



HAL
open science

Étude des mécanismes d'adhésion entre une gomme caoutchouc et un fil métallique revêtu d'une couche mince déposée par plasma

Cédric Vandennebeele

► **To cite this version:**

Cédric Vandennebeele. Étude des mécanismes d'adhésion entre une gomme caoutchouc et un fil métallique revêtu d'une couche mince déposée par plasma. Autre [cond-mat.other]. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0047 . tel-01750750

HAL Id: tel-01750750

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750750>

Submitted on 16 Apr 2019

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE
Spécialité : Physique des plasmas et application

Présentée par

Cédric VANDENABEELE

Étude des mécanismes d'adhésion entre une gomme caoutchouc et un fil métallique revêtu d'une couche mince déposée par plasma

Thèse soutenue le 15 avril 2014 à Belvaux devant le jury composé de :

Françoise MASSINES , Directeur de recherche CNRS, PROMES (Perpignan)	Rapporteur
Fabienne PONCIN-EPAILLARD , Directeur de recherche CNRS, IMMM (Le Mans)	Rapporteur
Thierry CZERWIEC , Professeur, IJL (Nancy)	Examineur
Dominique DEBARNOT , Maître de conférences, IMMM (Le Mans)	Examineur
Thierry BELMONTE , Directeur de recherche CNRS, IJL (Nancy)	Directeur de thèse
Patrick CHOQUET , Docteur, CRP-Gabriel Lippmann (Belvaux)	Co-directeur de thèse
Frederic SIFFER , Docteur, Goodyear (Colmar-Berg)	Invité
Simon BULOOU , Docteur, CRP-Gabriel Lippmann (Belvaux)	Invité
Rémy MAURAU , Docteur, LPSC (Grenoble)	Invité

Remerciements

Après plus de trois ans et demi de dur labeur, l'heure est enfin venue pour moi d'écrire les lignes les plus agréables de ce manuscrit, lignes qui seront consacrées à l'expression de toute ma reconnaissance et de ma gratitude envers les personnes qui m'ont aidé, guidé, conseillé, encouragé et soutenu au cours de cette thèse. Agréable ne signifie pas simple pour autant, car de nombreuses personnes ont été impliquées dans ce projet et ont rendu possible l'accomplissement de ces travaux. Pour remplir cette tâche qu'il m'incombe de la manière la plus complète et respectueuse qui soit, je vais tenter de n'oublier personne, en soulignant le rôle capital que chacun et chacune a joué dans cette palpitante aventure. Si malgré ma quête d'exhaustivité, certaines personnes se sentent lésées ou oubliées, je les prie de bien vouloir accepter mes plus profondes excuses.

Je tiens en premier lieu à remercier mes directeur et co-directeur de thèse Thierry Belmonte et Patrick Choquet pour m'avoir si rigoureusement et efficacement encadré dans mes recherches. Je les remercie pour le temps et l'attention qu'ils m'ont accordés, pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont apportés, pour avoir su me recadrer avec finesse quand cela s'imposait, mais plus encore pour avoir su gratifier mes efforts lorsqu'un bon travail était fait. Je m'estime très chanceux d'avoir pu bénéficier de leur grande culture, de leur expérience et de leurs qualités de leadership, qui ont beaucoup contribué à l'aboutissement de ce projet. Je remercie plus particulièrement Thierry pour m'avoir donné l'envie, par sa passion communicative pour les sciences, de m'engager dans une thèse au cours de mon stage de M2, qui s'est également déroulé sous sa direction, et pour avoir accepté de continuer à m'encadrer en devenant mon directeur de thèse. Je le remercie également pour la réactivité et l'implication qu'il a manifestées au cours des nombreuses lectures et relectures des versions antérieures de ce mémoire, qui ont grandement contribué à perfectionner le manuscrit final. Je remercie ensuite plus particulièrement Patrick pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe traitement de surface du CRP, dans laquelle j'ai pu pleinement m'épanouir. Je le remercie pour toute la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordées et pour toutes les pistes vers lesquelles il m'a judicieusement orienté au cours des nombreuses réunions de suivi du projet. Je lui exprime également toute ma gratitude pour m'avoir permis de poursuivre mes travaux après le refus de financement du FNR, qui aurait pu brutalement mettre un terme à cette thèse et à ma formation de chercheur.

Je tiens ensuite à remercier Rémy Maurau et Simon Bulou pour m'avoir accompagné et suivi plus quotidiennement dans mes travaux. Je les remercie pour les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés, pour leur constante disponibilité et pour toutes les choses qu'ils m'ont apprises, chacun à leur tour, au cours de ma thèse. Je remercie plus particulièrement Rémy, qui m'a

accompagné pendant la première moitié du projet, pour m'avoir formé sur les nombreux aspects du métier de chercheur, de la mise en place d'un protocole expérimental à la synthèse des données, en passant par la méthodologie d'analyse à appliquer, et pour m'avoir constamment poussé à me surpasser, y compris lorsque j'étais déjà proche de la rupture. La croissance exponentielle du nombre de mes cheveux blancs témoignera des moments difficiles qu'il m'a fait vivre. Je remercie ensuite plus particulièrement Simon pour m'avoir accompagné, de façon plus détendue mais toute aussi efficace, durant la seconde moitié de ma thèse, pour ses nombreux encouragements et conseils qui m'ont été d'un grand secours pour mener correctement ce projet à son terme, pour sa continuelle bonne humeur et la valorisation qu'il a donné à mon travail. Ce sont désormais sur ses épaules que repose la continuation du projet et je ne peux que, en connaissance de cause, lui souhaiter beaucoup de courage.

Je remercie ensuite Frederic Siffer, l'initiateur de ce projet, sans qui cette thèse n'aurait jamais vu le jour. Je le remercie pour tout le travail qu'il a réalisé en amont, en étroite collaboration avec Rémy, et qui m'a permis d'entrer très rapidement dans le vif du sujet dès mon arrivée au CRP. Je le remercie également pour toute l'implication qu'il a montrée à me guider dans mes recherches, pour la curiosité qu'il a manifestée pour l'ensemble de mes résultats, qu'ils aient un intérêt industriel ou non, et pour les efforts qu'il a fournis afin que mes objectifs universitaires soient remplis, malgré leur totale contradiction avec les objectifs industriels de la compagnie auxquels il devait veiller.

Mes remerciements vont ensuite aux membres de mon jury de thèse pour le temps et l'énergie qu'ils ont consacrés à évaluer mon travail, et pour avoir répondu présent le jour de ma soutenance. Je remercie Thierry Czerwiec pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie mes deux rapporteurs, Françoise Massines et Fabienne Poncin-Epaillard, pour avoir accepté la lourde tâche de lire et de rendre compte de ce manuscrit. Je remercie enfin mes examinateurs, Dominique Debarnot et Thierry Czerwiec, pour avoir également pris le temps de lire ce manuscrit. Je suis particulièrement reconnaissant envers tous les membres du jury pour l'intérêt et la valeur qu'ils ont accordés à mes recherches. Il est en effet très gratifiant de voir son travail complimenté par des experts dans les différents domaines considérés.

Je souhaite ensuite remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce projet et à l'obtention des résultats qui sont présentés dans ce mémoire.

Je remercie tout d'abord Henri-Noël Migeon et son successeur à la tête du département SAM du CRP-GL, Jens Kreisel, pour le rôle qu'ils ont joué dans la mise en place de ce projet et/ou pour le vif intérêt avec lequel ils ont suivi le déroulement de ces travaux.

Je remercie ensuite les membres de Goodyear, Georges Thielen et Benoît Duez, pour avoir soutenu ce projet et l'avoir suivi avec un grand intérêt tout au long de sa durée, mais aussi pour la liberté qu'ils nous ont accordée pour gérer l'avancée de nos recherches, sans jamais nous imposer de délais contraignants. Je remercie également Gast Jacobs pour m'avoir formé au test d'adhésion et nous avoir fourni les renseignements qui nous ont permis de le mettre en place au CRP. Je tiens également à le remercier pour la réactivité avec laquelle il s'est employé à toujours nous procurer très rapidement du caoutchouc, ou simplement des informations utiles.

Je remercie également tous les membres de Bekaert qui ont collaboré sur ce projet, et qui nous ont notamment fourni les substrats qui ont été utilisés tout au long de cette thèse. Je remercie plus particulièrement Guy Buytaert pour les nombreux conseils et informations qu'il m'a donnés, principalement au cours de longs échanges de mails, ainsi que pour avoir partagé son expérience de l'analyse de l'interphase.

Je remercie ensuite Mathieu Gerard pour tout le travail qu'il a réalisé sur ce projet et pour toute l'ingéniosité dont il a fait preuve dans la mise au point des prototypes qui ont permis le traitement DBD de notre substrat en continu, ainsi que dans l'élaboration de nombreuses pièces indispensables à nos expérimentations.

Je tiens également à remercier l'ensemble de l'équipe SAM Support, Alain Robert, Arnaud Moschetta, Asmaa El Moul et Samir Menaouli, pour toute l'assistance technique qu'ils m'ont fournie tout au long de mes travaux, pour leur grande disponibilité et leur aptitude à trouver rapidement des solutions à tout type de problème. Je remercie plus particulièrement Alain et Arnaud pour toutes les améliorations et les sécurités qu'ils ont installées sur le dispositif expérimental et qui m'ont permis de travailler dans un cadre sain, Asmaa pour les nombreuses préparations d'échantillon qu'elle a suggérées et/ou réalisées, et Samir pour son implication à résoudre les problèmes des autres dans la bonne humeur.

Je remercie également l'équipe XPS, Jérôme Guillot et Joffrey Didierjean, pour les nombreuses analyses qu'ils m'ont faites. Je remercie Jérôme pour toutes les explications qu'il m'a données sur cette technique et les nombreuses discussions sur la désommatation des spectres obtenus. Je remercie Joffrey pour avoir brillamment mis au point la méthodologie d'analyse des fils d'acier et les résultats concluants qu'il a obtenus, pour son rire original et pour les fois où il m'a permis de rester travailler plus tard les soirs en me ramenant chez moi après le dernier train.

De même, je remercie l'équipe TOF-SIMS, Gilles Frache et Nicolas Desbenoit, pour le grand secours dont ils m'ont été à la fin de ma thèse, en obtenant d'excellents résultats lors des analyses de la dernière chance, qui m'ont permis de beaucoup mieux identifier et comprendre la nature de l'interphase d'adhésion. Je les remercie pour le temps et l'énergie qu'ils m'ont consacrés et pour toutes les explications et les conseils qu'ils m'ont donnés.

Je remercie Nathalie Valle et Brahime El Adib pour la mise au point et la réalisation des analyses SIMS, qui m'ont apporté de précieuses informations. Je remercie également Patrick Grysan pour avoir réalisé les analyses AFM, ainsi que Maël Guennou, pour le temps qu'il a passé à tenter d'obtenir des spectres Raman à partir de mes échantillons, technique qui ne s'est malheureusement pas montrée adaptée à notre substrat. Je remercie aussi Jean-Christophe Lambrechts pour m'avoir formé sur l'antique SEM du CRP, et dont les explications complètes et précises ont fait de moi l'un des plus grands experts lippmanniens de cet instrument d'une autre époque.

Je remercie également Kédy Nzambangoye et Jean Haler, qui ont travaillé sur ce projet en tant que stagiaires, et qui m'ont permis d'avoir une première expérience de formateur. Je re-

mercie plus particulièrement Jean pour son aide précieuse dans l'étude des spectres FTIR et pour les publications qu'il a trouvées à ce sujet.

Je tiens également à remercier Michèle Bartucci pour l'aide qu'elle m'a fournie dans toutes les démarches administratives, Stéphane Léger pour m'avoir aidé à résoudre un grand nombre de problèmes informatiques, et Lydia Moulden, pour avoir réussi à me trouver de nombreuses publications qui m'ont été d'un grand secours.

Je tiens également à exprimer toute ma gratitude aux membres de l'unité traitement de surface (les « grands » dans un premier temps), Maryline Moreno, Élodie Lecoq, Nicolas Boscher, David Duday, et Jean-Baptiste Chemin, pour leur accueil, leur bonne humeur, leur aide, leurs conseils et leurs encouragements tout au long de ces trois ans de thèse.

J'adresse des remerciements tout particuliers à tous mes camarades doctorants du bureau F1.14, aux anciens : Anton Manakhov, Sébastien Olivier, Philip Heier, Florian Hilt, Vincent Rogé, Mouhamadou Moustapha Sarr, Rodolphe Mauchauffé ; aux intermédiaires : Olga Ishchenko, Jonathan Crépellière ; et aux nouveaux : Nohora Caicedo Panqueva, Simon Maheux, pour l'excellente et très chaleureuse atmosphère qu'ils ont contribué à instaurer en ces murs et qui a mis ma concentration à rude épreuve à l'heure venue de la rédaction. Je remercie particulièrement Florian et Vincent pour avoir accepté si souvent de faire du covoiturage. Un grand MERCI !!! également à Sébastien, mon compagnon de galère, avec qui j'ai partagé pas moins de quatre bureaux différents, pour tous ces craquages et nos longues conversations sur les sciences et l'art cinématographique français, sous le regard franchement sympathique de René Coty.

Je souhaite également remercier d'autres personnes, qui ont rendu ce travail plus facile et/ou agréable, au travers d'une discussion, d'une aide, d'un conseil, d'une pause cigarette ou d'une simple blague de couloir : Arindam Jana, Vishal Khetan, Rémi Aninat, Ekaterina Rezugina, Canan Turgut, Baptiste Girault, Didier Arl, Kevin Mengueli, Servane Contal, Céline Leclercq, Cécile Walczak, Cosette Abdallah, François Barnich, Jean-Nicolas Audinot, Thierry Girot, Corinne Lavorel, Chantal Migeon.

Je souhaite maintenant remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé en dehors du travail, et qui m'ont aidé à traverser cette longue et difficile épreuve. Je remercie tout d'abord mes amis, Carine, Hélène, Jérôme, Nicolas, Jordan, pour toutes ces soirées et week-ends qui m'ont régulièrement permis de me vider la tête et de penser à autre chose. Je remercie ensuite toute ma famille, mes parents Marianne et Gustave, ma sœur Fallon, mon frère Benjamin, mes beaux-parents Agnès et Christian, ma belle-sœur Élodie, et tous les autres membres de la famille dont l'énumération ne serait pas inutile mais particulièrement fastidieuse, pour tous leurs encouragements et pour avoir pris si souvent de mes nouvelles, lorsque je me terrais dans les méandres du désespoir. Je terminerai par remercier la plus importante de toutes, Céline, pour son soutien, son attention, ses encouragements, sa patience, et sans qui notre appartement serait probablement devenu un vaste champ de ruines.

A tous, Merci !

« Ce que nous faisons pour nous-même
disparaît avec nous.

Ce que nous faisons pour les autres et le monde
est immortel et demeure. »

Albert Pine

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	1
1 État de l'art.....	5
1.1 Architecture du pneumatique	5
1.2 L'adhésion caoutchouc / laiton	6
1.2.1 Élaboration du revêtement de laiton.....	7
1.2.2 Formation du lien caoutchouc / métal	8
1.2.2.1 Édification de l'interphase d'adhésion	8
1.2.2.2 Les origines de l'adhésion.....	10
1.2.3 Dégradation de l'interphase d'adhésion	12
1.2.4 Le rôle des additifs	15
1.2.4.1 Les sels de cobalt.....	15
1.2.4.2 L'oxyde de zinc	17
1.2.4.3 Le chlore.....	17
1.2.5 Les limites du procédé.....	18
1.3 Les revêtements alternatifs	19
1.3.1 Revêtement bicouche ZnNi sur ZnCo	19
1.3.2 Revêtement monocouche ZnCo	21
1.3.3 Autres revêtements impliquant Zn, Cu et Co	22
1.3.4 Premier bilan	23
1.4 Le dépôt plasma	24
1.4.1 Notions sur les plasmas	24
1.4.2 Vers le dépôt plasma à pression atmosphérique.....	25
1.4.3 La physique dans une DBD.....	26
1.4.3.1 Mécanisme de Townsend / Mécanisme des streamers.....	27
1.4.3.2 Les différents régimes de décharge en DBD	27

1.4.3.3	Caractérisation électrique des DBD	28
1.4.4	La croissance d'une couche mince	31
1.4.4.1	Mécanisme de croissance	31
1.4.4.2	Influence du régime de décharge.....	32
1.4.4.3	L'utilisation d'un précurseur liquide.....	32
1.4.4.4	Le dépôt en post-décharge.....	33
1.4.4.5	Le dépôt dynamique sur un substrat en défilement.....	34
1.4.4.6	Polymérisation plasma à partir de précurseurs chlorés	35
1.5	L'utilisation de couches minces pour l'adhésion caoutchouc/acier.....	37
1.5.1	Présentation des études réalisées.....	37
1.5.2	Bilan final de l'état de l'art.....	39
2	Méthodologie	41
2.1	Matériaux	41
2.1.1	Substrat.....	41
2.1.2	Précurseur.....	42
2.1.3	Caoutchouc.....	43
2.1.4	Gaz et solvants	43
2.2	Dispositif expérimental.....	44
2.2.1	Réacteur.....	44
2.2.2	Système d'injection.....	46
2.2.3	Générateur haute tension et contrôle des gaz	47
2.3	Caractérisation.....	48
2.3.1	Mesure du débit de précurseur	48
2.3.2	Mesures électriques	49
2.3.3	Mesure de la température du substrat.....	51
2.3.4	Mesure de l'épaisseur des couches.....	54
2.3.5	Mesure des forces d'adhésion	55
2.3.6	Mesure des forces de rupture.....	59
2.3.7	Analyses morphologiques	59
2.3.8	Analyses chimiques.....	60
2.3.8.1	Analyses EDX	60
2.3.8.2	Analyses XPS	60
2.3.8.3	Analyses FTIR.....	60
2.3.8.4	Analyses GC-MS.....	61
2.3.8.5	Analyses SIMS	61

2.3.8.6	Analyses TOF-SIMS	61
2.3.9	Analyses TEM de l'interphase	62
3	Étude de la couche mince	63
3.1	Étude de la décharge.....	64
3.1.1	Mesures électriques	64
3.1.2	Longueur de la décharge	67
3.1.3	Régimes de décharge rencontrés	71
3.1.4	Conclusion sur l'étude de la décharge.....	86
3.2	Étude du dépôt statique.....	87
3.2.1	Détermination de la zone active	88
3.2.2	Évolution du dépôt le long de l'électrode	88
3.2.2.1	Évolution de l'épaisseur et de la chimie.....	88
3.2.2.2	Évolution de la morphologie	90
3.2.3	Origine des défauts observés	94
3.2.4	Cinétique de dépôt statique	101
3.2.5	Conclusion sur l'étude du dépôt statique	103
3.3	Étude du dépôt dynamique	104
3.3.1	Étude de la cinétique de dépôt dynamique.....	105
3.3.2	Étude de la morphologie en dynamique	108
3.3.3	Étude de la chimie du dépôt en dynamique.....	113
3.3.4	Conclusion du chapitre.....	123
4	Étude des mécanismes d'adhésion	125
4.1	Optimisation de l'adhésion	125
4.1.1	Optimisation de la préparation de surface	126
4.1.1.1	Effet de la préparation sur l'adhésion.....	126
4.1.1.2	Effet de la préparation sur l'état de surface du substrat	129
4.1.2	Étude de la fragilisation du fil	133
4.1.2.1	Recherche de l'étape qui fragilise le fil.....	134
4.1.2.2	Recherche de l'origine de la fragilisation.....	137
4.1.2.3	Recherche d'un prétraitement sans fragilisation	144
4.1.3	Optimisation de la couche mince	148
4.1.4	Conclusion sur l'optimisation de l'adhésion	150
4.2	Compréhension de l'adhésion	151
4.2.1	Analyse de l'interphase d'adhésion.....	151

4.2.1.1	Action de la couche mince sur le substrat	151
4.2.1.2	Observation directe de l'interphase	157
4.2.1.3	Étude de la diffusion des espèces pendant la vulcanisation	160
4.2.2	Bilan des connaissances	171
4.2.2.1	État de surface initial du substrat	171
4.2.2.2	État de surface à l'issue du prétraitement Ar/O ₂	172
4.2.2.3	Dépôt de la couche mince organochlorée.....	173
4.2.2.4	Vulcanisation et formation de l'interphase d'adhésion.....	174
4.2.3	Discussion sur les origines de l'adhésion.....	179
Conclusion générale		181
Annexes		187
A	Généralités sur le pneumatique	187
A.1	La naissance du pneumatique.....	187
A.2	Développement du pneumatique	189
A.3	Structure du pneumatique.....	192
A.4	Constitution du pneumatique	194
A.4.1	Les matériaux de la gomme.....	194
A.4.2	Les matériaux de l'armature.....	195
A.5	Fabrication d'un pneumatique.....	196
B	Additifs impliqués dans l'adhésion caoutchouc/laiton	199
B.1	L'acide stéarique	199
B.2	Les accélérateurs	199
B.3	Les résines	202
B.4	Les esters d'acide borique	203
C	La physique dans une DBD.....	204
C.1	Le mécanisme de Townsend	204
C.2	Le mécanisme des streamers	206
C.3	Les DBD filamenteuses.....	209
C.4	Décharges homogènes en DBD.....	213
D	Influence des conditions expérimentales sur une couche mince déposée par AP-DBD	216
Bibliographie		219
Résumé / Abstract		233

Introduction

Sous une apparente simplicité, le pneu cache une nature complexe. Il réunit plus de 200 matières premières, qui doivent être minutieusement traitées, mélangées et assemblées dans un ordre précis pour remplir diverses fonctions. Suivant sa catégorie, il porte de 10 à 70 fois son poids tout en subissant au cours de sa vie de 20 millions à plus de 200 millions de déformations sous l'effet d'efforts longitudinaux et transversaux. Il doit en effet répondre aux multiples sollicitations de la chaussée tout en assurant le guidage en courbe, le freinage et les accélérations. Aussi un pneu possède-t-il une armature dont le but est de le renforcer pour assurer sa résistance à ces différentes contraintes. Cette armature est constituée de fibres textiles et de câbles métalliques, assemblés en nappes, qui doivent fermement adhérer à la gomme pour garantir la sécurité du produit.

Dans le cas des renforts métalliques, les matériaux utilisés sont des câbles en acier préalablement revêtus d'un dépôt électrolytique de laiton. Ce procédé, utilisé depuis plus d'un demi-siècle, permet de créer une forte interface d'adhésion entre l'acier et le caoutchouc, mais souffre comme nous le verrons de différents inconvénients. Les principaux sont le prix élevé de l'élément cuivre présent dans le revêtement laitonné, les coûts énergétiques importants réclamés par le procédé de dépôt électrolytique d'un tel revêtement, la dégradation de l'interface d'adhésion caoutchouc/laiton au cours de la vie du pneu en service, particulièrement problématique pour les pneus des poids lourds qui sont généralement rechapés, et l'utilisation de produits toxiques comme les sels de cobalt pour prolonger la longévité des liens entre la gomme et le métal.

L'objectif de cette thèse est donc de développer un nouveau procédé moins coûteux, plus propre et plus résistant, qui puisse se substituer au procédé de revêtement laitonné. La solution adoptée consiste d'une part à remplacer le revêtement laitonné par un simple revêtement zingué, également déposé par électrolyse, mais ne nécessitant plus de post-traitement de diffusion thermique, et d'autre part, à assurer la liaison du caoutchouc au métal par le biais d'une couche mince organique déposée par un procédé plasma fonctionnant à la pression atmosphérique. Le revêtement zingué reste indispensable pour offrir à l'acier une protection contre la corrosion. Son dépôt ne fera toutefois pas partie de la thèse, dont l'objectif se concentrera uniquement sur le dépôt plasma.

L'avantage d'un procédé plasma réside dans son aptitude à déposer des films minces dans un milieu libre de tout solvant, et donc écologiquement plus propre. De plus, les dépôts plasma possèdent généralement une faible perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau, ce qui peut

constituer un atout supplémentaire pour lutter contre la corrosion. La versatilité d'un procédé plasma, de par le contrôle précis de ses paramètres opérationnels (flux de gaz et de précurseur, puissance dissipée, fréquence du signal haute tension,...), permet en outre d'optimiser les propriétés de la couche pour s'adapter à une vaste gamme de composés caoutchouc. Par ailleurs, l'utilisation de la pression atmosphérique permet d'éviter toutes les contraintes en rapport avec l'élaboration d'un vide poussé, qui nécessite de lourdes installations et engendre par conséquent des coûts importants. Aussi permet-elle généralement d'accroître de façon significative les cinétiques de dépôt, point essentiel au regard de l'enjeu industriel qui découle de ces recherches.

La configuration choisie pour le traitement plasma est une décharge à barrière diélectrique (DBD) tubulaire qui permet sans aucun problème d'opérer à la pression atmosphérique en traitant un substrat cylindrique. Les autres avantages de cette configuration sont les températures relativement basses impliquées dans le plasma (< 500 K pour les espèces neutres et ioniques), idéales pour le dépôt de films organiques, ainsi que la possibilité de passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle sans trop de difficultés, en multipliant simplement le nombre de réacteurs disposés en série.

Du point de vue industriel, le principal objectif de ces recherches est d'obtenir une interface d'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué, revêtu du dépôt plasma, au moins aussi forte que celle s'établissant entre le caoutchouc et un fil d'acier laitonné de même dimension. Un second objectif industriel important, mais qui ne sera pas abordé dans cette étude, est d'obtenir une interface d'adhésion plus résistante aux effets du vieillissement, plus particulièrement dans des conditions hostiles, comme de hautes températures, une forte humidité et un environnement salin, conditions irrémédiablement rencontrées au cours de la vie d'un pneu en service. Du point de vue scientifique, les objectifs sont plus fondamentaux. Le premier objectif est de comprendre les mécanismes de croissance de la couche mince en fonction des paramètres opérationnels, ainsi que d'établir des relations entre les propriétés de la décharge et les caractéristiques du film obtenu. Le second et principal objectif scientifique est ensuite de comprendre comment cette couche mince peut modifier la surface du fil d'acier zingué pour lui permettre d'adhérer à la gomme.

Ce mémoire sera divisé en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, après avoir brièvement décrit l'architecture du pneumatique, nous présenterons de façon plus exhaustive les différents processus physico-chimiques impliqués dans l'édification et la dégradation de l'interface d'adhésion caoutchouc/laiton. Nous présenterons ensuite les études réalisées dans le but de substituer le revêtement laitonné par un autre revêtement métallique. Nous pourrons de cette manière avoir un premier aperçu du type de réactions susceptibles de se produire dans une situation similaire à la nôtre, à savoir dans un problème traitant de la nature des liens formés entre un métal et un élastomère dans des conditions de température et de pression propices à la vulcanisation de la gomme. Nous fournirons ensuite des notions sur le dépôt de couches minces par plasma, notions qui nous seront utiles pour interpréter les phénomènes que nous observerons par la suite. Nous ciblerons plus particulièrement le cas de films minces réalisés par le biais d'une décharge à barrière diélectrique

fonctionnant à la pression atmosphérique. Pour cela, nous décrirons au préalable la physique que l'on peut rencontrer dans ce type de décharge. Nous terminerons cet état de l'art par une présentation des études ayant visé le même objectif que le nôtre, à savoir la création d'une nouvelle interface d'adhésion acier/caoutchouc faisant intervenir une couche mince organique déposée par un procédé plasma.

Dans le second chapitre, nous commencerons par décrire les matériaux utilisés ainsi que le dispositif élaboré pour mener à bien nos recherches. Nous présenterons ensuite les méthodes employées pour caractériser la décharge, le film mince et l'adhésion, ainsi que les différentes conditions d'analyse fixées pour les techniques que nous utiliserons.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude de la couche mince. Nous commencerons dans un premier temps par une étude électrique de la décharge. Plus précisément, nous déterminerons les différents types de décharge rencontrés dans notre configuration DBD en fonction des paramètres opérationnels. Après quoi, nous étudierons le dépôt qui se forme sur la surface du fil d'acier lorsque le précurseur que nous aurons choisi sera injecté dans la décharge. Nous commencerons dans un premier temps par étudier le dépôt formé lorsque le substrat reste immobile dans le réacteur, afin de suivre l'évolution de la couche en fonction du temps et de la position dans la décharge. Cette première partie aura également pour but de définir les conditions de travail (dimensions du réacteur, gammes d'étude) pour l'étude du dépôt dynamique, lorsque le substrat défile cette fois-ci à travers le réacteur. À ce stade, nous chercherons alors à déterminer plus rigoureusement l'influence des paramètres opérationnels sur la cinétique de croissance, la morphologie et la chimie du film déposé et nous tenterons d'établir des relations entre les caractéristiques de la décharge et les propriétés de la couche mince.

Le quatrième et dernier chapitre sera quant à lui dédié à l'optimisation et à la compréhension de l'adhésion s'établissant entre le fil d'acier revêtu et le caoutchouc. Nous verrons que l'obtention de bonnes valeurs d'adhésion nécessite de préparer soigneusement la surface du substrat avant de déposer le film mince. Nous verrons également que la meilleure préparation de surface trouvée entraîne une fragilisation du fil d'acier dont nous étudierons la source. Les propriétés optimales de la couche mince seront alors définies, avant d'investiguer les origines de l'adhésion. Dans cette dernière grande partie, nous analyserons la nature de l'interface formée avant de faire le point sur l'influence de chaque étape du procédé sur l'état de surface du fil d'acier zingué et sur la formation de l'interface qui s'ensuit au cours de la vulcanisation. Nous conclurons ce dernier chapitre par une discussion sur les origines possibles de l'adhésion qui s'opère entre l'acier et le caoutchouc dans ce nouveau procédé.

Enfin, une dernière partie constituée d'annexes sera proposée en fin de manuscrit, pour servir de complément bibliographique. Le lecteur pourra, à loisir, y trouver de plus amples informations sur différents aspects évoqués dans le premier chapitre, comme des généralités sur le pneumatique, le rôle de certains additifs à la formulation de la gomme, une description détaillée des mécanismes d'initiation d'une décharge dans un gaz ainsi que des différents régimes observés en DBD, ou encore l'influence des conditions expérimentales sur les propriétés d'une couche mince.

Cette thèse s'est inscrite dans le cadre du projet PLASCOTIRE (PLASma COated reinforcing materials for TIRE build), élaboré entre le Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann (CRP-GL) et la *Goodyear Tire & Rubber Company*, et a été financée par les deux parties. Elle a été menée au sein du Laboratoire Européen Associé LIPES (Laboratoire Interaction Plasma Extrême Surface), structure du CNRS servant de cadre à la collaboration entre l'Institut Jean Lamour (IJL) et le département Science et Analyse des Matériaux (SAM) du CRP-Gabriel Lippmann.

1 État de l'art

1.1 Architecture du pneumatique

Depuis son invention en 1845, le pneumatique s'est considérablement développé pour devenir aujourd'hui un assemblage extrêmement précis et minutieux de gomme et de renforts textiles et métalliques [1, 2, 3, 4, 5], comme illustré [Figure 1-1](#) (cf. [Annexe A](#) pour une description plus détaillée). L'un des principaux prérequis dans la construction d'un pneumatique est la nécessité d'établir une forte adhésion entre le caoutchouc et ses matériaux de renforcement, qui peuvent être des fibres textiles ou des câbles métalliques. De cette adhésion dépendent en effet de nombreuses propriétés du produit final, telles que sa force, sa rigidité, son uniformité et sa stabilité. Parmi ces matériaux de renforcement, on trouve des câbles en acier, qui doivent être traités avant d'entrer dans la chaîne de fabrication du pneumatique, l'acier brut n'adhérant pas ou très peu au caoutchouc. L'un des traitements les plus efficaces consiste à déposer sur l'acier une fine couche de laiton, qui permet d'établir une très forte interface d'adhésion avec la gomme. Le procédé de revêtement laitoné est décrit dans la partie qui suit.

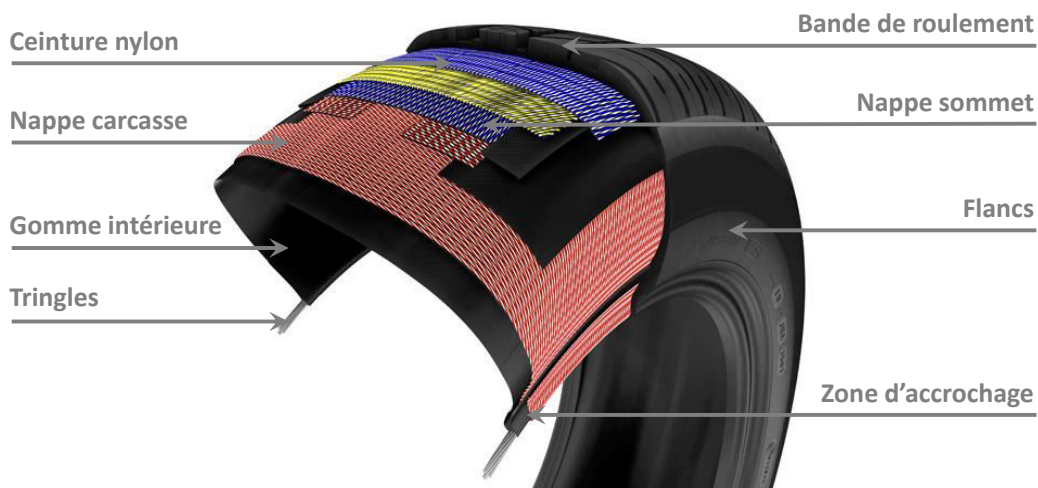


Figure 1-1 : Structure d'un pneumatique. Figure extraite de [3].

1.2 L'adhésion caoutchouc / laiton

Depuis le développement du pneu radial par Michelin en 1946, les cordes d'acier laitonnées sont devenues le principal élément de renforcement dans certaines régions d'un pneu comme la ceinture, la carcasse ou les tringles [6, 7]. De nos jours, elles sont utilisées dans 98 % des pneus de véhicule de tourisme dans le monde, et dans 70 à 80 % des pneus de camions.

Le revêtement en laiton (alliage cuivre / zinc) est une méthode aujourd'hui bien connue permettant d'obtenir une adhésion directe et très forte entre l'acier et le caoutchouc. En effet, pour des systèmes tout juste issus de la cuisson, cette adhésion excède généralement la résistance à la déchirure du caoutchouc. Aussi, la rupture d'un pneu dans le temps est-elle davantage due à la dégradation des propriétés du caoutchouc plutôt qu'à une perte d'adhésion entre la gomme et les renforts en acier.

Cependant, si des fissures sont présentes dans la bande de roulement, l'humidité ou le sel présents sur les routes par temps de pluie, de neige ou de verglas peut atteindre l'interface entre le caoutchouc et les matériaux de renforcement à l'intérieur du pneu en service et des dégradations peuvent alors survenir. L'interface caoutchouc / laiton est sujette à détérioration dans des environnements hostiles où règnent de hautes températures, une forte humidité ou une ambiance saline, qui réduisent la durée de vie du pneu. C'est pour cette raison que différents additifs sont utilisés pour améliorer et maintenir un lien durable entre le caoutchouc et le laiton.

La chimie de l'interface caoutchouc / laiton, ainsi que les mécanismes par lesquels la force d'adhésion se développe et se maintient, est un sujet largement discuté depuis une quarantaine d'années [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Van Ooij fut le premier, au début des années 1980, à proposer un mécanisme pour décrire cette adhésion [11, 12], qu'il a étayé par la suite [14]. Aujourd'hui, ce mécanisme est accepté par la grande majorité des spécialistes dans ce domaine. Néanmoins des lacunes persistent et en dépit d'efforts intensifs, le mécanisme complet n'a toujours pas été clarifié.

Dans cette partie, nous tâcherons d'exposer aussi exhaustivement que possible les différentes étapes conduisant à l'édification de cette interface d'adhésion unique, de l'élaboration du revêtement de laiton sur un câble en acier à la formation de l'interface d'adhésion et sa fragilisation au cours du temps. Nous décrirons le rôle des additifs entrant dans la composition du caoutchouc et nous ciblerons les principales faiblesses de ce mécanisme constituant aujourd'hui un domaine de recherche actif.

1.2.1 Élaboration du revêtement de laiton

Un revêtement laitoné peut être produit de deux manières différentes : soit en déposant successivement le cuivre et le zinc par électrolyse à partir de solutions distinctes de sulfate sur des fils d'acier tréfilés qui sont ensuite traités par un processus de diffusion thermique ; soit en déposant directement par électrolyse l'alliage laitoné à partir de sources de laiton contenant les proportions Cu / Zn désirées dans un bain cyanuré [15]. L'avantage du laiton est qu'il agit ensuite comme un lubrifiant au cours d'un tréfilage supplémentaire et final qui permet de réduire la section des fils d'acier à quelques centaines de microns.

Il a été montré que l'adhésion optimale avec du caoutchouc naturel était obtenue pour une épaisseur de revêtement de 200 à 300 nm [16]. La morphologie, la composition, la distribution et l'épaisseur du revêtement résultent du passage du fil à travers les filières de tréfilage [17]. Ces filières nécessitent d'être abondamment lubrifiées pour ne pas occasionner de sévères dommages au fil d'acier et éviter un échauffement excessif engendré par l'écrouissage du métal. Cette étape a pour effet de déposer sur la surface du laiton des résidus organiques provenant du lubrifiant, qui peuvent grandement affecter l'adhésion du métal avec le caoutchouc [6]. Le plus souvent, la couche de laiton se compose de 63,5 % de cuivre. Le niveau maximal d'adhésion est atteint pour une teneur en cuivre comprise entre 67 et 72 %, mais un meilleur maintien de l'adhésion après vieillissement dans un environnement humide est obtenu pour une plus faible teneur [18, 19].

Durant le procédé de tréfilage fin et le refroidissement qui s'ensuit, la surface du laiton interagit avec l'oxygène de l'atmosphère et se recouvre prioritairement d'une couche d'oxyde de zinc [6, 7, 12, 14, 20, 21], le zinc étant moins noble que le cuivre et s'oxydant donc plus facilement. Cette couche d'oxyde de zinc contient des inclusions de cuivre métallique qui résultent des mécanismes d'oxydation interne du zinc. La formation d'oxyde de zinc en surface produit un effet de passivation, ce qui constitue une barrière à l'oxydation [22]. L'oxydation du zinc cesse alors et à ce stade, du cuivre présent dans les inclusions diffuse vers la surface pour former une fine pellicule d'oxyde cuivreux Cu_2O . L'épaisseur et la distribution de la couche d'oxyde de zinc, ainsi que le nombre d'inclusions de cuivre, dépendent également des conditions de tréfilage. Une représentation schématique des différentes couches générées à la surface d'un fil d'acier laitoné après tréfilage est illustrée Figure 1-2.

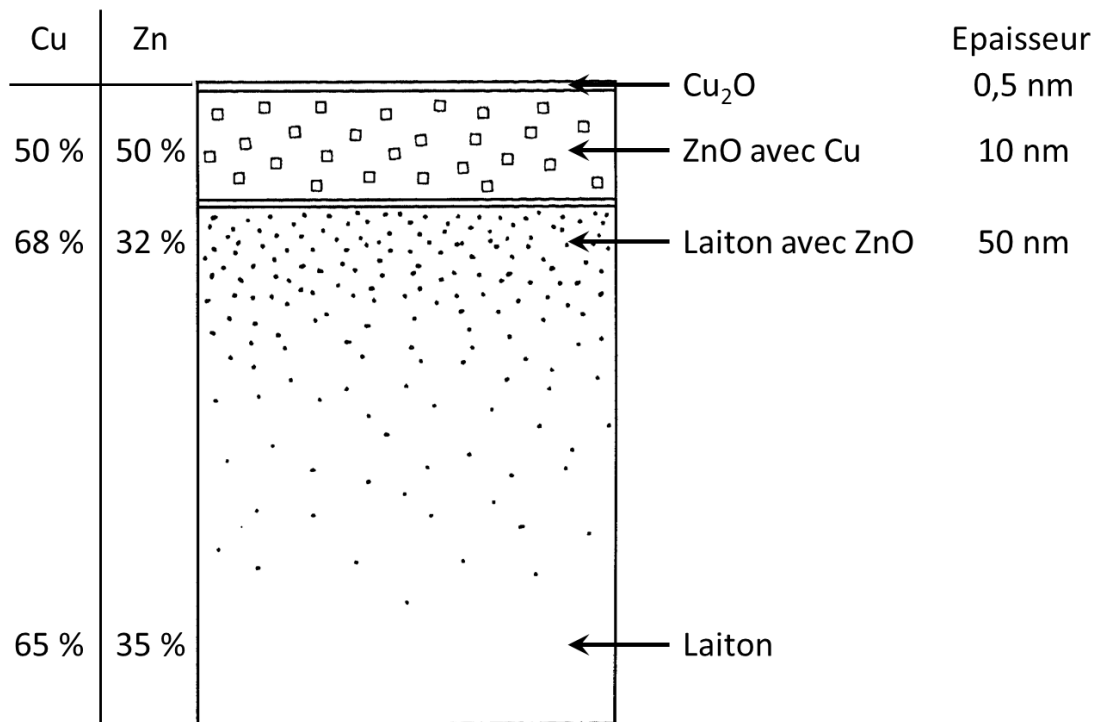


Figure 1-2 : Représentation de la surface d'un fil d'acier laitoné après tréfilage. Figure extraite de [12].

1.2.2 Formation du lien caoutchouc / métal

Il est aujourd'hui communément accepté que l'interface d'adhésion entre le caoutchouc et le laiton se forme en une succession d'étapes au cours de la vulcanisation [6, 7, 12, 14, 20, 23, 24, 25]. Cette interface est largement décrite dans la littérature et clairement identifiée. Elle consiste en une superposition de différentes couches d'oxydes et de sulfures de cuivre et de zinc. Cependant, les processus physico-chimiques qui régissent l'édification de ces différentes couches sont très peu abordés. Par ailleurs, le rôle joué par chacune de ces couches dans les propriétés d'adhésion n'est pas parfaitement défini, bien que les opinions des spécialistes semblent toutes converger vers une même théorie.

Nous commencerons donc dans un premier temps par décrire la formation et la structure de l'interphase d'adhésion en tentant de mettre en lumière, d'après les explications de Fulton [6], les éléments susceptibles d'apporter des indices sur les processus impliqués. Nous pourrions alors citer les mécanismes d'adhésion proposés en détaillant les arguments invoqués pour conforter ou réfuter chacune de ces propositions.

1.2.2.1 Édification de l'interphase d'adhésion

Au cours de la vulcanisation, des ions cuivre Cu^+ , des ions zinc Zn^{2+} et des électrons libres migrent vers la surface du laiton par diffusion cationique et réagissent avec les espèces sulfurées présentes dans la formulation du caoutchouc pour donner naissance à des couches de

sulfures de cuivre et de zinc. Cette diffusion est rendue possible par le fait qu'aucune structure cristalline n'est parfaite et possède un grand nombre de défauts ponctuels [6], dont les plus pertinents ici sont les sites vacants, les atomes ou ions en position interstitielle, et les impuretés du type atome d'un élément étranger en position interstitielle ou substitutionnelle (Figure 1-3).

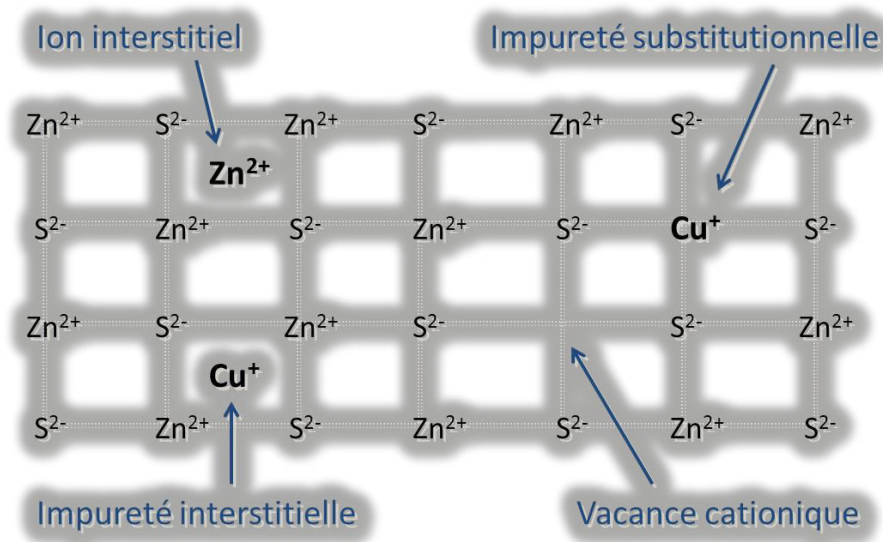


Figure 1-3 : Exemple de défauts cristallins dans une structure schématique de sulfure de zinc.

Pour comprendre l'ordre et la vitesse de formation des différentes couches dans la région de l'interphase, il est utile de connaître le type de défaut cristallin majoritaire dans chaque couche et il est donc intéressant de s'arrêter un instant sur les propriétés électroniques des éléments présents, particulièrement celles du cuivre et du zinc. Ils appartiennent tous deux à la première série des métaux de transition mais leur comportement est tout de même sensiblement différent.

La configuration électronique du cuivre est $[Ar] 3d^{10} 4s^1$. Par conséquent sa forme ionique la plus stable est Cu^+ . Néanmoins, les énergies des électrons de la sous-couche 3d sont assez proches des énergies des électrons de valence 4s pour que ceux-ci puissent être prélevés afin de compenser un éventuel déséquilibre de charge introduit par des vacances en cations dans une structure comme le sulfure de cuivre. De telles vacances induisent en effet un déficit de charges positives, qui est compensé en expulsant des électrons 3d. Ce mécanisme de compensation de charge explique la faible enthalpie de formation des vacances cationiques, qui se forment donc relativement facilement à l'intérieur du réseau de sulfure de cuivre. Le cuivre peut ainsi augmenter sa valence pour passer de l'état d'oxydation Cu^+ à l'état Cu^{2+} . Ceci justifie la nature non stœchiométrique du sulfure de cuivre Cu_xS , qui se crée principalement sous la forme chalcocite Cu_2S , la forme ionique la plus stable du soufre étant l'anion S^{2-} , avec une petite contribution de covelline CuS . Le degré de non stœchiométrie peut être assez élevé,

avec des valeurs de x dans Cu_xS pouvant chuter jusqu'à 1,8. La conductivité électrique étant assurée par un déplacement de charges positives (trous) au sein du sulfure de cuivre, celui-ci est donc un semi-conducteur de type P.

La configuration électronique du zinc est quant à elle $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$, et son ion le plus stable Zn^{2+} . Une plus grande énergie est requise pour extraire des électrons de la sous-couche 3d, de sorte que la compensation de charge nécessaire dans le cas d'une déficience en cation est difficile. Il est donc plus facile d'introduire des électrons dans la bande de conduction de structures comme l'oxyde ou le sulfure de zinc ZnO et ZnS , si bien que dans ces structures, les défauts cristallins ayant la plus faible enthalpie de formation sont les cations en position interstitielle. La conductivité électrique est dans ce cas assurée par un déplacement de charges négatives (électrons), ce qui confère aux structures de ZnO et ZnS , les caractéristiques d'un semi-conducteur de type N.

Dans les premiers instants de la vulcanisation, la première structure à se former est une couche de sulfure de zinc, qui se développe en surface du laiton par conversion partielle de la couche d'oxyde de zinc [12]. Il a été montré qu'une plus grande quantité de ZnO en surface du laiton favorise cette croissance de ZnS [26]. À travers les couches de ZnO et de ZnS , la migration des ions cuivre par diffusion interstitielle est sérieusement entravée, le rayon des ions Cu^+ (96 pm) étant supérieur à celui des ions Zn^{2+} (74 pm) [7, 27], et le cuivre diffuse essentiellement le long des joints de grain de ces structures. Malgré cela, la couche de sulfure de zinc est vite recouverte par une couche de sulfure de cuivre non stœchiométrique, qui se développe plus rapidement. Cette cinétique de croissance plus grande est attribuée dans la littérature à une vitesse de formation plus élevée pour un semi-conducteur de type P, présentant un plus grand nombre de lacunes, comparé à un semi-conducteur de type N [6]. Selon Van Ooij, le cuivre impliqué dans la formation de Cu_xS provient principalement des inclusions de cuivre métallique initialement présentes dans la couche d'oxyde de zinc. Il postule en effet [12] que la croissance de Cu_xS s'interrompt lorsque toutes ces inclusions sont épuisées. Si de l'oxyde de cuivre Cu_2O est présent en surface du revêtement laitonné, il est également converti en Cu_xS au cours de la vulcanisation [26]. Comme les sulfures de cuivre et de zinc ne tendent pas à s'associer en un solide singulier, il y a ségrégation de phase. Des analyses montrent en effet que le sulfure de zinc est capable de former une couche distincte [28]. Ainsi, la couche de ZnS agit comme une barrière de diffusion qui régule la croissance de Cu_xS .

1.2.2.2 Les origines de l'adhésion

Après de nombreuses années d'étude, il n'est toujours pas clairement établi comment les différentes couches de sulfures interviennent dans les mécanismes d'adhésion. Ce que l'on sait est que le sulfure de cuivre se développe sous forme de dendrites et l'on pense que c'est cette forme dendritique qui assurerait un très fort emboîtement mécanique avec le caoutchouc vulcanisé (Figure 1-4). Cette hypothèse est appuyée par l'observation au microscope à balayage électronique (MEB) de nodules de Cu_xS , qui se développent en surface du laiton, lorsque la vulcanisation est effectuée dans une solution liquide de squalène utilisée pour modéliser le

caoutchouc [29]. Un tel mécanisme physique est également supporté par le fait qu'il existe une épaisseur critique permettant d'octroyer un maximum d'adhésion [11, 19].

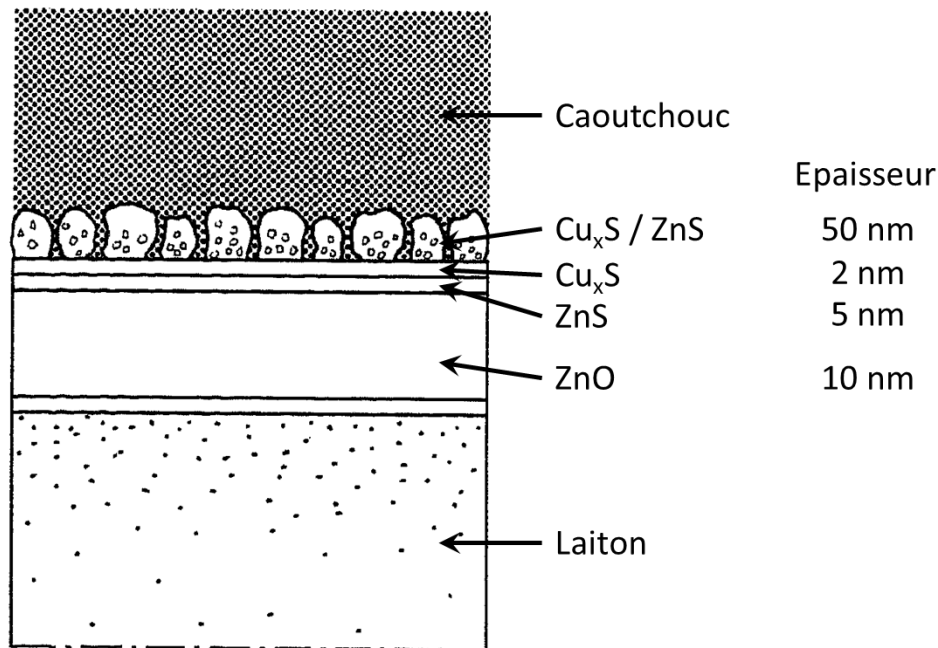


Figure 1-4 : Illustration de l'emboîtement mécanique entre le caoutchouc réticulé et la couche dendritique de sulfure de cuivre. Figure extraite de [12].

Au début des années 1980, Haemers [19] proposa une synchronisation entre la croissance de sulfure de cuivre et la réticulation du caoutchouc pour mener à une liaison directe entre la gomme et le laiton au sein des dendrites de Cu_xS . Cette proposition fut cependant rejetée suite à diverses observations. D'une part, le fait d'ajouter à la formulation de la gomme des additifs permettant de retarder la vulcanisation affecte peu les niveaux d'adhésion. D'autre part, l'utilisation d'un revêtement de cuivre pur au lieu d'un revêtement laitonné, qui se recouvre d'une couche de Cu_xS dont la croissance est beaucoup plus rapide, permet de conserver des niveaux d'adhésion appréciables. En revanche, le fait de diminuer le temps de cuisson a des effets néfastes sur l'adhésion [11]. Selon Van Ooij, la synchronisation n'est donc pas nécessaire, mais il est crucial de retarder la réticulation du caoutchouc suffisamment longtemps pour construire une couche de sulfure de cuivre d'épaisseur suffisante, se situant dans les 40 à 50 nm [12, 26].

D'autres études ont permis de mettre en évidence des liaisons chimiques directes de la forme $\text{Cu}_x\text{S}-\text{S}_y-\text{CN}$ ($\text{CN} = \text{Caoutchouc Naturel}$) [30, 31], mais leur contribution dans les mécanismes d'adhésion est jugée minoritaire. En effet, si une liaison chimique stable était formée entre le sulfure de cuivre et le caoutchouc, on pourrait s'attendre à ce que la croissance de Cu_xS soit interrompue après qu'elle a atteint une certaine épaisseur. De même, si l'adhésion chimique était le mécanisme dominant, une simple monocouche de sulfure de cuivre devrait être suffisante pour assurer un lien solide, ce qui n'est pas le cas. Par ailleurs, une réduction de la pres-

sion appliquée autour du moule au cours de la vulcanisation entraîne une chute brutale de l'adhésion, avec une rupture à l'interface caoutchouc / Cu_xS [12]. Pour ces raisons, le modèle basé sur une accroche physique est globalement accepté.

Néanmoins, des études suggèrent qu'une liaison chimique du type $\text{Cu}_x\text{S-S}_y\text{-CN}$ pourrait engendrer l'apparition d'un gradient du module d'Young de la gomme au voisinage de l'interface, la densité de réticulation diminuant progressivement de l'interface vers l'intérieur du caoutchouc [32]. Fulton observe en effet par microscopie électronique à transmission (TEM), un réseau beaucoup plus compact au voisinage de l'interface [6], qui pourrait se traduire par des molécules individuelles de caoutchouc fermement liées au sulfure de cuivre. Ce gradient de module d'Young pourrait ainsi apporter un gain de stabilité à l'interphase d'adhésion en réduisant la possibilité de générer des contraintes dans cette région. Notons que ces mêmes observations de Fulton permettent de visualiser des structures en forme de tiges perpendiculaires à l'interface, qui pourraient être interprétées comme étant la couche dendritique de sulfure de cuivre.

Par ailleurs, la structure cristallographique de la couche de sulfure de cuivre est directement impliquée dans les mécanismes d'adhésion. Il a été montré qu'une structure amorphe attribue de meilleures propriétés qu'une structure cristalline [33]. En effet, une structure amorphe est bien plus flexible et supporte mieux la relaxation après application d'une contrainte. En outre, une structure amorphe possède une plus grande surface de contact et favorise donc les interactions physiques et chimiques. La structure cristallographique du sulfure de cuivre peut être modifiée en réalisant différents prétraitements de la surface du laiton avant vulcanisation [34]. Par exemple, une gravure dans l'acide chlorhydrique mène à une taille de grain beaucoup plus fine qu'un ponçage avec de la toile émeri.

1.2.3 Dégradation de l'interphase d'adhésion

L'interphase d'adhésion est donc une superposition de différentes couches qui peut se représenter de la manière simplifiée suivante :



Il ressort des explications précédentes que l'épaisseur de chacune des couches constituant cette interphase est un paramètre crucial lorsqu'il est question des forces d'adhésion liant le laiton au caoutchouc.

Nous avons vu en effet qu'une épaisseur critique de sulfure de cuivre était requise pour attribuer un maximum d'adhésion. Si la couche de Cu_xS est trop fine, elle ne permet pas un ancrage mécanique suffisant avec le caoutchouc pour assurer un lien appréciable. Si par contre elle devient trop épaisse, elle se fragilise en raison de ses faibles propriétés mécaniques, ce qui entraîne une chute des niveaux d'adhésion. La couche de sulfure de zinc se créant dans les premiers instants de la vulcanisation joue un rôle tout aussi crucial puisque c'est elle qui fixe

les flux de diffusion des ions cuivre et qui régule ainsi la croissance du sulfure de cuivre. Trop fine, elle laisse passer un flux important d'ions Cu^+ qui va irrémédiablement mener à une couche épaisse de Cu_xS . Trop épaisse, c'est l'effet inverse qui se produit et la couche de Cu_xS ne se développe pas suffisamment.

La couche d'oxyde de zinc qui se crée en surface du laiton à l'issue du tréfilage est également d'une importance capitale. Si celle-ci était absente, les espèces sulfurées actives entrant dans la composition de la gomme oxydéraient bien évidemment le zinc en premier lieu, celui-ci ayant un potentiel d'oxydation plus faible que le cuivre, et le principal produit formé en surface du laiton serait une couche de sulfure de zinc [12]. Par ailleurs, la couche de ZnO , au même titre que la couche de ZnS , régule la migration des ions cuivre et zinc au niveau de l'interphase. Son épaisseur est donc déterminante, d'autant plus que, comme le Cu_xS , elle souffre d'une très faible résistance mécanique et se fragilise au fur et à mesure qu'elle s'épaissit.

Obtenir un niveau d'adhésion optimal entre le laiton et le caoutchouc est donc une tâche extrêmement ardue, qui nécessite de contrôler précisément la croissance des différentes couches à l'interphase, afin d'obtenir pour chacune d'elles une épaisseur bien déterminée. Le problème est même encore plus complexe. En effet, les mécanismes de diffusion ne s'arrêtent véritablement jamais, et les différentes couches continuent sans cesse de se développer, de croître ou de se convertir, et cela bien après l'étape de vulcanisation. Un quelconque apport d'énergie ou la modification des conditions environnementales peut accélérer drastiquement cette évolution.

En pratique, cet apport d'énergie supplémentaire est principalement d'origine thermique, notamment en raison des déformations mécaniques que subit un pneu au cours de son utilisation, déformations qui peuvent générer une grande quantité de chaleur. De même, l'interface entre le caoutchouc et les cordes de renforcement d'un pneu peut, nous l'avons vu, être soumise à un environnement corrosif si de l'humidité, de l'oxygène ou du sel parviennent jusqu'à l'interface, soit par migration à l'intérieur du caoutchouc, soit par exposition directe si des entailles ou des fissures sont présentes dans la bande de roulement. C'est pourquoi l'étude de l'édification de l'interphase est systématiquement accompagnée, dans la littérature, de l'étude de son vieillissement dans des conditions hostiles. En laboratoire, ce genre de condition est simulé en introduisant des échantillons enrobés de caoutchouc dans une chambre dont on peut régler la composition gazeuse, le degré d'humidité et la température.

Ainsi, il a été observé qu'au cours du vieillissement, de sévères dégradations sont occasionnées sur l'interphase, lesquelles se répercutent directement sur les niveaux d'adhésion. Les mécanismes de dégradation diffèrent selon que le vieillissement s'effectue dans un environnement sec ou humide. En particulier, la perte d'adhésion qui survient au cours d'un vieillissement purement thermique est davantage due à une détérioration des propriétés mécaniques du caoutchouc qu'à une dégradation de l'interphase [35]. Toutefois, un apport d'énergie sous forme de chaleur peut à lui seul stimuler les mécanismes de diffusion ionique. Aussi, dans les premiers instants d'un tel processus, les inclusions de cuivre dans la couche de ZnO n'ayant pas réagi diffusent à nouveau pour venir épaissir la couche de sulfure de cuivre existante.

Lorsque cette croissance de Cu_xS se stabilise, commence alors le phénomène jugé comme principal responsable de la détérioration de l'adhésion au cours du temps : la dézincification.

La dézincification du laiton est une forme de corrosion sélective bien connue [36, 37] qui consiste en une dissolution préférentielle du zinc dans l'alliage laitonné. Elle constitue une source importante d'ions zinc qui vont diffuser à travers toute l'interphase et mener à la formation de différents produits selon l'environnement chimique rencontré. Dans des conditions sèches, la diffusion des ions zinc est généralement un processus lent. Elle conduit principalement à la formation de sulfure de zinc, qui peut soit venir épaissir la couche de ZnS existante, soit se développer au sein de la couche de Cu_xS , lui infligeant ainsi de sévères dégâts [6, 12]. Une seconde couche de ZnS bien distincte peut même se développer entre le sulfure de cuivre et le caoutchouc et rompre toute liaison directe [38]. Sur le long terme, le sulfure de zinc peut devenir plus abondant que le sulfure de cuivre [30]. Il a également été montré qu'une longue exposition dans des conditions de chaleur intense (65 heures à 170 °C) rend possible la conversion de ZnO en ZnS [23].

La dézincification est considérablement accélérée en présence d'eau et/ou d'oxygène. Ce phénomène peut s'expliquer en considérant des principes de corrosion élémentaires (Figure 1-5), comme des réactions d'oxydo-réduction qui peuvent attribuer les caractéristiques d'anode ou de cathode aux différentes interfaces entre les couches présentes [12]. Ainsi, l'interface caoutchouc / sulfure de cuivre peut devenir le siège de réactions de réduction de l'eau avec l'oxygène et mène à la formation d'ions hydroxyde, qui stimulent l'oxydation du zinc à l'interface laiton / ZnO . En revanche, à l'inverse d'un processus de vieillissement dans des conditions sèches, les principaux produits de formation en présence d'eau et/ou d'oxygène sont l'oxyde et l'hydroxyde de zinc ZnO et Zn(OH)_2 . L'oxyde de zinc nouvellement créé vient principalement épaissir la couche de ZnO existante. Quant à l'hydroxyde de zinc, il peut à la fois se développer au sein des couches de ZnO et Cu_xS , ou directement à l'interface Cu_xS / caoutchouc, entraînant une importante dégradation de l'interphase.

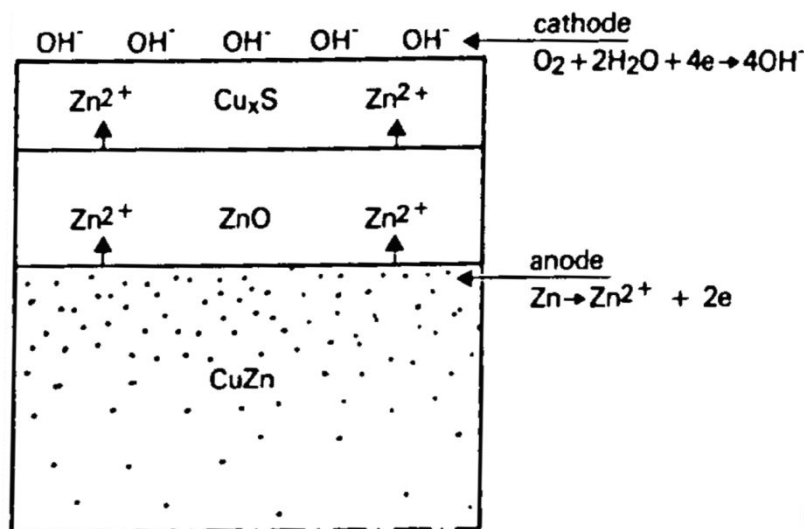


Figure 1-5 : Stimulation de la dézincification sous l'effet de l'eau et de l'oxygène. Figure extraite de [12].

La dézincification peut également supprimer la présence de zinc de l'alliage laitonné, laissant une masse de cuivre poreux de très faible résistance mécanique à proximité immédiate de l'interphase [6]. Dans cette région, le cuivre se trouve fortement activé et peut conduire à une croissance excessive des dendrites de sulfure de cuivre [39]. Par ailleurs, il a été montré que le vieillissement pouvait également induire des modifications de la stœchiométrie et de la cristallinité du sulfure de cuivre, notamment une transformation du Cu_xS en Cu_2S non liant [40] ou une transition d'un état amorphe vers un état cristallin plus fragile [41].

1.2.4 Le rôle des additifs

Les remarques faites au cours des paragraphes précédents laissent entrevoir la nécessité de décaler temporellement certains processus afin d'établir et de maintenir un lien durable entre laiton et caoutchouc, comme par exemple le fait de retarder la réticulation du caoutchouc pour permettre la croissance d'une quantité suffisante de sulfure de cuivre dans les premiers instants de la vulcanisation, ou encore de ralentir les diffusions ioniques qui mènent à une fragilisation de l'interface au cours du temps. Pour parvenir à cette fin, différents composés sont ajoutés à la formulation du caoutchouc. Cette partie a pour but de décrire l'action et le mode de fonctionnement de certains de ces additifs que nous pourrions rencontrer au cours de notre étude. Le rôle d'autres adjuvants entrant dans la composition de la gomme, comme l'acide stéarique [12, 14, 42], des accélérateurs de type sulfénamide [14, 43], des résines [44, 45, 46], ou des esters d'acide borique [47], est également décrit en [Annexe B](#).

1.2.4.1 Les sels de cobalt

Les sels de cobalt sont incontestablement les additifs qui remplissent au mieux l'ensemble des fonctions citées plus haut. En effet, les propriétés du cobalt permettent de conférer des attributs remarquables aux différentes couches de l'interphase. Il a été montré qu'en présence de ces additifs, des ions cobalt sont incorporés à la couche d'oxyde de zinc très tôt dans le processus de vulcanisation, lorsque la température est encore modérée, donc bien avant que ne débute la sulfuration du laiton [6, 7, 12]. Or, différents états de valence sont possibles pour le cobalt, qui transfère assez facilement des électrons entre ses états d'oxydation Co^{2+} et Co^{3+} . Pour des semi-conducteurs de type N tels que l'oxyde de zinc, la présence d'ions trivalents en position substitutionnelle introduit un excès de charges positives, qui est compensé par une diminution de la concentration de cations interstitiels Zn^{2+} et une augmentation de la concentration d'électrons dans la bande de conduction [6, 48]. Ainsi, à travers la couche d'oxyde de zinc, la conductivité électrique augmente, mais les vitesses de diffusion du zinc diminuent, celui-ci migrant essentiellement par diffusion interstitielle. La cinétique d'oxydation s'en trouve ainsi réduite et la couche de ZnO résultante est plus fine qu'en l'absence de cobalt [6]. En revanche, la diffusion du cuivre provenant des inclusions n'est que très peu affectée, les ions cuivre ne migrant pas par diffusion interstitielle dans la couche d'oxyde de zinc, mais principalement le long des joints de grain [12]. L'introduction de cobalt au sein du ZnO a

donc pour effet d'altérer les cinétiques de diffusion relatives des ions cuivre et zinc pour favoriser la croissance de Cu_xS plutôt que de ZnS dans les premiers instants de la vulcanisation (Figure 1-6). En outre, le cobalt se retrouve également intégré dans les différentes couches de sulfures qui se développent à l'interphase. Plus particulièrement, le cobalt a pour effet de réduire considérablement la densité de lacunes dans la couche de sulfure de cuivre et donc la migration des espèces à travers cette couche pendant le processus de vieillissement. Il a également été observé que le cobalt inhibait la croissance cristalline des dendrites de Cu_xS pour mener plutôt à une couche plus fine et plus amorphe, réduisant les probabilités de fissures et de rupture de l'adhésion à l'interface [49].

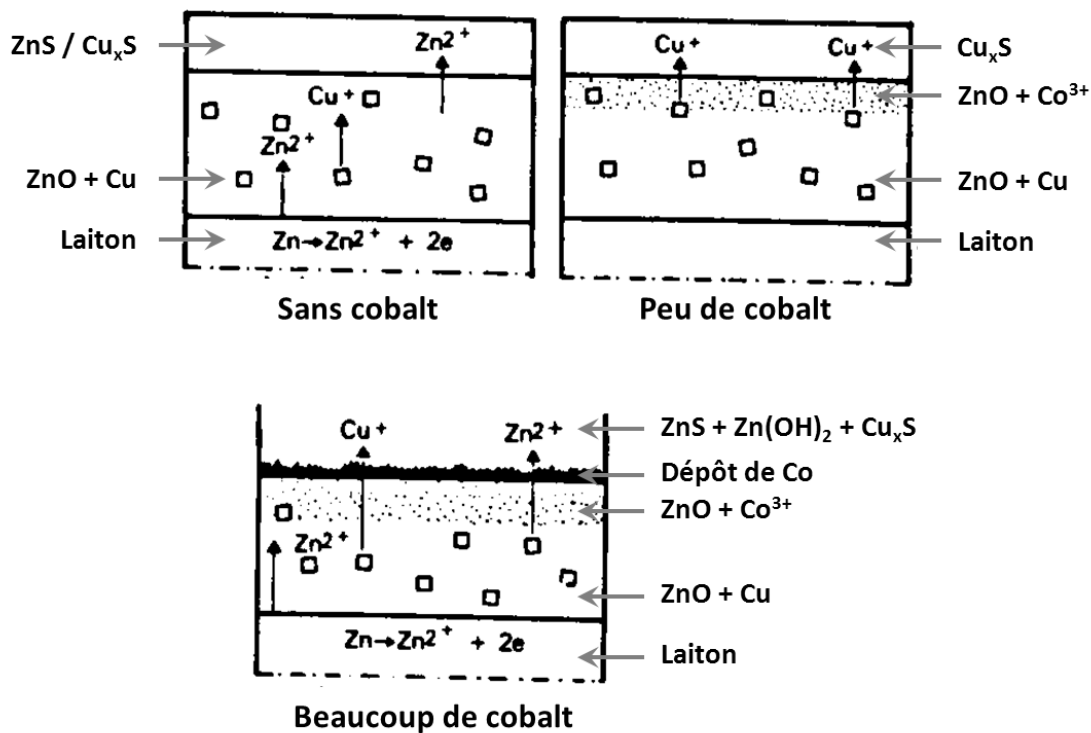


Figure 1-6 : Représentation simplifiée des effets du cobalt sur l'adhésion caoutchouc / laiton. Figure extraite de [12].

Le cobalt a donc une double action. D'une part, il accélère l'édification de la couche de sulfure de cuivre dans les premiers instants de la vulcanisation, permettant ainsi d'obtenir de meilleurs niveaux d'adhésion, et d'autre part, il ralentit la croissance des différentes couches de l'interphase au cours du vieillissement, préservant un lien durable entre le caoutchouc et le laiton. Au regard des mécanismes décrits, il apparaît donc évident que la performance d'un sel de cobalt dépend de son aptitude à libérer des ions cobalt très tôt dans le processus de vulcanisation. Outre cela, l'anion laissé derrière doit de préférence avoir des propriétés d'inhibiteur de corrosion. Les boroacylates de cobalt sont ainsi les complexes qui remplissent au mieux cette fonction, alors que les stéarates de cobalt, dont l'anion est corrosif, dégradent le caoutchouc et affecte les propriétés d'adhésion au cours du temps [50, 51].

L'introduction de cobalt dans la gomme doit cependant se faire avec parcimonie. D'une part, l'effet du cobalt est bien moins avantageux pour les propriétés du caoutchouc dont il détruit l'intégrité en oxydant ses doubles liaisons $C = C$ [6]. Et d'autre part, à forte concentration et en présence d'humidité, une fine couche de cobalt métallique se forme en surface du laiton [12]. Cette couche de cobalt métallique est une surface très réactive pour les réactions de réduction cathodique de l'oxygène (Figure 1-5). Dans ces conditions, la dézincification est considérablement accélérée et l'intégrité de l'interface est détruite (Figure 1-6). Néanmoins, cette remarque nous permet d'expliquer pourquoi il est possible de faire adhérer un caoutchouc naturel contenant une haute teneur en cobalt à une simple couche de zinc. Il faut pour cela considérer la même réaction de corrosion initiale. Néanmoins, dans ce cas, un mélange de sulfures de zinc et de cobalt ZnS et Co_xS_y d'épaisseur et de porosité suffisantes pour adhérer fermement à la gomme se crée en surface du zinc. Ce mécanisme explique également pourquoi la présence d'une faible teneur en eau est requise, afin d'assister la réaction cathodique.

1.2.4.2 L'oxyde de zinc

De l'oxyde de zinc est également présent dans la formulation de la gomme. En quantité abondante, cet additif permet d'augmenter la stabilité de l'adhésion. On suspecte que la diffusion d'ions zinc en provenance du laiton est ralentie par le fait qu'elle entre en compétition avec la diffusion des ions zinc en provenance du caoutchouc, et donc certains processus comme la dézincification sont retardés. Pour bien visualiser l'action de cet additif sur la formation de l'interphase, Fulton *et al.* [52, 53] ont utilisé de l'oxyde de zinc composé de zinc appauvri en isotope ^{64}Zn , dont ils ont retracé l'évolution par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS). Ils ont ainsi pu déterminer que le zinc de la couche de ZnS provenait en grande partie de l'additif, tandis que le zinc de la couche de ZnO tirait exclusivement son origine du revêtement laitonné. Par ailleurs, cet adjuvant joue également un rôle essentiel dans le mécanisme de sulfuration en catalysant l'action des accélérateurs qui est décrite en [Annexe B.2](#).

1.2.4.3 Le chlore

Le chlore n'est pas à proprement parler un additif couramment utilisé dans la formulation de la gomme et seulement de très rares études font mention des effets bénéfiques sur l'adhésion de certains additifs contenant cet élément. Cependant le chlore sera l'un des acteurs principaux de notre étude. Il est donc particulièrement intéressant d'avoir un aperçu du rôle que peut avoir cet élément dans les mécanismes d'adhésion entre le caoutchouc et le laiton.

Dans un premier temps, l'introduction d'une petite quantité de chlorotriazine (TZ) à la gomme a montré la potentialité d'accroître sensiblement la force et la stabilité de l'adhésion en régulant la croissance de la couche d'oxyde de zinc à l'interface [54]. Plus précisément, il a été montré que l'utilisation de TZ engendre une accélération de la formation de sulfure de zinc et une conversion de ZnO en ZnS . Ainsi, la croissance excessive d'oxyde de zinc est-elle évitée et l'adhésion améliorée. En revanche, une trop grande quantité de chlorotriazine peut éliminer complètement la présence d'oxyde de zinc à l'interface et entraîner ainsi une crois-

sance excessive des dendrites de sulfure de cuivre, menant irrémédiablement à une perte d'adhésion.

L'utilisation de tetrachlorobenzoquinone (TCBQ) comme additif a également montré des effets bénéfiques pour l'adhésion caoutchouc / laiton lorsqu'il est utilisé en faible quantité [55]. L'amélioration de l'adhésion est dans ce cas attribuée à une diffusion de cuivre accélérée, contribuant à la formation d'une couche de sulfure de cuivre possédant une plus grande surface de contact. L'augmentation de la mobilité du cuivre fait augmenter par la même occasion les degrés de liberté du zinc, favorisant la formation d'oxyde de zinc qui aide à stabiliser l'interphase au cours du temps. En revanche, un taux plus important de TCBQ mène à une couche de ZnO trop épaisse, donc fragile, et à une migration excessive du cuivre vers le caoutchouc, au détriment de l'interphase d'adhésion.

Selon Van Ooij [7], il est possible que les molécules de TZ ou de TCBQ libèrent de petites quantités d'ions chlore au cours de la vulcanisation, ions qui augmenteraient les cinétiques de réaction en attaquant le laiton. Cependant, en trop grande quantité, la vitesse de corrosion devient trop élevée et l'adhésion en souffre.

