si la goutte rebondit totalement, alors R_{min} est nul. Les surfaces sur lesquelles nous avons travaillé sont présentées dans la partie suivante.

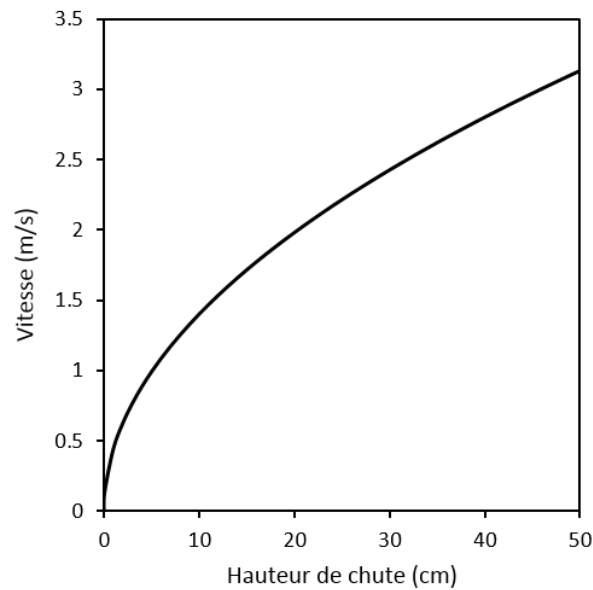


FIGURE 4.5 – Tracé de la loi de chute libre d'après l'Équation 4.7 jusqu'à une hauteur de 50 cm.

Hauteur (cm)	Vitesse (m/s)
0,5	0,31
2	0,63
8	1,25

TABLE 4.2 – Hauteurs de chute des gouttes et vitesses utilisées dans cette étude (calculées à l'aide de l'Équation 4.5).

4.5.2 Surfaces caractérisées

Nous avons étudié le PMMA, un matériau hydrophile, et le FEP, un matériau intrinsèquement fluoré et hydrophobe. Les méthodes de structurations choisies sont l'impression thermique avec l'équipement EITRE 6 et la rugosification plasma avec l'EMAX. Les conditions d'impression et de rugosification restent inchangées par rapport au Chapitre 2. Pour rappel, le FEP est rugosifié pendant 10 secondes à une puissance de 1000 W avec les gaz argon et CF_4 sous des flux de 100 et 25 sccm, respectivement. Le PMMA est rugosifié pendant 60 secondes à une puissance de 600 W avec le gaz CF_4 sous un flux de 150 sccm. Nous avons étudié l'influence de différents réseaux de plots et l'effet de la structuration hiérarchique par rugosification de ces derniers. Deux profils de plots ont été étudiés : avec des bords droits (plots cylindriques) ou inclinés (plots coniques), ces deux profils sont distinguables sur les photos MEB de la Figure 4.6.

Les dimensions des plots sont rassemblées dans le Tableau 4.3. La référence de l'échantillon permet de distinguer le matériau (FEP ou PMMA), la période (numéro 01,03 ou 04) et le profil du plot : cylindrique (D pour droit) ou conique (I pour incliné). Lors de la rugosification, les dimensions des plots sont légèrement modifiées, mais pour une meilleure lisibilité, nous

n'avons pas reporté ces nouvelles dimensions dans le Tableau 4.3. En revanche, nous avons pris en compte ces changements lors des analyses et calculs.

Afin de faciliter les comparaisons entre les échantillons, nous définissons deux rapports géométriques. Le premier est le facteur d'aspect (Fa) qui est calculé en opérant le ratio de la hauteur (H) par le diamètre des plots (D) :

$$Fa = \frac{H}{D} \quad (4.8)$$

Le deuxième est la densité volumique des plots (d_{vol}) qui est obtenue par le ratio du volume d'un plot (V_{plot}) sur le volume d'une unité de hauteur H (hauteur du plot) et de côté P (période du réseau). Cette densité représente le volume occupé par le plot dans un volume unitaire :

$$d_{vol} = \frac{V_{plot}}{P^2 H} \quad (4.9)$$

Ce qui donne, après simplification, pour un plot cylindrique :

$$d_{vol \text{ cyl}} = \frac{\pi D^2}{4P^2} \quad (4.10)$$

Dans le cas d'un plot conique, l'Équation 4.9 devient après simplification :

$$d_{vol \text{ cône}} = \frac{\pi}{12P^2} (D_1^2 + D_2^2 + D_1 D_2) \quad (4.11)$$

avec D_1 et D_2 les diamètres du cône à sa base et à son sommet, respectivement.

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure 4.6, les impressions sur PMMA sont de très bonne qualité, conformes aux dimensions des moules. Pour FEP, les plots de l'échantillon FEP03D sont étirés et déformés lors du démoulage. Nous notons aussi quelques résidus d'impression aux sommets des plots de l'échantillon FEP04D. Les autres impressions sont satisfaisantes.

Pour la morphologie des échantillons après rugosification, les photos MEB sont rassemblées sur la Figure 4.7. Les rugosités créées sont similaires à celles déjà observées dans le Chapitre 2. Sur PMMA, elle est pointue, fine et à l'échelle nanométrique. Ainsi, la hiérarchisation de la structuration est particulièrement marquée avec des plots à l'échelle submicronique et

Chapitre 4. Caractérisation dynamique par impacts de gouttes

Référence	Diamètre	Période	Hauteur	Facteur d'aspect	Densité volumique
FEP01D	540 ± 20	800	500 ± 15	0,9	0,4
FEP03D	670 ± 5	1200	630 ± 30	0,9	0,2
FEP04D	1180 ± 10	1500	800 ± 60	0,7	0,5
FEP01I	490 ± 5	800	760 ± 15	1,6	0,2
FEP03I	810 ± 20	1200	920 ± 25	1,1	0,2
FEP04I	1140 ± 10	1500	780 ± 20	0,7	0,3
PMMA01D	550 ± 5	800	540 ± 5	1	0,4
PMMA03D	800 ± 10	1200	430 ± 5	0,5	0,3
PMMA04D	1170 ± 10	1500	540 ± 10	0,5	0,5
PMMA01I	550 ± 20	800	890 ± 5	1,6	0,2
PMMA03I	890 ± 20	1200	1010 ± 45	1,1	0,3
PMMA04I	1170 ± 35	1500	810 ± 10	0,7	0,3

TABLE 4.3 – Paramètres géométriques des réseaux de plots imprimés sur FEP et PMMA. Les dimensions sont données en nm.

une rugosité à une échelle bien inférieure. La rugosité est présente au sommet des plots ainsi qu'entre les plots. Aussi, les flancs des plots sont légèrement structurés. Sur les films de FEP, la rugosité est bien plus grossière et aléatoire. Le film FEP01D est rugosifié avec la formation d'une cavité au sommet des plots. Les autres plots sont rugosifiés de manière asymétrique. La rugosité est plus petite que les plots, mais plus difficilement qualifiable de nanométrique. Pour autant, la surface est bien hiérarchisée. En particulier, l'espace entre les plots est finement rugosifié.

Il convient ensuite de caractériser les angles de contact et hystérésis des surfaces afin de s'assurer de leur caractère superhydrophobe. Ces données sont rassemblées dans le Tableau 4.4. Pour rappel le FEP plan a un angle de contact de $110^\circ \pm 2^\circ$ et une hystérésis de $23^\circ \pm 4^\circ$. Pour le PMMA, les valeurs avant structuration de la surface sont de $83^\circ \pm 2^\circ$ pour l'angle de contact et de $28^\circ \pm 6^\circ$ pour l'hystérésis.

Concernant les films de FEP imprimés, tous les échantillons affichent des WCA élevés et au moins supérieurs à 159° . Toutes les valeurs d'hystérésis sont inférieures à 10° . Ainsi, nous obtenons des films superhydrophobes dès l'étape d'impression. Le FEP étant un matériau fluoré et hydrophobe, la structuration de sa surface par impression permet de créer une interface composite de Cassie-Baxter. Après rugosification, les angles de contact sont légèrement supérieurs. En revanche, les hystérésis diminuent de manière plus significative à l'exception de l'échantillon FEP01I, mais les photos MEB ne permettent pas d'expliquer ce comportement. Notons que le film FEP03I montre d'excellents résultats alors que les plots ont été particulièrement détériorés pendant le traitement plasma, voir Figure 4.7. Cela montre l'efficacité de la hiérarchisation de la surface pour contrer les défauts de structuration. Nous avons déjà montré cette capacité dans le Chapitre 2.

Concernant les films de PMMA, les procédés de structuration agissent différemment sur la

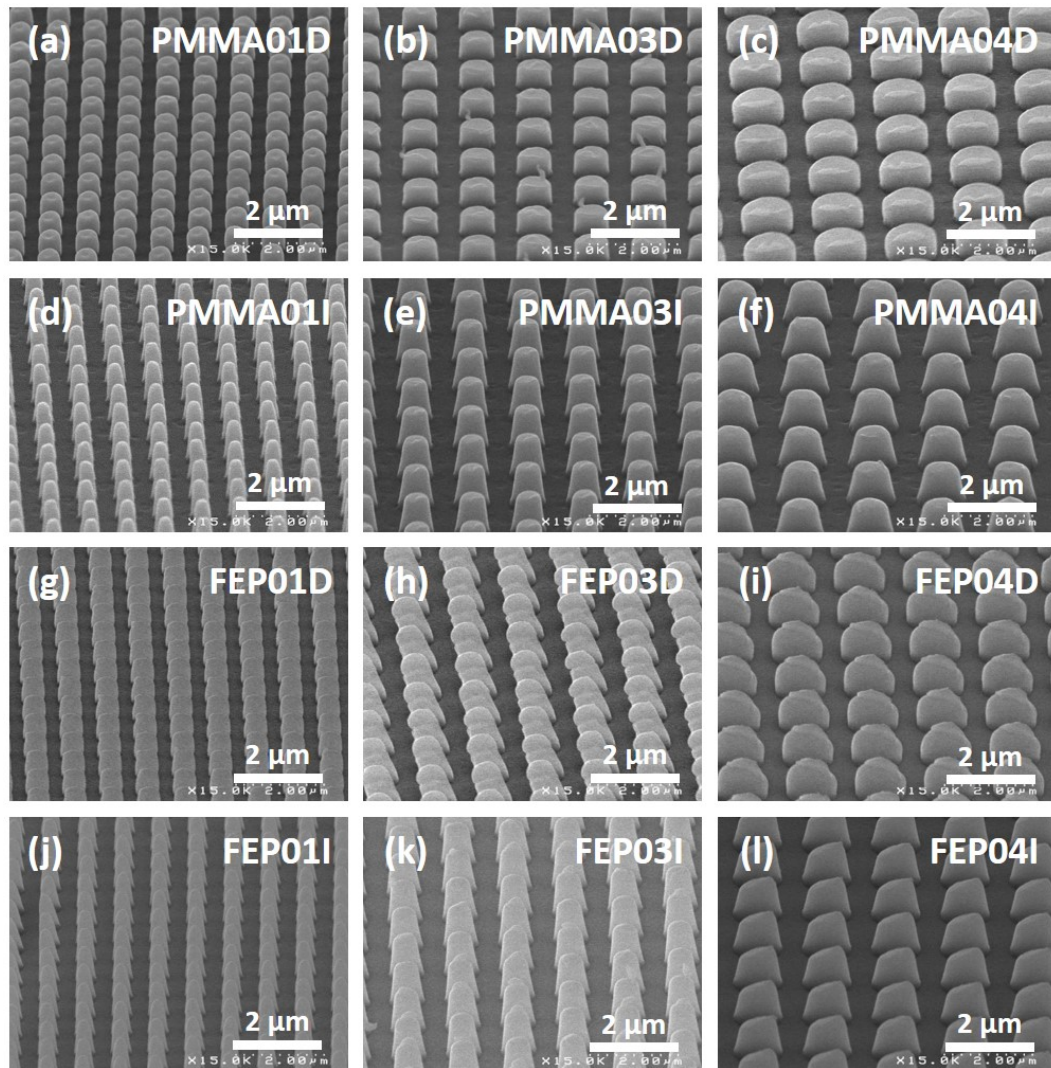


FIGURE 4.6 – Photos MEB à 45° de plots nanoimprimés de (a,b,c,d,e,f) PMMA et de (g,h,i,j,k,l) FEP. Les références des échantillons et leurs dimensions correspondent au Tableau 4.3.

mouillabilité car le matériau est intrinsèquement hydrophile. En effet, l'impression seule n'engendre qu'une faible augmentation du WCA, notamment car elle s'accompagne d'une légère fluoruration (environ 7 %) provenant d'un transfert partiel du traitement antiadhésif des moules. Le CAH augmente considérablement sur ces échantillons, témoignant d'un état de mouillage de Wenzel. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, la structuration et la fluoruration simultanées permettent une augmentation très significative des WCA et des CAH en validant les conditions de la création de surfaces superhydrophobes. Une nouvelle fois, la présence de disques de rugosité différentes ne gêne pas l'obtention de surfaces superhydrophobes.

Sur le FEP comme sur le PMMA, nous avons noté que dans des conditions statiques, les dimensions des plots, la géométrie (cylindrique ou conique) et la période n'influencent pas de manière significative la mouillabilité. En effet, les moyennes calculées dans le Tableau

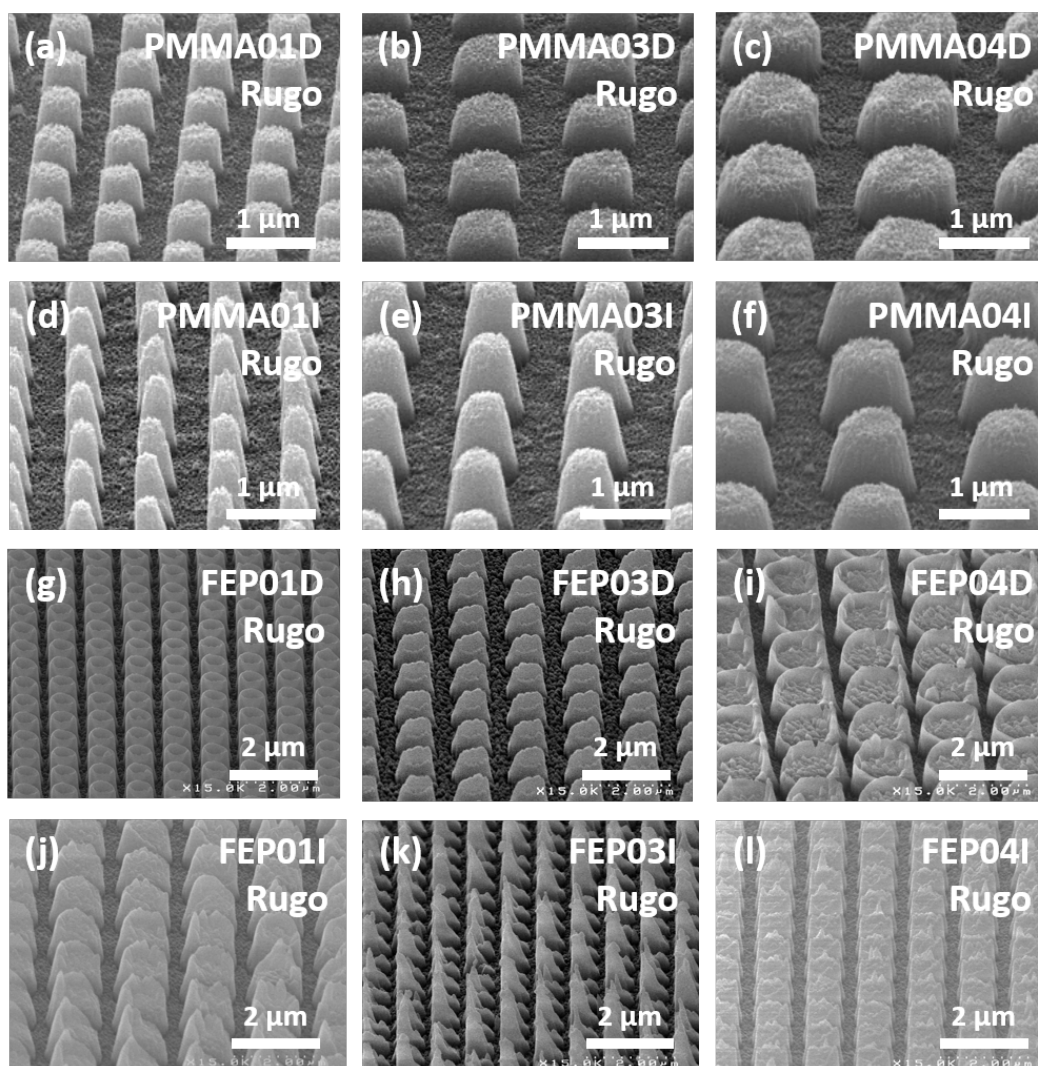


FIGURE 4.7 – Photos MEB à 45° de plots nanoimprimés et rugosifiés par traitement plasma de (a,b,c,d,e,f) PMMA et de (g,h,i,j,k,l) FEP. Les références des échantillons correspondent au Tableau 4.3.

4.4 affichent des écarts-types très faibles. Ce qui signifie que, si la chimie de surface est favorable, alors la structuration est efficace quelque soit sa géométrie ou ses dimensions dans nos conditions. Ce résultat est très intéressant car il montre qu'il est possible d'obtenir des surfaces superhydrophobes relativement simplement avec des procédés courts et des structures simples. En effet, les facteurs d'aspect sont faibles donc il est facile d'imprimer ces surfaces avec la technologie NIL thermique. Au-delà du comportement de ces surfaces en statique, c'est leur capacité en dynamique qui nous intéresse dans ce chapitre. Nous appliquons ci-après les modèles mathématiques présentés plus tôt afin de prédire leurs comportements.

4.6. Application des modèles théoriques

Référence	WCA (°)	CAH (°)	WCA ap. rugo. (°)	CAH ap. rugo. (°)
FEP01D	159 ± 2	5 ± 1	160 ± 2	4 ± 1
FEP03D	159 ± 1	9 ± 1	161 ± 2	4 ± 3
FEP04D	159 ± 1	3 ± 1	163 ± 1	2 ± 1
FEP01I	163 ± 2	4 ± 1	162 ± 1	7 ± 3
FEP03I	160 ± 1	4 ± 1	162 ± 1	1 ± 1
FEP04I	159 ± 1	9 ± 1	162 ± 1	1 ± 1
Moyenne	160 ± 1	5 ± 2	162 ± 1	3 ± 2
PMMA01D	127 ± 1	78 ± 2	160 ± 1	6 ± 3
PMMA03D	114 ± 1	62 ± 1	159 ± 4	3 ± 1
PMMA04D	117 ± 2	66 ± 6	163 ± 2	1 ± 1
PMMA01I	124 ± 1	69 ± 1	162 ± 1	2 ± 1
PMMA03I	122 ± 1	78 ± 7	158 ± 1	2 ± 1
PMMA04I	120 ± 1	80 ± 5	156 ± 1	3 ± 6
Moyenne	121 ± 4	72 ± 7	160 ± 2	3 ± 1

TABLE 4.4 – Angles de contact et hystérésis des surfaces nanoimprimées avant et après rugosification. Les paramètres géométriques sont rassemblés Tableau 4.3 et les photos MEB Figure 4.6.

4.6 Application des modèles théoriques

Nous avons retenu deux approches pour prédire l'état de mouillage d'une goutte d'eau impactant une surface structurée. La première est celle de la vitesse critique d'empalement V_c selon l'Équation 4.3. La deuxième approche dépend des pressions de mouillage et d'anti-mouillage selon le Tableau 4.1. Nous proposons d'appliquer ces modèles à nos surfaces superhydrophobes.

4.6.1 Vitesse critique

L'application de l'Équation 4.3 nous permet de déterminer la vitesse critique d'empalement V_c à partir de laquelle l'eau devrait s'engouffrer dans les structures. Les vitesses critiques d'empalement calculées sont reportées dans le Tableau 4.5. Pour les calculs, $\gamma = 0,073 \text{ N/m}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ d'après Jung *et al.* [37] et Reyssat *et al.* [222].

Les vitesses V_c calculées se situent entre 5,7 et près de 20,0 m/s. L'équipement DSA 100 nous permet d'atteindre des vitesses maximales de 1,25 m/s. De fait, nous ne devrions jamais dépasser les V_c calculées pour ces surfaces. Néanmoins, nous pouvons commenter ci-après l'influence des paramètres géométriques.

Pour le PMMA, les évolutions de V_c avec le facteur d'aspect montrent une tendance très claire, soit une augmentation de V_c avec celle du facteur d'aspect (Figure 4.8a). En comparant les points notés (01IRugo) et (01I), nous remarquons qu'il est possible d'obtenir deux valeurs différentes de V_c pour des facteurs d'aspect très proches (1,5 et 1,6 respectivement). L'échantillon

Référence	V_c (m/s)	V_c ap. rugo. (m/s)
FEP01D	10,2	15,4
FEP03D	6,6	7,8
FEP04D	8,1	10,0
FEP01I	11,6	19,6
FEP03I	9,2	12,1
FEP04I	7,7	9,1
PMMA01D	10,8	8,9
PMMA03D	6,2	6,4
PMMA04D	6,6	5,7
PMMA01I	13,9	11,6
PMMA03I	10,6	9,0
PMMA04I	8,1	8,3

TABLE 4.5 – Vitesses critiques d’empalement de gouttes impactant les surfaces superhydrophobes de FEP et PMMA calculées à l’aide de l’Équation 4.3.

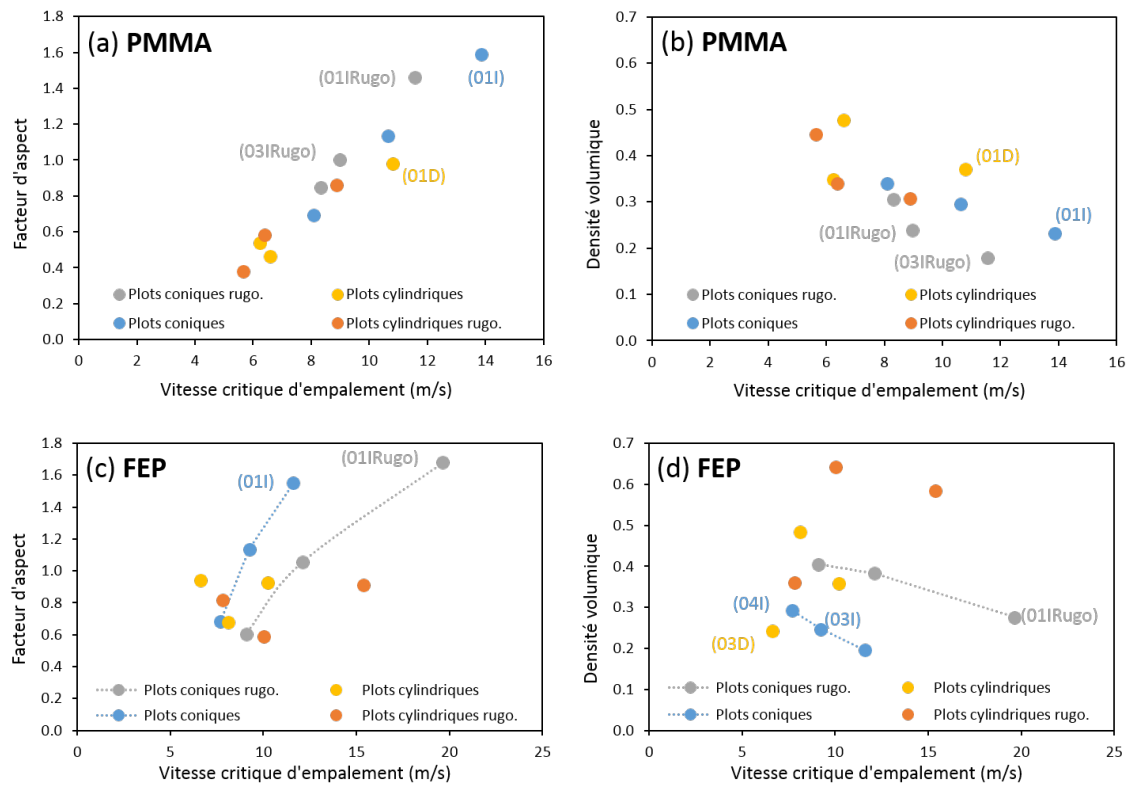


FIGURE 4.8 – Tracés des vitesses critiques d’empalement V_c estimées avec l’Équation 4.3 en fonction des dimensions de plots pour (a,b) PMMA et (c,d) FEP.

(01I) obtient une valeur de V_c plus grande grâce à une hauteur plus élevée (890 contre 730 nm). De même, les points notés (03IRugo) et (01D) affichent des facteurs d’aspect encore plus proches (1,0 et 0,98 respectivement). Dans ce cas, c’est la période qui explique la différence :

elle est bien plus faible pour l'échantillon (01D). L'Équation 4.3 montre bien que de larges distances entre les plots sont susceptibles de déstabiliser l'interface solide-liquide-air. De fait, les échantillons dont les V_c sont les plus grandes sont généralement ceux dont la période est la plus petite.

Intéressons-nous à ces mêmes échantillons sur la Figure 4.8b en fonction de la densité volumique. Plus cette dernière est faible plus les V_c sont élevées. En effet, une occupation volumique réduite des plots laisse davantage de volume à l'air pour un état de Cassie-Baxter. Toutefois, ce raisonnement se limite à une réalité physique : il faut des plots suffisamment denses et avec un diamètre suffisant pour soutenir les gouttes d'eau. Les points (03IRugo) et (01I) ont presque la même densité volumique (0,24 et 0,23 respectivement) mais leurs V_c sont très différentes car à occupation volumique identique, les plots (01I) ont une période plus petite (800 contre 1200 nm). Cela confirme le rôle central de la période par rapport à la valeur de V_c .

Pour le FEP, la Figure 4.8c montre une augmentation de V_c avec celle du facteur d'aspect. Rappelons que ce dernier est directement proportionnel à la hauteur des plots, voir Équation 4.8. Ainsi, plus les plots ont une hauteur élevée plus ils préservent la surface d'une transition vers l'état de Wenzel. C'est la raison pour laquelle V_c augmente fortement entre l'échantillon noté (01I) et celui noté (01IRugo) bien que les facteurs d'aspect soient proches. Encore une fois, les V_c les plus élevées sont obtenues avec les périodes les plus petites. Ce paramètre montre encore une fois son importance.

Sur la Figure 4.8d, les V_c sont tracées en fonction de la densité volumique. Lorsque cette dernière est plus faible, elle permet d'atteindre les V_c les plus élevées. En détail, nous notons l'influence de la hauteur des plots entre l'échantillon notés (03D) à 630 nm et celui noté (03I) à 920 nm et pour lesquels les densités volumiques sont identiques. Enfin, la prédominance de la période sur la hauteur est bien visible entre l'échantillon noté (04I) avec une période de 1500 nm et celui noté (01IRugo) avec une période de 800 nm.

Finalement, la période des réseaux est le paramètre prédominant, il doit être faible pour obtenir une V_c élevée. La hauteur joue un rôle secondaire, mais plus elle est grande plus V_c est élevée. Plus généralement, il faut un facteur d'aspect élevé et une densité volumique faible.

Notons que pour les films de PMMA rugosifiés, la fluoration de la surface n'est pas prise en compte par ce modèle. Cette évolution vers une diminution des V_c après rugosification nous paraît peu probable et montrerait une première limite à ce modèle. De plus, ce modèle ne peut retranscrire les effets de la rugosité. Enfin, le facteur d'aspect assimile les plots coniques à des plots cylindres. En revanche, la densité volumique permet de distinguer les deux. Précisons que la vitesse de chute d'une goutte d'eau de pluie est de 4 m/s pour un diamètre de 1 mm [228]. De fait, les V_c calculées nous paraissent très élevées et mettent en doute le fait que ce modèle soit adapté à nos échantillons. Donc, il est important de compléter ces prédictions avec un autre modèle. C'est l'objet de la partie suivante.

4.6.2 Pressions de surface

Nous appliquons dans cette partie le modèle détaillé par HeeKwon *et al.* [213] pour prédire le comportement de la goutte à l'impact en considérant les pressions de mouillage (P_{WH} et P_D) et d'anti-mouillage (P_C).

Durant l'impact, le contact de la goutte avec la surface génère la pression de water-hammer, dont l'expression est détaillée dans l'Équation 4.4. La constante k dépend des conditions expérimentales et sa valeur est souvent fixée à 0,2 dans la littérature [43, 225, 229]. Nos conditions étant comparables, nous avons utilisé cette valeur. Puis, durant l'étalement de la goutte, il faut considérer la pression dynamique, Équation 4.5. Ces pressions ne dépendent pas de la nature des échantillons. Leurs valeurs sont rassemblées dans le Tableau 4.6.

Pression	1,25 m/s	0,63 m/s	0,31 m/s
P_{WH} (kPa)	375	189	93
P_D (kPa)	0,8	0,2	0,05

TABLE 4.6 – Valeurs des pressions P_{WH} et P_D pour les différentes vitesses d'impact calculées avec les Équations 4.4 et 4.5, respectivement.

Dans nos conditions expérimentales, nous constatons que P_D est négligeable devant celle de P_{WH} . Cela nous permet de simplifier le Tableau 4.1 et de ne plus considérer cette pression par la suite. De plus, la structuration de surface des échantillons est généralement inférieure au micromètre. Il nous paraît alors difficile de distinguer un état où l'eau serait partiellement ancrée dans la structuration de surface d'un état de Wenzel. Pour simplifier l'interprétation de ces prévisions, nous considérons les états de Cassie-Baxter et de Wenzel uniquement.

Déterminons ensuite les valeurs de P_C qui empêche le mouillage des surfaces, calculées à partir de l'Équation 4.6. Cette dernière dépend des paramètres géométriques de la structuration et d'après la Figure 4.4 nous pouvons écrire, après simplification, l'expression suivante :

$$P_C = -\gamma \cos(\theta_A) \frac{\Pi D}{p^2 - \frac{\Pi}{4} D^2} \quad (4.12)$$

Nous reportons les valeurs de P_C dans le Tableau 4.7. Afin d'obtenir les pressions les plus justes possibles, nous utilisons l'Équation 4.12 avec les valeurs de θ_A les plus adaptées. Pour les échantillons non rugosifiés, nous prenons le θ_A des films plans (120° et 103° pour FEP et PMMA, respectivement). Lorsque les échantillons sont rugosifiés, alors nous appliquons la formule avec le θ_A des films plans rugosifiés (158° pour FEP et PMMA) afin de prendre en compte la rugosification et la fluoruration du PMMA.

Il convient ensuite de mettre en parallèle ces différentes pressions en fonction des critères établis dans le Tableau 4.1 afin de prédire les états de mouillage. Nous rapportons ces compa-

4.6. Application des modèles théoriques

Référence	P_C (kPa)	P_C ap. rugo. (kPa)
FEP01D	151	551
FEP03D	71	186
FEP04D	117	363
FEP01I	124	496
FEP03I	100	304
FEP04I	106	291
PMMA01D	71	240
PMMA03D	44	177
PMMA04D	51	193
PMMA01I	71	240
PMMA03I	56	196
PMMA04I	51	188

TABLE 4.7 – Valeurs de la pression de capillarité P_C calculées pour les films de FEP et PMMA imprimés puis rugosifiés par traitement plasma.

raisons dans le Tableau 4.8 pour les films de FEP et de PMMA et pour chacune des vitesses considérées.

Référence	Av. rugo.			Ap. rugo.		
	1,25 m/s	0,63 m/s	0,31 m/s	1,25 m/s	0,63 m/s	0,31 m/s
FEP01D	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
FEP03D	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
FEP04D	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C \approx P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
FEP01I	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
FEP03I	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
FEP04I	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
PMMA01D	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
PMMA03D	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C \approx P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
PMMA04D	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C \approx P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
PMMA01I	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
PMMA03I	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C > P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$
PMMA04I	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_{WH} > P_C$	$P_C \approx P_{WH}$	$P_C > P_{WH}$

TABLE 4.8 – Prédictions des états de mouillage d'après les valeurs des pressions P_C et P_{WH} sur les films structurés de FEP et PMMA avant et après rugosification plasma. En noir, l'état de mouillage prédit est celui de Wenzel, en vert celui de Cassie-Baxter. En orange, les pressions sont très proches.

Avant rugosification et d'après les comparaisons et prédictions du Tableau 4.8, nous constatons qu'aucun film ne devrait montrer de rebond pour les deux vitesses les plus élevées : 1,25 et 0,63 m/s. Les premiers rebonds devraient être constatés à 0,31 m/s pour la plupart des films de FEP à l'exception de la référence FEP03D pour laquelle le ratio L/C est faible à cause d'un faible diamètre et d'une période élevée.

Ensuite, rappelons que ce modèle nous permet de prendre effectivement en compte le traitement plasma en considérant les θ_A des films plans rugosifiés dans l'Équation 4.12. Nous remarquons, dès la vitesse de 1,25 m/s, l'augmentation de P_C grâce au traitement plasma. En effet, deux échantillons devraient montrer un rebond de la goutte (FEP01D et FEP01I). Il s'agit d'échantillons dont la période du réseau est la plus faible (800 nm). Le film référencé FEP04D est aussi susceptible de présenter un rebond de goutte car P_{WH} et P_C sont proches. Puis, pour une vitesse de 0,63 m/s, tous les échantillons sont susceptibles de conserver leur état de Cassie-Baxter pendant l'impact de la goutte. Seuls quelques échantillons de PMMA présentent des P_{WH} et P_C proches. En effet, sur PMMA, le traitement plasma a tendance à diminuer les dimensions des plots. Mais la fluoration compense ce phénomène. Enfin, les gouttes devraient rebondir sur tous les échantillons à une vitesse de 0,31 m/s.

4.6.3 Comparaison et choix du modèle

Nous avons émis des doutes sur le modèle basé sur la détermination de la vitesse critique. En particulier, il ne permet pas de prendre en compte la fluoration de la surface de PMMA lors du traitement plasma. De plus, ce modèle fait apparaître des vitesses critiques très élevées qui dépassent la vitesse de chute d'une goutte d'eau de pluie. Ce modèle nous aura seulement permis de discuter de l'influence des paramètres géométriques de la structuration sur la vitesse critique d'empalement mais il ne paraît pas adapté pour nos échantillons rugosifiés.