1.2.5 Les limites du procédé

Dans cette partie, nous avons examiné les grandes lignes de l'adhésion caoutchouc / laiton, et ainsi entrevu certaines de ses limites. La principale est sans aucun doute la fragilisation de son interphase d'adhésion dans le temps, qui nécessite l'utilisation de produits occasionnant des risques sanitaires et environnementaux, comme par exemple le cobalt. En effet, le cobalt est omniprésent dans la formulation d'une gomme de caoutchouc et le grade d'« adjuvant-chef » lui est souvent attribué en vertu de ses bienfaits sur l'édification et le maintien d'un lien solide. Néanmoins, sa forte toxicité et sa classification comme potentiellement cancérigène rendent son utilisation de plus en plus prohibée et tendent à le faire disparaître de la liste des additifs couramment employés. Le problème est également économique. Le cobalt est en effet un élément particulièrement cher, au même titre que le cuivre qui constitue l'élément principal du revêtement laitonné. De plus, un revêtement laitonné nécessite dans la majorité des cas d'être traité par un processus de diffusion thermique au cours de sa fabrication, ce qui réclame une forte consommation d'énergie. Enfin, un problème que nous n'avons pas abordé est le couple galvanique qui se forme entre l'acier et le laiton, responsable de la corrosion de l'acier et d'une rupture fatale de l'adhésion dans le temps. À la lumière de ces limitations, il apparaît donc nécessaire d'élaborer un nouveau procédé qui puisse faire adhérer l'acier au caoutchouc en évitant les inconvénients associés au revêtement laitonné.

1.3 Les revêtements alternatifs

Dans l'optique d'établir une liaison étroite entre l'acier et le caoutchouc qui ne soit pas soumise aux limitations citées plus haut, des études visant à substituer le revêtement laitoné par un autre revêtement métallique, plus résistant aux différentes formes de corrosion, ont été menées. Ces études sont néanmoins plus récentes et les connaissances des mécanismes d'adhésion impliqués sont encore très limitées. Au début des années 1990, Giridhar et Van Ooij établirent les différents critères à remplir par le revêtement alternatif pour être industriellement viable [56] :

- s'électro-déposer directement sur l'acier avec de fortes densités de courant à partir de bains acides sans cyanures,
- avoir une ductilité suffisante et une faible friction pour supporter les importantes déformations à froid subies lors du tréfilage et du tressage en câble des fils d'acier,
- établir une forte interface d'adhésion avec le caoutchouc capable de se maintenir dans le temps,
- offrir une protection galvanique contre la corrosion de l'acier.

Cette partie a donc pour objectif de passer en revue les différents travaux réalisés sur ce sujet depuis cette date, et donc de décrire les différents revêtements étudiés en mettant tout particulièrement l'accent sur les hypothèses avancées quant aux processus physico-chimiques impliqués dans les propriétés d'adhésion.

1.3.1 Revêtement bicouche ZnNi sur ZnCo

Giridhar et Van Ooij mirent au point un revêtement assurant chacune des fonctionnalités qu'ils avaient définies [56], consistant en une première couche d'un alliage zinc-cobalt, riche en zinc et permettant d'offrir une protection galvanique à l'acier, sur laquelle est déposée une seconde couche d'un alliage zinc-nickel, riche en nickel, agissant comme une barrière de protection pour le revêtement Zn – Co. Ce nouveau revêtement, bien moins poreux que le laiton, et constituant ainsi un rempart efficace contre la corrosion, fut d'abord déposé sur des rouleaux de feuilles d'acier [56, 42] avant d'être testé sur des fils [57]. Les conditions optimales en termes de déformabilité et d'adhésion furent obtenues pour un revêtement Zn – 80% Ni sur Zn – 1% Co, qui permit d'égaliser les niveaux d'adhésion obtenus avec le laiton, avec en plus un bien meilleur maintien dans des conditions humides. La présence de cobalt se révéla ce-

pendant indispensable dans la formulation du caoutchouc pour établir une interface d'adhésion, qui fut interprétée comme étant le résultat de la formation d'une couche liante de sulfure de zinc, provenant de la conversion d'une partie de la couche d'oxyde de zinc en surface du revêtement, accélérée par la présence de cobalt. Giridhar et Van Ooij précisent que c'est la présence de cobalt dans la formulation du caoutchouc qui modifie la structure du sulfure de zinc créé, d'ordinaire non liant, et lui permet ainsi de faire adhérer le caoutchouc au métal. Le cobalt est également nécessaire pour activer la formation de sulfure de nickel Ni_xS_y , bien que le rôle de cette dernière structure dans les propriétés d'adhésion ne soit pas clarifié dans cette étude. Le meilleur maintien de l'adhésion est attribué à un processus de dézincification différent. Si dans le cas du laiton, les ions zinc proviennent de la couche de laiton et diffusent vers la surface du revêtement pour créer des couches fragiles de ZnO et $Zn(OH)_2$ qui deviendront des zones de faible cohésion, avec le nouvel alliage, les ions zinc qui diffusent seraient quant à eux issus de la couche originelle d'oxyde en surface, qui présenterait alors des vacances en cations. L'équilibre des charges dans la couche de ZnO serait probablement maintenu grâce aux ions nickel Ni^{2+} présents dans cette couche, qui se convertiraient sous la forme d'ions Ni^{3+} . La présence d'ions nickel trivalents supprimerait alors toute diffusion supplémentaire d'ions zinc à travers la couche d'oxyde (voir 1.2.4.1) et empêcherait la formation résultante de $ZnO/Zn(OH)_2$ à la surface [42]. Par ailleurs, il a été montré que l'hydratation de ZnO en $Zn(OH)_2$ à l'interface ne survient pas dans le cas du nouveau revêtement [57].

Des travaux similaires furent réalisés quelques années plus tard par Orjela *et al.* [58], qui reproduisirent en laboratoire le même type de revêtement bicouche sur des câbles en acier, en variant les épaisseurs et les concentrations élémentaires relatives de chaque couche. Ils étudièrent également les cas extrêmes d'une couche unique d'un alliage $ZnCo$ ainsi que celui d'une fine couche de nickel pur sur une couche plus épaisse de $ZnCo$. Ils observèrent qu'une simple couche $ZnCo$ permet d'obtenir des niveaux d'adhésion équivalents à ceux obtenus avec le revêtement bicouche ou le revêtement laitonné, alors que la couche de nickel pur ne crée aucune liaison avec le caoutchouc. De plus, il leur fut impossible de mettre en évidence une couche de sulfure de nickel NiS dans le cas du revêtement bicouche en analysant au TEM l'interface d'adhésion. Ils écartèrent ainsi leurs précédentes hypothèses selon lesquelles l'adhésion entre le caoutchouc et la couche supérieure de $ZnNi$ était principalement le résultat d'une action mécanique engendré par la formation d'une couche de Ni_xS_y , et conclurent sur le rôle primordial de l'élément zinc dans les mécanismes d'adhésion. Les observations TEM ne leur ayant pas permis non plus de mettre en évidence une couche distincte de ZnS , ils déduisirent que l'adhésion devait résulter d'une liaison chimique entre le zinc du revêtement et le soufre contenu dans le caoutchouc. La présence de sels de cobalt étant également indispensable dans la formulation de la gomme pour l'obtention de niveaux d'adhésion appréciables, les auteurs émirent à nouveau l'hypothèse que le cobalt permettait de supprimer chimiquement la couche d'oxyde en surface du revêtement et permettait ainsi la réaction entre le zinc et le soufre. La perte d'adhésion qui survient au cours du temps fut attribuée à la croissance de couches de ZnO et/ou de ZnS . Par ailleurs, le tréfilage du revêtement bicouche se révéla impossible dans des conditions industrielles en raison de la dureté inhérente au nickel. D'une part, le nickel pénètre dans la couche inférieure de $ZnCo$, entraînant le détachement du revêtement, et d'autre part, le tréfilage n'est possible que sur une longueur de 200 m de fil avant la

détérioration des filières, qui, à titre indicatif, ne survient qu'après 2000 km dans le cas du laiton.

1.3.2 Revêtement monocouche ZnCo

Ayant constaté qu'un simple revêtement ZnCo (0,5 % Co) permettait l'obtention de très bons niveaux d'adhésion, Orjela *et al.* élaborèrent des pneus prototypes avec des cordes d'acier revêtues de cette unique couche comme matériau de renforcement [58]. Ils durent pour cela se confronter à la faisabilité du tréfilage d'un tel matériau sur de grandes longueurs et conclurent que la difficulté du tréfilage de cet alliage augmente avec sa teneur en cobalt, qui modifie la structure cristalline et accroît la dureté du revêtement. Ces nouveaux pneus furent soumis à toute une batterie de tests et affichèrent des performances équivalentes à celles de pneus constitués de cordes d'acier laitonnées, avec en outre une résistance à la corrosion 50 fois plus grande. Cette plus grande résistance fut attribuée à la présence d'une couche de cobalt enrichie à l'interface entre l'acier et le revêtement ZnCo, mise en évidence par spectrométrie Auger (AES). Cette couche agirait comme une barrière de protection, mais ne serait efficace que pour des revêtements ZnCo de faible épaisseur, pour lesquels cette barrière est relativement épaisse. Cependant, on observa une séparation entre les deux nappes de ceinture utilisées dans la structure du pneu, que les auteurs attribuèrent à une fatigue du caoutchouc. De nouveaux composés furent ainsi développés au cours d'études ultérieures pour résoudre ce problème [59]. Ces études ultérieures permirent de mettre en évidence par AES la présence d'une fine couche liante de ZnS à l'interface d'environ 20 nm d'épaisseur.

Davantage de précisions sur les mécanismes d'adhésion entre le revêtement ZnCo et le caoutchouc furent apportées quelques temps plus tard par Yan *et al.* [15] qui déterminèrent par TEM et EDX (analyse dispersive en énergie) que le cobalt se répartit principalement dans une couche d'oxyde de 3,5 nm d'épaisseur en surface du revêtement. Selon eux, la couche d'oxyde entrave sérieusement la réaction du zinc avec le soufre de la gomme, l'oxyde de zinc étant thermodynamiquement plus stable que le sulfure de zinc. Ils suggérèrent alors que le cobalt, dont certaines formes d'oxydes comme Co_3O_4 sont encore plus stables que ZnO, permet d'attirer et de piéger les atomes d'oxygène environnants, laissant ainsi les atomes de zinc libres d'interagir avec le soufre pour former une couche liante de ZnS. Le meilleur maintien de l'adhésion observé après vieillissement dans des conditions ad hoc de chaleur et d'humidité, comparé au cas d'un revêtement laitonné, est attribué à une cinétique de croissance plus faible des différentes couches à l'interface, notamment celle d'oxyde de zinc.

Un autre avantage non négligeable du procédé de dépôt ZnCo est qu'il n'utilise que 80 % de l'énergie nécessaire à la fabrication du revêtement de laiton et permet ainsi de réaliser des économies de l'ordre de 30 % [58]. Ce dernier point s'explique d'une part par une longueur de ligne industrielle beaucoup plus courte dans le cas de la fabrication du revêtement ZnCo (Figure 1-7), et d'autre part, par le fait que le dépôt électrolytique de ZnCo s'effectue à tem-

pérature ambiante, contrairement au dépôt de laiton, qui nécessite la plupart du temps d'être complété par un traitement thermique de diffusion.

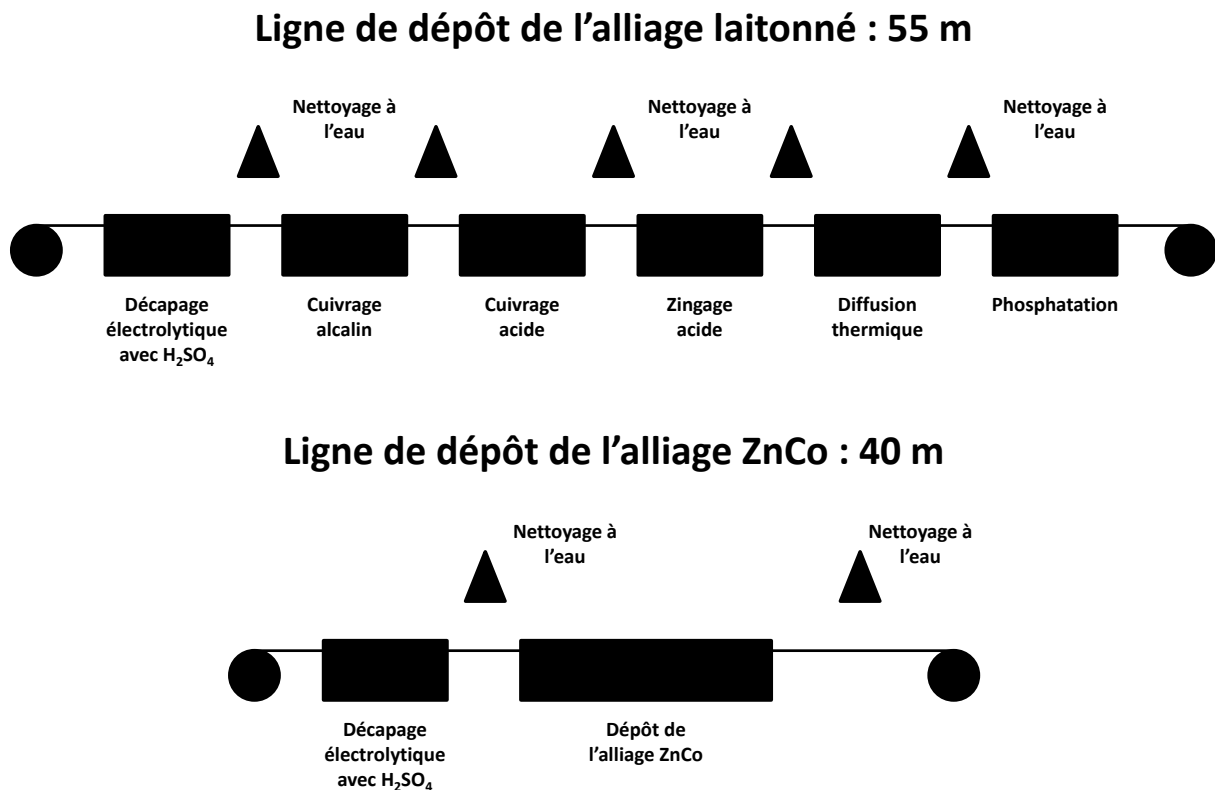


Figure 1-7 : Représentation des lignes de dépôt de l'alliage ZnCu et de l'alliage ZnCo. Figure reproduite d'après [58].

1.3.3 Autres revêtements impliquant Zn, Cu et Co

L'étude d'un revêtement ternaire CuZnCo fut également réalisée par Jeon *et al.* [35, 60], qui obtinrent pour une faible teneur en cobalt (2 % en poids) de meilleurs niveaux d'adhésion à la fois initialement et après vieillissement, par rapport à un revêtement laitonné. Les auteurs expliquent qu'avec un faible taux de cobalt, la formation de sulfure de zinc est favorisée par rapport à celle d'oxyde de zinc. La couche de ZnS a pour effet de retarder la migration des espèces à travers l'interphase, donc d'atténuer le phénomène de dézincification, et donc de réduire la croissance de sulfure de cuivre. Ainsi, un faible taux de cobalt permet d'améliorer considérablement la stabilité de l'interphase. En revanche, une teneur trop élevée en cobalt conduit davantage à la formation d'oxyde et de sulfure de cobalt plutôt qu'à celle de sulfure de zinc : la dézincification est accrue et la stabilité diminue.

Nah *et al.* étudièrent un autre type de revêtement comportant les mêmes éléments, mais consistant cette fois-ci en une superposition de trois couches différentes [39] : une première

couche de laiton, déposée sur le fil d'acier, une seconde couche plus fine de cobalt, ayant pour but de stabiliser l'interphase d'adhésion, et enfin une dernière couche de cuivre visant à faciliter l'étape de tréfilage et permettre la liaison avec le caoutchouc. Pour une couche de cobalt de 1 nm, il fut observé que ce revêtement permettait d'obtenir des niveaux d'adhésion légèrement supérieurs à ceux obtenus avec un revêtement laitonné, en mesurant à la fois ces valeurs directement après vulcanisation, mais également après avoir fait subir un processus de vieillissement aux échantillons. L'analyse des interfaces d'adhésion par AES montra que la croissance des couches d'oxyde et d'hydroxyde de zinc était beaucoup moins marquée dans le cas du revêtement tricouches. Les auteurs suggèrent ainsi que la présence de cobalt aide à lutter contre la dézincification du laiton.

1.3.4 Premier bilan

Nous retiendrons de ces études qu'il est possible de générer une adhésion solide entre l'acier et le caoutchouc sans avoir nécessairement besoin de recourir au procédé de revêtement laitonné traditionnellement utilisé. Nous avons vu en effet que certains revêtements permettaient d'égaliser, voire même de largement surpasser les performances offertes par le laiton, et cela pour de moindres coûts. Il est tout particulièrement intéressant de noter que le zinc, dans certaines conditions, peut se lier à la gomme, et permet donc de passer outre les inconvénients associés à l'élément cuivre. Stimulées par d'autres ingrédients, la structure et l'épaisseur de la couche de sulfure de zinc peuvent en effet être mises en adéquation avec l'édification d'une forte interface d'adhésion et ainsi pallier le problème de la trop faible cinétique de croissance de ZnS évoquée par Van Ooij [14] (voir [Annexe B.2](#)). Il demeure malgré tout que l'ensemble des mécanismes évoqués dans cette partie reste étroitement lié à la présence indésirable de l'élément cobalt. Aussi un tout autre axe de recherche a-t-il été envisagé : utiliser les propriétés des plasmas afin de réaliser le dépôt d'une couche mince sur les fils d'acier, couche mince qui soit capable de faire adhérer ces fils au caoutchouc.

Avant de détailler les quelques recherches déjà effectuées dans cette optique, nous allons au préalable présenter les grands principes du dépôt de couche mince par un procédé plasma, plus particulièrement dans le cas d'une décharge à barrière diélectrique fonctionnant à la pression atmosphérique, qui est l'outil que nous choisirons par la suite pour mener nos études.

1.4 Le dépôt plasma

1.4.1 Notions sur les plasmas

Les plasmas, souvent présentés comme le quatrième état de la matière, constituent la matière de base des étoiles et du milieu interstellaire. Ils représentent pas moins de 99 % de l'univers [61], même si sur Terre, on ne peut les observer à l'état naturel que dans les éclairs et les aurores polaires. Le terme plasma fut introduit pour la première fois en 1928 par Irving Langmuir, pour désigner un gaz partiellement ou totalement ionisé [62]. Bien qu'il contienne des porteurs de charge libres et conduise l'électricité, d'un point de vue macroscopique, un plasma est électriquement neutre.

Un plasma est créé en transmettant de l'énergie à un gaz, ce qui affecte la structure électronique des atomes et molécules présentes. Cette énergie peut être transmise soit en chauffant le gaz, soit en l'irradiant d'ondes électromagnétiques, ou comme il est plus souvent coutume de le faire en laboratoire, en le soumettant à un intense champ électrique qui va octroyer de l'énergie cinétique aux charges libres présentes. Les électrons gagnent davantage d'énergie en raison de leur plus grande mobilité et la transmettent aux espèces neutres par l'intermédiaire de collisions. Ces collisions peuvent conduire à la formation d'espèces excitées, voire ioniques si le transfert d'énergie est suffisant.

On distingue généralement deux catégories de plasma, selon la température des espèces et la densité des électrons [61, 62] :

- les plasmas chauds, dans lesquels les températures des ions et des électrons sont sensiblement égales, de l'ordre de quelques millions de kelvin, et la densité électronique est très élevée, de 10^{21} à 10^{26} m^{-3} ,
- Les plasmas froids, dans lesquels la température des électrons (de 10 000 à 100 000 K) est largement supérieure à l'énergie des ions (de l'ordre de quelques milliers de K), laquelle est généralement supérieure à l'énergie des neutres (de 300 à 1000 K). La densité électronique est beaucoup plus faible, de l'ordre de 10^{16} à 10^{20} m^{-3} .

Les plasmas furent tout d'abord considérés comme un sujet de recherche fondamental, mais très vite, ils permirent l'avènement de nouvelles technologies. Si l'utilisation des plasmas chauds est exclusivement réservée à des applications de fusion thermonucléaire, les propriétés des plasmas froids sont quant à elles utilisées dans de nombreuses applications industrielles, comme le traitement ou la synthèse de gaz, le nettoyage, la gravure ou l'activation de surface, ou encore le dépôt de matériaux en couches minces, avec des épaisseurs de couche pouvant se limiter à quelques nanomètres [61].

1.4.2 Vers le dépôt plasma à pression atmosphérique

Bien que les premiers dépôts de matière utilisant les plasmas furent rapportés dès la fin du XVIII^e siècle, les techniques ne commencèrent vraiment à évoluer que durant la seconde moitié du XX^e siècle, avec le développement de procédés comme le dépôt physique en phase vapeur, ou PVD [62]. Le terme PVD rassemble toutes les techniques visant à condenser sur un substrat une vapeur extraite d'une cible solide par des processus physiques, comme l'évaporation (en chauffant la cible ou en l'irradiant par un faisceau électronique) ou la pulvérisation par les ions positifs d'un plasma, en attribuant à la cible le rôle de cathode. Cette technique ne permet néanmoins de déposer que certaines catégories de matériaux, comme les métaux et oxydes, nitrures, borures ou carbures correspondants, et nécessite à la fois l'utilisation de cibles de grande pureté et la mise en place d'une installation permettant d'opérer à basse pression (de 0,1 à 100 Pa). Par ailleurs, les cinétiques de croissance des couches déposées sont relativement faibles, de l'ordre du nm/s. Cette cinétique peut être considérablement accrue en confinant des électrons au voisinage de la cible par l'intermédiaire d'un champ magnétique (pulvérisation magnétron), afin d'augmenter le taux d'ionisation dans cette région et ainsi le rendement de pulvérisation de la cible. Mais cette technique alourdit encore les installations et donc les coûts.

La seconde partie du XX^e siècle a également vu le développement du dépôt chimique en phase vapeur (CVD), qui contrairement à la PVD, fait intervenir un précurseur gazeux ou une vapeur d'un liquide portée par un gaz. La chimie, activée par des températures élevées (> 1000 K), s'effectue en phase gaz et à la surface du substrat également chauffé. Cette technique est bien plus facile à mettre en œuvre mais n'est pas adaptée au dépôt de matériaux thermolabiles comme les polymères. De plus, la nécessité de travailler à température élevée réclame une forte consommation d'énergie. L'idée d'utiliser l'énergie impliquée dans un plasma s'est donc naturellement imposée afin d'assister le procédé CVD. Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PACVD ou PECVD) permet de travailler à des températures beaucoup plus basses, autorisant ainsi le dépôt d'une gamme bien plus vaste de matériaux. Néanmoins, ce dernier procédé requiert généralement de travailler à basse pression, pour obtenir un plasma homogène de grande dimension en augmentant le libre parcours moyen des espèces (distance moyenne entre deux collisions), et nécessite donc des installations équipées de systèmes de pompage.

Depuis la fin des années 1990, de nombreuses recherches sont menées pour permettre de réaliser des couches minces par le biais d'une technique PECVD fonctionnant à la pression atmosphérique (PA) [61, 62, 63, 64]. En effet, le fait d'opérer à la PA permet de rencontrer de multiples avantages. Tout comme les procédés basse pression, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à pression atmosphérique (AP-PECVD) est un procédé propre qui ne nécessite pas l'utilisation de solvants. Cette technique est également adaptée au traitement de tout type de substrat, comme le verre ou l'acier, des matériaux sensibles à la température comme des plastiques ou des textiles, voire même des tissus vivants. En outre, l'AP-PECVD permet l'obtention de cinétiques de dépôt bien plus élevées (mais souvent au détriment de la qualité du revêtement) et ne requiert aucun système de pompage, ni la construction complexe

de chambres intermédiaires permettant le transfert du substrat de l'air extérieur vers l'enceinte de traitement. Cette technique bénéficie donc d'un très bon rendement énergétique et peut être facilement mise en œuvre sur une ligne industrielle, où des traitements successifs comme le nettoyage, l'activation de surface et le dépôt de couche mince peuvent aisément être combinés en continu. Par ailleurs, les paramètres opérationnels, tels que la puissance dissipée dans la décharge, la composition et les flux de gaz sont relativement faciles à contrôler et conduisent à une meilleure homogénéité des films déposés.

Le fait de travailler à la PA nécessite cependant de prendre quelques précautions. En effet, une pression plus élevée (*i.e.* un libre parcours moyen des particules bien plus faible) augmente considérablement le nombre de collisions, pouvant mener à une thermalisation du gaz. En pratique, on cherche à réduire le nombre de collisions en diminuant la durée de la décharge, c'est-à-dire le temps pendant lequel les électrons sont accélérés par le champ électrique. On peut pour cela utiliser une source haute tension fonctionnant en régime pulsé ou introduire une ou plusieurs surfaces diélectriques dans l'espace inter-électrodes afin de limiter le courant de décharge. Dans ce dernier cas, les décharges sont alors qualifiées de décharges à barrière diélectrique (DBD).

1.4.3 La physique dans une DBD

Les premières études expérimentales faisant intervenir une décharge à barrière diélectrique furent rapportées par Siemens en 1857 et étaient concentrées sur la génération d'ozone, qui resta la principale application industrielle utilisant les DBD jusqu'au début des années 1990 [65]. D'autres types d'application virent progressivement le jour à partir des années 1970, comme la modification de surface, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, le contrôle de la pollution, l'excitation des lasers à CO₂ et des lampes à excimère, et plus récemment les écrans plasmas, dont la seule application représentait en 2005 un marché annuel dépassant les 10 milliards de dollars américains.

Les DBD permettent d'opérer facilement à la pression atmosphérique et sont obtenues en insérant au moins un diélectrique solide entre les électrodes ([Figure 1-8](#)). Elles peuvent prendre différentes formes selon le taux d'ionisation maximal qui peut être atteint dans l'espace inter-électrodes [66, 67, 68]. Ce taux d'ionisation dépend principalement de la distance que peuvent parcourir les électrons et de leur libre parcours moyen, qui déterminent le nombre de collisions subies par les électrons. En d'autres termes, le taux d'ionisation maximal peut être caractérisé par le produit de la distance d entre les électrodes entourant le gaz par la pression p du gaz. On distingue deux mécanismes d'amorçage d'une décharge bien distincts selon la valeur du produit $p \times d$: le mécanisme de Townsend, décrivant les processus physiques à l'œuvre pour les faibles valeurs de $p \times d$, et le mécanisme des streamers, pour les valeurs de $p \times d$ plus élevées. La limite du produit $p \times d$ séparant ces deux mécanismes n'est pas clairement définie dans la littérature et varie selon les sources de 100 [69] à 4000 Torr.cm [70].

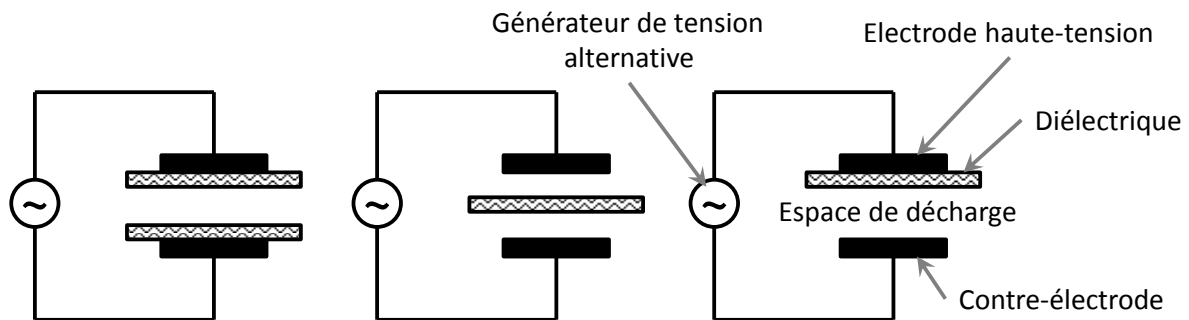


Figure 1-8 : Configurations de base des DBD. Figure reproduite d'après [65].

1.4.3.1 Mécanisme de Townsend / Mécanisme des streamers

Le mécanisme de Townsend tient son nom de John Sealy Townsend, qui découvrit les processus élémentaires d'ionisation dans un gaz à la fin du XIX^e siècle. Il décrit l'amorçage d'une décharge auto-entretenu dans un gaz présent entre deux électrodes, contrôlé par l'émission secondaire d'électrons à la cathode. L'émission secondaire est induite par l'impact d'ions positifs produits au cours d'avalanches électroniques, qui multiplie de façon exponentielle le nombre de charges présentes dans l'espace gazeux [66, 67, 68, 69, 70, 71].

Le mécanisme des streamers vit le jour dans les années 1950 et fut formulé séparément par Loeb [72], Raether [73], et Meek et Craggs [74]. Il permet de rendre compte de phénomènes qui se développent à des échelles de temps bien inférieures au temps nécessaire pour que les ions positifs produits au cours des avalanches atteignent la cathode et conduisent au claquage de Townsend. Il se caractérise par la mise en place d'une importante charge d'espace positive dans l'espace inter-électrodes, qui va induire des champs électriques de charge d'espace et mener à la formation d'un étroit filament de plasma reliant les électrodes. Une description plus complète du mécanisme de Townsend et du mécanisme des streamers est disponible en [Annexe C.1](#) et [Annexe C.2](#).

1.4.3.2 Les différents régimes de décharge en DBD

Dans la plupart des cas, les DBD à la pression atmosphérique sont formées d'un grand nombre de filaments de plasma reliant les électrodes et sont alors qualifiées de décharges filamenteuses [62, 64, 70]. Ces filaments sont constitués d'une succession de micro-décharges dont l'amorçage est régi par un mécanisme de type streamer. Dans ce type de décharge, le diélectrique joue deux rôles. D'une part, il limite le courant de décharge en provoquant une accumulation de charges à sa surface, qui va diminuer la différence de potentiel apparente entre les électrodes et conduire à l'extinction de la décharge, et d'autre part, il permet de répartir les micro-décharges dans l'espace inter-électrodes, ce qui rend ainsi possible un traitement de surface homogène. La présence d'un diélectrique implique généralement la nécessité de travailler en tension alternative, bien qu'il soit possible de générer une décharge en tension continue à condition de pulser la source haute tension.

Dans certaines circonstances, une DBD à la PA peut également prendre la forme d'un unique canal de décharge homogène couvrant tout l'espace inter-électrodes. Ces DBD homogènes se distinguent en deux catégories :

- Les décharges à couplage de streamers, caractérisées par le recouvrement de nombreuses micro-décharges, et reposant donc sur un mécanisme d'initiation de type streamer [75],
- Les décharges homogènes initiées par un claquage de type Townsend [76], qui se distinguent encore en deux sous-catégories selon le taux d'ionisation maximal atteint : les décharges à barrière diélectrique de Townsend (TDBD) et les décharges à barrière diélectrique luminescentes (GDBD) [77].

Ce second type de décharge homogène requiert néanmoins certaines conditions, comme la présence d'une quantité minimale de charges initiales et le claquage sous faible champ afin d'établir de nombreuses petites avalanches et d'éviter ainsi la mise en place d'une importante charge d'espace positive menant à la formation d'un streamer [75, 78]. La présence d'espèces métastables capables de produire des électrons pendant les temps d'extinction de la décharge est donc capitale pour entretenir ce type de décharge. Les métastables sont des espèces excitées qui bénéficient d'une longue durée de vie parce qu'elles ne peuvent pas restituer leur excédent d'énergie en émettant des photons, les transitions radiatives étant interdites et ne pouvant donc être observées que sur des temps caractéristiques très longs. Le principal moyen pour ces espèces de retrouver le niveau fondamental est de transférer leur surplus d'énergie vers d'autres espèces par l'intermédiaire de collisions [61]. Les métastables peuvent à la fois conduire à l'ionisation de particules neutres (ionisation par étape et ionisation Penning [79, 80]), et accentuer l'émission secondaire d'électrons à la cathode [69, 77]. Il est également important d'éviter la présence d'espèces capables de « désactiver » les métastables, que l'on appelle « quenchers ». Les quenchers de métastable les plus courants sont les atomes d'hydrogène et d'oxygène et leur présence conduit généralement à une filamentation de la décharge [79]. Davantage de précisions sur les différents régimes de décharge sont fournies en [Annexe C.3](#) et [Annexe C.4](#).

1.4.3.3 Caractérisation électrique des DBD

Les échelles de temps sur lesquelles s'établissent les différentes décharges étant bien distinctes, il est possible d'identifier le régime de décharge en visualisant l'évolution temporelle du courant.

Le régime filamentaire se caractérise par une succession de micro-décharges de très courte durée de vie qui s'établissent aléatoirement dans l'espace inter-électrodes chaque fois que la polarité s'inverse. Ceci se traduit sur les spectres de courant par une multitude de pulses dont la durée est comprise entre quelques nanosecondes et quelques dizaines de nanosecondes ([Figure 1-9](#)) [64, 81]. La distribution temporelle de ces micro-décharges n'est pas reproductible d'une demi-période à la suivante.

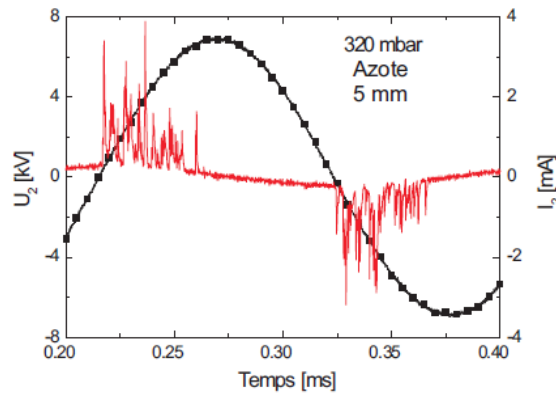


Figure 1-9 : Caractéristiques électriques d'une décharge filamentaire obtenue en DBD dans l'azote pour une pression de 320 mbar, une distance inter-électrodes de 5 mm, un flux de 3 L/min, et une fréquence d'excitation de 5 kHz. En noir : tension appliquée U_2 ; en rouge : courant de décharge I_2 . Figure extraite de [81].

Une décharge homogène prend la forme d'un unique canal de décharge qui se développe dans tout l'espace inter-électrodes à chaque nouvelle alternance de la tension appliquée. Elle se caractérise sur les spectres par un unique pulse de courant par demi-période dont la largeur dépend du type de mécanisme impliqué. La largeur du pulse est ainsi de quelques dizaines de microsecondes pour une décharge de Townsend (Figure 1-10 a) [81], de quelques microsecondes pour une décharge lumineuse (Figure 1-10 b) [64, 81], et de quelques centaines de nanosecondes pour une décharge à couplage de streamers [64].

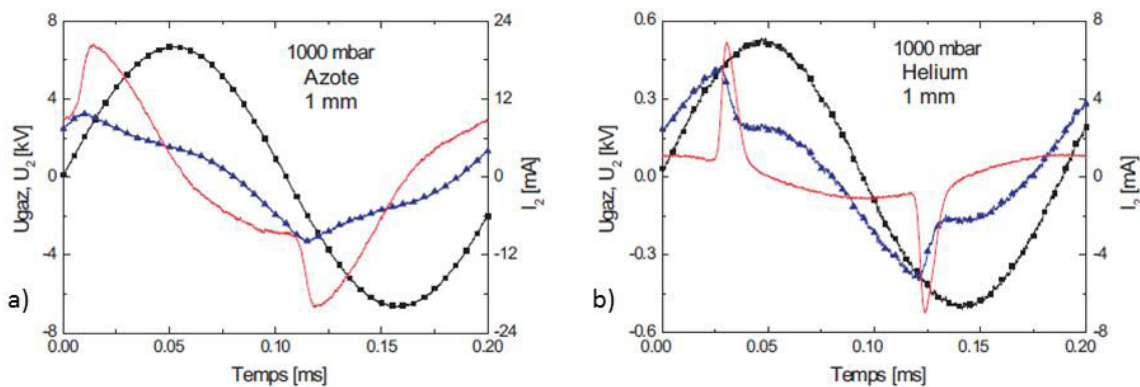


Figure 1-10 : Caractéristiques électriques de décharges homogènes obtenues en DBD à la pression atmosphérique, pour une distance inter-électrodes de 1 mm, un flux de 3 L/min, et une fréquence d'excitation de 5 kHz. a) TDBD dans l'azote ; b) GDBD dans l'hélium. En noir : tension appliquée U_2 ; en bleu : tension aux bornes du gaz U_{gaz} ; en rouge : courant de décharge I_2 . Figure extraite de [81].

Il existe encore un autre type de décharge, très peu décrit dans la littérature, qui possède des attributs communs à la fois aux décharges filamenteuses et aux décharges homogènes. Il se caractérise par une multiplication de décharges au sein d'une même alternance de la tension, mais contrairement au régime filamentaire, les pulses de courant ont une largeur de l'ordre de la microseconde et sont entièrement reproductibles d'une demi-période à la suivante (Figure 1-11). Ce type de décharge est parfois appelé régime multi-pics [81].

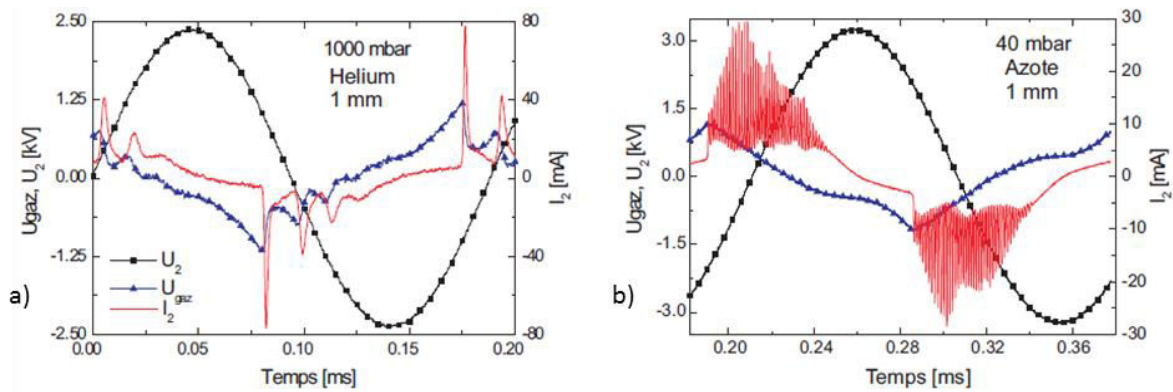


Figure 1-11 : Caractéristiques électriques de décharges multi-pics obtenues en DBD pour une distance inter-électrodes de 1 mm, un flux de 3 L/min, et une fréquence d'excitation de 5 kHz. a) dans l'hélium à pression atmosphérique ; b) dans l'azote à 40 mbar. En noir : tension appliquée U_2 ; en bleu : tension aux bornes du gaz U_{gaz} ; en rouge : courant de décharge I_2 . Figure extraite de [81].

Ce dernier type de décharge a été observé pour la première fois en 1968 par Bartnikas qui qualifia ce régime de pseudo-luminescent (pseudoglow en anglais) [82]. L'origine de la succession de décharges s'établissant au sein d'une même demi-période n'est pas encore parfaitement établie. La plupart des études relatant l'apparition des multi-pics ne sont en effet réalisées que dans l'hélium, où les pulses de courant suivent un comportement particulier [82, 83, 84, 85, 86, 87]. Le premier pic du train de pulses est toujours celui qui possède l'amplitude la plus grande et la durée la plus courte. Les pulses suivants voient ensuite leur amplitude diminuer et leur largeur augmenter. Ces études relatent toutes que le nombre de décharges durant la même alternance s'accroît lorsque la tension appliquée augmente ou lorsque la fréquence d'excitation diminue. Ces comportements ne sont par contre plus observés dans l'azote où les multi-pics apparaissent lorsque la pression décroît [81, 88].

Dans l'hélium, Akishev *et al.* attribuent le premier pulse de courant au claquage du gaz et à la formation d'une chute cathodique, les pics suivants reflétant les oscillations de cette chute cathodique qui dureraient jusqu'à la fin de la demi-période [83]. Pour Mangolini *et al.* [84], le train de pulses correspondrait à une succession de décharges qui se propageraient radialement, du centre vers la périphérie des électrodes, et seraient gouvernées par la manière dont le diélectrique se charge et écrante progressivement toute la surface des électrodes. Ils ajoutent que ce phénomène pourrait également s'expliquer par la nature du diélectrique utilisé, qui dans certains cas, limiterait le courant pouvant passer dans une seule décharge, et favoriserait ainsi des claquages successifs. Shin *et al.* [86, 87] observent quant à eux sur leurs spectres que les trains de pulses sur chaque demi-période s'étendent jusqu'à ce que le maximum de la tension appliquée soit atteint. Ils postulent ainsi que le premier pulse correspond à une décharge qui s'initierait dès que la tension appliquée excède la tension de claquage et s'éteindrait lorsque la charge du diélectrique induit des champs électriques s'opposant au champ extérieur. Cependant, si l'amplitude de la tension d'excitation est supérieure à la tension de claquage et que la tension appliquée continue de croître, le champ électrique pourrait à nouveau excéder le champ disruptif du gaz et une nouvelle décharge se produirait. Ce phénomène se répèterait jusqu'à ce que la tension cesse de croître. Leur interprétation expliquerait pourquoi

l'augmentation de la fréquence d'excitation conduit à une diminution du nombre de pulses par demi-période, la période du signal et donc le temps de montée de la tension étant plus courts.

Dans l'azote, l'apparition des multi-pics lorsque la pression décroît pourrait s'expliquer par une modification de l'émission secondaire à la cathode [88]. À faible pression, l'émission secondaire d'électrons est principalement due à l'impact des ions venant s'écraser sur la cathode. Lorsque la pression augmente, le libre parcours moyen de ces ions diminue et ils ne gagnent plus suffisamment d'énergie pour libérer des électrons à la cathode. En revanche, la quantité de métastables est de plus en plus importante et l'émission secondaire est en fait accrue. L'augmentation de la densité d'électrons germes expliquerait la transition vers le régime de Townsend.

1.4.4 La croissance d'une couche mince

1.4.4.1 Mécanisme de croissance

Lorsque les molécules d'un précurseur sont introduites dans une décharge, elles interagissent avec les espèces énergétiques du plasma et conduisent à la formation d'espèces hautement réactives, principalement des espèces radicalaires issues de la fragmentation du précurseur dans le plasma. L'interaction entre ces espèces réactives peut mener à la formation de différentes structures. Si ces structures se forment en phase gazeuse, on parle de croissance homogène et les principaux produits formés sont alors des poudres constituées d'atomes ou de molécules du précurseur initial. En revanche, si les espèces réactives interagissent avec une surface, les structures formées peuvent prendre la forme d'une fine couche de matière qui se dépose sur la surface. Dans ce dernier cas, on parle de croissance hétérogène. La croissance d'une couche mince dans un procédé AP-PECVD peut être contrôlée par l'optimisation du dispositif expérimental et le réglage minutieux des paramètres du plasma [62, 64, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95]. Une description de l'influence des conditions expérimentales sur la couche obtenue est fournie en [Annexe D](#).

Si à basse pression, la fragmentation des précurseurs, à l'origine de la germination et de la croissance de structures, est majoritairement assurée par les électrons, les espèces métastables jouent également un rôle prépondérant dans ces mécanismes à la PA [62]. Par ailleurs, les ions ne peuvent plus être considérés comme des espèces énergétiques à la PA en raison de leur faible libre parcours moyen (~ 100 nm). Ils perdent la majeure partie de leur énergie cinétique lors de collisions élastiques et ne peuvent pas être responsables de la pulvérisation des surfaces, même si le champ électrique appliqué est élevé. Néanmoins, les ions peuvent libérer leur énergie potentielle sur le substrat à travers leur neutralisation électrique, et leur mobilité supérieure à celle des espèces neutres leur permet de participer directement à la croissance de la couche [64].

1.4.4.2 Influence du régime de décharge

Le régime de décharge exerce une forte influence sur les propriétés de la couche obtenue. D'une manière générale, les inhomogénéités de la décharge se reflètent directement sur le film déposé. L'homogénéisation de la décharge est donc très importante, car elle assure une distribution uniforme de l'énergie, et aide ainsi à obtenir un revêtement homogène [62]. Cependant, en général, on obtient également un revêtement homogène en régime filamentaire. En effet, si l'on considère les différentes échelles de temps impliquées dans une FDBD : la durée d'une micro-décharge (de 10 à 100 ns) ; la durée entre deux décharges ; celle de la chimie induite par les espèces de longue durée de vie (quelques ms) ; celle du temps de résidence du gaz dans la zone de décharge (de 0,1 à 100 ms) ; et celle de la durée totale du procédé (de quelques secondes à plusieurs minutes), on comprend pourquoi une décharge de faible diamètre, mais dont la répétition est distribuée aléatoirement dans l'espace inter-électrodes, peut produire un traitement homogène. Une FDBD peut donc produire des revêtements uniformes, à partir du moment où la durée totale du traitement est longue comparée à la fréquence d'excitation, et que l'apparition des décharges est aléatoire [64].

Néanmoins, les FDBD sont constituées de nombreuses micro-décharges, qui sont des volumes du plasma dans lesquels la densité électronique est plus élevée, donc où la réactivité est accrue, avec plus de radicaux, d'ions et d'espèces excitées créés. Au sein de ces micro-décharges, la fragmentation des précurseurs plus importante conduit à la formation de produits présentant un plus grand degré de réticulation et davantage d'insaturations [96]. Il est donc possible que le dépôt formé dans une FDBD affiche d'importantes inhomogénéités structurelles aux endroits où sont localisées les micro-décharges, notamment en cas d'effet mémoire. Dans ce cas, les décharges successives ont tendance à s'amorcer en un endroit précis, pour différentes raisons, comme par exemple une rémanence thermique. En outre, les micro-décharges peuvent être responsables localement d'une cinétique de dépôt accrue en raison de leur plus grande réactivité [96], conduisant à des variations d'épaisseur de la couche. A contrario, la plus grande densité électronique qui règne dans une micro-décharge peut entraîner des bombardements locaux d'ions et d'électrons pouvant induire des dommages à la couche comme des cratères. La probabilité de mener à la formation de poudres est également plus importante en FDBD, puisque de nombreux radicaux sont créés en même temps et au même endroit dans une micro-décharge. Leur probabilité de réagir en phase gazeuse est ainsi plus grande que celle de diffuser vers la surface. Dans ce cas, les poudres formées peuvent contribuer à la croissance de la couche, menant à une cinétique de dépôt plus rapide mais à un film de moindre densité.

1.4.4.3 L'utilisation d'un précurseur liquide

L'un des avantages d'un procédé de dépôt à la pression atmosphérique est la possibilité d'injecter directement des précurseurs liquides dans le réacteur sous la forme de fines gouttelettes générées par un système de nébulisation. L'injection du précurseur sous forme liquide permet de mieux préserver la structure des molécules initiales et les fonctionnalités désirées [97, 98]. En effet, le précurseur est en quelque sorte protégé des espèces énergétiques du

plasma à l'intérieur des gouttelettes. Il est ainsi moins fragmenté et n'est activé qu'à certains sites particuliers, ce qui permet une chimie plus complexe. L'injection liquide est particulièrement adaptée lorsque la pression de vapeur saturante du précurseur est très faible. Cela évite de chauffer le système d'injection afin de vaporiser le précurseur.

Les mécanismes de croissance d'une couche mince dans le cas d'une injection liquide ne sont encore pas très bien connus [99]. En effet, on ne sait pas ce qu'il advient des gouttelettes dans le plasma, à savoir si elles se brisent, fusionnent ou s'évaporent. O'Neill *et al.* ont montré que l'évaporation des gouttelettes dans la décharge dépendait de la nature du précurseur (de sa volatilité) et des conditions expérimentales (flux de précurseur et puissance injectée) [99]. Si une grande quantité d'un précurseur peu volatil est injectée dans une décharge peu énergétique, des gouttelettes du précurseur peuvent impacter directement le substrat et influencer la morphologie du revêtement, en formant par exemple des protubérances sur la couche (Figure 1-12). Il y a également un risque d'obtenir un revêtement de faible cohésion, voire même des couches encore en partie liquides.

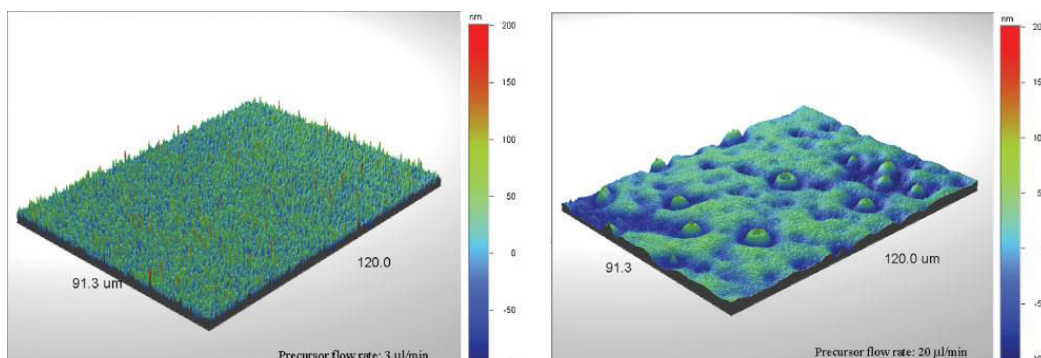


Figure 1-12 : Cartographies par profilométrie optique de couches minces réalisées à partir d'une injection liquide d'HMDSO en configuration jet de plasma à la pression atmosphérique. À gauche : pour un faible débit de précurseur ($< 5 \mu\text{L}/\text{min}$), la couche affiche une rugosité en forme d'aiguilles très proches. À droite : pour un débit plus élevé ($> 5 \mu\text{L}/\text{min}$), la couche affiche un aspect en forme de gouttes. Figure extraite de [99].

1.4.4.4 Le dépôt en post-décharge

Le dépôt de couche mince s'effectue parfois non pas directement dans la décharge, mais dans la région située hors de la décharge, c'est-à-dire en dehors de l'espace inter-électrodes ou lors des périodes de temps off dans un procédé pulsé. On parle alors de post-décharge. Dans cette zone, il n'y a plus de charges présentes mais uniquement des particules neutres. Les seules espèces énergétiques qui demeurent sont les atomes ou molécules métastables de longue durée de vie et les espèces radicalaires. Le précurseur peut alors être soit injecté en amont de la décharge et traverser le plasma, soit être directement injecté dans la post-décharge pour n'être fragmenté que par les espèces actives et/ou les photons dans cette région. Cette technique permet une activation plus douce et donc une meilleure conservation de la structure initiale et des fonctions chimiques du précurseur. Elle est donc particulièrement adaptée pour le dépôt de polymères ou de biomatériaux [62].

Le dépôt en post-décharge permet d'éviter les dégradations occasionnées sur le substrat et sur la couche lorsque celle-ci est réalisée directement dans la décharge, notamment à cause des micro-décharges énergétiques. Cependant, la plus faible activation des précurseurs ralentit considérablement les processus de germination et de croissance des couches. La cinétique de dépôt est donc en général plus faible en post-décharge qu'en décharge [62].

1.4.4.5 Le dépôt dynamique sur un substrat en défilement

Un autre problème est l'effet du temps de résidence de la phase gazeuse dans la décharge, qui peut engendrer des modifications des propriétés de la couche selon la position du substrat dans la décharge. En effet, les propriétés de la couche dépendent de la nature des espèces réactives qui atteignent la surface, nature qui dépend directement du temps de séjour des molécules de précurseur dans la décharge. Ce temps détermine le taux de dissociation du précurseur, le transport des radicaux vers la surface, la consommation des espèces réactives et la probabilité de former des poudres. Aussi observe-t-on souvent des variations de composition, de structure, de densité, de morphologie et d'épaisseur (Figure 1-13) d'une couche mince dans le sens du flux gazeux [95, 100].

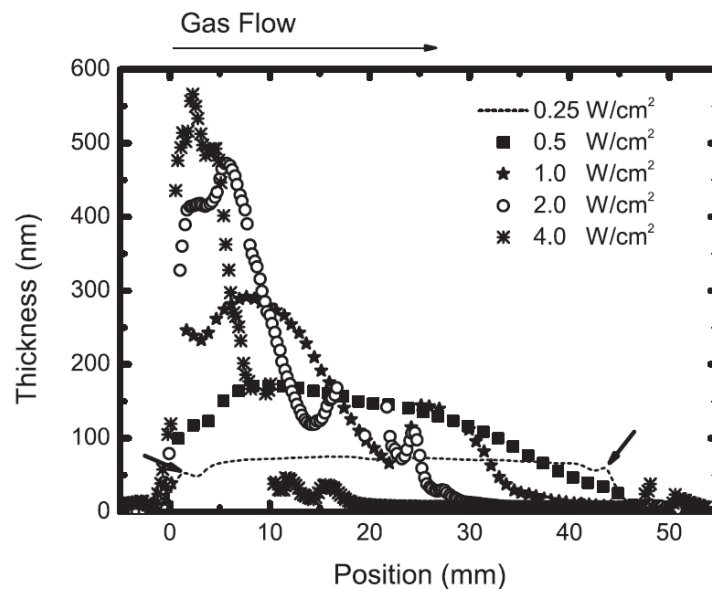


Figure 1-13 : Profil d'épaisseur dans le sens du flux de gaz d'un dépôt réalisé en statique à partir d'HMDSO dans une DBD en mélange Ar-N₂-O₂, en fonction de la densité de puissance injectée dans la décharge. La position 0 indique l'entrée de la décharge. On voit que lorsque la densité de puissance augmente, la cinétique de croissance de la couche est accrue. La consommation en réactif est également plus importante et l'épaisseur chute alors plus rapidement dans le sens du flux de gaz. Figure extraite de [100].

L'une des possibilités pour uniformiser la couche mince est de faire défiler le substrat dans la décharge parallèlement à la direction du flux de gaz, et d'effectuer ainsi le dépôt en dynamique. De cette manière, chaque point du substrat passe en chaque point de la décharge, ce qui consiste en quelque sorte à intégrer l'ensemble des différentes conditions de dépôt rencon-

trées le long de la décharge dans le sens du flux de gaz. Cependant, si la couche déposée est ainsi la même en chaque point, elle affiche tout de même généralement des inhomogénéités à travers son épaisseur. En effet, la croissance d'une couche en un point du substrat résulte du dépôt de particules réactives dont la nature diffère au fur et à mesure que la couche croît, les espèces réactives ayant passé plus ou moins de temps dans la décharge [64].

Le dépôt dynamique permet de traiter de grandes surfaces avec de petites zones de décharge et fait intervenir d'importants paramètres, comme la longueur des électrodes, qui détermine la taille du plasma, et la vitesse de défilement du substrat à travers la décharge. Ces deux paramètres définissent directement le temps de résidence d'un point du substrat dans la décharge. Il peut être intéressant, notamment d'un point de vue industriel, d'augmenter la taille des électrodes, pour pouvoir augmenter la vitesse de défilement du substrat tout en conservant le même temps de résidence, afin de traiter plus de surface plus rapidement et ainsi d'augmenter la productivité du procédé. Néanmoins, en augmentant la taille du plasma, on augmente également le temps de résidence du gaz dans la décharge, donc sa fragmentation, et la probabilité de consommer tout le réactif avant d'atteindre la fin de la décharge. Il est ainsi possible d'accroître les inhomogénéités de la couche à travers son épaisseur [64].

Un autre paramètre important est le sens de défilement du substrat en fonction du sens du flux de gaz, qui détermine les premiers stades de croissance de la couche. En effet, si le substrat et le flux de gaz se déplacent dans la même direction, les premières espèces qui se déposent sont des molécules de précurseur peu ou pas activées. Lorsque le substrat se déplace en sens inverse du flux de gaz, ce sont par contre des espèces hautement fragmentées dans la décharge qui constituent la base de la couche formée.

1.4.4.6 Polymérisation plasma à partir de précurseurs chlorés

Très peu d'études font mention dans la littérature de l'introduction de molécules chlorées dans une décharge, et seulement une faible partie d'entre elles traitent de revêtements chlorés polymérisés par plasma. Les applications liées à ces études sont assez diverses. La principale concerne le traitement de composés organiques volatils (COV) chlorés [101, 102, 103] relâchés par l'industrie, qui peuvent appauvrir la couche d'ozone de la stratosphère et engendrer des risques sur la santé et l'environnement. On trouve également la synthèse de polychlorure de vinyle possédant une plus forte teneur en chlore (CPVC) [104] et qui bénéficie ainsi d'une meilleure stabilité thermique et de propriétés ignifugeantes, ou encore le dopage en chlore de polypyrrole et de polythiophène pour augmenter la conductivité électrique de ces polymères [105].

Les autres traitements par plasma chlorés visent généralement à améliorer les propriétés de surface des textiles (mouillabilité, imperméabilité, désencollage, teinture) [106] ou des polymères (imprimabilité, adhésion) [101, 107, 108, 109, 110]. Ces traitements sont la plupart du temps réalisés à basse pression et consistent soit en une simple fonctionnalisation de surface, soit en un dépôt de film mince polymérisé par plasma, dont la teneur en chlore dépend de l'énergie des liaisons impliquées dans le précurseur utilisé [111, 112].

Hubert *et al.* [112] ont ainsi récemment montré qu'un dépôt AP-DBD réalisé à partir d'hexachlorobuta-1,3-diène C_4Cl_6 affichait une teneur en chlore plus importante (52 %) qu'un dépôt réalisé à partir de 1,1,1,2-tétrachloroéthane $C_2H_2Cl_4$ (46 %). Ils expliquent que les liaisons C-Cl (330 kJ/mol) étant plus faibles que les liaisons C-H (410 kJ/mol), elles sont plus facilement rompues dans le plasma. De plus, les atomes de chlore libérés peuvent attirer des électrons du plasma pour former des ions Cl^- relativement stables, contrairement aux atomes d'hydrogène. Le chlore s'intègre donc plus facilement à la couche déposée à partir de la molécule de C_4Cl_6 , qui ne comporte pas d'hydrogène, et dans laquelle l'énergie des liaisons C-Cl est du même ordre de grandeur que celle des liaisons C-C (339 kJ/mol), et supérieure à celle des liaisons $\pi C=C$ (267 kJ/mol).

Quelques rares études relatent également la possibilité de réaliser des dépôts plasma à partir de dichlorométhane (DCM) [101, 110]. Un mécanisme de polymérisation à partir de cette molécule, illustré Figure 1-14, est proposé par Upadhyay *et al* [110]. Cependant, l'introduction de DCM dans un plasma est généralement abordée pour traiter de la destruction de cette molécule. Les sous-produits générés dépendent de la présence d'oxygène dans la décharge. En l'absence d'oxygène, le principal produit formé est le chlorure d'hydrogène HCl [102]. Par contre, en présence d'oxygène, les produits formés sont dans le meilleur des cas la vapeur d'eau H_2O ou le dioxyde de carbone CO_2 , mais des produits plus dangereux peuvent également être créés, comme le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azote NO_x , ou encore le phosgène $COCl_2$, qui est un gaz extrêmement toxique utilisé comme arme chimique. Des solutions furent donc trouvées pour piéger les NO_x et le $COCl_2$. Elles consistent à revêtir une couche d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ sur les parois intérieures du réacteur [102].

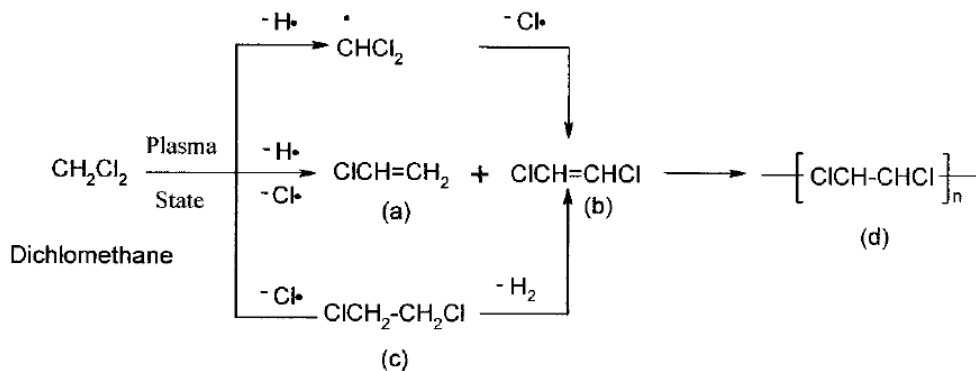


Figure 1-14 : Mécanisme proposé pour la polymérisation plasma du dichlorométhane. Figure extraite de [110].

Ces différents points traités dans cette partie nous seront utiles par la suite pour mieux aborder l'étude des couches minces que nous réaliserons par AP-DBD à partir de DCM sur un substrat en défilement. Ce substrat traversera successivement des zones de décharge et de post-décharge et pourra rencontrer différents régimes selon le réglage des paramètres opérationnels. Nous allons maintenant clore cet état de l'art par une présentation des études ayant visé le même objectif que le nôtre, à savoir améliorer l'adhésion entre acier et caoutchouc par l'utilisation de couches minces déposées par un procédé plasma.

1.5 L'utilisation de couches minces pour l'adhésion caoutchouc/acier

1.5.1 Présentation des études réalisées

Les premières recherches visant à améliorer l'adhésion entre l'acier et le caoutchouc en utilisant les propriétés d'un dépôt plasma semblent avoir été entreprises par des chercheurs de la Lord Corporation, qui déposèrent un brevet en 1983 sur une méthode permettant de lier des élastomères au métal en déposant sur ce dernier une couche mince à partir de précurseurs appartenant à la famille des thioéthers cycliques [113]. Ils réalisèrent leurs dépôts à basse pression en décharge luminescente générée dans des gaz nobles par une alimentation radiofréquence ou micro-ondes. Selon les inventeurs, la couche mince déposée par ce procédé offre en plus une protection au substrat métallique contre la corrosion.

Il faut ensuite attendre le milieu des années 1990 pour trouver de plus amples recherches de ce type avec les études menées par Tsai *et al.* [114], qui parvinrent à égaler les niveaux d'adhésion obtenus avec le laiton en réalisant des couches minces de polymère plasma de 75 nm d'épaisseur à partir d'acétylène ([Figure 1-15 a](#)) dans l'argon sur des substrats plans en acier polis mécaniquement. Ces dépôts furent également réalisés à basse pression mais cette fois-ci en post-décharge, en injectant les précurseurs en aval du plasma pour conserver des groupes acétyléniques dans la couche mince. Le substrat fut d'abord exposé 10 min au plasma d'argon seul pour graver la surface avant de déposer la couche. L'interface d'adhésion entre l'acier et le caoutchouc étant particulièrement délicate à analyser en raison de sa faible épaisseur et de la complexité même du caoutchouc, les auteurs simulèrent la vulcanisation en introduisant les substrats en acier revêtus du dépôt plasma dans une solution liquide de squalène contenant différents agents de vulcanisation comme l'oxyde de zinc, le noir de carbone, le soufre, l'acide stéarique, les sels de cobalt et un accélérateur de type DCBS. Ils purent ainsi mettre en évidence certains éléments susceptibles de participer aux mécanismes d'adhésion entre l'acier revêtu et le caoutchouc, comme la diffusion de soufre à travers la couche mince, menant à la conversion d'oxyde de fer en sulfure de fer à l'interface couche mince / substrat, et la formation de perthiomercaptides et de sulfures mixtes de zinc et de cobalt à l'interface entre le squalène et la couche de polymère plasma pouvant induire des réticulations entre les molécules de caoutchouc et le film mince.

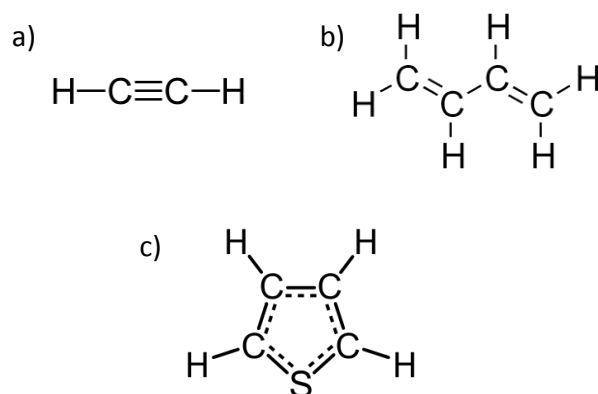


Figure 1-15 : Représentation de Lewis des molécules d'acétylène (a), de butadiène (b), et de thiophène (c).

Le même groupe publia par la suite des résultats complémentaires à cette étude [115, 116, 117, 118, 119]. Ils développèrent ainsi leur théorie sur la réticulation se produisant entre la couche mince et le squalène pendant la vulcanisation, expliquant selon eux le fort lien caoutchouc / métal [115, 118]. Celle-ci débiterait par la réaction entre l'oxyde de zinc et les sels de cobalt avec l'acide stéarique pour donner naissance à des stéarates de zinc et de cobalt qui réagiraient ensuite avec l'accélérateur DCBS pour former des complexes capables d'interagir avec le squalène et le polymère plasma et d'induire leur réticulation. Ils évoquèrent également la détection d'acétylures métalliques à l'interface acier / couche mince qui pourraient participer à la création de liens entre le métal et le dépôt plasma [115, 116, 117]. Ils étudièrent également l'effet de la préparation de surface du substrat, du gaz de dilution et de la pression de travail [116, 119], pour aboutir aux conclusions que le substrat doit être le plus propre possible avant de déposer la couche mince et que cette couche doit conserver le plus de groupes acétyléniques et oléfiniques possibles pour obtenir un maximum d'adhésion. Cette dernière condition proscrie donc l'utilisation d'oxygène comme gaz de dilution, qui a tendance à oxyder les insaturations. L'étude du maintien de l'adhésion dans des conditions hostiles fut également réalisée [116], et le lien caoutchouc / acier revêtu montra une résistance similaire au procédé de revêtement laitonné dans des conditions humides, mais par contre inférieure dans un environnement salin.

Les seules études rapportées dans la littérature concernant l'amélioration de l'adhésion entre du caoutchouc et des fils d'acier par un traitement plasma sont les travaux de Kang *et al.* [120]. Ces auteurs réalisèrent des couches minces à partir d'acétylène ou de butadiène (Figure 1-15 b) sur des fils d'acier zingué de 350 μm de diamètre. Très peu de renseignements furent donnés sur le dispositif expérimental utilisé pour réaliser ces couches. Le plasma fut généré par une alimentation radiofréquence à basse pression. Les paramètres étudiés furent la puissance injectée dans la décharge, le temps de traitement et la pression dans l'enceinte de dépôt. Les influences d'une gravure préalable par plasma d'argon et de l'utilisation d'un gaz de dilution furent également étudiées. Les épaisseurs optimales des couches furent mesurées à 45 nm lorsque le butadiène était utilisé comme précurseur et à 95 nm pour l'acétylène. Les auteurs conclurent à la nécessité d'une gravure plasma préalable et aux bénéfices apportés par l'utilisation d'un gaz de dilution. Ils purent ainsi s'approcher de très près des niveaux

d'adhésion obtenus avec des fils d'acier laitonnés de même diamètre dans le cas d'un dépôt d'acétylène dilué dans l'argon. Excepté le besoin de conserver des insaturations dans la couche, les auteurs ne proposèrent aucun mécanisme d'adhésion dans cet article.

Les dernières études rapportées sur ce sujet datent de 2006 avec les travaux de Delattre *et al.* [121], qui réalisèrent des couches minces à partir de thiophène (Figure 1-15 c) sur des substrats plans en acier polis mécaniquement. La molécule de thiophène fut choisie en tant que précurseur car elle contient à la fois du soufre et des insaturations nécessaires à la vulcanisation. Par ailleurs, le thiophène étant moins réactif et inflammable que l'acétylène, il serait moins dangereux dans le cas d'une utilisation industrielle. En plus du polissage mécanique, d'autres préparations du substrat furent testées, comme la gravure humide alcaline ou acide ou la gravure sèche par plasma dans différents gaz. L'argon fut utilisé comme gaz de dilution pour transporter le thiophène dans un réacteur tubulaire ou une décharge radiofréquence fut générée pour réaliser le dépôt. Les différents paramètres étudiés pour l'optimisation de la couche furent la pression dans le réacteur, la puissance injectée dans la décharge, le flux d'argon et le débit de thiophène. La meilleure adhésion fut obtenue pour une gravure acide suivie d'une gravure argon / hydrogène et un film de 5 nm d'épaisseur. Dans ces conditions, les niveaux atteints égalèrent les valeurs d'adhésion obtenues dans le cas d'un revêtement laitonné. Selon les auteurs, la préparation doit principalement servir à supprimer la couche d'oxyde en surface du substrat et à activer cette surface avant de déposer la couche mince. La couche doit quant à elle être suffisamment mince pour éviter un surplus de soufre qui dégrade fortement les propriétés mécaniques du caoutchouc. Pour expliquer la forte adhésion observée, les auteurs proposèrent la formation simultanée de sulfure de fer sur la surface du substrat et de réticulations entre la couche et le caoutchouc pour conduire à une unique et forte interface d'adhésion.

1.5.2 Bilan final de l'état de l'art

Dans cette dernière partie introductive, nous avons vu que les propriétés des plasmas pouvaient également être utilisées dans le but de déposer une couche mince organique qui soit capable de faire adhérer l'acier au caoutchouc. Tous les procédés de dépôt utilisés sont cependant des procédés basse pression qui nécessitent des installations de pompage contraignantes en vue d'une application industrielle à grande échelle. De plus, lorsque l'enceinte de dépôt est bien décrite dans ces articles, il s'agit généralement d'une configuration de post-décharge, donc bénéficiant de faibles cinétiques de dépôt qui peuvent également constituer un obstacle au développement industriel du procédé. Nous apporterons donc sur ce point une première amélioration puisque nous déposerons nos couches minces à la pression atmosphérique directement dans la décharge et nous verrons que nous atteignons des cinétiques de dépôt relativement élevées par rapport aux cinétiques généralement décrites dans la littérature, y compris lorsque ces cinétiques sont mesurées dans des configurations semblables à la nôtre.

La principale information qui ressort de ces études est qu'il est possible de trouver des procédés alternatifs au revêtement laitonné qui soient capables de générer un lien au moins aussi fort que les liens qui se forment entre le laiton et le caoutchouc, avec une résistance au vieillissement équivalente et ce, sans nécessairement avoir recours à l'élément cobalt. Néanmoins, la compréhension des mécanismes d'adhésion impliqués demeure encore très fragmentaire et parfois contradictoire. En effet, selon les sources, les mécanismes d'adhésion à l'œuvre peuvent impliquer soit une interface unique caoutchouc / substrat, soit la mise en place de deux interfaces distinctes caoutchouc / couche mince et couche mince / substrat. Il est donc également possible que selon le précurseur utilisé, les mécanismes impliqués soient de différentes natures et qu'on ne puisse pas définir un unique mécanisme semblable à tous les procédés plasma. Il semble cependant que la couche déposée doive être capable de former un réseau réticulé avec le caoutchouc et que la présence d'insaturations soit indispensable dans la couche mince.

Un autre critère qui ressort de ces études est la nécessité de déposer une couche d'une épaisseur critique pour obtenir la meilleure adhésion possible. D'une part, le fait d'avoir une épaisseur minimale pourrait s'interpréter soit par la nécessité de créer une structure suffisamment développée à l'interface pour qu'un lien solide s'établisse, soit par la nécessité d'apporter suffisamment de réactifs pour permettre le bon déroulement des processus responsables de la formation de l'interphase d'adhésion. D'autre part, le fait d'avoir une épaisseur maximale pourrait s'interpréter comme le besoin d'éviter la formation d'une couche fragile qui pourrait constituer une zone de faible cohésion. Une épaisseur critique peut aussi permettre de réguler la diffusion des espèces à travers la couche, pour mener à des structures d'épaisseur optimisée à la surface du substrat, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 1.2.3.

Nous finirons par mettre l'accent sur la nécessité de préparer soigneusement la surface du substrat avant de procéder au dépôt de la couche mince. Il faut en effet se débarrasser de la couche de résidus organiques qui pourrait polluer la surface et entraver la formation de l'interphase d'adhésion, et généralement minimiser la couche d'oxyde natif qui se crée sur la surface au contact de l'atmosphère, les couches d'oxyde trop épaisses possédant généralement de faibles propriétés mécaniques.

2 Méthodologie

Ce second chapitre a pour but de décrire les conditions de travail dans lesquelles seront réalisées les expériences menées dans les chapitres suivants. Dans un premier temps, nous décrivons les matériaux utilisés. Nous présenterons ensuite le dispositif expérimental mis au point pour traiter le substrat que nous aurons choisi. Nous terminerons par présenter les différentes techniques et méthodes employées pour caractériser la décharge, l'état de surface du substrat, les couches minces déposées et l'adhésion du substrat au caoutchouc.

2.1 Matériaux

2.1.1 Substrat

Le substrat utilisé est un fil d'acier zingué de 300 μm de diamètre, fourni par Bekaert (Courtrai, Belgique). Bien que les matériaux de renforcement métalliques rencontrés dans un pneu soient des cordes d'acier, constituées de plusieurs mono-fils d'acier enroulés les uns sur les autres (géométrie multibrins), une géométrie monobrin (un unique fil) a été choisie pour faciliter à la fois le traitement homogène du substrat et la compréhension des mécanismes d'adhésion. Le revêtement zingué est déposé par électrolyse, avec une masse de zinc déposée de 6,5 grammes par kilogramme d'acier. L'épaisseur de la couche de zinc est fortement hétérogène autour du fil en raison de la rugosité de l'acier sous-jacent, et varie entre quelques nanomètres et plusieurs microns (cf. [Figure 2-1](#)). Une épaisseur moyenne de 10 à 200 nm a néanmoins été estimée d'après différentes analyses qui seront présentées par la suite. La surface du substrat est couverte de résidus du lubrifiant liquide utilisé pour le tréfilage du fil d'acier ainsi que de nano-poudres métalliques provenant de l'abrasion du lubrifiant solide (ici le zinc). La composition exacte du lubrifiant liquide est une information confidentielle qui ne nous a pas été révélée ; néanmoins ce genre de lubrifiant est en général une émulsion aqueuse complexe qui contient des acides gras, des surfactants, des stabilisants, et des inhibiteurs de

corrosion. Un fil d'acier laitonné de même diamètre et du même fournisseur est également utilisé pour mesurer les forces d'adhésion de référence.