Le modèle utilisant les pressions de mouillage et d'anti-mouillage nous paraît plus adapté car il donne des prévisions plus réalistes. De plus, en adaptant au mieux la valeur de l'angle d'avancée, nous pouvons prendre en compte la rugosification et la fluoration des surfaces dans les prédictions des états de mouillage. Finalement, c'est ce dernier modèle que nous utilisons dans la suite de l'étude et auquel nous comparons nos résultats expérimentaux.

4.7 Impact sur films de FEP et PMMA plans

Afin de mener des analyses claires et précises, nous traitons les données par groupe : FEP imprimés, FEP hiérarchique, PMMA imprimée et PMMA hiérarchique. Pour chaque groupe d'échantillons, nous rassemblons les films sur lesquels les gouttes affichent des comportements identiques à 21°C et pour une vitesse de chute de 1,25 m/s. C'est à cette vitesse que nous avons observé le plus de comportements différents de la goutte d'eau lors de l'impact. Nous analyserons ensuite l'ensemble des données.

Avant de s'intéresser aux rebonds sur les échantillons structurés, attardons-nous sur les films plans. Sur le FEP, qui est un matériau hydrophobe, la goutte d'eau minimise sa surface de contact et cherche à retrouver une forme sphérique après l'impact. Sur la Figure 4.9, la goutte s'étale lors de l'impact (a) avec un rayon maximum d'étalement, noté R_{max} , en seulement quelques millisecondes [230, 231]. Lors de l'étalement, nous remarquons la forme particulière de la goutte d'eau, qualifiée de "pancake" dans la littérature [36, 232, 233] avec un bourrelet

d'eau sur le périmètre extérieur et une épaisseur réduite au centre. Durant cette déformation, l'énergie cinétique incidente est transférée en énergie de surface lorsque la goutte se déforme. Aussi, elle dissipe une faible partie de l'énergie cinétique en pertes visqueuses [222]. Une autre partie est dissipée par les forces de frottement entre l'eau et la surface. C'est pourquoi la goutte se rétracte (b,c) jusqu'à R_{min} sous l'effet de forces visqueuses mais ne dispose pas de l'énergie suffisante pour rebondir (c). Avant de s'immobiliser (f), la goutte d'eau dissipe le restant de son énergie par frottements tant que la ligne triple n'est pas fixe (f) puis par pertes visqueuses uniquement lorsqu'elle oscille sur place. Les valeurs moyennes des R_{max} et R_{min} pour FEP sont de $3,4 \pm 0,1$ mm et $0,9 \pm 0,1$ mm, respectivement.

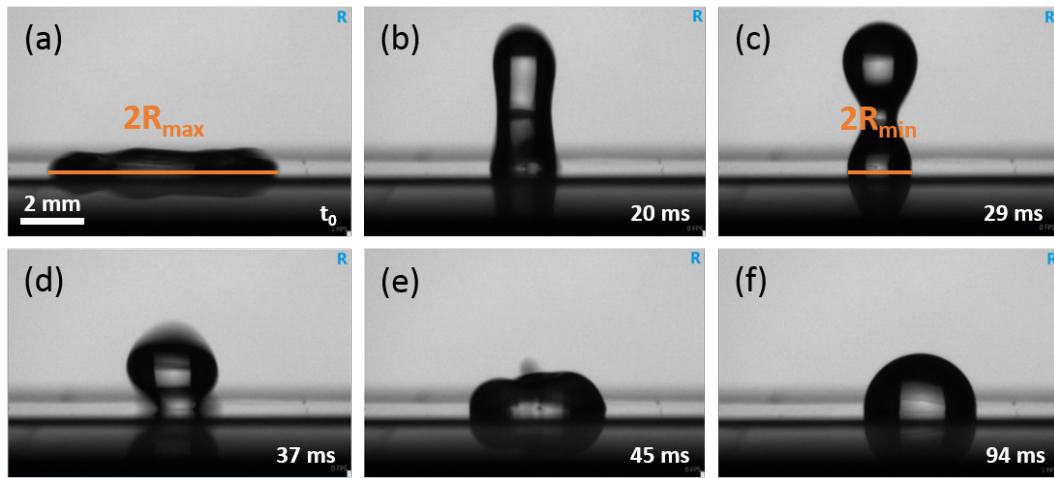


FIGURE 4.9 – Captures d'écran du rebond d'une goutte d'eau de $10 \mu\text{l}$ avec une vitesse de $1,25$ m/s sur une surface plane de FEP.

Sur le PMMA, le comportement à l'impact est proche de celui du FEP, voir Figure 4.10. Mais, bien que nous relevons toujours cette forme caractéristique de "pancake", l'angle de contact apparent du bourrelet d'eau est plus faible (a). Cela traduit le caractère hydrophile du PMMA. Aussi, le R_{min} est plus grand pour PMMA ($1,9 \pm 0,1$ mm) alors que l'énergie cinétique initiale est la même. Ceci signifie que l'énergie cinétique incidente transférée en énergie de surface lors de la déformation est plus grande dans le cas du PMMA. De plus, le R_{max} moyen sur PMMA est de $3,9 \pm 0,1$ mm, c'est-à-dire légèrement supérieur à celui du FEP. Enfin, la ligne triple s'immobilise plus rapidement et il y a donc moins de dissipation par frottement entraînant une oscillation plus longue de la goutte pour dissiper le restant d'énergie par pertes visqueuses.

Nous nous intéressons à l'impact de gouttes sur les surfaces structurées de FEP et PMMA dans la partie suivante.

4.8 Impact sur films de FEP et PMMA structurés

Sur les matériaux structurés, si la surface est superhydrophobe, alors l'énergie cinétique incidente est transférée en énergie de surface sans perte visqueuse importante. De plus,

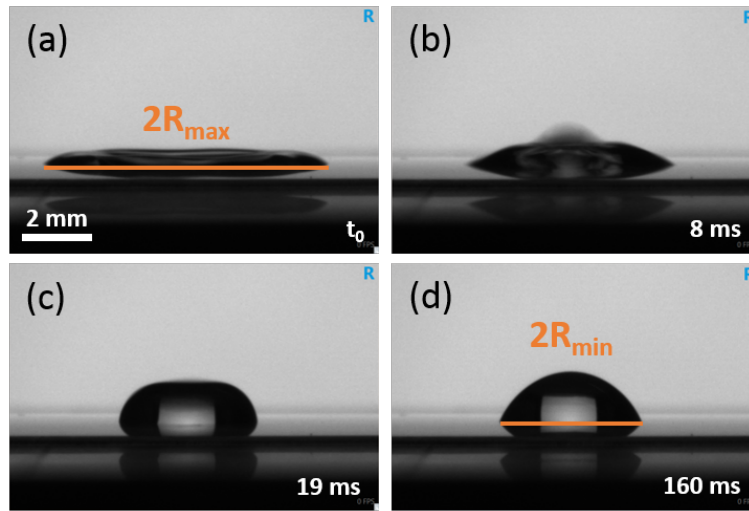


FIGURE 4.10 – Captures d’écran du rebond d’une goutte d’eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de $1,25\ \text{m/s}$ sur une surface plane de PMMA.

les forces de frottement sont aussi négligeables [43]. Nous présentons dans cette partie les conséquences de ces différences de mouillabilité sur les profils des gouttes à l’impact. Nous considérons les impacts à une vitesse de $1,25\ \text{m/s}$ et à une température de 21°C . Notons que les valeurs de R_{max} sont relativement constantes sur toutes les surfaces car l’énergie cinétique à l’impact est constante.

4.8.1 FEP imprimé

Les films de FEP imprimés présentent un WCA et un CAH moyen de $160^\circ \pm 1^\circ$ et $5^\circ \pm 2^\circ$, respectivement. Toutes ces surfaces imprimées mais non hiérarchisées sont superhydrophobes. Pour autant, le modèle de prédiction ne prévoit pas de rebond des gouttes à cette vitesse d’après le Tableau 4.8. Nous avons observé deux types de comportement sur ces surfaces et conformément aux prévisions, aucun rebond total n’a été noté. Cela signifie que l’énergie cinétique de la goutte est supérieure à l’énergie de surface de ces échantillons.

Le premier type de comportement est illustré sur la Figure 4.11. Il y a impact et étalement de la goutte, puis pendant la phase de rétraction, une partie de la goutte d’eau reste accrochée à la surface (b), ce qui lui fait prendre une forme allongée. Aussi, la goutte se pince par endroit, ce qui crée de plus petites gouttes satellites pouvant être éjectées avec une énergie cinétique importante (en bleu) ou retomber rapidement (en vert). Dans ce cas, le rebond de la goutte n’est pas total, nous le qualifions de partiel.

Intéressons-nous au devenir de ces gouttes satellites car elles sont susceptibles de modifier l’état de la goutte principale en retombant et en apportant à nouveau de l’énergie. Nous observons sur la Figure 4.11c, que la première goutte satellite entraîne une translation vers la gauche (d) de la goutte principale en retombant. Puis, n’ayant pas encore dissipé toute

l'énergie cinétique reçue, elle effectue même une translation vers la droite (e). Le même phénomène se produit lorsque la deuxième goutte satellite retombe (f) : la goutte principale fait de nouveau plusieurs allers-retours pour dissiper une énergie cinétique reçue encore plus importante. Finalement, la goutte se déplace pendant un temps relativement long (plus de 100 ms) grâce à l'énergie cinétique reçue et au caractère superhydrophobe. Ainsi, il faut un temps environ égal à trois fois celui du FEP plan pour que la goutte principale soit stable du fait des gouttes satellites. Conformément au Tableau 4.8, nous n'avons pas observé de rebond total de la goutte mais un rebond uniquement partiel. Cela montre une transition, au moins partielle, de l'état de mouillage en faveur de celui de Wenzel. En particulier, c'est au niveau central de la zone d'impact qu'a lieu la transition. Nous supposons que l'état de mouillage de Cassie-Baxter est conservé sur la zone où la goutte s'est rétractée. Ce type de comportement est observé pour les échantillons référencés FEP01D, FEP04D et FEP01I.

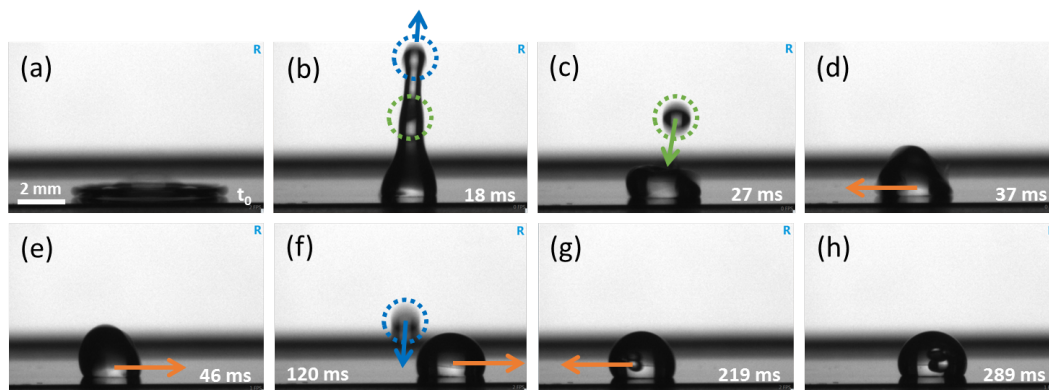


FIGURE 4.11 – Captures d'écran du rebond partiel d'une goutte d'eau de $10\ \mu\text{l}$ sur une surface imprimée de FEP. La goutte se sépare en plusieurs gouttelettes satellites lors de l'étape de rétraction. La vitesse de la goutte à l'impact est de $1,25\ \text{m/s}$ à une température de 21°C .

Nous illustrons le deuxième type de comportement sur la Figure 4.12. Il est semblable à celui du FEP plan, mais la différence principale réside en la séparation en deux parties de la goutte pendant la rétraction (c,d). La goutte satellite n'est pas projetée comme précédemment car son volume est plus important et l'énergie cinétique n'est pas suffisante. Ainsi, sa vitesse est faible quand elle retombe et nous n'observons pas de translation de la goutte principale (e,f,g). L'énergie cinétique apportée par la goutte satellite est facilement dissipée en énergie de surface par déformation (f). La goutte principale est stable plus rapidement que lors de la création de plusieurs gouttes satellites à énergie cinétique élevée. Finalement, nous observons aussi avec ce comportement une transition vers l'état de Wenzel. Ces remarques concernent les échantillons référencés FEP03D, FEP03I et FEP04I.

Afin de comprendre pourquoi ces comportements se présentent sur tel ou tel échantillon, il faut corréler ces observations avec le Tableau 4.7, en particulier avec les valeurs de la pression capillaire. En effet, nous remarquons que la formation de gouttelettes satellites à haute énergie cinétique est commune aux surfaces avec les pressions capillaires les plus

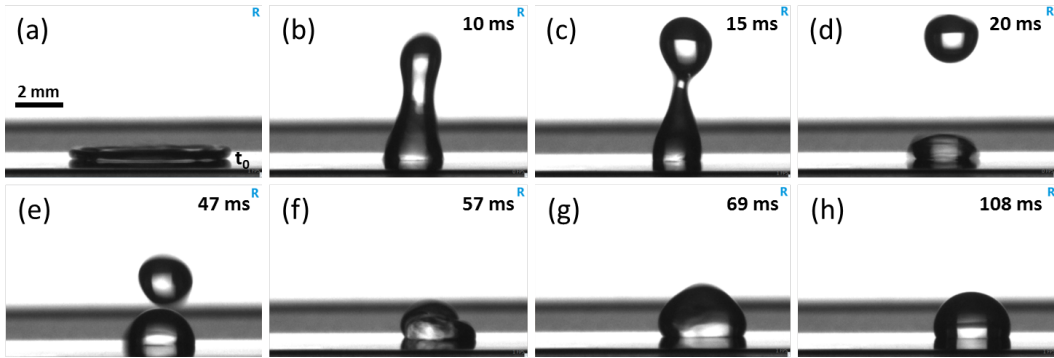


FIGURE 4.12 – Captures d'écran du rebond partiel d'une goutte d'eau de $10 \mu\text{l}$ sur une surface imprimée de FEP. La goutte se sépare en une seule goutte satellite lors de l'étape de rétractation. La vitesse de la goutte à l'impact est de $1,25 \text{ m/s}$ à une température de 21°C .

élevées (151 ; 117 et 106 kPa pour FEP01D ; FEP04D et FEP04I, respectivement). Rappelons que cette pression est celle qui empêche le mouillage de la surface. Ainsi, seule une petite partie de l'énergie cinétique est dissipée par énergie de surface. La goutte dispose donc de suffisamment d'énergie pour rebondir partiellement. Plus précisément, les valeurs élevées de pression capillaire sont dues à une faible période du réseau de plots (800 nm pour FEP01D et FEP01I) ou à un diamètre des plots élevé dans le cas du FEP04D. Encore une fois, nous relevons que la période du réseau de plots joue un rôle central dans le rebond des gouttes d'eau au travers de la pression capillaire.

4.8.2 FEP hiérarchique

Après rugosification, les surfaces sont toujours superhydrophobes et nous mesurons un WCA et un CAH moyen de $162^\circ \pm 1^\circ$ et $3^\circ \pm 2^\circ$, respectivement. Certains échantillons ont montré un rebond total de la goutte d'eau comme les films référencés FEP01D et FEP04D. Les autres ont montré des rebonds partiels. Nous montrons sur la Figure 4.13 les rebonds observés, qu'ils soient totaux (a) ou partiels (b,c,d). Sur cette figure, nous avons classé ces rebonds en fonction de la pression capillaire. Ainsi, nous observons un rebond total (a) pour les échantillons FEP01D (551 kPa) et FEP04D (363 kPa) pour lesquels P_C est la plus élevée, voir le Tableau 4.7. Le film FEP01I (496 kPa), sur lequel la goutte aurait dû rebondir, présente un rebond quasiment total (b) en ne laissant qu'une très petite goutte d'eau sur la surface, comme pour le film FEP04I (291 kPa). La photo (c) montre le rebond partiel sur le film FEP03I (304 kPa) qui laisse une goutte d'eau plus importante. Enfin, la photo (d) illustre l'absence de rebond sur l'échantillon FEP03D (186 kPa) comme le prévoyait le Tableau 4.7.

Une fois encore, ces différents types de rebond sont corrélés à la pression capillaire. Les prédictions formulées dans le Tableau 4.7 sont proches des résultats expérimentaux. Notamment, nous remarquons encore pour ces échantillons que plus la pression de capillarité est grande, plus le rebond peut être qualifié de partiel et plus les R_{min} sont grands. Nous en déduisons

une destruction de l'état Cassie-Baxter en faveur de l'état de Wenzel dans le cas des rebonds partiels alors qu'il est conservé lorsqu'il y a un rebond total.

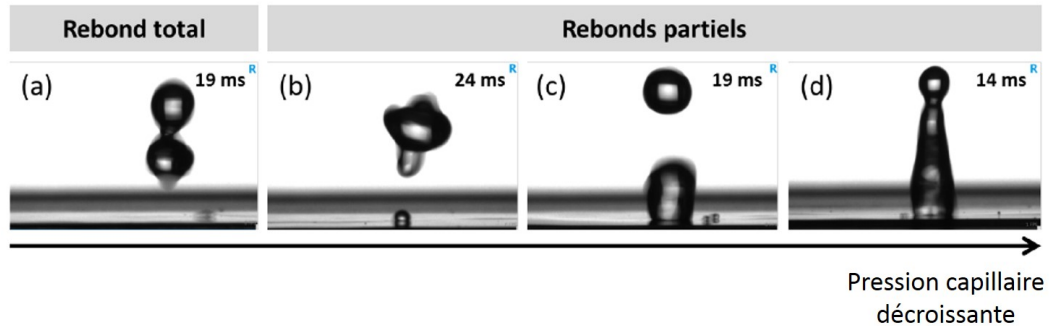


FIGURE 4.13 – Captures d’écran des différents types de rebond d’une goutte d’eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de $1,25\ \text{m/s}$ à 21°C sur des films de FEP hiérarchiques. (a) rebond total et (b,c,d) rebonds partiels. De (a) vers (d), la pression capillaire est décroissante d’après les valeurs du Tableau 4.7.

4.8.3 PMMA imprimé

Le cas des films de PMMA imprimés mais non traités au plasma est particulier car il s’agit alors d’une surface structurée composée d’un matériau hydrophile. Rappelons aussi qu’un léger dépôt de fluor se produit lors de l’étape d’impression thermique entre le moule et le film polymère (environ 7 %). Sur ces films, le WCA moyen est de $121^\circ \pm 4^\circ$ et le CAH est de $72^\circ \pm 7^\circ$. Ainsi, l’état de mouillage est celui de Wenzel. Les photos des rebonds sont rassemblées sur la Figure 4.14. Comme sur les autres surfaces, la goutte s’étale (a) après l’impact avec un rayon R_{max} . Puis, la goutte tente de se rétracter (b) alors qu’elle est solidement ancrée à la surface. De fait, R_{min} est très proche de R_{max} pour ces surfaces ($3,0 \pm 0,1\ \text{mm}$ et $2,4 \pm 0,5\ \text{mm}$, respectivement). Nous en déduisons que lors de l’impact, la goutte d’eau a envahi entièrement la structuration de surface, chassant l’air qui s’y trouvait, augmentant considérablement l’aire de contact entre la surface et l’eau. Ainsi, la goutte a dissipé la majorité de son énergie cinétique en énergie de surface. Le reste est dissipé par pertes visqueuses lors des oscillations (c,d,e) alors que la ligne triple est fixe depuis (b).

4.8.4 PMMA hiérarchique

Intéressons-nous maintenant à l’impact de goutte sur les films de PMMA imprimés et traités par plasma. Comme nous l’avons vu dans le Chapitre 2, la surface est hiérarchisée et fluorée à hauteur de 40 % environ. Les WCA et CAH moyens sont de $160^\circ \pm 2^\circ$ et $3^\circ \pm 1^\circ$, respectivement. Ces surfaces sont donc superhydrophobes et dans un état de mouillage de Cassie-Baxter. Le Tableau 4.7 ne prédit aucun rebond pour ces échantillons et pourtant, nous l’observons systématiquement pour $1,25\ \text{m/s}$. Nous montrons une séquence caractéristique d’un rebond sur la Figure 4.15. La goutte s’étale d’un rayon R_{max} moyen de $3,0 \pm 0,1\ \text{mm}$. Ensuite, elle se

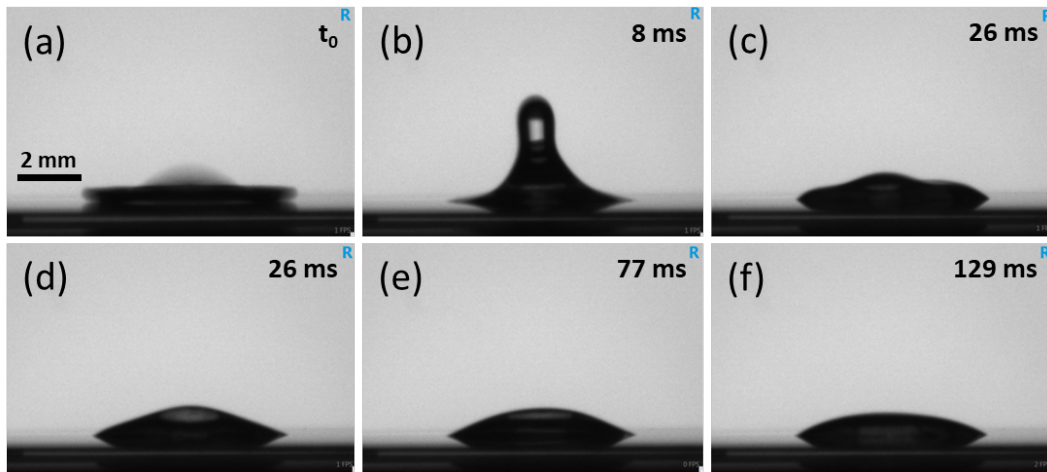


FIGURE 4.14 – Captures d’écran de l’impact d’une goutte d’eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de $1,25\ \text{m/s}$ à 21°C sur un film de PMMA imprimé.

rétrécit en s’allongeant (b) et finit par décoller de la surface mais sans se pincer. La goutte se rétracte complètement de la surface en créant une goutte satellite après son décollage et que nous voyons ensuite retomber (e). Nous remarquons que le WCA après impact est particulièrement élevé par rapport aux échantillons précédents. Nous analyserons par la suite ces angles de contact.

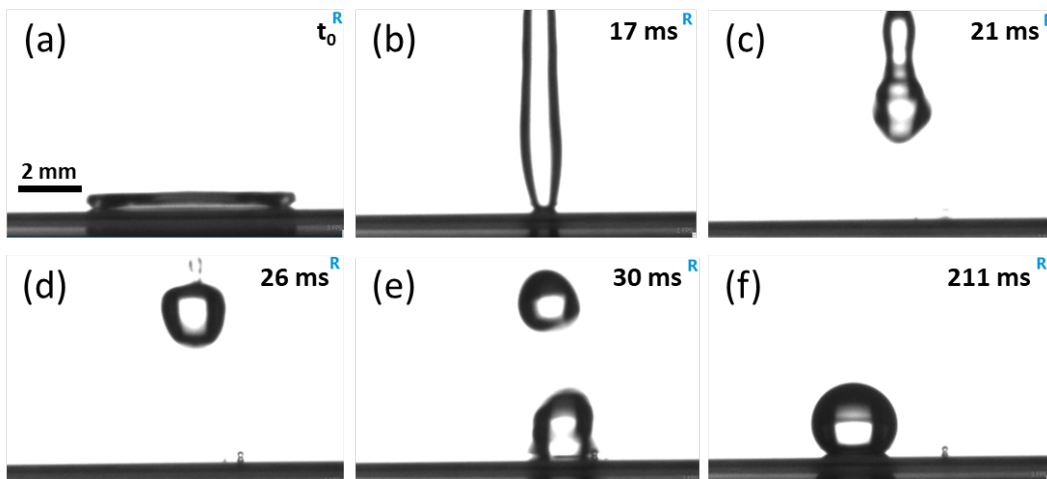


FIGURE 4.15 – Captures d’écran de l’impact d’une goutte d’eau de $10\ \mu\text{l}$ avec une vitesse de $1,25\ \text{m/s}$ à 21°C sur un film de PMMA hiérarchique.

Nous avons relevé que le modèle de prédiction a échoué sur ces échantillons. Dans ce cas, la hiérarchisation de la surface apporte une contribution à la pression de capillarité supérieure à celle prévue. En ce sens, Meng *et al.* [233] ont mentionné qu’une rugosité à l’échelle nanométrique est susceptible de créer des effets d’interface particuliers entre les molécules et/ou les atomes. Ces effets seraient capables d’abaisser l’attraction entre l’eau et les solides structurés.

De plus, nous avons noté une rugosification des flancs des plots. Nous pensons que cette rugosité peut freiner la pénétration de la courbure de la goutte d'eau décrite dans la Figure 4.3. Meng *et al.* [233] ont d'ailleurs observé ce comportement sur leurs structures.

4.9 Influence de la vitesse et de la température sur l'impact

4.9.1 Comparaison des résultats avec le modèle

Dans un premier temps, nous comparons les effets de la vitesse prévus par le modèle à ceux que nous avons relevés, en particulier lorsque le modèle prévoit un rebond de la goutte. La vitesse d'impact de la goutte est prise en compte par la pression dynamique dans l'Équation 4.5. En revanche, la température de la surface ne fait pas partie des paramètres de ce modèle, mais nous le discuterons plus tard sous une autre approche.

Comme précisé dans le Tableau 4.2, nous travaillons à trois vitesses différentes. D'après les Équations 4.5 et 4.4 qui expriment respectivement les pressions dynamiques et de water-hammer, plus la vitesse d'impact est élevée plus le mouillage de la surface est favorisé. Plusieurs études ont rapporté une pénétration plus importante de la structuration de la surface lorsque la vitesse d'impact augmente [43, 222, 225]. En effet, l'augmentation de l'énergie cinétique entraîne une augmentation de la pression de l'air piégé dans la structuration. Puis, si cette pression devient supérieure à la pression capillaire, alors l'air est chassé de la structuration et l'eau peut l'envahir.

D'après le modèle de prédiction, dont les résultats sont rassemblés dans le Tableau 4.8, davantage de rebonds doivent avoir lieu lorsque la vitesse d'impact diminue. L'effet est d'autant plus marqué pour les films rugosifiés où les angles d'avancée (θ_A) utilisés pour les calculs sont élevés (158°). Afin de comparer les prédictions aux résultats expérimentaux, nous avons rassemblé dans le Tableau 4.9 les valeurs des R_{min} mesurés lors des impacts de goutte à différentes vitesses. Plus R_{min} est petit plus la goutte se rétracte, le rebond est alors partiel. Évidemment, si R_{min} est nul, cela traduit un rebond total de la goutte. Dans ce tableau, les rebonds soulignés sont ceux prévus par le modèle et que nous avons effectivement constaté. Si le rebond n'est pas souligné, il n'a pas été prévu. Les R_{min} notés en orange auraient dû donner lieu à un rebond.

Concernant les films de FEP, une très grande partie des rebonds avaient été prédits par le modèle, voir Tableau 4.9. Seules trois mesures conduisent à une valeur de R_{min} alors que le modèle prévoyait un rebond, il s'agit des échantillons FEP01I et FEP03I après rugosification plasma (à 1,25 et/ou 0,63 m/s). Notons qu'à une vitesse de 0,63 m/s, le rebond est partiel mais très proche d'un rebond total. Le film FEP01I montre un rebond total à 0,63 m/s non prédit par le modèle. L'effet de la vitesse est perceptible sur quasiment tous les échantillons avec une diminution de R_{min} quand la vitesse diminue : en particulier les films FEP03D (après rugosification), FEP01I (avant et après rugosification) et FEP04I (avant et après rugosification). Pour chacun de ces échantillons, le rebond total n'apparaît que lorsque la vitesse d'impact

Référence	Av. rugo.			Ap. rugo.		
	1,25 m/s	0,63 m/s	0,31 m/s	1,25 m/s	0,63 m/s	0,31 m/s
FEP01D	$1,3 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,4$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
FEP03D	$1,0 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,4$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
FEP04D	$1,2 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
FEP01I	$0,8 \pm 0,1$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	$0,7 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	<u>Rebond</u>
FEP03I	$1,0 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	<u>Rebond</u>	$0,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,2$	<u>Rebond</u>
FEP04I	$1,0 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,3$	<u>Rebond</u>	$0,6 \pm 0,2$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
PMMA01D	$3,0 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
PMMA03D	$2,9 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
PMMA04D	$2,2 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
PMMA01I	$2,6 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
PMMA03I	$1,5 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,1$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>
PMMA04I	$1,3 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>	<u>Rebond</u>

TABLE 4.9 – Valeurs des R_{min} mesurés sur les films de FEP et PMMA structurés à 21°C. Si R_{min} est nul, alors il y rebond total de la goutte et il est précisé "Rebond" à la place de 0. Comparé au Tableau 4.8, les rebonds soulignés sont ceux prédits par le modèle. En orange, les valeurs de R_{min} pour lesquelles un rebond était prédit.

diminue, c'est-à-dire lorsque la pression de water-hammer devient inférieure à la pression de capillarité. Enfin, le rebond total se produit davantage lorsque la surface est hiérarchisée. Cela montre la capacité de ce type de structuration à lutter efficacement contre la transition de l'état de Cassie-Baxter vers celui de Wenzel sous l'effet de l'impact de goutte.

Concernant les films de PMMA, avant rugosification, toutes les prédictions se sont vérifiées et aucun rebond total n'a été observé. Les valeurs de R_{min} sont élevées et très proches des valeurs de R_{max} . Pour ces échantillons, c'est la nature chimique de la surface qui a entraîné une pénétration de la structuration de surface sous l'impact de la goutte. L'état de mouillage est celui de Wenzel sur toute la surface sur laquelle elle s'étale. Après rugosification, fluoration et hiérarchisation de la surface, tous les échantillons ont permis à la goutte d'eau de rebondir totalement. Le modèle avait bien prédit les rebonds pour les vitesses de 0,63 et 0,31 m/s mais pas pour 1,25 m/s. Ce comportement généralisé ne nous permet pas de distinguer l'effet de la vitesse d'impact. En revanche, cela montre l'efficacité de la structuration hiérarchique de la surface (couplée à la fluoration) à entraîner un rebond total et systématique pour ces échantillons. Nous supposons que la rugosification nanométrique de la surface est particulièrement favorable.

Nous venons de comparer les rebonds prédits par le modèle à ceux observés expérimentalement. Le modèle s'est avéré très précis et avait anticipé la majorité des rebonds. Nous allons commenter dans la partie suivante les valeurs de R_{min} en fonction des paramètres expérimentaux.

4.9.2 Effets sur le rayon de rétraction

Nous avons étudié en détail les valeurs de R_{min} en fonction de la vitesse d'impact de la goutte d'eau et de la température de l'échantillon. Nous avons reporté ces données sur les Figures 4.16 et 4.17 pour les films de FEP et PMMA, respectivement.

Concernant l'influence de la vitesse sur les films de FEP, ces graphiques confirment des résultats formulés précédemment. À 21°C, plus la vitesse d'impact est élevée plus R_{min} augmente quel que soit le type de structuration de surface. En effet, avec une énergie cinétique plus importante, la goutte est davantage susceptible de pénétrer la surface et d'entraîner une transition vers l'état de Wenzel. De plus, cet état de Wenzel occupe une aire plus importante quand la vitesse augmente. Ainsi, la quantité d'énergie cinétique dissipée par énergie de surface est bien plus grande avec cet état de mouillage. Nous remarquons que l'augmentation de R_{min} avec la vitesse est limitée pour les films hiérarchisés. Cela montre les capacités supérieures de ce type de structuration pour préserver l'état de Cassie-Baxter face à une énergie cinétique élevée. Lorsque les échantillons de FEP sont refroidis à -5°C, nous avons mesuré des valeurs de R_{min} bien supérieures alors même que les R_{max} sont constants à vitesses identiques. Nous avons montré dans le Chapitre 3 que la condensation d'eau promeut une transition vers l'état de Wenzel. En effet, les gouttes de condensation sont de tailles variées et mouillent la surface et sa structuration en profondeur. Ainsi, lorsqu'une goutte d'eau est déposée, elle remplit les cavités par coalescence avec les gouttes de condensation. Nous montrons qu'en conditions dynamiques, la condensation joue toujours ce rôle de promoteur de la transition de l'état de mouillage.

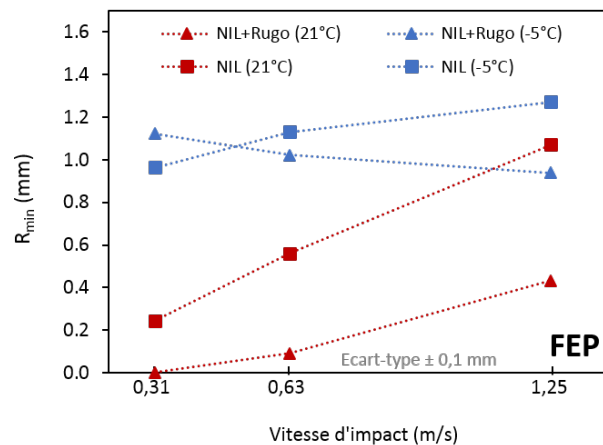


FIGURE 4.16 – Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'eau et de la température de l'échantillon sur le rayon de rétraction R_{min} pour les films de FEP structurés.

Sur PMMA et à 21°C, l'influence de la vitesse est similaire : plus elle augmente plus R_{min} augmente. Comme pour FEP, la vitesse promeut un empilement des gouttes dans la structuration grâce à la pression de water-hammer. De fait, une fois que la goutte est ancrée à la surface, elle peut difficilement se rétracter. L'effet est d'autant plus marqué que le PMMA est hydrophile.

Pour les films de PMMA hiérarchiques, nous relevons un rebond total quelle que soit la vitesse. De fait l'influence de cette dernière n'est pas décelable avec ces mesures. Puis, lorsque les échantillons sont refroidis à -5°C , de nouveau R_{min} augmente avec la vitesse d'impact quel que soit le type de structuration. Nous avons observé que les échantillons hiérarchiques ne présentent plus de rebond. En revanche, les R_{min} sont relativement faibles, environ 1 mm. Ainsi, la hiérarchisation de la surface permet de contenir les effets de la condensation.