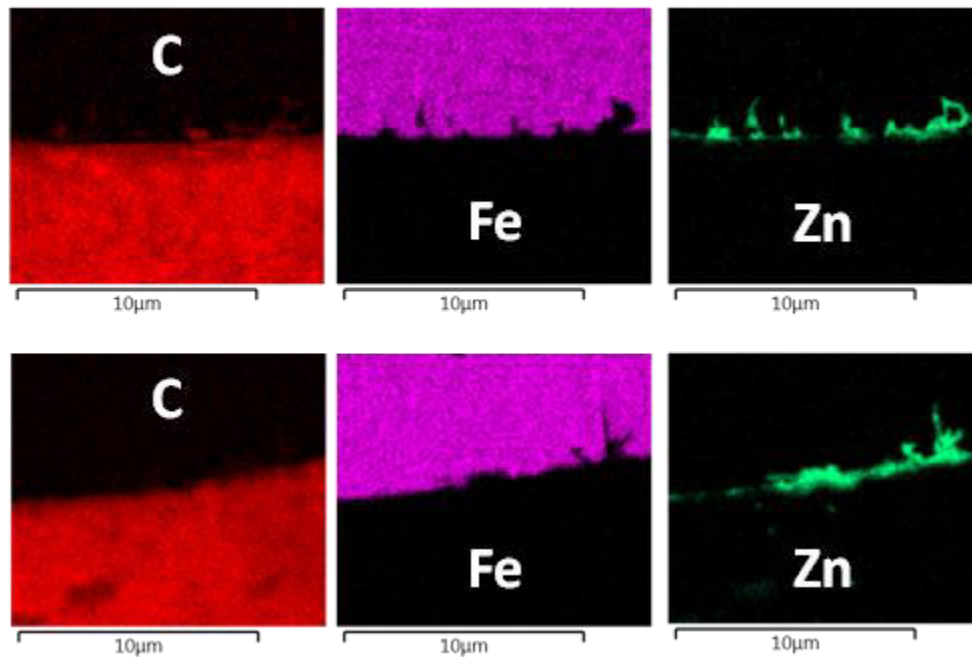


Figure 2-1 : Cartographie EDX (cf. 2.3.8.1) d'une coupe transverse d'un fil d'acier zingué à l'issue du tréfilage. Le fil d'acier a été enrobé dans une résine époxy dont la surface a été polie jusqu'à une finition poli-miroir. Deux échantillons sont présentés, en haut et en bas. On observe que le zinc peut pénétrer dans les entailles présentes à la surface du fil d'acier au cours du tréfilage, conduisant à de fortes hétérogénéités dans l'épaisseur du revêtement zingué.

2.1.2 Précurseur

Les couches minces déposées sur le fil d'acier zingué sont réalisées à partir de dichlorométhane CH_2Cl_2 (ou DCM) de pureté supérieure à 99,8 %, acheté chez Merck. L'idée d'utiliser un tel précurseur est venue fortuitement. En effet, l'intention initiale était de réaliser des couches minces de polymère plasma à partir de squalène $\text{C}_{30}\text{H}_{50}$, connu comme étant la molécule de caoutchouc liquide, pour que les couches déposées puissent facilement se réticuler avec la gomme. Le squalène étant particulièrement visqueux, celui-ci était dilué dans le dichlorométhane pour faciliter sa nébulisation et son injection dans le réacteur plasma. Il est cependant apparu que la croissance des couches minces s'effectuait principalement à partir des molécules de dichlorométhane, celles-ci arrivant beaucoup plus facilement dans le réacteur que les molécules de squalène. Les couches minces obtenues ont néanmoins permis d'obtenir des valeurs d'adhésion appréciables entre le caoutchouc et le fil d'acier et tous les efforts fournis pour augmenter la quantité de squalène introduite dans la décharge n'ont eu aucune répercussion sur les forces d'adhésion obtenues. Le squalène a donc été abandonné, et les études ont été poursuivies en utilisant uniquement le dichlorométhane comme précurseur.

2.1.3 Caoutchouc

Le caoutchouc utilisé est une gomme expérimentale produite par Goodyear (Colmar-Berg, Luxembourg), qui contient entre autres du polyisoprène, du noir de carbone, du soufre, de l'oxyde de zinc, de l'acide stéarique, des antioxydants et des accélérateurs de type (di)cyclohexyle benzothiazole sulfénamide (CBS et DCBS). La teneur exacte des différents composés ne nous a pas été communiquée pour des raisons de confidentialité. Remarquons qu'aucun sel de cobalt n'est présent dans la gomme, l'un de nos objectifs étant de trouver un nouveau procédé dans lequel le cobalt n'intervient pas dans les mécanismes d'adhésion.

2.1.4 Gaz et solvants

Les gaz utilisés sont l'argon et le dioxygène, d'une pureté certifiée à 99,999 %, fournis par Air Liquide, tandis que les solvants sont de l'acétone et de l'éthanol technique en provenance de Sigma-Aldrich, d'une pureté de 99 %.

2.2 Dispositif expérimental

2.2.1 Réacteur

Le réacteur utilisé pour le traitement plasma du fil d'acier (prétraitement et dépôt de couche mince) est schématisé [Figure 2-2](#). Il consiste en un système de déroulement dont la rotation est assurée par un moteur alimenté par une source 0-24 V (Laboratory DC power supply ISO-TECH IPS 2303). Un frein magnétique (Magnetic Technologies LTD Model 523-0208) est utilisé pour exercer une force de rappel sur le fil et garantir son centrage à l'intérieur du tube en quartz dans lequel la décharge est générée. Le diamètre extérieur du tube de décharge est de 6 mm pour une épaisseur de quartz d'1 mm. La longueur du tube est fixée à 34 cm pour la réalisation du prétraitement et à 15 cm pour la réalisation du dépôt. L'électrode haute tension est un morceau de ruban adhésif en aluminium, collé sur le tube en quartz, de 10 cm de longueur pour le prétraitement et de 2,5 ou 5 cm de longueur pour le dépôt. La contre-électrode est le substrat lui-même qui passe sur une poulie en acier inoxydable reliée à la masse. Pour éviter des phénomènes de claquages et de décharges parasites, les autres parties du réacteur sont faites en téflon. Des photographies du dispositif réel peuvent être observées [Figure 2-3](#).

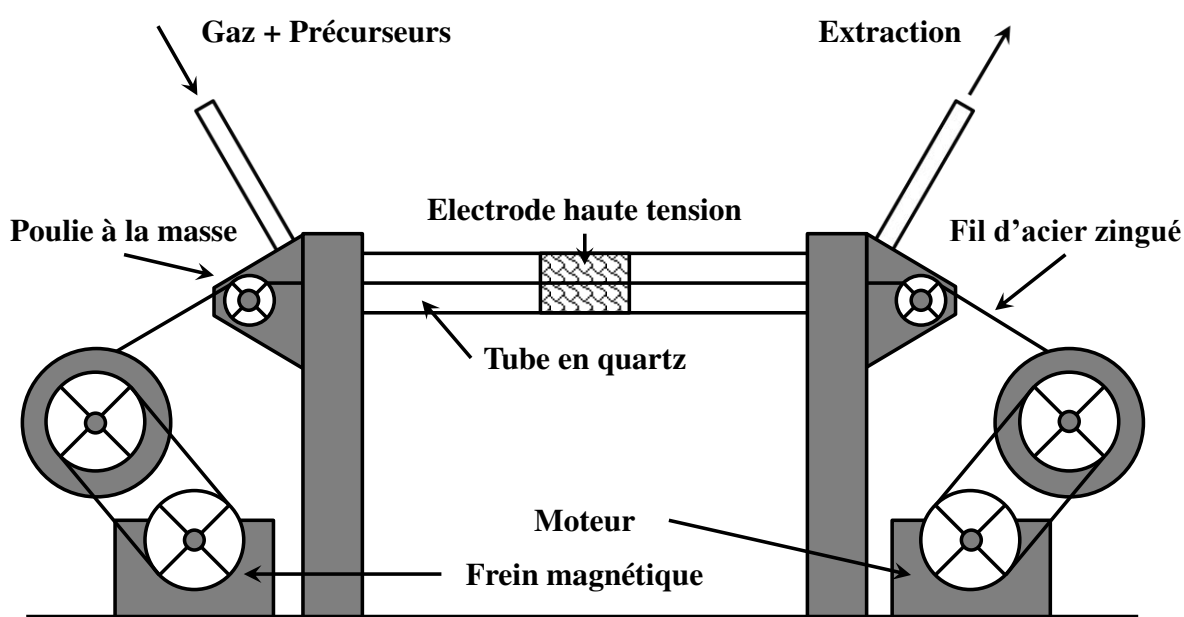


Figure 2-2 : Schéma du réacteur utilisé pour le traitement plasma du fil d'acier zingué.

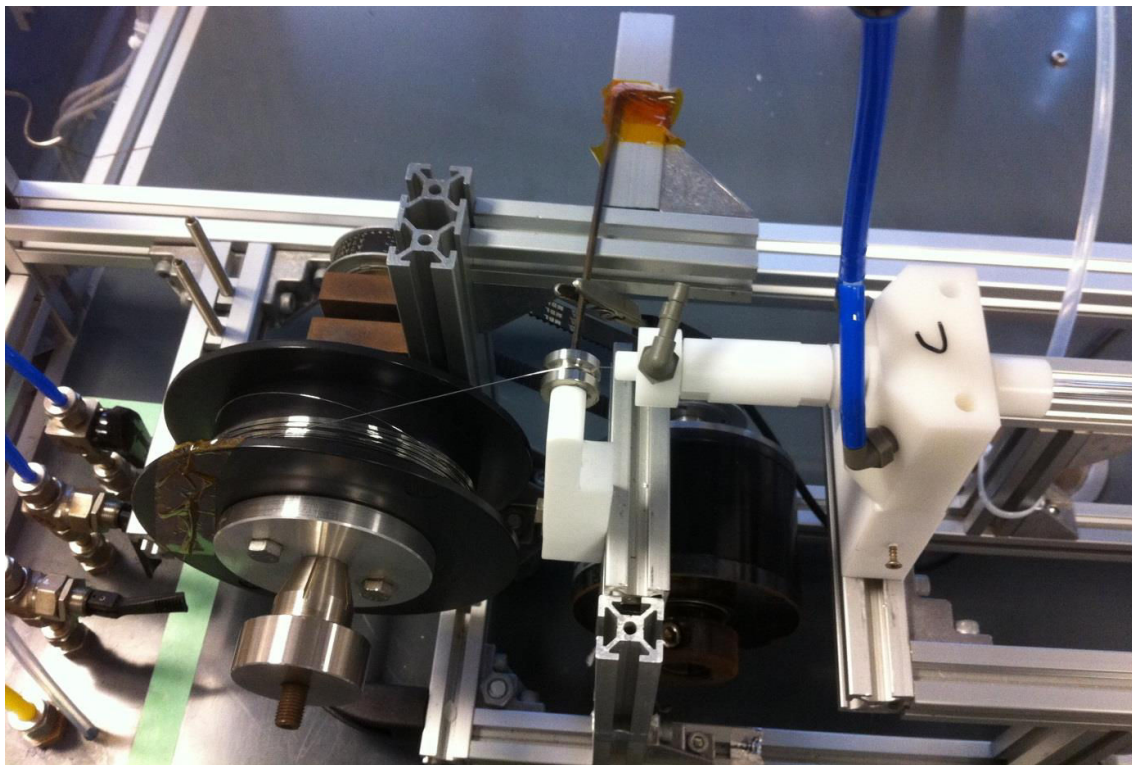
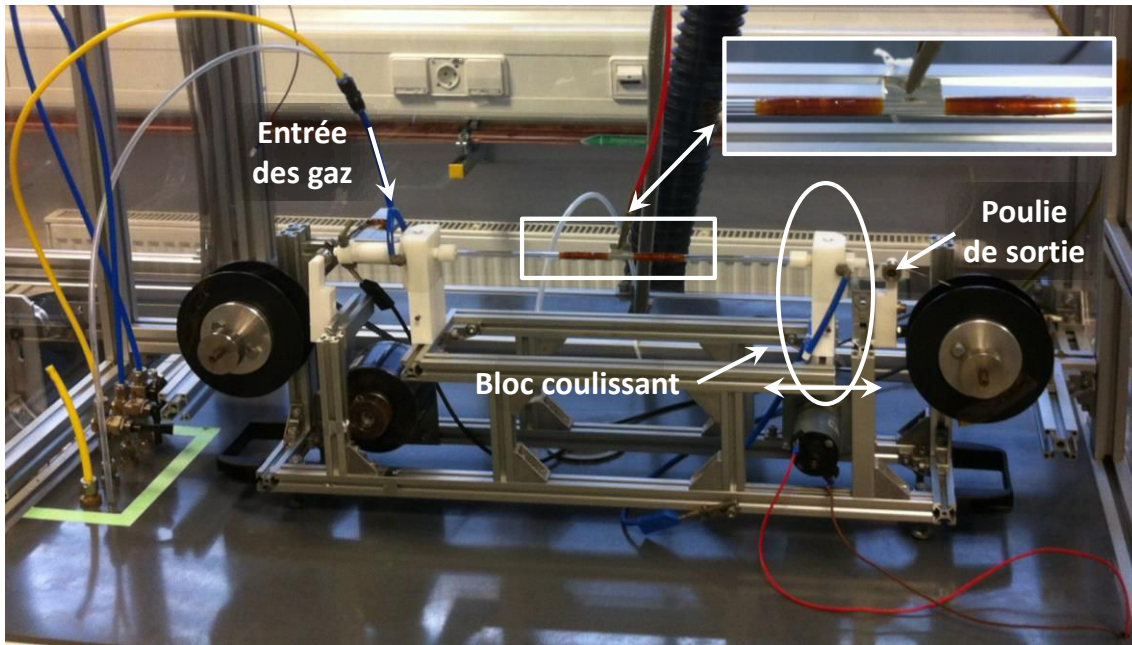


Figure 2-3 : Photographies du réacteur utilisé pour le traitement plasma du fil d'acier zingué. En haut : vue globale ; en bas : zoom sur le système permettant de relier le fil d'acier à la masse.

Ces photographies montrent le réacteur dans une configuration de prétraitement, avec un tube de décharge de 34 cm et une électrode de 10 cm. En zoomant sur l'électrode, on voit que celle-ci est enroulée dans du scotch Kapton® de part et d'autre, pour la maintenir fermement collée au tube en quartz. Lorsqu'un prétraitement est effectué sur une longue durée, l'élévation de température peut en effet amener l'électrode à se détacher, ce qui peut conduire à des décharges parasites et à une perte de puissance dissipée dans la décharge. Dans le cas

d'un dépôt, le traitement est en général bien plus court et le tube de décharge est remplacé entre chaque expérience. Il n'est donc plus nécessaire d'enrouler l'électrode dans du scotch Kapton®. Le remplacement du tube pour passer d'une configuration de prétraitement à une configuration de dépôt (34 cm → 15 cm) s'effectue en faisant coulisser le support du tube en sortie du réacteur. Dans une configuration de dépôt, il devient alors possible de récupérer une longueur de fil traité d'environ 20 cm entre la sortie du réacteur et la poulie de sortie. Cette remarque sera reprise dans la partie 4.1.2.3.

2.2.2 Système d'injection

Le système d'injection du précurseur dans la décharge est un nébuliseur ultrasonique 241 PG conçu par Sonaer®, que l'on peut observer [Figure 2-4](#). Il consiste en une enceinte fermée au fond de laquelle se trouve un piézoélectrique vibrant à une fréquence de 2,4 MHz et dans laquelle le précurseur liquide est introduit. Au contact du piézoélectrique en vibration, le liquide se change peu à peu en un nuage de particules très fines, dont le diamètre dépend de la masse volumique et de la tension de surface du liquide. Pour une fréquence de vibration de 2,4 MHz, on peut estimer le diamètre des particules générées entre 1 et 2 μm , d'après les données fournies par le fabricant.

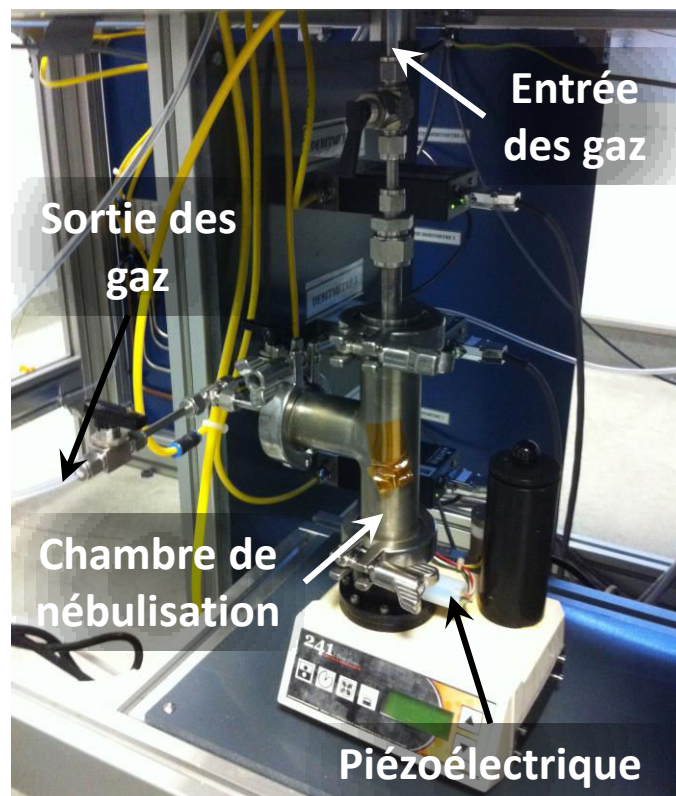


Figure 2-4 : Photographie du système de nébulisation Sonaer® utilisé pour l'injection du dichlorométhane dans le réacteur.

La brume créée est ensuite transportée vers le réacteur par un flux de gaz de dilution qui peut traverser le Sonaer® grâce à un système d'entrée et de sortie de gaz. Ce flux de gaz chargé en précurseur rejoint tout d'abord un second flux de gaz plus important avant d'arriver dans la décharge, que nous appellerons par la suite « flux principal ». Dans notre étude, le gaz de dilution utilisé sera toujours l'argon. Ce système d'injection étant difficile à inerte, des gaz atmosphériques initialement présents dans le Sonaer® sont toujours transportés vers le réacteur en même temps que le précurseur, mais nous verrons qu'ils n'influencent que très peu sur la décharge et la couche mince déposée. La quantité de dichlorométhane sortant de ce système de nébulisation peut être contrôlée de deux manières, soit en modifiant le flux de gaz de dilution, soit en modifiant ce que nous appellerons la puissance du Sonaer®, exprimée en %, qui contrôle l'amplitude des oscillations du piézoélectrique et donc la quantité de liquide nébulisée. Le choix de ce système de nébulisation comme système d'injection, plutôt qu'un système de bullage traditionnel, résulte du choix initial du squalène en tant que précurseur, qui s'est révélé impossible à évaporer par un système de bullage en raison de sa très faible pression de vapeur saturante. De plus, la présence de vannes contrôlant les entrées et sorties de gaz ainsi que la grande robustesse du dispositif, dont les parois sont en acier inoxydable, permettent un confinement sécurisé du dichlorométhane en ébullition, et rendent l'utilisation du Sonaer® particulièrement commode et adaptée à nos expérimentations. Nous avons donc conservé ce système lorsque le squalène a été abandonné et que nous avons poursuivi nos expériences en utilisant uniquement le dichlorométhane comme précurseur.

2.2.3 Générateur haute tension et contrôle des gaz

La haute tension sinusoïdale est fournie par un générateur conçu par AFS, modèle G10 S-V, et connecté à différents transformateurs du même constructeur (modèles GT10/1K, TR12/TU ou GT40/4K) selon la fréquence du signal que l'on souhaite obtenir. Avec un tel équipement, des fréquences comprises entre 1,5 et 66 kHz peuvent être obtenues. Les flux de gaz sont quant à eux contrôlés par le biais de débitmètres massiques conçus par MKS et reliés à un système Multi Gas Controller 647C, du même fabricant.

2.3 Caractérisation

2.3.1 Mesure du débit de précurseur

La mesure du débit de précurseur dans des conditions de flux d'argon de dilution et de puissance du Sonaer® données est déterminée à partir de la perte de masse du système d'injection après un certain temps de fonctionnement. Pour cela, le Sonaer® est rempli de dichlorométhane puis pesé à l'aide d'une balance précise à 0,01 g, en prenant soin de fermer immédiatement toutes les vannes du Sonaer® après remplissage, de manière à éviter d'éventuelles pertes en raison de la volatilité du DCM. Le Sonaer® est ensuite mis en route pendant 5 min, vannes toujours fermées, pour l'amener vers un état stationnaire. Au terme de ces 5 min, les vannes sont ouvertes pour que le système d'injection soit traversé par le flux d'argon prédéterminé, cela pendant une durée de 15 min, à l'issue de laquelle les vannes sont refermées. Après trois minutes de repos, le Sonaer® est de nouveau pesé. La mesure du débit volumique Q_V de DCM est déduite de la formule :

$$Q_V = \frac{V_{DCM}}{t} = \frac{\rho_{DCM}}{t} = \frac{m_{DCM}}{\rho_{DCM} \times t}$$

avec V_{DCM} , m_{DCM} et ρ_{DCM} la perte de volume, la perte de masse et la masse volumique (1,33 g/mL), respectivement, du DCM extrait du Sonaer® à l'issue du temps de fonctionnement t (15 min).

De même, le débit molaire Q_n de DCM s'obtient à partir de la formule :

$$Q_n = \frac{m_{DCM}}{M_{DCM} \times t}$$

avec M_{DCM} la masse molaire du DCM (84,933 g/mol).

La concentration en DCM dans la décharge s'obtient en faisant le rapport du débit molaire de DCM sur le débit molaire d'argon :

$$[DCM] = \frac{Q_n(DCM)}{Q_n(Ar)}$$

où le débit molaire d'argon $Q_n(Ar)$ s'obtient en divisant le débit volumique d'argon (en L/min) par le volume molaire d'un gaz parfait à 20 °C, soit 24 L/mol.

2.3.2 Mesures électriques

Les mesures électriques sont effectuées à l'aide d'un oscilloscope Wave Surfer 42 Xs de marque Lecroy. Pour les mesures de la tension aux bornes du générateur, une sonde haute tension PPE 20 kV du même constructeur est utilisée. Différents montages électriques sont réalisés en fonction des informations recherchées. Ces montages peuvent être observés [Figure 2-5](#). Le diélectrique, correspondant à l'épaisseur de quartz du tube de décharge, est représenté par un condensateur de capacité C_D . La décharge peut quant à elle se représenter par la mise en parallèle d'une composante capacitive (capacité C_p), correspondant aux espèces neutres du plasma ne conduisant pas l'électricité, avec une composante résistive (résistance R_p), correspondant aux particules chargées.

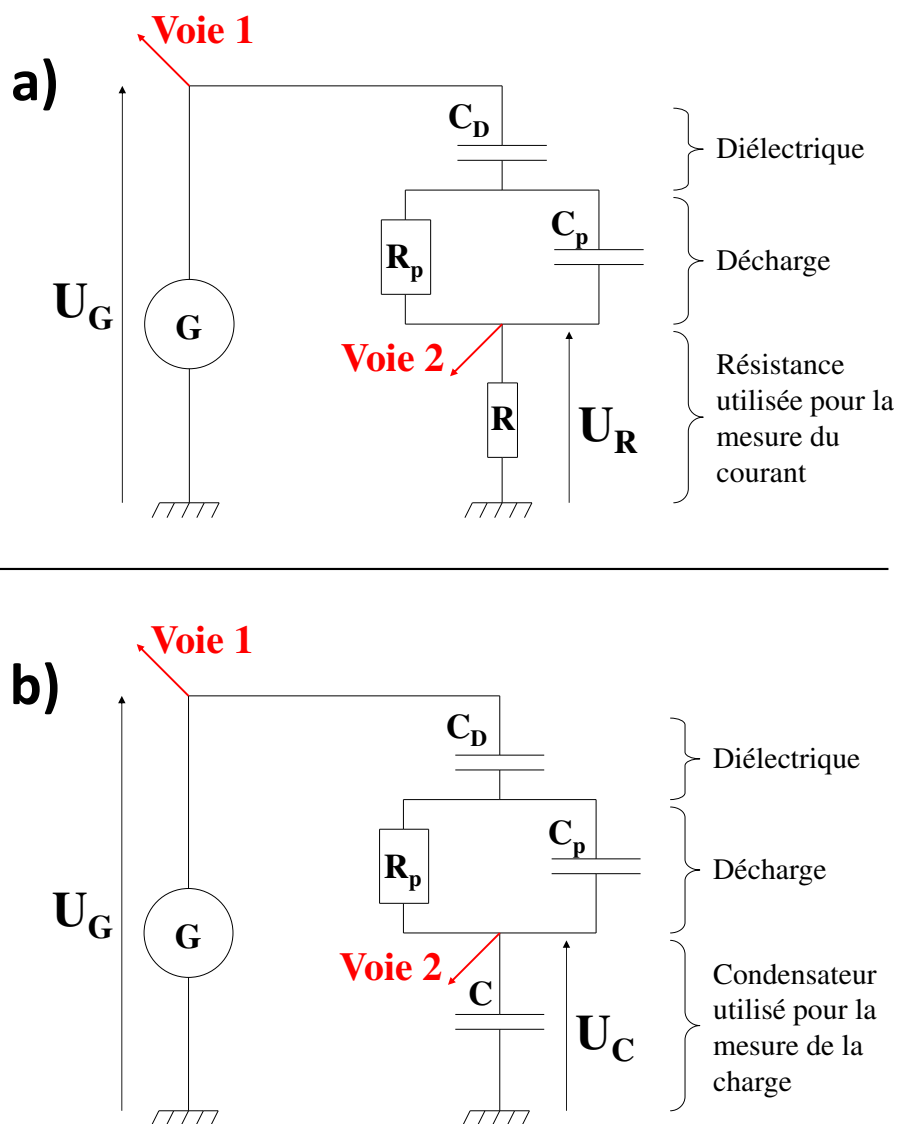


Figure 2-5 : Schémas des montages électriques réalisés pour mesurer le courant (a) et la puissance dissipée dans la décharge (b).

Pour mesurer le courant de décharge $I(t)$, on introduit une résistance $R = 22 \Omega$ entre le fil d'acier et la masse (cf. Figure 2-5 a). L'intensité du courant étant la même en tout point dans un circuit en série, la mesure de la tension $U_R(t)$ aux bornes de R permet de remonter au courant de décharge d'après la loi d'Ohm :

$$U_R(t) = R \times I(t)$$

La puissance dissipée dans la décharge P_{diss} est quant à elle mesurée par la méthode des courbes de Lissajous. Pour cela, on place cette fois-ci un condensateur de capacité $C = 33 \text{ nF}$ entre le fil d'acier et la masse (cf. Figure 2-5 b). Cette capacité doit être grande devant la capacité équivalente du diélectrique et du plasma réunis, de manière à ce que la tension aux bornes du condensateur U_C soit négligeable devant la tension aux bornes du plasma U_p (diélectrique compris) :

$$U_p(t) = U_G(t) - U_C(t) \approx U_G(t)$$

On peut ainsi déterminer la charge $q(t)$ accumulée par le condensateur C en mesurant la tension $U_C(t)$ à ses bornes d'après :

$$q(t) = C \times U_C(t)$$

La puissance dissipée dans la décharge s'obtient à partir de la mesure de l'aire $\int_T U_G(t).dq$ de la courbe obtenue en représentant l'amplitude du signal haute tension U_G , de fréquence f , en fonction de la charge q accumulée par le condensateur C sur une période. En effet, en notant $p(t)$ la puissance dissipée instantanée à l'instant t :

$$P_{diss} = \frac{1}{T} \int_T p(t).dt$$

avec

$$p(t) = U_p(t) \times I(t) \approx U_G(t) \times I(t)$$

et

$$I(t) = \frac{dq}{dt}$$

on a :

$$P_{diss} \approx \frac{1}{T} \int_T U_G(t).dq = f \int_T U_G(t).dq$$

La valeur $\int_T U_G(t).dq$, calculée avec le logiciel OriginLab 9.0, correspond donc à l'énergie E dissipée dans la décharge sur une période. En effet, la puissance dissipée dans la décharge peut également s'exprimer sous la forme :

$$P_{diss} = \frac{E}{T} = E \times f$$

Un exemple de courbe de Lissajous obtenue peut être observé [Figure 2-6](#).

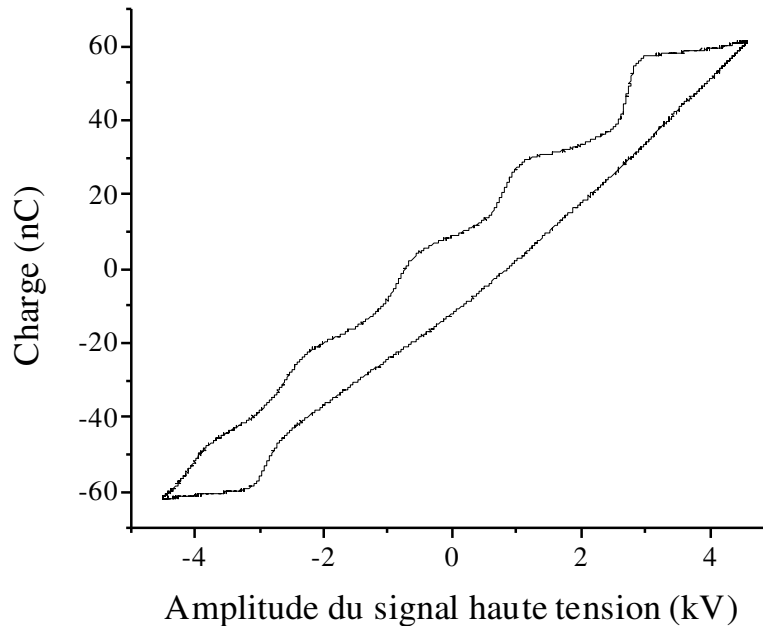


Figure 2-6 : Exemple de courbe de Lissajous obtenue dans le cas d'une décharge d'argon pur, avec une électrode de 2,5 cm, pour une puissance incidente (puissance indiquée par le générateur) de 10 W.

2.3.3 Mesure de la température du substrat

Afin de déterminer une valeur approchée de la température atteinte par la surface du substrat exposée au plasma, nous avons mis au point un dispositif, schématisé [Figure 2-7](#) et photographié [Figure 2-8](#), consistant à placer la jonction d'un thermocouple de type K dans un tube métallique dont la surface extérieure est exposée au plasma. Le tube métallique, de 3 mm de diamètre extérieur, est maintenu au centre du tube de décharge en quartz à l'aide d'un fil d'acier laitonné de diamètre 760 μm qui passe à l'intérieur du tube métallique, et qui constitue la contre-électrode reliée à la masse. La jonction du thermocouple est enroulée dans du scotch Kapton® pour l'isoler électriquement du fil d'acier et du tube métallique. Les températures sont mesurées à l'aide d'un multimètre auquel sont reliées les extrémités du thermocouple.

Ce dispositif ne permet pas de déterminer précisément quelles sont les températures atteintes par notre substrat en situation réelle, mais uniquement de se faire une idée de l'évolution de ces températures. En effet, pour réaliser ces mesures, le tube de décharge normalement utilisé est remplacé par un tube de 10 mm de diamètre extérieur pour une épaisseur de quartz d'1 mm. Les mesures sont ainsi réalisées dans un réacteur dont les dimensions sont totalement différentes de la configuration réelle (fil d'acier de diamètre 300 μm , tube de décharge de

diamètre extérieur 6 mm pour une épaisseur d'1 mm). Les paramètres opérationnels (flux de gaz et puissance incidente) sont conservés. Aussi pour une même puissance incidente et donc une même amplitude du signal haute tension, les distances inter-électrodes sont plus grandes dans le dispositif utilisé pour la mesure. Les champs électriques générés sont par conséquent plus faibles que dans la situation réelle. Donc l'énergie cinétique des espèces du plasma impactant la surface est aussi plus faible, et la température de la surface du substrat est sous-estimée. D'un autre côté, la section intérieure du tube à décharge étant plus grande dans le dispositif de mesure, pour un même flux de gaz qui le traverse, le gaz est moins vite renouvelé que dans la situation réelle, ce qui contribue cette fois-ci à surévaluer les températures mesurées. La sous-estimation des mesures d'un côté et leur surévaluation de l'autre n'ont pas été quantifiées en raison de la complexité des phénomènes impliqués. Nous utiliserons donc ces mesures avec précaution, uniquement pour comparer l'évolution de la température atteinte par la surface du substrat entre différents réglages des paramètres opérationnels, et non pour mettre en corrélation ces températures avec la chimie de la couche mince déposée.

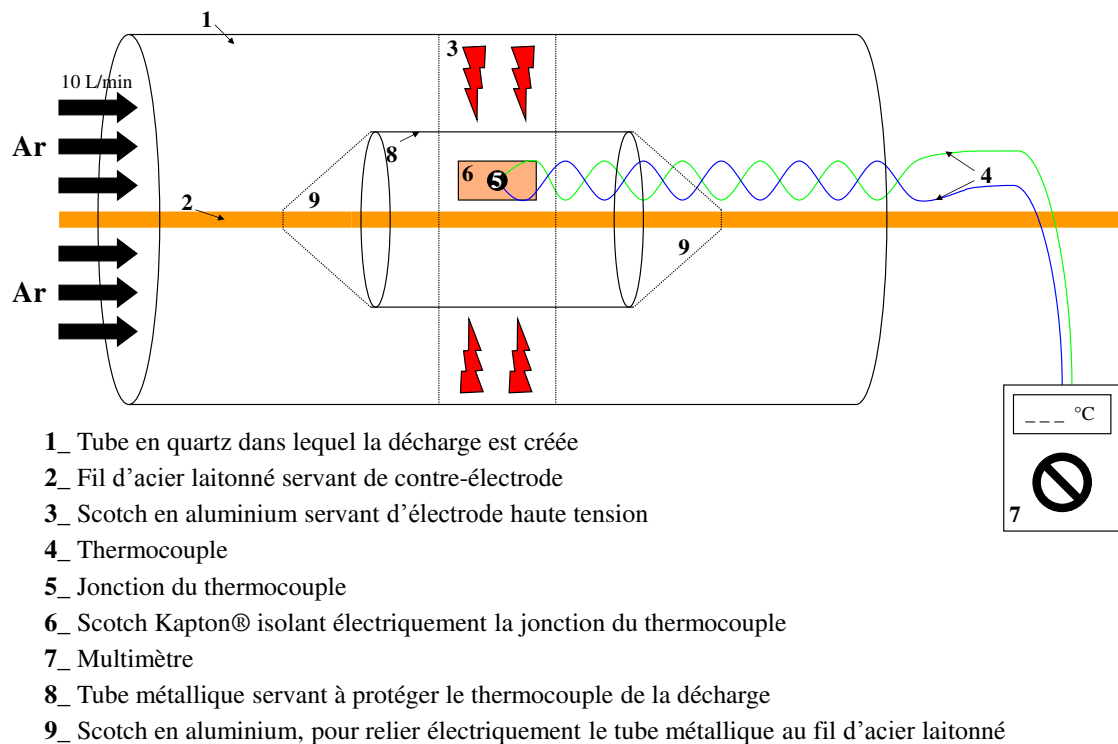


Figure 2-7 : Schéma du dispositif mis au point pour mesurer une valeur approchée de la température atteinte par la surface du substrat exposée au plasma.

Un exemple de l'évolution des températures mesurées avec notre dispositif en fonction du temps d'exposition à un plasma d'argon pur, et pour différentes puissances incidentes injectées dans la décharge, est présenté [Figure 2-9](#). Une autre différence à laquelle on peut s'attendre dans la configuration réelle, par rapport aux résultats présentés, est une pente plus raide dans les premiers instants de la mesure, correspondant à une élévation plus rapide de la

température de surface du substrat. En effet, avec notre dispositif, nous mesurons les températures avec un certain retard, qui correspond au temps nécessaire à la conduction de la chaleur de la surface du tube métallique jusqu'au thermocouple.

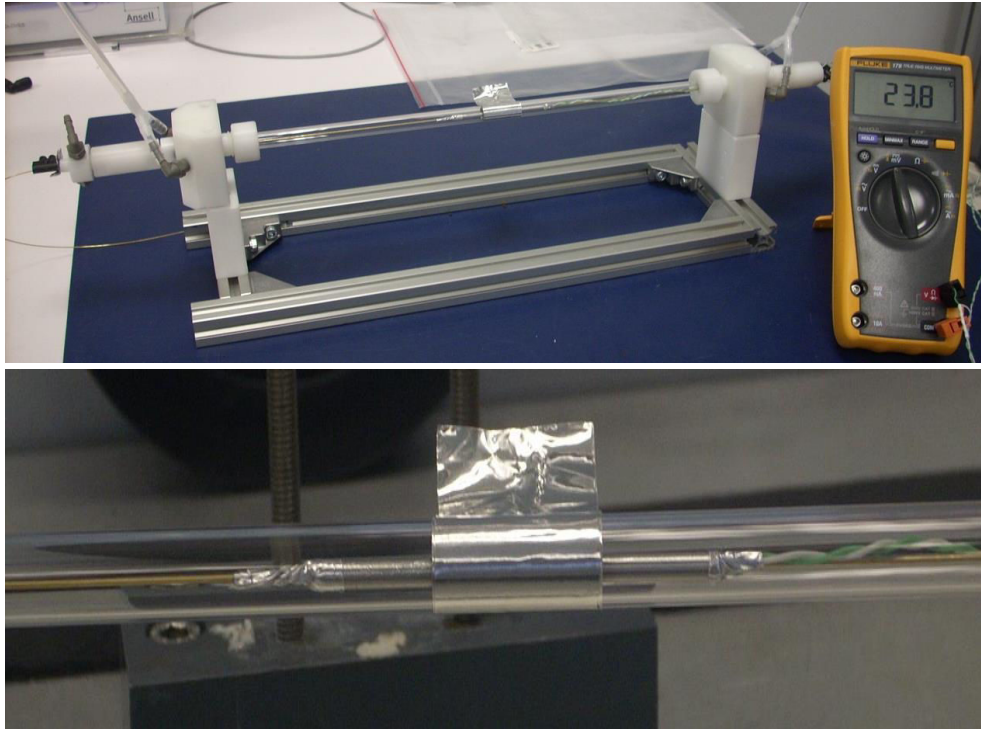


Figure 2-8 : Photographies du dispositif mis au point pour mesurer une valeur approchée de la température atteinte par la surface du substrat exposée au plasma.

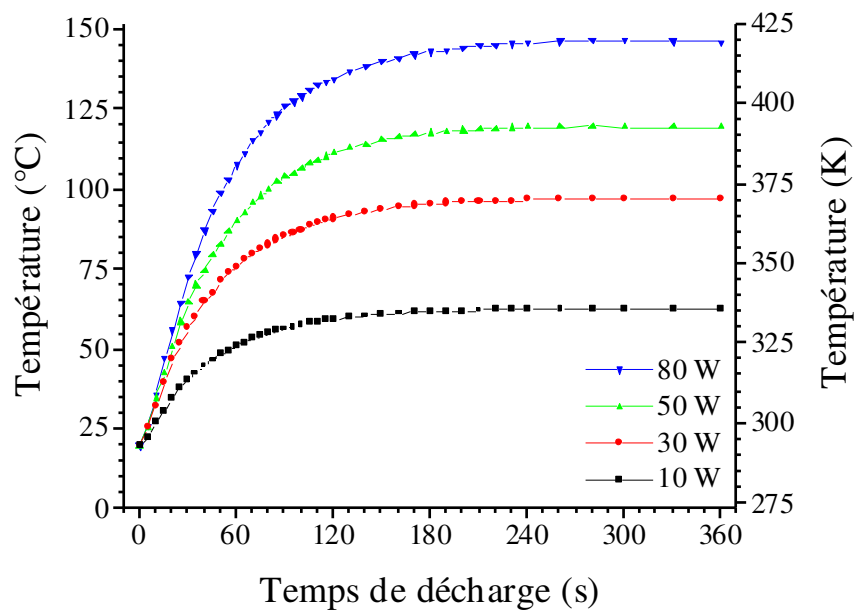


Figure 2-9 : Exemple de mesures de la température approchée atteinte par la surface du substrat exposée à un plasma d'argon pur en fonction du temps d'exposition et pour différentes puissances incidentes injectées dans la décharge, déterminées avec le dispositif mis au point.

2.3.4 Mesure de l'épaisseur des couches

L'épaisseur des couches minces déposées est mesurée par microscopie à balayage électronique (MEB), sur un instrument Leica Stereoscan 440 de marque Leo, ou SU70 HRSEM de marque Hitachi, en visualisant les fils d'acier revêtus selon une coupe transverse. Pour cela, les fils d'acier sont sectionnés à l'aide d'une pince coupante à l'endroit d'intérêt, puis disposés sur un porte-échantillon permettant de les fixer verticalement (Figure 2-10 a). Des exemples de clichés MEB obtenus peuvent être visualisés Figure 2-10 b, c et d.

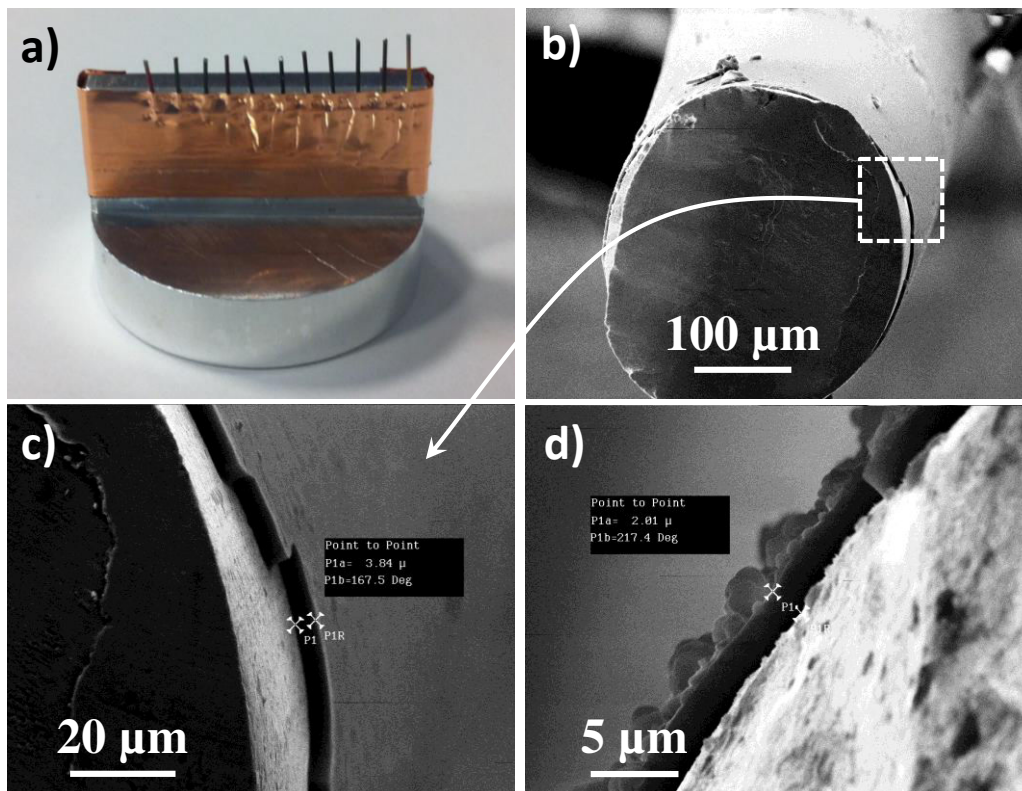


Figure 2-10 : Photographies illustrant la méthode employée pour mesurer l'épaisseur des couches minces déposées. a) fixation des fils revêtus sur le porte échantillon ; b) c) et d) clichés MEB obtenus à partir de l'observation des fils d'acier selon une coupe transverse.

Pour chaque condition, trois échantillons sont réalisés. Sur chacun de ces échantillons, l'épaisseur du dépôt plasma est mesurée à différents endroits sur une même coupe, pour évaluer l'homogénéité de l'épaisseur de la couche tout autour du fil d'acier. Une épaisseur moyenne est ensuite calculée par échantillon, puis par condition (moyenne sur les trois échantillons). L'homogénéité de la couche autour du fil dépend du centrage de ce dernier dans le tube de décharge pendant la phase de dépôt. Aussi faut-il toujours veiller à assurer un parfait alignement du substrat dans l'axe du réacteur.

L'épaisseur des couches de faible épaisseur (< 150 – 200 nm) étant particulièrement difficile à mesurer par cette technique en raison des limitations du MEB, celle-ci est déterminée par ex-

trapolation à partir des mesures réalisées sur des couches de plus grande épaisseur, à savoir à partir de couches réalisées sur des temps de dépôts plus longs. Nous verrons en effet dans le chapitre suivant que l'épaisseur des couches croît de façon constante dans les gammes de temps étudiées. Néanmoins, nous verrons également que, dans certaines situations, la morphologie des films minces peut évoluer au cours du temps, ces derniers pouvant parfois afficher un changement de structure au-delà d'une certaine épaisseur. Dans ce cas, uniquement l'épaisseur de la partie dense de la couche, située la plus proche du substrat, sera mesurée (cf. [Figure 2-10 d](#)).

2.3.5 Mesure des forces d'adhésion

L'adhésion entre les fils d'acier et le caoutchouc est mesurée selon une procédure ASTM (American Society for Testing and Materials) par test SBAT (Standard Bead wire Adhesion Test), qui consiste à mesurer la force nécessaire pour arracher le fil d'acier du bloc de caoutchouc dans lequel il est enrobé sur une certaine longueur, que l'on appelle longueur d'enrobage (embedment length). Les valeurs d'adhésion qui seront indiquées par la suite seront une moyenne sur plusieurs échantillons enrobés dans un même bloc de caoutchouc. L'enrobage étant techniquement délicat à réaliser en raison de la courbure du fil d'acier ([Figure 2-11 a](#)), causée par son passage à travers le système de déroulement au cours du traitement plasma, nous avons construit un cadre métallique qui permet de fixer parallèlement plusieurs échantillons pour faciliter la manipulation ([Figure 2-11 b](#)).

L'enrobage est réalisé dans un moule en acier galvanisé conçu à cet effet, préchauffé à 155 °C (428 K), qui permet d'enrober jusqu'à sept fils simultanément ([Figure 2-12 a](#)). La gomme que nous utilisons est déjà prédécoupée en pavés de 101,6 mm (4 pouces) de longueur, 12,7 mm (0,5 pouces) de largeur (= longueur d'enrobage), et 7,2 mm d'épaisseur ([Figure 2-12 b](#)), de manière à être parfaitement adaptée au moule. Il s'agit d'un caoutchouc brut qui contient déjà tous les ingrédients nécessaires à la vulcanisation. Un premier morceau de gomme est d'abord placé au fond du moule ([Figure 2-12 c](#)), avant de disposer les fils d'acier, maintenus sur leur cadre métallique, de manière à ce qu'ils s'insèrent dans les tranchées présentes sur le moule ([Figure 2-12 d](#)). Un second morceau de caoutchouc est ensuite placé sur les fils ([Figure 2-12 e](#)), avant de déposer sur le tout, le couvercle du moule ([Figure 2-12 f](#)).

L'ensemble est ensuite placé dans une presse chauffante JBT Engineering, qui applique une pression de 200 bars ($2 \cdot 10^7$ Pa) pendant 15 min en chauffant le tout à 155 °C, de manière à initier la vulcanisation du caoutchouc ([Figure 2-13](#)). À l'issue des 15 min, le caoutchouc vulcanisé est extrait du moule. Il en ressort un bloc de gomme, qui présente de chaque côté des coulures ayant débordé dans les tranchées du moule ([Figure 2-14 a](#)). Ces coulures sont enlevées à l'aide d'un scalpel et les fils sont sectionnés d'un côté du bloc au plus près de celui-ci, de manière à ce que les fils d'acier ne ressortent plus que d'un côté du bloc de gomme vulcanisée et ne soient plus reliés à lui que sur leur longueur d'enrobage, afin que les forces d'adhésion mesurées ne tirent leur contribution que de cette longueur ([Figure 2-14 b](#)).

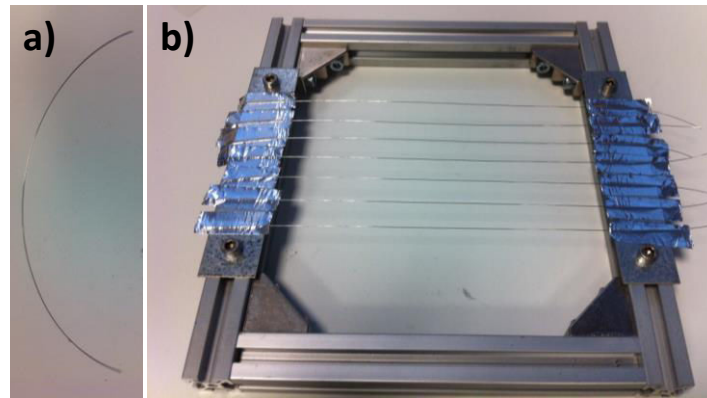


Figure 2-11 : Photographies : a) de la courbure du fil d'acier après passage dans le système de déroulement ; b) du cadre métallique construit pour faciliter l'enrobage.

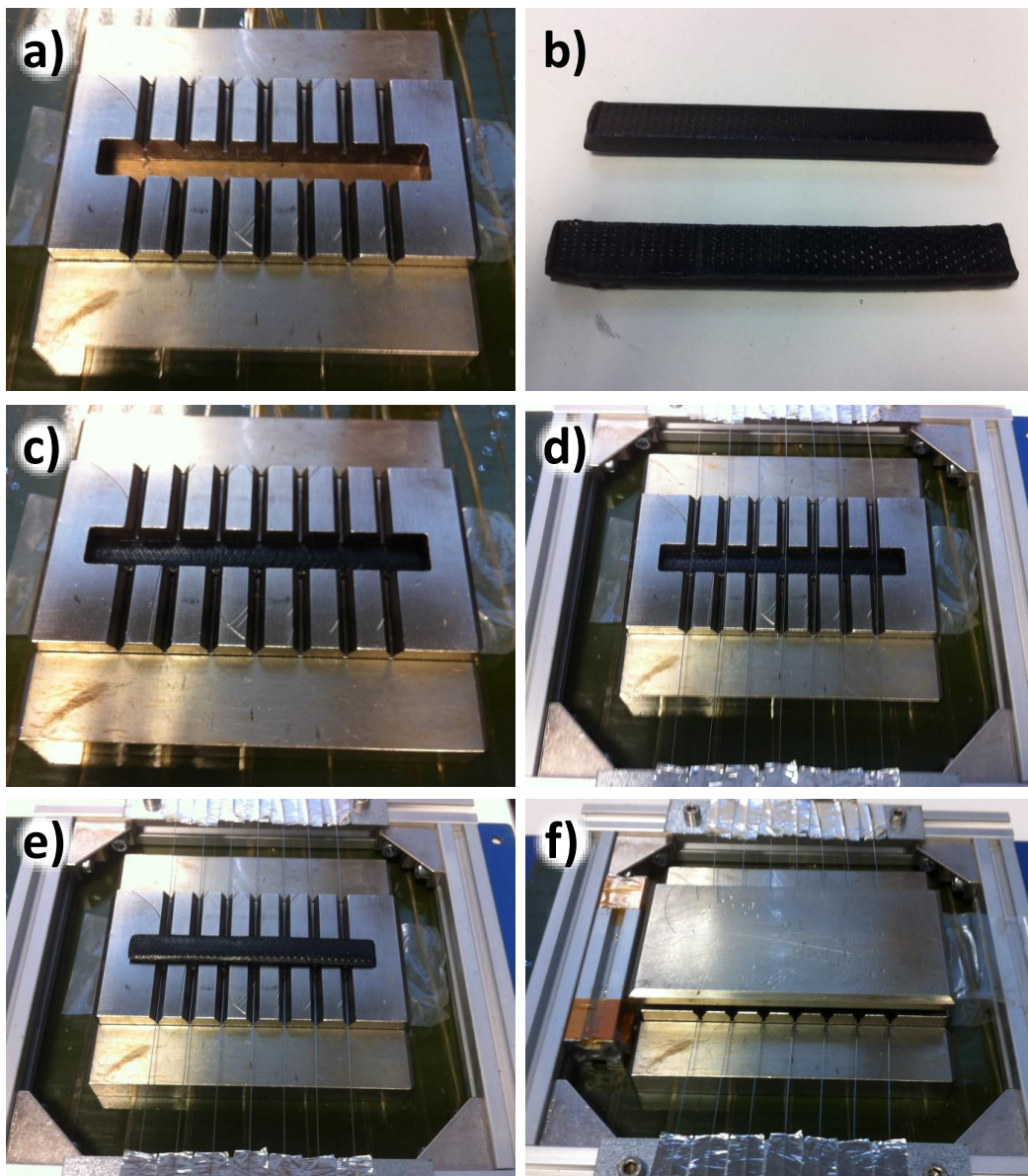


Figure 2-12 : Photographies des différentes étapes de l'enrobage du fil d'acier dans le caoutchouc, à l'aide du moule conçu à cet effet.



Figure 2-13 : Photographies de la presse chauffante utilisée pour la vulcanisation du caoutchouc.

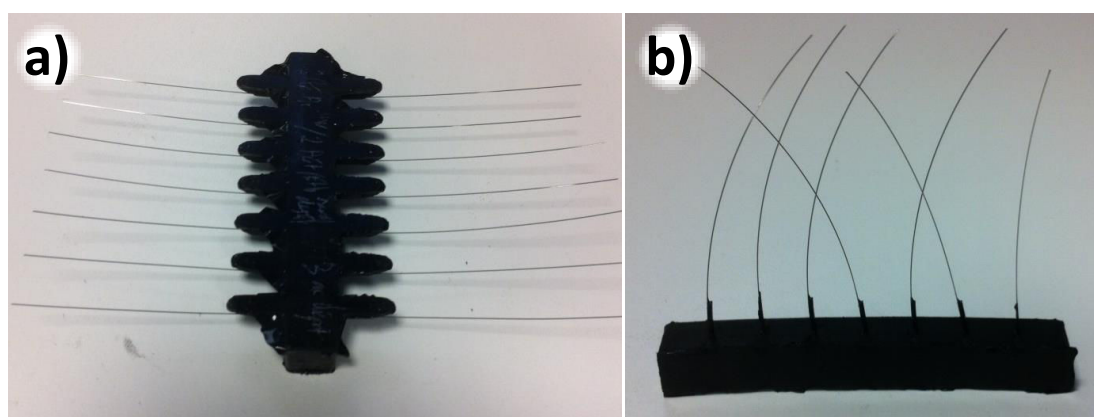


Figure 2-14 : Photographies des fils enrobés dans le caoutchouc : a) juste après la vulcanisation ; b) après préparation pour le test d'adhésion.

Les tests d'adhésion sont effectués après avoir laissé reposer la gomme fraîchement vulcanisée pendant au minimum huit heures, de manière à ce que le caoutchouc soit pleinement réticulé. L'appareil utilisé pour réaliser ces tests est un Tinius Olsen H1KT, photographié [Figure 2-15 a](#), qui consiste en un support métallique, permettant de maintenir en place le caoutchouc, et en un système de serrage pneumatique, coulissant de haut en bas, dont le rôle est d'agripper et de tirer sur les fils enrobés jusqu'à leur extraction ([Figure 2-15 b](#)). La vitesse de traction est de 50 mm/min. Les forces d'adhésion sont mesurées à l'aide d'une cellule de mesure également fabriquée par Tinius Olsen, reliée à un ordinateur, et les données sont traitées à l'aide du logiciel QMat 1.0.20. Un exemple typique des courbes obtenues est illustré [Figure 2-16](#).

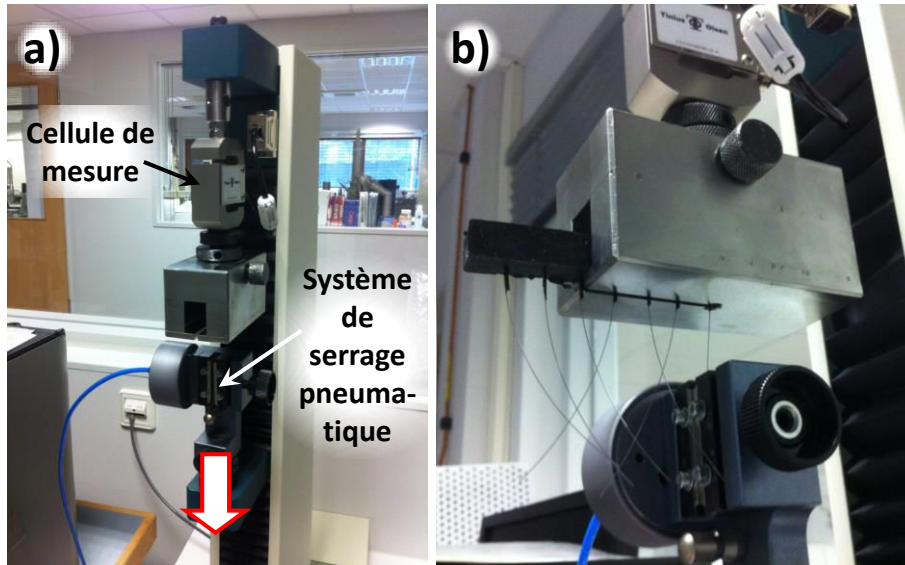


Figure 2-15 : Dispositif utilisé pour la mesure des forces d'adhésion.

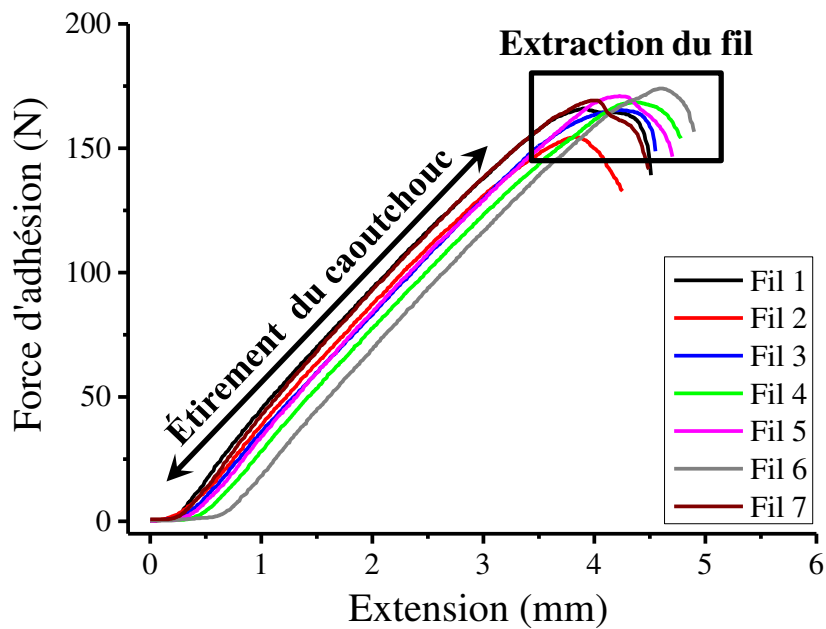


Figure 2-16 : Exemple typique des courbes obtenues lors des tests d'adhésion.

Sur la [Figure 2-16](#), on peut voir que les courbes obtenues lors des tests d'adhésion se composent de deux parties. La première partie correspond à l'étirement du caoutchouc et est liée au fait que le caoutchouc possède une certaine élasticité et se déforme tout d'abord lorsque l'on tire sur les fils d'acier. Une fois le fil extrait, la force nécessaire pour tirer sur le fil chute brutalement. La force d'adhésion correspond donc à la valeur maximale de ces courbes.

Les analyses de surface à l'interface caoutchouc / fil d'acier sont faites sur des fils ayant été enrobés dans la gomme en plaçant un morceau de papier filtre entre le fil d'acier et le caoutchouc, de manière à ce que le caoutchouc ne puisse pas adhérer au substrat et que l'on puisse

recupérer les fils après l'enrobage (cf. [Figure 2-17](#)). Le papier utilisé est un filtre en cellulose « Hardened Ashless » de type 540, acheté chez Whatman. La nécessité de recourir à cette technique sera expliquée au chapitre 4.

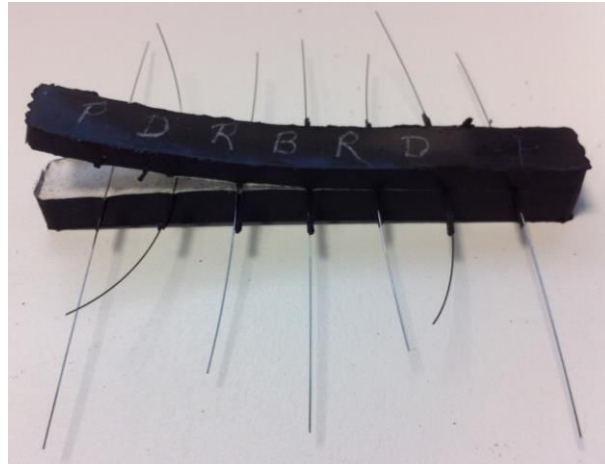


Figure 2-17 : Photographie de fils enrobés dans la gomme avec du papier filtre.

2.3.6 Mesure des forces de rupture

Les forces de rupture des fils d'acier sont mesurées avec le même dispositif que sur la [Figure 2-15](#), en remplaçant le support métallique servant à maintenir le bloc de caoutchouc vulcanisé par un second système de serrage pneumatique. On obtient ainsi le même type de courbe, mais dont l'extension est plus faible avant la rupture, en raison du fait que les fils d'acier sont beaucoup moins élastiques que la gomme.

2.3.7 Analyses morphologiques

Les analyses de la morphologie de la couche et du substrat sont réalisées par microscopie à balayage électronique (MEB décrit au paragraphe 2.3.4) et par microscopie à force atomique (AFM). Les analyses AFM sont réalisées à l'aide d'un instrument PICO SPM LE, mis au point par Molecular Imaging, et muni d'une pointe de silicium fabriquée par App NANO, positionnée à l'extrémité libre d'un micro-levier flexible. Le rayon de courbure de l'apex est inférieur à 10 nm. Les analyses sont réalisées en mode contact intermittent (mode tapping), la fréquence de résonance du levier étant comprise entre 200 et 400 kHz. Dans ces conditions, la résolution verticale est de l'ordre de 5 à 6 Å. Les données sont ensuite traitées via le logiciel PicoView.

2.3.8 Analyses chimiques

2.3.8.1 Analyses EDX

Les analyses EDX (analyse dispersive en énergie) sont réalisées sur un instrument Xmax 20 mm² conçu par Oxford Instrument et connecté au MEB Hitachi décrit plus tôt. Les données sont traitées avec le logiciel INCA Energy.

2.3.8.2 Analyses XPS

Les analyses XPS (spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X) sont réalisées sur un instrument Axis-Ultra DLD, conçu par Kratos, en utilisant une source de rayons X monochromatique Al K α d'énergie 1486,6 eV, qui irradie une zone de 2 mm \times 2 mm. La zone analysée est une région de 110 μ m \times 110 μ m au centre de la zone irradiée. L'acquisition des spectres haute résolution est réalisée avec une énergie de passage (pass energy) de 40 eV, et de 160 eV pour les spectres enregistrés lors des profils de concentration en profondeur. Dans ce dernier cas, la pulvérisation est assurée par un faisceau d'ions Ar⁺ de 100 μ A, accélérés par une tension de 2 kV, qui bombarde également une zone de 2 mm \times 2 mm. Pour l'ensemble des spectres, le pas en énergie est de 0,1 eV. Le calcul des concentrations atomiques relatives, la désomation des spectres, et le tracé des profils en profondeur, sont réalisés avec le logiciel CasaXPS. Pour la désomation des spectres présentés, des contributions de forme GL(30) (70 % gaussien, 30 % lorentzien) ont été choisies.

2.3.8.3 Analyses FTIR

Les analyses FTIR (spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier) des couches minces sont effectuées à l'aide d'un instrument Vertex 70 conçu par Bruker. Nous avons tout d'abord tenté d'analyser directement les couches sur les fils d'acier en mode ATR (réflexion totale atténuée) en se servant d'un cristal de germanium. Néanmoins, le cristal étant particulièrement difficile à positionner sur le fil en raison du faible diamètre de ce dernier (300 μ m), nous avons dû avoir recours à une autre méthode pour analyser les dépôts plasma, consistant à analyser des extraits de ces dépôts après les avoir dissous dans une solution de tétrahydrofurane THF (pureté > 99,9 %, Sigma Aldrich).

Pour mener à bien ces analyses, une longueur d'environ 3 mètres de fil revêtu du dépôt à analyser a été découpée en morceaux de quelques centimètres, qui ont ensuite été immergés dans un flacon fermé contenant une solution de THF pendant 24 heures. À l'issue des 24 h, les extraits des couches tombés au fond des flacons ont été récupérés à l'aide d'une pipette et déposés sur un substrat de silicium (Wafer Si intrinsèque d'orientation (100) poli 2 faces, d'épaisseur comprise entre 330 et 370 μ m, acheté chez Siltronix) transparent aux infrarouges (cf. [Figure 3-33](#)). Ces extraits ont ainsi pu être analysés en mode transmission, une fois le THF évaporé. Les spectres FTIR ont été enregistrés via le logiciel OPUS et correspondent à une moyenne de 100 scans, avec une résolution en nombre d'onde de 4 cm⁻¹.

2.3.8.4 Analyses GC-MS

Pour identifier les molécules les plus volatiles présentes dans nos couches minces, des analyses de chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS) ont été réalisées sur un instrument GC6890 / 5973 MSD conçu par HP / Agilent. Pour cela, quelques morceaux de fils d'acier revêtus ont été placés dans un flacon fermé par un bouchon à septum au travers duquel une fibre SPME (micro-extraction sur phase solide) de type divinylbenzène / carboxène / polydiméthylsiloxane a été introduite. Le flacon a ensuite été chauffé à 80 °C pendant 20 min de manière à évaporer les éléments les plus volatils de la couche mince et à les piéger sur la fibre SPME. La fibre a ensuite été désorbée thermiquement dans l'injecteur du chromatographe chauffé à 280 °C. Les molécules volatiles désorbées sont alors transportées dans la colonne du chromatographe où est appliquée une rampe de température de 30 à 300 °C. Le spectromètre de masse est utilisé en mode full scan (50 – 600 uma).

2.3.8.5 Analyses SIMS

Les profils en profondeur SIMS (spectrométrie de masse d'ions secondaires) sont réalisés sur un instrument de type CAMECA SC-Ultra, en utilisant un faisceau primaire d'ions Cs⁺, d'énergie 1 keV et d'intensité 2 nA, pour balayer l'échantillon sur une zone de 200 µm × 200 µm. Les ions secondaires détectés, de la forme MCs⁺ (où M représente les éléments d'intérêt : O, Fe et Zn) proviennent d'une zone circulaire de 60 µm de diamètre, située au centre de la zone irradiée par le faisceau Cs⁺.

2.3.8.6 Analyses TOF-SIMS

Les analyses TOF-SIMS (spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol) sont réalisées à la fois en statique (analyse de l'extrême surface, environ 1 nm) et en dynamique (profils en profondeur) sur un appareil TOF.SIMS⁵ conçu par ION-TOF. Les analyses statiques sont effectuées sous bombardement pulsé d'ions primaires Bi₃⁺ (25 kV, 0,4 pA), qui irradient une zone de 150 µm × 150 µm (32 pixels × 32 pixels), ce qui correspond à un PIDD (Primary Ion Density Dose) de $5,12 \cdot 10^{11}$ ions/cm². Les cartographies sont obtenues en mode « Burst », qui permet d'obtenir à la fois une bonne résolution latérale (300 – 400 nm) et une bonne résolution en masse (pulses de 20 – 25 ns découpés en 4 pulses courts de 1,5 ns environ). La calibration en masse est faite en mode d'ionisation positif sur les ions C⁺, CH⁺, CH₂⁺, CH₃⁺, C₂H₃⁺ et C₂H₅⁺, et en mode d'ionisation négatif sur les ions C⁻, CH⁻, CH₂⁻, C₂H⁻ et C₄H⁻. Les profils sont obtenus en mode entrelacé. Le cratère est réalisé sous un bombardement d'ions Cs⁺ (10 kV, 16,5 nA), qui creusent une zone de 100 µm × 100 µm. Une région de 20 µm × 20 µm est analysée sous bombardement pulsé Bi₃⁺ (25 kV, 0,4 pA).

2.3.9 Analyses TEM de l'interphase

Les analyses TEM (microscopie électronique à transmission) ont été réalisées à l'Université Case Western Reserve à Cleveland (États-Unis) à la demande de Goodyear, sur un instrument Libra 200EF, fabriqué par Zeiss, et opérant avec une tension d'accélération de 200 kV. La coupe FIB (faisceau d'ions focalisés) observée a été réalisée au même endroit sur un instrument Helios Nanolab 650 conçu par FEI. Des photographies des différentes étapes de la préparation FIB peuvent être observées [Figure 2-18](#) (les clichés observés sur cette figure ne correspondent pas à l'échantillon analysé dans le paragraphe 4.2.1.2).

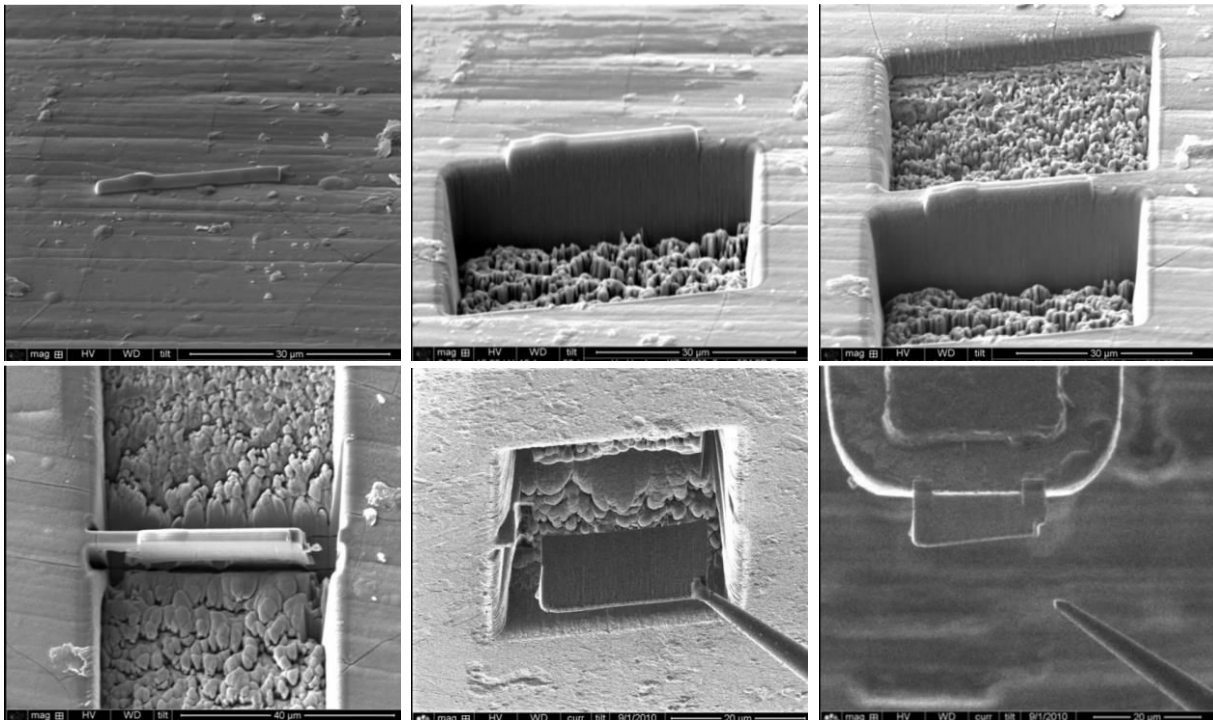


Figure 2-18 : Clichés MEB des différentes étapes d'une préparation FIB.

3 Étude de la couche mince

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés physiques et chimiques d'une couche mince, réalisée dans notre réacteur à partir de dichlorométhane (DCM), que nous déposerons sur les fils d'acier zingués pour les faire adhérer au caoutchouc. Plus précisément, nous tâcherons de déterminer comment les caractéristiques de notre réacteur ainsi que les différents paramètres opérationnels influent sur les propriétés du dépôt. De cette manière, nous pourrions définir le plus pertinemment possible dans quelles conditions travailler pour parvenir à la couche mince possédant les caractéristiques désirées.

Ce chapitre sera divisé en trois parties. Dans la première partie, nous nous concentrerons sur l'étude de la décharge. Nous réaliserons des mesures électriques pour déterminer, en fonction des conditions de travail, l'amplitude de la tension inter-électrodes ainsi que la puissance réellement dissipée dans la décharge. Nous étudierons ensuite l'évolution de la taille de la décharge lorsque la puissance augmente. Nous terminerons enfin cette première partie par une description des différents régimes de décharge rencontrés en fonction du réglage des paramètres opérationnels.

Dans la seconde partie, nous étudierons la couche mince lorsque celle-ci est réalisée en mode statique, c'est-à-dire lorsque le substrat reste immobile dans le réacteur pendant la phase de dépôt. Nous réaliserons une étude morphologique et cinétique de la couche en fonction de la position dans la décharge pour avoir un aperçu des modifications des conditions de dépôt le long de l'électrode et pour évaluer le taux de consommation des précurseurs.

Enfin, dans la dernière partie, nous nous intéresserons au cas du dépôt réalisé en mode dynamique, à savoir lorsque le substrat défile à travers le réacteur. Nous effectuerons alors une étude cinétique, morphologique et chimique de la couche obtenue en fonction de la puissance, du flux de précurseur et de la fréquence du signal haute tension.

3.1 Étude de la décharge

Dans cette partie, sauf indication contraire, le flux d'argon principal sera fixé à 10 slm (standard liter per minute ou L/min) et la fréquence du signal haute tension à 20 kHz. Lorsque du dichlorométhane sera ajouté, la puissance du Sonaer® sera réglée à 40 % et le flux d'argon de dilution à 0,8 slm, ce qui correspondra à un débit de dichlorométhane de 0,16 mL/min (2,5 mmol/min), une concentration en dichlorométhane dans la décharge de 5,4 ‰, et une vitesse de gaz de 14,4 m/s.

3.1.1 Mesures électriques

Le principal paramètre opérationnel de notre dispositif que nous étudierons dans ce chapitre est la puissance injectée dans la décharge, qui va directement contrôler l'énergie transférée aux particules du plasma, et donc la croissance de la couche mince. Néanmoins, la puissance incidente que nous réglons sur le générateur peut différer de la puissance réellement dissipée dans la décharge si des pertes énergétiques surviennent dans le circuit électrique d'alimentation (dissipation dans les câbles, les contacts, résistances et capacités parasites, etc...). Pour estimer ces éventuelles pertes, nous avons mesuré, en fonction de la puissance incidente, la puissance réellement dissipée dans la décharge par la méthode des courbes de Lissajous (cf. 2.3.2). L'amplitude du signal haute tension a également été mesurée en fonction de la puissance incidente. Ces valeurs sont représentées [Figure 3-1](#) pour des tailles d'électrodes de 2,5 et 5 cm dans le cas d'une décharge d'argon pur.

On peut en effet constater que la puissance réellement dissipée dans la décharge est de l'ordre de un quart à un tiers de la valeur de la puissance incidente, ce qui confirme que des pertes importantes surviennent. Augmenter la taille de l'électrode permet de réduire légèrement ces pertes. L'évolution de la puissance dissipée en fonction de la puissance incidente est quasiment parabolique. En outre, on constate également que l'amplitude de la tension inter-électrodes est une fonction croissante de la puissance incidente, et que cette croissance est plus marquée pour les faibles puissances et s'atténue lorsque la puissance augmente.

Ces mêmes mesures ont à nouveau été réalisées en introduisant différents flux de DCM dans la décharge, en fixant la puissance incidente à 10 W et la longueur de l'électrode à 2,5 cm. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.2.2, il y a deux paramètres différents sur lesquels on peut jouer pour faire varier le débit de précurseur, à savoir le flux d'argon de dilution et la puissance du Sonaer®. Les valeurs de puissance dissipée mesurées pour différentes valeurs de ces deux paramètres sont représentées [Tableau 3-1](#). Pour faciliter les interprétations,

les valeurs de débit volumique et molaire de DCM pour les différentes conditions de flux de précurseur, ainsi que la concentration en DCM du mélange gazeux correspondante, sont également indiquées.