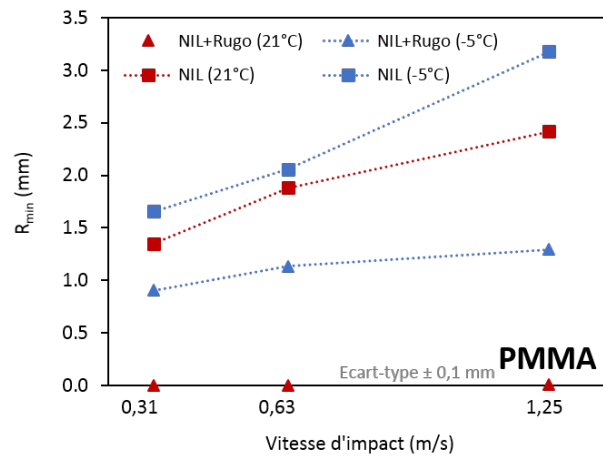


FIGURE 4.17 – Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'eau et de la température de l'échantillon sur le rayon de rétraction R_{min} pour les films de PMMA structurés.

Finalement, nous comparons les résultats des deux matériaux utilisés. Pour les films nanoimprimés, et à 21°C , le matériau FEP résiste mieux à la transition de l'état de mouillage en affichant des valeurs de R_{min} inférieures. Évidemment, c'est la composition chimique du FEP qui explique cette résistance par rapport au PMMA. Nous faisons le même constat à -5°C pour les mêmes raisons. Pour les films à structuration hiérarchique, le PMMA permet systématiquement un rebond total de la goutte alors que le FEP ne permet qu'un rebond partiel avec des R_{min} très faibles. Il semblerait que la rugosité très fine du PMMA, à l'échelle nanométrique, soit plus favorable que celle du FEP dont les dimensions sont supérieures. Ainsi, une différence d'échelle entre la structuration issue de l'impression et de la rugosification semble être importante pour que la hiérarchisation soit efficace. Enfin, concernant les effets de la température, les deux matériaux montrent le même comportement : une augmentation de R_{min} à une valeur d'environ 1 mm traduisant une transition vers l'état de Wenzel favorisée par la condensation d'eau. D'ailleurs, nous notons que les films de PMMA et de FEP tendent vers les mêmes valeurs de R_{min} à -5°C . En ce sens, la hiérarchisation de la surface permet sensiblement de limiter l'augmentation des R_{min} lorsque la vitesse d'impact augmente pour les deux matériaux.

4.9.3 Effets sur les angles de contact

En plus de R_{min} , il est intéressant de commenter les valeurs des WCA après l'impact. En effet, ces dernières révèlent aussi l'état de mouillage de la surface. Notamment, nous nous intéressons à ce paramètre en fonction de la vitesse de la goutte et de la température de la surface. Précisons que l'angle de contact après l'impact est directement lié au retrait de la goutte. En effet, plus la goutte parvient à se rétracter, plus elle regagne une forme sphérique et affiche un WCA élevé. Nous reportons ces données sur les Figures 4.18 et 4.19 pour les films de FEP et PMMA, respectivement.

Concernant le FEP, le refroidissement des échantillons à une température de -5°C entraîne une diminution de 20 à 25° des WCA quelle que soit la vitesse. Ce phénomène est dû à des R_{min} plus grands, comme nous l'avons noté sur la Figure 4.16. Toujours à -5°C , l'effet de la hiérarchisation de la surface n'est visible qu'à la vitesse élevée de 1,25 m/s où cette dernière permet de conserver un wca plus élevé qu'avec l'impression seule. À 21°C , quelle que soit la vitesse d'impact, les WCA sont supérieurs sur les échantillons imprimés et rugosifiés par rapport à l'impression seule. L'effet s'accroît à la vitesse de 1,25 m/s où l'écart entre les deux types de surface est d'environ 10°. Ainsi, la structuration hiérarchique semble jouer un rôle plus important vis-à-vis de l'angle de contact lorsque la vitesse d'impact est élevée.

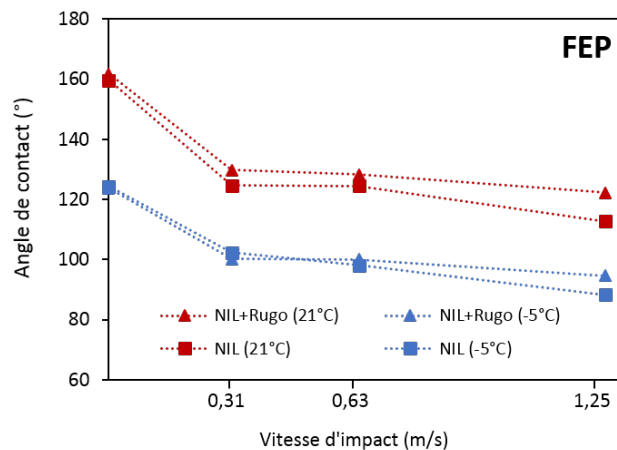


FIGURE 4.18 – Influence de la vitesse d'impact de la goutte d'eau et de la température de l'échantillon sur l'angle de contact pour les films de FEP structurés.

Pour les films de PMMA, les WCA après impact les plus faibles ont été mesurés sur les échantillons imprimés. À 21°C , nous distinguons clairement l'effet de la vitesse sur le WCA. Plus la vitesse est élevée, plus il diminue. En effet, la vitesse promeut un empalement de la goutte qui reste fixée dans la structuration de surface. Or, moins la goutte se rétracte plus le WCA après impact est grand. Évidemment, la tendance est la même à -5°C mais pour des WCA encore plus faibles.

Lorsque la structuration est hiérarchique, l'évolution est nettement différente avec la vitesse. Nous observons un plateau avec des WCA constants à 140° quelle que soit la vitesse d'impact.

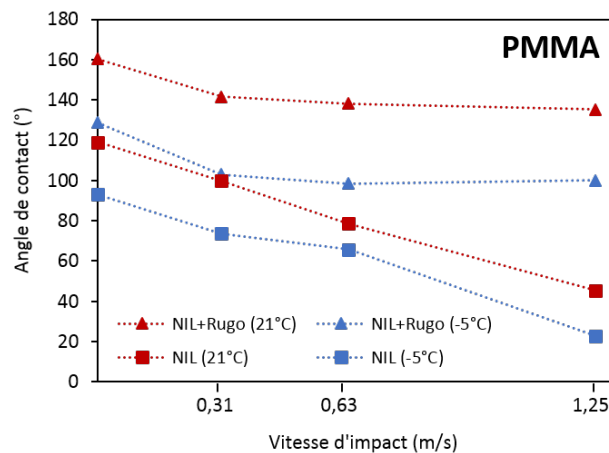


FIGURE 4.19 – Influence de la vitesse d’impact de la goutte d’eau et de la température de l’échantillon sur l’angle de contact pour les films de PMMA structurés.

À ces valeurs élevées de WCA, nous pensons que l’état de mouillage est celui de Cassie-Baxter. Cela montre que ce type de structuration est efficace pour la stabilité de l’interface composite même si la vitesse d’impact augmente (jusqu’à 1,25 m/s). À -5°C, le comportement est strictement identique, bien que les WCA perdent environ 35° à cause de la condensation. L’état de mouillage est alors celui de Wenzel. Mais, la structuration hiérarchique empêche le WCA de diminuer avec l’augmentation de la vitesse.

4.10 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé le comportement d’une goutte d’eau sur nos surfaces d’un point de vue dynamique. Pour cela, nous avons analysé son étalement, sa rétractation et son potentiel au rebond. Cette étude expérimentale nous a permis d’analyser les mécanismes et sources d’énergie à l’origine de la transition de l’état de mouillage de Cassie-Baxter vers celui de Wenzel. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à cette transition lorsqu’elle est initiée par l’énergie cinétique des gouttes d’eau incidentes. Nous avons rapporté deux approches différentes afin de prédire si la transition devait avoir lieu : une en fonction de la vitesse de la goutte et l’autre en fonction des pressions mises en jeu lors de l’impact. Ainsi, nous avons discuté de la pertinence de ces modèles vis-à-vis de nos surfaces. Nous avons également commenté l’influence des paramètres géométriques de la structuration.

Le modèle faisant appel aux pressions a été appliqué à nos surfaces de FEP et PMMA imprimées ou hiérarchisées. Plusieurs vitesses d’impact et températures de la surface ont été étudiées. Nous avons notamment montré l’influence de la structuration de la surface vis-à-vis de la transition. Nous avons pu démontrer une bonne cohérence entre les résultats prédits par le modèle et ceux obtenus expérimentalement, validant ainsi l’approche théorique choisie. Nous avons commenté les différents types de rebonds observés : partiel ou total. Enfin, nous

avons mesuré les angles de contact après impact en fonction des différents paramètres pour déterminer l'état de mouillage. Les films hiérarchisés ont permis très souvent aux gouttes d'eau de rebondir grâce à un état de Cassie-Baxter plus stable.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était de développer des procédés de structuration de surface sur des films de polymères flexibles pour des applications superhydrophobes et antigivre.

Nous avons introduit ces travaux par une description des principes physiques qui régissent l'interaction des gouttes d'eau avec les surfaces. Le rôle de l'angle de contact et de son hystérésis par rapport au caractère superhydrophobe a été expliqué. Ainsi, le premier régit la surface de contact entre la goutte et le solide alors que le deuxième traduit sa mobilité. Les surfaces planes ne parviennent pas à réunir les conditions d'une surface superhydrophobe. C'est pourquoi nous avons étudié le cas des surfaces structurées dont les interactions avec l'eau sont bien plus complexes. En effet, la rugosité peut y jouer des rôles contraires selon que l'état de mouillage est celui de Wenzel ou de Cassie-Baxter. Ce dernier forme une interface composite solide-liquide-air qui permet d'atteindre des angles de contact élevés et une hystérésis très faible. En ce sens, la littérature est unanime sur les capacités des structurations à plusieurs échelles, c'est-à-dire hiérarchiques, pour atteindre cet état de mouillage, si favorable à l'établissement d'une surface superhydrophobe. Nous avons aussi précisé les fragilités de cet état dont l'interface composite peut être détruite sous l'effet d'un apport d'énergie suffisant. Enfin, certaines techniques de fabrication de surfaces superhydrophobes ont été détaillées afin de situer ce travail dans la littérature. Une fois le sujet présenté et contextualisé, nous avons précisé les enjeux et objectifs de cette thèse ainsi que les moyens expérimentaux.

Deux technologies ont été combinées pour la fabrication des surfaces superhydrophobes hiérarchiques : la nanoimpression (NIL) thermique et la gravure plasma. Afin de répondre à un maximum de besoins potentiels, ces procédés de fabrication ont été développés sur différents types de matériaux polymères sous forme de films flexibles et transparents : hydrophobe (FEP) et hydrophiles (PMMA et PET). Le développement, l'optimisation et la reproductibilité de ces procédés de fabrication ont représenté une part conséquente de ce travail de thèse. En particulier, nous avons détaillé les procédés de rugosification par plasma ainsi que les caractérisations d'angles de contact et d'hystérésis associés. Dans le cas du PMMA et du PET, le traitement plasma était couplé à une fluoration simultanée des surfaces. Nous avons montré que la hiérarchisation des surfaces polymères génère une interface composite très efficace de type Cassie-Baxter avec des angles de contact élevés (environ 160°) et des hystérésis très faibles ($< 5^\circ$), remplissant ainsi les conditions d'une surface superhydrophobe. De plus, ce type de structuration apporte une excellente stabilité de l'état de mouillage par rapport aux défauts ou

Conclusion générale

variations physiques et chimiques de la surface. Finalement, le procédé de fabrication nous permet d'obtenir des films de polymères flexibles, transparents et superhydrophobes. L'intérêt applicatif de ces surfaces est très fort, nous avons ainsi proposé un procédé de fabrication simple et rapide sur de grandes surfaces (200 mm de diamètre). Pour cela, les étapes de fabrication ont été adaptées afin d'être réalisées en continu entre les différents équipements. De plus, conscients des attentes des industriels vis-à-vis de la caractérisation des surfaces imprimées, nous avons développé une méthode de caractérisation ellipsométrique capable de mesurer un taux de défauts sur plusieurs centimètres carrés.

Nous nous sommes intéressés au comportement antigivre des surfaces superhydrophobes. Par rapport aux méthodes de dégivrage classiques, les surfaces superhydrophobes sont intéressantes d'une part pour leur efficacité passive vis-à-vis de ces problématiques et d'autre part pour leur potentiel à faire baisser la demande énergétique des solutions classiques, dites actives. Nous avons montré que la condensation de surface sur les surfaces froides est capable de détruire l'interface composite de Cassie-Baxter. Aussi, une structuration rugueuse et pointue de la surface a montré une meilleure résistance aux effets de la condensation par rapport à une rugosité plus arrondie. Les propriétés antigivre ont été caractérisées par des mesures de retards de gel. Nous avons explicité le rôle de la condensation de l'eau par rapport aux mécanismes de propagation du givre et montré que la structuration de surface par impression thermique permet de retarder ce phénomène en agissant sur la stabilité de la ligne triple. De plus, la hiérarchisation des surfaces a généralement permis d'obtenir des retards de gel plus longs, parfois supérieurs à 40 minutes. Enfin, nous avons mis en évidence l'influence d'un paramètre nouveau : le potentiel électrostatique de surface. Cela nous a permis d'expliquer les disparités des mesures de retard de gel. Aussi, il semblerait que ce paramètre joue un rôle très important, qui doit absolument être pris en compte.

Soucieux d'avoir une approche applicative, nous avons caractérisé le comportement des surfaces superhydrophobes sous des conditions dynamiques. Ainsi, nous avons fait varier les vitesses d'impact des gouttes d'eau. Différents paramètres ont été étudiés comme l'étalement de la goutte, sa rétraction, son potentiel au rebond et les angles de contact après impact. Nous avons corrélé ces paramètres aux états de mouillage de Wenzel et de Cassie-Baxter. Deux modèles ont été proposés afin de prédire la transition de mouillage : l'un en fonction de la vitesse de la goutte et l'autre en fonction des pressions mises en jeu lors de l'impact. Le premier nous a permis de discuter de l'influence des paramètres géométriques de la structuration de la surface. En revanche, c'est le deuxième modèle que nous avons appliqué à nos surfaces de FEP et PMMA imprimées ou hiérarchisées. Nous avons pu démontrer la cohérence du modèle choisi en le confrontant aux résultats expérimentaux, validant ainsi l'approche théorique. Nous nous sommes intéressés aux comportements de la goutte lors de sa rétraction afin de lui attribuer un rebond partiel ou total sur les différentes surfaces. Enfin, les angles de contact après impact nous ont permis de commenter l'influence de la vitesse de la goutte et celle de la température du film polymère.

Les objectifs de la thèse ont été atteints et nous avons réussi à développer des procédés de

structuration capables de produire des surfaces superhydrophobes. L'organisation en réseau de plots imprimés sur des films polymères flexibles et transparents permet d'envisager la combinaison du caractère superhydrophobe avec d'autres propriétés. Ceci laisse entrevoir de nombreuses applications dans la production et le transport d'énergie, la sécurisation et l'optimisation des moyens de transport. Par rapport à la finalité applicative de ces surfaces, nous avons réussi à faire un pas en avant conséquent en montrant la fabrication de grandes surfaces en petite série et en y associant une méthode de caractérisation adaptée. L'application visée par cette thèse était l'antigivre et bien que cette propriété soit défendue par une grande partie de la littérature, elle fait encore aujourd'hui débat tant les paramètres qui l'influencent sont nombreux. Pour évaluer le comportement antigivre de nos surfaces, nous avons dû faire preuve d'une grande rigueur dans l'élaboration du protocole expérimental et l'interprétation des données a nécessité de nombreux mois de réflexion. Finalement, les résultats sont en accord avec une grande partie de la littérature puisque nous avons montré que nos surfaces structurées induisent un retard dans la formation et la propagation du givre. Nous apportons aussi une approche très innovante en mettant en lumière l'influence d'un paramètre très peu considéré jusqu'à présent : le potentiel électrostatique de la surface. La dimension applicative de cette thèse nous a amenés à considérer un paramètre important pour la caractérisation de ces surfaces, il s'agit de l'énergie cinétique des gouttes d'eau. Ce paramètre est indissociable de toutes les applications potentielles. Son étude nous a permis de confronter avec succès un modèle théorique à nos résultats expérimentaux. Sur cet aspect dynamique, sur l'antigivre et plus généralement sur le caractère superhydrophobe, nous avons montré que la solution la plus efficace est sans conteste la structuration hiérarchique de la surface. Cette approche nous a permis systématiquement, sur différents matériaux polymères, de produire des surfaces superhydrophobes stables.

L'utilisation des matériaux polymères est prometteuse car ils proposent une gamme de propriétés physiques très large et des compositions chimiques très variées. De plus, leurs possibilités de mise en œuvre, sous différentes formes, sont compatibles avec de nombreuses d'applications. En revanche, dans le cadre des applications superhydrophobes, ils pourraient également avoir leurs faiblesses. Il faudrait ainsi s'intéresser à la durée de vie de ces surfaces dans des conditions réelles que celles auxquelles nous les avons exposées. Les structurations de surfaces résisteraient-elles à des conditions de températures extrêmes, à l'abrasion, à l'exposition prolongée aux UV ou encore à des contaminations ? Ce sont des questions auxquelles la communauté scientifique doit s'atteler à répondre et proposer des solutions le cas échéant. Aujourd'hui, bien que nos étapes de fabrication soient relativement simples et rapides, elles sont coûteuses, réalisées en salle blanche et limitées à des productions de petites séries. Il est nécessaire de développer des outils plus abordables et expérimentalement plus flexibles. En ce sens, un procédé continu de type « roll-to-roll » représente une technologie intéressante.

Enfin, certains aspects de ces travaux de thèse mériteraient d'être encore approfondis. Nous pouvons évoquer le cas du potentiel électrostatique de la surface par rapport aux applications antigivre. Il serait intéressant de développer un dispositif expérimental pour contrôler directement le potentiel lors des essais antigivre. Cela permettrait de mieux comprendre les

Conclusion générale

mécanismes de ce phénomène. Aussi, une optimisation encore plus importante de la structuration par NIL pourrait permettre d'atteindre des angles de contact encore supérieurs. Enfin, il serait intéressant de caractériser ces surfaces dans des conditions réelles afin de confirmer leur potentiel applicatif.

Bibliographie

- [1] D. Quéré, “Rough ideas on wetting,” in *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, vol. 313, pp. 32–46, 2002.
- [2] W. Barthlott and C. Neinhuis, “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces,” *Planta*, vol. 202, no. 1, pp. 1–8, 1997.
- [3] B. Bhushan and Y. C. Jung, “Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction,” *Progress in Materials Science*, vol. 56, no. 1, pp. 1–108, 2011.
- [4] B. Bhushan, Y. C. Jung, and K. Koch, “Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion,” *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 367, no. 1894, pp. 1631–1672, 2009.
- [5] C. Neinhuis, “Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces,” *Annals of Botany*, vol. 79, pp. 667–677, June 1997.
- [6] X. Gao and L. Jiang, “Biophysics : Water-repellent legs of water striders,” *Nature*, vol. 432, no. 7013, pp. 36–36, 2004.
- [7] X. Gao, X. Yan, X. Yao, L. Xu, K. Zhang, J. Zhang, B. Yang, and L. Jiang, “The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 17, pp. 2213–2217, 2007.
- [8] G. Xie, G. Zhang, F. Lin, J. Zhang, Z. Liu, and S. Mu, “The fabrication of subwavelength anti-reflective nanostructures using a bio-template,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 9, p. 095605, 2008.
- [9] R. Blossey, “Self-cleaning surfaces — virtual realities,” *Nature Materials*, vol. 2, no. 5, pp. 301–306, 2003.
- [10] R. Fürstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, and P. Walzel, “Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces,” *Langmuir*, vol. 21, no. 3, pp. 956–961, 2005.
- [11] Y. T. Cheng, D. E. Rodak, C. a. Wong, and C. a. Hayden, “Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves,” *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 1359–1362, 2006.

- [12] M. Nosonovsky and B. Bhushan, "Superhydrophobic surfaces and emerging applications : Non-adhesion, energy, green engineering," *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, vol. 14, no. 4, pp. 270–280, 2009.
- [13] K. M. Wisdom, J. A. Watson, X. Qu, F. Liu, G. S. Watson, and C.-H. Chen, "Self-cleaning of superhydrophobic surfaces by self-propelled jumping condensate.," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 110, no. 20, pp. 7992–7, 2013.
- [14] E. P. Ivanova, J. Hasan, H. K. Webb, V. K. Truong, G. S. Watson, J. A. Watson, V. A. Baulin, S. Pogodin, J. Y. Wang, M. J. Tobin, C. Löbbe, and R. J. Crawford, "Natural bactericidal surfaces : Mechanical rupture of pseudomonas aeruginosa cells by cicada wings," *Small*, vol. 8, no. 16, pp. 2489–2494, 2012.
- [15] S. Zhu, D. Zhang, Z. Chen, J. Gu, W. Li, H. Jiang, and G. Zhou, "A simple and effective approach towards biomimetic replication of photonic structures from butterfly wings," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 31, p. 315303, 2009.
- [16] J. Laforte, M. Allaire, and J. Laflamme, "State-of-the-art on power line de-icing," *Atmospheric Research*, vol. 46, no. 1-2, pp. 143–158, 1998.
- [17] P. Zhang and F. Y. Lv, "A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications," 2015.
- [18] X. Yao, Y. Song, and L. Jiang, "Applications of bio-inspired special wettable surfaces," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 6, pp. 719–734, 2011.
- [19] P. G. De Gennes, "Wetting : Statics and dynamics," *Reviews of Modern Physics*, vol. 57, no. 3, pp. 827–863, 1985.
- [20] G. McHale, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton, "Contact-angle hysteresis on superhydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 20, no. 23, pp. 10146–10149, 2004.
- [21] B. Bhushan and Y. Chae Jung, "Wetting study of patterned surfaces for superhydrophobicity," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 10-11, pp. 1033–1041, 2007.
- [22] K. Y. Yeh, L. J. Chen, and J. Y. Chang, "Contact angle hysteresis on regular pillar-like hydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 24, no. 1, pp. 245–251, 2008.
- [23] S. a. Kulinich, M. Farzaneh, and S. Farhadi, "Ice Adhesion on Superhydrophobic and Hydrophobic Surfaces : Effect of Wetting Hysteresis," in *The 13th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*, pp. 9–12, 2009.
- [24] L. Feng, Y. Zhang, J. Xi, Y. Zhu, N. Wang, F. Xia, and L. Jiang, "Petal effect : A superhydrophobic state with high adhesive force," *Langmuir*, vol. 24, no. 8, pp. 4114–4119, 2008.
- [25] B. Bhushan and E. K. Her, "Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal," *Langmuir*, vol. 26, no. 11, pp. 8207–8217, 2010.
- [26] P. Joseph and P. Tabeling, "Direct measurement of the apparent slip length," *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, vol. 71, no. 3, 2005.

- [27] Y. Zhao, Y. Tang, X. Wang, and T. Lin, "Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 22, pp. 6736–6742, 2010.
- [28] L. Zhu, Y. Xiu, J. Xu, P. a. Tamirisa, D. W. Hess, and C. P. Wong, "Superhydrophobicity on two-tier rough surfaces fabricated by controlled growth of aligned carbon nanotube arrays coated with fluorocarbon," *Langmuir*, vol. 21, no. 24, pp. 11208–11212, 2005.
- [29] B. Balu, J. S. Kim, V. Breedveld, and D. W. Hess, "Tunability of the Adhesion of Water Drops on a Superhydrophobic Paper Surface via Selective Plasma Etching," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 23, no. 2, pp. 361–380, 2009.
- [30] J. Bravo, L. Zhai, Z. Wu, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, "Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles," *Langmuir*, vol. 23, no. 13, pp. 7293–7298, 2007.
- [31] R. E. JOHNSON and R. H. DETTRE, "Contact Angle Hysteresis," in *Advances in Chemistry Series*, vol. 43, pp. 112–135, 1964.
- [32] R. N. Wenzel, "Resistance of Solid Surfaces To Wetting By Water," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 28, no. 8, pp. 988–994, 1936.
- [33] M. Nosonovsky and B. Bhushan, "Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces," *Ultramicroscopy*, vol. 107, no. 10–11, pp. 969–979, 2007.
- [34] D. Quere, A. L. Lafuma, and J. Bico, "Slippy and sticky microtextured solids," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 10, pp. 1109–1112, 2003.
- [35] a. B. D. Cassie and S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 40, no. 0, pp. 546–551, 1944.
- [36] Z. Wang, C. Lopez, A. Hirs, and N. Koratkar, "Impact dynamics and rebound of water droplets on superhydrophobic carbon nanotube arrays," *Applied Physics Letters*, vol. 91, no. 2, 2007.
- [37] Y. C. Jung and B. Bhushan, "Dynamic effects of bouncing water droplets on superhydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 24, no. 12, pp. 6262–6269, 2008.
- [38] L. Mishchenko, B. Hatton, V. Bahadur, J. A. Taylor, T. Krupenkin, and J. Aizenberg, "Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7699–7707, 2010.
- [39] Y. Hou, M. Yu, X. Chen, Z. Wang, and S. Yao, "Recurrent filmwise and dropwise condensation on a beetle mimetic surface," *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 71–81, 2015.
- [40] K. C. Park, H. J. Choi, C. H. Chang, R. E. Cohen, G. H. McKinley, and G. Barbastathis, "Nanotextured silica surfaces with robust superhydrophobicity and omnidirectional broadband supertransmissivity," *ACS Nano*, vol. 6, no. 5, pp. 3789–3799, 2012.
- [41] B. Bhushan, Y. C. Jung, and K. Koch, "Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion," *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, vol. 367, no. 1894, pp. 1631–1672, 2009.

- [42] N. Michael and B. Bhushan, "Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable," *Microelectronic Engineering*, vol. 84, no. 3, pp. 382–386, 2007.
- [43] L. Chen, Z. Xiao, P. C. H. Chan, Y. K. Lee, and Z. Li, "A comparative study of droplet impact dynamics on a dual-scaled superhydrophobic surface and lotus leaf," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 21, pp. 8857–8863, 2011.
- [44] Y. Shen, S. Liu, C. Zhu, J. Tao, and G. Wang, "Facile fabrication of hierarchical structured superhydrophobic surface and its ultra dynamic water repellency," *Chemical Engineering Journal*, vol. 313, pp. 47–55, 2017.
- [45] C. H. Chen, Q. Cai, C. Tsai, C. L. Chen, G. Xiong, Y. Yu, and Z. Ren, "Dropwise condensation on superhydrophobic surfaces with two-tier roughness," *Applied Physics Letters*, vol. 90, no. 17, 2007.
- [46] J. Lv, Y. Song, L. Jiang, and J. Wang, "Bio-inspired strategies for anti-icing," 2014.
- [47] S. Farhadi, M. Farzaneh, and S. a. Kulinich, "Anti-icing performance of superhydrophobic surfaces," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 14, pp. 6264–6269, 2011.
- [48] C. Antonini, M. Innocenti, T. Horn, M. Marengo, and a. Amirfazli, "Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems," *Cold Regions Science and Technology*, vol. 67, no. 1-2, pp. 58–67, 2011.
- [49] M. J. Kreder, J. Alvarenga, P. Kim, and J. Aizenberg, "Design of anti-icing surfaces : smooth, textured or slippery?," *Nature Reviews Materials*, vol. 1, no. 1, p. 15003, 2016.
- [50] R. M. Fillion, a. R. Riahi, and A. Edrisy, "A review of icing prevention in photovoltaic devices by surface engineering," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 32, pp. 797–809, 2014.
- [51] N. Dalili, A. Edrisy, and R. Carriveau, "A review of surface engineering issues critical to wind turbine performance," 2009.
- [52] O. Parent and A. Ilinca, "Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines : Critical review," *Cold Regions Science and Technology*, vol. 65, no. 1, pp. 88–96, 2011.
- [53] R. Menini and M. Farzaneh, "Elaboration of Al₂O₃/PTFE icephobic coatings for protecting aluminum surfaces," *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, no. 14, pp. 1941–1946, 2009.
- [54] a. Nakajima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, "Recent studies on super-hydrophobic films," in *Monatshefte fur Chemie*, vol. 132, pp. 31–41, 2001.
- [55] S. A. Kulinich and M. Farzaneh, "Alkylsilane self-assembled monolayers : Modeling their wetting characteristics," *Applied Surface Science*, vol. 230, no. 1-4, pp. 232–240, 2004.
- [56] H. Saito, K. Takai, and G. Yamauchi, "Water- and ice-repellent coatings," *Surface Coatings International*, vol. 80, no. 4, pp. 168–171, 1997.
- [57] B. Somlo and V. Gupta, "A hydrophobic self-assembled monolayer with improved adhesion to aluminum for deicing application," *Mechanics of Materials*, vol. 33, no. 8, pp. 471–480, 2001.

- [58] V. F. Petrenko and S. Peng, "Reduction of ice adhesion to metal by using self-assembling monolayers (SAMs)," *Canadian Journal of Physics*, vol. 81, no. 1-2, pp. 387–393, 2003.
- [59] M. Landy and A. Freiburger, "Studies of ice adhesion," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 25, no. 2, pp. 231–244, 1967.
- [60] L. Cao, A. K. Jones, V. K. Sikka, J. Wu, and D. Gao, "Anti-Icing superhydrophobic coatings," *Langmuir*, vol. 25, no. 21, pp. 12444–12448, 2009.
- [61] K. K. Varanasi, T. Deng, J. D. Smith, M. Hsu, and N. Bhate, "Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 23, 2010.
- [62] P. Tourkine, M. L. Merrer, and D. Quéré, "Delayed freezing on water repellent materials," *Langmuir*, vol. 25, no. 13, pp. 7214–7216, 2009.
- [63] P. Guo, Y. Zheng, M. Wen, C. Song, Y. Lin, and L. Jiang, "Icephobic/anti-icing properties of micro/nanostructured surfaces," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 19, pp. 2642–2648, 2012.
- [64] X. Zhan, Y. Yan, Q. Zhang, and F. Chen, "A novel superhydrophobic hybrid nanocomposite material prepared by surface-initiated AGET ATRP and its anti-icing properties," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 24, p. 9390, 2014.
- [65] Y. Tang, Q. Zhang, X. Zhan, and F. Chen, "Superhydrophobic and anti-icing properties at overcooled temperature of a fluorinated hybrid surface prepared via a sol-gel process," *Soft matter*, vol. 11, no. 22, pp. 4540–4550, 2015.
- [66] M. He, J. Wang, H. Li, X. Jin, J. Wang, B. Liu, and Y. Song, "Super-hydrophobic film retards frost formation," *Soft Matter*, vol. 6, no. 11, p. 2396, 2010.
- [67] J. B. Boreyko and C. P. Collier, "Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surfaces," *ACS Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 1618–1627, 2013.
- [68] G. Fang and A. Amirfazli, "Understanding the anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces," *Surface Innovations*, vol. 2, no. 2, pp. 94–102, 2014.
- [69] X.-M. Li, D. Reinhoudt, and M. Crego-Calama, "What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces," *Chemical Society reviews*, vol. 36, no. 8, pp. 1350–1368, 2007.
- [70] M. Ma and R. M. Hill, "Superhydrophobic surfaces," 2006.
- [71] C. Guo, L. Feng, J. Zhai, G. Wang, Y. Song, L. Jiang, and D. Zhu, "Large-area fabrication of a nanostructure-induced hydrophobic surface from a hydrophilic polymer," *ChemPhysChem*, vol. 5, no. 5, pp. 750–753, 2004.
- [72] T. Darmanin and F. Guittard, "Recent advances in the potential applications of bioinspired superhydrophobic materials," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 39, pp. 16319–16359, 2014.
- [73] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," *Applied Physics Letters*, vol. 67, p. 3114, 1995.
- [74] H. Schiff, "Nanoimprint lithography : An old story in modern times? A review," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 26, no. 2, p. 458, 2008.

- [75] J. Haisma, "Mold-assisted nanolithography : A process for reliable pattern replication," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 14, no. 6, p. 4124, 1996.
- [76] M. Sun, C. Luo, L. Xu, H. Ji, Q. Ouyang, D. Yu, and Y. Chen, "Artificial lotus leaf by nanocasting," *Langmuir*, vol. 21, no. 19, pp. 8978–8981, 2005.
- [77] W. Lee, M. K. Jin, W. C. Yoo, and J. K. Lee, "Nanostructuring of a polymeric substrate with well-defined nanometer-scale topography and tailored surface wettability," *Langmuir*, vol. 20, no. 18, pp. 7665–7669, 2004.
- [78] E. Martinez, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C. D. W. Wilkinson, and M. O. Riehl, "Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns," *Nano Letters*, vol. 5, no. 10, pp. 2097–2103, 2005.
- [79] N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, and N. B. Larsen, "Effect of solvents and concentration on the formation of a self-assembled monolayer of octadecylsiloxane on silicon (001)," *Langmuir*, vol. 19, no. 4, pp. 1182–1188, 2003.
- [80] J. Y. Shiu, C. W. Kuo, P. Chen, and C. Y. Mou, "Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 4, pp. 561–564, 2004.
- [81] I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, and J. P. S. Badyal, "Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films," *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3432–3438, 2003.
- [82] M. Manca, A. Cannavale, L. De Marco, A. S. Aricò, R. Cingolani, and G. Gigli, "Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethylsilanized silica nanoparticles-based sol-gel processing," *Langmuir*, vol. 25, no. 11, pp. 6357–6362, 2009.
- [83] S. Li, H. Xie, S. Zhang, and X. Wang, "Facile transformation of hydrophilic cellulose into superhydrophobic cellulose," *Chemical Communications*, vol. 1, no. 46, p. 4857, 2007.
- [84] H. Atasoy, M. Vogler, T. Haatainen, A. Schleunitz, D. Jarzabek, H. Schiff, F. Reuther, G. Gruetzner, and Z. Rymuza, "Novel thermoplastic polymers with improved release properties for thermal NIL," in *Microelectronic Engineering*, vol. 88, pp. 1902–1905, 2011.
- [85] M. Bossard, *Développement de moules intrinsèquement antiadhésifs pour l'étude de l'adhérence en nano-impression*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2016.
- [86] M. Bossard, J. Boussey, B. Le Droff, and M. Chaker, "Alternative nano-structured thin-film materials used as durable thermal nanoimprint lithography templates," *Nanotechnology*, vol. 27, no. 7, p. 075302, 2016.
- [87] J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai, "Capillary force lithography," *Advanced Materials*, vol. 13, no. 18, pp. 1386–1389, 2001.
- [88] C. Masclaux, *Etude de la structuration spontanée de films polymères en nano-impression thermique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.
- [89] C. Masclaux, C. Gourgon, C. Perret, and S. Labau, "Study and development of polymer destabilization by Capillary NIL," in *Microelectronic Engineering*, vol. 88, pp. 2048–2051, 2011.