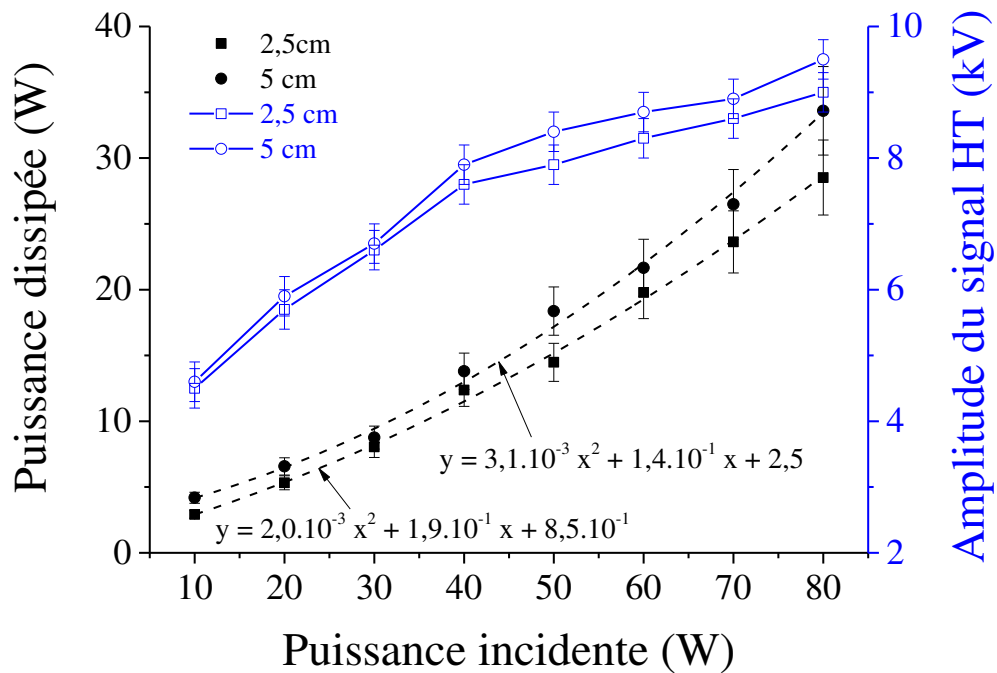


Figure 3-1 : Mesures de la puissance dissipée dans une décharge d'argon et de l'amplitude du signal haute tension pour des électrodes de 2,5 et 5 cm en fonction de la puissance incidente.

Flux Ar de dilution (slm)	Puissance du Sonaer® (%)	Débit volumique de DCM (mL/min)	Débit molaire de DCM (mmol/min)	Concentration en DCM (‰)	Puissance dissipée (W)
Pas de DCM		0	0	0	2,9
0,4	40	0,07	1,1	2,6	3,3
0,8	40	0,16	2,5	5,4	3,3
1,5	40	0,14	2,1	4,4	3,3
3	40	0,20	3,1	5,7	3,3
0,8	100	0,61	9,6	20,8	4,4

Tableau 3-1 : Valeurs de débit volumique, de débit molaire, de concentration en DCM et de puissance dissipée mesurées pour différentes valeurs de flux d'argon de dilution et de puissance du Sonaer®, pour une puissance incidente de 10 W et une longueur d'électrode de 2,5 cm.

On observe que l'introduction de DCM dans le réacteur augmente la valeur de la puissance dissipée dans la décharge pour une même puissance incidente et permet donc en quelque sorte d'accroître le rendement énergétique. Ce phénomène peut provenir du fait que lorsqu'on ajoute des espèces moléculaires, on introduit de nouveaux modes de dissipation de l'énergie, comme des modes de vibration ou de rotation, qui tendent à améliorer la dissipation de l'énergie dans la décharge. Cette amélioration est directement liée à la concentration en DCM du gaz. En effet, on constate que l'augmentation du flux d'argon de dilution dans la gamme étudiée, qui ne modifie que légèrement le débit de précurseur et sa concentration, conduit à des valeurs identiques de puissance dissipée. En revanche, accroître la puissance du Sonaer® de 40 à 100 % augmente significativement les débits et la concentration en DCM et mène à une augmentation de la puissance dissipée, ce qui montre clairement que l'on améliore le couplage de la puissance lorsque la quantité de dichlorométhane présente dans la décharge augmente. Ce même comportement est observé quelle que soit la puissance incidente dans la gamme 10 – 80 W à 20 kHz pour les deux longueurs d'électrode étudiées : 2,5 et 5 cm.

Les mêmes mesures ont également été effectuées en variant la fréquence du signal haute tension de 4 à 50 kHz, en fixant toujours la puissance incidente à 10 W et la longueur de l'électrode à 2,5 cm, à la fois pour une décharge d'argon pur et pour une décharge d'argon avec DCM. Ces mesures peuvent être visualisées [Figure 3-2](#).

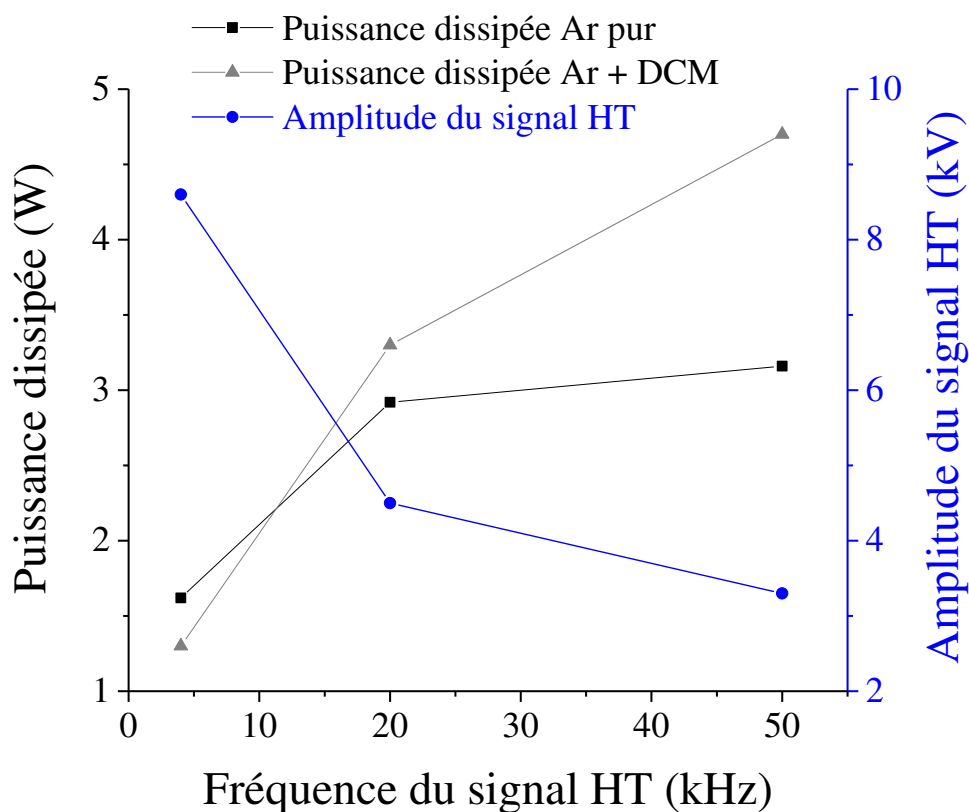


Figure 3-2 : Mesures de la puissance dissipée et de l'amplitude du signal haute tension dans une décharge d'argon avec et sans DCM pour une puissance incidente de 10 W et une longueur d'électrode de 2,5 cm. L'amplitude du signal est identique avec ou sans DCM.

On observe que l'augmentation de la puissance dissipée dans la décharge lors de l'introduction de dichlorométhane ne se produit pas à toutes les fréquences. En effet, à 4 kHz, la puissance dissipée dans une décharge d'argon avec DCM est légèrement inférieure à la puissance dissipée dans une décharge d'argon pur. En revanche, l'écart de puissance dissipée entre décharge d'argon avec et sans DCM s'inverse et se creuse lorsque la fréquence du signal augmente, avec des valeurs de plus en plus élevées par rapport à celles mesurées dans l'argon pur. Par ailleurs, l'amplitude du signal haute tension suit une évolution à l'opposé de celle de la puissance dissipée : elle décroît lorsque la fréquence du signal haute tension augmente. De plus, l'amplitude du signal n'est pas perturbée par l'introduction de DCM dans la décharge.

3.1.2 Longueur de la décharge

L'une des premières observations qui ait été faite est l'extension croissante de la décharge de part et d'autre de l'électrode au fur et à mesure que la puissance incidente augmente, comme on peut le visualiser [Figure 3-3](#) et [Figure 3-4](#), pour des électrodes de 2,5 et 5 cm respectivement. Cette extension a été évaluée à partir des photographies en mesurant la région lumineuse d'un bout à l'autre. La longueur de la décharge correspond donc à la longueur de l'électrode additionnée des longueurs des deux régions lumineuses situées de chaque côté de l'électrode, qui sont sensiblement égales. Elle est représentée [Figure 3-5](#) en fonction de la puissance incidente, pour une décharge d'argon avec et sans dichlorométhane et pour des longueurs d'électrode de 2,5 et 5 cm. On observe que la longueur de la décharge dans la gamme 10 – 80 W augmente de façon parabolique avec la puissance incidente et que la longueur du plasma d'argon avec dichlorométhane est plus courte que la longueur du plasma d'argon pur.

Dans un premier temps, l'évolution parabolique de la longueur de la décharge en fonction de la puissance incidente peut s'expliquer si l'on considère que cette longueur dépend de la puissance réellement dissipée dans la décharge, qui évolue également de manière parabolique avec la puissance incidente (cf. [Figure 3-1](#)). En effet, si l'on représente l'évolution de la longueur de la décharge en fonction de la puissance dissipée, et non plus en fonction de la puissance incidente, on observe cette fois-ci une évolution linéaire, comme illustré [Figure 3-6](#). On peut donc conclure que le volume du plasma augmente linéairement avec l'énergie dissipée dans la décharge.

Néanmoins, cette dernière affirmation n'est probablement vraie que pour une fréquence du signal haute tension fixée (ici à 20 kHz). En effet, de simples observations visuelles nous ont montré que le volume de décharge augmente beaucoup plus rapidement en fonction de la puissance incidente pour une fréquence du signal de 4 kHz. Or, les mesures de la puissance dissipée en fonction de la fréquence, rassemblées [Figure 3-2](#), indiquent que pour une puissance incidente fixée à 10 W, les valeurs de puissance dissipée mesurées sont plus faibles lorsque la fréquence diminue. Il semblerait donc qu'il soit possible, à 4 kHz, d'obtenir des volumes de décharge plus importants qu'à 20 kHz pour de plus faibles valeurs de puissance dissipée. Cependant, nous verrons dans le paragraphe qui suit que le régime de décharge est

totallement modifié lorsque la fréquence du signal varie. Il est donc sans doute possible que les modes de dissipation de l'énergie soient complètement différents selon la fréquence de la source haute tension, laquelle serait directement liée à la densité d'énergie volumique.

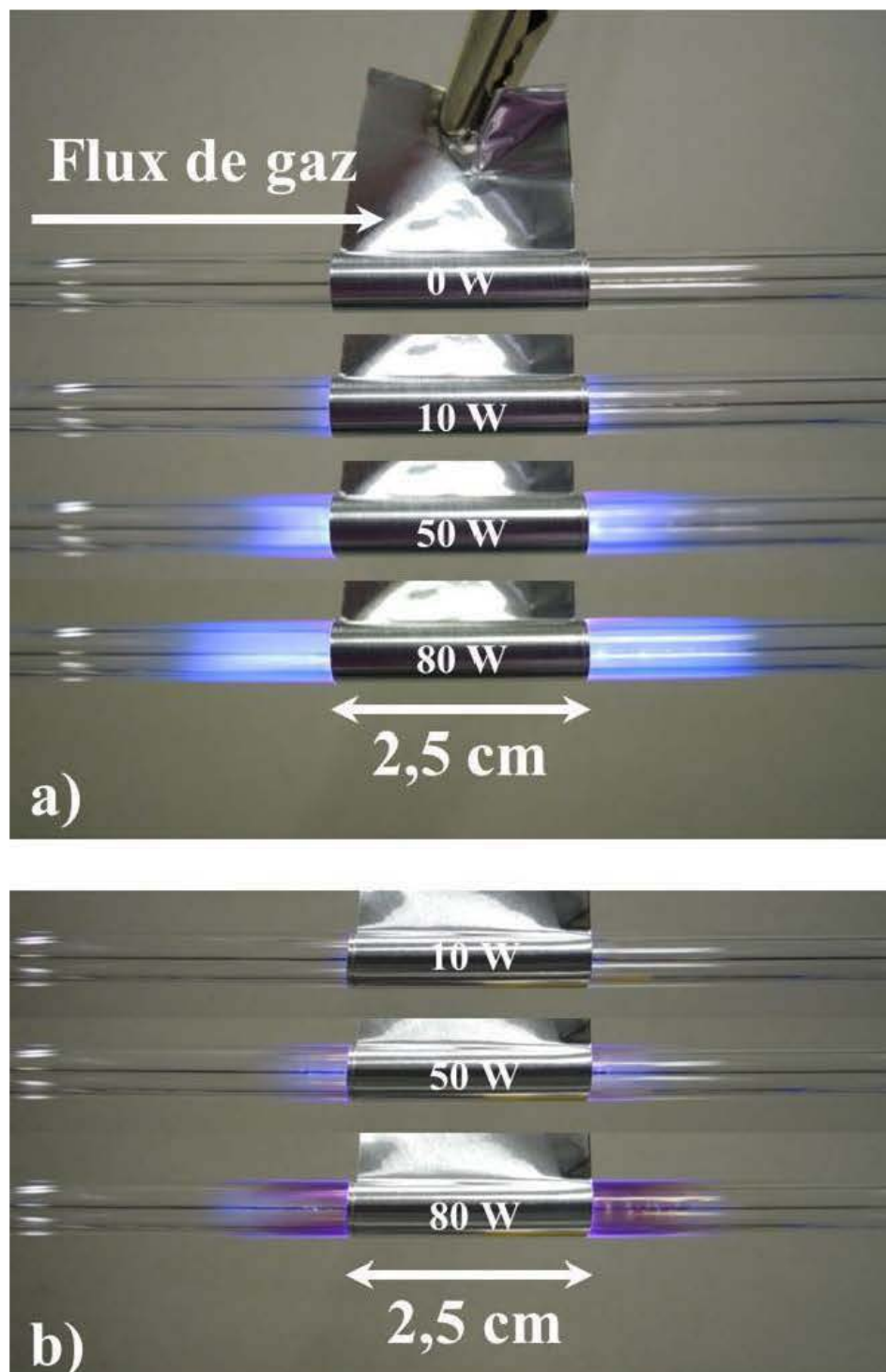


Figure 3-3 : Photographies illustrant l'extension de la décharge au-delà de l'électrode, en fonction de la puissance incidente, pour une électrode de 2,5 cm. a) dans le cas d'un plasma d'argon pur ; b) dans le cas d'un plasma d'argon et de dichlorométhane.

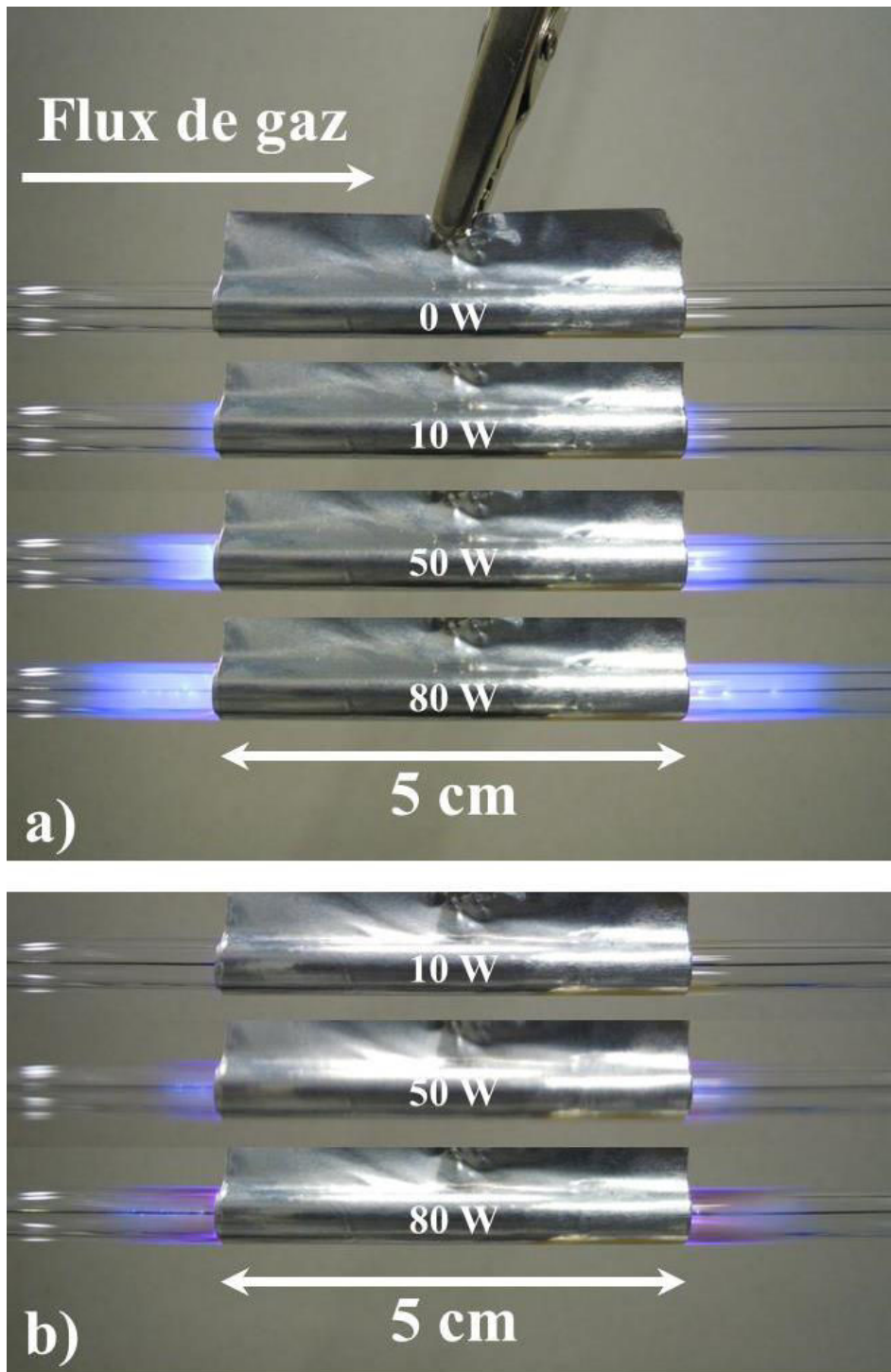


Figure 3-4 : Photographies illustrant l'extension de la décharge au-delà de l'électrode, en fonction de la puissance incidente, pour une électrode de 5 cm. a) dans le cas d'un plasma d'argon pur ; b) dans le cas d'un plasma d'argon et de dichlorométhane.

Dans un second temps, la diminution de la longueur de la décharge lors de l'introduction de dichlorométhane, qui produit une meilleure dissipation de l'énergie, peut s'expliquer par une augmentation de la tension de claquage du mélange gazeux, ce qui réduit la distance sur laquelle un plasma peut s'amorcer pour une même amplitude du signal haute tension, et con-

tracte la décharge. De plus, la fragmentation des molécules de dichlorométhane libère de nombreux atomes de chlore très électronégatifs dans la décharge. Ces atomes vont avoir tendance à attirer des électrons pour former des ions Cl^- , ce qui va conduire à une diminution de la densité électronique dans la décharge, pouvant ainsi fortement affecter l'initiation du plasma.

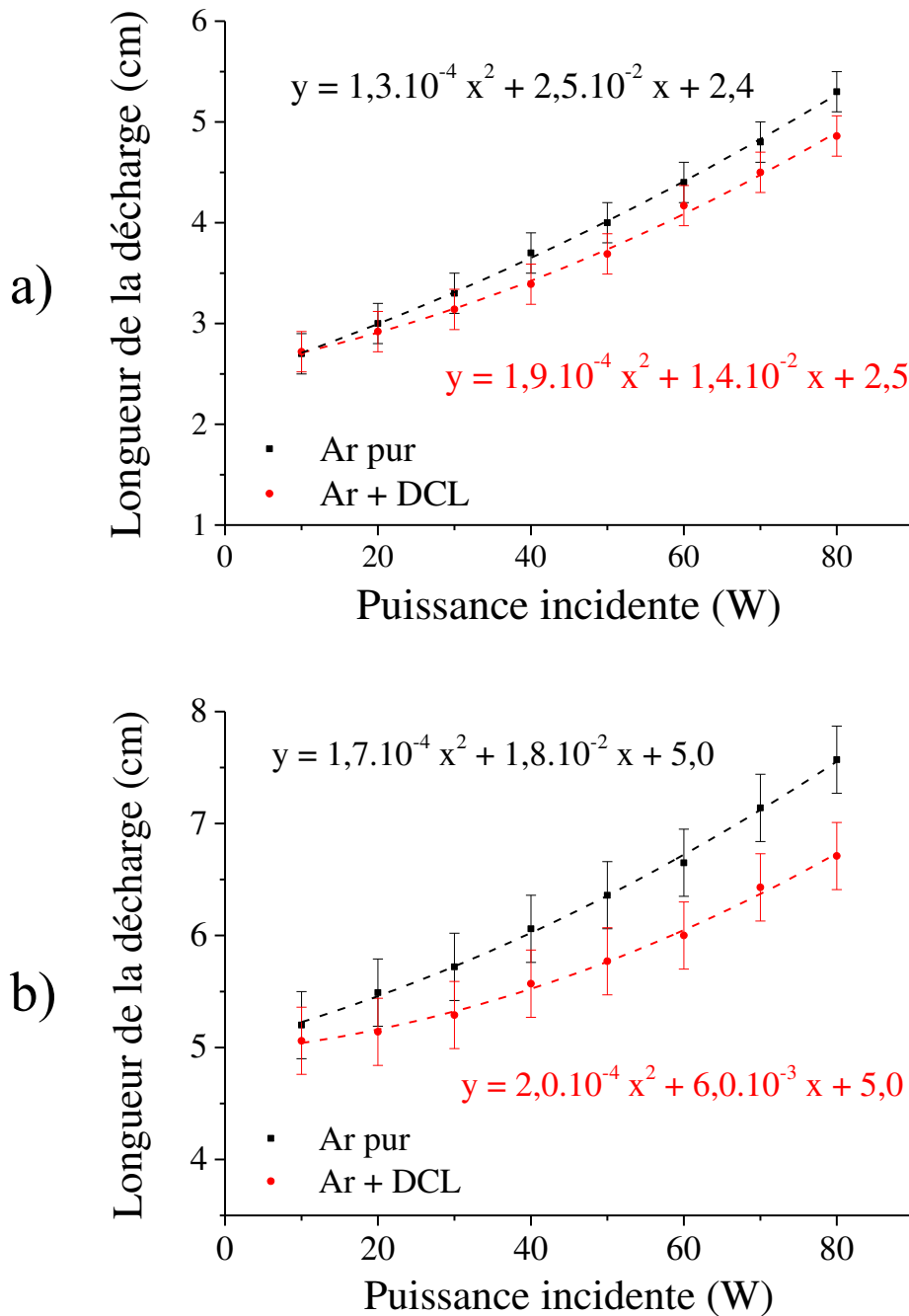


Figure 3-5 : Mesures de la longueur d'une décharge d'argon avec et sans dichlorométhane en fonction de la puissance incidente, pour une fréquence du signal haute tension de 20 kHz. a) pour une électrode de 2,5 cm ; b) pour une électrode de 5 cm.

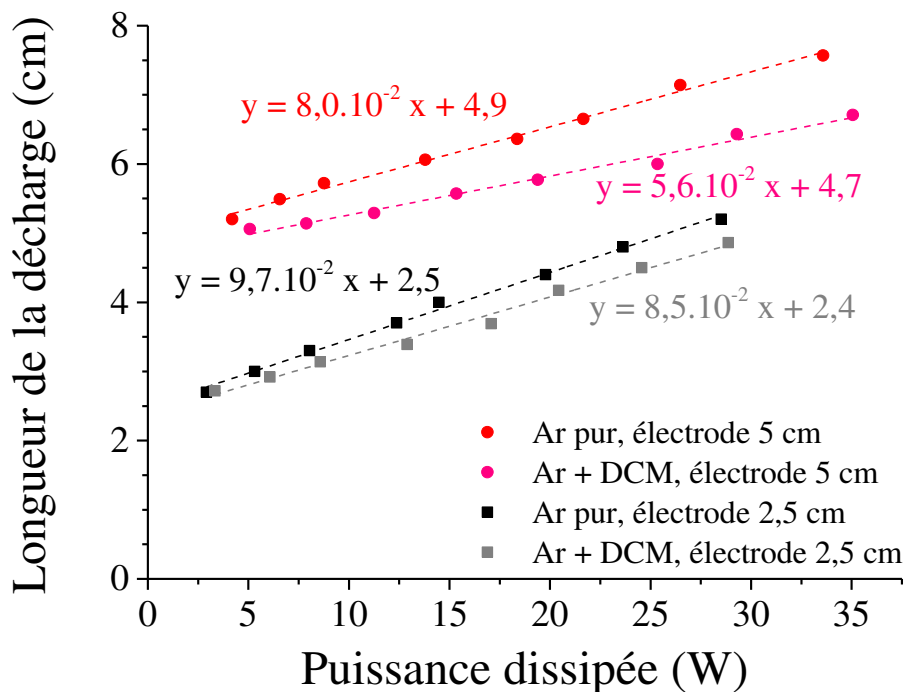


Figure 3-6 : Évolution de la longueur d'une décharge d'argon avec et sans DCM en fonction de la puissance réellement dissipée dans la décharge pour des longueurs d'électrode de 2,5 cm et 5 cm, et pour une fréquence du signal haute tension de 20 kHz.

3.1.3 Régimes de décharge rencontrés

Les conclusions issues de ce paragraphe contribueront principalement aux interprétations des résultats de l'étude de la couche mince déposée en mode dynamique, qui sera, comme nous verrons pourquoi à l'issue de l'étude statique, réalisée avec une électrode de 2,5 cm, en n'excédant jamais une puissance incidente de 50 W. Nous fixerons donc ici ces mêmes conditions pour déterminer, à partir de la mesure des spectres du courant de décharge, les différents régimes rencontrés dans notre configuration DBD en fonction des paramètres opérationnels, pour une décharge d'argon avec et sans dichlorométhane. Nous avons vu en effet dans le paragraphe 1.4.3.3, que l'allure des spectres de courant permettait de remonter directement aux mécanismes physiques impliqués dans l'initiation de la décharge. Aussi est-il donc possible de préciser si la décharge est plutôt de type Townsend, luminescente, filamentaire, ou pseudo-luminescente (multi-pics).

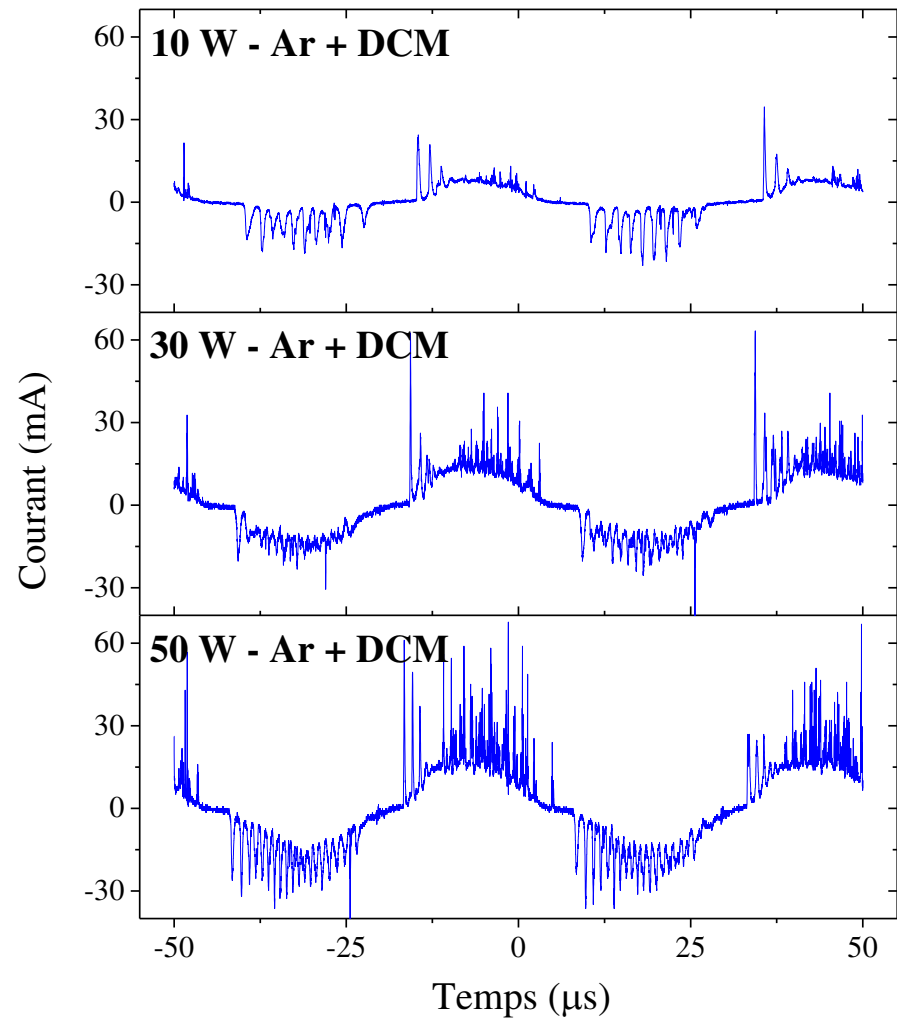
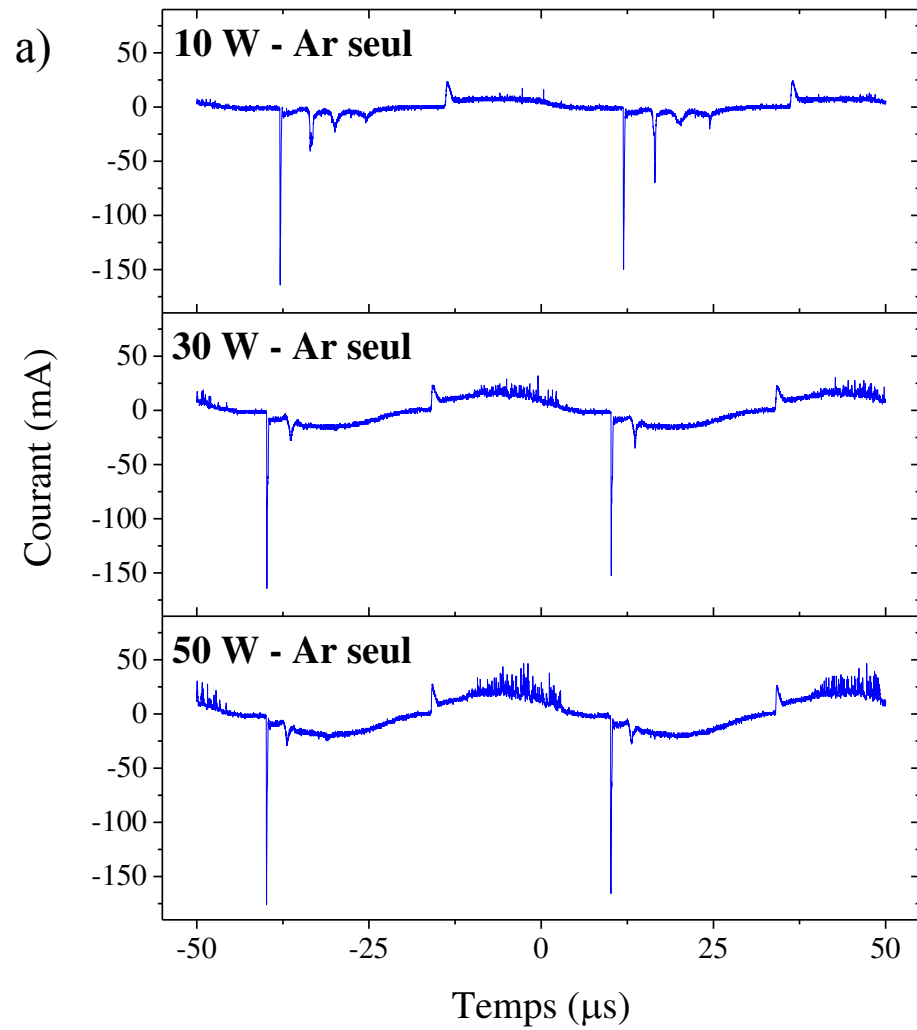
La première partie de l'étude concerne l'influence de la puissance incidente dans la gamme 10 – 50 W, illustrée Figure 3-7, pour un plasma d'argon avec et sans DCM. On peut déjà faire un certain nombre de constats qui seront valables pour l'ensemble des spectres présentés dans ce paragraphe. En effet, tous les spectres de courant possèdent une enveloppe sinusoïdale qui correspond au courant capacitif, égal à la dérivée temporelle de la charge accumulée par le diélectrique, qui se charge tantôt positivement, tantôt négativement. Les charges et décharges successives du diélectrique étant directement gouvernées par les oscillations de la source

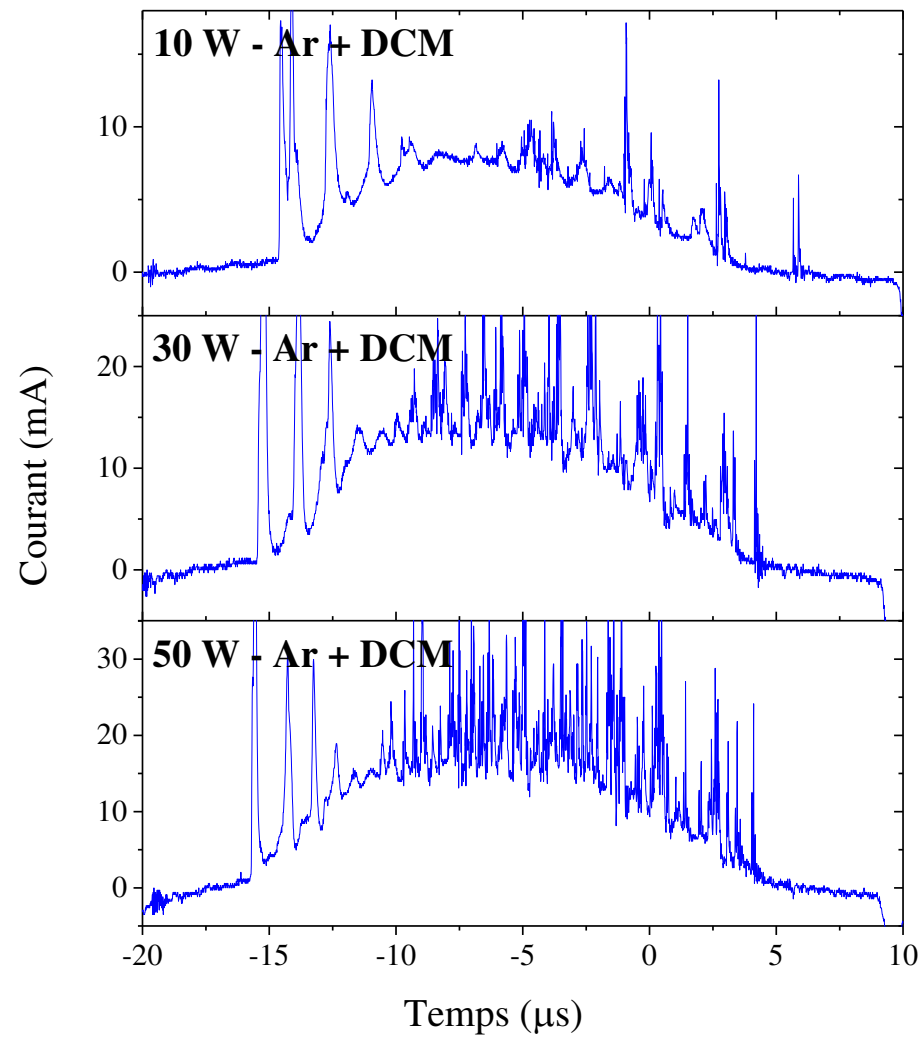
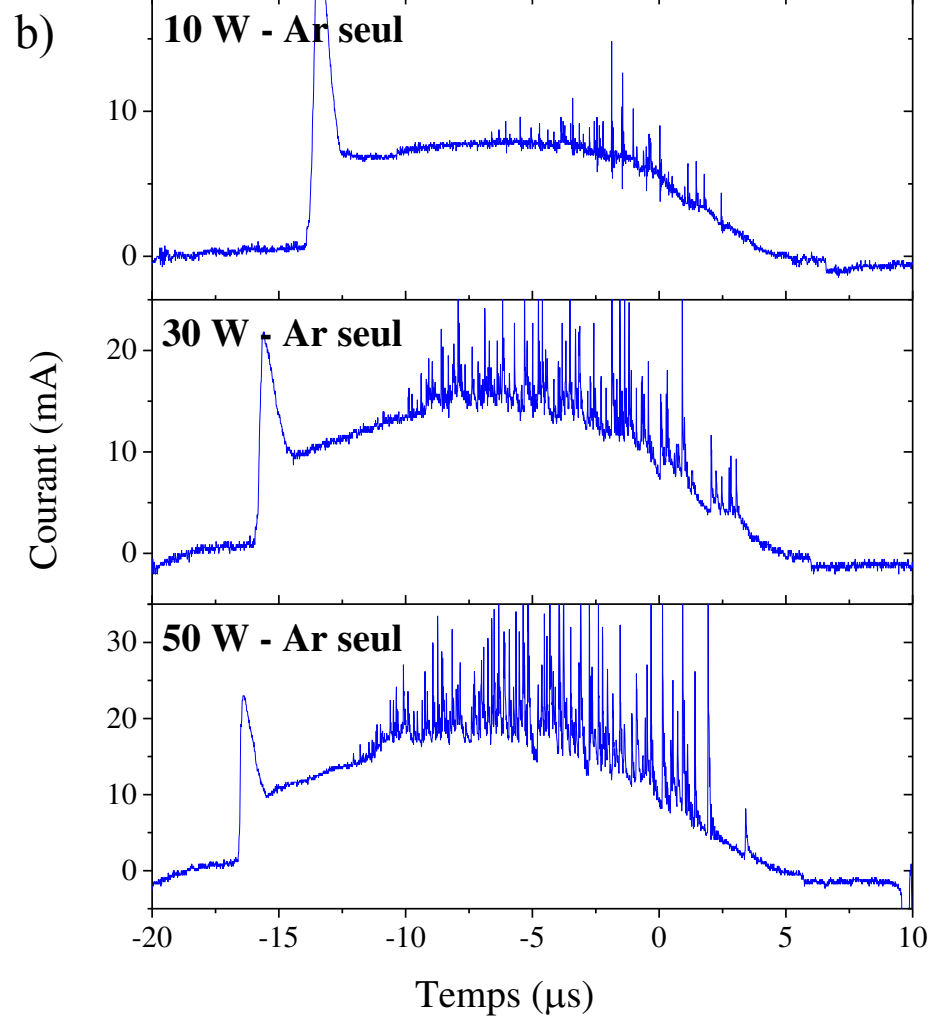
haute tension, l'enveloppe sinusoïdale du courant oscille à la même fréquence que le signal haute tension et n'a donc pas de rapport direct avec les décharges qui s'établissent dans l'espace inter-électrodes. Lorsqu'une décharge s'initie, les électrodes sont reliées par un canal conducteur et l'intensité du courant électrique augmente soudainement. Cette brusque augmentation se manifeste par un pic sur les spectres de courant, dont la durée est caractéristique des mécanismes impliqués.

Une autre remarque générale importante est l'asymétrie du courant de décharge, caractéristique de la géométrie asymétrique fil-cylindre de notre réacteur. Par des considérations simples, on peut déduire le sens de déplacement des espèces chargées dans la décharge en fonction du signe du courant. Ainsi, une demi-période positive indique un déplacement d'électrons du substrat filaire vers l'électrode haute tension tandis qu'une demi-période négative est caractéristique d'un déplacement d'électrons de l'électrode haute tension vers le substrat. Les régimes de décharge sont passablement différents selon que l'électrode haute tension est l'électrode positive (anode) ou négative (cathode).

En effet, dans le cas d'une décharge d'argon pur, on peut observer que l'intensité des pics de courant est bien plus importante sur une demi-période négative, lorsque l'électrode haute tension est portée à un potentiel cathodique, et donc lorsque les électrons se déplacent de l'électrode haute tension vers le substrat (Figure 3-7, à gauche). De plus, les pulses de courant sont moins nombreux et plus longs en durée sur une demi-période négative (Figure 3-7 b et c, à gauche). La plus forte intensité des pics de courant provient de la plus grande disponibilité des charges au début de la décharge. En effet, au début d'une demi-période négative, l'électrode haute tension change de polarité alors qu'un grand nombre d'électrons sont encore piégés sur le diélectrique (quartz). Ces électrons constituent donc une source de charges qui n'est pas ou peu présente au début d'une demi-période positive, les électrons n'étant pas stockables sur le fil conducteur.

L'allure des spectres de courant sur une demi-période négative est très similaire à celle des spectres décrits dans la littérature pour une décharge multi-pics dans l'hélium (cf. 1.4.3.3). En effet, le premier pic du train de pulses est celui qui possède l'amplitude la plus importante et la durée la plus courte. Les pulses suivants sur la même demi-période voient ensuite leur amplitude diminuer et leur largeur augmenter. La largeur du premier pulse, de l'ordre de 300 ns, est caractéristique d'une décharge à couplage de streamers, correspondant au recouvrement de nombreux streamers tendant à uniformiser la décharge. Tous les ingrédients sont en effet réunis pour mener à ce type de décharge. D'une part, la présence d'électrons accumulés sur le diélectrique peut faire office de pré-ionisation du gaz, en fournissant une importante source de charges initiales, et d'autre part, la géométrie fil – cylindre du réacteur conduit au développement d'avalanches qui se propagent d'une plus grande surface (celle du diélectrique) vers une surface beaucoup plus petite (celle du fil), et se recouvrent ainsi plus facilement (cf. Annexe C.4). L'extinction de cette première décharge peut être due soit à la formation d'une charge d'espace induisant des champs électriques s'opposant au champ extérieur [83, 86], soit à la nature du diélectrique qui limite la quantité de courant pouvant passer dans une seule décharge [84].





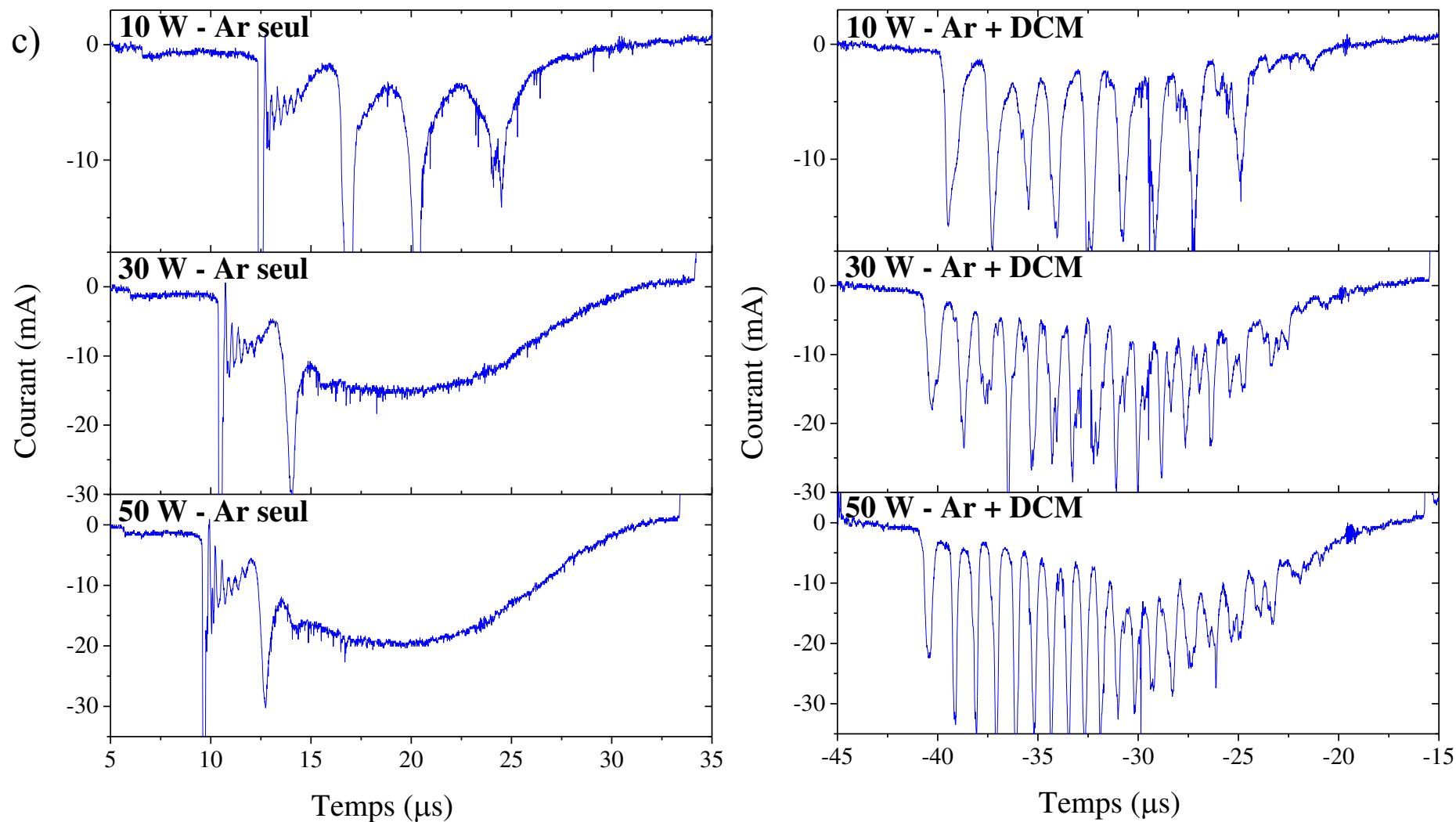


Figure 3-7 : Variations des spectres du courant de décharge en fonction de la puissance incidente pour une décharge d'argon pur (à gauche) et une décharge d'argon et de dichlorométhane (à droite). a) spectre complet ; b) zoom sur une demi-période positive, lorsque les électrons se déplacent du substrat vers l'électrode haute tension ; c) zoom sur une demi-période négative, lorsque les électrons se déplacent de l'électrode haute tension vers le substrat. La fréquence du signal haute tension est fixée à 20 kHz.

Les décharges suivantes qui s'établissent au cours de la même demi-période ont ensuite une durée de l'ordre de la microseconde, qui montre que les mécanismes à l'œuvre sont ceux d'un régime luminescent. Ce régime nécessite, à la pression atmosphérique, la présence d'une certaine quantité de charges initiales et un claquage sous faible champ pour empêcher la mise en place d'avalanches de grande envergure et permettre un claquage de type Townsend. La présence de charges initiales ne peut cependant plus s'expliquer par l'accumulation d'électrons sur le diélectrique, ces derniers ayant en grande partie été évacués au cours de la première décharge. Néanmoins, cette première décharge a pu mener à la formation d'espèces métastables qui peuvent alors produire des électrons par ionisation Penning après l'extinction de la première décharge et accroître l'émission secondaire à la cathode. La condition de faible champ peut être obtenue si, après l'établissement des champs de charge d'espace ayant mené à l'extinction de la première décharge, le champ appliqué augmente encore de manière à ce que le champ électrique total excède à nouveau le champ disruptif du milieu, comme expliqué par Shin *et al.* [86]. Cependant, à l'inverse de ce qui est unanimement observé dans la littérature, une augmentation de la tension inter-électrodes, par l'intermédiaire de l'augmentation de la puissance incidente, conduit à une réduction du nombre de pulses, et donc du nombre de décharges successives qui s'établissent dans la décharge d'argon au cours d'une alternance négative de la tension d'excitation. Cette observation pourrait s'interpréter par le fait de générer davantage de quenchers de métastable, issus des produits de gravure du substrat ou du diélectrique, lorsque la puissance augmente. L'augmentation de la densité de quenchers générerait ainsi la mise en place des décharges successives en diminuant la production de nouveaux électrons.

Le courant de décharge lors d'une demi-période positive, lorsque les électrons se déplacent du substrat vers l'électrode haute tension recouverte par le diélectrique, se présente quant à lui sous la forme d'un premier pulse d'une durée approximative d'une microseconde, suivi d'une myriade de pulses plus courts, de quelques dizaines de nanosecondes, cela quelle que soit la puissance pour une décharge d'argon pur ([Figure 3-7](#) b, à gauche). Les durées des pulses indiquent donc qu'une décharge homogène luminescente s'initie premièrement avant de laisser place à de nombreuses décharges filamenteuses. Le premier pic de décharge homogène correspond au courant d'électrons qui part du substrat vers l'électrode haute tension, initiant des avalanches électroniques et venant ensuite charger le diélectrique. Cette collection de charges conduit localement à l'écrantage du potentiel positif de l'électrode haute tension, et donc à des régions où le champ électrique extérieur n'est plus ressenti, ce qui éteint la décharge. Les décharges ultérieures comprises dans la même demi-période se produisent alors à d'autres endroits, là où le potentiel de l'électrode haute tension n'est pas encore écranté, et la décharge a donc tendance à filamenter¹. L'augmentation de la puissance accroît le nombre de streamers et non leur densité d'énergie, limitée par l'écrantage du champ extérieur qui n'est plus ressenti lorsque le diélectrique se charge, et cela quelle que soit l'amplitude de ce champ.

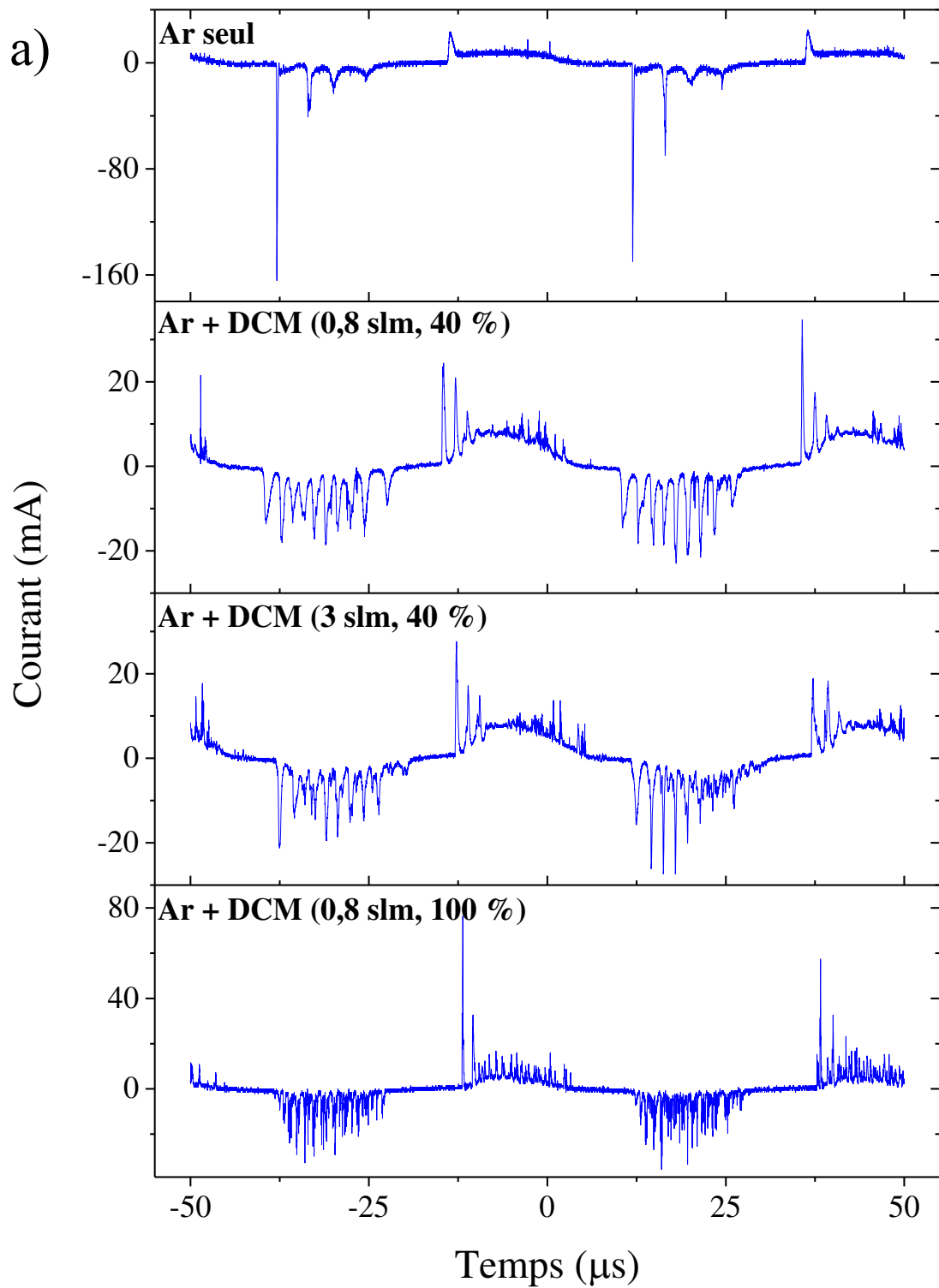
¹ Nous entendons ici par « filamentation » une multiplication du nombre de filaments de plasma, et non la division d'un filament en plusieurs, comme on l'entend parfois.

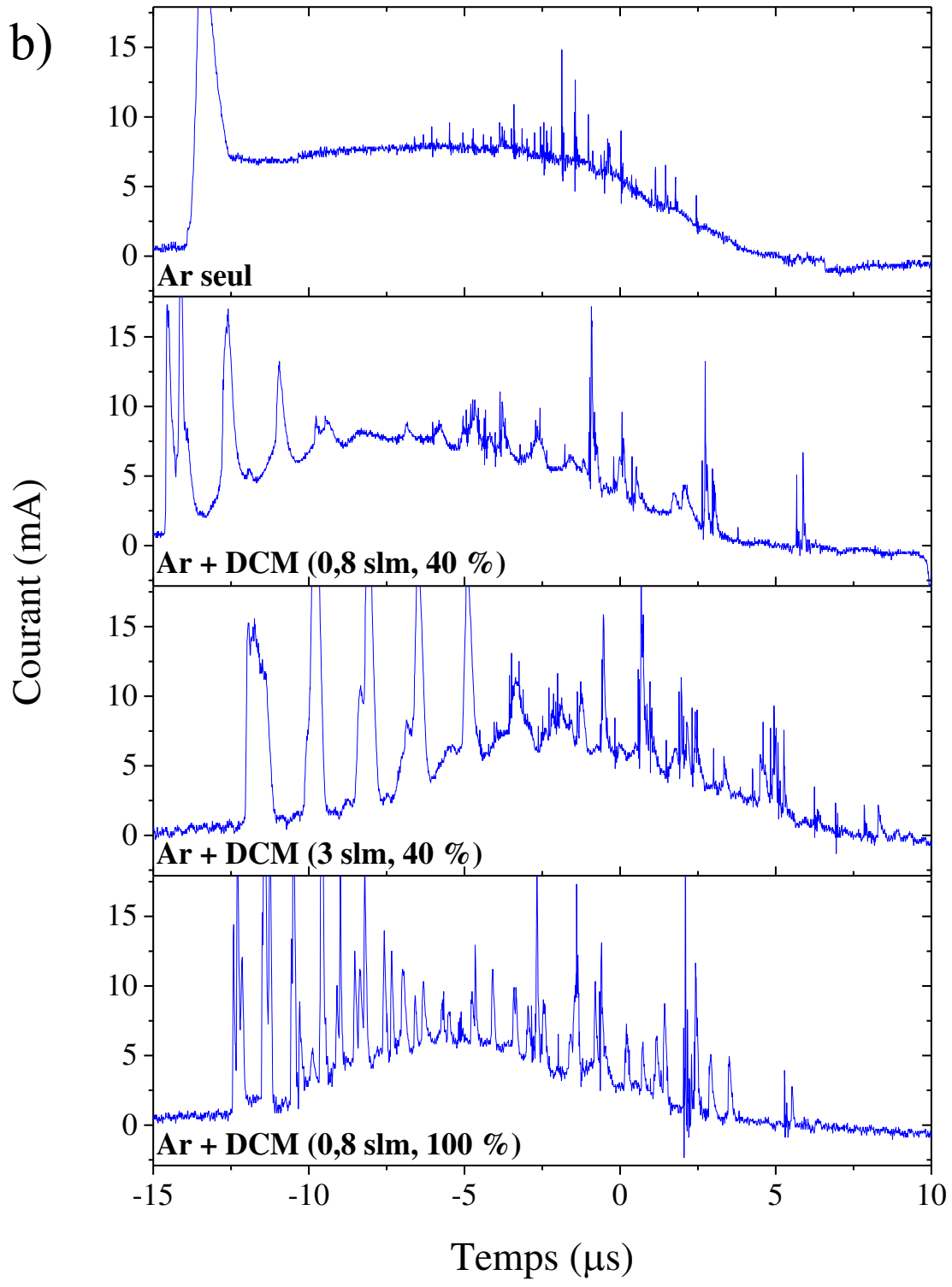
Le fait que la première décharge à s'initier dans l'argon sur une demi-période positive soit lumineuse montre qu'un claquage de type Townsend se produit, avec l'émission secondaire d'électrons induite par des ions venant impacter la cathode, et cela en dépit du fait que des électrons beaucoup plus rapides s'accumulent sur le diélectrique couvrant l'anode sous l'effet du champ électrique croissant et écrantent rapidement le potentiel de l'électrode haute tension. Ce phénomène peut être dû au fait que la cathode est ici le fil métallique et que le champ électrique est localement accru dans son proche voisinage en raison de son faible rayon de courbure (effet de pointe). Ainsi, les ions positifs et espèces métastables produits dans cette région au cours des avalanches primaires peuvent rapidement venir impacter l'électrode négative et y libérer de nombreux électrons, les métastables étant drainés vers la cathode par le flux d'ions positifs. Ce phénomène s'estompe dès lors qu'une grande partie du diélectrique est chargée par les électrons et que le champ électrique devient trop faible pour assurer le claquage de Townsend, même au voisinage du fil.

L'introduction de DCM dans le réacteur modifie complètement la chimie du plasma, ce qui se visualise clairement sur les spectres de courant (Figure 3-7, à droite). En effet, une augmentation du nombre de décharges sur une même demi-période est clairement visible, celles-ci ayant en contrepartie des durées plus courtes. On se rapproche ainsi davantage d'un régime filamentaire. Ce comportement peut s'expliquer de deux manières. D'une part, la fragmentation du DCM dans la décharge conduit à la formation de molécules chlorées (comme par exemple HCl, Cl₂, ou CCl₄) qui sont des quenchers particulièrement actifs des métastables de l'argon [122]. D'autre part, elle conduit à la libération d'atomes de chlore, qui vont capter des électrons pour former des ions Cl⁻ plus stables. Ces deux phénomènes combinés sont à l'origine d'une diminution importante de la densité électronique dans la décharge, qui devient ainsi plus filamentaire.

La filamentation de la décharge induite par l'introduction de DCM est encore plus claire sur les spectres de courant relatifs à l'étude du flux de précurseur, qui sont présentés Figure 3-8. Si les conditions Ar + DCM (0,8 slm, 40 %) et Ar + DCM (3 slm, 40 %) produisent des spectres de courant similaires, tant sur les demi-périodes positives que négatives, le régime de décharge Ar + DCM (0,8 slm, 100 %) se démarque quant à lui assez nettement par son caractère beaucoup plus filamentaire.

Ici encore, la mise en parallèle entre les différentes conditions de flux et les concentrations en DCM correspondantes, indiquées Tableau 3-1, permet d'interpréter aisément les spectres observés. En effet, les conditions (0,8 slm, 40 %) et (3 slm, 40 %) conduisent sensiblement à la même concentration en DCM dans la décharge, de l'ordre de 5 ‰, tandis que la condition (0,8 slm, 100 %) mène à une teneur en DCM quatre fois plus élevée. Le fait que la décharge devienne plus filamentaire provient donc essentiellement de l'augmentation de la concentration en DCM dans le réacteur. Cette étude permet en outre d'indiquer que le transport d'air vers le réacteur, provenant du problème d'inertage du Sonaer® évoqué dans le paragraphe 2.2.2, et pouvant introduire des quenchers de métastable supplémentaires, est sans influence sur la décharge (car probablement limité). Le cas échéant, l'augmentation du flux d'argon de dilution, qui augmente la quantité d'air drainée vers le réacteur, augmenterait également le caractère filamentaire de la décharge.





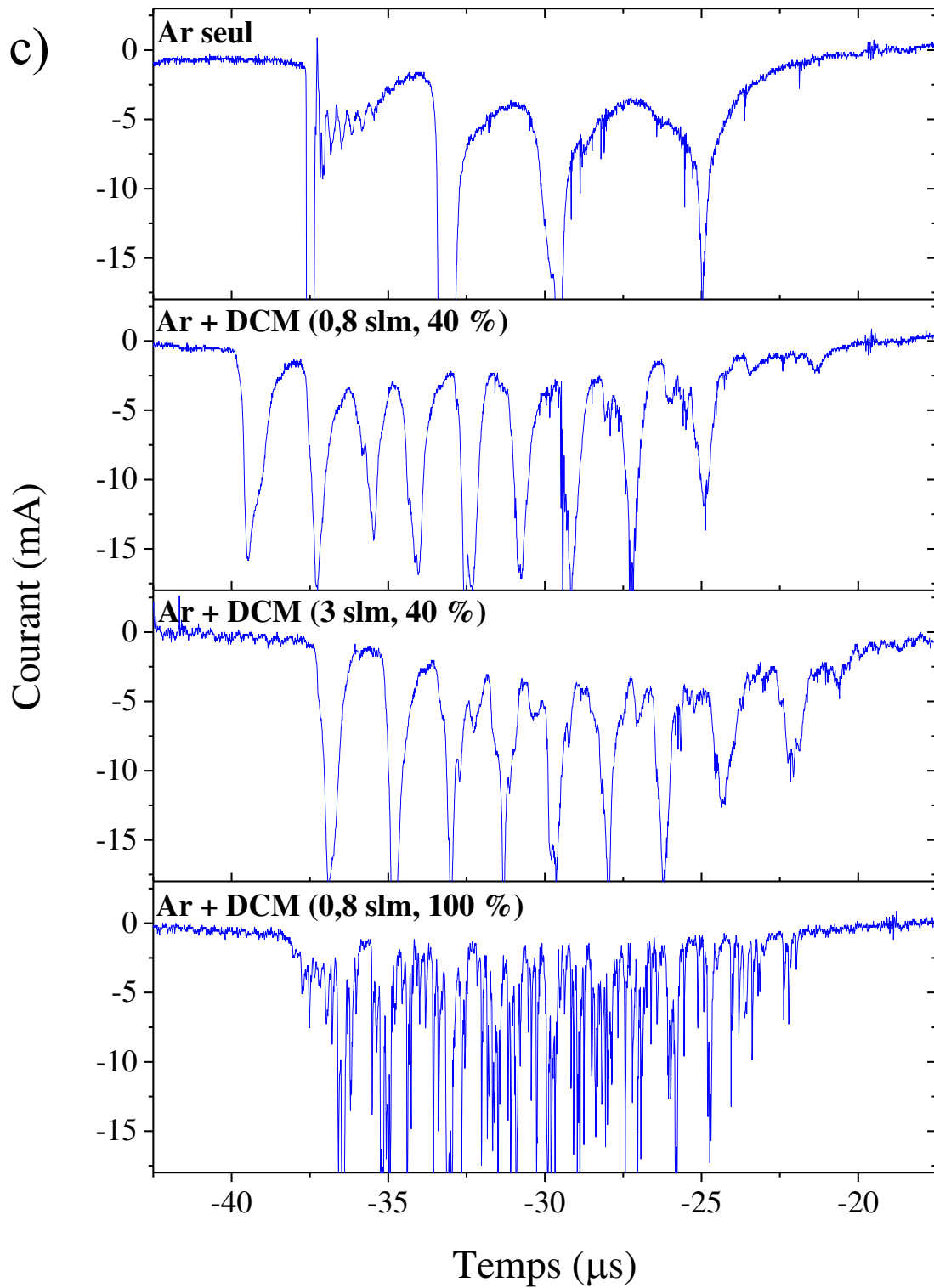


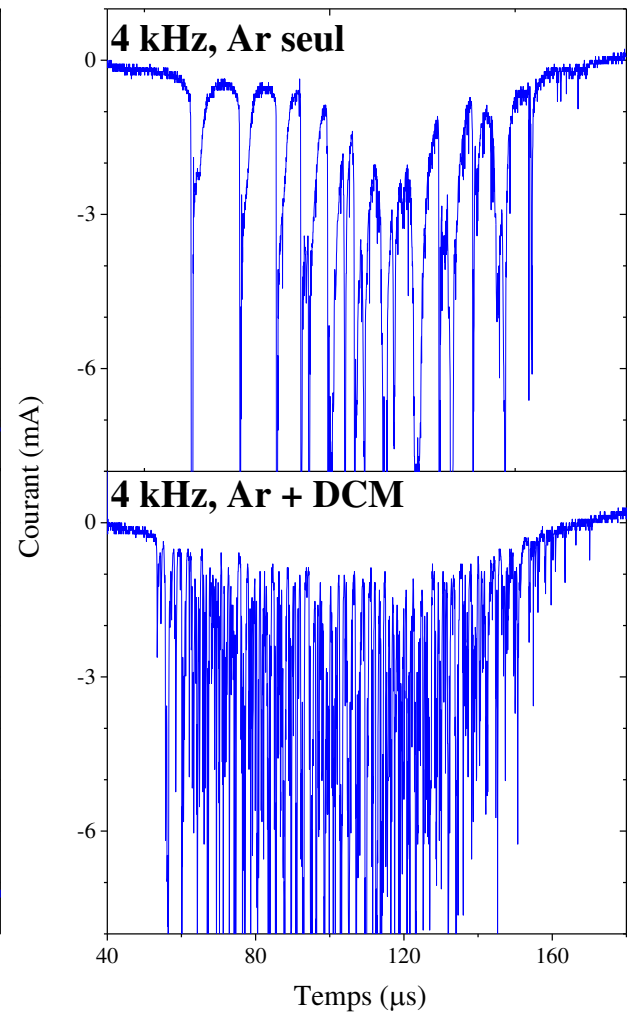
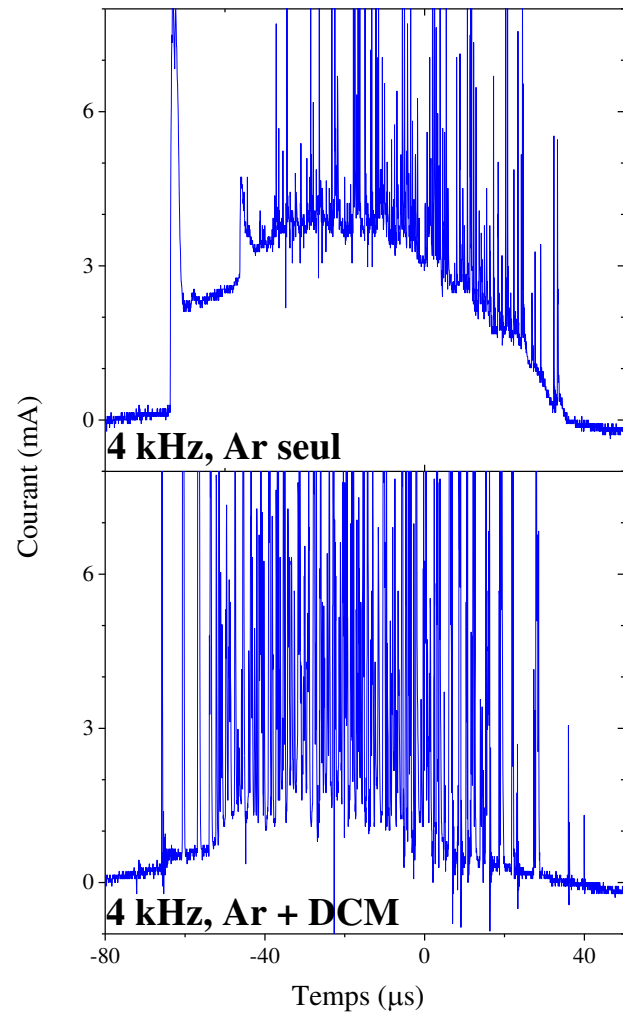
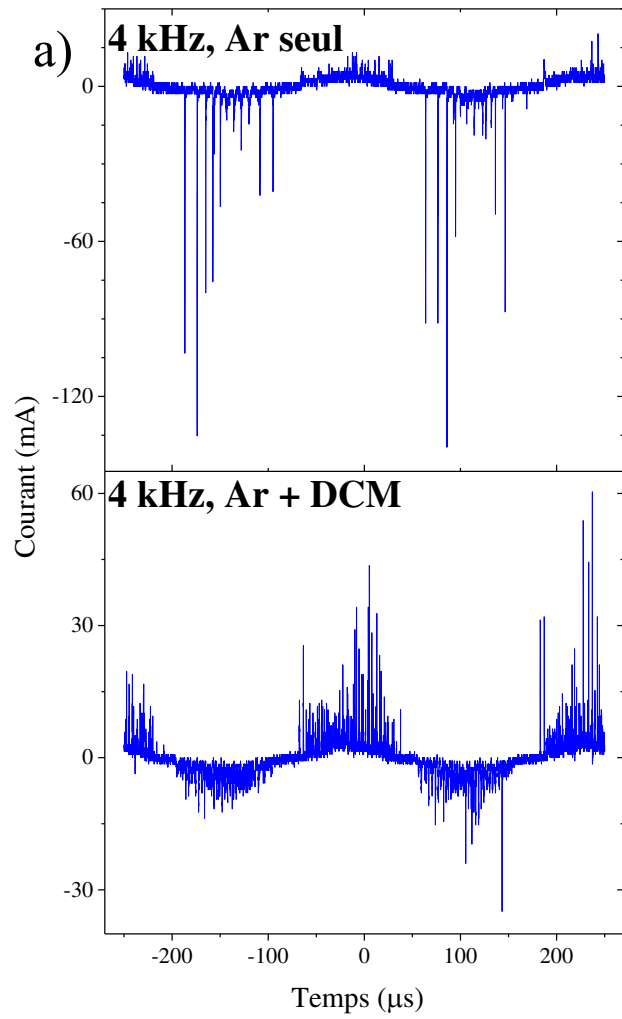
Figure 3-8 : Variations des spectres de courant d'une décharge d'argon avec différents flux de précurseur. a) spectre complet ; b) zoom sur une demi-période positive, lorsque les électrons se déplacent du substrat vers l'électrode haute tension ; c) zoom sur une demi-période négative, lorsque les électrons se déplacent de l'électrode haute tension vers le substrat. La puissance incidente est fixée à 10 W et la fréquence à 20 kHz.

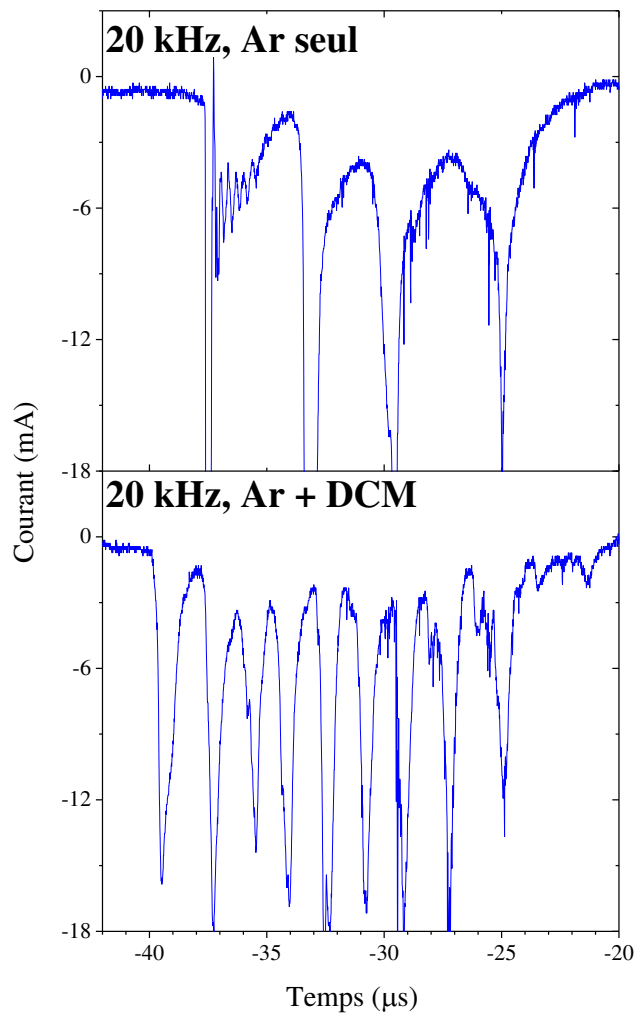
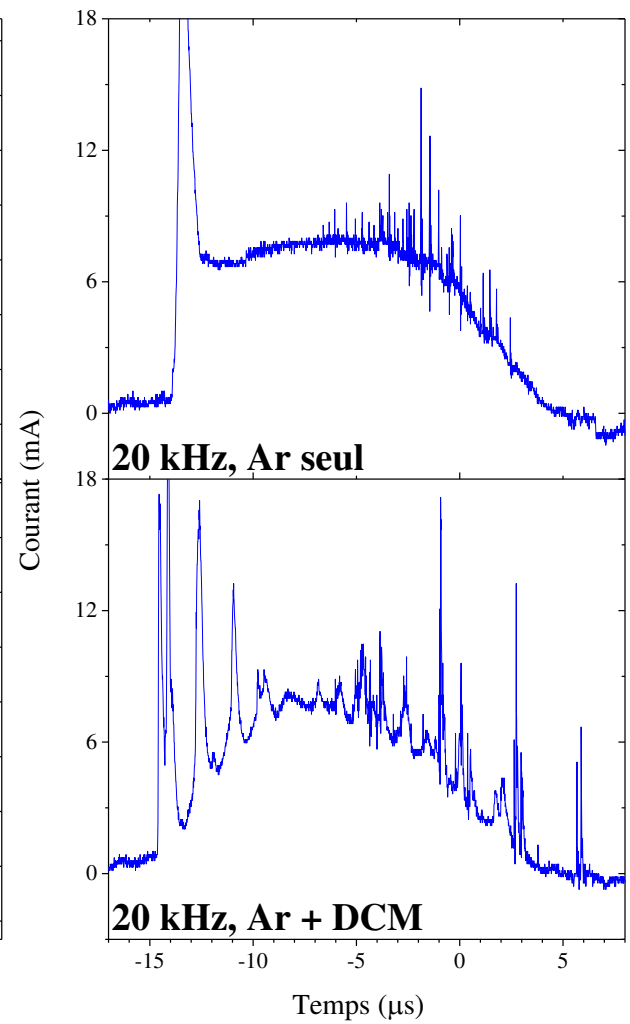
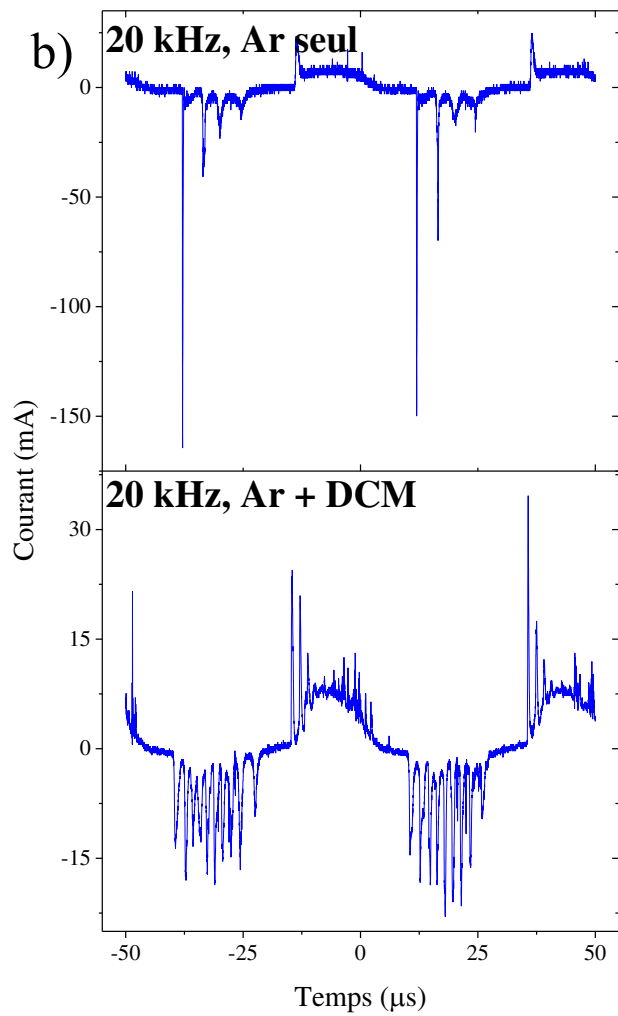
Nous terminerons cette étude de la décharge par une description de l'influence de la fréquence du signal haute tension sur le régime de décharge. Les spectres de courant obtenus pour des fréquences de 4, 20 et 50 kHz, en fixant la puissance incidente à 10 W, sont illustrés Figure 3-9. On peut y observer que la fréquence d'excitation exerce elle aussi une forte influence sur le régime de décharge, que ce soit dans l'argon pur ou en présence de dichlorométhane.