- [90] H. Schmitt, L. Frey, H. Ryssel, M. Rommel, and C. Lehrer, "UV nanoimprint materials : Surface energies, residual layers, and imprint quality," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, vol. 25, no. 3, p. 785, 2007.
- [91] H. Yoshihiko, Y. Satoshi, O. Akio, T. Yoshio, E. Masataka, I. Sigeo, N. Hideo, S. Masaru, and M. E. Corporation, "Mold Surface Treatment for Imprint Lithography," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 14, pp. 457–462, 2001.
- [92] R. D. Senez Vincent, Thomy Vincent, *Nanotechnologies for Synthetic Super Non-wetting Surfaces*. John Wiley & Sons, 2014.
- [93] J. Ruste, "Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, 2013.
- [94] J.-c. Rivoal and C. Frétigny, "Microscopie à force atomique (AFM)," *Techniques de l'ingénieur*, vol. 33, 2005.
- [95] R. Di Mundo, F. Palumbo, and R. D'Agostino, "Nanotexturing of polystyrene surface in fluorocarbon plasmas : from sticky to slippery superhydrophobicity," *Langmuir*, vol. 24, no. 9, pp. 5044–5051, 2008.
- [96] G. Beamson and D. Briggs, "High Resolution XPS of Organic Polymers : The Scienta ESCA3000 Database," *J. Chem. Educ.*, vol. 70, no. 1, p. A25, 1993.
- [97] S. W. Rosencrance, "Polymethylmethacrylate by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 2, no. 1, p. 71, 1993.
- [98] A. Doren, "Analysis of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by XPS," *Surface Science Spectra*, vol. 3, no. 4, p. 337, 1994.
- [99] F. a. Rasoul, D. J. T. Hill, G. a. George, and J. H. O. Donnell, "A Study of a Simulated Low Earth Environment on the Degradation of FEP Polymer," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 9, pp. 24–30, 1998.
- [100] C. H. Xue, S. T. Jia, J. Zhang, and L. Q. Tian, "Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 16, pp. 4593–4598, 2009.
- [101] C. H. Xue, S. T. Jia, J. Zhang, and J. Z. Ma, "Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications : an overview," *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 11, no. 3, p. 033002, 2010.
- [102] Y. Liu, X. Yin, J. Zhang, Y. Wang, Z. Han, and L. Ren, "Biomimetic hydrophobic surface fabricated by chemical etching method from hierarchically structured magnesium alloy substrate," *Applied Surface Science*, vol. 280, pp. 845–849, 2013.
- [103] S. Barthwal, Y. S. Kim, and S. H. Lim, "Mechanically robust superamphiphobic aluminum surface with nanopore-embedded microtexture," *Langmuir*, vol. 29, no. 38, pp. 11966–11974, 2013.
- [104] U. Manna and D. M. Lynn, "Restoration of superhydrophobicity in crushed polymer films by treatment with water : Self-healing and recovery of damaged topographic features aided by an unlikely source," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 36, pp. 5104–5108, 2013.

- [105] D. E. Bergbreiter and K.-S. Liao, "Covalent layer-by-layer assembly—an effective, forgiving way to construct functional robust ultrathin films and nanocomposites," *Soft Matter*, vol. 5, no. 1, p. 23, 2009.
- [106] E. Celia, T. Darmanin, E. Taffin de Givenchy, S. Amigoni, and F. Guittard, "Recent advances in designing superhydrophobic surfaces," 2013.
- [107] W. Ye, J. Yan, Q. Ye, and F. Zhou, "Template-free and direct electrochemical deposition of hierarchical dendritic gold microstructures : Growth and their multiple applications," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 37, pp. 15617–15624, 2010.
- [108] H. Zhou, H. Wang, H. Niu, A. Gestos, X. Wang, and T. Lin, "Fluoroalkyl silane modified silicone rubber/nanoparticle composite : A super durable, robust superhydrophobic fabric coating," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 18, pp. 2409–2412, 2012.
- [109] L. Shen, B. Wang, J. Wang, J. Fu, C. Picart, and J. Ji, "Asymmetric free-standing film with multifunctional anti-bacterial and self-cleaning properties," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 4, no. 9, pp. 4476–4483, 2012.
- [110] E. Singh, Z. Chen, F. Houshmand, W. Ren, Y. Peles, H. M. Cheng, and N. Koratkar, "Superhydrophobic graphene foams," *Small*, vol. 9, no. 1, pp. 75–80, 2013.
- [111] Z. Chen, L. Dong, D. Yang, and H. Lu, "Superhydrophobic graphene-based materials : Surface construction and functional applications," *Advanced Materials*, vol. 25, no. 37, pp. 5352–5359, 2013.
- [112] K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai, and A. Takano, "Ultra-water-repellent poly(ethylene terephthalate) substrates," *Langmuir*, vol. 19, no. 25, pp. 10624–10627, 2003.
- [113] J. W. Ha, I. J. Park, and S. B. Lee, "Hydrophobicity and sliding behavior of liquid droplets on the fluorinated latex films," *Macromolecules*, vol. 38, no. 3, pp. 736–744, 2005.
- [114] J. Bico, C. Tordeux, and D. Quéré, "Rough wetting," *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 55, no. July, pp. 214–220, 2001.
- [115] A. J. Durant and R. A. Shaw, "Evaporation freezing by contact nucleation inside-out," *Geophysical Research Letters*, vol. 32, no. 20, pp. 1–4, 2005.
- [116] P. Roach, N. J. Shirtcliffe, and M. I. Newton, "Progress in superhydrophobic surface development," *Soft Matter*, vol. 4, no. 2, p. 224, 2008.
- [117] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, "Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 16, no. 13, pp. 5754–5760, 2000.
- [118] M. Reyssat and D. Quéré, "Contact Angle hysteresis generated by strong dilute defects," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 12, pp. 3906–3909, 2009.
- [119] B. Bhushan, K. Koch, and Y. C. Jung, "Fabrication and characterization of the hierarchical structure for superhydrophobicity and self-cleaning," *Ultramicroscopy*, vol. 109, no. 8, pp. 1029–1034, 2009.

- [120] M. Nosonovsky and B. Bhushan, "Biologically inspired surfaces : Broadening the scope of roughness," *Advanced Functional Materials*, vol. 18, no. 6, pp. 843–855, 2008.
- [121] a. K. Ferchichi, M. Panabière, O. Desplats, and C. Gourgon, "Fabrication of superhydrophobic surfaces on flexible fluoro-based films by using double scale nanopatterning," *Micro- and Nano-Engineering conference- MNE 2013*, vol. 025704, p. 38054, 2013.
- [122] A. Pozzato, S. D. Zilio, G. Fois, D. Vendramin, G. Mistura, M. Belotti, Y. Chen, and M. Natali, "Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 83, no. 4-9 SPEC. ISS., pp. 884–888, 2006.
- [123] C. C. Liang, C. H. Lin, T. C. Cheng, J. Shieh, and H. H. Lin, "Nanoimprinting of Flexible Polycarbonate Sheets with a Flexible Polymer Mold and Application to Superhydrophobic Surfaces," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 2, no. 7, pp. n/a–n/a, 2015.
- [124] H. Y. Erbil, a. L. Demirel, Y. Avci, and O. Mert, "Transformation of a Simple Plastic into a Superhydrophobic Surface," *Science*, vol. 299, no. 5611, pp. 1377–1380, 2003.
- [125] A. Milella, R. Di Mundo, F. Palumbo, P. Favia, F. Fracassi, and R. D'Agostino, "Plasma nanostructuring of polymers : Different routes to superhydrophobicity," in *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, pp. 460–466, 2009.
- [126] R. Di Mundo, V. De Benedictis, F. Palumbo, and R. D'Agostino, "Fluorocarbon plasmas for nanotexturing of polymers : A route to water-repellent antireflective surfaces," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 10, pp. 5461–5465, 2009.
- [127] J. P. Youngblood and T. J. McCarthy, "Ultrahydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly(tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma," *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, vol. 40, no. 2, pp. 563–564, 1999.
- [128] N. Vourdas, A. Tserepi, and E. Gogolides, "Nanotextured super-hydrophobic transparent poly(methyl methacrylate) surfaces using high-density plasma processing," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 12, pp. 125304–125311, 2007.
- [129] A. Accardo, F. Gentile, F. Mecarini, F. De Angelis, M. Burghammer, E. Di Fabrizio, and C. Riekel, "In situ X-ray scattering studies of protein solution droplets drying on micro- and nanopatterned superhydrophobic PMMA surfaces," *Langmuir*, vol. 26, no. 18, pp. 15057–15064, 2010.
- [130] J.-Y. Shiu, C.-W. Kuo, and P. Chen, "Fabrication of tunable superhydrophobic surfaces," *Proc. SPIE 5648*, vol. 5648, pp. 325–332, 2004.
- [131] J. Fresnais, L. Benyahia, and F. Poncin-Epaillard, "Dynamic (de)wetting properties of superhydrophobic plasma-treated polyethylene surfaces," *Surface and Interface Analysis*, vol. 38, no. 3, pp. 144–149, 2006.
- [132] S. Minko, M. M ller, M. Motornov, M. Nitschke, K. Grundke, and M. Stamm, "Two-level structured self-adaptive surfaces with reversibly tunable properties," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 125, no. 13, pp. 3896–3900, 2003.

- [133] C.-J. Ting, M.-C. Huang, H.-Y. Tsai, C.-P. Chou, and C.-C. Fu, "Low cost fabrication of the large-area anti-reflection films from polymer by nanoimprint/hot-embossing technology," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 205301, 2008.
- [134] a. D. Tserepi, M.-E. Vlachopoulou, and E. Gogolides, "Nanotexturing of poly(dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 15, pp. 3977–3983, 2006.
- [135] H. Gau, "Liquid Morphologies on Structured Surfaces : From Microchannels to Micro-chips," *Science*, vol. 283, no. 5398, pp. 46–49, 1999.
- [136] M. N. Dickson, E. I. Liang, L. a. Rodriguez, N. Vollereaux, and A. F. Yee, "Nanopatterned polymer surfaces with bactericidal properties.," *Biointerphases*, vol. 10, no. 2, p. 021010, 2015.
- [137] J. Durret, N. Frolet, and C. Gourgon, "Hydrophobicity and anti-icing performances of nanoimprinted and roughened fluoropolymers films under overcooled temperature," *Microelectronic Engineering*, vol. 155, pp. 1–6, 2016.
- [138] M. Zelsmann, C. Alleaume, D. Truffier-Boutry, A. Francone, A. Beaurain, B. Pelissier, and J. Boussey, "Degradation and surfactant-aided regeneration of fluorinated anti-sticking mold treatments in UV nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 5-8, pp. 1029–1032, 2010.
- [139] D. Truffier-Boutry, a. Beaurain, R. Galand, B. Pelissier, J. Boussey, and M. Zelsmann, "XPS study of the degradation mechanism of fluorinated anti-sticking treatments used in UV nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 87, no. 2, pp. 122–124, 2010.
- [140] C. Gourgon, G. Philippot, S. Labau, J. H. Tortai, M. Benwadih, and J. Bablet, "Influence of PEN thermal properties on flexible film patterned by nanoimprint lithography," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 8, pp. 1959–1963, 2011.
- [141] M. Cecchini, F. Signori, P. Pingue, S. Bronco, F. Ciardelli, and F. Beltram, "High-resolution polyethylene terephthalate (PET) hot embossing at low temperature : Thermal, mechanical, and optical analysis of nanopatterned films," *Langmuir*, vol. 24, no. 21, pp. 12581–12586, 2008.
- [142] Q. Zheng and C. Lü, "Size Effects of Surface Roughness to Superhydrophobicity," *Procedia IUTAM*, vol. 10, pp. 462–475, 2014.
- [143] M. Nosonovsky and B. Bhushan, "Stochastic model for metastable wetting of roughness-induced superhydrophobic surfaces," *Microsystem Technologies*, vol. 12, no. 3, pp. 231–237, 2006.
- [144] S. Herminghaus, "Roughness-induced non-wetting," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 52, p. 165, 2000.
- [145] X. J. Huang, D. H. Kim, M. Im, J. H. Lee, J. B. Yoon, and Y. K. Choi, "'Lock-and-key" geometry effect of patterned surfaces : wettability and switching of adhesive force," *Small*, vol. 5, no. 1, pp. 90–94, 2009.

- [146] a. K. Ferchichi, M. Panabière, O. Desplats, and C. Gourgon, "Fabrication of superhydrophobic surfaces on flexible fluoro-based films by using double scale nanopatterning," *Micro- and Nano-Engineering conference- MNE 2013*, vol. 1, no. 2, p. 38054, 2013.
- [147] S. C. B. B. M. M. Rao M.V.V.S.a b Sharma, "Langmuir probe and mass spectrometric measurements in inductively coupled CF₄ plasmas," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, no. 1, pp. 69–76, 2002.
- [148] B. B. Baker and D. J. Kasprzak, "Thermal degradation of commercial fluoropolymers in air," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 42, no. 2, pp. 181–188, 1993.
- [149] J. a. Dever, "Low Earth Orbital Atomic and Ultraviolet Radiation Effects on Polymers," *NASA Technical Memorandum*, vol. 103711, no. February 1991, p. 16, 1991.
- [150] D. L. Imbalzano, John F and Kerbow, "Stable Tetrafluoroethylene Copolymers," 1988.
- [151] D. Quéré, "Non-sticking drops," *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 11, pp. 2495–2532, 2005.
- [152] M. Morra, E. Occhiello, and F. Garbassi, "Contact angle hysteresis on oxygen plasma treated polypropylene surfaces," *Journal of Colloid And Interface Science*, vol. 132, no. 2, pp. 504–508, 1989.
- [153] W. P. Maszara, G. Goetz, A. Caviglia, and J. B. McKitterick, "Bonding of silicon wafers for silicon-on-insulator," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 10, pp. 4943–4950, 1988.
- [154] R. W. Gent, N. P. Dart, and J. T. Cansdale, "Aircraft icing," *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 358, no. 1776, pp. 2873–2911, 2000.
- [155] F. Caliskan and C. Hajiyev, "A review of in-flight detection and identification of aircraft icing and reconfigurable control," *Progress in Aerospace Sciences*, vol. 60, pp. 12–34, 2013.
- [156] S. a. Kulinich and M. Farzaneh, "On wetting behavior of fluorocarbon coatings with various chemical and roughness characteristics," *Vacuum*, vol. 79, no. 3-4, pp. 255–264, 2005.
- [157] T. Kako, a. Nakajima, H. Irie, Z. Kato, K. Uematsu, T. Watanabe, and K. Hashimoto, "Adhesion and sliding of wet snow on a super-hydrophobic surface with hydrophilic channels," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 2, pp. 547–555, 2004.
- [158] S. a. Kulinich and M. Farzaneh, "Ice adhesion on super-hydrophobic surfaces," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 18, pp. 8153–8157, 2009.
- [159] H. Wang, Z. Liu, E. Wang, R. Yuan, D. Gao, X. Zhang, and Y. Zhu, "A robust superhydrophobic PVDF composite coating with wear/corrosion-resistance properties," *Applied Surface Science*, vol. 332, pp. 518–524, 2015.
- [160] A. Marmur, "Wetting on hydrophobic rough surfaces : To be heterogeneous or not to be?," *Langmuir*, vol. 19, no. 20, pp. 8343–8348, 2003.
- [161] A. Marmur, "The lotus effect : Superhydrophobicity and metastability," *Langmuir*, vol. 20, no. 9, pp. 3517–3519, 2004.

- [162] Y. Y. Yan, N. Gao, and W. Barthlott, "Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process : A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 169, no. 2, pp. 80–105, 2011.
- [163] B. r. P. Jelle, "The challenge of removing snow downfall on photovoltaic solar cell roofs in order to maximize solar energy efficiency - Research opportunities for the future," *Energy and Buildings*, vol. 67, no. 7465, pp. 334–351, 2013.
- [164] L. Battisti, P. Baggio, and R. Fedrizzi, "Warm-air intermittent de-icing system for wind turbines," *Wind Engineering*, vol. 30, no. 5, pp. 361–374, 2006.
- [165] O. Parent and A. Ilinca, "Anti-icing and de-icing techniques for wind turbines : Critical review," *Cold Regions Science and Technology*, vol. 65, no. 1, pp. 88–96, 2011.
- [166] J. F. Maissan, "Wind Power Development in Sub-Arctic Conditions With Severe Rime Icing," *Circumpolar Climate Change Summit and Exposition*, p. 18, 2001.
- [167] S. B. Subramanyam, K. Rykaczewski, and K. K. Varanasi, "Ice adhesion on lubricant-impregnated textured surfaces," *Langmuir*, vol. 29, no. 44, pp. 13414–13418, 2013.
- [168] S. a. Kulinich, M. Farzaneh, and S. Farhadi, "Ice Adhesion on Superhydrophobic and Hydrophobic Surfaces : Effect of Wetting Hysteresis," *The 13th International Workshop on Atmospheric Icing of Structures*, pp. 9–12, 2009.
- [169] R. Menini, Z. Ghalimi, and M. Farzaneh, "Highly resistant icephobic coatings on aluminum alloys," *Cold Regions Science and Technology*, vol. 65, no. 1, pp. 65–69, 2011.
- [170] L. Foroughi Mobarakeh, R. Jafari, and M. Farzaneh, "The ice repellency of plasma polymerized hexamethyldisiloxane coating," *Applied Surface Science*, vol. 284, pp. 459–463, 2013.
- [171] Y. Gou, Z. Liu, J. Wang, and S. Cheng, "Frost formation on a bionic super-hydrophobic surface under natural convection conditions," *Heat Transfer - Asian Research*, vol. 37, no. 7, pp. 412–420, 2008.
- [172] D. P. Singh and J. P. Singh, "Delayed freezing of water droplet on silver nanocolumnar thin film," *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 24, 2013.
- [173] G. Heydari, E. Thormann, M. Järn, E. Tyrode, and P. M. Claesson, "Hydrophobic surfaces : Topography effects on wetting by supercooled water and freezing delay," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 42, pp. 21752–21762, 2013.
- [174] S. H. Kim, "Fabrication of Superhydrophobic Surfaces," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, no. 3-4, pp. 235–250, 2008.
- [175] M. Nosonovsky and B. Bhushan, "Multiscale friction mechanisms and hierarchical surfaces in nano- and bio-tribology," *Materials Science and Engineering R : Reports*, vol. 58, no. 3-5, pp. 162–193, 2007.
- [176] K. K. Varanasi, M. Hsu, N. Bhate, W. Yang, and T. Deng, "Spatial control in the heterogeneous nucleation of water," *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 9, pp. 1–4, 2009.

- [177] S. Jung, M. K. Tiwari, N. V. Doan, and D. Poulikakos, "Mechanism of supercooled droplet freezing on surfaces," *Nature Communications*, vol. 3, p. 615, 2012.
- [178] A. Alizadeh, M. Yamada, R. Li, W. Shang, S. Otta, S. Zhong, L. Ge, A. Dhinojwala, K. R. Conway, V. Bahadur, A. J. Vinciguerra, B. Stephens, and M. L. Blohm, "Dynamics of ice nucleation on water repellent surfaces," *Langmuir*, vol. 28, no. 6, pp. 3180–3186, 2012.
- [179] S. Suzuki, A. Nakajima, N. Yoshida, M. Sakai, A. Hashimoto, Y. Kameshima, and K. Okada, "Freezing of water droplets on silicon surfaces coated with various silanes," *Chemical Physics Letters*, vol. 445, no. 1-3, pp. 37–41, 2007.
- [180] S. C. Maroo and J. N. Chung, "Nanoscale liquid-vapor phase-change physics in nonevaporating region at the three-phase contact line," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 6, 2009.
- [181] J. B. Boreyko, B. R. Srijanto, T. D. Nguyen, C. Vega, M. Fuentes-Cabrera, and C. P. Collier, "Dynamic defrosting on nanostructured superhydrophobic surfaces," *Langmuir*, vol. 29, no. 30, pp. 9516–9524, 2013.
- [182] L. Ting-Ji, "Charging temperature effect for corona charged Teflon FEP electret," in *Electrets, 1991. (ISE 7) Proceedings., 7th International Symposium on (Cat. No. 91CH3029-6)*, pp. 287–292, 1991.
- [183] D. Rychkov, W. Wirges, R. Gerhard, A. Rychkov, A. Malygin, and N. Efimov, "Stabilization of positive charge on FEP electret films modified with titanium-tetrachloride vapor : Formation of a two-dimensional nanodielectric?," in *Proceedings of IEEE International Conference on Solid Dielectrics, ICSD*, pp. 374–376, 2013.
- [184] K. Yatsuzuka, Y. Mizuno, and K. Asano, "Electrification phenomena of pure water droplets dripping and sliding on a polymer surface," *Journal of Electrostatics*, vol. 32, no. 2, pp. 157–171, 1994.
- [185] J. a. Giacometti and O. N. Oliveira, "Corona Charging of Polymers," *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, vol. 27, no. 5, pp. 924–943, 1992.
- [186] S. Boisseau, G. Despesse, T. Ricart, E. Defay, and a. Sylvestre, "Cantilever-based electret energy harvesters," *Smart Materials and Structures*, vol. 20, no. 10, p. 105013, 2011.
- [187] T. Vu-Cong, C. Jean-Mistral, and a. Sylvestre, "Electrets substituting external bias voltage in dielectric elastomer generators : application to human motion," *Smart Materials and Structures*, vol. 22, no. 2, p. 025012, 2013.
- [188] S. Boisseau, *Récupération d'énergie vibratoire à électrets*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2011.
- [189] P. Molinié, *Recherches en Electrostatique - Actualité d'une science ancienne et applications la la caractérisation des matériaux*. Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Université Paris Sud - Paris XI, 2010.
- [190] G. A. Dawson and G. R. Cardell, "Electrofreezing of supercooled waterdrops," *Journal of Geophysical Research*, vol. 78, pp. 8864–8866, Dec. 1973.
- [191] J. Doolittle and G. Vali, "Heterogeneous freezing nucleation in electric fields," *Journal of Atmospheric Sciences*, vol. 32, pp. 375–379, 1975.

- [192] G. R. Edwards and L. F. Evans, "Effect of surface charge on ice nucleation by silver iodide," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 58, p. 1649, 1962.
- [193] H. R. Pruppacher, "Electrofreezing of supercooled water," *Pure and Applied Geophysics PAGEOPH*, vol. 104, no. 1, pp. 623–634, 1973.
- [194] T. G. Gabarashvili and N. V. Gliki, "Origination of the ice phase in supercooled water under the influence of electrically charged crystals," *Atmos. Oceanic Phys*, vol. 3, no. 324, 1967.
- [195] D. Ehre, E. Lavert, M. Lahav, and I. Lubomirsky, "Water Freezes Differently on Positively and Negatively Charged Surfaces of Pyroelectric Materials," *Science*, vol. 327, pp. 672–675, Feb. 2010.
- [196] K. Carpenter and V. Bahadur, "Electrofreezing of water droplets under electrowetting fields," *Langmuir*, vol. 31, no. 7, pp. 2243–2248, 2015.
- [197] F. Yang, R. A. Shaw, C. W. Gurganus, S. K. Chong, and Y. K. Yap, "Ice nucleation at the contact line triggered by transient electrowetting fields," *Applied Physics Letters*, vol. 107, p. 264101, Dec. 2015.
- [198] F. Mugele and J.-C. Baret, "Electrowetting : from basics to applications," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 17, pp. R705–R774, July 2005.
- [199] B. Janocha, H. Bauser, C. Oehr, H. Brunner, and W. Göpel, "Competitive electrowetting of polymer surfaces by water and decane," *Langmuir*, vol. 16, no. 7, pp. 3349–3354, 2000.
- [200] A. Quinn, R. Sedev, and J. Ralston, "Contact angle saturation in electrowetting," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 13, pp. 6268–6275, 2005.
- [201] M. Vallet, M. Vallade, and B. Berge, "Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting," *The European Physical Journal B*, vol. 11, no. 4, pp. 583–591, 1999.
- [202] V. Peykov, a. Quinn, and J. Ralston, "Electrowetting : A model for contact-angle saturation," *Colloid and Polymer Science*, vol. 278, no. 8, pp. 789–793, 2000.
- [203] H. J. J. Verheijen and M. W. J. Prins, "Reversible electrowetting and trapping of charge : Model and experiments," *Langmuir*, vol. 15, no. 20, pp. 6616–6620, 1999.
- [204] N. T. Chamakos, M. E. Kavousanakis, and A. G. Papathanasiou, "Neither Lippmann nor Young : Enabling Electrowetting Modeling on Structured Dielectric Surfaces," *Langmuir*, vol. 30, no. 16, pp. 4662–4670, 2014.
- [205] A. Torkkeli, "Droplet microfluidics on a planar surface," *VTT Publications*, no. 504, pp. 3–194, 2003.
- [206] T. D. Blake, a. Clarke, and E. H. Stattersfield, "Investigation of electrostatic assist in dynamic wetting," *Langmuir*, vol. 16, no. 6, pp. 2928–2935, 2000.
- [207] A. Quinn, R. Sedev, and J. Ralston, "Influence of the electrical double layer in electrowetting," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 5, pp. 1163–1169, 2003.
- [208] B. He, J. Lee, and N. a. Patankar, "Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 248, no. 1-3, pp. 101–104, 2004.

- [209] M. Reyssat, J. M. Yeomans, and D. Quéré, "Impalement of fakir drops," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 81, no. 2, p. 26006, 2008.
- [210] A. Lafuma and D. Quéré, "Superhydrophobic states," *Nature materials*, vol. 2, no. 7, pp. 457–60, 2003.
- [211] E. Bormashenko, "Wetting transitions on biomimetic surfaces," *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 368, no. 1929, pp. 4695–4711, 2010.
- [212] B. Liu and F. F. Lange, "Pressure induced transition between superhydrophobic states : Configuration diagrams and effect of surface feature size," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 298, no. 2, pp. 899–909, 2006.
- [213] D. Hee Kwon and S. Joon Lee, "Impact and wetting behaviors of impinging microdroplets on superhydrophobic textured surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 100, no. 17, pp. 1–5, 2012.
- [214] G. Karapetsas, N. T. Chamakos, and A. G. Papathanasiou, "Efficient modelling of droplet dynamics on complex surfaces," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 28, no. 8, p. 085101, 2016.
- [215] X. Li, X. Ma, and Z. Lan, "Dynamic behavior of the water droplet impact on a textured hydrophobic/superhydrophobic surface : The effect of the remaining liquid film arising on the pillars' tops on the contact time," *Langmuir*, vol. 26, no. 7, pp. 4831–4838, 2010.
- [216] G. Whyman and E. Bormashenko, "How to make the cassie wetting state stable?," *Langmuir*, vol. 27, no. 13, pp. 8171–8176, 2011.
- [217] N. A. Patankar, "Transition between superhydrophobic states on rough surfaces," *Langmuir*, vol. 20, no. 17, pp. 7097–7102, 2004.
- [218] J. B. Boreyko and C. H. Chen, "Restoring superhydrophobicity of lotus leaves with vibration-induced dewetting," *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 17, 2009.
- [219] T. N. Krupenkin, J. A. Taylor, E. N. Wang, P. Kolodner, M. Hodes, and T. R. Salamon, "Reversible wetting-dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces," *Langmuir*, vol. 23, no. 18, pp. 9128–9133, 2007.
- [220] G. Liu, L. Fu, A. V. Rode, and V. S. J. Craig, "Water droplet motion control on superhydrophobic surfaces : Exploiting the Wenzel-to-Cassie transition," *Langmuir*, vol. 27, no. 6, pp. 2595–2600, 2011.
- [221] D. Bartolo, F. Bouamrène, E. Verneuil, A. Buguin, P. Silberzan, and S. Moulinet, "Bouncing or sticky droplets : impalement transitions on superhydrophobic micropatterned surfaces," *Europhysics Letters*, vol. 74, no. 2, pp. 299–305, 2006.
- [222] M. Reyssat, A. Pépin, F. Marty, Y. Chen, and D. Quéré, "Bouncing transitions on micro-textured materials," *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 74, no. 2, pp. 306–312, 2006.
- [223] R. Rioboo, M. Marengo, and C. Tropea, "Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces," *Experiments in Fluids*, vol. 33, no. 1, pp. 112–124, 2002.

- [224] X. Zhang and O. a. Basaran, "Dynamic Surface Tension Effects in Impact of a Drop with a Solid Surface," *Journal of colloid and interface science*, vol. 187, no. 1, pp. 166–78, 1997.
- [225] A. Fernandez, A. Francone, L. H. Thamdrup, A. Johansson, B. Bilenberg, T. Nielsen, M. Guttman, C. M. Sotomayor Torres, and N. Kehagias, "Design of Hierarchical Surfaces for Tuning Wetting Characteristics," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 7701–7709, 2017.
- [226] S. Dash, M. T. Alt, and S. V. Garimella, "Hybrid surface design for robust superhydrophobicity," *Langmuir*, vol. 28, no. 25, pp. 9606–9615, 2012.
- [227] M. C. Reyssat, *Splendeur et misère de l'effet lotus*. PhD thesis, Université Paris VI, 2007.
- [228] A. N. Dingle and Y. Lee, "Terminal Fallspeeds of Raindrops," *Journal of Applied Meteorology*, vol. 11, no. 5, pp. 877–879, 1972.
- [229] T. Deng, K. K. Varanasi, M. Hsu, N. Bhate, C. Keimel, J. Stein, and M. Blohm, "Nonwetting of impinging droplets on textured surfaces," *Applied Physics Letters*, vol. 94, no. 13, 2009.
- [230] V. Bergeron, D. Bonn, J. Martin, and L. Vovelle, "Controlling droplet deposition with polymer additives," *Nature*, vol. 405, no. 6788, pp. 772–5, 2000.
- [231] V. Bergeron and D. Quéré, "Water droplets make an impact," *Physics World*, vol. 14, no. 5, pp. 27–31, 2001.
- [232] Y. Liu, L. Moevius, X. Xu, T. Qian, J. M. Yeomans, and Z. Wang, "Pancake bouncing on superhydrophobic surfaces," 2014.
- [233] K. Meng, Y. Jiang, Z. Jiang, J. Lian, and Q. Jiang, "Impact dynamics of water droplets on Cu films with three-level hierarchical structures," *Journal of Materials Science*, vol. 49, no. 9, pp. 3379–3390, 2014.

Résumé

Les nanotechnologies représentent un potentiel de développements et d'applications considérables dans le domaine des matériaux ouvrant la voie à d'innombrables développements pour l'énergie, les transports, la santé, l'industrie, etc. Le biomimétisme a ainsi trouvé un nouveau moteur d'étude et de développement. La feuille de lotus est capable de faire perler l'eau avec une efficacité remarquable transformant n'importe quelle goutte d'eau en une bille répondant aux lois de la physique des solides. Cette propriété extraordinaire est due à l'association d'une composition chimique intrinsèquement hydrophobe avec une texturation hiérarchique de sa surface.

Cette thèse s'intéresse à la compréhension des principes physiques qui régissent l'interaction des gouttes d'eau avec les surfaces de films polymères structurées de FEP, PMMA et PET. Deux technologies ont été combinées pour la fabrication de surfaces superhydrophobes hiérarchiques : la nanoimpression (NIL) thermique et la gravure plasma. Nous avons mesuré les angles de contact et hystérésis de ces surfaces structurées afin d'identifier leur état de mouillage de Wenzel ou de Cassie-Baxter. Nous avons attaché une importance particulière au développement de solutions de fabrication et de caractérisations sur de grandes surfaces.

Les propriétés antigivre ont été caractérisées, ainsi le rôle de la condensation dans la propagation du givre a été corrélé à la structuration de surface. De plus, nous avons mis en évidence le rôle du potentiel électrostatique de surface sur les retards de gel. Enfin, au vu du potentiel applicatif de ces surfaces, nous avons ajouté une dimension dynamique à l'étude en considérant les vitesses d'impact des gouttes. Un modèle de prédiction de la littérature a été comparé avec succès aux résultats expérimentaux.

Abstract

Nanotechnologies represent a considerable potential of development and applications in the field of material science opening the way to innumerable developments for energy, transportations, health, industry, and so on. Thus, biomimicry found a new driving force for study and development. The lotus leaf is able to repulse water with a remarkable efficiency transforming any drop of water into a ball following the laws of solid physics. This extraordinary property is due to the association of a hydrophobic chemical composition with a hierarchical texturing of its surface.

This thesis focuses on the understanding of the physical principles governing the interactions of water droplets on the surfaces of structured polymer films of FEP, PMMA and PET. Two technologies have been combined for the production of hierarchical superhydrophobic surfaces: thermal nanoimprint lithography (NIL) and plasma etching. We have measured the contact angles and hysteresis of these structured surfaces in order to identify their Wenzel or Cassie-Baxter wetting state. We have attached particular importance to the development of manufacturing and characterization solutions on large surfaces.

The anti-icing properties have been characterized and the role of condensation in the propagation of frost has been correlated with the surface texturing. In addition, we have highlighted the role of the electrostatic surface potential on frost delays. Finally, targeting the applicative potential of these surfaces, we added a dynamic dimension in the study considering the velocity of drops impact. A model of prediction from the literature was successfully compared to our experimental results.