En effet, dans l'argon pur, on observe au cours d'une alternance négative qu'une augmentation de la fréquence diminue le nombre de pulses par demi-période, comme on peut le voir en comparant les spectres à 20 et 50 kHz (Figure 3-9 b et c). Cette évolution est cette fois-ci conforme aux descriptions que l'on trouve dans la littérature dans le cas d'une décharge multiples dans l'hélium (cf. 1.4.3.3). Ce phénomène peut donc s'expliquer par le fait qu'une augmentation de la fréquence diminue le temps de montée de la tension et donc le nombre de situations où le champ électrique total (somme du champ extérieur et du champ induit par la charge d'espace positive créée au cours des avalanches électroniques primaires) excède le champ disruptif du milieu au cours d'une même alternance.

Lorsque la fréquence diminue jusqu'à 4 kHz, le nombre de pulses augmente encore mais le comportement du courant est alors sensiblement différent. En effet, le premier pulse n'est plus le plus intense et l'intensité des pics n'est plus décroissante. À 4 kHz, les premiers pulses de courant d'une demi-période négative ont tous globalement le même aspect, avec une augmentation du courant très rapide et très brève (quelques centaines de nanosecondes), qui diminue ensuite progressivement pour donner un pulse d'une largeur totale beaucoup plus importante (plusieurs microsecondes). Les pulses qui suivent ont ensuite un comportement beaucoup plus erratique, avec des largeurs variables, de la centaine de nanosecondes à plusieurs microsecondes.

Les régimes de décharge ne sont donc plus comparables lorsque l'on descend en dessous d'une certaine fréquence et peuvent alors correspondre à des décharges à couplage de streamers ou à des décharges luminescentes. Ce phénomène pourrait par exemple s'expliquer par une plus grande mobilité des ions à faible fréquence, qui modifierait complètement les processus physiques à l'œuvre dans la décharge. En effet, les ions mettent beaucoup plus de temps pour réagir à une perturbation que les électrons en raison de leur inertie plus importante. Une diminution de la fréquence du signal d'excitation leur laisserait ainsi davantage de temps pour subir les effets du champ électrique. Néanmoins, de plus amples études sont nécessaires pour comprendre pleinement les phénomènes observés.





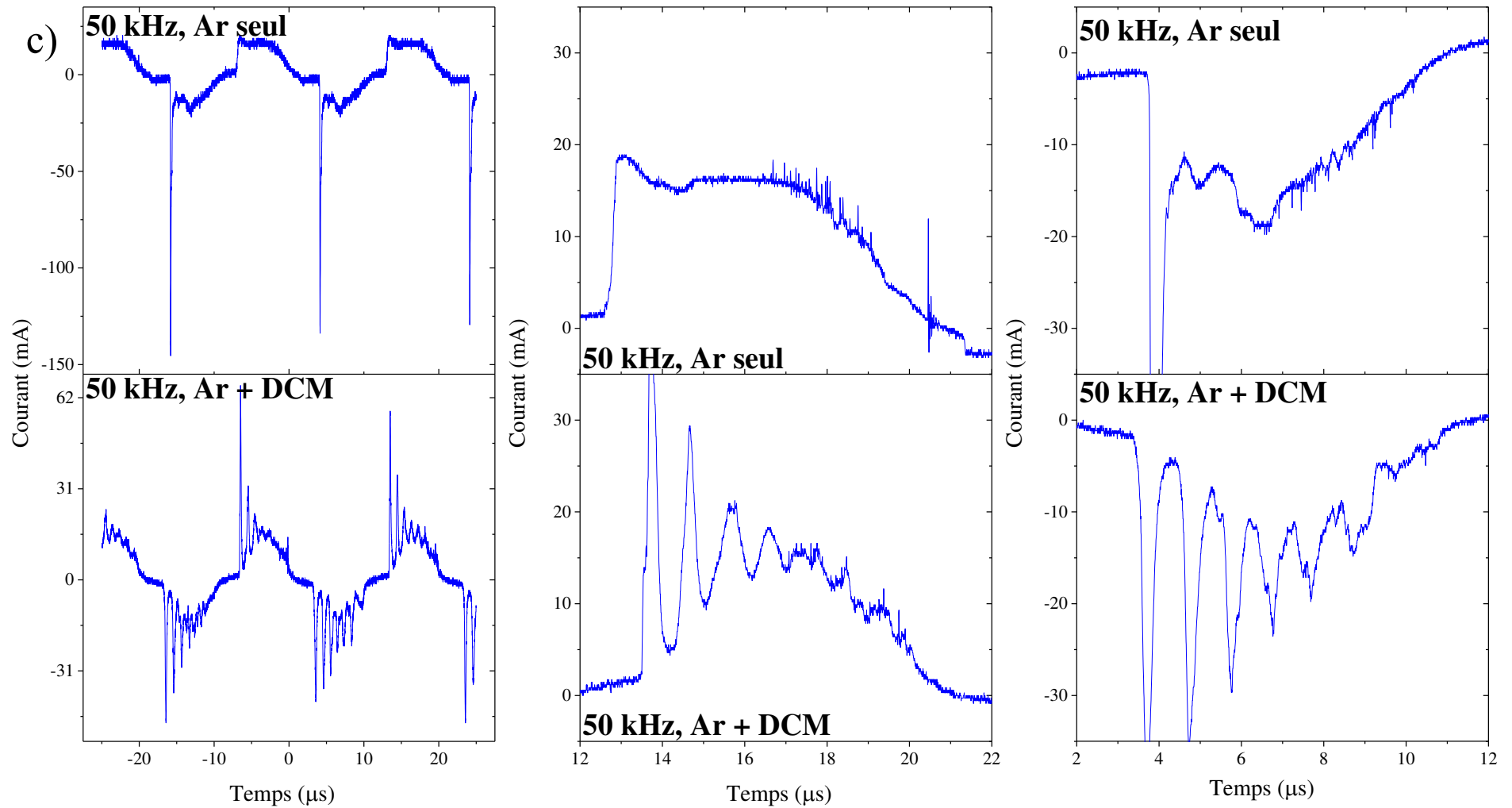


Figure 3-9 : Variations des spectres du courant de décharge en fonction de la fréquence du signal haute tension pour une décharge d'argon avec et sans dichlorométhane. À gauche : spectre complet ; au milieu : zoom sur une demi-période positive, lorsque les électrons se déplacent du substrat vers l'électrode haute tension ; à droite : zoom sur une demi-période négative, lorsque les électrons se déplacent de l'électrode haute tension vers le substrat. a) 4 kHz ; b) 20 kHz ; c) 50 kHz.

Le courant de décharge dans l'argon est mieux compris sur une demi-période positive. En effet, les spectres sont assez similaires quelle que soit la fréquence, avec un premier pulse de décharge luminescente (ou deux à 4 kHz, cf. [Figure 3-9 a](#)), suivi d'une multitude de décharges filamenteuses, ce qui montre que les mécanismes sont sensiblement les mêmes. On observe néanmoins quelques petites différences, comme la très nette diminution du nombre de décharges filamenteuses lorsque la fréquence augmente, quasiment inexistantes à 50 kHz, ou la durée plus longue du premier pulse de décharge luminescente à basse fréquence. Le fait que la décharge soit de moins en moins filamenteuse lorsque la fréquence augmente peut s'expliquer par le fait que la surface du diélectrique accumule de moins en moins de charges, les oscillations de la source haute tension étant trop rapides. Ainsi la filamentation de la décharge décrite plus tôt est de moins en moins marquée. En revanche, si le diélectrique se charge moins à haute fréquence, il se charge aussi plus rapidement, ce qui conduit à une extinction plus rapide de la décharge luminescente se produisant au début d'une alternance positive.

Lorsque du dichlorométhane est ajouté à la décharge, on observe à nouveau une multiplication du nombre de décharges au sein d'une même demi-période, que ce soit sur une alternance positive ou négative. Mais si la décharge devient entièrement filamenteuse à 4 kHz, elle n'est plus qu'une répétition de décharges luminescentes à 50 kHz. On observe en effet que toutes les durées des pulses à 50 kHz sont de l'ordre de la microseconde ([Figure 3-9 c](#)).

La dernière remarque que nous ferons est liée à l'augmentation du courant de décharge lorsque la fréquence augmente, qui concorde avec les mesures électriques présentées [Figure 3-2](#). En effet, l'augmentation de la fréquence du signal haute tension augmente la puissance dissipée dans la décharge mais diminue l'amplitude de la tension inter-électrodes. Or la puissance dissipée s'exprime sous la forme :

$$P_{diss} = \frac{1}{T} \int_T p(t).dt = \frac{1}{T} \int_T u(t).i(t).dt$$

où

- P_{diss} est la puissance dissipée sur une période,
- T est la période du signal, égale à l'inverse de la fréquence,
- $p(t)$ est la puissance instantanée à l'instant t ,
- $u(t)$ et $i(t)$ sont la tension aux bornes du gaz et l'intensité du courant de décharge à l'instant t .

Aussi peut-on voir que si la puissance dissipée augmente et que la tension diminue, le courant de décharge doit nécessairement augmenter.

3.1.4 Conclusion sur l'étude de la décharge

On peut déjà établir une liste des différents constats qui ont été faits dans ce paragraphe et qui nous seront utiles pour la suite du chapitre, notamment :

L'augmentation de la puissance incidente

- accroît l'énergie dissipée dans la décharge pour une fréquence fixée,
- accroît l'amplitude de la tension d'excitation,
- accroît la longueur de la décharge,
- accroît le caractère filamentaire de la décharge et l'intensité du courant.

L'introduction de dichlorométhane dans le réacteur

- modifie la puissance dissipée dans la décharge (elle la diminue ou l'augmente selon la fréquence),
- augmente le caractère filamentaire de la décharge.

L'augmentation de la fréquence du signal haute tension

- diminue l'amplitude de la tension d'excitation,
- augmente l'énergie dissipée dans la décharge (cette augmentation est plus marquée dans le cas d'une décharge d'argon avec dichlorométhane que pour une décharge d'argon pur),
- diminue le caractère filamentaire de la décharge.

3.2 Étude du dépôt statique

Nous allons à présent étudier les propriétés de la couche mince qui se forme en surface du fil métallique lorsque du dichlorométhane est introduit dans la décharge d'argon. L'objectif final est de caractériser le dépôt réalisé en mode dynamique, c'est-à-dire lorsque le substrat défile à travers le réacteur. Mais avant de traiter le cas dynamique, plus complexe, il est important de bien comprendre comment évoluent les conditions de dépôt au cours du traitement. En effet, lors de son déplacement, un point fixe du substrat traverse différents environnements. À son entrée dans le réacteur, il arrive dans un milieu composé essentiellement d'atomes d'argon neutres, de molécules de dichlorométhane et de petites quantités de gaz atmosphériques, présentes en tant qu'impuretés. L'absence de condensation sur les conduits transportant le précurseur montre que le dichlorométhane arrive dans le réacteur sous une forme essentiellement gazeuse. Le même point parvient ensuite dans la décharge où les particules du gaz sont alors excitées, ionisées ou fragmentées. La surface du substrat est alors exposée à de nombreuses espèces, comme des atomes et molécules neutres, des ions positifs et négatifs, des électrons libres, des espèces radicalaires, des espèces excitées et des photons. À sa sortie de la décharge, le substrat traverse encore quelques centimètres dans le réacteur où les espèces chargées ont disparu, mais où des espèces excitées de plus longue durée de vie peuvent subsister et induire une chimie de post-décharge.

Aussi, pour mieux déterminer comment évoluent les conditions de dépôt à travers le réacteur, il est tout d'abord plus judicieux d'étudier la couche mince lorsque celle-ci est déposée en mode statique, à savoir lorsque le substrat reste immobile dans le réacteur. Nous tâcherons donc dans cette partie de déterminer précisément dans quelle zone se forme la couche mince, mais également comment celle-ci se développe en fonction de la position dans le réacteur, du temps et de l'énergie injectée dans la décharge.

Pour l'ensemble de cette partie, nous fixerons également certaines conditions qui seront communes à toutes les expériences présentées. Le flux d'argon principal sera fixé à 10 slm, le flux d'argon de dilution à 0,8 slm, la puissance du Sonaer® à 40 %, et la fréquence du signal haute tension à 20 kHz. Pour la première partie de l'étude, nous utiliserons une électrode relativement longue de 5 cm pour avoir une décharge plus étendue et observer des variations les plus marquées possibles.

3.2.1 Détermination de la zone active

Nous appellerons zone active la région du réacteur dans laquelle se forme la couche mince. Pour la déterminer, nous avons réalisé des dépôts pendant différentes durées, de quelques secondes à plusieurs minutes, et pour différentes puissances incidentes. Nous avons ensuite mesuré la longueur du dépôt formé une fois le substrat extrait du réacteur. Cette mesure est réalisée avec une assez bonne précision car un dépôt de matière, même très mince (~ 10 nm), modifie nettement la couleur du substrat. Les valeurs obtenues sont indiquées Tableau 3-2.

Puissance incidente (W)	Longueur de la décharge d'Ar pur (cm)	Longueur de la décharge Ar + DCM (cm)	Longueur du dépôt (cm)
10 ± 1	5,2 ± 0,2	5,1 ± 0,2	5,2 ± 0,4
50 ± 1	6,4 ± 0,2	5,8 ± 0,2	6,2 ± 0,4
80 ± 2	7,6 ± 0,2	6,7 ± 0,2	7,2 ± 0,4

Tableau 3-2 : Mesures des longueurs du dépôt et de la décharge d'argon avec et sans DCM en fonction de la puissance incidente dans le cas d'un dépôt fait en statique à partir de DCM avec une électrode de 5 cm.

Quelle que soit la durée du traitement, les longueurs de dépôt mesurées pour une puissance incidente donnée sont toutes sensiblement identiques. La longueur sur laquelle se forme la couche ne dépend donc pas du temps de traitement. En revanche, une augmentation de la puissance incidente augmente très nettement la longueur des dépôts. On peut en outre observer que la longueur du dépôt est toujours légèrement supérieure à la longueur de la décharge Ar + DCM, mesurée dans la partie 3.1.2. La couche se dépose donc non seulement dans la décharge, mais aussi dans des régions de post-décharge en amont et en aval du plasma dans le sens du flux de gaz. La longueur de la décharge augmentant avec la puissance incidente, les dépôts formés sont également de plus en plus longs.

3.2.2 Évolution du dépôt le long de l'électrode

3.2.2.1 Évolution de l'épaisseur et de la chimie

Maintenant que nous avons déterminé la zone dans laquelle se développe la couche mince, appelée zone active, la question qui se pose est de savoir si la couche croît de manière uniforme dans toute cette zone. On peut en effet penser qu'une évolution des propriétés du dépôt doit avoir lieu le long de la décharge, notamment en raison de la consommation en précurseur,

qui diminue sa concentration d'amont en aval de l'électrode dans le sens du flux de gaz. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé un dépôt de 15 s à deux puissances incidentes différentes, 10 et 50 W, et nous avons suivi l'évolution de l'épaisseur de la couche et de sa chimie (en termes de concentration élémentaire relative) en fonction de la position dans la décharge. Le suivi de l'épaisseur a été réalisé en découpant le substrat revêtu en plusieurs morceaux et en observant ces morceaux au MEB selon une coupe transverse à l'endroit de la coupure. La détermination des concentrations des éléments présents a, quant à elle, été obtenue en réalisant une analyse ponctuelle par EDX en surface, très près de l'endroit de la coupure. L'évolution de l'épaisseur et de la concentration en chlore de ces deux dépôts en fonction de la position dans la décharge est représentée Figure 3-10. La concentration en chlore est représentée pour suivre l'évolution de la chimie de la couche puisque celle-ci est composée essentiellement de chlore et de carbone, comme nous le verrons plus loin. Néanmoins, le suivi de l'évolution de la concentration en carbone n'est pas pertinent dans notre cas puisqu'une couche de contamination carbonée est présente à la surface du fil avant de déposer le film mince. Il ne conduit donc pas à une évolution représentative de la chimie du dépôt.

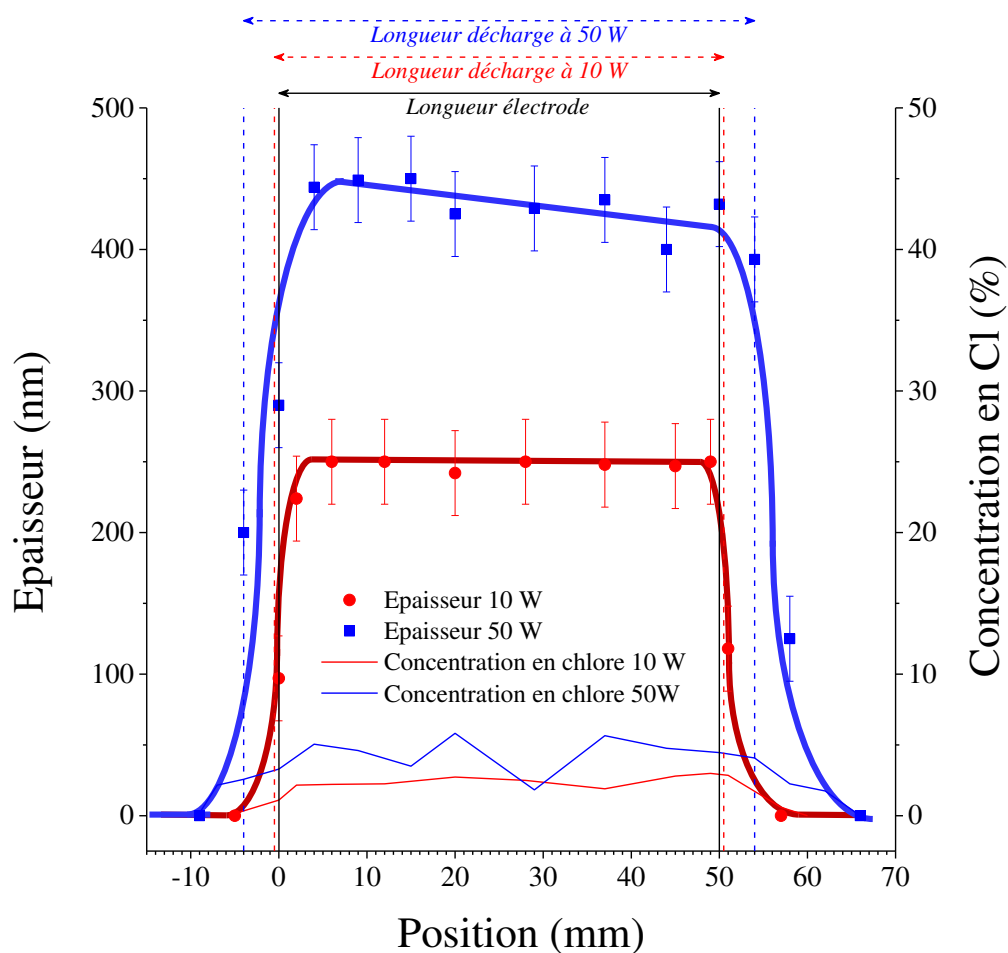


Figure 3-10 : Évolution de l'épaisseur et de la concentration en chlore d'un dépôt de 15 s réalisé en statique à partir de DCM avec une électrode de 5 cm en fonction de la position dans la décharge et pour deux valeurs de puissance incidente. La position 0 mm indique l'arrivée du flux de gaz au niveau de l'électrode, flux qui se déplace vers les positions croissantes.

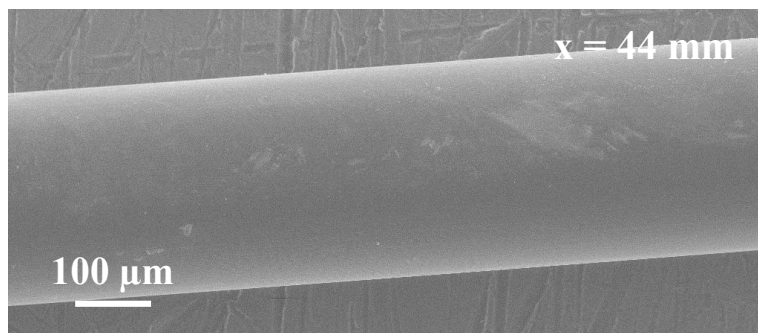
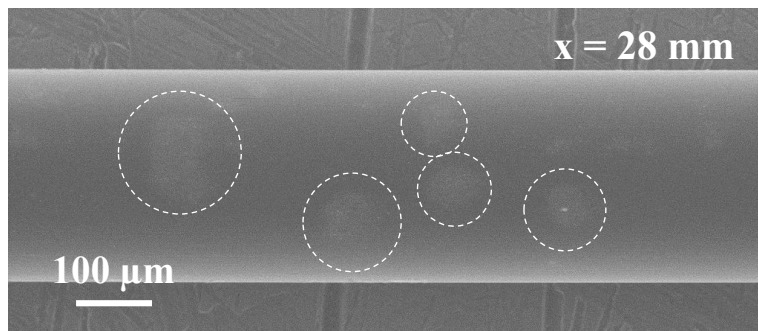
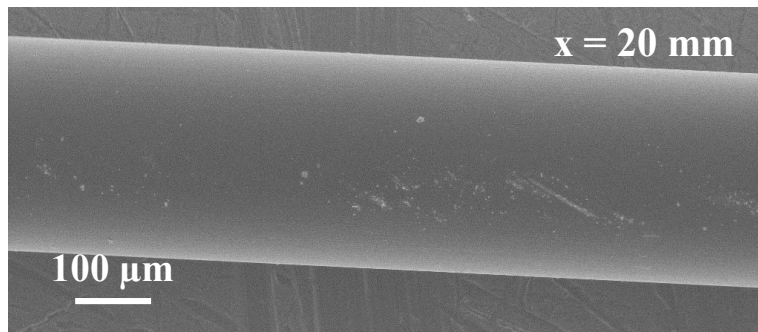
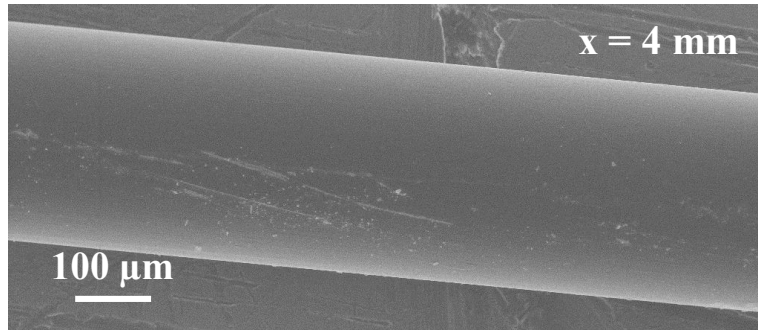
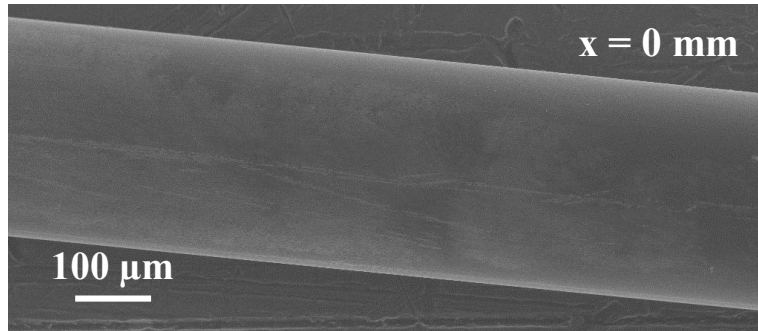
Pour la couche déposée à 10 W, on observe qu'à la fois l'épaisseur et la concentration en chlore sont constantes sur pratiquement toute la longueur du dépôt, avec un profil de type créneau, qui montre que la croissance de la couche s'effectue en excès de précurseur quelle que soit la position dans la décharge. On en déduit aussi que la production des sous-produits de réaction est également sans influence notable sur la croissance du revêtement. À 50 W, le profil d'épaisseur est légèrement décroissant, et indique donc que la consommation en précurseur est plus importante et conduit à une diminution de la concentration en réactifs d'amont en aval de la décharge dans le sens du flux de gaz. On note également de plus grandes variations de la teneur en chlore, que l'on peut attribuer à une moins bonne homogénéité du dépôt sur sa longueur, comme nous le verrons par la suite. La concentration en chlore plus importante à 50 W résulte du fait que la couche est plus épaisse et non que sa teneur en chlore est plus importante. En effet, la mesure des concentrations relatives des différents éléments présents est faite par EDX, dont la profondeur d'analyse est de l'ordre du micron, donc bien supérieure à l'épaisseur de la couche. Une partie du substrat est donc analysée en même temps que le revêtement. Si celui-ci est plus épais, on sonde une plus faible partie du substrat et les concentrations relatives des éléments de la couche sont donc plus élevées.

3.2.2.2 Évolution de la morphologie

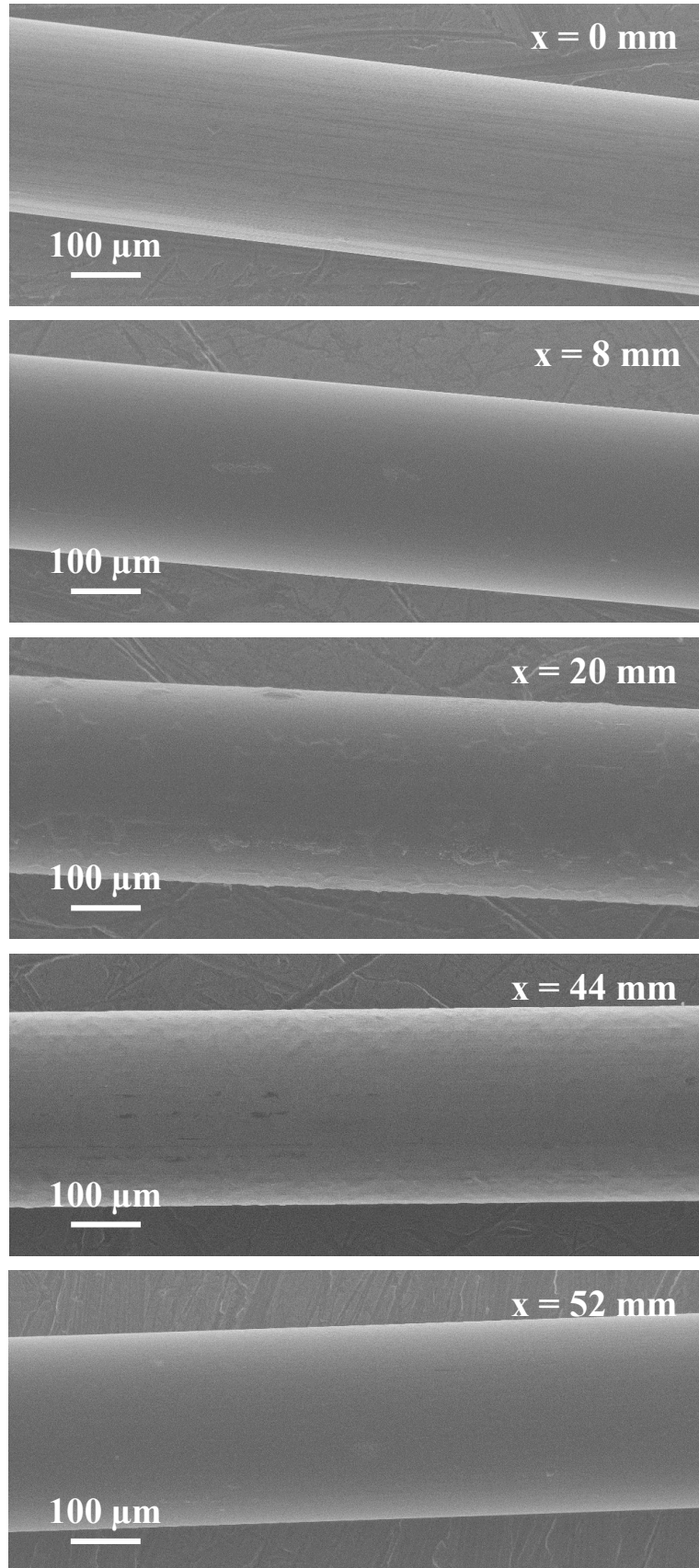
L'évolution de la morphologie de la couche en fonction de la position dans la décharge a également été étudiée. Pour cela, nous avons à nouveau réalisé des dépôts de 15 s à différentes puissances incidentes (10, 50 et 80 W) et nous les avons observés au MEB sur toute leur longueur. Ici aussi, une électrode relativement longue de 5 cm a été utilisée afin d'observer les variations de morphologie les plus marquées possibles. Des photographies des couches à différentes positions peuvent être visualisées [Figure 3-11](#).

On peut observer dans un premier temps que le dépôt est remarquablement lisse sur presque toute sa longueur pour une puissance incidente de 10 W, excepté quelques petits défauts ([Figure 3-11 a](#)). Aux positions 4 et 20 mm, on observe en effet quelques poussières et rayures qui se sont probablement déposées ou ont été faites entre le moment du prélèvement de l'échantillon et son installation dans l'enceinte du microscope. À la position 28 mm, on observe également des tâches circulaires plus claires (entourées en pointillés) d'un diamètre d'environ 100 μm . À 50 W ([Figure 3-11 b](#)), la morphologie de la couche mince est d'abord lisse sur les premiers millimètres, avant de devenir beaucoup plus rugueuse, avec l'apparition de rides comme observé aux positions 20 et 44 mm. La région ridée s'étend sur une longueur d'environ 3 cm. Le dépôt redevient ensuite lisse sur les derniers millimètres. À 80 W ([Figure 3-11 c](#)), la morphologie est très similaire à celle observée à 50 W : d'abord lisse, puis couverte de rides, mais cette fois-ci sur une longueur d'un peu plus de 4 cm, avant de redevenir lisse. La principale différence tient en ce que la morphologie est bien plus marquée à 80 W, avec parfois l'écaillage de la couche au niveau des rides, comme observé à la position 20 mm.

a)



b)



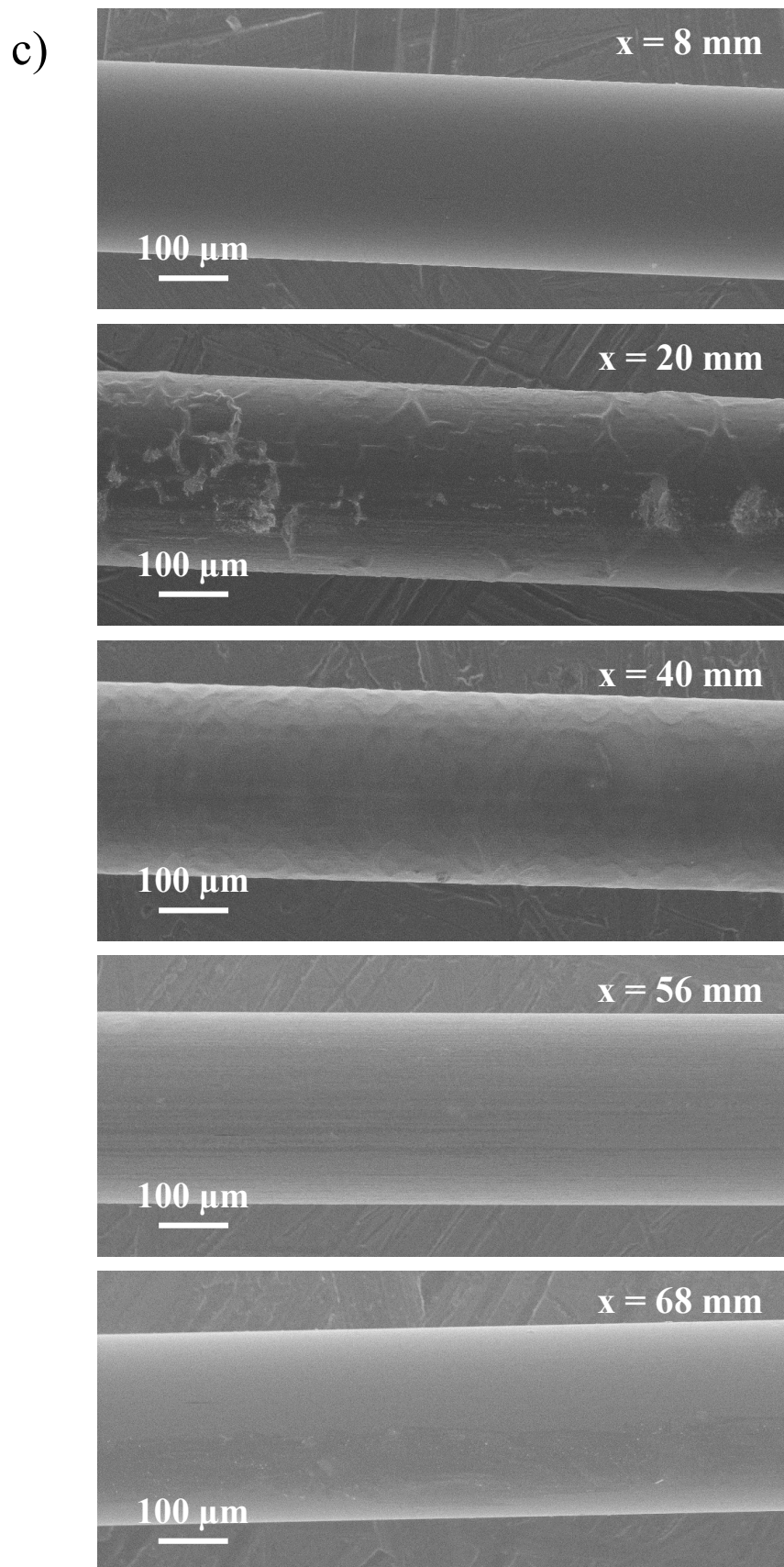


Figure 3-11 : Images MEB de l'évolution de la morphologie de dépôts de 15 s réalisés en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 5 cm, en fonction de la position dans la décharge et de la puissance incidente, suivant de haut en bas le sens du flux gazeux. La position est indiquée en haut à droite, considérant $x = 0$ mm comme l'endroit où le dépôt commence à se former. a) 10 W ; b) 50 W ; c) 80 W.

Nous pouvons donc conclure que l'augmentation de puissance dégrade la qualité de la couche. Un nombre plus important de défauts, qui plus est de plus en plus marqués et recouvrant une zone de plus en plus étendue, est en effet observé lorsque la puissance augmente. Il a en outre été constaté que la région la plus endommagée était située au milieu du dépôt, et donc dans la région centrale de l'électrode, le dépôt s'étendant de part et d'autre de l'électrode de façon à peu près symétrique. Une réduction de la taille de l'électrode conduit sensiblement à la même évolution de la morphologie de la couche, mais permet néanmoins de réduire la longueur de la zone sur laquelle s'étendent les défauts. À titre d'exemple, l'utilisation d'une électrode de 2,5 cm pour la réalisation d'un dépôt à 50 W conduit à une zone couverte de rides qui s'étend sur 1 cm, contre 3 cm pour une électrode deux fois plus longue.

Aussi pour la réalisation d'un dépôt en dynamique, il sera préférable de travailler avec une électrode la plus courte possible pour minimiser les dégâts occasionnés sur la couche. Par ailleurs, la réduction de la taille de l'électrode permet également de réduire l'effet de la consommation en précurseur qui, comme nous l'avons vu, peut également constituer une source d'inhomogénéités de la couche, notamment en termes de cinétique de dépôt. Cependant, pour des raisons d'ordre technique, nous ne sommes pas descendus en dessous d'une longueur d'électrode de 2,5 cm. En effet, le dispositif expérimental ne nous permet pas d'avoir des vitesses de défilement du substrat aussi faibles que nous voulons. Aussi, pour préserver des durées de traitement dynamique de plusieurs secondes, il nous faut maintenir une longueur minimale d'électrode. Nous n'avons pas excédé non plus, excepté pour le paragraphe qui suit, une puissance incidente de 50 W, toujours dans un souci de minimisation des dommages engendrés sur la couche.

3.2.3 Origine des défauts observés

L'objectif de cette partie est de déterminer l'origine des différents défauts que nous avons observés dans le paragraphe précédent. Aussi, pour mener à bien cette étude, nous serons amenés à travailler dans des conditions qui dépassent de loin, notamment en termes de temps de traitement, et parfois en termes de puissance incidente, celles que nous fixerons par la suite. Travailler dans de telles conditions permet en effet d'accentuer les phénomènes qui se produisent au cours de la phase de dépôt et de faciliter ainsi leur analyse. Nous prendrons toutefois le soin de déterminer si les observations faites ne sont pas uniquement produites dans les conditions extrêmes étudiées. En effet, l'allongement du temps de dépôt conduit à une forte augmentation de l'épaisseur des couches, et donc à une modification de leurs propriétés thermiques et électriques.

Le premier type de défaut que nous avons identifié est l'apparition de tâches circulaires plus claires que le reste de la couche sur le dépôt statique effectué en injectant une puissance incidente de 10 W ([Figure 3-11 a](#), position $x = 28$ mm). Le diamètre de ces tâches, avoisinant la centaine de microns, nous a menés à penser qu'elles pouvaient être la marque laissée par un filament de plasma, constitué d'une succession de micro-décharges localisées spatialement en

raison d'un effet mémoire (cf. [Annexe C.3](#)). L'hypothèse d'une telle interaction entre le plasma et la couche mince a été confortée par l'observation de figures de Lichtenberg sur la couche mince dans certaines situations ([Figure 3-12](#)). En effet, ces figures de Lichtenberg sont l'empreinte laissée par la diffusion d'espèces chargées, ions ou électrons, à la surface ou dans le volume d'un matériau isolant. Elles résultent d'une injection localisée de charges, dans notre cas à partir d'un streamer, qui, subissant la répulsion électrostatique, se répandent sur la surface isolante. De nouvelles branches plus fines se forment chaque fois qu'un flux de particules chargées se divise. Ces déplacements de charges dans le milieu isolant engendrent des modifications structurelles qui rendent leur parcours visible. L'observation d'une coupe transverse d'un fil revêtu par un dépôt en partie recouvert de figures de Lichtenberg a en effet montré une modification très nette de la structure de la couche aux endroits impactés par des streamers, comme on peut le visualiser [Figure 3-13](#). Les zones plus claires correspondent à une couche fortement endommagée, affichant une rugosité importante, tandis que les zones plus sombres, donc non impactées, correspondent à une couche relativement lisse.

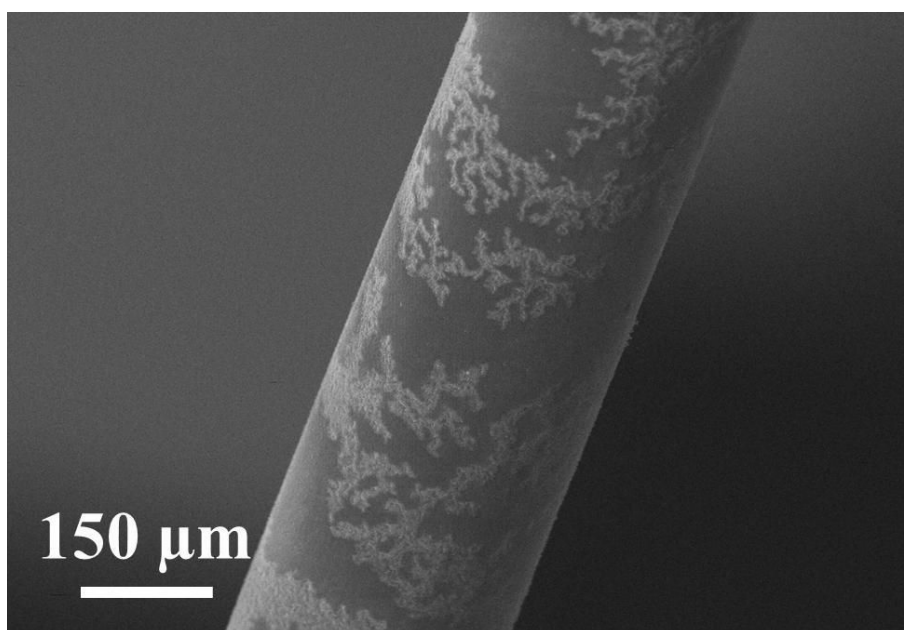


Figure 3-12 : Image MEB d'un dépôt réalisé en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 2,5 cm, pendant 30 s, avec une puissance incidente de 30 W, sur lequel on peut observer des figures de Lichtenberg.

Les figures de Lichtenberg peuvent aller jusqu'à recouvrir la quasi-intégralité de la surface de la couche sur une certaine longueur et dégrader une grande partie du revêtement ([Figure 3-14](#)). Elles permettent néanmoins de nous renseigner sur la nature isolante du dépôt que nous formons. Cependant, si la couche était isolante en tout point et à chaque instant, elle devrait afficher des figures de Lichtenberg dans chaque situation, ce qui n'est visiblement pas le cas. Aussi pouvons-nous soupçonner une évolution des propriétés électriques du dépôt en fonction de la position ou du temps de traitement.

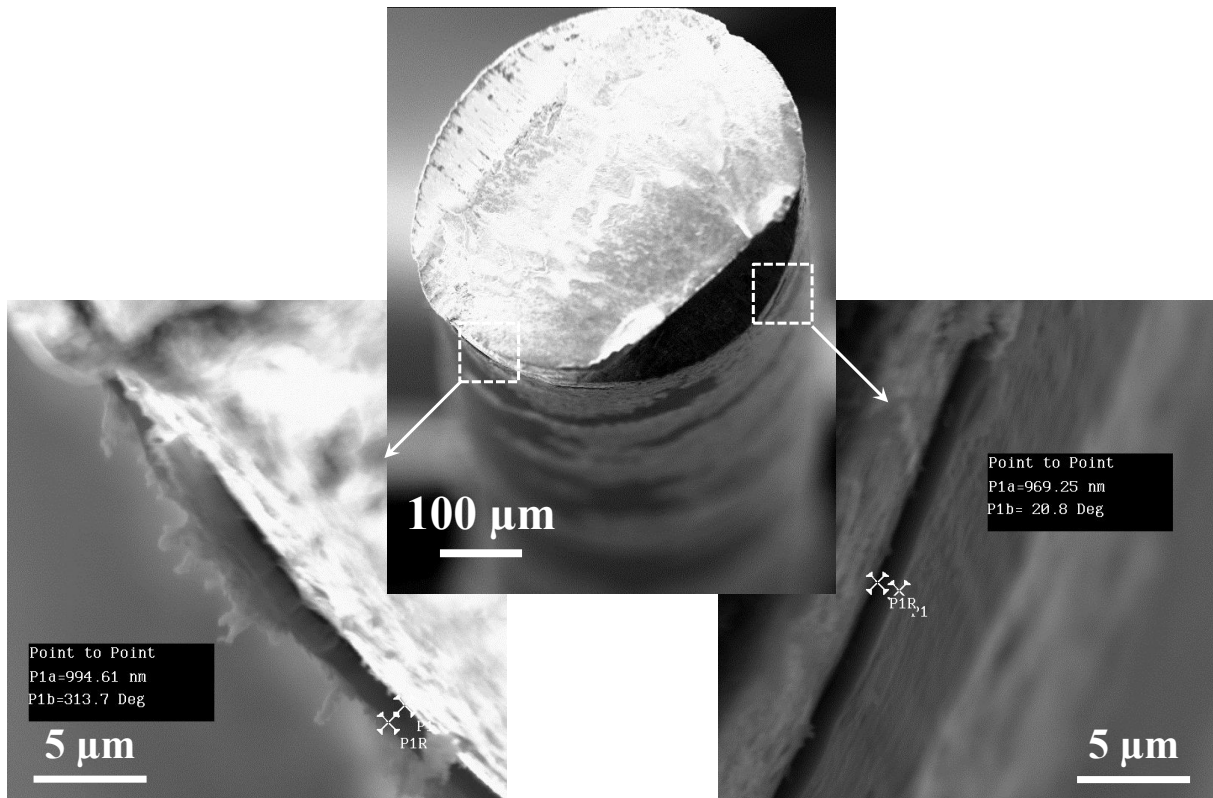


Figure 3-13 : Images MEB d'une coupe transverse d'un fil d'acier revêtu d'une couche mince réalisée en statique à partir de DCM avec une électrode de 2,5 cm, pendant 60 s avec une puissance incidente de 30 W. Les zones plus claires, résultant du développement de figures de Lichtenberg sur la couche, correspondent à des régions fortement endommagées, tandis que les zones plus sombres ne montrent aucune dégradation notable.

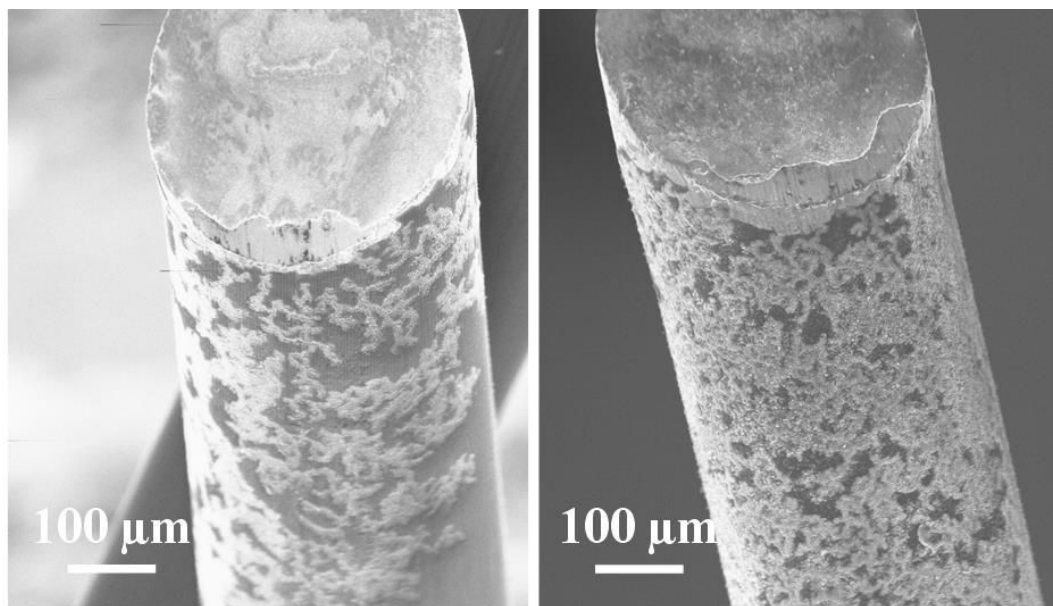


Figure 3-14 : Images MEB de dépôts réalisés en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 2,5 cm, pendant 60 s avec une puissance incidente de 30 W. Les couches minces sont partiellement (à gauche) ou totalement (à droite) recouvertes de figures de Lichtenberg.

Le caractère isolant de la couche peut dépendre soit de sa composition chimique, soit de son épaisseur. Or une évolution de la morphologie de la couche au-delà d'une certaine épaisseur a précisément été observée lors de la réalisation d'un dépôt à puissance incidente fixée (ici à 30 W) pour différents temps de traitement ([Figure 3-15](#)). Pour s'affranchir du problème de la modification de la morphologie en fonction de la position, l'observation de la couche a été faite toujours au même endroit, à savoir au milieu du dépôt formé (correspondant approximativement au milieu de l'électrode), soit aux environs de la position 12,5 mm en travaillant avec une électrode de 25 mm et en considérant que le bord de l'électrode est situé à la position 0 mm. On constate en effet que la couche ne présente aucun défaut notable pour un temps de traitement inférieur ou égal à 30 s, tandis que de fortes dégradations sont visibles pour un temps de traitement de 60 s. Une observation similaire pour des temps de traitement encore plus longs a même permis d'observer plus nettement une transition dans la croissance de la couche au-delà d'une certaine épaisseur ([Figure 3-16](#)), avec la superposition de deux structures de couche bien distinctes ou une fracture au sein même du revêtement, indiquant vraisemblablement une mauvaise cohésion entre deux structures différentes.

La seconde hypothèse pouvant permettre d'expliquer une modification des propriétés électriques de la couche est basée sur une évolution de la chimie du dépôt selon la position dans la décharge. Une telle évolution pourrait par exemple être occasionnée par une variation de la température, qui ne serait pas uniforme en tout point de la décharge. Or, un gradient de température, dirigé des extrémités vers le centre de la décharge, expliquerait par la même occasion pourquoi la couche serait plus endommagée au centre qu'en périphérie de la décharge.

En effet, si la température n'a pas pu être mesurée le long de la décharge, un indice important conforte cette hypothèse, à savoir la formation des rides décrites plus tôt, que l'on retrouve exclusivement dans la région centrale du dépôt, et qui recouvrent une surface croissante de la couche lorsque la puissance incidente (et donc la température) augmente. Le phénomène à l'origine de ces rides est le cloquage (flambage localisé), qui apparaît lorsque la couche mince subit des contraintes de compression, généralement après la phase de dépôt. Ces forces peuvent être générées par la relaxation de l'énergie élastique que la couche peut emmagasiner ou par la compression du substrat sur lequel la couche est déposée. Le cloquage peut mener à la fois à la formation de rides ou de bulles, qui correspondent à des régions où la couche se décolle du substrat, comme on peut l'observer [Figure 3-17](#).

Il est donc possible que le substrat subisse un échauffement important, issu de l'impact de streamers sur la surface du fil d'acier, et se dilate au cours de la phase de dépôt. La densité de streamers étant plus grande dans la région centrale de l'électrode, l'échauffement y serait plus important qu'en périphérie de la décharge, et un gradient thermique se formerait. Une fois la décharge éteinte, le substrat se comprimerait alors en refroidissant et soumettrait la couche à des contraintes de compression qui donneraient naissance à ces rides (compression uniaxiale) ou ces bulles (compression biaxiale ou relâchée). L'échauffement du substrat étant plus intense au milieu de la décharge, le phénomène de cloquage y serait plus marqué. Ces fortes contraintes peuvent mener à l'éclatement de la couche et donc à des régions où le substrat n'est plus revêtu et ne peut donc plus bénéficier des propriétés du revêtement pour adhérer au caoutchouc ([Figure 3-18](#)).

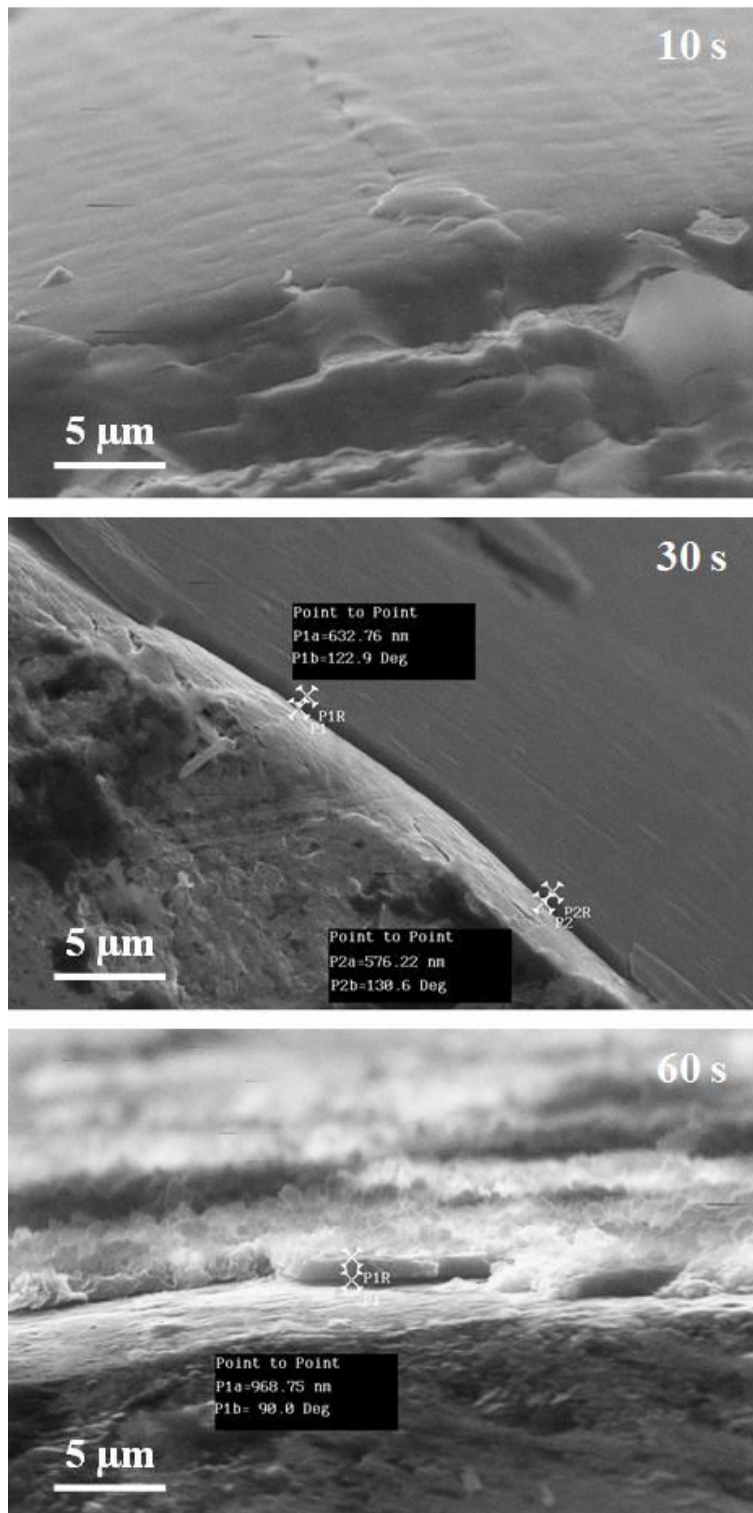


Figure 3-15 : Images MEB d'une coupe transverse d'un fil d'acier revêtu d'une couche mince réalisée en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 2,5 cm et une puissance incidente de 30 W en fonction du temps de traitement. La morphologie de la couche évolue au-delà d'un certain temps de traitement.

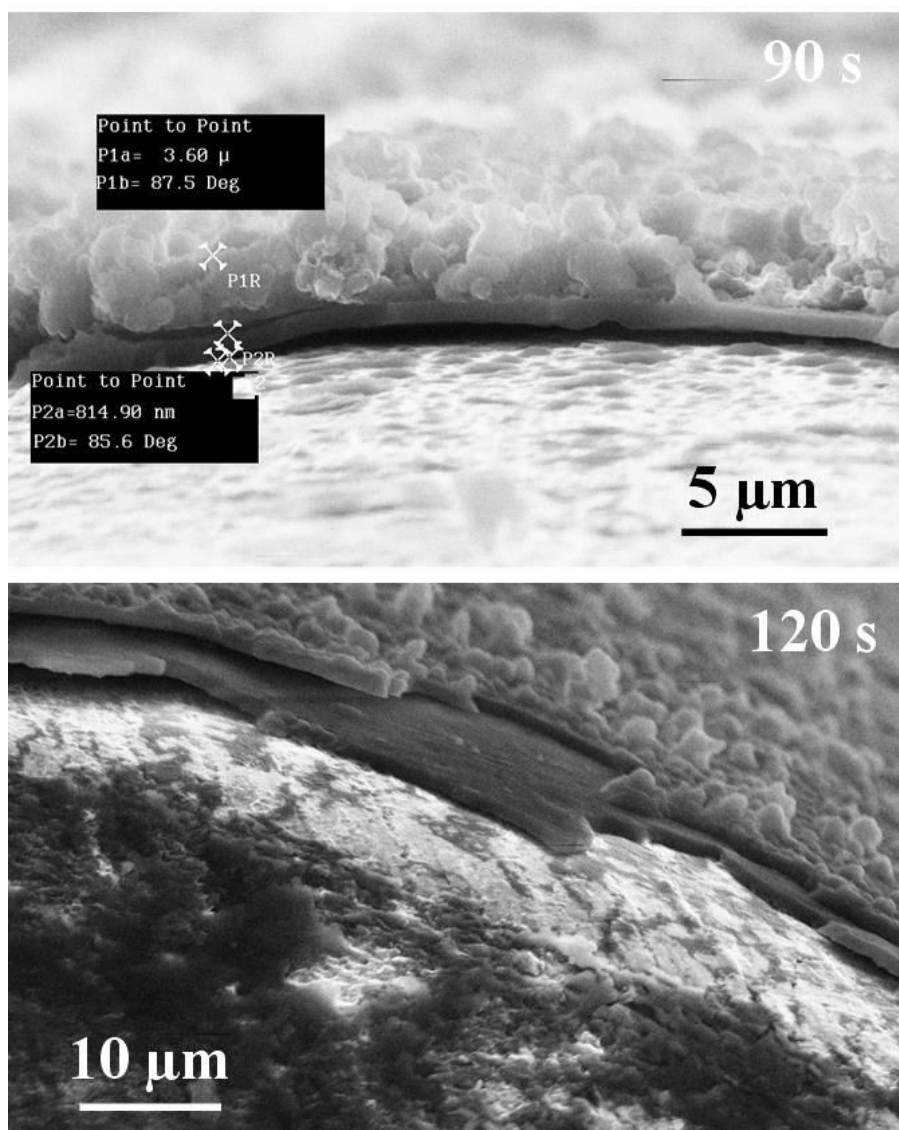


Figure 3-16 : Images MEB d'une coupe transverse d'un fil d'acier revêtu d'une couche mince réalisée en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 2,5 cm et une puissance incidente de 30 W en fonction du temps de traitement.

Les observations faites permettent de conclure que la cohésion interne de la couche est plus forte que son adhérence au substrat. Des observations complémentaires ont également permis de révéler que la couche pouvait complètement se délaminer du substrat ([Figure 3-19](#)).

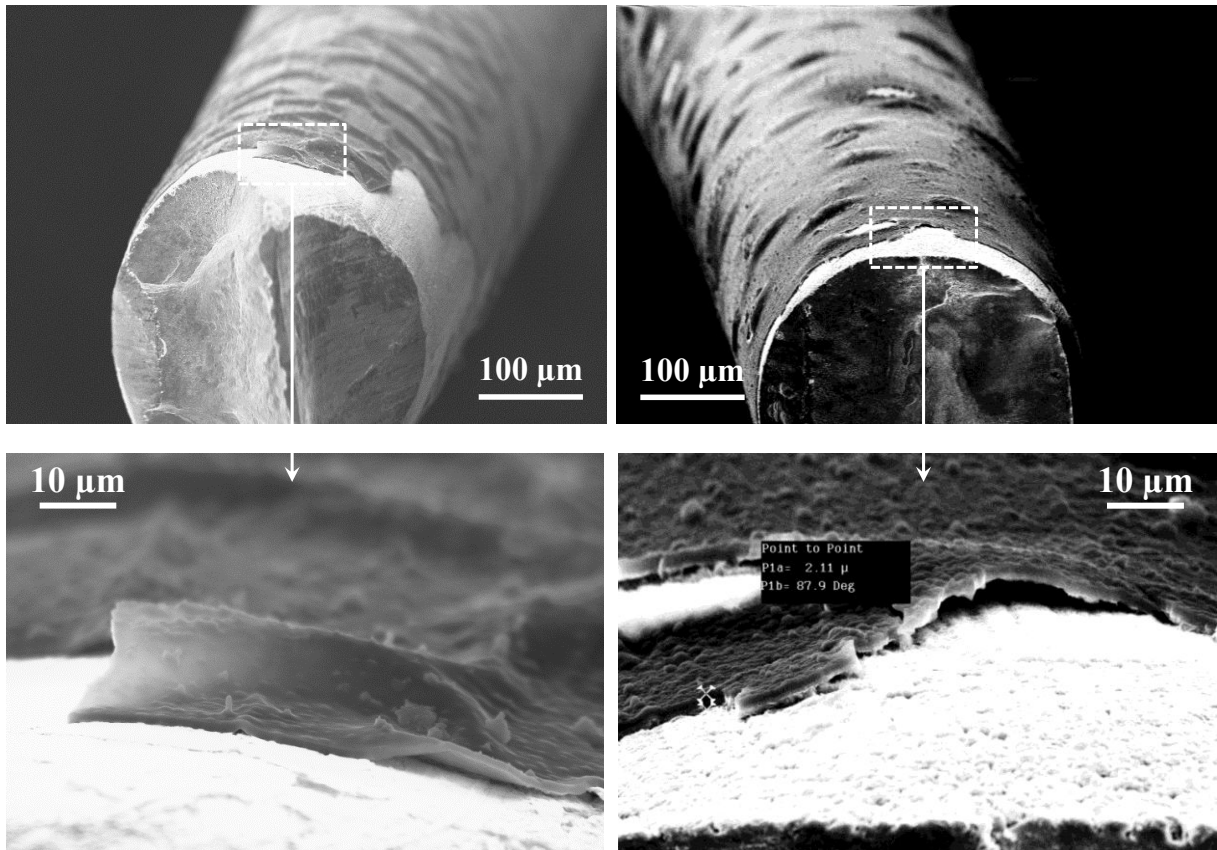


Figure 3-17 : Images MEB d'une coupe transverse de fils d'acier revêtus d'une couche mince réalisée en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 2,5 cm. À gauche : 50 W, 60 s ; à droite : 100 W, 120 s. On observe que les rides ou bulles formées par cloquage sont des zones où la couche se décolle du substrat.

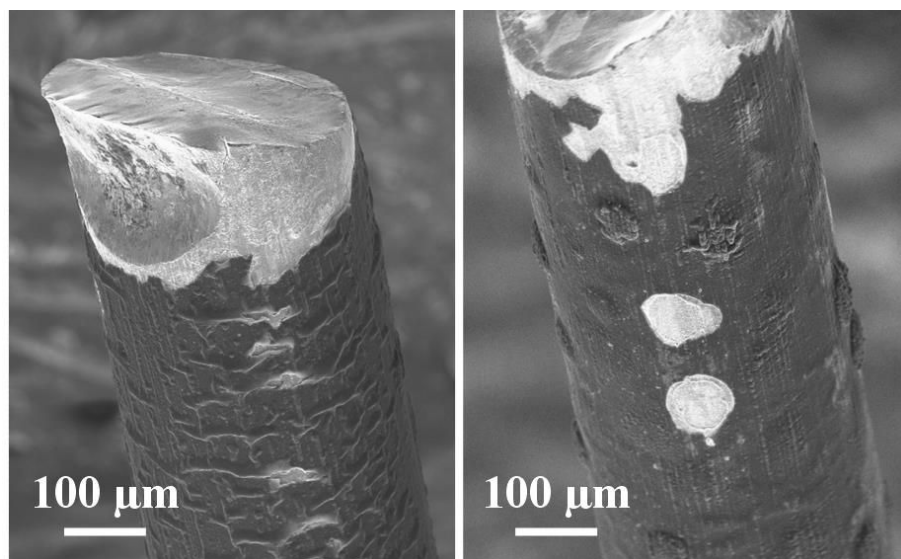


Figure 3-18 : Images MEB de couches minces réalisées en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 2,5 cm, pendant 60 s. À gauche : 70 W ; à droite : 90 W. Des contraintes de compression trop intenses peuvent conduire à l'éclatement de la couche.

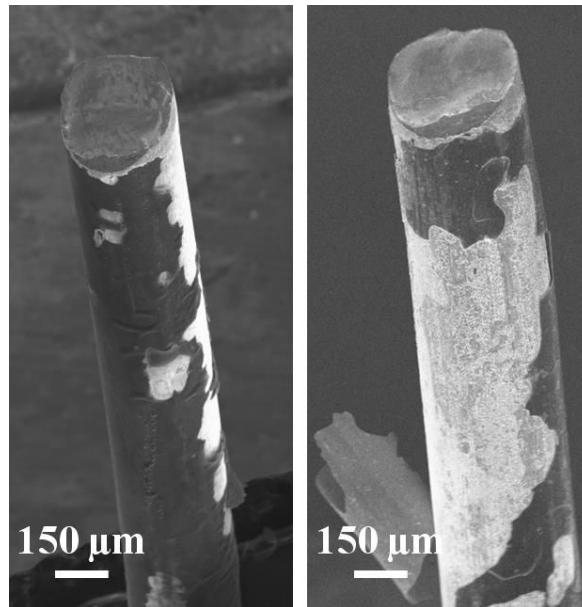


Figure 3-19 : Images MEB de couches minces réalisées en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 2,5 cm, pendant 60 s. À gauche : 50 W ; à droite : 80 W. De grosses parties de la couche peuvent se délaminer.

3.2.4 Cinétique de dépôt statique

Le dernier point que nous traiterons dans cette partie est la détermination de la cinétique de dépôt statique en fonction de la puissance incidente. Ce point a déjà été abordé au cours du paragraphe 3.2.2.1 où nous avons pu constater que la cinétique de dépôt était globalement constante sur pratiquement toute la longueur de la couche, et augmentait avec l'augmentation de la puissance incidente (Figure 3-10). Cette étude est particulièrement intéressante au regard du profil d'épaisseur de type créneau que nous obtenons en raison du fait que nous travaillons en excès de précurseur, ce qui nous permettra par la suite de corréler les cinétiques de dépôt statique et dynamique.

Le profil d'épaisseur de type créneau nous permet également de ne mesurer l'épaisseur des couches obtenues qu'en un seul point, que nous choisirons au milieu du dépôt, cette mesure étant représentative de l'épaisseur de la quasi-totalité de la couche pour une puissance donnée. Ne travaillant plus par la suite au-delà d'une puissance incidente de 50 W pour le dépôt de couche mince, nous fixerons cette puissance comme limite haute de notre gamme d'étude. De même, la longueur d'électrode choisie sera de 2,5 cm. La mesure d'épaisseur est réalisée après des temps de traitement de 15 et 30 s, pour évaluer une éventuelle variation de la cinétique de croissance de la couche au cours du temps. La mesure de l'épaisseur du revêtement au-delà d'un temps de dépôt de 30 s devient difficile en raison des transformations morphologiques importantes que subit la couche au-delà d'une certaine épaisseur et conduit à des valeurs complètement erratiques. L'évolution de la cinétique de dépôt statique en fonction de la puissance incidente est représentée Figure 3-20.

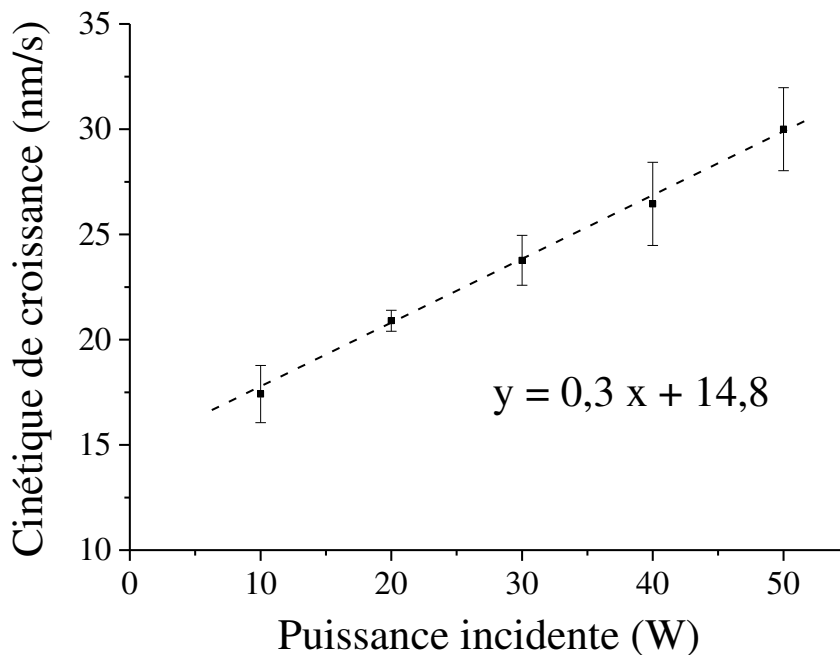


Figure 3-20 : Évolution de la cinétique de dépôt d'une couche mince réalisée en statique à partir de dichlorométhane avec une électrode de 2,5 cm, en fonction de la puissance incidente.

On peut observer que la cinétique de dépôt statique augmente linéairement avec la puissance incidente. La droite montrant cette évolution ne croise pas l'axe des ordonnées, correspondant à une valeur nulle de puissance incidente, puisque ceci indiquerait qu'il est possible d'obtenir une certaine cinétique de dépôt sans injecter la moindre énergie dans la décharge. Or pour qu'il y ait dépôt, il faut qu'il y ait décharge, laquelle ne peut s'amorcer qu'au-delà d'une puissance seuil. Par ailleurs, le suivi de l'épaisseur après différents temps de traitement a montré que la cinétique de croissance de la couche était relativement constante durant les trente premières secondes de dépôt.

Une autre remarque que l'on peut faire est que l'on obtient des vitesses de dépôt très proches que l'on travaille avec une électrode de 2,5 cm ou de 5 cm, comme on peut le voir en comparant la [Figure 3-10](#) et la [Figure 3-20](#). Ceci montre que pour une même puissance incidente, la cinétique de dépôt en un point du substrat est constante quelle que soit la longueur de l'électrode, à partir du moment où l'on est en excès de précurseur. Aussi, le fait que l'on traite une surface environ deux fois plus grande pour une même puissance incidente n'exerce pas d'influence significative, à l'inverse de ce que l'on pourrait imaginer. En effet, en divisant par deux la longueur de l'électrode, et donc approximativement la longueur de la décharge ([Figure 3-5](#)), on augmente d'un facteur deux la puissance par unité de surface, et on pourrait donc s'attendre à obtenir une cinétique de dépôt plus importante. Cette observation peut s'expliquer par le fait que pour une puissance incidente fixée, la puissance réellement dissipée dans la décharge est plus grande lorsqu'on augmente la taille de l'électrode (cf. [Figure 3-1](#)), tandis que le fait de multiplier par deux la longueur de l'électrode augmente d'un facteur inférieur à deux la longueur de la décharge ([Figure 3-5](#)). Il est ainsi possible que l'on préserve une

puissance dissipée par unité de surface à peu près identique lorsqu'on double la longueur de l'électrode, ainsi qu'une même cinétique de dépôt, aux incertitudes de mesure près.

Notons également que nous obtenons des cinétiques de dépôt relativement élevées par rapport à celles qui sont rapportées dans la littérature dans des configurations similaires à la nôtre, à savoir dans le cas de dépôt de couches minces dans une configuration DBD à la pression atmosphérique, dans lesquelles les vitesses de croissance des couches sont généralement inférieures au nm/s [61, 63, 64].

3.2.5 Conclusion sur l'étude du dépôt statique

Dans cette partie, nous avons déterminé que :

- le dépôt se forme sur une longueur légèrement supérieure à celle de la décharge, qui augmente avec la puissance incidente,
- le dépôt se fait en excès de précurseur dans la gamme 10 – 50 W, avec une électrode de 2,5 cm,
- la couche est homogène sur toute sa longueur, en termes de concentration en chlore et de cinétique de croissance, avec un profil d'épaisseur de type créneau,
- des défauts peuvent être observés sur la couche et voient leur densité augmenter avec l'augmentation de puissance. Ils sont issus d'interactions entre la couche et le plasma ou résultent d'un échauffement du substrat. Dans le premier cas, ils apparaissent lors d'une modification des propriétés électriques de la couche, qui peut survenir en raison d'une trop grande épaisseur ou d'une modification de la structure chimique du revêtement,
- la cinétique de croissance de la couche en statique est constante au cours des 30 premières secondes de dépôt et augmente linéairement avec la puissance incidente.

3.3 Étude du dépôt dynamique

Dans cette dernière partie, nous allons à présent étudier la couche qui se forme sur le substrat lorsque celui-ci défile à travers le réacteur et rencontre donc l'ensemble des différentes conditions de dépôt qui évoluent d'amont en aval de la décharge. Plus précisément, nous étudierons l'influence des différents paramètres opérationnels (puissance incidente, flux de précurseur et fréquence du signal haute tension) sur la cinétique de croissance et la morphologie du dépôt. Nous tenterons alors d'établir des relations entre les propriétés de la couche obtenue et les différents régimes de décharge décrits dans le paragraphe 3.1.3. La chimie de la couche sera également étudiée en fonction de la puissance incidente.

Nous fixerons à nouveau certaines conditions qui seront communes à l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, à savoir un flux d'argon principal de 10 slm, une électrode de 2,5 cm, comme justifié précédemment, et une vitesse de défilement du substrat dans le réacteur de 0,167 cm/s. La vitesse de défilement du substrat a été définie dans le but d'obtenir un temps de résidence de 15 secondes le long de l'électrode. Néanmoins, la décharge s'étendant de part et d'autre de l'électrode sur une longueur de plus en plus étendue lorsque la puissance augmente, le temps de résidence effectif dans la décharge augmentera avec la puissance incidente.

L'étude de l'influence de la puissance incidente sur les propriétés du dépôt dynamique sera réalisée dans la gamme 10 – 50 W, en fixant la fréquence du signal haute tension à 20 kHz, le flux d'argon de dilution à 0,8 slm et la puissance du Sonaer® à 40 %. L'étude du flux de précurseur sera également réalisée à 20 kHz mais en fixant la puissance incidente à 10 W. Les différentes conditions de flux d'argon de dilution et de puissance du Sonaer® étudiées seront les mêmes que dans le [Tableau 3-1](#). L'étude de la fréquence sera quant à elle réalisée à 10 W avec les conditions de flux de précurseur (0,8 slm ; 40 %). Les fréquences étudiées seront 4, 20 et 50 kHz.

Pour chaque condition, un dépôt dynamique sera réalisé pendant 30 min, de manière à traiter une longueur de 3 mètres de fil. Un échantillon sera prélevé tous les 50 cm approximativement pour suivre l'évolution de la cinétique et de la morphologie de la couche sur toute la longueur du substrat traité. La nécessité de cette précaution apparaît évidente lorsqu'on regarde l'état des réacteurs après 30 min de traitement dynamique, qui peut être visualisé [Figure 3-21](#) dans le cas de l'étude de la puissance incidente. On observe en effet un important dépôt de matière sur les parois intérieures des tubes à décharge, ce qui peut constituer une source de modifications des conditions de dépôt au-delà d'un certain temps de traitement et affecter directement les caractéristiques de la couche mince. La chimie des couches sera analysée par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR), par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol

(TOF-SIMS) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse (GC-MS). Les analyses XPS et TOF-SIMS seront réalisées directement sur le dépôt recouvrant le fil d'acier tandis que les analyses FTIR seront effectuées sur des extraits du dépôt recueillis après dissolution dans une solution de tétrahydrofurane (THF), comme expliqué dans le paragraphe 2.3.8.3. Les analyses GC-MS seront quant à elles réalisées à partir d'une fibre SPME (micro-extraction sur phase solide) ayant absorbé les éléments les plus volatils de la couche (cf. 2.3.8.4).

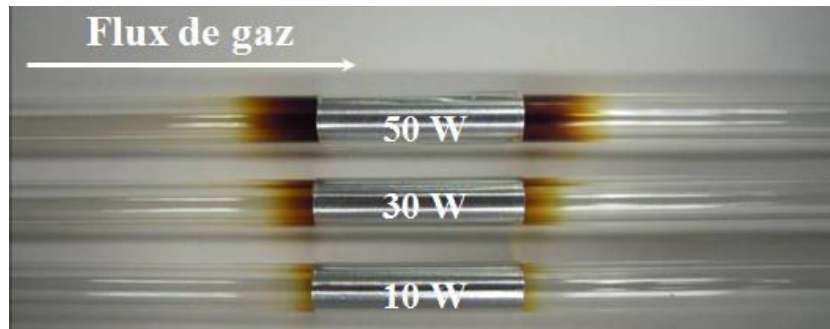


Figure 3-21 : Photographies illustrant l'état des réacteurs utilisés dans le cadre de l'étude de l'influence de la puissance incidente, après 30 minutes de dépôt dynamique. On observe un important dépôt de matière sur les parois intérieures des tubes à décharge.

Une observation commune à l'ensemble des résultats qui seront présentés, et que l'on peut d'ores et déjà faire, est que l'épaisseur et la morphologie des couches réalisées en dynamique sont identiques en tout point du substrat traité. On peut donc déduire que le dépôt de matière sur les parois intérieures du réacteur est sans influence notable sur les propriétés de la couche déposée en dynamique, au moins dans la gamme de temps de traitement étudiée.

3.3.1 Étude de la cinétique de dépôt dynamique

La cinétique de dépôt dynamique est définie comme l'épaisseur de couche déposée sur un substrat qui défile dans un réacteur à une vitesse d'un mètre par seconde. Elle s'exprime sous la forme :

$$v_d = e \times \omega$$

où e est l'épaisseur de la couche mesurée (en nm) dans une condition donnée et ω est la vitesse de défilement du substrat dans le réacteur, fixée dans toute cette partie à $1,67 \cdot 10^{-3}$ m/s. v_d s'exprime donc en $\text{nm} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

La cinétique de dépôt dynamique est tout d'abord représentée [Figure 3-22](#) en fonction de la puissance incidente. L'incertitude plus importante sur la mesure à 50 W provient des hétéro-

généités de la couche observées à cette puissance, que nous décrirons dans le paragraphe suivant, et qui ne permettent pas de mesurer une même épaisseur en chaque point. Néanmoins, en moyennant l'ensemble des valeurs mesurées, on observe que la cinétique de dépôt dynamique est une fonction linéaire de la puissance incidente dans la gamme étudiée.

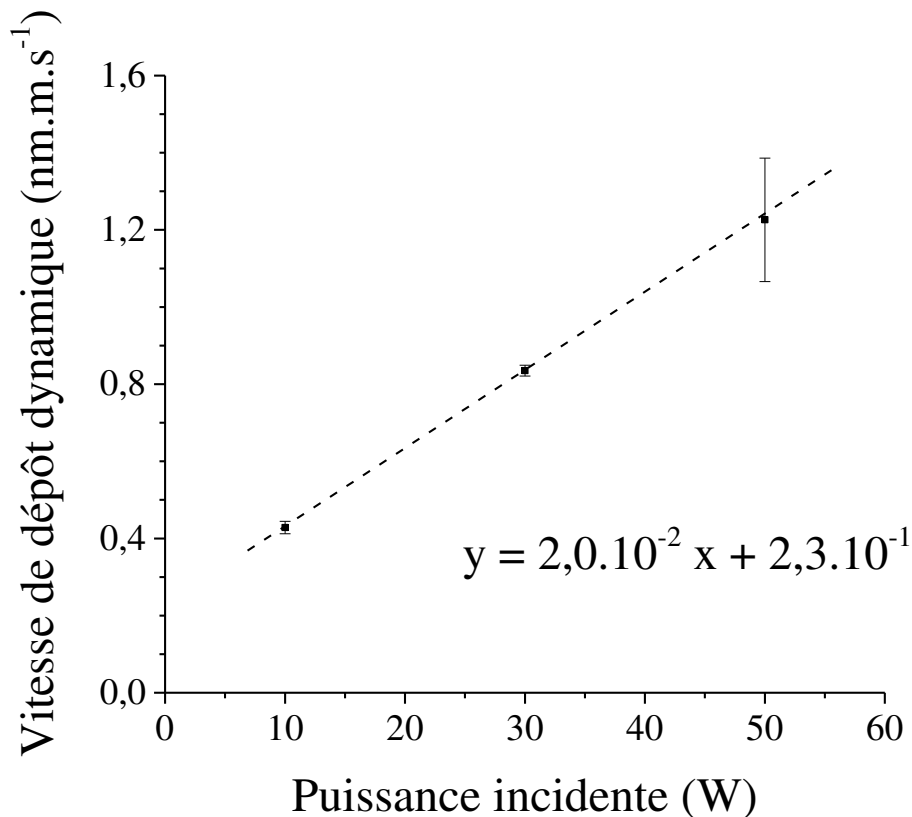


Figure 3-22 : Évolution de la cinétique de dépôt dynamique d'une couche mince réalisée en continu à partir de dichlorométhane à 20 kHz avec un flux d'argon de dilution de 0,8 slm et en réglant la puissance du Sonaer® à 40 %, en fonction de la puissance incidente.

Comme évoqué dans le paragraphe 3.2.4, la vitesse de dépôt dynamique peut être mise en relation avec la vitesse de dépôt statique. En effet, la cinétique de dépôt dynamique est conventionnellement exprimée dans la littérature [123] par la quantité :

$$v_d = \int v_s(x) dx$$

où $v_s(x)$ est la cinétique de dépôt statique à la position x . Or, nous avons vu que la cinétique de dépôt statique était globalement constante sur toute la longueur L_C du dépôt formé en statique, avec un profil d'épaisseur de type créneau (cf. Figure 3-10). La quantité précédente peut donc être approximée de la manière suivante :

$$v_d = \int_0^{L_C} v_s(x) dx \approx v_s \int_0^{L_C} dx = v_s \times L_C$$

On constate bien qu'en exprimant la cinétique de dépôt statique et la longueur du dépôt sous les formes $v_s = e / \tau$ et $L_C = \omega \times \tau$, avec τ la durée du traitement, on retrouve bien la première expression $v_d = e \times \omega$.

L'évolution de la cinétique de dépôt dynamique en fonction du flux de précurseur envoyé dans la décharge a également été étudiée et peut être appréciée [Tableau 3-3](#) pour différentes conditions de flux.

Flux Ar de dilution (slm)	Puissance du Sonaer® (%)	Concentration en DCM (‰)	Puissance dissipée (W)	Vitesse de dépôt dynamique (nm.m.s ⁻¹)
0,4	40	2,6	3,3	0,36 ± 0,05
0,8	40	5,4	3,3	0,41 ± 0,05
1,5	40	4,4	3,3	0,36 ± 0,05
3	40	5,7	3,3	0,41 ± 0,05
0,8	100	20,8	4,4	0,57 ± 0,07

Tableau 3-3 : Mesure de la cinétique de dépôt dynamique d'une couche mince réalisée en continu à partir de dichlorométhane à 10 W et à 20 kHz, pour différentes conditions de flux de précurseur. La concentration en dichlorométhane du gaz et la puissance réellement dissipée dans la décharge correspondant à chaque condition sont également indiquées.

On observe que pour une puissance du Sonaer® donnée, la cinétique de dépôt dynamique est à peu près constante quel que soit le flux d'argon de dilution, aux incertitudes de mesure près. En revanche, l'augmentation de la puissance du Sonaer® conduit à une nette augmentation de la cinétique de croissance de la couche. Pour interpréter ce phénomène, les concentrations en DCM de la phase gazeuse, ainsi que la puissance réellement dissipée dans la décharge, sont également indiquées [Tableau 3-3](#) pour chaque condition de flux. On peut ainsi observer que l'augmentation de la puissance du Sonaer® augmente à la fois la concentration en DCM et la puissance dissipée. Cependant, il est peu probable que ce soit l'augmentation de la concentration en DCM qui soit « directement » responsable d'une cinétique de dépôt accrue puisque nous avons clairement établi que nous travaillons déjà en excès de précurseur avec une concentration plus faible. Néanmoins, nous avons également déterminé qu'une augmentation de la concentration en précurseur permettait une meilleure dissipation de l'énergie dans la décharge (3.1.1) et que l'augmentation de l'énergie dissipée (par l'intermédiaire de l'augmentation de la puissance incidente) accélérât la croissance de la couche (3.2.4). C'est donc l'augmentation de la puissance dissipée dans la décharge qui est responsable de la plus grande cinétique de dépôt, probablement liée à une augmentation de la température.

La même conclusion peut être faite à partir de l'étude de l'évolution de la cinétique de dépôt dynamique en fonction de la fréquence du signal haute tension (Figure 3-23). En effet, nous pouvons constater que l'augmentation de la fréquence, qui permet également une meilleure dissipation de l'énergie (cf. Figure 3-2), accroît la cinétique de croissance de la couche. L'évolution de la cinétique de dépôt dynamique en fonction de la fréquence du signal haute tension est également linéaire dans la gamme étudiée.

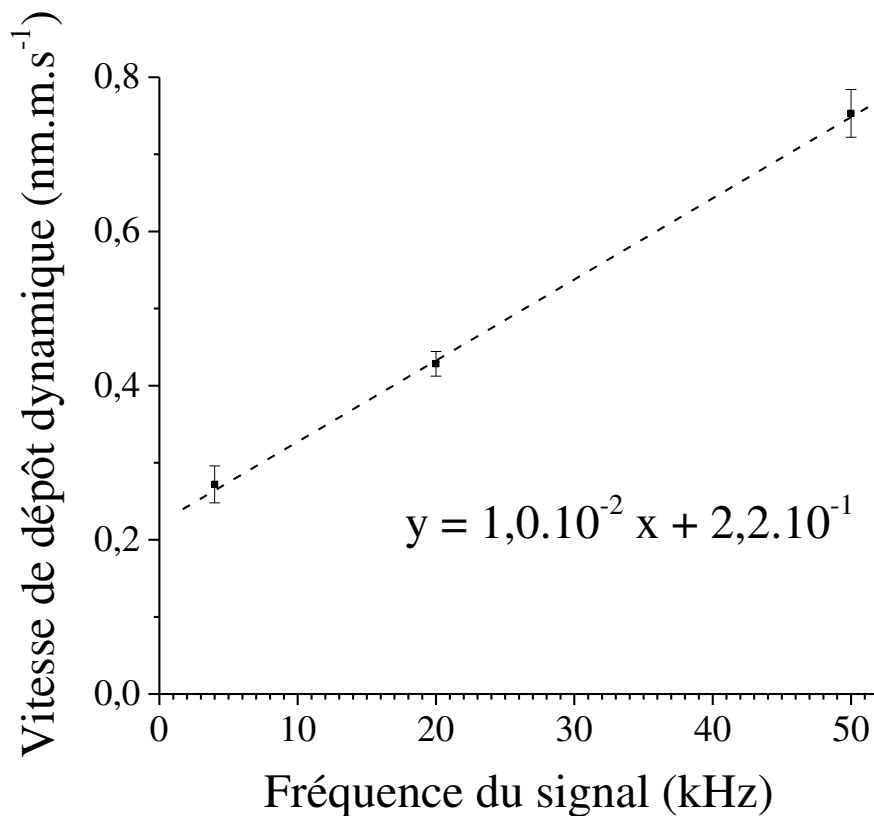


Figure 3-23 : Évolution de la cinétique de dépôt dynamique d'une couche mince réalisée en continu à partir de dichlorométhane à 10 W avec un flux d'argon de dilution de 0,8 slm et une puissance du Sonaer® de 40 %, en fonction de la fréquence du signal haute tension.

3.3.2 Étude de la morphologie en dynamique

La morphologie de la couche réalisée en dynamique s'est également montrée fortement dépendante des paramètres opérationnels. Dans un premier temps, on peut observer sur les Figure 3-24 et Figure 3-25, l'effet de la puissance incidente sur l'aspect du revêtement obtenu. On constate que la couche affiche un aspect remarquablement lisse sur toute la longueur du substrat traité pour des puissances incidentes de 10 et 30 W. En revanche, d'importantes dégradations peuvent être observées à 50 W, avec l'omniprésence des rides déjà décrites au cours de l'étude statique. Ces rides entraînent un écaillage important du dépôt et sont accompagnées de nombreuses zones de germination secondaire.

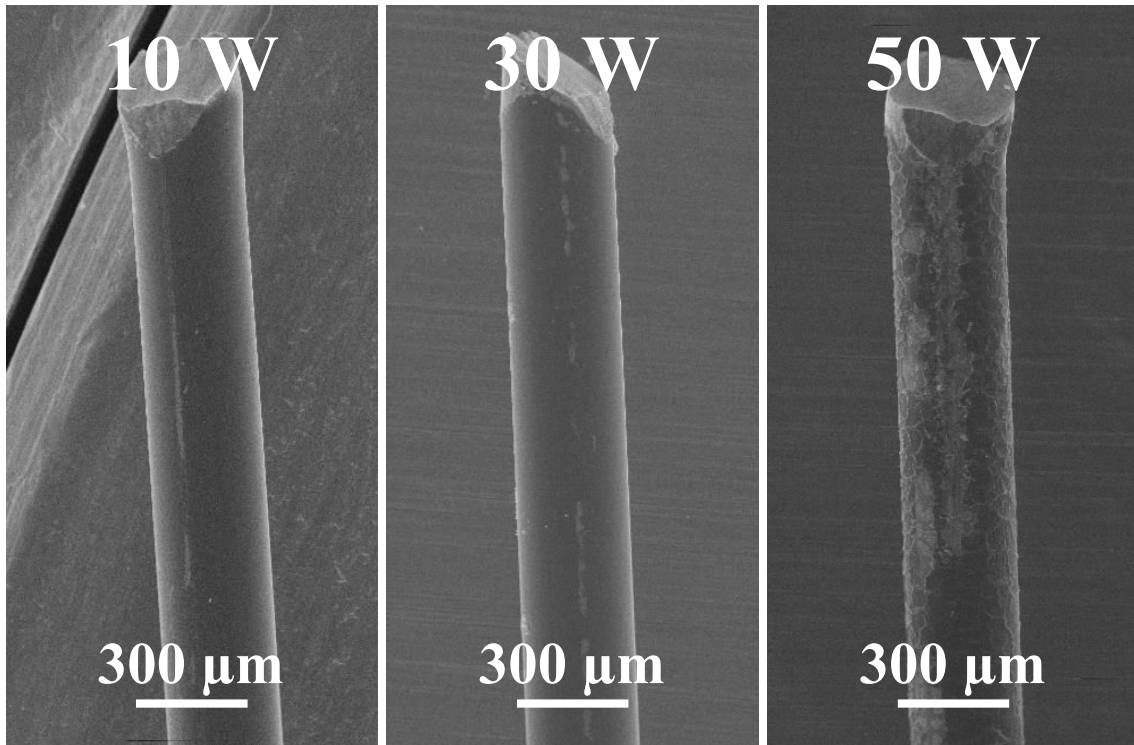


Figure 3-24 : Images MEB de l'évolution de la morphologie d'un dépôt réalisé en dynamique à partir de DCM, en fonction de la puissance incidente, pour une fréquence de 20 kHz et des conditions de flux (0,8 slm ; 40 %).

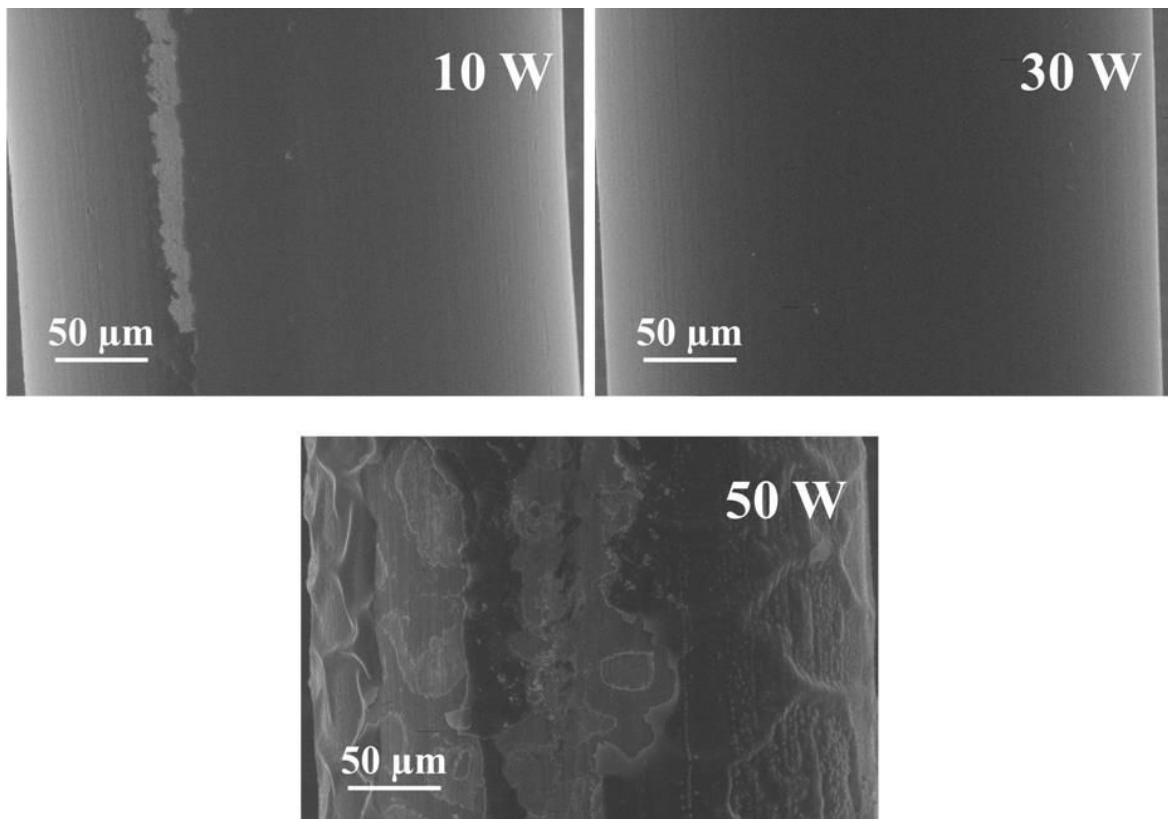


Figure 3-25 : Zoom MEB des images présentées Figure 3-24.

Il est également intéressant de constater que les couches réalisées à 10 et 30 W présentent une étroite zone, dépourvue de revêtement, qui s'étire sur toute la longueur du dépôt. Il s'agit très probablement d'un arrachement d'une partie de la couche, suite à la mise en contact entre le substrat fraîchement revêtu et la poulie en sortie du réacteur. Ce point sera rediscuté plus tard, lorsque nous traiterons des résultats d'adhésion.

Les défauts observés peuvent avoir différentes origines. Nous avons vu dans le paragraphe 3.1.3 que l'augmentation de puissance pouvait entraîner une augmentation du caractère filamentaire de la décharge ainsi qu'une élévation du courant. Les dégradations observées à 50 W pourraient donc être le résultat de l'interaction entre la couche et des micro-décharges. Cette interaction ne se produirait cependant qu'au-delà d'une certaine épaisseur. En effet, les spectres de courant à 30 et 50 W sont trop similaires et les morphologies trop différentes pour que le régime de décharge puisse à lui seul être responsable des dégradations observées. Aussi est-il plus probable que les défauts observés proviennent d'une élévation importante de la température du substrat. Celle-ci peut être provoquée par l'augmentation du courant de décharge, avec une transition qui se produit entre 30 et 50 W, et qui fait subir de sévères dommages au revêtement, comme un important cloquage (cf. 3.2.3), conduisant à la délamination puis à l'écaillage de la couche mince.

La morphologie évolue également de façon importante lorsque le flux de précurseur est modifié (Figure 3-26 et Figure 3-27). En effet, si pour une puissance du Sonaer® de 40 %, la couche obtenue est remarquablement lisse quel que soit le flux d'argon de dilution, le revêtement obtenu pour une puissance du Sonaer® réglée à 100 % apparaît fortement endommagé.

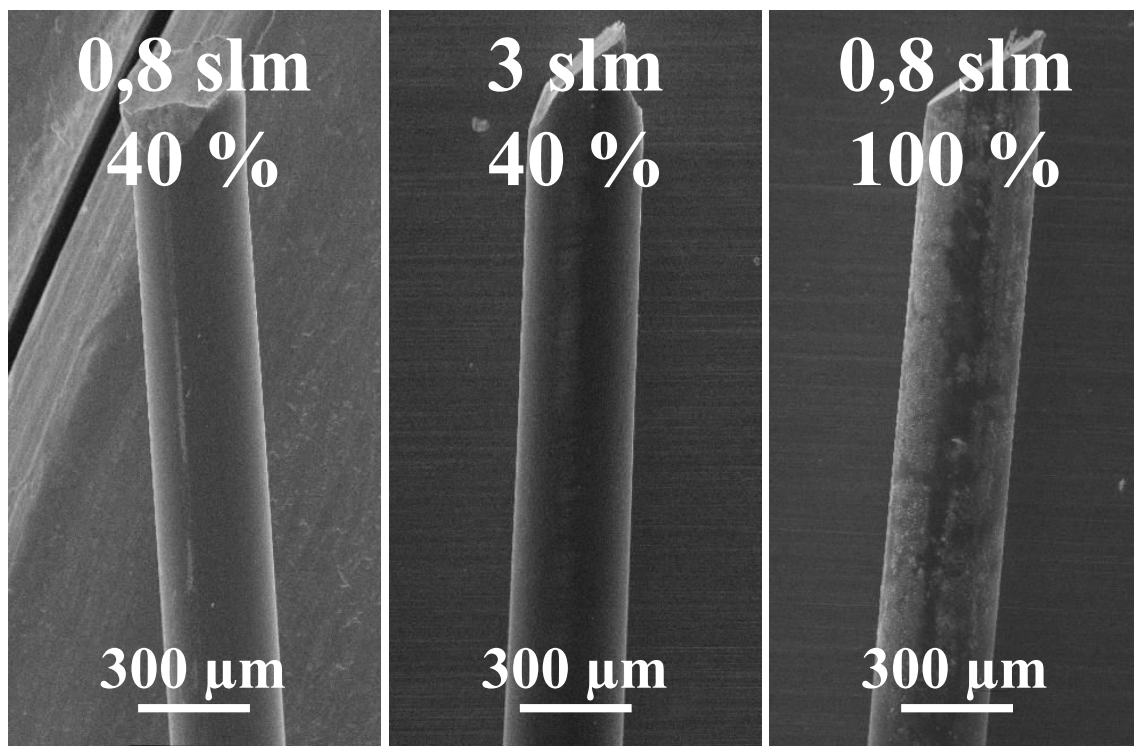


Figure 3-26 : Images MEB de l'évolution de la morphologie d'un dépôt réalisé en dynamique à partir de DCM, pour différentes conditions de flux, à 10 W et 20 kHz.

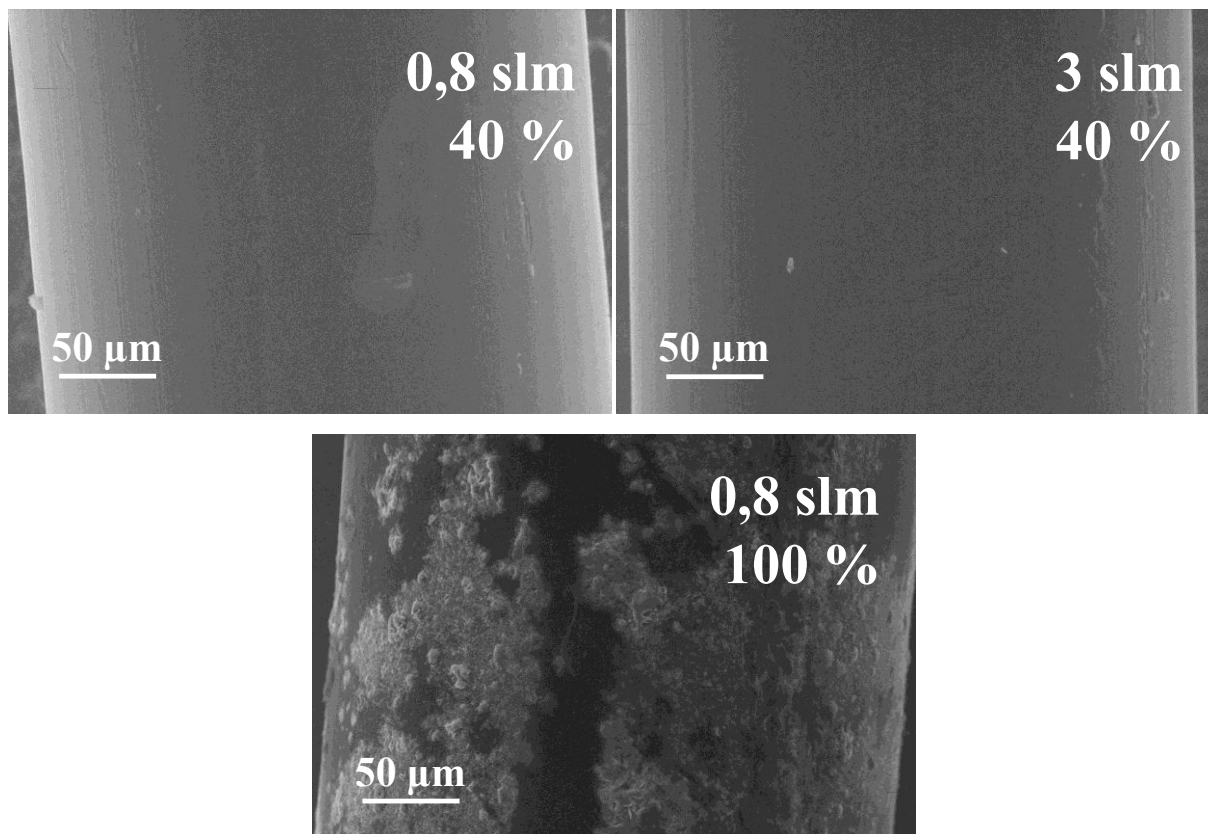


Figure 3-27 : Zoom MEB des images présentées [Figure 3-26](#).

Néanmoins, les défauts observés sur ce dernier dépôt se distinguent assez nettement de ceux observés dans le cas de la couche déposée à 50 W. Les rides et les délaminations du revêtement ne sont notamment plus observées mais la structure de la couche semble profondément modifiée sur une grande partie de sa surface. Nous pouvons ainsi conclure que les dégradations observées ne sont probablement pas d'origine thermique.

Les spectres de courant illustrés [Figure 3-8](#) peuvent ici nous aider à éclaircir ce phénomène. En effet, nous avons précédemment constaté que l'augmentation du flux d'argon de dilution n'occasionne pas de changement significatif dans le régime de décharge, contrairement à l'augmentation de la puissance du Sonaer®, qui rend la décharge beaucoup plus filamentaire. Les modifications structurelles de la couche sont donc dans ce cas le résultat de l'interaction entre des micro-décharges et le revêtement.

L'influence de la fréquence du signal haute tension sur la morphologie du revêtement a également été étudiée ([Figure 3-28](#) et [Figure 3-29](#)). Elle a permis d'apporter de plus amples informations sur ces différents points. La morphologie des revêtements obtenus ne présente pas de défaut particulier quelle que soit la fréquence, excepté quelques rides qui apparaissent de temps à autre sur la couche déposée à 50 kHz.

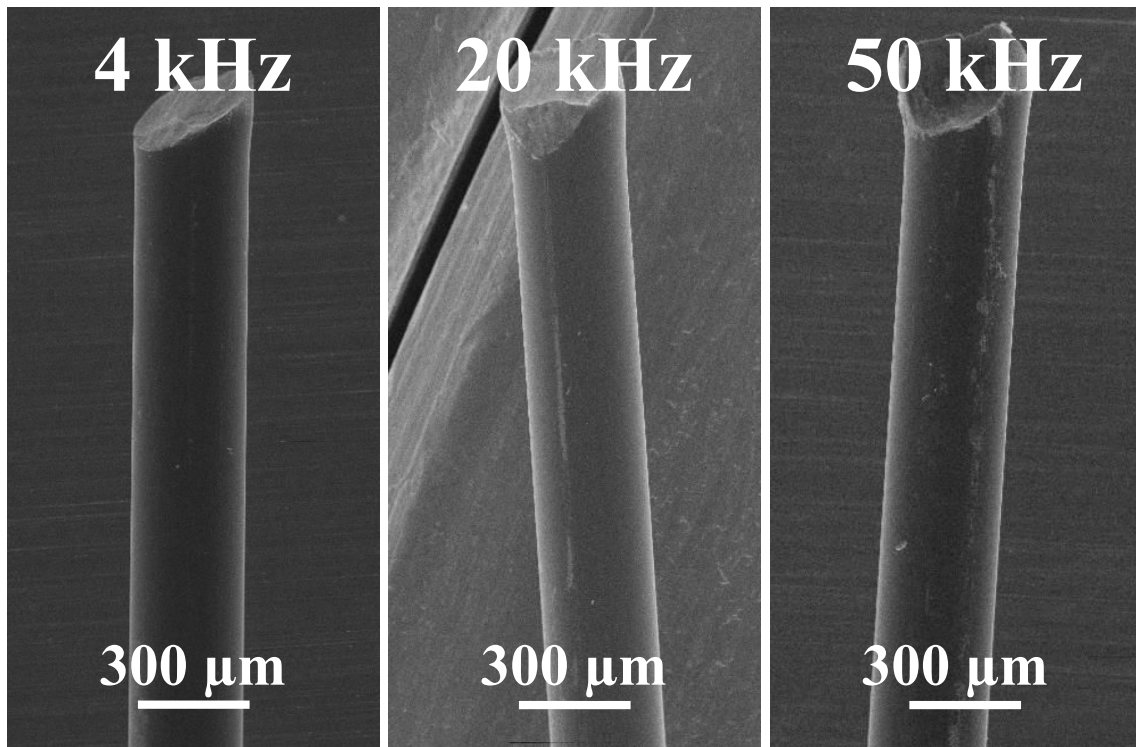


Figure 3-28 : Images MEB de l'évolution de la morphologie d'un dépôt réalisé en dynamique à partir de DCM, en fonction de la fréquence du signal haute tension, à 10 W pour des conditions de flux (0,8 slm ; 40 %).

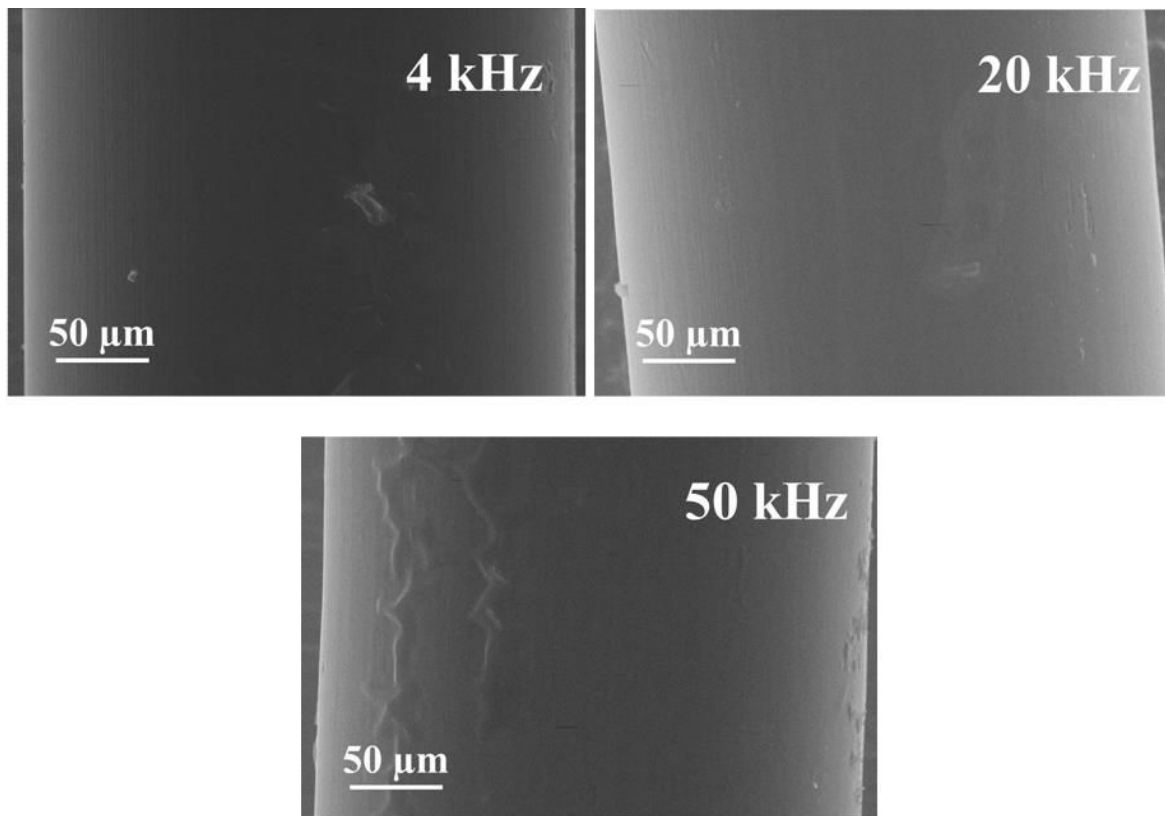


Figure 3-29 : Zoom MEB des images présentées Figure 3-28.

En observant les courants de décharge associés à ces couches ([Figure 3-9](#)), on constate cependant que le régime de décharge apparaît complètement filamentaire à 4 kHz, alors qu'aucune dégradation n'est visible sur la couche associée. Ceci peut néanmoins s'expliquer par la faible épaisseur du revêtement (environ 150 nm), ce qui conforte à nouveau l'idée que les micro-décharges ne commencent à détériorer la couche que lorsque celle-ci dépasse une certaine épaisseur. On peut ainsi imaginer que le substrat est capable d'évacuer les charges tant que le dépôt n'est pas trop épais.

La quasi-disparition du caractère filamentaire à 50 kHz montre qu'il est alors possible d'obtenir des couches plus épaisses (environ 450 nm) qui ne présentent aucune dégradation occasionnée directement par la décharge. Les rides observées sont à nouveau causées par un échauffement plus important à 50 kHz en raison d'une meilleure dissipation de l'énergie dans la décharge à cette fréquence ([Figure 3-2](#)).

3.3.3 Étude de la chimie du dépôt en dynamique

Nous terminerons ce chapitre par une étude de la chimie de la couche. Afin de déterminer comment celle-ci évolue à travers son épaisseur, des profils de concentration en profondeur ont été réalisés par XPS pour deux conditions de puissance incidente : 10 et 50 W. Ces dépôts ont été réalisés en augmentant la vitesse de défilement à 0,5 cm/s, de manière à abaisser le temps de résidence au sein de l'électrode à 5 s et réduire l'épaisseur des couches pour réaliser l'analyse sur une durée convenable. Dans ces conditions, on déduit à partir de la [Figure 3-22](#) que les épaisseurs de couche sont approximativement de 85 nm pour le dépôt réalisé à 10 W et de 245 nm pour le dépôt à 50 W. Les profils obtenus sont représentés [Figure 3-30](#).

On peut observer que les couches sont intégralement composées de carbone et de chlore, et que les concentrations [C] et [Cl] sont globalement constantes à travers le revêtement, avec juste une légère variation dans le cas du dépôt à 50 W lorsqu'on s'approche de l'interface couche mince / substrat. Ceci montre d'une part que si des impuretés sont présentes dans la décharge (gaz atmosphériques), elles ne s'incorporent pas ou très peu à la couche, le seuil de détection de l'XPS étant de l'ordre de 1 %. Et d'autre part, la constance des concentrations [C] et [Cl] montre que les conditions de dépôt sont stables dans le temps, au moins pour des épaisseurs de couche allant jusque 250 nm.

La faible teneur en chlore détectée dans la couche, de 10 à 15 %, montre qu'une grande partie du chlore de la molécule de précurseur initiale ne participe pas à la croissance de la couche, la stoechiométrie du dichlorométhane étant de 33 % de carbone pour 67 % de chlore. La détection d'oxygène en extrême surface du revêtement montre par ailleurs que le dépôt s'est oxydé au contact de l'atmosphère entre le moment de sa sortie du réacteur et sa mise en place dans l'enceinte d'analyse de l'XPS.

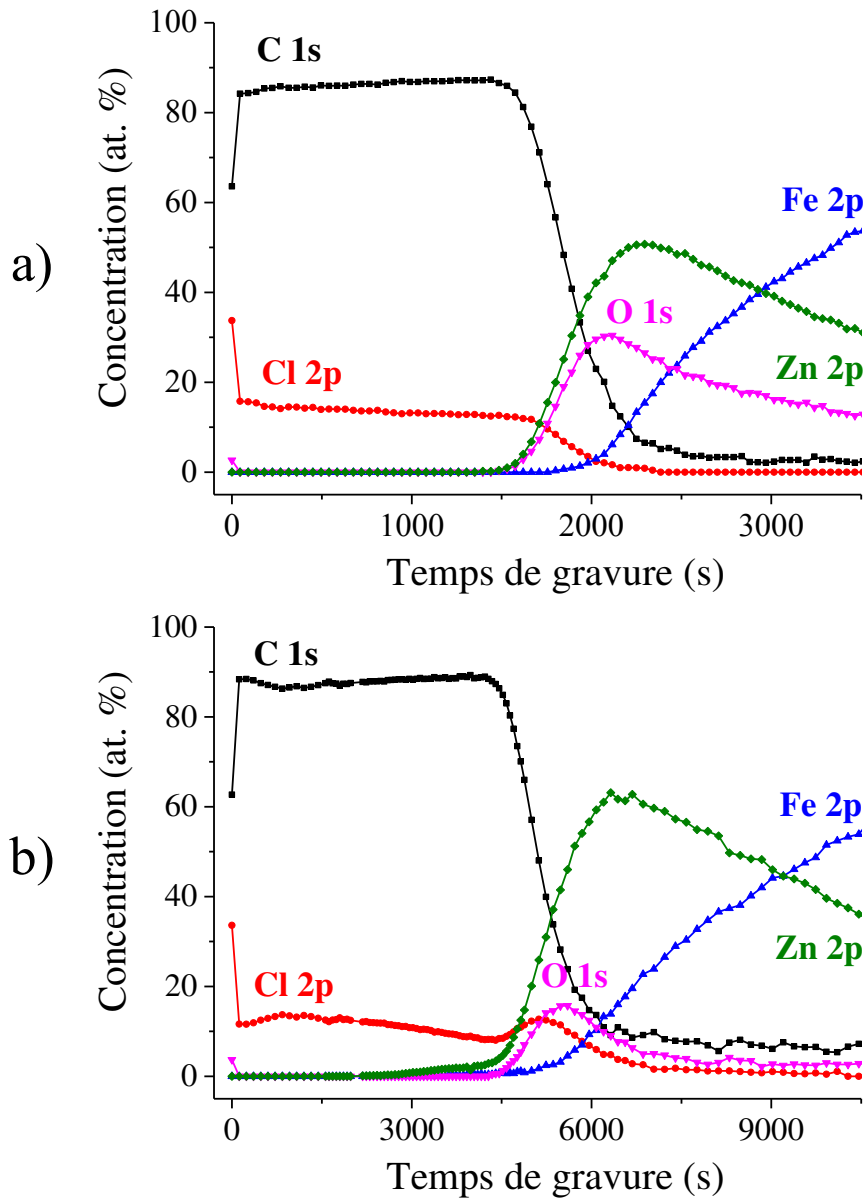


Figure 3-30 : Profils de concentration en profondeur réalisés par XPS sur des dépôts effectués en dynamique avec une vitesse de défilement de 0,5 cm/s, pour deux conditions de puissance incidente. a) 10 W ; b) 50 W.

La principale différence entre les dépôts réalisés à 10 et 50 W apparaît au niveau de l'interface couche mince / substrat. En effet, dans le cas de la couche à 10 W, on observe que le zinc et l'oxygène apparaissent au même moment, traduisant la présence d'oxyde de zinc en surface du substrat avant dépôt. En revanche, dans le cas de la couche à 50 W, on voit un décalage très net entre l'apparition du zinc et celle de l'oxygène, le zinc étant détecté bien avant que l'oxygène n'apparaisse. On peut ainsi déduire qu'au niveau de l'interface, du zinc est présent sous une autre forme que ZnO lorsque le dépôt est réalisé à 50 W. Nous reviendrons plus en détail sur ce point lorsque nous traiterons des résultats d'adhésion et étudierons plus attentivement l'interface.

Pour suivre de manière plus approfondie l'évolution de la chimie de la couche en fonction de la puissance incidente, nous avons fait l'acquisition des spectres haute résolution du carbone et du chlore à l'intérieur de dépôts réalisés pour trois puissances incidentes différentes : 10, 30 et 50 W. La vitesse de défilement a été rétablie à 0,167 cm/s pour se replacer dans les conditions de l'étude morphologique et cinétique. L'acquisition des spectres a été réalisée après 80 secondes de pulvérisation sous faisceau Ar⁺ afin de décaper l'extrême surface du revêtement et supprimer l'oxygène de contamination. Les spectres obtenus se sont montrés remarquablement identiques quelle que soit la puissance, ces derniers étant pratiquement superposables. Une désommission des spectres haute résolution du chlore 2p et du carbone 1s obtenus lors de l'analyse de la couche faite à 10 W est présentée [Figure 3-31](#) et [Figure 3-32](#), les caractéristiques des différentes contributions présentes dans ces spectres étant indiquées [Tableau 3-4](#) et [Tableau 3-5](#).

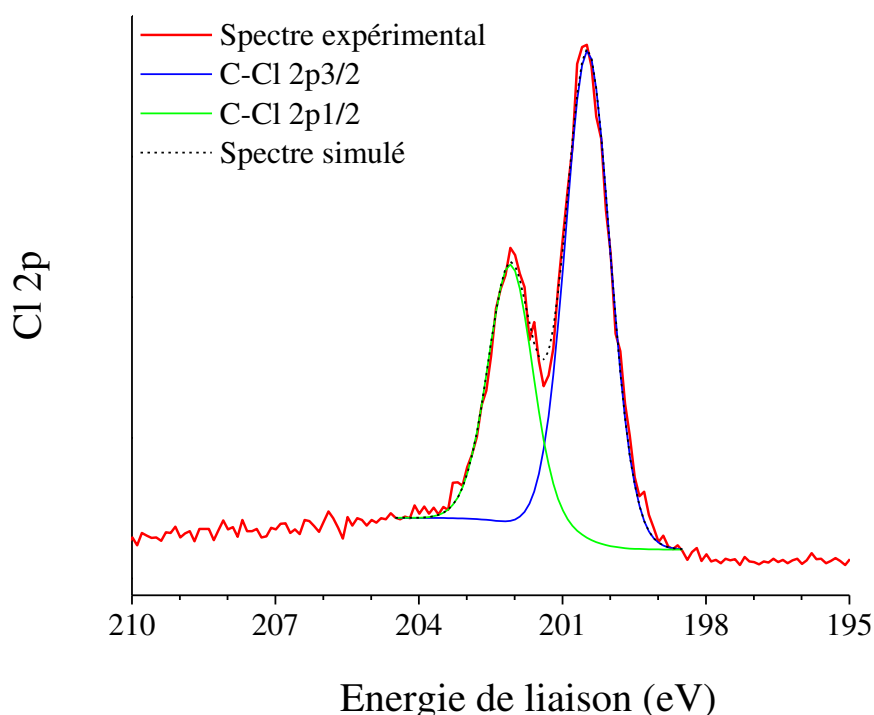


Figure 3-31 : Désommission du spectre haute résolution du chlore 2p obtenu après 80 secondes de pulvérisation d'un dépôt réalisé en dynamique avec une puissance incidente de 10 W.

Liaison chimique	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Aire (%)
C-Cl 2p3/2	200,5	1,1	66,3
C-Cl 2p1/2	202,1	1,1	33,7

Tableau 3-4 : Caractéristiques des différentes contributions apparaissant dans la désommission du spectre haute résolution du chlore 2p illustré [Figure 3-31](#).

Les spectres présentés ont été calibrés en énergie en plaçant la contribution principale du carbone 1s à 285 eV, et en l'assignant au carbone aliphatique (C-C / C-H) ainsi qu'à la présence de doubles liaisons C=C qui sera confirmée par les analyses FTIR présentées juste après. Une fois la calibration faite, deux composantes ont été placées dans le pic du chlore 2p en fixant un certain nombre de contraintes inhérentes au recouvrement des orbitales 2p_{1/2} et 2p_{3/2} du chlore 2p, à savoir :

$$\text{Aire (Cl } 2p_{3/2}) = 2 \times \text{Aire (Cl } 2p_{1/2})$$

$$\text{Position (Cl } 2p_{1/2}) = \text{Position (Cl } 2p_{3/2}) + 1,6 \text{ eV}$$

$$\text{FWHM (Cl } 2p_{3/2}) = \text{FWHM (Cl } 2p_{1/2})$$

avec FWHM la largeur à mi-hauteur des composantes.

Une très bonne désommatation a ainsi été obtenue, avec des largeurs à mi-hauteur relativement faibles, permettant de se limiter à la présence d'une unique contribution chimique dans le spectre du chlore. La composante de l'orbitale 2p_{3/2} se positionne autour d'une énergie de 200,5 eV, en accord avec la liaison C-Cl (ou C-Cl₂) d'un polymère chloré [124], qui se place généralement autour de 200,6 – 200,8 eV et peut être déplacée jusqu'à 200,4 – 200,5 eV dans le cas d'un atome de chlore lié à un composé aromatique.

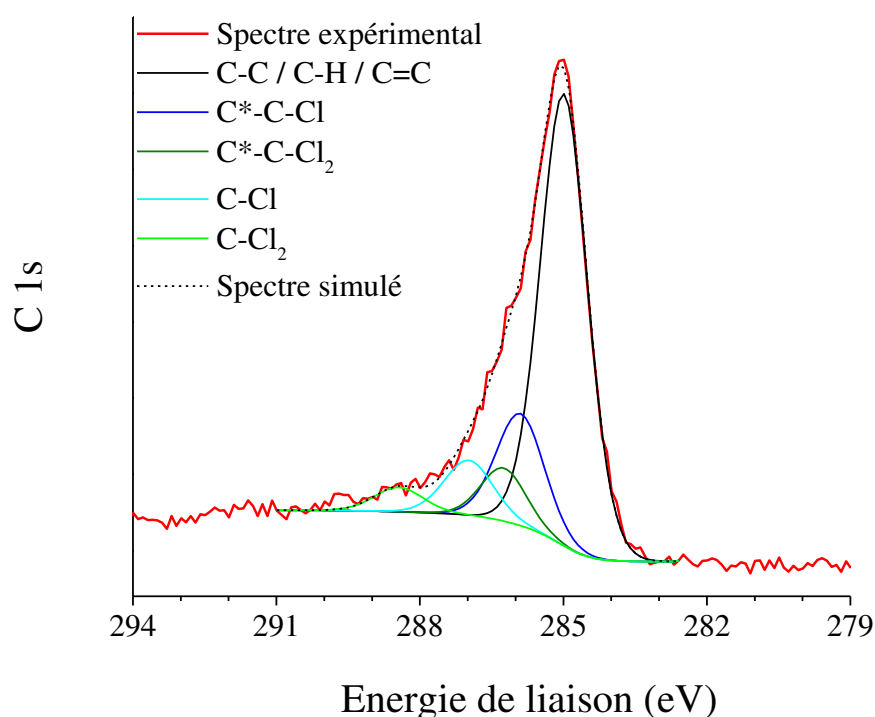


Figure 3-32 : Désommatation du spectre haute résolution du carbone 1s obtenu après 80 secondes de pulvérisation d'un dépôt réalisé en dynamique avec une puissance incidente de 10 W.

Liaison chimique	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Aire (%)
C-C / C-H / C=C	285,0	1,2	64,5
C*-C-Cl	285,9	1,2	16,4
C*-C-Cl ₂	286,3	1,1	7,2
C-Cl	287,0	1,2	8,2
C-Cl ₂	288,5	1,2	3,7

Tableau 3-5 : Caractéristiques des différentes contributions apparaissant dans la désomation du spectre haute résolution du carbone 1s illustré [Figure 3-32](#).

Le spectre du carbone a ensuite été étudié. Les contributions des liaisons C-Cl et C-Cl₂ ont été ajoutées à celle du carbone aliphatique en fixant des contraintes sur les positions, les aires et les largeurs à mi-hauteur, afin d'être en accord avec la désomation du spectre Cl 2p. Il est alors apparu nécessaire de devoir ajouter des contributions supplémentaires, que nous avons assignées aux seconds voisins des atomes de carbone impliqués dans les liaisons C-Cl et C-Cl₂. Certaines contraintes ont alors été ajoutées afin d'obtenir une désomation finale cohérente, notamment sur les positions et les aires des contributions.

La même méthodologie fut appliquée aux spectres relatifs aux couches réalisées à 30 et 50 W, et très peu de déviations furent observées, comme on peut le voir [Tableau 3-6](#), qui rassemble la composition élémentaire des couches ainsi que les aires relatives des différentes contributions apparaissant dans le spectre du carbone 1s. Aucune différence chimique dépendant de la puissance n'a donc pu être mise en évidence par XPS.

	Composition élémentaire (%)		Environnement chimique du C 1s (%)				
	C 1s	Cl 2p	C-C / C-H / C=C	C*-C-Cl	C*-C-Cl ₂	C-Cl	C-Cl ₂
10 W	86,6	13,4	64,5	16,4	7,2	8,2	3,6
30 W	86,3	13,7	60,2	20,2	7,5	8,5	3,6
50 W	84,7	15,3	58,8	19,7	7,6	9,7	4,2

Tableau 3-6 : Composition élémentaire des éléments détectés et aires relatives des contributions du carbone 1s déterminées par XPS après 80 secondes de pulvérisation de dépôts réalisés en dynamique pour des puissances incidentes de 10, 30 et 50 W.

En revanche, un certain nombre de différences a pu être observé au cours des analyses FTIR réalisées sur les mêmes dépôts. Les premières sont apparues dès la préparation des échantillons. En effet, la cinétique de dissolution des couches dans le THF s'est montrée très dépendante de la puissance incidente fixée pour la réalisation du dépôt, la dissolution de la couche étant beaucoup plus rapide dans le cas des plus faibles puissances. De plus, l'aspect des extraits récupérés est également très différent selon la puissance. À 10 W, le revêtement se détache en petites plaques, plus grandes à 30 W. À 50 W, les extraits récupérés prennent la forme d'une fine poudre noire plus difficile à déposer en tas compact sur le wafer de silicium qui sert de substrat pour l'analyse FTIR, comparé aux autres puissances, comme on peut l'observer [Figure 3-33](#).

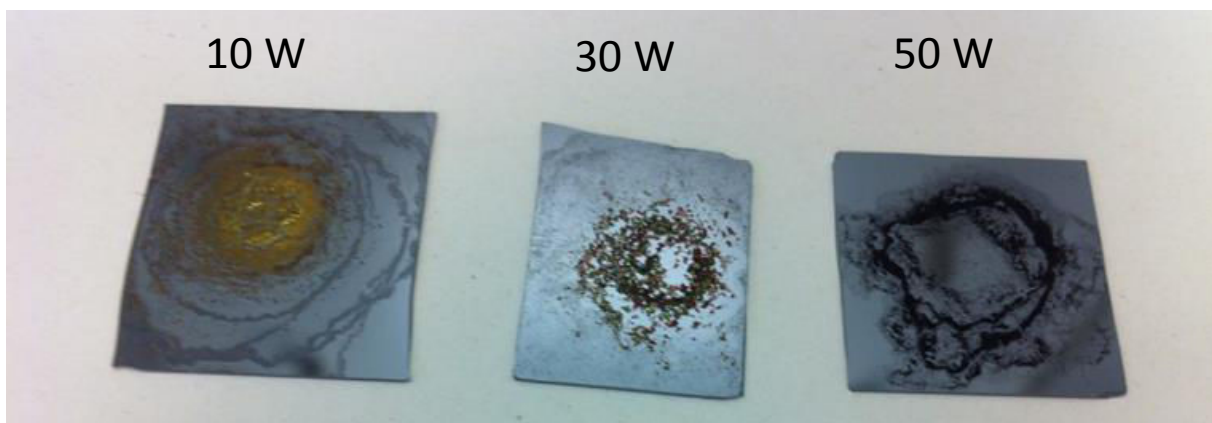


Figure 3-33 : Photographie des extraits de la couche mince récupérés après dissolution dans une solution de THF, et déposés sur un wafer de silicium transparent aux infrarouges dans le but de réaliser les analyses FTIR en mode transmission. On observe que l'aspect des extraits est très dépendant de la puissance incidente.

Les résultats FTIR sont présentés [Figure 3-34](#). On peut observer que les spectres à 10 et 30 W sont très similaires, ne différant que par l'intensité relative des différents pics présents dans chacun des spectres. En revanche, la quasi-totalité des pics disparaît dans le cas du dépôt à 50 W, laissant suggérer une forte évolution de la chimie lorsque la puissance augmente, à l'inverse de ce que les résultats XPS semblent indiquer.

L'identification des pics a été réalisée à l'aide d'ouvrages spécialisés [125, 126] et des publications traitant de polymérisation plasma à partir de précurseurs chlorés [101, 105, 108, 109, 110, 111, 112]. Les spectres du THF et du DCM ont également été enregistrés pour aider à identifier les pics présents, en réalisant la mesure en transmission à partir d'une goutte de ces liquides déposée sur le substrat de silicium. L'assignation des pics présents aux fonctions chimiques correspondantes est indiquée [Tableau 3-7](#). Les fonctions chimiques indiquées sont principalement celles identifiées dans les travaux de Bhat *et al.* [109, 110], qui réalisèrent des dépôts de couche mince à partir de dichlorométhane ou de dichloroéthane (DCE) sur des films de polypropylène et obtinrent sensiblement les mêmes positions de pics.

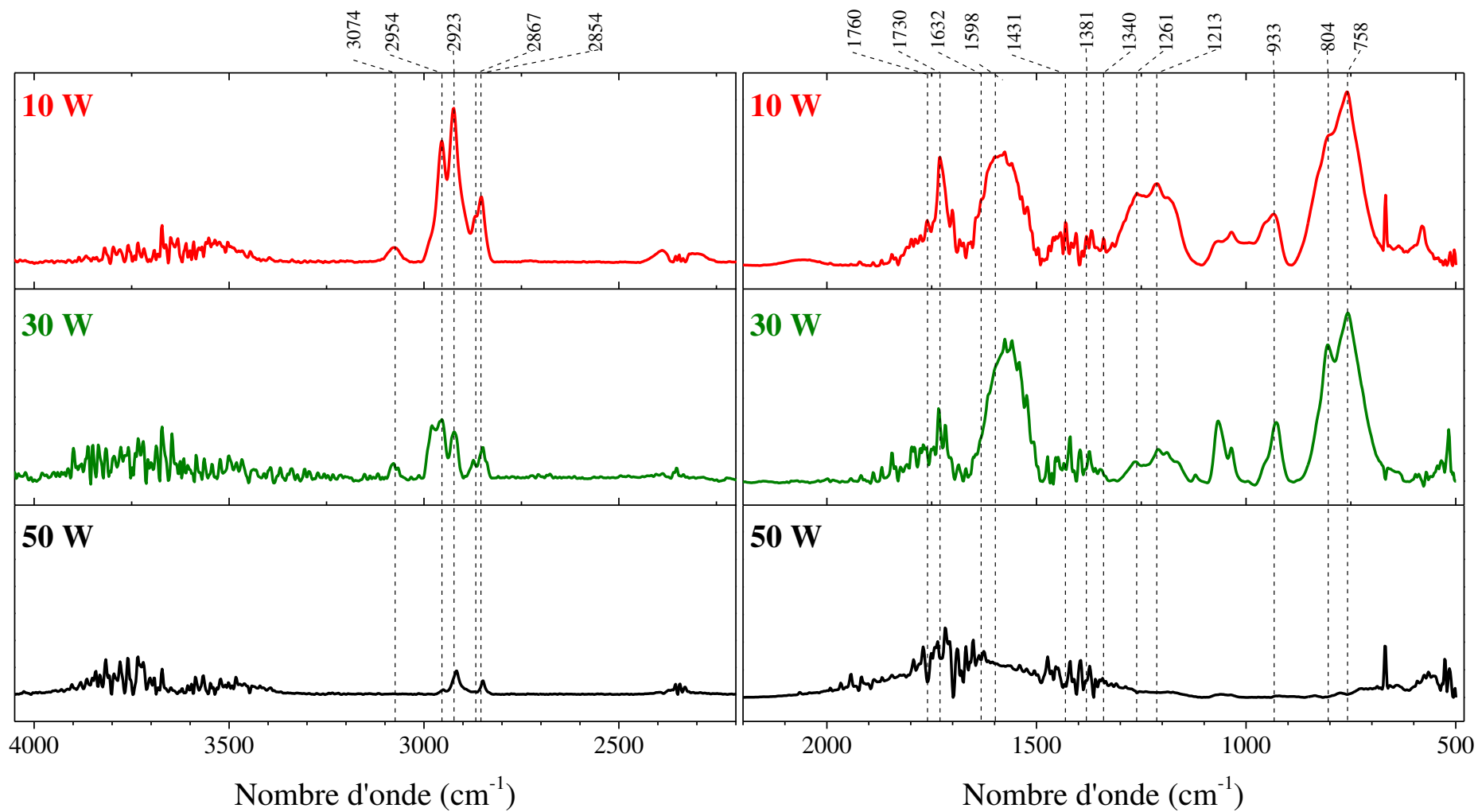


Figure 3-34 : Analyses FTIR réalisées en mode transmission à partir d'extraits de la couche mince réalisée pour différentes puissances incidentes. Les extraits sont récupérés après dissolution dans du THF et déposés sur un substrat de silicium transparent aux infrarouges.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Fonction chimique
3074	Elongation C-H d'un groupe vinyle substitué
2954	Elongation CH ₃ antisymétrique
2923	Elongation CH ₂ antisymétrique
2867 (épaulement)	Elongation CH ₃ symétrique
2854	Elongation CH ₂ symétrique
1760 (faible)	Elongation C=C d'un alcène substitué correspondant à un chlorure de vinyle
1730	Elongation C=CH ₂ C d'un alcène substitué
1632 (dans le massif)	Elongation C=C
1598 (dans le massif)	Elongation C=CH ₂ C d'un cis-dichloroéthylène substitué
1431 (faible), 1381 (faible), et 1340 (faible)	Déformation CH dans le plan et déformation CH et CH ₂ en dehors du plan d'un groupe vinyle
1261 (pic du massif)	Déformation CH d'un hydrocarbure chloré
1213 (pic du massif)	Déformation CH d'un hydrocarbure chloré
933	Déformation CH d'un groupe -CH=CHCl
804	Vibration CH en dehors du plan d'un alcène
758	Elongation C-Cl

Tableau 3-7 : Identification des pics apparaissant sur les spectres FTIR représentés [Figure 3-34](#).

En plus des pics recensés, deux pics sont clairement visibles sur les spectres à 10 et 30 W aux positions 1036 et 1066 cm⁻¹. Ces pics figurent parmi les principaux pics du spectre de THF liquide et indiquent donc que le solvant ne s'est pas totalement évaporé. Ils ne peuvent donc pas être attribués à la couche mince formée et n'apparaissent pas dans le [Tableau 3-7](#). Par ailleurs, l'acquisition du spectre de DCM liquide a permis de mettre en évidence un très net changement de comportement de l'élongation C-Cl. Sur ce dernier spectre, on observe un recouvrement entre deux pics très intenses, aux positions 707 et 750 cm⁻¹, qui correspondent respectivement aux élongations C-Cl symétrique et antisymétrique de la molécule de DCM.

Sur les spectres issus de l'analyse de la couche mince, on n'observe plus qu'un seul pic à 758 cm^{-1} correspondant à l'élongation C-Cl. Cette observation permet de mettre en évidence un arrangement chimique dans la couche fort différent de celui de la molécule initiale, qui suggère donc une importante fragmentation du précurseur au sein du plasma.

La fragmentation et le réarrangement chimique sont confirmés par la détection de fonctions chimiques de type chlorure de vinyle, qui montre également la formation de doubles liaisons C=C, qui plus est en quantité importante, comme le suggère le pic intense entre 1500 et 1650 cm^{-1} . Généralement, ces doubles liaisons apparaissent dans la région $1620 - 1680\text{ cm}^{-1}$ lorsqu'il s'agit d'une liaison C=C isolée [125]. Néanmoins, la substitution d'un atome d'hydrogène par un atome de chlore, la conjugaison avec d'autres C=C, ou l'appartenance à un cycle aromatique peuvent décaler ce pic vers les nombres d'onde plus faibles. Or, la largeur de ce pic laisse suggérer un recouvrement de plusieurs pics plus fins, provenant de liaisons C=C dans des arrangements différents. Il est donc possible que se produisent à la fois des substitutions (confirmées par la présence d'autres pics, à 1730 cm^{-1} par exemple) ainsi que la formation de systèmes conjugués et de groupes aromatiques, dont la présence sera confirmée par les analyses TOF-SIMS.

De plus, si l'on ne peut pas comparer directement l'intensité absolue des pics entre les différentes puissances testées, en raison du fait que nous n'analysons pas exactement la même quantité d'extraits de couche mince récupérés, nous pouvons en revanche comparer les intensités relatives des pics présents dans chacun des spectres. On constate alors en comparant les spectres à 10 et 30 W que le rapport entre l'intensité du pic autour de 1600 cm^{-1} , correspondant aux C=C, et celle d'autres pics correspondant aux vibrations des liaisons C-H associées, à 1730 , 1261 et 1213 cm^{-1} , augmente avec la puissance. De même, on observe une forte diminution de l'intensité des pics correspondant à l'élongation C-H entre 2850 et 3000 cm^{-1} . On peut donc émettre l'hypothèse que l'augmentation de la puissance dissipée dans la décharge entraîne une nette diminution de la concentration d'hydrogène dans la couche. Ceci expliquerait pourquoi aucune différence n'est visible par XPS lorsque la puissance augmente, l'hydrogène n'étant pas détectable par cette technique, et pourquoi la dissolution de la couche dans le THF est de plus en plus lente, le carbone de la couche étant de plus en plus inorganique (carbone sans hydrogène). On formerait ainsi davantage de composés aromatiques polycycliques de type naphthalène, anthracène, ou autres molécules possédant un plus grand nombre de cycles (et donc de moins en moins d'hydrogène), lorsque la puissance augmente. La couche ressemblerait alors de plus en plus à une structure de type graphite, qui conserverait toutefois la même teneur en chlore. Cette interprétation est cohérente avec la poudre noire récupérée lors de la dissolution de la couche à 50 W dans le THF.

Cette hypothèse est supportée par les analyses TOF-SIMS de la couche, qui ont permis à la fois d'identifier un certain nombre d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de mettre en évidence la formation d'une structure s'apparentant à du carbone inorganique, et cela, déjà dans le cas d'un dépôt réalisé à 10 W. En effet, on peut observer [Tableau 3-8](#), une liste non exhaustive des HAP détectés au sein de la couche déposée à 10 W, sur lesquels peuvent s'attacher des atomes de chlore. Seules les molécules comportant un petit nombre de cycles (de 2 à 4) sont indiquées. Néanmoins, d'autres HAP de plus grande taille sont égale-

ment détectés, avec une intensité qui diminue rapidement avec l'augmentation du nombre de cycles présents dans ces molécules, qui deviennent de plus en plus difficiles à ioniser. De plus, on observe sur le spectre de masse obtenu en polarité positive, représenté [Figure 3-35](#), une multitude de pics, régulièrement espacés de 24 u (± 1 ou 2 u) et positionnés sur des masses multiples de 12 (± 1 ou 2), qui sont présents jusqu'à des masses élevées (> 3000 u).

Molécule	Fragment détecté	m/z mesuré	m/z théorique	Erreur (ppm)
Naphtalène	$C_{10}H_8^+$	128,05686	128,0621	41
Chloronaphtalène	$C_{10}H_7Cl^+$	162,0205	162,0236	19
Dichloronaphtalène	$C_{10}H_6Cl_2^+$	195,9767	195,9847	41
Phénanthrène / Anthracène	$C_{14}H_{10}^+$	178,0662	178,0777	65
Chlorophénanthrène	$C_{14}H_9Cl^+$	212,0341	212,0393	25
Pyrène	$C_{16}H_{10}^+$	202,0604	202,0777	86

Tableau 3-8 : Liste non exhaustive d'hydrocarbures aromatiques polycycliques détectés lors de l'analyse TOF-SIMS (statique) d'un dépôt réalisé en dynamique à 10 W. Le tableau indique à la fois les masses mesurées ainsi que les masses théoriques des différentes molécules.

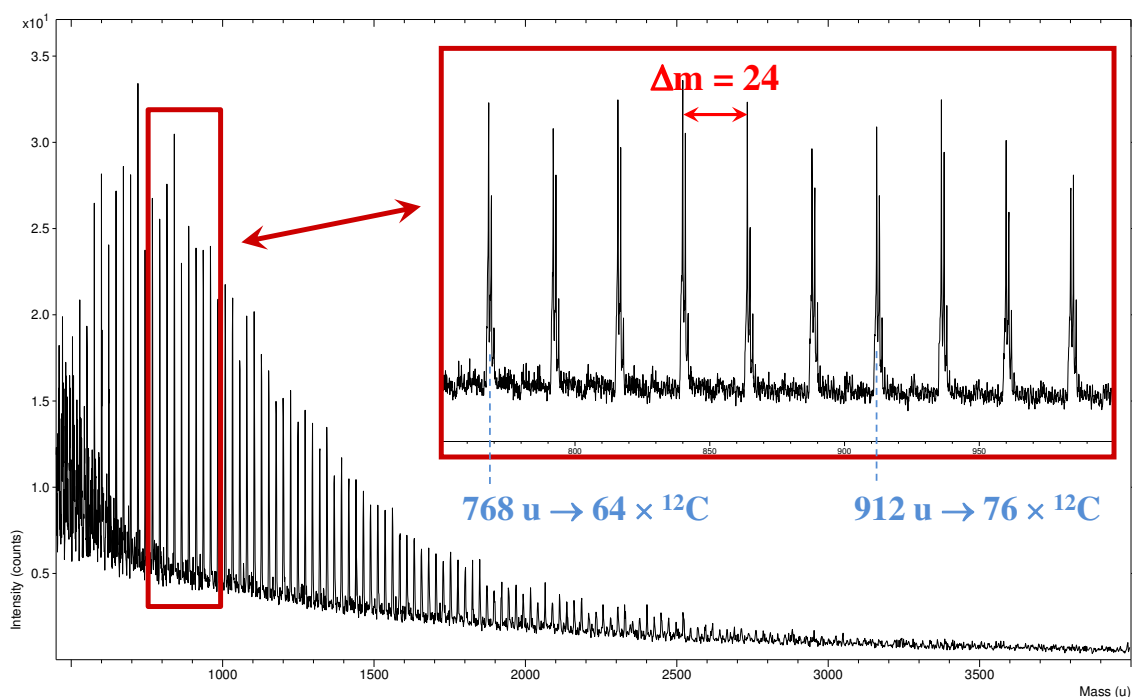


Figure 3-35 : Spectre de masse en polarité positive issu de l'analyse TOF-SIMS (statique) d'une couche mince déposée en dynamique avec une puissance incidente de 10 W.

Ce spectre indique donc la détection de clusters composés d'un grand nombre d'atomes de carbone (pouvant dépasser les 250 ^{12}C), mais ne comportant au maximum que 2 atomes d'hydrogène. On en déduit que la couche est en partie composée de noir de carbone, voire même de graphite, comme le laisse suggérer la détection d'HAP de grande taille (comme le coronène $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$), qui montre un certain degré d'organisation au sein du dépôt plasma.

Les analyses GC-MS ont par ailleurs permis d'identifier de nombreuses petites molécules partiellement ou totalement saturées en chlore (Cl_2 , C_2Cl_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_4$, $\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_6Cl_6 , etc...) qui permettent de mieux comprendre la faible teneur en chlore détecté dans la couche (cf. [Figure 3-30](#)). En effet, ces molécules étant très volatiles, la majeure partie d'entre elles est rapidement évacuée avec le flux de gaz après leur formation dans la décharge, et ne participe donc pas à la croissance du revêtement. Au regard des molécules formées, il est également hautement probable qu'une importante quantité de chlorure d'hydrogène HCl gazeux soit formée, bien que ce composé n'ait pas pu être mis en évidence par les techniques d'analyse utilisées. La détection de ces molécules montre qu'une partie d'entre elles est néanmoins piégée au sein de la couche.

En résumé, on peut conclure qu'une vaste gamme de molécules organiques chlorées, créées dans la décharge à partir du dichlorométhane, allant des petites molécules gazeuses très volatiles à des hydrocarbures aromatiques polycycliques de grande taille, est présente dans la couche mince. Par ailleurs, l'augmentation de l'énergie injectée dans la décharge semble responsable d'une diminution de la concentration en hydrogène de la couche, qui devient alors plus inorganique. Ce phénomène peut s'expliquer en considérant les énergies des liaisons impliquées dans la molécule de DCM. En effet, l'énergie des liaisons C-Cl (328 – 330 kJ/mol) étant plus faible que celle des liaisons C-H (410 – 415 kJ/mol) [112, 127], celles-ci sont brisées en premier dans la décharge. Les espèces formées sont alors principalement des petites molécules chlorées volatiles, issues de l'attachement d'atomes de chlore entre eux ou avec d'autres atomes ou petits fragments solitaires, ainsi que des hydrocarbures de plus grande taille mais de plus faible teneur en chlore. Lorsque l'énergie dans la décharge augmente, les liaisons C-H sont tout aussi fragmentées que les C-Cl, et de nombreux atomes de carbone solitaires peuvent alors se combiner en structures inorganiques.

3.3.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons montré que :

- la cinétique de dépôt est directement liée à la puissance réellement dissipée dans la décharge. Celle-ci augmente donc lorsque la puissance incidente augmente, mais également pour une puissance incidente donnée, lorsque la fréquence du signal haute tension ou la concentration en dichlorométhane dans la décharge augmentent, puisque l'augmentation de ces deux paramètres permet une meilleure dissipation de l'énergie dans la décharge ;

- la morphologie des couches obtenues dépend à la fois du régime de décharge, de la température atteinte par le substrat et des propriétés électriques de la couche qui évoluent lorsque celle-ci dépasse une certaine épaisseur. Différents types de défauts peuvent être observés, qui proviennent soit de l'interaction entre la couche et la décharge, soit des contraintes de dilation et compression subies par le substrat lors d'un échauffement important ;
- les conditions de dépôt n'évoluent pas au cours du traitement dynamique dans nos conditions de travail, bien que de la matière se dépose sur les parois intérieures du réacteur ;
- la chimie de la couche est la même à travers toute son épaisseur en termes de concentration relative $[C] / [Cl]$, au moins pour des épaisseurs inférieures ou égales à 250 nm. La modification des paramètres expérimentaux ne permet pas de faire varier ce rapport de concentration. Néanmoins, un changement dans la chimie de la couche s'opère lorsqu'on augmente l'énergie dissipée dans la décharge, notamment une diminution de la teneur en hydrogène. L'augmentation de la puissance peut ainsi faire transiter la couche d'une structure de type hydrocarbure vers une structure de type noir de carbone, voire éventuellement graphite. Nous verrons néanmoins dans le chapitre 4 que pour des épaisseurs allant jusque 200 nm, les couches sont visuellement identiques quel que soit la puissance incidente, contrairement à ce qui est observé pour des couches plus épaisses. Aussi est-il possible que la transition ne s'opère qu'au-delà d'une certaine épaisseur de couche, qui emmagasine alors plus de chaleur et permet une chimie différente ;
- de nombreuses espèces volatiles riches en chlore sont créées dans la décharge et évacuées avec le flux de gaz, ce qui explique pourquoi la teneur en chlore de la couche (15 %) est si faible comparée à la teneur en chlore de la molécule de précurseur initial (67 %).

Nous retiendrons plus spécifiquement pour le chapitre suivant :

- que la couche mince semble capable d'agir directement sur l'interface, en convertissant l'oxyde de zinc en surface du substrat,
- que la couche comporte une importante quantité de doubles liaisons $C=C$, qui sont formées dans la décharge à partir de la décomposition du dichlorométhane,
- bien que cela n'ait pas été directement démontré dans ce chapitre, il semble que nous formions une certaine quantité de chlorure d'hydrogène HCl dans la décharge, comme le suggèrent également les études similaires rapportées dans la littérature [101, 102].

4 Étude des mécanismes d'adhésion

Ce dernier chapitre vise à comprendre comment la couche mince organochlorée, déposée par plasma à partir de dichlorométhane sur un fil d'acier électro-zingué, permet de faire adhérer ce fil au caoutchouc. Il sera divisé en deux parties. Dans la première partie, nous nous attacherons à déterminer les conditions de traitement qui permettent d'obtenir les meilleures valeurs d'adhésion. Nous verrons que pour optimiser cette adhésion, définir les bonnes conditions de préparation de surface est tout aussi important que définir les caractéristiques optimales de la couche mince. Dans la seconde partie, nous tenterons de percevoir les origines de l'adhésion qui s'opère entre le substrat revêtu et le caoutchouc. Nous chercherons à déterminer les différentes réactions pouvant se produire au cours de la vulcanisation et nous apporterons alors des éléments de réflexion pouvant permettre d'élucider les mécanismes responsables de l'adhésion observée.

4.1 Optimisation de l'adhésion

Cette première partie sera elle-même divisée en trois sous-parties. La première sous-partie visera à déterminer le type de préparation de surface qui permet d'octroyer le maximum d'adhésion. Nous verrons alors que la meilleure préparation trouvée souffre d'un désavantage de taille, puisqu'elle entraîne une fragilisation du fil d'acier. La seconde sous-partie sera donc consacrée à l'étude de cette fragilisation. Plus précisément, nous déterminerons dans quelles conditions la fragilisation apparaît ; nous chercherons pourquoi le substrat se fragilise et dans quelle mesure nous pouvons éviter ce problème. Enfin, dans la dernière sous-partie, nous tâcherons de déterminer les caractéristiques de la couche mince qui permettent d'optimiser les niveaux d'adhésion.

4.1.1 Optimisation de la préparation de surface

L'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué revêtu du dépôt plasma résulte à la fois de la préparation de surface qui est réalisée et de la couche mince qui est déposée. Cela requiert donc d'étudier conjointement ces deux aspects pour optimiser les niveaux d'adhésion. Notre approche est légèrement différente et ne peut donc pas s'inscrire strictement dans cette démarche d'optimisation. Il s'agit davantage d'une amélioration de l'adhésion. Ainsi, nous présenterons d'abord l'étude de la préparation de surface, puis celle de la couche. L'étude de la préparation de surface sera réalisée en déposant toujours le même revêtement, dont les conditions de réalisation, rassemblées [Tableau 4-1](#), seront justifiées plus loin. Dans ces conditions, l'épaisseur de la couche mince déposée est de 75 nm.

Longueur de l'électrode	2,5 cm
Vitesse de défilement	0,57 cm/s
Flux d'argon principal	10 slm
Flux d'argon de dilution	0,8 slm
Puissance du Sonaer®	40 %
Fréquence du signal d'excitation	20 kHz
Puissance incidente	10 W

Tableau 4-1 : Conditions de dépôt de la couche mince réalisée pour l'étude de la préparation de surface.

4.1.1.1 Effet de la préparation sur l'adhésion

Dans le but d'avoir une première idée de l'influence d'une préparation de surface préalable au dépôt du film organochloré sur les niveaux d'adhésion, le fil d'acier zingué a été nettoyé de différentes façons avant d'être revêtu de la couche mince, puis enrobé dans le caoutchouc. Les différentes préparations de surface testées sont le nettoyage par des solvants (nettoyages successifs à l'acétone puis à l'éthanol en frottant le fil avec des lingettes de laboratoire imbibées du solvant) et le nettoyage par plasma (Ar ou Ar/O₂).

Le nettoyage par plasma, largement discuté dans la littérature [128, 129, 130, 131, 132, 133], est un ensemble de phénomènes physiques, chimiques, et/ou photochimiques qui résultent de l'interaction des ions, des électrons, des radicaux et des photons UV produits dans le plasma avec la surface du substrat. Dans le cas d'un plasma d'argon pur, l'interaction est principalement physique. L'impact des particules du plasma sur la surface peut conduire à la pulvérisa-

tion (négligeable à la PA) ou à l'évaporation thermique de la contamination. Dans le cas d'un plasma Ar/O₂, des atomes d'oxygène ou de l'oxygène moléculaire à l'état fondamental ou excité peuvent en plus réagir chimiquement avec la contamination pour former des produits d'oxydation volatils qui sont ensuite évacués avec le flux de gaz.

Pour ce dernier type de nettoyage, nous avons choisi dans un premier temps de réaliser le prétraitement plasma le plus long possible afin d'évaluer au mieux l'effet de cette préparation. Pour cela, nous avons à la fois utilisé l'électrode la plus longue possible et fait défiler le substrat à la plus faible vitesse permise par notre équipement. La longueur maximale de l'électrode a été définie de manière à être certain que les extrémités de la décharge restent éloignées des supports en téflon qui maintiennent de part et d'autre le tube en quartz dans lequel la décharge est générée, afin de ne pas les graver. Les conditions retenues sont une électrode de 10 cm (pour un tube en quartz de 34 cm de longueur) et une vitesse de défilement de 0,167 cm/s, ce qui correspond à un temps de résidence au sein de l'électrode d'environ une minute. Ici, le fait d'allonger la longueur de l'électrode n'a pas d'influence notable sur le traitement puisque qu'il s'agit d'un prétraitement et non d'un dépôt, rien d'autre que le gaz de décharge n'étant injecté dans le réacteur. Nous pouvons donc nous soustraire aux problèmes de la consommation en précurseur et de la formation d'espèces dont la nature évolue en fonction du temps de résidence au sein du plasma. La puissance incidente pour le prétraitement a été fixée à 50 W et la fréquence du signal haute tension à 20 kHz. La concentration d'oxygène du flux gazeux utilisé pour le prétraitement Ar/O₂ a été fixée à 5 %, en gardant toujours un flux de gaz total de 10 slm.

Les niveaux d'adhésion mesurés dans ces différentes conditions sont représentés [Figure 4-1](#). Ils représentent la force d'adhésion moyenne sur cinq valeurs mesurées dans le cas des échantillons avec dépôt et sur deux valeurs mesurées pour les échantillons sans dépôt. Les valeurs d'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier issu directement de la préparation (donc sans dépôt) ont été mesurées pour montrer que l'amélioration de l'adhésion provient bien de l'effet de la couche et non simplement de la préparation.

À titre indicatif, la force d'adhésion entre un fil d'acier laitonné de même diamètre (300 µm) que le fil d'acier zingué et le caoutchouc a également été mesurée, afin de déterminer quelle valeur il fallait atteindre pour égaler l'efficacité du procédé actuel. Cette valeur n'a cependant jamais pu être déterminée, puisque celle-ci excède la force de rupture du fil d'acier laitonné, qui a donc toujours rompu avant d'avoir pu être extrait du caoutchouc. Ainsi, nous pouvons juste indiquer que la force d'adhésion entre le fil d'acier laitonné de 300 µm de diamètre et le caoutchouc est supérieure à 235 N, force maximale de rupture du fil mesurée (force oscillant entre 220 et 235 N selon les essais). C'est donc cette valeur que nous chercherons à atteindre, la force de rupture du fil zingué étant sensiblement la même que celle du fil laitonné.

Nous pouvons observer [Figure 4-1](#) que la préparation de surface avant dépôt est très importante pour permettre l'obtention de bons niveaux d'adhésion, et que c'est bel et bien la présence de la couche organochlorée (et non simplement la préparation) qui permet la création des liens entre le caoutchouc et le fil d'acier. La force d'adhésion, qui n'atteint que 130 N lorsque le revêtement est déposé sur le substrat sans aucune préparation, peut excéder les 200

N lorsqu'un prétraitement par plasma Ar/O₂ est effectué. Le nettoyage acétone / éthanol et le prétraitement par plasma d'argon conduisent à des niveaux d'adhésion intermédiaires. Nous noterons plus particulièrement que le prétraitement Ar/O₂, qui permet d'obtenir les meilleurs niveaux d'adhésion en présence d'une couche mince, est également responsable d'une très nette diminution de l'adhésion lorsque le fil d'acier est enrobé dans le caoutchouc directement après la préparation (en absence de dépôt). Cette observation sera reprise par la suite lorsque nous formulerons des hypothèses pour expliquer l'origine de l'adhésion.

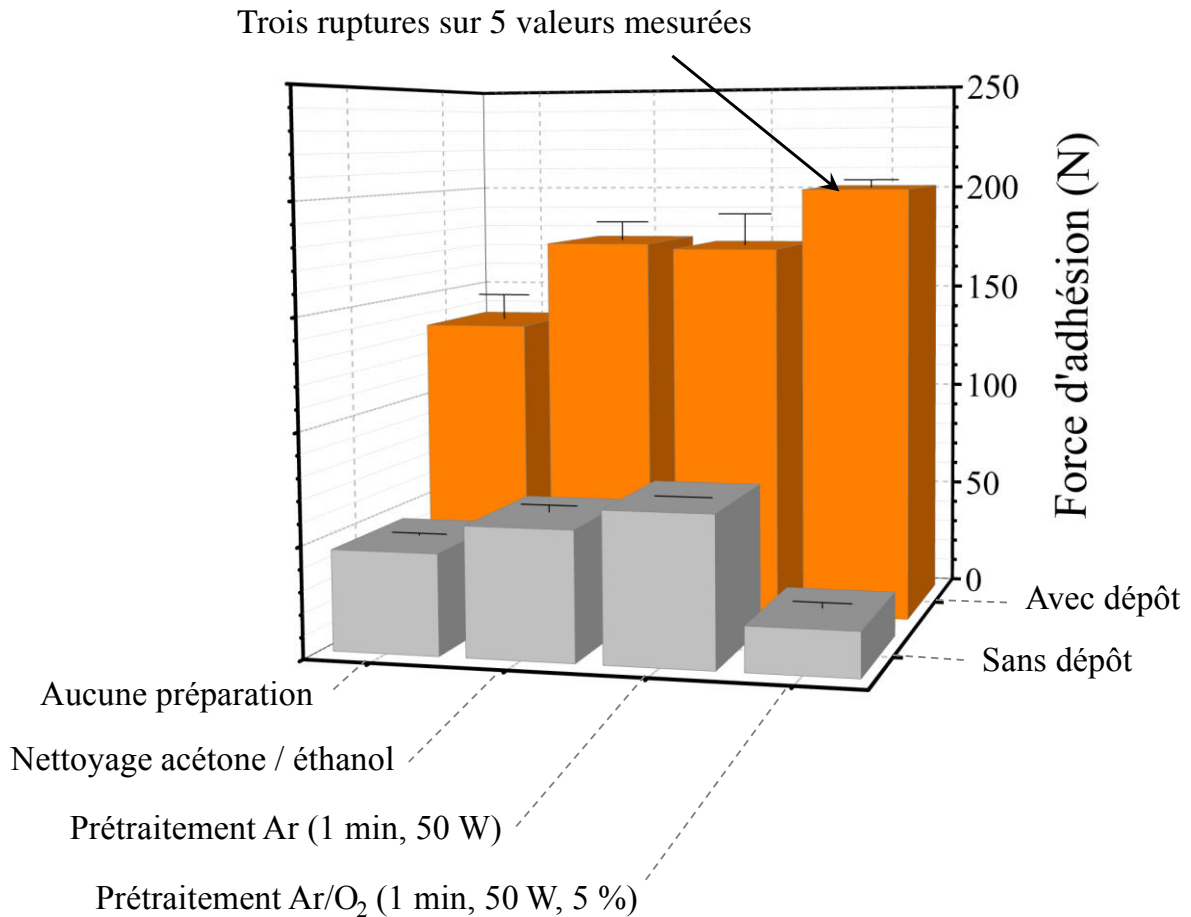


Figure 4-1 : Niveaux d'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué revêtu d'une couche mince organochlorée (dans les conditions indiquées Tableau 4-1), et dont la surface a été préalablement préparée de différentes façons.

Dans la littérature, la mesure des forces d'adhésion est toujours accompagnée d'une évaluation visuelle du taux de couverture en caoutchouc (rubber coverage) des fils extraits de la gomme, ce qui permet de situer la zone de faible cohésion. Si la rupture se situe à l'interface, on parle de rupture adhésive. Si celle-ci se situe au sein du substrat ou du caoutchouc, on parle de rupture cohésive. Ainsi, une rupture 100 % cohésive montre que la performance du système n'est limitée que par les propriétés mécaniques des matériaux utilisés et non par la force des liens qui se créent entre le substrat et le caoutchouc. Néanmoins, à de nombreuses re-

prises, les échantillons ayant montré de très bons niveaux d'adhésion au cours de notre étude ont affiché un très faible taux de couverture en caoutchouc apparent, tandis que ceux pour lesquels ce taux est plus important correspondent à des valeurs d'adhésion moyennes. Aussi, cette notion de couverture en caoutchouc n'est pas toujours pertinente dans notre cas et ne sera donc jamais utilisée.

Un autre constat important qui peut être dressé à partir de la [Figure 4-1](#) est le fait que sur cinq échantillons testés dans le cas du fil revêtu après prétraitement Ar/O₂, trois ont montré une adhésion supérieure à la force de rupture du fil d'acier. Néanmoins, les fils se sont rompus à une force d'environ 200 N, donc bien inférieure à la force de rupture normale du fil (avoisinant 230 N). Aussi pouvons-nous indiquer qu'une fragilisation du fil d'acier est survenue au cours du traitement. L'étude de cette fragilisation sera abordée plus loin. Mais avant cela, nous allons au préalable nous intéresser à l'influence de ces différentes préparations sur l'état de surface du fil d'acier zingué.

4.1.1.2 Effet de la préparation sur l'état de surface du substrat

Afin de déterminer en quoi les différentes préparations modifient l'état de surface du fil d'acier, des analyses XPS ont été réalisées pour obtenir une information chimique sur la surface du substrat avant et après ces préparations. Quelle que soit la condition étudiée, les seuls éléments détectés sont le carbone, le zinc et l'oxygène. La quantification de ces éléments dans les différentes conditions testées est fournie [Tableau 4-2](#).

Concentration atomique (%)	C 1s	O 1s	Zn 2p
Aucune préparation	45,3	35,1	19,6
Acétone / éthanol	45,0	37,0	18,0
Plasma Ar	12,4	45,8	41,8
Plasma Ar / O ₂	13,3	42,7	44,0

Tableau 4-2 : Concentrations atomiques relatives des éléments détectés à la surface du substrat préparée de différentes manières.

Même si le nettoyage par solvants enlève une importante quantité de résidus organiques de la surface du substrat, comme en témoignent les traces noires laissées sur les lingettes utilisées pour le nettoyage, l'extrême surface du substrat ne semble pas subir de modification majeure après ce type de préparation. En effet, on peut constater que les concentrations des éléments détectés après ce type de nettoyage sont sensiblement les mêmes que celles de l'échantillon sans aucune préparation. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'application mécanique des

lingettes imbibées de solvant enlève la plus grosse partie des résidus de lubrifiant de tréfilage, mais ne permet pas de nettoyer le substrat « en profondeur », à savoir dans les sillons creusés par les filières de tréfilage, contrairement aux prétraitements plasma. Nous verrons en effet dans la partie dédiée à l'étude de la fragilisation que les images MEB et analyses AFM réalisées après les différentes préparations confirment cette hypothèse. On constate également Tableau 4-2 que les prétraitements par plasma Ar et plasma Ar/O₂ permettent quant à eux d'obtenir une surface plus propre, dans la mesure où ils conduisent tous deux à une teneur en carbone de l'ordre de 1/3 de celle de l'échantillon sans préparation.

Pour avoir des renseignements plus précis sur la chimie de la surface après les différentes préparations, l'acquisition des spectres haute résolution du carbone, de l'oxygène et du zinc a été réalisée. Nous ne présenterons ici que l'évolution du spectre de l'oxygène 1s, qui permet de renseigner à la fois sur la suppression de la contamination carbonée et sur la modification de l'état d'oxydation de la surface du substrat. Cette évolution peut être visualisée Figure 4-2. On observe à nouveau que le nettoyage acétone / éthanol ne fait pas subir de profondes modifications à la surface du fil, à l'inverse des prétraitements plasma qui modifient radicalement l'état d'oxydation du substrat.

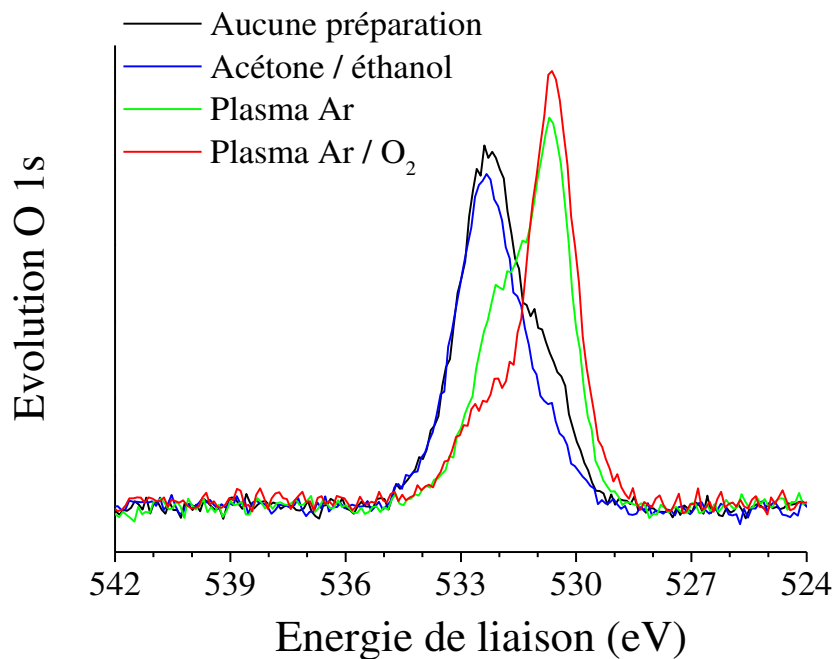


Figure 4-2 : Évolution du spectre haute résolution de l'oxygène 1s issu de l'analyse XPS de la surface du substrat après les différentes préparations.

Pour étudier plus attentivement cette transformation, une désomation du spectre de l'oxygène est présentée Figure 4-3 et Figure 4-4 pour les cas avant et après prétraitement Ar/O₂. Les caractéristiques des contributions présentes sont reprises Tableau 4-3 et Tableau 4-4, respectivement pour les Figure 4-3 et Figure 4-4. Afin de simplifier la désomation du

spectre O 1s, seulement deux contributions chimiques ont été placées dans le pic d'oxygène. La première, centrée autour d'une énergie de liaison de 530,6 eV, correspond à l'oxyde de zinc [134, 135, 136, 137, 138] et a été utilisée pour calibrer le spectre en énergie. La seconde contribution rassemble l'hydroxyde de zinc Zn(OH)₂, centré autour de 532 – 532,2 eV [134, 135, 136, 137, 138], ainsi que différentes liaisons faisant intervenir le carbone et l'oxygène, comme C=O (532 – 532,4 eV), C-O (532,7 – 533,1 eV), ou la liaison C-O de la fonction acide carboxylique COOH (533,4 – 533,8 eV) [124], qui sont toutes présentes dans le spectre du carbone 1s. Nous appellerons par la suite « oxydes carbonés ou CO », le recouvrement des contributions correspondant à ces trois dernières liaisons. La contribution totale Zn(OH)₂ / CO possède ainsi une plus grande largeur à mi-hauteur.

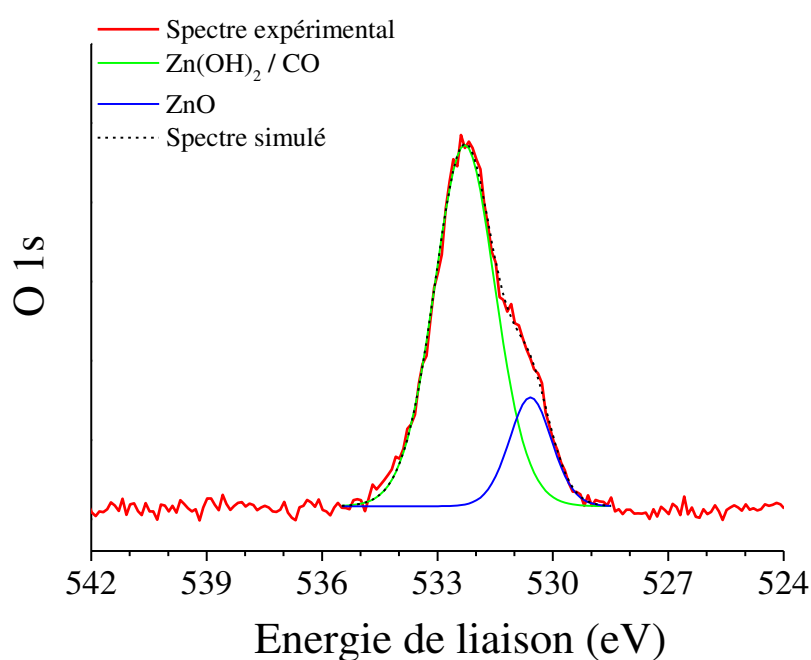


Figure 4-3 : Désomation du spectre haute résolution de l'oxygène 1s issu de l'analyse XPS de la surface du substrat sans aucune préparation.

O 1s	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Aire (%)
ZnO	530,6	1,3	17,3
Zn(OH) ₂ / CO	532,3	1,9	82,7

Tableau 4-3 : Caractéristiques des différentes contributions apparaissant dans la désomation du spectre haute résolution de l'oxygène 1s illustré Figure 4-3.

On peut ainsi observer en comparant les [Figure 4-3](#) et [Figure 4-4](#) que le prétraitement Ar/O₂ semble capable, en plus de supprimer la contamination carbonée, de créer de l'oxyde de zinc à la surface du substrat. Une simple observation visuelle permet de constater cette transformation, le substrat devenant jaune à l'issue du prétraitement Ar/O₂. La formation de ZnO sous l'influence du plasma Ar/O₂ sera par ailleurs démontrée plus formellement dans la partie dédiée à l'étude de la fragilisation.

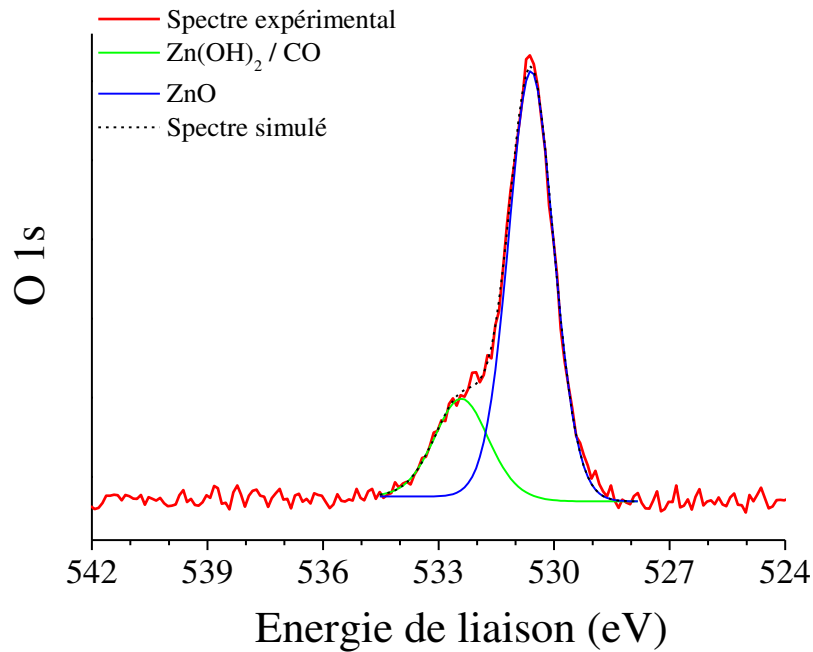


Figure 4-4 : Désomation du spectre haute résolution de l'oxygène 1s issu de l'analyse XPS de la surface du substrat après prétraitement Ar/O₂.

O 1s	Position (eV)	Largeur à mi-hauteur (eV)	Aire (%)
ZnO	530,6	1,4	78,6
Zn(OH) ₂ / CO	532,4	1,6	21,4

Tableau 4-4 : Caractéristiques des différentes contributions apparaissant dans la désomation du spectre haute résolution de l'oxygène 1s illustré [Figure 4-4](#).

Le prétraitement à l'argon semble également mener à la formation d'oxyde de zinc, comme on peut l'observer [Figure 4-2](#), où l'on voit que la composante majoritaire se situe autour d'une énergie de 530,6 eV. Néanmoins, à l'inverse du prétraitement Ar/O₂, le prétraitement Ar ne modifie pas la couleur du fil d'acier zingué. Il est donc possible que la couche d'oxyde qui se

forme soit moins épaisse que dans le cas du prétraitement Ar/O₂. Nous verrons en effet dans la partie qui suit que le substrat soumis au plasma Ar s'échauffe moins que lorsqu'il est soumis au plasma Ar/O₂, avec un écart de température moyenne de l'ordre de 30 K. La cinétique d'oxydation peut ainsi en être affectée. Il est également possible que la concentration plus importante d'oxyde de zinc ne soit qu'un artefact de mesure. En effet, l'XPS ne permet de mesurer les concentrations relatives des éléments détectés que sur les premiers nanomètres de l'extrême surface de l'échantillon. Aussi, comme une grande partie de la contamination carbonée est éliminée, la concentration d'oxyde de zinc détectée est relativement plus importante. On observe également [Figure 4-2](#), une seconde différence entre les prétraitements Ar et Ar/O₂, à savoir la présence plus importante d'une contribution autour de 532 eV pour le prétraitement Ar. Comme ces deux prétraitements conduisent sensiblement à la même réduction de la teneur en carbone (cf. [Tableau 4-2](#)), la contribution plus importante doit donc correspondre à une plus grande concentration en hydroxyde de zinc à l'issue du prétraitement Ar.

Pour résumer cette première partie, on peut donc dire que l'obtention de bons niveaux d'adhésion entre la gomme et le substrat nécessite de préparer soigneusement la surface du fil d'acier zingué. Pour cela, le prétraitement Ar/O₂ semble être le meilleur candidat. Ce prétraitement a pour effet de supprimer les résidus de lubrifiant de tréfilage, qui entravent l'interaction de la couche avec la surface du fil métallique, et de former de l'oxyde de zinc à la surface du substrat. Le ZnO formé est néfaste pour l'adhésion si l'on enrobe directement le fil prétraité dans le caoutchouc. En revanche, si le substrat est d'abord revêtu d'une couche mince organochlorée à l'issue du prétraitement, la présence de ZnO apporte une contribution bénéfique à l'adhésion. On peut donc d'ores et déjà déduire que l'oxyde de zinc doit être chimiquement modifié en présence du film mince pour se transformer en une structure qui devient alors utile, voire nécessaire à l'obtention d'une forte interphase de liaison.

Les autres préparations de surface sont moins efficaces soit parce que la préparation ne permet pas de nettoyer proprement la surface du substrat (cas du nettoyage par solvants), soit parce qu'elle ne conduit pas à une formation suffisante d'oxyde de zinc. Dans le cas du prétraitement à l'argon « pur », il est également probable que la suppression de la contamination carbonée soit améliorée par la présence d'impuretés comme la vapeur d'eau dans le réseau d'argon, impuretés qui peuvent avoir une influence très importante, même en petites quantités (quelques dizaines de ppm seulement [64]). La concentration de ces impuretés n'étant pas contrôlable à la pression atmosphérique, le prétraitement Ar conduit plus difficilement à un nettoyage homogène du substrat. C'est d'ailleurs ce dernier type de préparation qui engendre les incertitudes les plus importantes sur la mesure des forces d'adhésion.

4.1.2 Étude de la fragilisation du fil

Dans le paragraphe précédent, nous avons déterminé le type de préparation de surface qui permet d'améliorer les niveaux d'adhésion. Nous avons alors constaté que lorsque les meilleurs niveaux étaient atteints, le fil d'acier zingué rompait à des forces inférieures à sa force

de rupture habituelle. Nous allons donc tâcher dans cette partie de déterminer plus précisément quelle étape du traitement est responsable de cette fragilisation. Nous chercherons alors à déterminer pourquoi le fil d'acier se fragilise et comment nous pouvons contourner ce problème.

4.1.2.1 Recherche de l'étape qui fragilise le fil

Pour déterminer à quel moment le substrat se fragilise, nous avons mesuré la force de rupture du fil d'acier après chaque étape du traitement. Les étapes étant susceptibles de fragiliser le fil sont le nettoyage par les solvants, le passage à travers le système de déroulement et l'exposition de la surface du substrat à un plasma pendant le prétraitement. Les valeurs des forces de rupture mesurées sont indiquées [Figure 4-5](#).

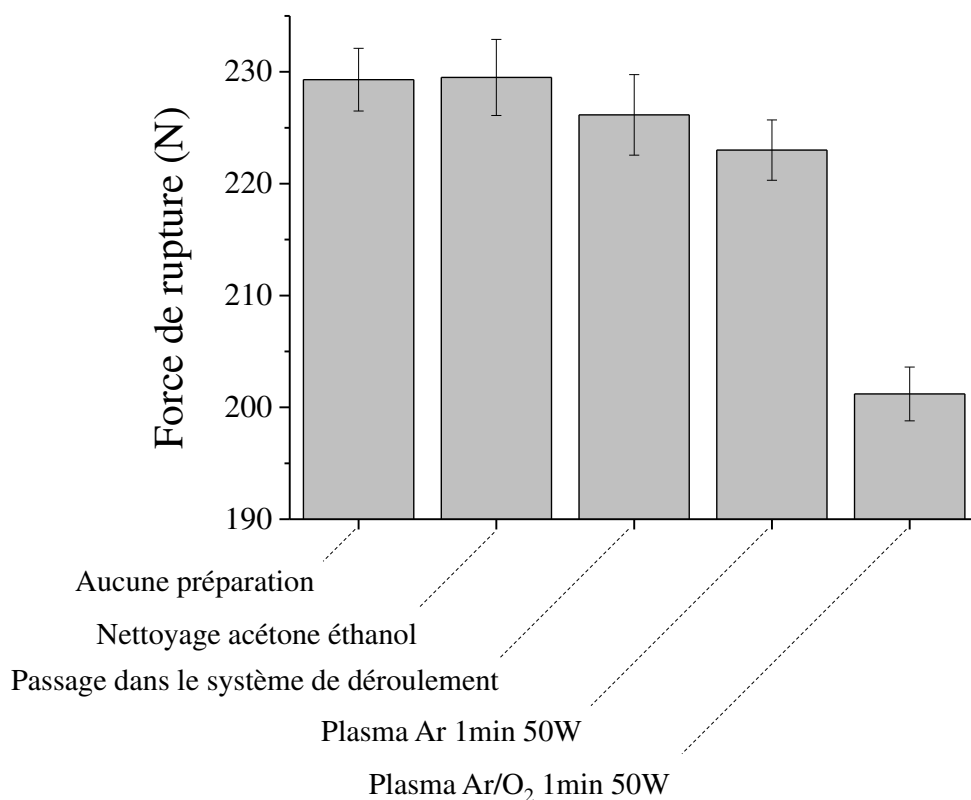


Figure 4-5 : Évolution de la force de rupture du fil d'acier zingué après les différentes étapes de la préparation.

On peut tout d'abord constater que l'application des lingettes imbibées de solvant (acétone ou éthanol) ne modifie en aucune façon les propriétés mécaniques du fil d'acier, dont la force de rupture se maintient aux alentours de 230 N. Le fait de faire défiler le substrat dans le système de déroulement, plasma éteint, fait quant à lui subir des déformations plastiques au substrat, puisque la courbure de ce dernier est modifiée après passage par le système. Néanmoins, cette étape n'influe pas non plus significativement sur la force de rupture du fil qui avoisine tou-

jours les 230 N. Si on répète cette opération en allumant cette fois-ci un plasma d'argon dans les conditions précédemment définies (puissance incidente 50 W, temps de résidence 1 min), on commence alors à observer une légère fragilisation du substrat, dont la force de rupture perd quelques newtons. Cette fragilisation s'amplifie fortement si le substrat passe cette fois-ci dans un plasma argon / oxygène (puissance incidente 50 W, temps de résidence 1 min, 5 % O₂), avec une force de rupture qui chute autour de 200 N.

Nous pouvons ainsi conclure que c'est au cours du prétraitement Ar/O₂ que survient la fragilisation du fil d'acier zingué. Mais ce prétraitement étant réalisé en faisant défiler le substrat dans le plasma grâce au système de déroulement, l'exposition au plasma Ar/O₂ est accompagnée des contraintes mécaniques qui déforment le substrat au cours de son défilement et d'une élévation de température. En effet, des mesures de la température approchée du substrat soumis au plasma, illustrées [Figure 4-6](#), ont montré qu'une telle exposition pouvait induire un échauffement important du substrat, plus important dans le cas d'un plasma Ar/O₂ que dans le cas d'un plasma d'argon pur, avec une différence de l'ordre de 30 K pour une puissance incidente de 50 W. Aussi, une nouvelle série d'expériences a-t-elle été menée dans le but de cibler plus précisément la combinaison des conditions responsables de la fragilisation du fil parmi l'élévation de température, les contraintes mécaniques subies par le fil au cours de son défilement et la présence d'oxygène, responsable de l'oxydation du substrat, qui rappelons-le devient jaune à l'issue du prétraitement Ar/O₂. Les mesures des forces de rupture associées à cette seconde série d'expériences peuvent être observées [Figure 4-7](#).

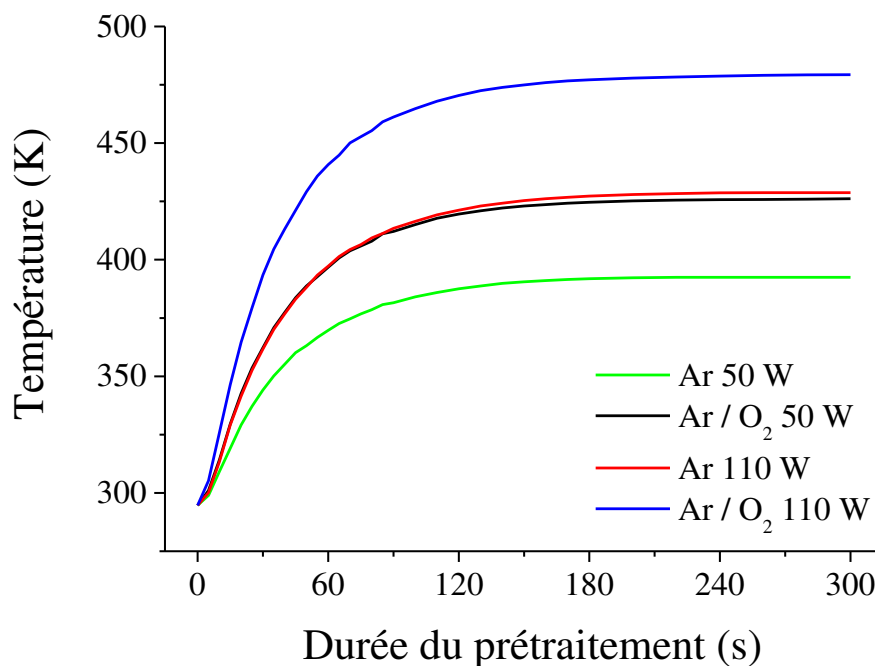


Figure 4-6 : Évolution de la température approchée du substrat soumis à un plasma Ar ou Ar/O₂ pour des puissances incidentes de 50 et 110 W, en fonction du temps d'exposition. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple introduit dans un montage conçu spécialement pour la mesure, (cf. 2.3.3).

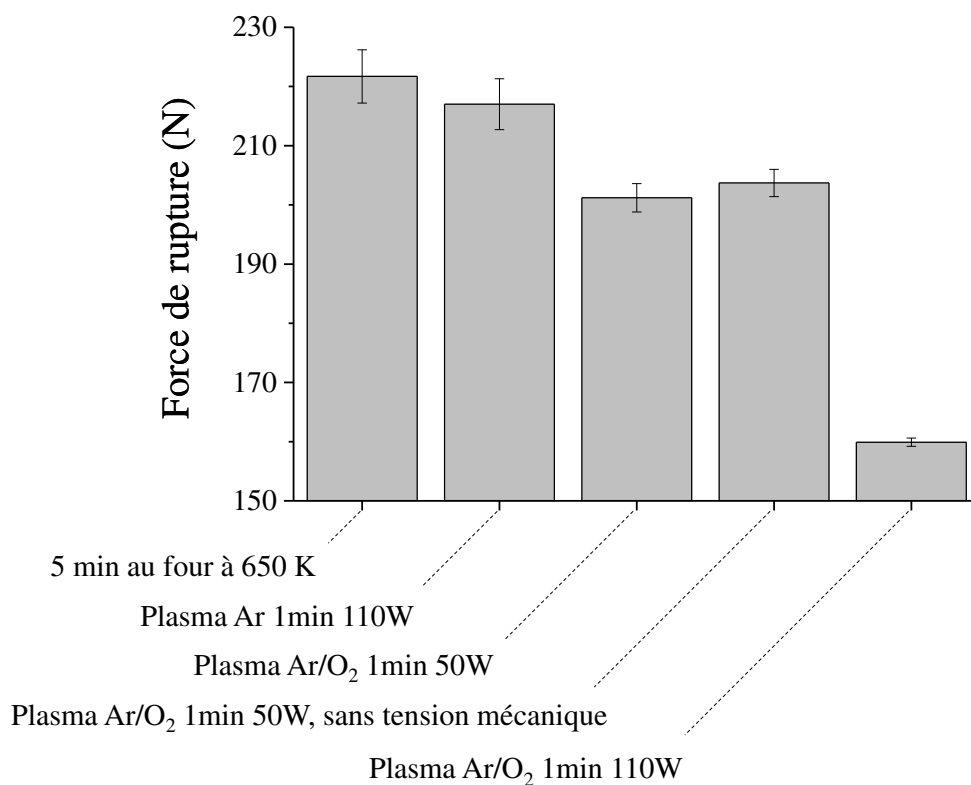


Figure 4-7 : Évolution de la force de rupture du fil d'acier après exposition dans différents environnements.

Pour déterminer dans un premier temps si l'augmentation de température seule pouvait expliquer la fragilisation du fil d'acier, nous avons placé quelques échantillons dans un four chauffé à 650 K pendant 5 minutes, soit à une température de loin supérieure à celle atteinte dans le plasma, et pendant un temps d'exposition plus long. La force de rupture du fil reste aux alentours de 220 N et on déduit donc que la seule élévation de température ne peut expliquer la fragilisation observée. Un second test a été réalisé en soumettant le substrat à un plasma d'argon pur, en augmentant la puissance incidente à 110 W et en maintenant le temps de résidence à 1 min, de manière à reproduire la même évolution de température que dans le cas du prétraitement Ar/O₂ à 50 W qui a révélé la fragilisation (cf. Figure 4-6), mais en éliminant la présence d'oxygène. La force de rupture du fil se maintient autour de 215 N et n'est donc à nouveau que peu affectée par ce traitement. La combinaison élévation de température et passage dans le système de déroulement n'est donc pas non plus responsable de la fragilisation du fil. Par conséquent, c'est la présence d'oxygène qui est le paramètre déterminant, puisque pour un même traitement mécanique et une même évolution de température, la force de rupture du substrat chute cette fois-ci à 200 N en présence d'oxygène.

Pour déterminer si les contraintes mécaniques subies par le fil en défilement dans le système jouent un rôle dans la fragilisation lorsqu'elles sont associées au passage dans le plasma Ar/O₂ (50 W, 1 min), ce traitement a été reproduit en réglant la force du frein magnétique à zéro, sans influence notable sur la force de rupture du fil qui demeure aux alentours de 200 N. Un dernier test a enfin été réalisé en augmentant la puissance incidente à 110 W, afin d'élever

encore la température atteinte par le substrat et de tester la combinaison température et plasma Ar/O₂. Dans ces conditions, la surface du fil devient alors bleue et sa force de rupture chute à 160 N. C'est donc l'oxydation du substrat qui est responsable de sa fragilisation et cette oxydation s'accélère lorsque la température des espèces du plasma augmente, par le biais de l'augmentation de la puissance incidente.

4.1.2.2 Recherche de l'origine de la fragilisation

Maintenant que nous avons défini précisément les conditions dans lesquelles apparaît la fragilisation, nous allons tenter de déterminer comment ces conditions influent sur les propriétés mécaniques du fil d'acier. En effet, les traitements de surface en général, et les traitements plasma en particulier, n'affectent les propriétés de volume des substrats qui y sont exposés que dans la mesure où ils conduisent à un traitement thermique qui induit des transformations de phase dans le solide lui-même. Dans notre cas, une simple modification de surface ne peut pas expliquer une diminution si brutale de la force de rupture du fil métallique, qui perd jusqu'à 30 % de sa valeur initiale dans le cas du prétraitement Ar/O₂ à 110 W. Nous allons donc rechercher dans ce paragraphe comment les propriétés de volume sont affectées par le traitement effectué.

Dans un premier temps, nous avons observé au MEB la surface du fil d'acier après différentes préparations conduisant à différents niveaux de fragilisation. Les images MEB obtenues sont présentées [Figure 4-8](#) et [Figure 4-9](#). Sur la [Figure 4-8](#), on peut voir que l'échantillon sans traitement se distingue assez nettement des autres échantillons, par la présence d'une couche de contamination qui recouvre la surface du fil de façon inhomogène, et qui correspond aux résidus de lubrifiant de tréfilage dont nous avons parlé dans le paragraphe 4.1.1.2. Pour tous les autres échantillons, cette couche de contamination n'est plus visible dans les mêmes proportions, ce qui montre bien que les différentes préparations testées permettent de supprimer une grande partie de ces résidus organiques.

En regardant de plus près, on observe en outre [Figure 4-9](#) que l'échantillon sans traitement est le seul où l'on ne distingue pas clairement les lignes de tréfilage, celles-ci étant masquées par la couche de contamination. Ces lignes sont visibles pour l'ensemble des autres échantillons, mais une différence persiste néanmoins entre le substrat nettoyé manuellement à l'aide de lingettes imbibées par des solvants et le substrat nettoyé par un traitement plasma. En effet, on constate sur l'échantillon nettoyé par voie humide que les sillons creusés par les filières de tréfilage semblent encore remplis de lubrifiant, à l'inverse des autres échantillons où les sillons apparaissent creux. Comme déjà mentionné dans le paragraphe 4.1.1.2, ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les prétraitements plasma ont la faculté de nettoyer la surface du fil d'acier en profondeur, alors que le fait de froter le fil à l'aide de lingettes a tendance à tasser les résidus organiques qui s'incrusteront dans les sillons présents sur le substrat.

Pour en revenir à l'origine de la fragilisation, la diminution de la force de rupture du fil semble n'être corrélée qu'à la rugosité du substrat, qui évolue en sens inverse. En effet, la rugosité la plus marquée correspond à la force de rupture la plus faible. Pour quantifier cette rugosité, des analyses AFM ont été réalisées.

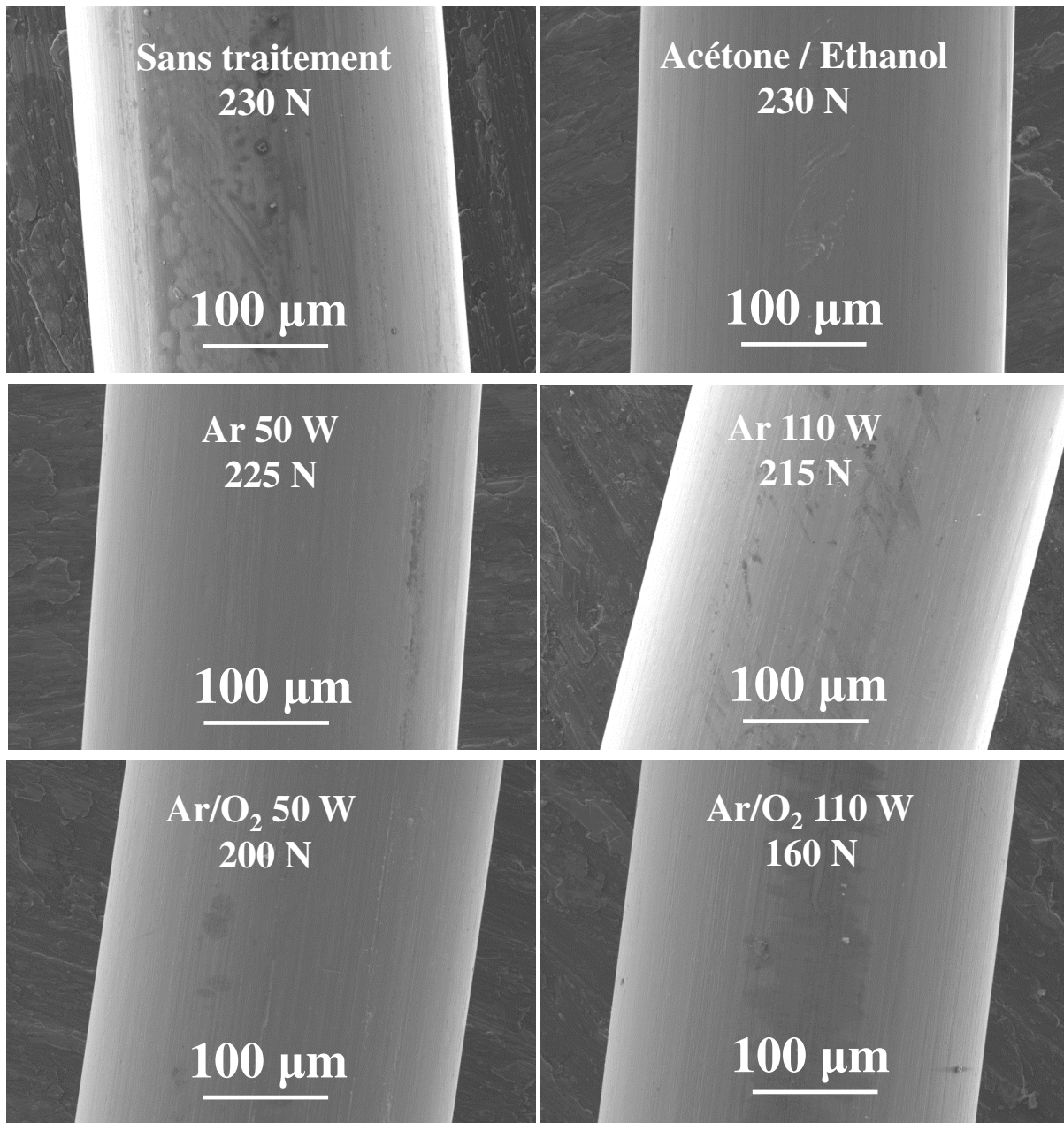


Figure 4-8 : Images MEB de la surface du fil d'acier zingué après différentes préparations. Le temps de résidence au sein des différents plasmas est d'une minute. La force de rupture du fil à l'issue de la préparation est indiquée sous la préparation.

Des représentations 3D obtenues par cette technique peuvent être observées [Figure 4-10](#) pour les différentes préparations testées. Pour chaque condition, la valeur de rugosité quadratique S_q est indiquée. Cette valeur a été calculée sur une zone de $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ après suppression du rayon de courbure du fil, et correspond à une moyenne sur trois échantillons. On observe bien que le paramètre S_q augmente lorsque la force de rupture diminue. Par ailleurs, la mesure réalisée dans le cas de l'échantillon nettoyé par les solvants correspond à la rugosité la plus faible, ce qui est en accord avec l'hypothèse formulée précédemment quant à un nettoyage superficiel du substrat et à un tassement de la contamination dans les sillons creusés au cours du tréfilage. On déduit également à partir de ces résultats que le prétraitement Ar/O₂ accroît la

rugosité de la surface du substrat, ce que l'on peut raisonnablement attribuer à une croissance externe de ZnO.

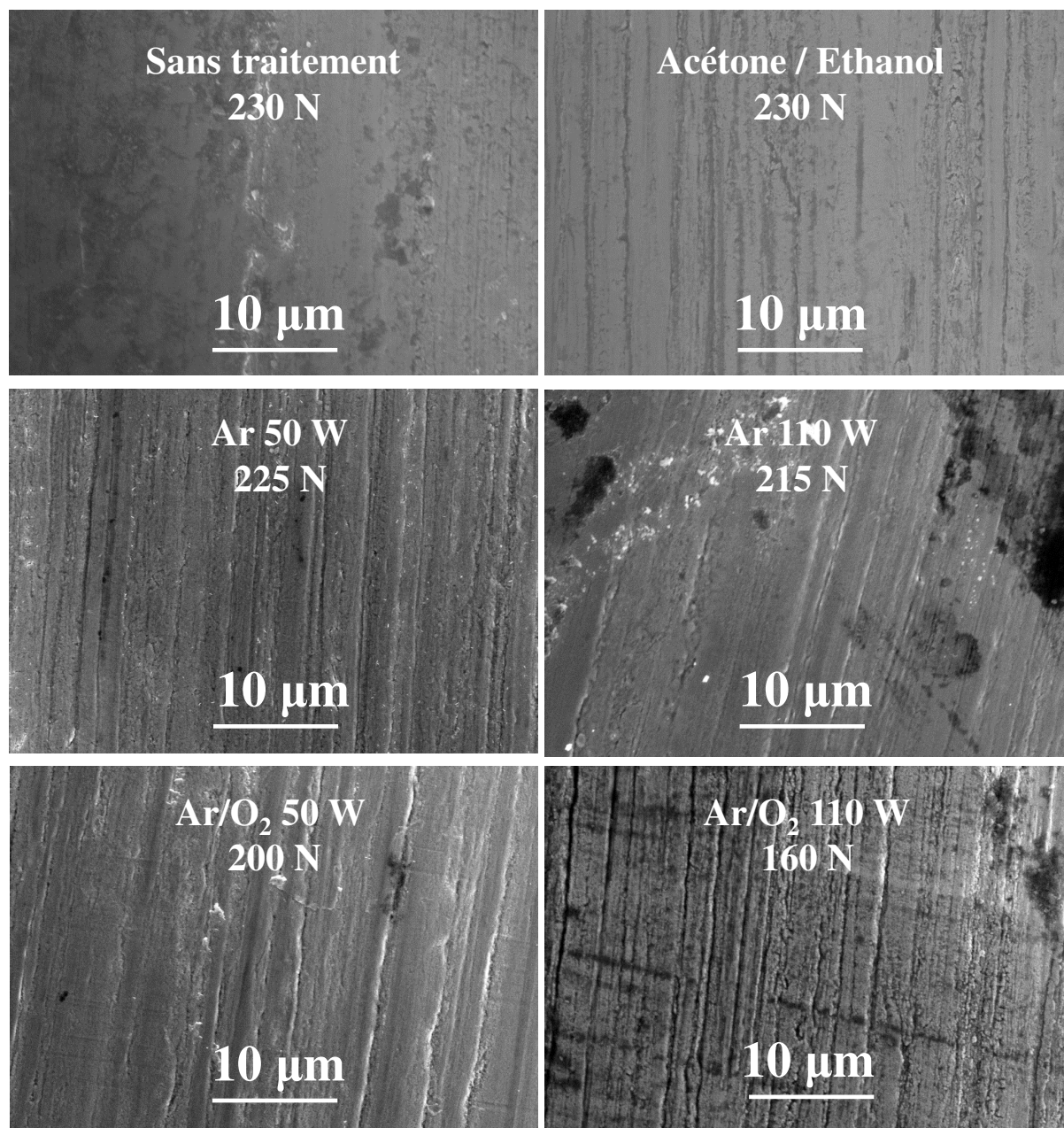
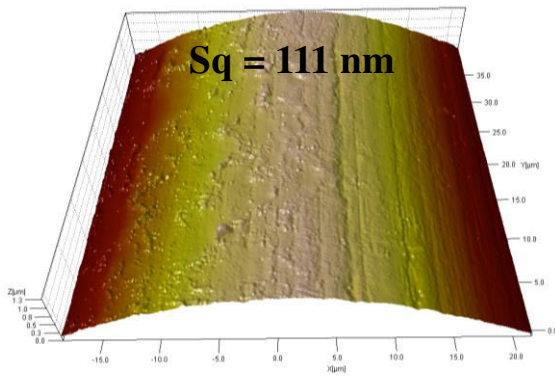


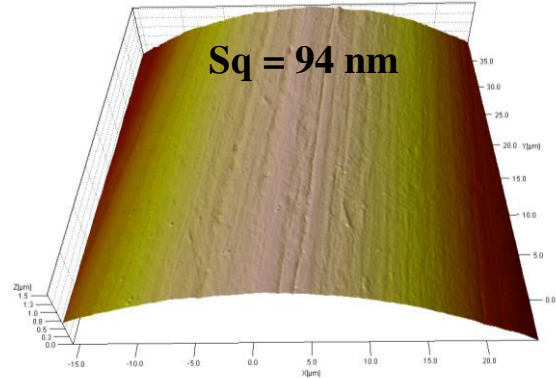
Figure 4-9 : Zoom MEB des images présentées [Figure 4-8](#).

Néanmoins, les valeurs de rugosité mesurées ne correspondent qu'à une fraction infime (inférieure à 2 %) du rayon du fil d'acier zingué (150 μm), et ne permettent donc pas de conclure quant à l'origine de la fragilisation observée. Aussi avons-nous observé au MEB le fil d'acier à l'endroit de la fracture à l'issue du test de mesure des forces de rupture du fil pour les conditions « sans traitement », « Ar/O₂ 50W » et « Ar/O₂ 110W », qui conduisent à trois degrés de fragilisation bien distincts. Les images obtenues peuvent être observées [Figure 4-11](#). Les fils

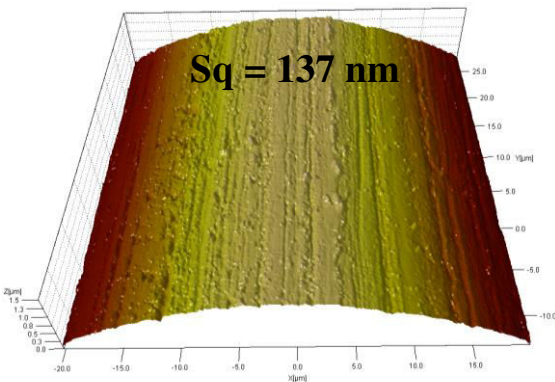
ont été observés à la fois latéralement et transversalement. Un zoom au centre du fil (en vue transversale) a également été réalisé pour observer d'éventuelles différences dans la structure de l'acier qui puissent expliquer la fragilisation.



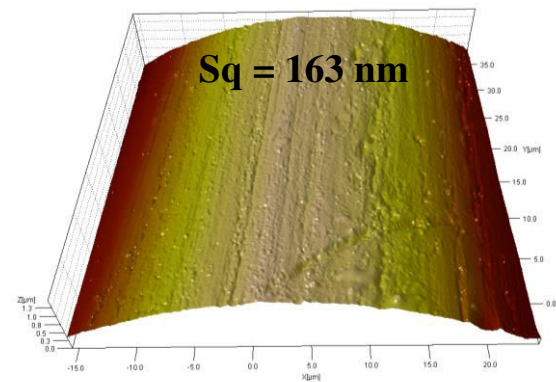
Sans traitement (230 N)



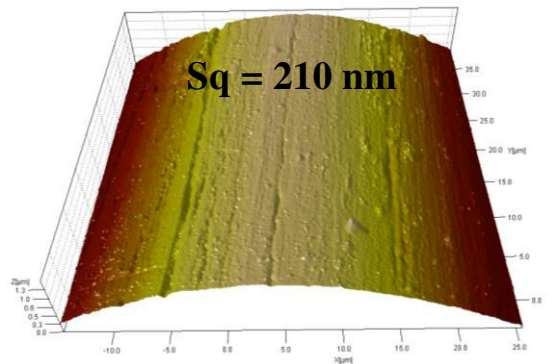
Acétone / Ethanol (230 N)



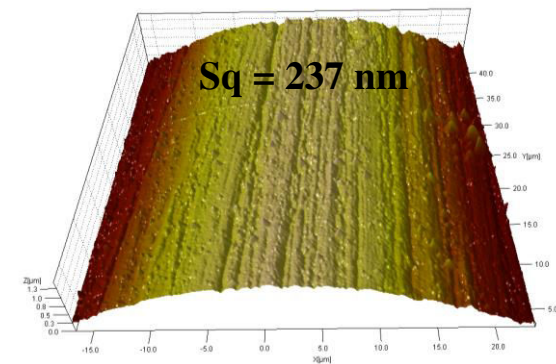
Ar 50 W (225 N)



Ar 110 W (215 N)



Ar/O₂ 50 W (200 N)



Ar/O₂ 110 W (160 N)

Figure 4-10 : Représentations 3D de zones de $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ obtenues par AFM pour des échantillons issus de différentes préparations de surface. Les forces de rupture du fil d'acier ainsi que les valeurs de rugosité quadratique S_q associées sont également indiquées. Les paramètres S_q ont été obtenus après suppression du rayon de courbure du fil et correspondent à une moyenne sur trois échantillons.

Une légère différence a ainsi été observée entre l'échantillon « sans traitement » et l'échantillon « Ar/O₂ 50W », à savoir une structure plus compacte et un plus grand nombre de fissures après passage dans le plasma Ar/O₂. Nous avons donc pensé tout d'abord à une modification de la structure cristallographique du fil d'acier sous l'effet de l'augmentation de température induite par le passage dans le plasma. L'acier subirait un recuit et deviendrait plus cristallin, donc plus fragile. Néanmoins, l'observation MEB de la structure de l'acier au centre du fil pour la condition « Ar/O₂ 110W » ne permet pas de confirmer cette hypothèse. Par ailleurs, nous avons vu que la seule augmentation de la température moyenne ne fragilisait pas le substrat et que le paramètre déterminant était la présence d'oxygène dans la décharge. Pour observer comment le prétraitement Ar/O₂ peut agir sur le substrat, nous avons donc réalisé des profils en profondeur par spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), à partir de la surface du fil d'acier. Deux profils ont été réalisés, le premier sur un fil d'acier sans aucun traitement, et le second sur un fil ayant préalablement été prétraité par un plasma Ar/O₂ à 110 W pendant une durée d'une minute. Ces deux conditions ont été choisies puisque ce sont celles qui mènent aux valeurs de force de rupture les plus extrêmes, et qui permettent donc d'amplifier au maximum les transformations engendrées sur le substrat pour les identifier plus facilement. Les profils obtenus peuvent être visualisés [Figure 4-12](#).

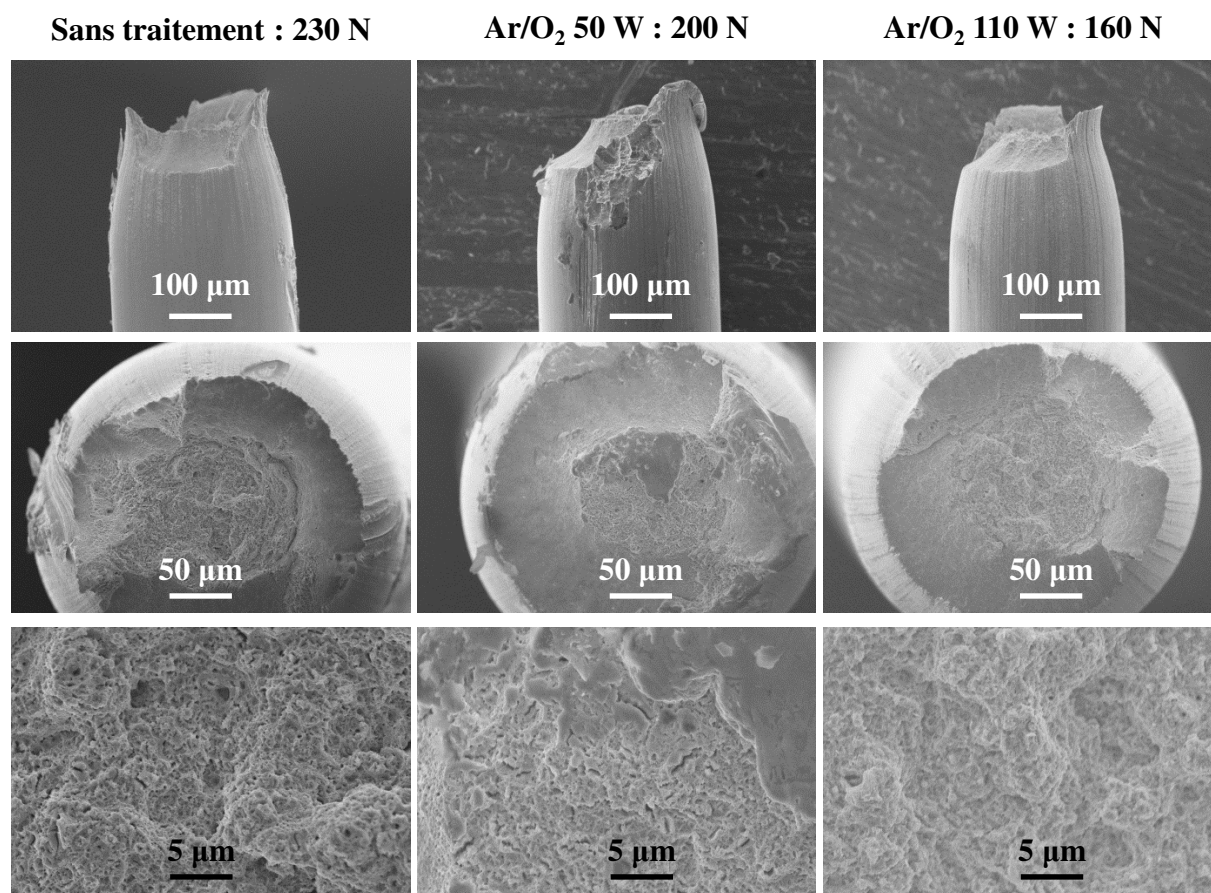


Figure 4-11 : Images MEB du fil d'acier zingué à l'endroit de la fracture occasionnée lors du test de mesure de la force de rupture du fil, à l'issue de différents traitements ayant conduit à différents degrés de fragilisation. En haut : vue latérale ; au milieu : vue transversale ; en bas : zoom au centre du fil selon une vue transversale.

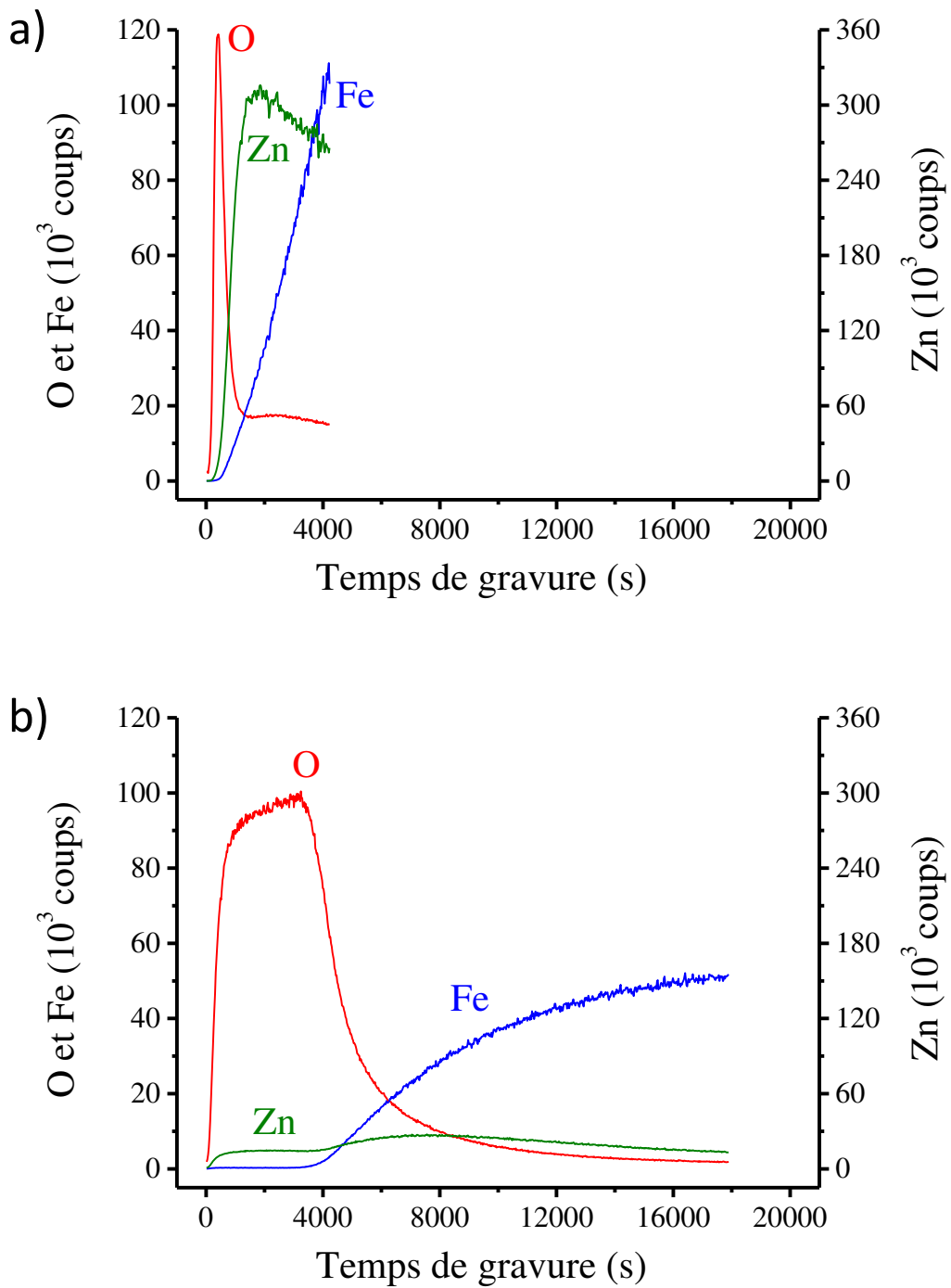


Figure 4-12 : Profils en profondeur par SIMS réalisés de la surface vers l'intérieur du substrat. a) échantillon sans traitement rompant à 230 N ; b) échantillon prétraité pendant une minute par un plasma Ar/O₂ à 110 W, rompant à 160 N.

On observe immédiatement une très nette différence entre les échantillons avant et après pré-traitement Ar/O₂. Sur l'échantillon sans traitement (Figure 4-12 a), on observe dans les premiers instants du profil un pic très fin d'oxygène, qui correspond à une fine couche superficielle d'oxyde et/ou d'hydroxyde de zinc. On voit ensuite l'intensité du pic de zinc croître, atteindre un maximum et diminuer progressivement alors que le pic de fer gagne en intensité.

Ceci concorde bien avec la couche électrolytique de zinc déposée sur le fil d'acier. Sur l'échantillon prétraité ([Figure 4-12 b](#)), le comportement est sensiblement différent. Le pic d'oxygène, beaucoup plus large, suit une évolution qui peut être directement mise en relation avec l'évolution du pic de zinc. En effet, on peut observer que l'intensité du pic de zinc atteint très rapidement un palier qui se maintient sur toute la largeur du pic d'oxygène, puis augmente légèrement avant de décroître progressivement. L'intensité du pic de fer ne commence quant à elle à croître que vers la fin du palier de zinc. On peut donc raisonnablement affirmer que le prétraitement Ar/O₂ à 110 W est responsable d'une importante formation d'oxyde de zinc, voire même d'une conversion totale de la couche de zinc métallique en ZnO.

Une seconde différence importante qui apparaît entre ces deux profils est la différence d'intensité des éléments détectés. Néanmoins, la technique SIMS utilisée pour réaliser ces profils n'est pas une technique quantitative et il faut donc interpréter ce phénomène avec précaution. Il est cependant envisageable que le prétraitement Ar/O₂ conduise à la formation de couches d'oxydes de zinc et de fer dont les rendements de pulvérisation sont beaucoup plus faibles que ceux du zinc et du fer métalliques. L'oxygène étant présent majoritairement sous la forme ZnO dans les deux profils, son intensité est la seule qui soit peu modifiée d'un échantillon à l'autre.

Pour conclure sur l'origine de la fragilisation, on peut émettre l'hypothèse qu'au cours du prétraitement Ar/O₂, il se produit une oxydation externe de la surface du fil d'acier. Cette oxydation peut aller jusqu'à convertir totalement le zinc métallique en ZnO, voire même former de l'oxyde de fer pour les fortes puissances injectées dans la décharge. L'oxydation externe est principalement gouvernée par la diffusion d'ions zinc et d'ions fer vers la surface du fil sous l'effet de l'augmentation de la température. Ces ions réagissent ensuite avec l'oxygène présent dans le plasma pour former des couches d'oxydes de zinc et/ou de fer. Inversement, il se produit une diffusion de lacunes cationiques vers l'intérieur du substrat, qui peuvent induire une porosité importante au niveau de l'interface entre les couches d'oxyde et le métal, connue sous le nom de porosité Kirkendall. Cette interface peut ainsi comporter de larges vides qui sont autant de zones à partir desquelles des fissures peuvent naître et se propager au sein du fil d'acier, altérant sa structure. La fragilisation pourrait donc être le résultat de fissures se propageant de la surface vers le cœur du fil métallique, fissures qui prendraient naissance à partir des vides occasionnés par l'oxydation externe de la surface du fil soumise à l'exposition au plasma Ar/O₂. En l'absence d'oxygène, les diffusions ioniques se produiraient également, mais ne conduiraient pas à la formation de couches d'oxydes. Il n'y aurait donc pas d'interface oxyde/métal où des vides pourraient s'établir et initier des fractures au sein du fil d'acier. L'augmentation de température, par le biais de l'augmentation de la puissance injectée dans le plasma, accélérerait fortement ce processus.

On peut également avancer l'hypothèse que l'oxydation du zinc occasionne des contraintes locales provoquées par l'augmentation de volume occasionnée par la transformation du zinc en ZnO. On peut en effet observer [Figure 2-1](#) que le zinc se répartit de façon hétérogène tout autour du fil, et principalement dans les entailles présentes à la surface du fer. Ainsi, le changement de volume dans ces régions pourrait amorcer des fissures pendant le refroidissement

du fil à l'issue du traitement plasma. Ces fissures constitueraient alors les points d'initiation de rupture du fil.

4.1.2.3 Recherche d'un prétraitement sans fragilisation

Au cours des paragraphes précédents, nous avons montré que la meilleure préparation de surface au regard de l'adhésion (prétraitement par plasma Ar/O₂) était responsable d'une fragilisation du fil. Cette préparation ne pourrait donc pas être une solution viable d'un point de vue industriel. Néanmoins, nous avons observé que le degré de fragilisation était directement fonction des conditions fixées pour la réalisation du prétraitement. Nous avons donc cherché des conditions de prétraitement Ar/O₂ qui puissent permettre l'obtention de bonnes valeurs d'adhésion tout en minimisant les dommages engendrés sur le fil d'acier.

Pour un temps de résidence au sein de l'électrode fixé à une minute, nous avons vu précédemment que la fragilisation s'accroît avec l'augmentation de la puissance incidente, qui est responsable d'une élévation de température et d'une accélération de la cinétique d'oxydation. Nous avons donc, dans un premier temps, cherché à déterminer si le fait de diminuer la puissance incidente pouvait minimiser la fragilisation du fil, tout en conservant un temps de résidence d'une minute. La mesure des forces de rupture du fil à l'issue du prétraitement Ar/O₂, en fonction de la puissance incidente, peut être observée [Figure 4-13](#).

On peut y observer que la force de rupture du fil d'acier n'est que peu affectée par le prétraitement Ar/O₂ tant que la puissance incidente est inférieure ou égale à 40 W. À partir de 45 W, la force de rupture du fil chute rapidement d'une dizaine de newtons et la fragilisation s'accroît ensuite avec l'augmentation de puissance. La coloration du fil d'acier est également très dépendante de la puissance incidente. Jusqu'à 40 – 45 W, la surface du substrat ne subit qu'une légère coloration. Au-delà de 45 – 50 W, la coloration devient beaucoup plus marquée, passant du jaune au bleu pour des puissances de 100 et 110 W. D'un point de vue qualitatif, on peut donc, d'un simple coup d'œil, se faire une idée de l'étendue de la fragilisation.

Tous les prétraitements précédemment décrits souffrent toutefois d'un sérieux inconvénient, à savoir la durée importante requise pour nettoyer le fil en continu. En effet, la vitesse de défilement que l'on doit fixer pour avoir un temps de résidence d'un point du substrat d'environ une minute au sein de l'électrode de 10 cm est de 0,167 cm/s, ce qui requiert une durée de 30 minutes pour nettoyer 3 mètres de fil. Ceci peut donc constituer un obstacle au développement industriel du procédé. Aussi avons-nous cherché s'il était possible de minimiser la fragilisation du fil en conservant une puissance incidente élevée, mais en réduisant cette fois-ci le temps de résidence dans la décharge, dans l'optique de réduire la durée requise pour l'étape de prétraitement. Pour cela, nous avons fixé la puissance incidente à 100 W et diminué le temps de résidence en augmentant la vitesse de défilement linéaire du substrat, tout en conservant une électrode de 10 cm de longueur pour un tube de décharge de 34 cm. Les valeurs des forces de rupture du fil à l'issue de ces prétraitements sont indiquées [Figure 4-14](#).

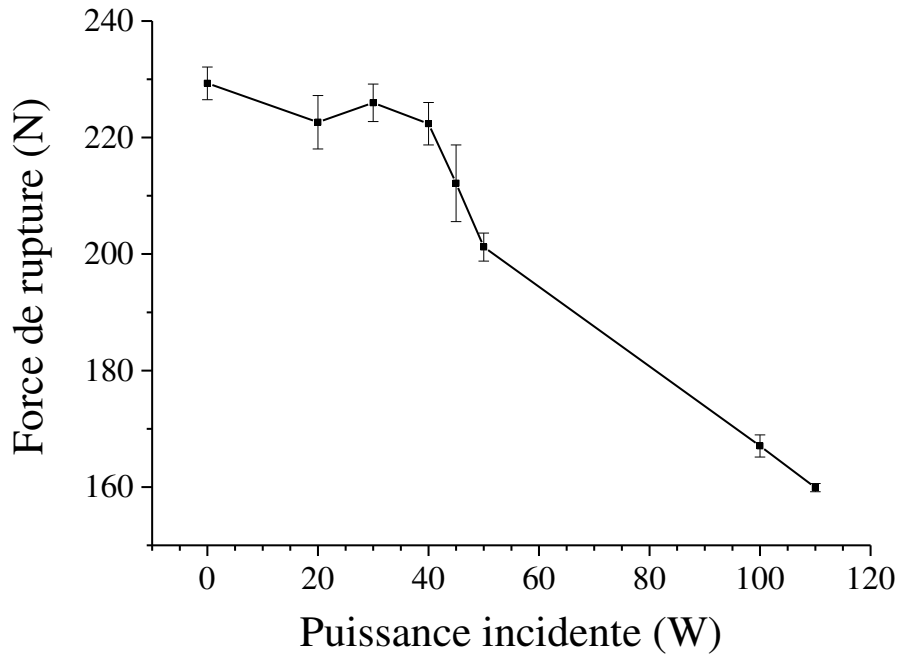


Figure 4-13 : Mesure des forces de rupture du fil d'acier à l'issue d'un prétraitement Ar/O₂ d'une durée fixée à une minute, en fonction de la puissance incidente réglée pour le prétraitement. La puissance 0 W correspond à un plasma éteint, soit aucun traitement.

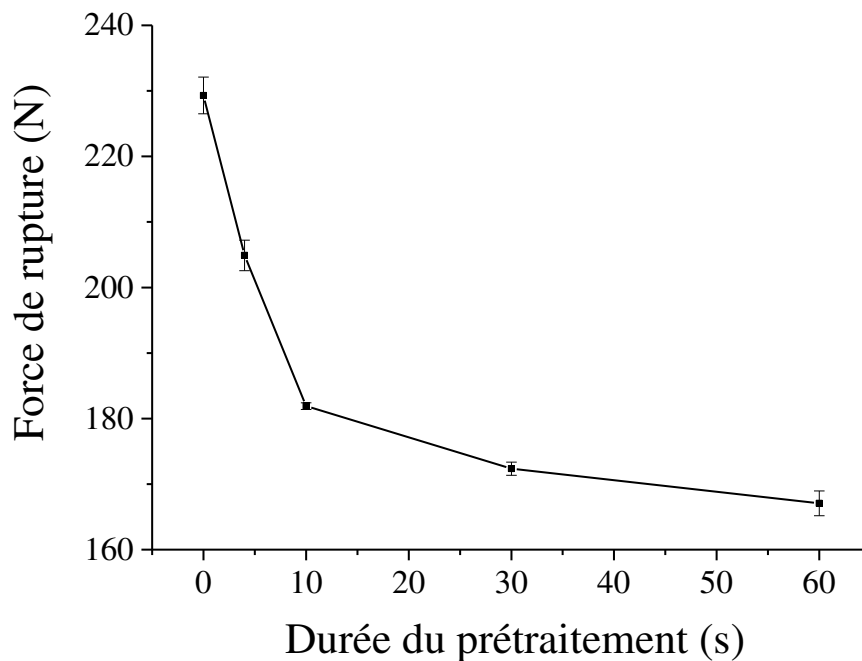


Figure 4-14 : Mesure des forces de rupture du fil d'acier à l'issue d'un prétraitement Ar/O₂ réalisé avec une puissance incidente de 100 W, en fonction du temps de résidence dans la décharge. Le temps 0 s correspond à une durée nulle de prétraitement, soit aucun traitement.

On peut voir que pour une puissance incidente de 100 W, la fragilisation du fil est très brutale dès les premières secondes du prétraitement, et s'atténue ensuite pour des durées supérieures à

10 s. Pour un temps de résidence de 4 s, temps minimal que l'on peut définir avec notre dispositif expérimental en conservant une électrode de 10 cm, la force de rupture chute déjà à 205 N. Nous avons donc diminué progressivement la puissance incidente en maintenant le temps de résidence à 4 s, correspondant à une vitesse linéaire de 2,5 cm/s, dans le but de trouver des conditions de prétraitement alliant temps de résidence minimal et puissance maximale qui ne fragilisent pas le fil. Ainsi, à 80 W (pour une durée de 4 s), la force de rupture du fil à l'issue du prétraitement est de 220 N et n'est donc que très peu affectée par la préparation.

Deux couples de temps de résidence et de puissance incidente ont donc été trouvés pour permettre un prétraitement Ar/O₂ qui ne fragilise pas le fil d'acier zingué, à savoir (60 s ; 40 W) et (4 s ; 80 W). Nous avons alors vérifié que ces nouvelles conditions permettaient toujours l'obtention de bons niveaux d'adhésion. Nous avons également étudié, pour chacune de ces conditions, l'influence de la concentration en dioxygène dans la décharge au cours du prétraitement, en fixant le flux de gaz total à 10 slm. Les valeurs d'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué revêtu du dépôt plasma peuvent être appréciées [Figure 4-15](#). Pour mieux observer la dispersion des valeurs, et pour pouvoir représenter sur le même graphe le nombre d'échantillons dont la force d'adhésion est supérieure à la force de rupture du fil, nous avons représenté individuellement l'ensemble des valeurs mesurées plutôt que la valeur moyenne des mesures et leur écart type.

Pour chaque condition de prétraitement, sept échantillons ont été introduits simultanément dans le caoutchouc au cours du même enrobage. Sur ces sept échantillons, deux ont été enrobés directement à l'issue de la préparation, et les cinq autres ont été préalablement revêtus d'une couche mince organochlorée dont les conditions de réalisation sont rassemblées [Tableau 4-1](#). Les valeurs d'adhésion mesurées pour les échantillons non revêtus sont représentées par des carrés gris, tandis que celles mesurées pour les échantillons revêtus sont représentées par des ronds rouges ou noirs. Ces ronds sont remplacés par des étoiles lorsque la force d'adhésion excède la force de rupture du fil, et donc lorsque le fil n'a pas pu être extrait du caoutchouc. Les symboles rouges correspondent aux forces d'adhésion mesurées lorsque le fil fraîchement revêtu n'a eu aucun contact avec la poulie en sortie du réacteur. En effet, nous avons vu au [paragraphe 2.2.1](#) que les dépôts, contrairement aux prétraitements, sont réalisés avec un tube de décharge de 15 cm de longueur (et non plus 34 cm). Il est alors possible, dans cette configuration, de récupérer en sortie du réacteur une longueur d'environ 20 cm de fil revêtu, qui ne soit pas entrée en contact avec la poulie, et de réaliser un test d'adhésion (pour chaque condition expérimentale) avec cette longueur de fil.

On observe donc [Figure 4-15](#) que l'ensemble des conditions testées conduisent à de bonnes, voire très bonnes valeurs d'adhésion, qui excèdent souvent la force de rupture du fil d'acier lorsque ce dernier est revêtu d'une couche mince avant d'être enrobé dans le caoutchouc. Au contraire, tous les échantillons non revêtus ne montrent aucune adhérence au caoutchouc. À quelques reprises, on voit que le fil d'acier se rompt à des forces de l'ordre de 210 N, indiquant qu'une fragilisation se produit encore de temps à autre. Mais globalement, le phénomène est fortement minimisé comparé aux premières observations qui ont été faites. On observe également que la concentration en dioxygène dans la décharge au cours du prétraitement est sans influence notable sur les valeurs d'adhésion.

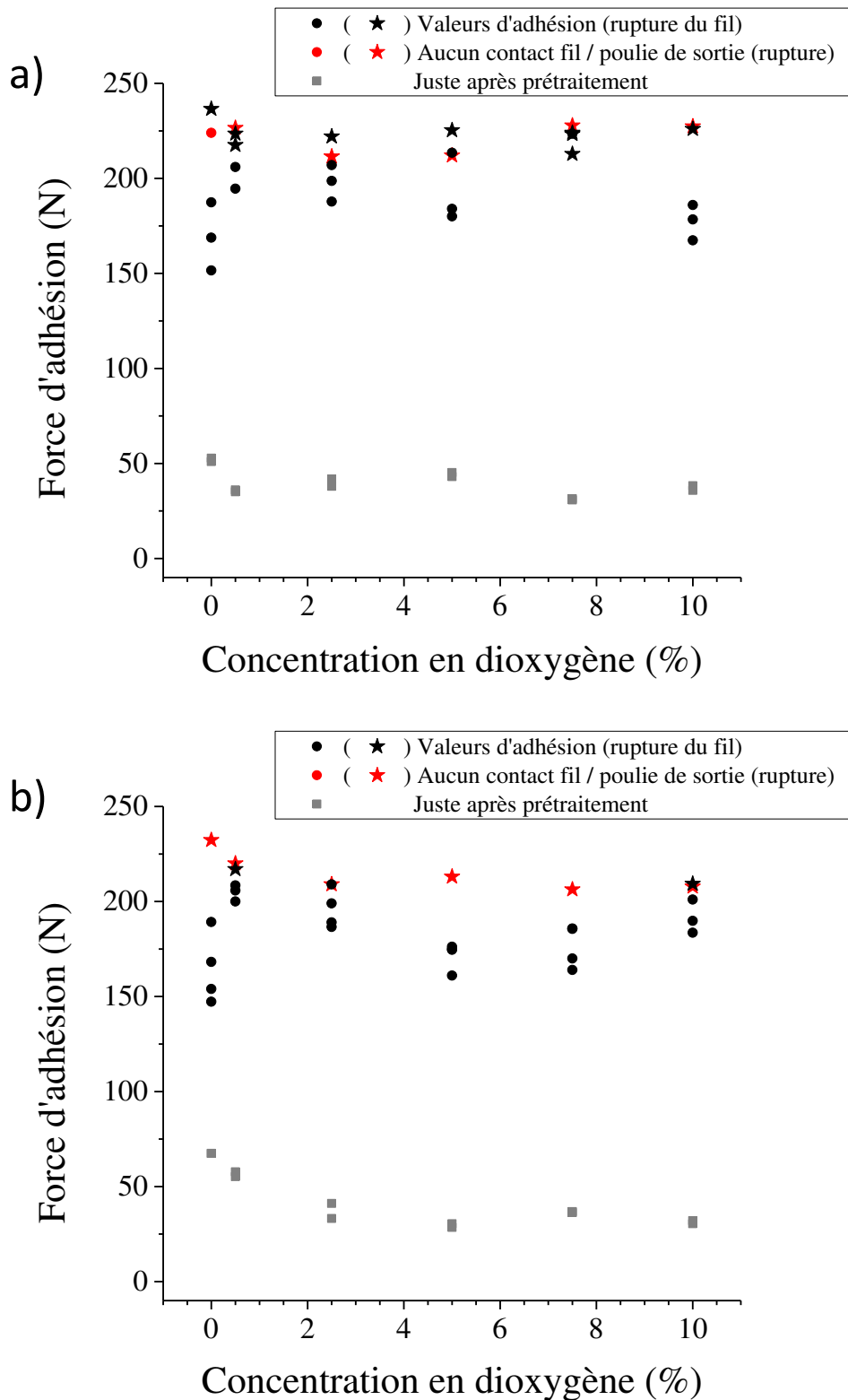


Figure 4-15 : Mesure des forces d'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué ayant été préalablement prétraité par un plasma Ar/O₂ avant d'être revêtu d'une couche mince dans les conditions indiquées Tableau 4-1, en fonction de la concentration en dioxygène dans la décharge au cours du prétraitement, et pour deux couples de puissance incidente et de temps de résidence au sein de l'électrode : a) 40 W, 1 min ; b) 80 W, 4 s. Les valeurs d'adhésion entre le caoutchouc et le fil tout juste issu de la préparation sont également indiquées.

La dernière remarque que nous ferons concerne le passage du fil fraîchement revêtu sur la poulie en sortie du réacteur. On voit en effet que, dans presque tous les cas, la plus grande valeur d'adhésion mesurée est celle de l'échantillon qui n'est pas passé sur cette poulie. Ce ne sont ici que quelques exemples parmi de nombreux autres qui ne sont pas présentés dans ce mémoire, et dont certains sont beaucoup plus flagrants. De manière générale, on observe que le passage sur la poulie fait perdre de 10 à 40 % de la force d'adhésion mesurée lorsqu'aucun contact n'est établi, en fonction de l'état du dispositif. Ceci peut s'expliquer par le fait que ce contact, entre le fil revêtu et la poulie, peut arracher une partie plus ou moins importante de la couche mince déposée, et donc empêcher la formation d'une interphase d'adhésion dans ces régions, comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 3.3.2. Cet aspect devra donc nécessiter une attention particulière pour permettre le développement industriel du procédé.

Pour conclure brièvement sur l'étude de l'optimisation de la préparation de surface, on peut donc dire que l'obtention de bons niveaux d'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué nécessite de réaliser un prétraitement Ar/O₂ de la surface du fil avant de le revêtir d'une couche mince organochlorée. Les meilleures conditions de prétraitement trouvées pour permettre un nettoyage efficace de la surface du fil sans le fragiliser sont les couples (puissance incidente ; temps de résidence) à (40 W ; 60 s) et (80 W ; 4 s). La concentration en dioxygène dans la décharge n'exerce pas d'influence significative sur les niveaux d'adhésion obtenus. Pour la suite de l'étude dédiée à l'optimisation de la couche mince, nous fixerons cette fois-ci une même préparation de surface pour l'ensemble des expériences qui seront réalisées. Nous choisirons les conditions permettant le prétraitement le plus rapide, avec la plus faible teneur en oxygène, à savoir une puissance incidente de 80 W, un temps de résidence au sein de l'électrode haute tension de 4 s (vitesse de défilement linéaire de 2,5 cm/s), et une concentration en dioxygène de 0,5 %. Dans ces conditions, traiter trois mètres de fil ne prend plus que deux minutes au lieu de trente.

4.1.3 Optimisation de la couche mince

Jusqu'à maintenant, nous avons toujours réalisé le même dépôt de couche mince pour rechercher la meilleure préparation de surface du substrat. Dans ce paragraphe, nous allons à présent exposer les expériences qui nous ont permis de définir les meilleures conditions de dépôt. Nous raisonnerons ici en termes d'épaisseur de couche pour déterminer l'influence de ce paramètre.

Trois puissances incidentes différentes ont été testées : 10, 30 et 50 W. Les autres conditions de dépôt (flux de gaz et de précurseur et fréquence du signal haute tension) sont les mêmes que celles indiquées Tableau 4-1. Pour obtenir l'épaisseur de couche désirée, nous avons fait varier, pour chaque puissance incidente, la vitesse de défilement linéaire du substrat. Cette vitesse a été déterminée à partir de la mesure des cinétiques de dépôt dynamiques présentées Figure 3-22, et qui correspondent au produit de la vitesse de défilement du substrat par l'épaisseur de couche obtenue à cette vitesse.

Nous avons pu constater que pour une épaisseur recherchée, la couleur des couches obtenues était identique quelle que soit la puissance incidente utilisée pour la réalisation du revêtement, ce qui nous permet de penser que les épaisseurs des couches obtenues aux différentes puissances sont très voisines. Les valeurs d'adhésion mesurées en fonction de l'épaisseur du revêtement organochloré pour les différentes puissances incidentes testées sont indiquées [Figure 4-16](#). Dans un souci de clarté, nous avons à nouveau représenté les valeurs moyennes et les écarts type des forces mesurées.

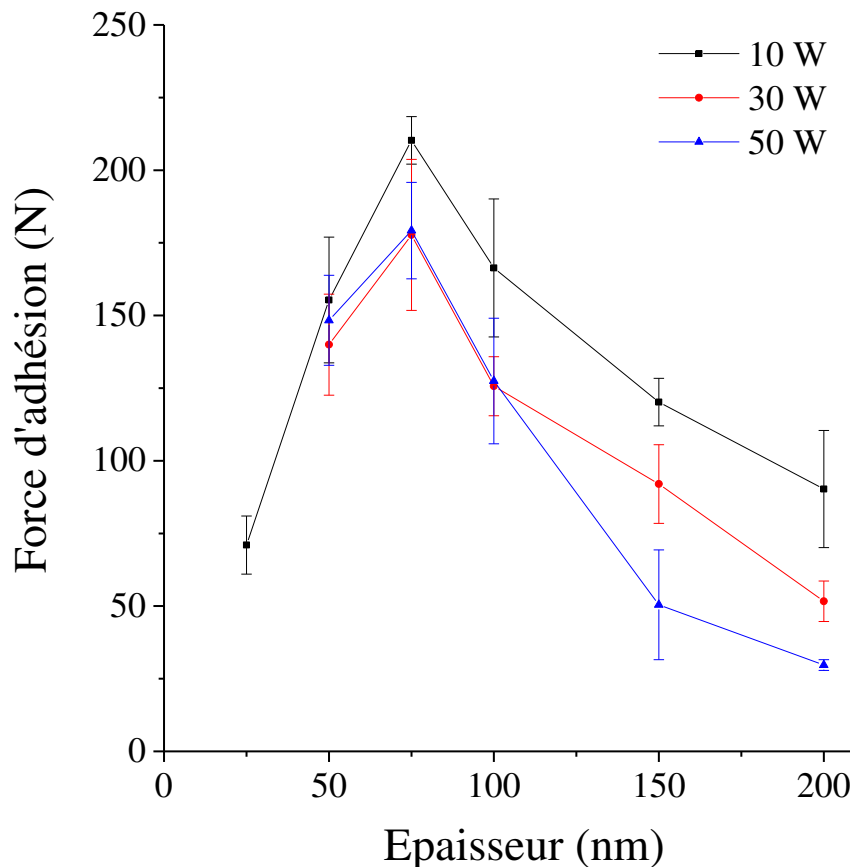


Figure 4-16 : Mesure des forces d'adhésion entre le caoutchouc et un fil d'acier zingué prétraité par un plasma Ar/O₂ (4 s ; 80 W ; 0,5 % O₂), puis revêtu d'une couche mince réalisée à partir de DCM, en fonction de l'épaisseur de la couche, et pour différentes puissances incidentes.

On observe que, quelle que soit la puissance incidente, le maximum d'adhésion est obtenu pour une épaisseur de couche de 75 nm. Des écarts peuvent néanmoins être observés entre les différentes puissances, avec des forces d'adhésion qui semblent diminuer lorsque la puissance augmente. En considérant les résultats obtenus dans les paragraphes 3.3.3 et 3.3.4, on déduit que la chimie de la couche, fonction de la puissance injectée dans la décharge, joue aussi un rôle important dans les mécanismes d'adhésion.

4.1.4 Conclusion sur l'optimisation de l'adhésion

Nous avons donc montré que pour obtenir une forte interphase d'adhésion entre le fil d'acier zingué et le caoutchouc, il faut à la fois soigner la préparation de surface et réaliser une couche mince possédant des caractéristiques bien définies. La meilleure préparation de surface trouvée est un prétraitement Ar/O₂, qui permet à la fois de supprimer les résidus de lubrifiant de tréfilage et de favoriser une croissance externe de ZnO, qui peut être converti en une structure jouant un rôle important dans les mécanismes d'adhésion. Cette conversion est initiée par la couche mince organochlorée qui doit avoir une épaisseur critique, de l'ordre de 75 nm, et qui doit être réalisée de préférence à faible puissance.

Comme nous avons montré à la fin du chapitre 3 que l'augmentation de la puissance pouvait faire évoluer la couche mince, d'une structure de type hydrocarbure vers une structure plus proche de celle du noir de carbone, ou du graphite, on peut imaginer que le dépôt plasma doit comporter certaines fonctions chimiques qui sont utiles, voire indispensables à l'édification de l'interphase d'adhésion, et que ces fonctions sont plus facilement trouvées lorsque le revêtement est réalisé à faible puissance.

4.2 Compréhension de l'adhésion

Dans cette dernière partie, nous allons aborder le cœur de notre étude, à savoir la compréhension des mécanismes physico-chimiques qui sont responsables de l'édification d'une forte interphase d'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué revêtu de la couche mince déposée par plasma. La compréhension de ces mécanismes constitue en effet, du point de vue scientifique, l'objectif principal de nos travaux. Nous commencerons dans un premier temps par présenter les différentes analyses que nous avons réalisées, dans le but de déterminer les phénomènes qui se produisent au cours de la vulcanisation. Nous apporterons ensuite des éléments de discussion sur les origines possibles de l'adhésion à partir des observations que nous aurons faites.

4.2.1 Analyse de l'interphase d'adhésion

4.2.1.1 Action de la couche mince sur le substrat

Dès la fin du chapitre 3 et l'étude de la chimie de la couche déposée en dynamique (cf. 3.3.3), nous avons montré que du zinc pouvait être présent sous une autre forme que ZnO au niveau de l'interface entre le substrat et la couche mince organochlorée (cf. [Figure 3-30](#)). Nous en avons déduit que l'oxyde de zinc, initialement présent à la surface du substrat, pouvait être converti en une nouvelle structure sous l'action de la couche mince. Plus tard (4.1.1.2), nous avons conclu que la nouvelle structure formée devait apporter une contribution bénéfique à l'édification de l'interphase d'adhésion. En effet, le surplus de ZnO formé au cours du prétraitement Ar/O₂ est néfaste pour l'adhésion si le fil d'acier zingué est enrobé dans le caoutchouc directement après le prétraitement. En revanche, si l'on dépose le revêtement plasma sur le substrat prétraité avant de l'enrober dans la gomme, le surplus de ZnO formé n'entrave plus l'édification de l'interphase. Au contraire, c'est dans ces conditions que les meilleurs niveaux d'adhésion sont atteints (cf. [Figure 4-1](#)). Dans ce premier paragraphe, nous allons donc étudier la structure formée à l'issue de la conversion du ZnO.

Nous avons tout d'abord observé que la conversion est plus marquée lorsque le dépôt est effectué à forte puissance, comme en témoigne le décalage très net entre les temps d'apparition du zinc et de l'oxygène à 50 W sur la [Figure 3-30](#), non observé à 10 W. Pour vérifier si le responsable de cette conversion est la température plus élevée ou la modification de la chimie de la couche à 50 W, nous avons reproduit cette expérience en réalisant un nouveau dépôt à 10 W dans les conditions reprises [Tableau 4-1](#), excepté la vitesse de défilement linéaire qui a été augmentée à 1,712 cm/s, de manière à obtenir une couche de 25 nm d'épaisseur seule-

ment, pour que les profils XPS soient plus rapides à mesurer. Ce dépôt a été réalisé après avoir fait subir un prétraitement plasma Ar/O₂ à la surface du substrat, pendant 4 s, avec une puissance incidente de 80 W. Nous avons ensuite prélevé deux échantillons de quelques centimètres de ce fil revêtu. L'un des échantillons a été envoyé directement à l'analyse tandis que l'autre a tout d'abord été introduit dans un four chauffé à 428 K (155 °C) pendant 30 min, soit la température atteinte au cours de la vulcanisation, mais pendant un temps deux fois plus long, pour que les phénomènes qui s'y produisent soient plus marqués et plus facilement observables. Les profils XPS de ces deux échantillons peuvent être visualisés [Figure 4-17](#).

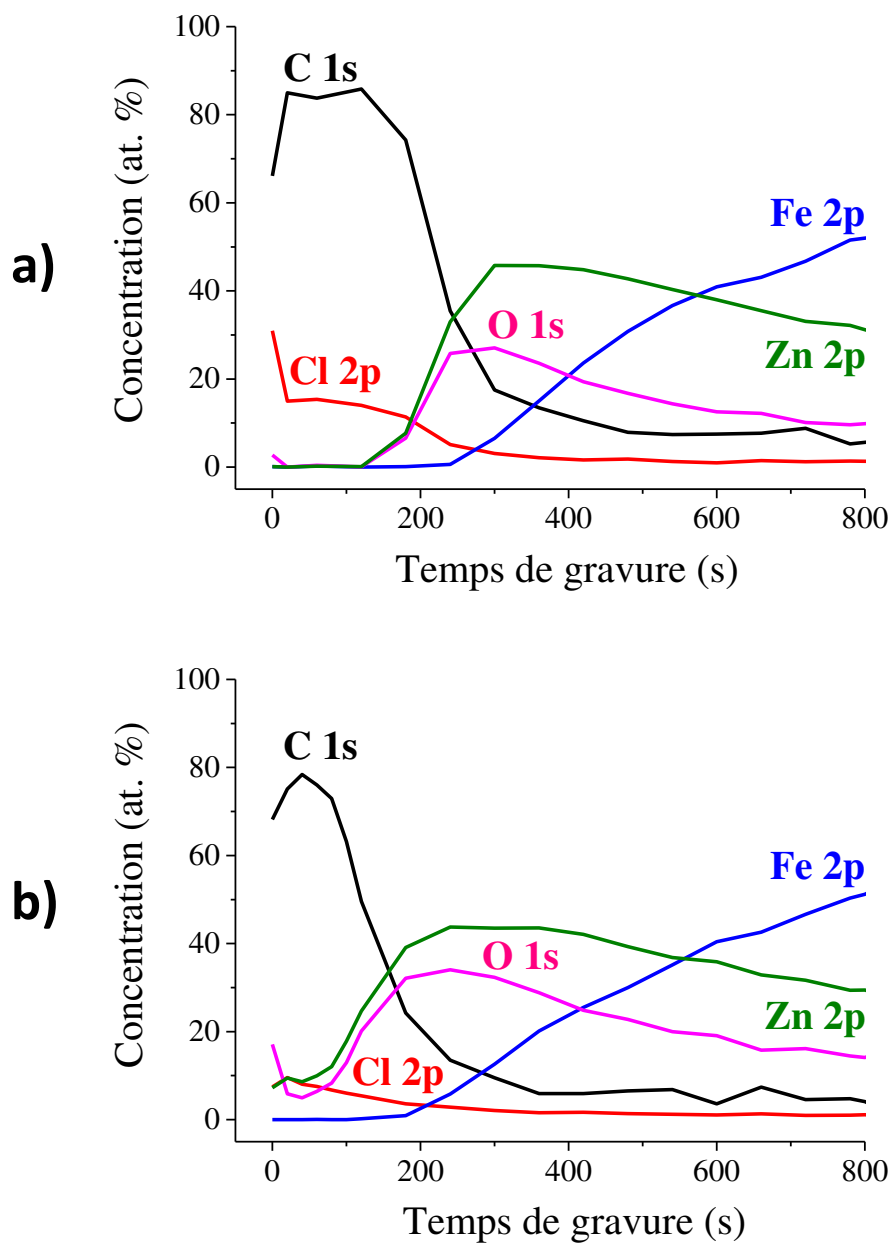
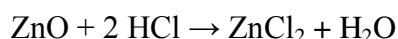


Figure 4-17 : Profils de concentration en profondeur réalisés par XPS sur des dépôts de 25 nm d'épaisseur, réalisés en dynamique à partir de dichlorométhane avec une puissance incidente de 10 W. a) directement après le dépôt ; b) en ayant introduit préalablement le dépôt dans un four chauffé à 155 °C (428 K) pendant 30 min.

Nous pouvons à nouveau constater une différence entre les deux profils au niveau de l'interface entre la couche mince et le substrat, à savoir un décalage entre le zinc et l'oxygène dans le cas du dépôt mis au four (Figure 4-17 b). La concentration en zinc y est plus importante que celle d'oxygène au sein de la couche, montrant que du zinc y est présent sous une autre forme que de l'oxyde de zinc ZnO stœchiométrique. On peut donc déduire que c'est l'élévation de température, et non une chimie différente, qui est responsable de la conversion du ZnO. De plus, on observe que le temps requis pour atteindre l'interface est plus faible après passage au four, comme si le dépôt était moins épais. L'élévation de température semble donc également responsable d'un dégazage de la couche, provenant certainement de la libération des espèces les plus volatiles. Par ailleurs, la détection de zinc dès le début du profil montre que le dégazage peut dévoiler une partie du substrat, ou que des espèces créées à l'interface peuvent migrer à travers la couche jusqu'à sa surface.

La nature des produits formés, issus de la conversion du ZnO, a pu en partie être suspectée dès la réalisation des profils XPS présentés Figure 3-30. En effet, le suivi du spectre haute résolution du chlore 2p tout au long du profil réalisé à 10 W (Figure 3-30 a) nous a permis d'observer un élargissement des contributions présentes dans le pic Cl 2p, précisément au moment où le zinc fait son apparition. Nous avons ainsi déduit que de nouvelles contributions chimiques étaient présentes dans le spectre du chlore à l'interface, correspondant à des sels de zinc, qui se forment déjà à 10 W, bien que le profil correspondant ne permette pas d'observer directement la conversion. En revanche, une très nette augmentation de la concentration relative en chlore est visible sur le profil à 50 W (Figure 3-30 b) lorsqu'on arrive à l'interface et que le zinc commence à apparaître, alors que la concentration d'oxygène reste nulle, ce qui semble indiquer que l'un des sels de zinc formés ne contient pas d'oxygène et correspondrait au chlorure de zinc ZnCl₂. La conversion de ZnO pourrait ainsi suivre une réaction du type :



où HCl serait du chlorure d'hydrogène gazeux piégé, ou plus probablement formé à partir des espèces chlorées de la couche mince.

Pour obtenir de plus amples informations sur les modifications de la surface du substrat sous l'influence de l'élévation de température en présence de la couche mince organochlorée, nous avons reproduit l'expérience consistant à introduire un échantillon sur deux dans un four à 155 °C pendant 30 min, mais en réalisant cette fois-ci une couche mince de 75 nm. Nous nous sommes donc replacés précisément dans les conditions de dépôt du Tableau 4-1 après avoir réalisé le prétraitement Ar/O₂ (80 W ; 4 s ; 0,5 % d'O₂), soient les conditions de prétraitement et de dépôt optimales au regard de l'adhésion. Les deux échantillons ont été analysés à la fois par microscopie à balayage électronique (MEB) et par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS) en mode statique.

Dans un premier temps, on peut observer Figure 4-18 les clichés MEB du fil d'acier zingué revêtu avant et après mise au four. Une différence majeure est immédiatement visible entre les deux échantillons, à savoir l'apparition d'une multitude de petites bosses (ou îlots) d'un diamètre avoisinant le demi-micron, qui recouvrent la quasi-intégralité de la surface du fil mis au four. Sur les images du dépôt qui n'a pas été introduit au four, on peut néanmoins observer

avec un grossissement suffisamment important qu'une esquisse de ces îlots commence déjà à se dessiner, preuve que leur formation est fortement accélérée par l'élévation de température. Nous pouvons également noter que ces îlots sont alignés dans la direction de l'axe du fil, comme si leur croissance suivait les lignes de tréfilage. Le développement de ces structures pourrait donc s'expliquer par une énergie de surface plus importante, ou par la présence de défauts (fissures) au niveau de ces lignes, qui augmentent localement les cinétiques de diffusion.

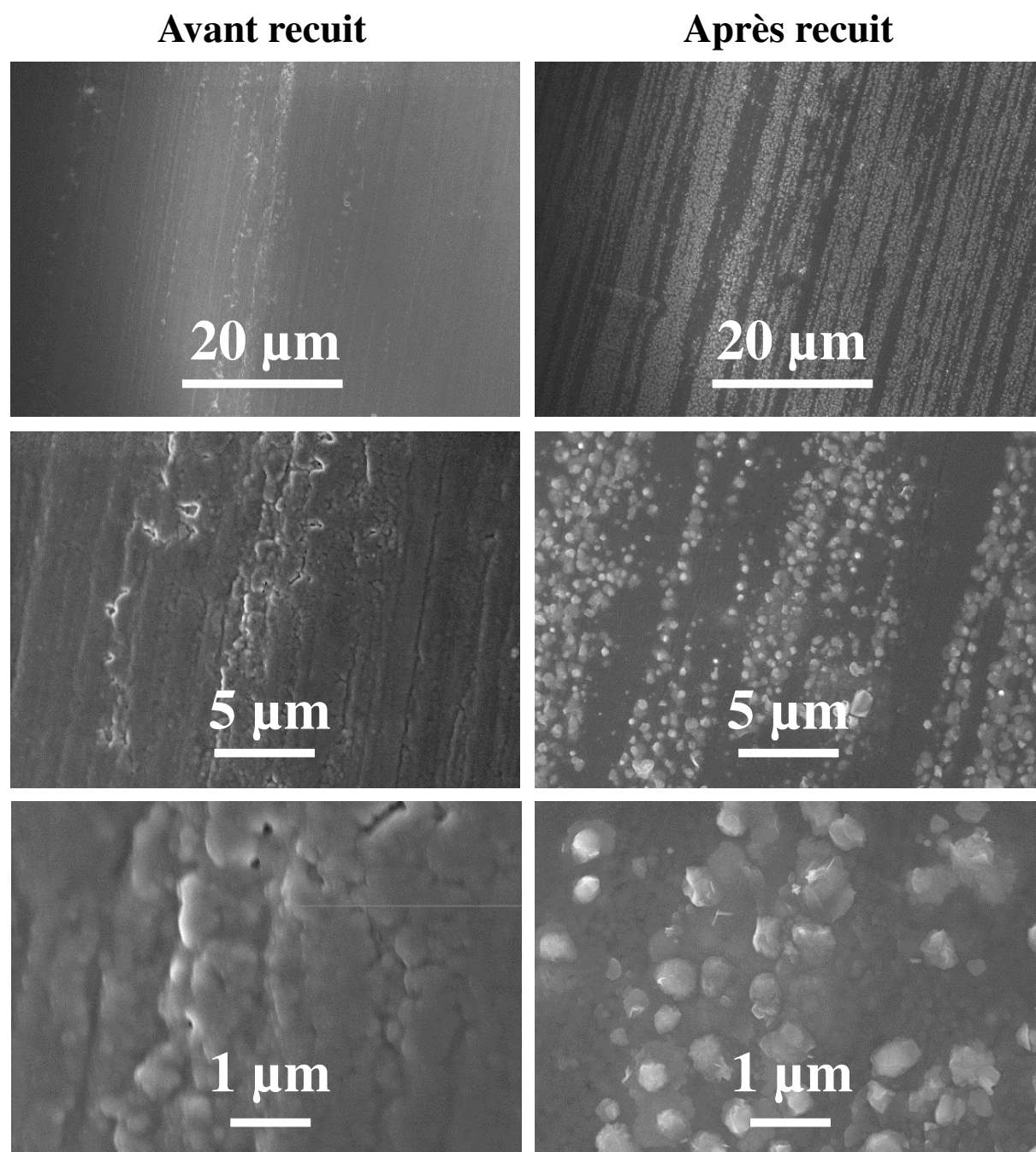


Figure 4-18 : Observations MEB d'un fil d'acier zingué prétraité par un plasma Ar/O_2 et revêtu d'une couche mince organochlorée de 75 nm d'épaisseur par plasma. À gauche : directement après le dépôt plasma ; à droite : après passage au four pendant 30 min à 155 °C (428 K).

Pour obtenir davantage d'informations chimiques sur les nouvelles structures formées, les deux échantillons ont été analysés en TOF-SIMS statique. Des spectres de masse ont tout d'abord été enregistrés et peuvent être visualisés [Figure 4-19](#). L'une des principales différences qui a pu être observée entre les spectres de masse des deux échantillons est la répétition périodique d'une même séquence de pics sur l'échantillon mis au four, que nous avons pu identifier comme étant des cristaux de $(\text{ZnO})_x\text{Zn}^+$, $(\text{ZnO})_x\text{ZnOH}^+$ et $(\text{ZnO})_x\text{ZnCl}^+$ en les comparant aux massifs isotopiques de référence de ces cristaux, qui sont fournis [Figure 4-20](#). Ces cristaux ne sont pas du tout visibles dans le cas de l'échantillon qui n'a pas été mis au four.

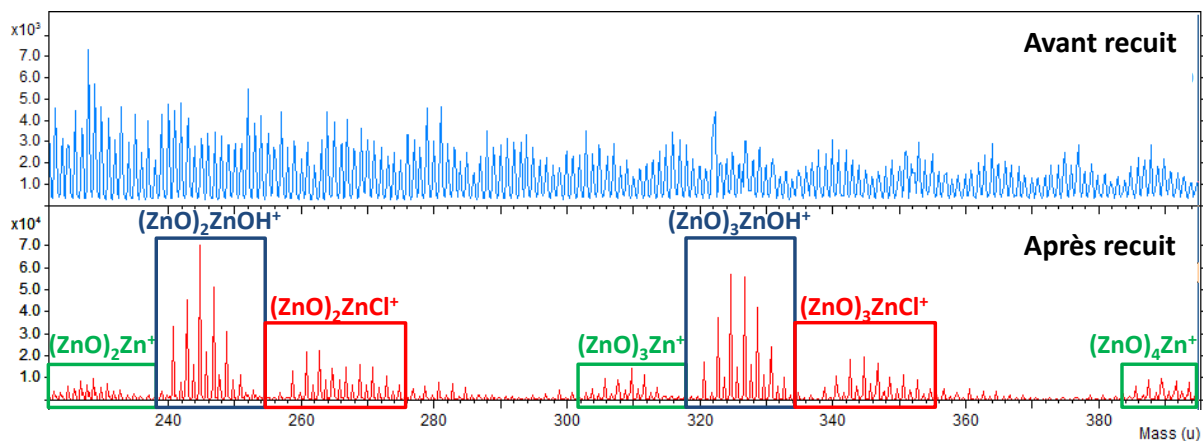


Figure 4-19 : Portion des spectres de masse (en ions positifs) mesurés en TOF-SIMS statique à partir d'un fil d'acier zingué prétraité par un plasma Ar/O₂ et revêtu d'une couche mince organochlorée de 75 nm d'épaisseur. En haut : analysé directement après le dépôt plasma ; en bas : après passage au four pendant 30 min à 155 °C.

On peut donc conclure que l'échantillon mis au four est couvert de différentes structures de la forme $\text{Zn}_w\text{O}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ ($w, x, y, z \in [0, 1, 2, 3, \dots]$) parmi lesquelles on peut trouver l'oxyde de zinc ZnO , l'hydroxyde de zinc $\text{Zn}(\text{OH})_2$, le chlorure de zinc ZnCl_2 , l'oxychlorure de zinc Zn_2OCl_2 , l'hydroxychlorure de zinc $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, ou encore des structures plus complexes comme la simonkolléite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$. Le fait que ces structures ne soient pas visibles sur les spectres de masse de l'échantillon avant recuit ne signifie pas nécessairement que leur formation ne s'est pas produite. En effet, leur formation étant accélérée par l'élévation de température, il est possible que ces structures soient beaucoup moins développées et n'aient pas émergé de la couche. De plus, c'est peut-être le dégazage de la couche qui a dévoilé une partie de la surface du substrat, dégazage qui se produit surtout pendant la mise au four. La technique TOF-SIMS ne permettant d'analyser que le premier nanomètre de la surface d'un échantillon, ces structures ne peuvent pas être observées si la couche mince recouvre le substrat de façon homogène. Pour observer la répartition de ces espèces, une cartographie du carbone et du chlore a été réalisée sur le dépôt mis au four, toujours en TOF-SIMS statique, et peut être visualisée [Figure 4-21](#). Les îlots précédemment décrits sont clairement visibles. Ils apparaissent sombres sur la cartographie du carbone, et brillants sur la cartographie du chlore. On en déduit que ces îlots correspondent à des espèces chlorées inorganiques, et l'on peut donc raisonnablement affirmer qu'il s'agit bien d'espèces de la forme $\text{Zn}_w\text{O}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$.

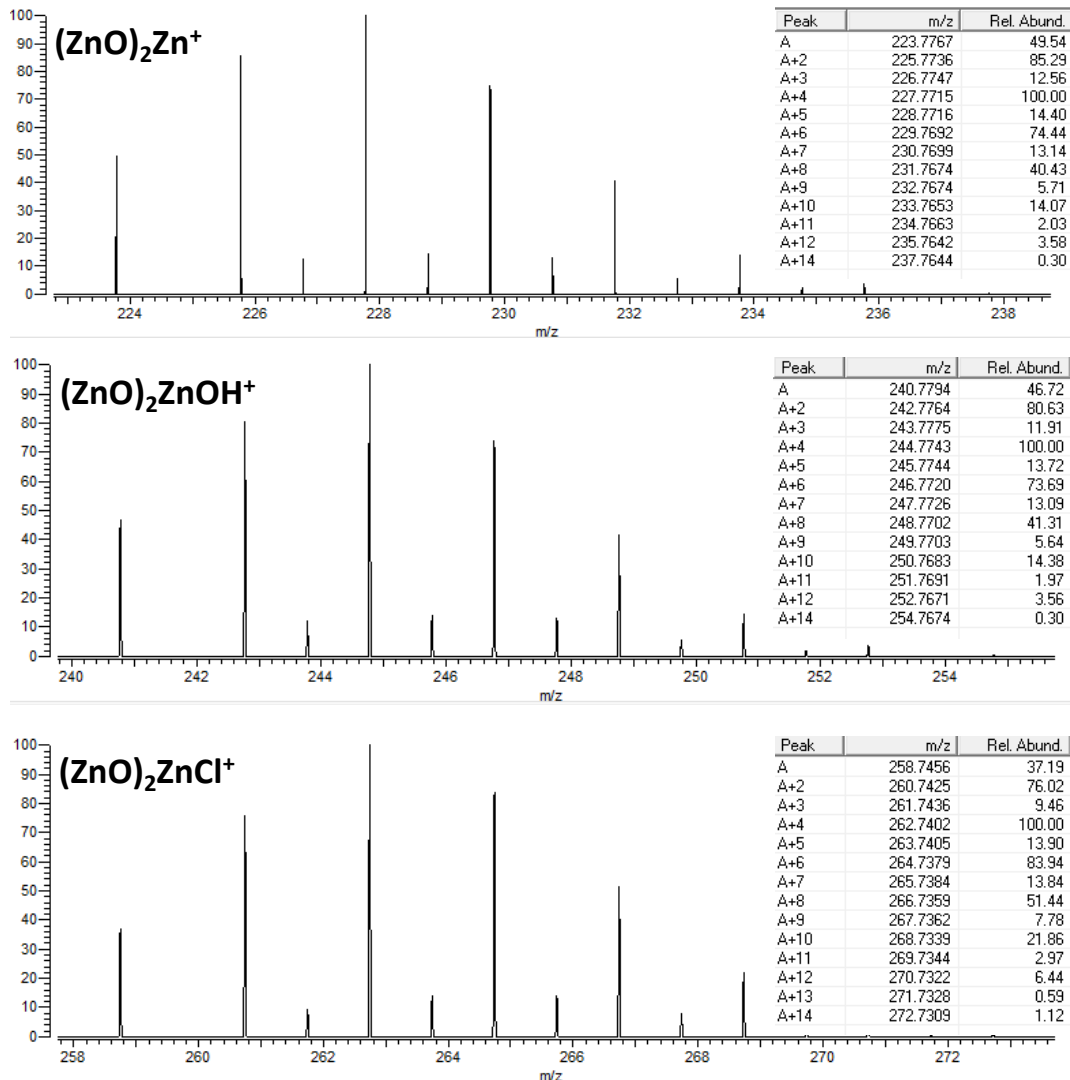


Figure 4-20 : Massifs isotopiques de référence des cristaux de $(\text{ZnO})_2\text{Zn}^+$, $(\text{ZnO})_2\text{ZnOH}^+$ et de $(\text{ZnO})_2\text{ZnCl}^+$ ayant servi à identifier les espèces sur la Figure 4-19.

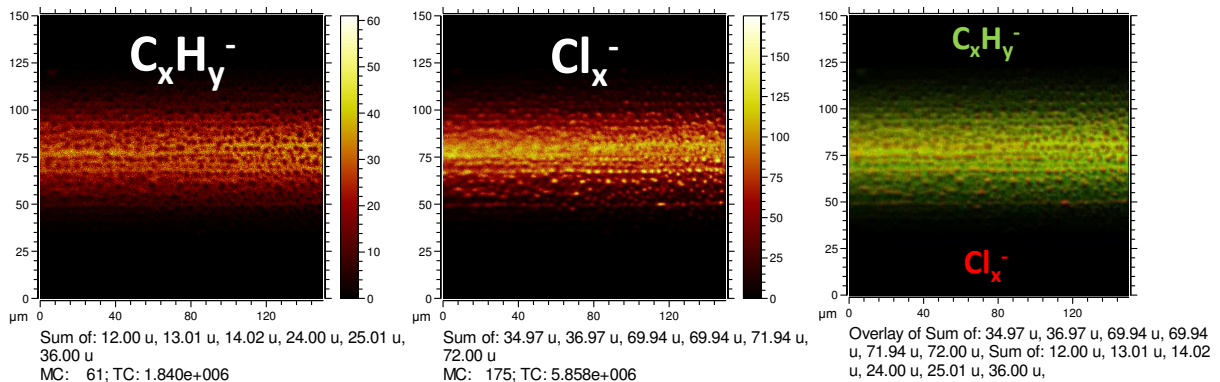


Figure 4-21 : Cartographie réalisée en TOF-SIMS statique de la surface d'un fil d'acier zingué prétraité par un plasma Ar/O₂ et revêtu d'une couche mince organochlorée de 75 nm d'épaisseur, après introduction dans un four chauffé à 155 °C pendant 30 min. À gauche : cartographie du carbone ; au milieu : cartographie du chlore ; à droite : superposition du carbone (en vert) et du chlore (en rouge).

4.2.1.2 Observation directe de l'interphase

Nous venons donc de montrer que l'attaque de la surface du substrat par les espèces chlorées de la couche mince conduit à la croissance de structures de type $Zn_wO_xH_yCl_z$, qui se développent sous la forme d'îlots, préférentiellement au niveau des lignes de tréfilage. Nous avons également montré que la croissance de ces structures est fortement accélérée par l'élévation de température et que les îlots formés peuvent suffisamment croître pour émerger de la couche mince. Néanmoins, l'émergence des îlots est probablement due au fait qu'une partie du revêtement plasma est supprimée par dégazage, phénomène qui ne peut pas se produire lorsque la couche mince est prise en sandwich entre le substrat et le caoutchouc. Aussi, pour observer les transformations induites par le dépôt plasma sur la surface du substrat dans la situation réelle, à savoir au cours de la vulcanisation, nous avons réalisé une coupe FIB (faisceau d'ions focalisés) dans la direction de l'axe du fil pour pouvoir observer directement l'interphase d'adhésion formée par microscopie électronique à transmission (TEM). Le fil d'acier zingué a été préalablement traité dans les conditions de prétraitement (80 W ; 4 s ; 0,5 % d'O₂) et de dépôt (Tableau 4-1) optimales avant d'être enrobé dans la gomme. La coupe FIB, observable Figure 4-22, a été faite précisément au niveau des îlots, de manière à pouvoir observer l'intérieur de ces structures. On voit distinctement sur cette coupe un alignement de plusieurs bosses.

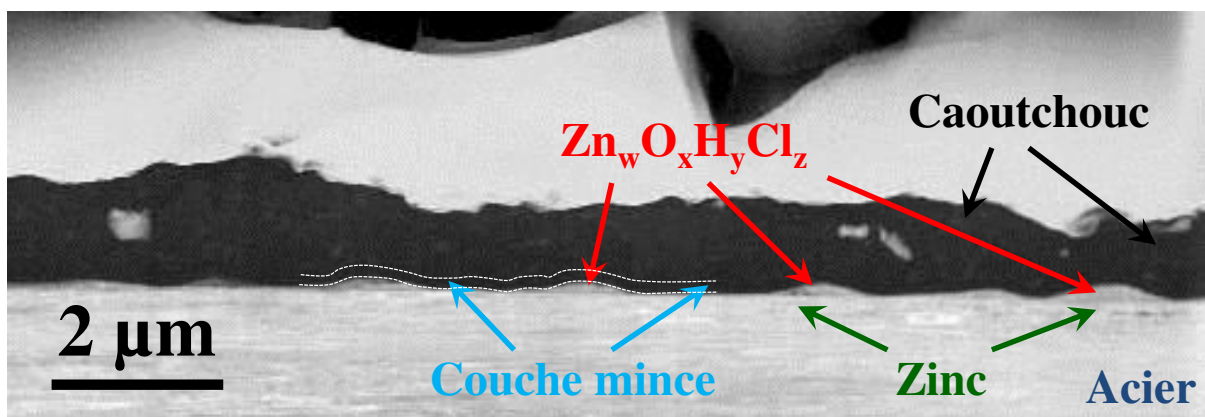


Figure 4-22 : Image TEM de la coupe FIB réalisée pour observer directement l'interphase d'adhésion formée à l'issue de la vulcanisation entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué prétraité par plasma Ar/O₂ et revêtu d'une couche mince organochlorée de 75 nm d'épaisseur. La coupe FIB a été réalisée dans la direction de l'axe du fil, ou encore dans la direction des lignes de tréfilage, en ciblant un alignement d'îlots, de manière à pouvoir observer l'intérieur de ces structures. Des pointillés blancs sont ajoutés sur la figure pour délimiter la couche mince.

Pour mieux visualiser la structure interne de ces îlots, des zooms ont été réalisés sur deux bosses différentes présentes sur la coupe FIB, zooms qui peuvent être observés Figure 4-23. Sur ces clichés, on distingue assez nettement la couche mince entre le caoutchouc et le substrat, ce qui nous permet de déduire la mise en place de deux interfaces distinctes caoutchouc / couche mince et couche mince / substrat. La couche mince est uniforme en épaisseur et épouse parfaitement la forme du substrat sur lequel elle est déposée. On observe en effet que le dépôt plasma se soulève au-dessus des îlots, qui ne peuvent donc plus émerger de la couche

mince, celle-ci étant piégée entre le caoutchouc et le fil d'acier et ne pouvant donc plus perdre une partie de son volume par dégazage. On voit également sur les zooms que les îlots ont une structure interne poreuse (Figure 4-23 b) et sont constitués de plusieurs grains (Figure 4-23 c).

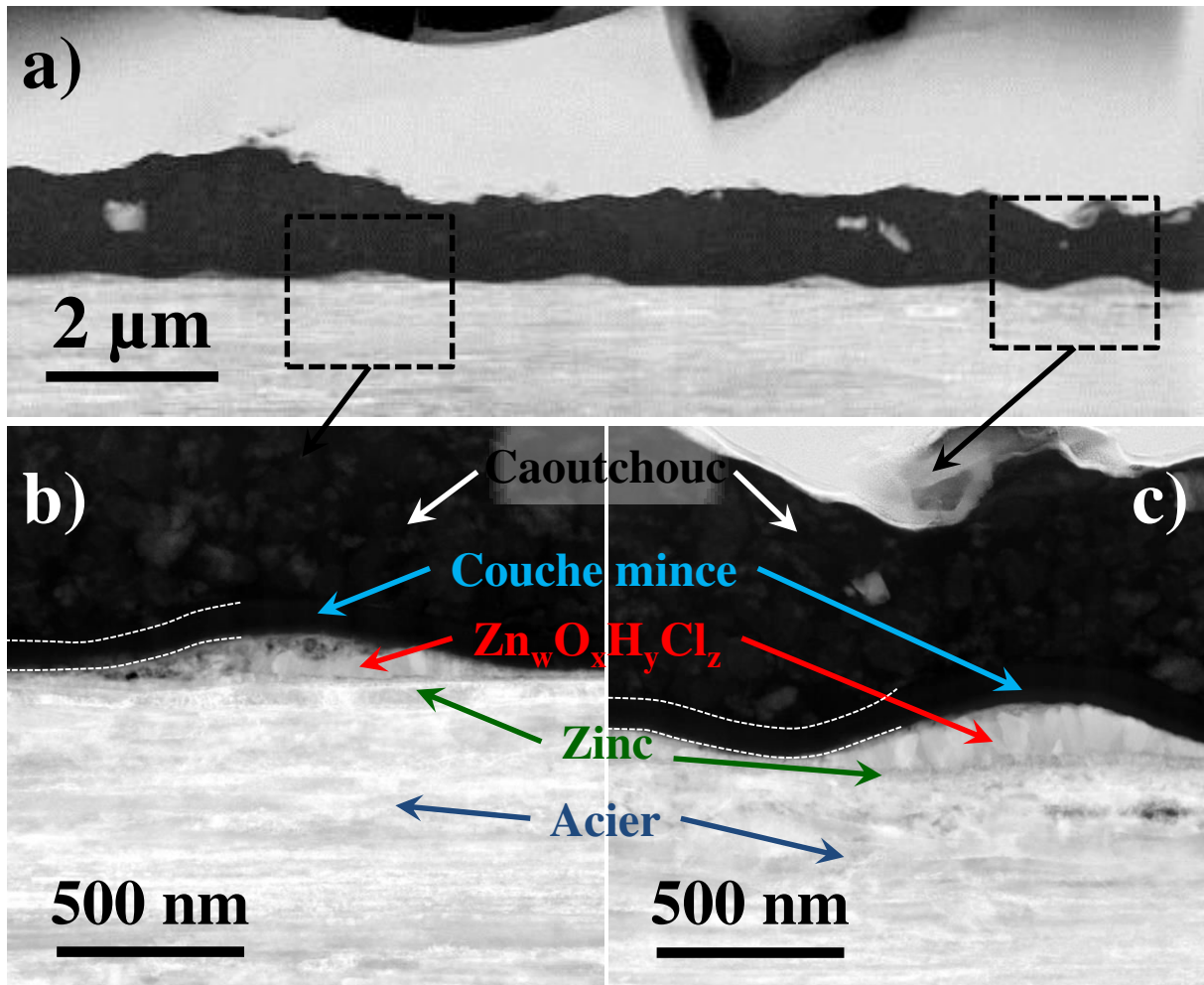


Figure 4-23 : Zooms TEM sur deux îlots présents sur la coupe FIB présentée Figure 4-22. Des pointillés blancs sont ajoutés sur les figures pour délimiter la couche mince.

Un grossissement supplémentaire, fourni Figure 4-24, est nécessaire pour distinguer plus nettement la couche de zinc métallique. Néanmoins, même à cette échelle, il est impossible d'observer clairement la couche de ZnO. On ne peut donc pas conclure à partir de ces observations si la couche de ZnO est partiellement ou totalement convertie, et si une partie de la couche de zinc métallique est également transformée en $Zn_w O_x H_y Cl_z$. On observe cependant un vide entre les couches de zinc métallique et de $Zn_w O_x H_y Cl_z$, pouvant correspondre à de la porosité Kirkendall et indiquer une importante diffusion des espèces au cours de la formation de l'interphase d'adhésion. De plus, on observe également Figure 4-24 des vides plus importants au sein de la bosse, vides dans lesquels une partie de la couche mince pourrait venir s'emboîter et apporter une contribution mécanique à l'adhésion s'établissant entre le fil d'acier et la gomme.

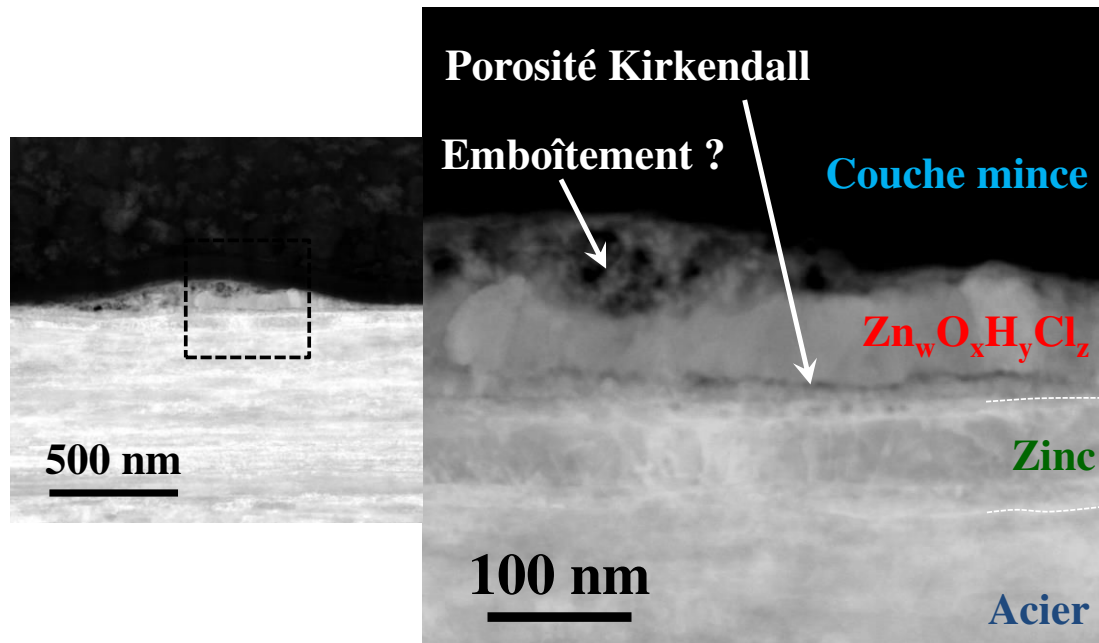


Figure 4-24 : Zoom TEM effectué à partir de la [Figure 4-23 b](#). Des pointillés blancs sont ajoutés sur la figure pour délimiter la couche de zinc métallique.

Une cartographie EDX a également été réalisée à partir de la [Figure 4-23 c](#), et peut être observée [Figure 4-25](#). On peut y voir que la bosse est bien composée de zinc, d'oxygène et de chlore. Le signal du chlore est cependant assez faible au sein de la bosse et se concentre principalement dans la couche mince. Néanmoins, on détecte davantage de chlore dans la bosse et au niveau du fer que dans le caoutchouc. Il semble donc que le chlore diffuse plus facilement, à partir de la couche, dans la direction du fil d'acier que dans la direction de la gomme.

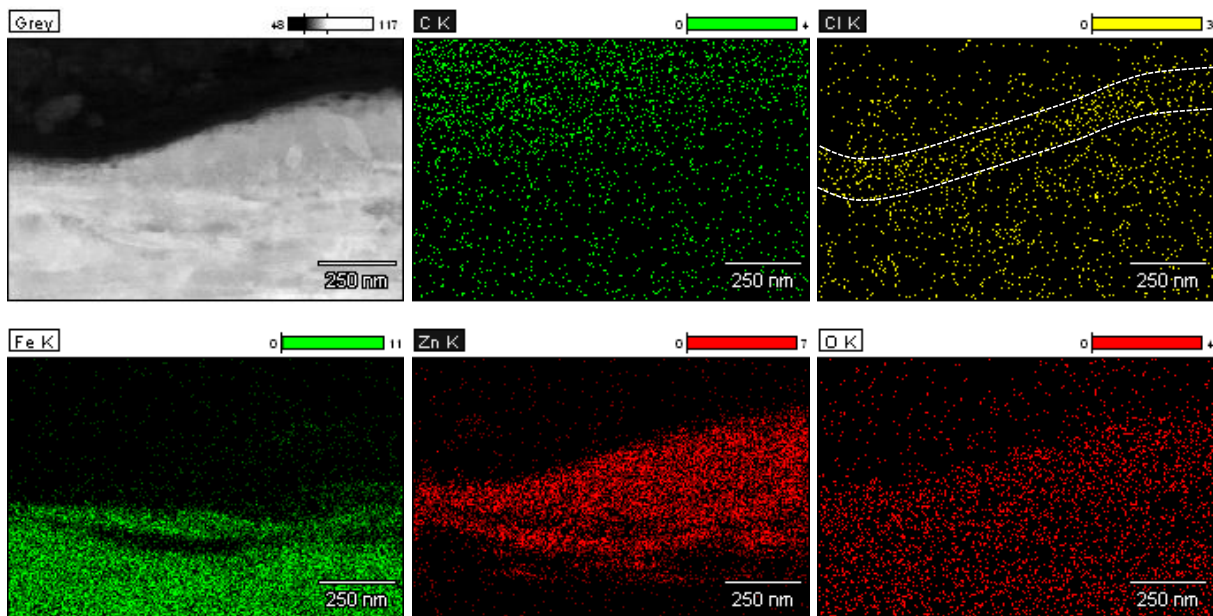


Figure 4-25 : Cartographie EDX réalisée à partir de la [Figure 4-23 c](#). Des pointillés blancs sont ajoutés sur la cartographie du chlore pour délimiter la couche mince.

4.2.1.3 Étude de la diffusion des espèces pendant la vulcanisation

Pour obtenir de plus amples informations sur la chimie de l'interphase d'adhésion créée au cours de la vulcanisation, nous avons réalisé des profils en profondeur par TOF-SIMS dynamique à travers l'interphase, cette technique permettant de suivre l'évolution d'une grande partie des espèces présentes, qu'elles soient organiques ou inorganiques. Ce genre d'analyse est néanmoins particulièrement délicat à réaliser à l'issue de la vulcanisation. En effet, l'interphase d'adhésion est une zone très étroite, de l'ordre de 100 nm, prise en sandwich entre deux structures beaucoup plus volumineuses : le fil d'acier d'un côté et le caoutchouc de l'autre. La préparation d'échantillon requise pour réaliser une telle analyse est donc particulièrement complexe et a constitué l'une des principales difficultés de cette étude.

On rencontre différentes méthodes dans la littérature. L'une de ces méthodes consiste à plonger un fil enrobé dans l'azote liquide, de manière à baisser la température du système en dessous de la température de transition vitreuse du caoutchouc. On peut ensuite briser ce dernier à l'aide d'un marteau et récupérer les fils enrobés pour en analyser la surface [38]. Une seconde méthode consiste à laisser tremper des fils extraits du caoutchouc plusieurs heures dans un solvant pour se débarrasser de la gomme restante sur les fils, comme par exemple dans du diisopropylbenzène [39], de l'ortho-dichlorobenzène [24, 139], du xylène [49, 52], ou du toluène. Une troisième méthode est de simuler la vulcanisation dans un caoutchouc « modèle » liquide à base de squalène contenant les différents additifs que l'on retrouve dans le caoutchouc [23, 28, 29]. De cette manière, le même type de réactions peut se produire à la surface du fil d'acier, sans que du caoutchouc n'y reste accroché. Enfin, une dernière méthode que nous citerons consiste à insérer un morceau de papier filtre entre le fil d'acier et le caoutchouc au cours de la vulcanisation [33, 140, 141, 142]. Ce papier filtre empêche les plus grosses espèces de le traverser, comme le noir de carbone ou les polymères de caoutchouc, mais permet la diffusion des espèces responsables de la sulfuration comme les accélérateurs ou le soufre. Ainsi, l'interphase d'adhésion peut se construire normalement sans que le caoutchouc ne puisse se lier au fil d'acier, ce dernier étant facilement récupérable à l'issue de la vulcanisation pour mener toute sorte d'analyse.

Nous avons utilisé la dernière de ces méthodes pour réaliser nos profils, celle-ci étant à la fois la moins destructrice et la plus fiable. En effet, briser le caoutchouc au marteau après l'avoir plongé dans l'azote liquide est une méthode brutale qui peut détruire une partie de l'interphase au cours de la manœuvre. Par ailleurs, utiliser un solvant pour dissoudre le caoutchouc n'est pas non plus une méthode adaptée dans notre cas puisque le solvant risque au passage de dissoudre une partie de la couche mince et de faire perdre de précieuses informations. L'utilisation d'un caoutchouc modèle à base de squalène souffre également de désavantages importants, celle-ci ne permettant pas de reproduire précisément les conditions de vulcanisation (pas de pression appliquée et inhomogénéités dans la dispersion des ingrédients).

Quatre échantillons différents ont été enrobés dans le caoutchouc avec la technique du papier filtre dans les conditions standard de vulcanisation (155 °C, 200 bars). Parmi ces échantillons, nous avons introduit un fil référence, sans prétraitement ni dépôt, dont la force d'adhésion moyenne avec le caoutchouc est de l'ordre de 40 N, un fil juste prétraité par un plasma Ar/O₂

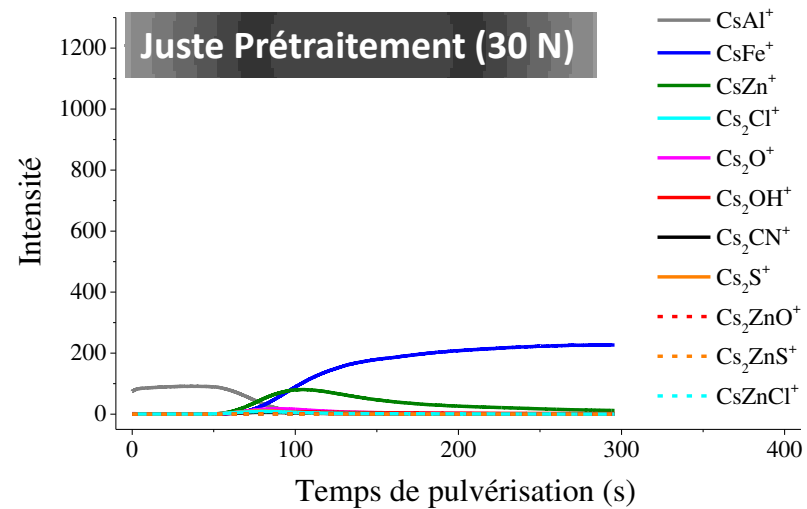
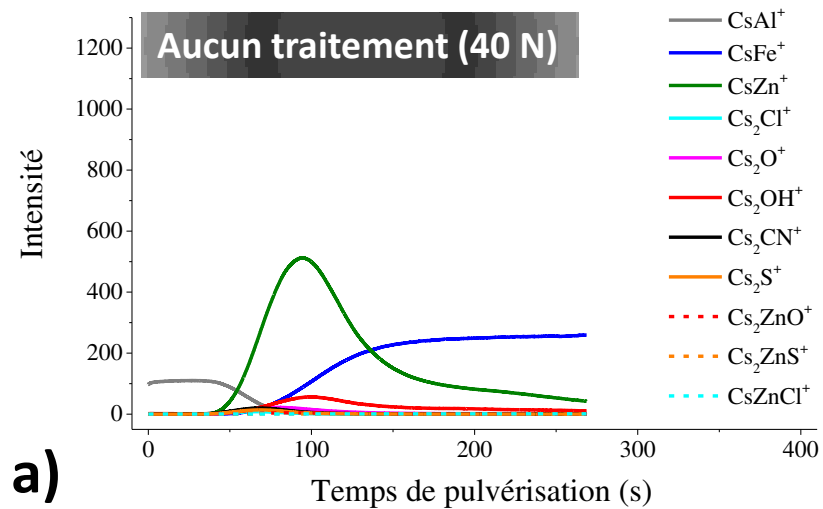
(80 W ; 4 s : 0,5 % O₂), dont la force d'adhésion moyenne est de 30 N, un fil revêtu d'une couche mince de 75 nm (conditions du [Tableau 4-1](#)), sans prétraitement préalable, dont la force d'adhésion moyenne est de 130 N, et enfin un fil à la fois prétraité et revêtu d'une couche mince, dont la force d'adhésion moyenne est supérieure à 200 N. Ces quatre conditions ont été choisies pour observer l'influence de chaque étape du traitement sur l'édification de l'interphase d'adhésion, parce qu'elles correspondent à quatre niveaux d'adhésion bien distincts. Cette expérience a été réalisée à deux reprises.

Une fois ces échantillons récupérés à l'issue de la vulcanisation, nous avons réalisé sur la moitié d'entre eux (4 échantillons, un de chaque condition) des analyses de surface par MEB et TOF-SIMS statique, tandis que sur l'autre moitié, une couche sacrificielle d'aluminium a été déposée par PVD avant de réaliser des profils en profondeur par TOF-SIMS dynamique². L'utilité de cette couche sacrificielle est de laisser suffisamment de temps aux ions négatifs X⁻ pour former avec les ions césium Cs⁺, utilisés pour la pulvérisation de l'échantillon, des clusters Cs₂X⁺, pendant les premiers instants du profil. En TOF-SIMS dynamique, on ne peut en effet détecter que des ions ayant la même polarité, ici positive.

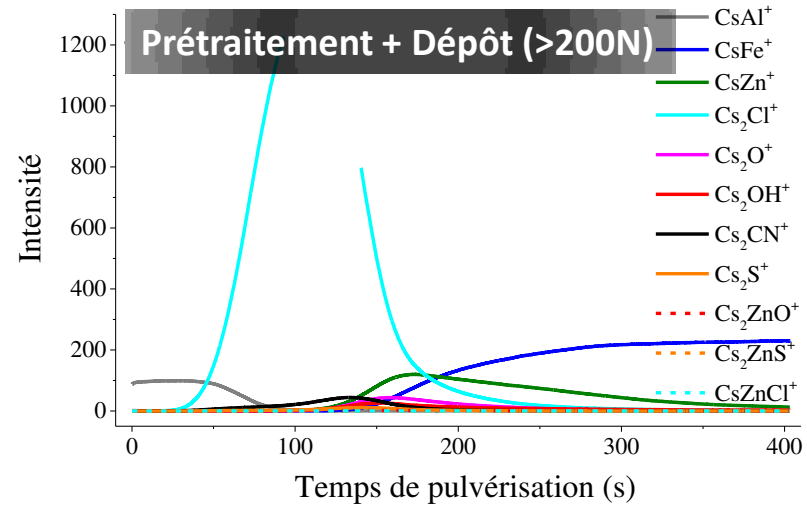
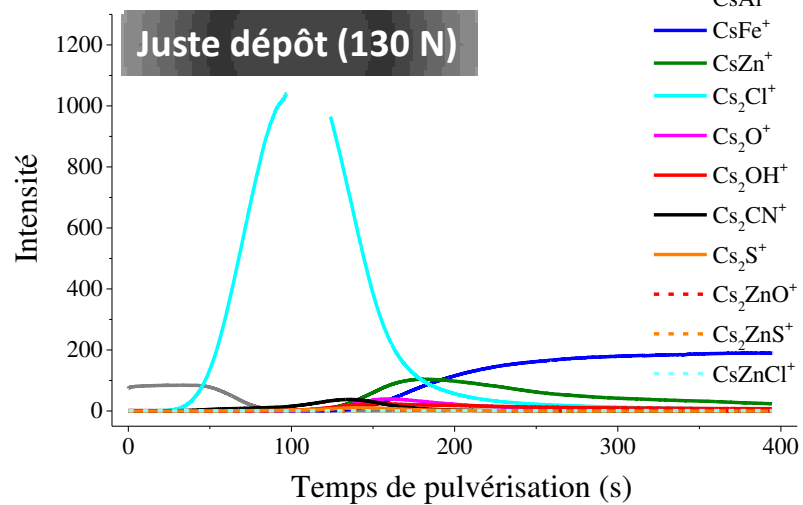
Dans un premier temps, les profils obtenus peuvent être observés [Figure 4-26](#). La pulvérisation ayant été réalisée en bombardant les échantillons avec un faisceau Cs⁺ très énergétique (cf. 2.3.8.6), une information essentiellement atomique ou diatomique a été obtenue. Ne pouvant détecter que les ions positifs, les ions négatifs X⁻ sont détectés sous la forme Cs₂X⁺, tandis que les ions positifs sont détectés à la fois sous leur forme « réelle » Y⁺, mais également sous la forme de clusters CsY⁺. Les ions Y⁺ suivant la même évolution que les ions CsY⁺, mais avec une intensité beaucoup plus faible, nous ne les avons pas représentés sur les profils par souci de clarté. Les intensités des signaux variant de plusieurs ordres de grandeurs selon les ions détectés, trois échelles différentes sont représentées.

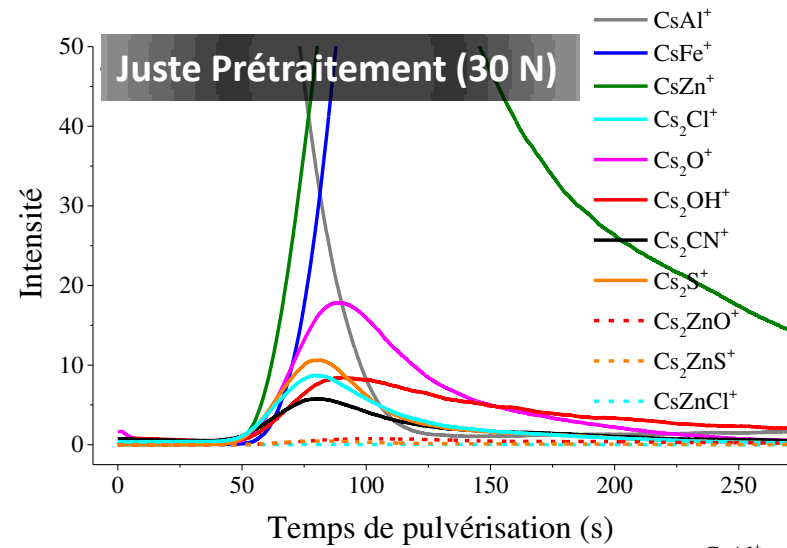
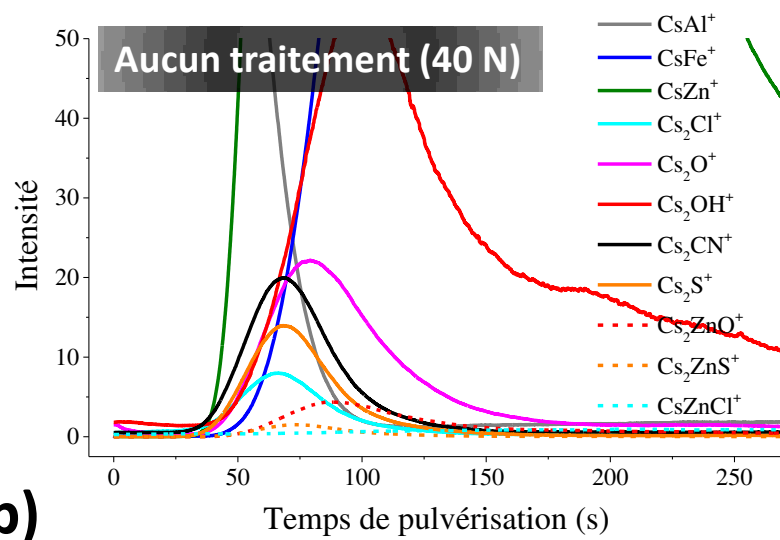
Sur les profils complets ([Figure 4-26 a](#)), on observe bien que la première espèce détectée est CsAl⁺, correspondant à la couche sacrificielle d'aluminium déposée par PVD. On détecte ensuite directement le zinc sous la forme CsZn⁺ en l'absence de couche mince tandis qu'on détecte au préalable le chlore sous la forme Cs₂Cl⁺ en présence de la couche, montrant que celle-ci est toujours présente à la surface du fil à l'issue de la vulcanisation effectuée avec un papier filtre. On peut observer que la courbe du Cs₂Cl⁺ n'est pas complète dans ce dernier cas, en raison d'une saturation des détecteurs. Une autre différence importante que l'on peut observer à cette échelle est l'intensité du CsZn⁺ beaucoup plus importante dans le cas de l'échantillon sans traitement comparé aux trois autres échantillons. Cet échantillon étant le seul à n'être jamais passé dans le plasma, on peut soupçonner qu'un tel passage modifie l'environnement chimique du zinc et diminue son rendement de pulvérisation. Mais cette technique n'étant pas quantitative, l'interprétation de ce phénomène est délicate et nous ne nous attarderons pas dessus.

² La couche sacrificielle d'aluminium a été déposée avec un instrument fabriqué par Kurt J. Lesker, à partir d'une cible d'aluminium de pureté 99,95 % en provenance de Nexco, sous plasma d'argon. La pression dans l'enceinte de dépôt a été fixée à 6.10⁻³ mbar, pour un flux d'argon de 30 sccm, et la puissance délivrée au plasma à 400 W. L'échantillon a été placé à la masse pendant la phase de dépôt.

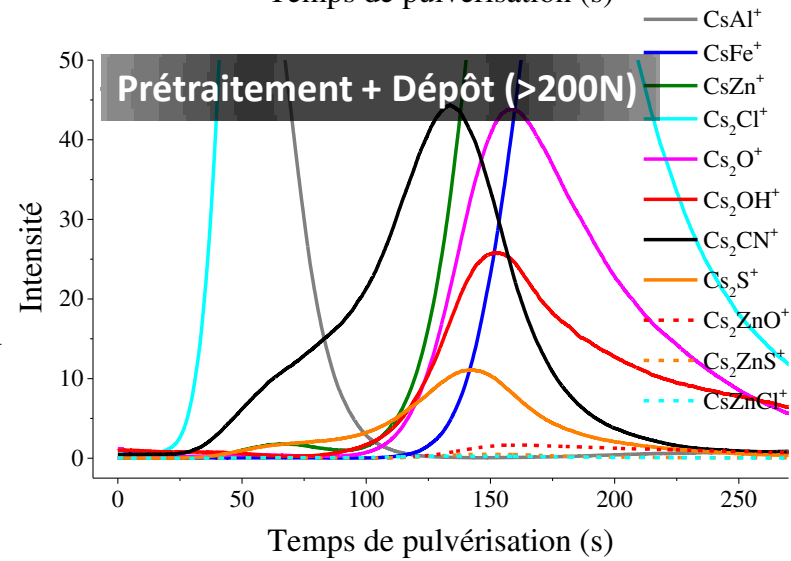
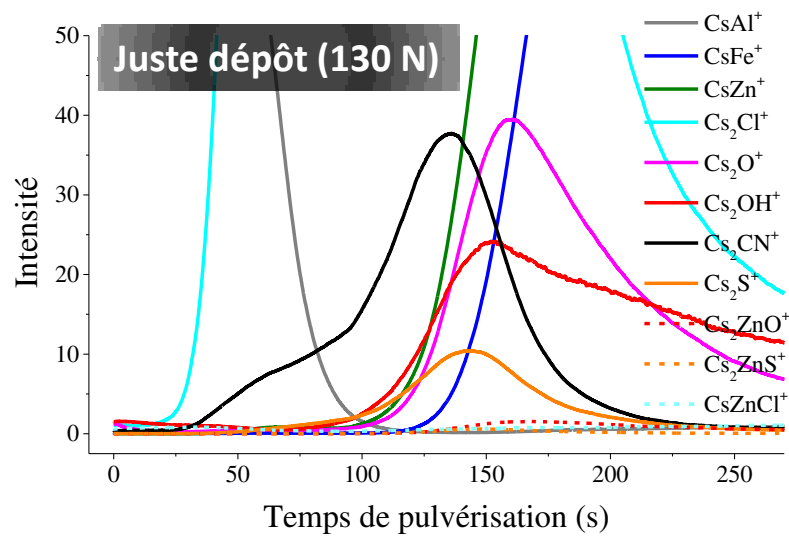


a)





b)



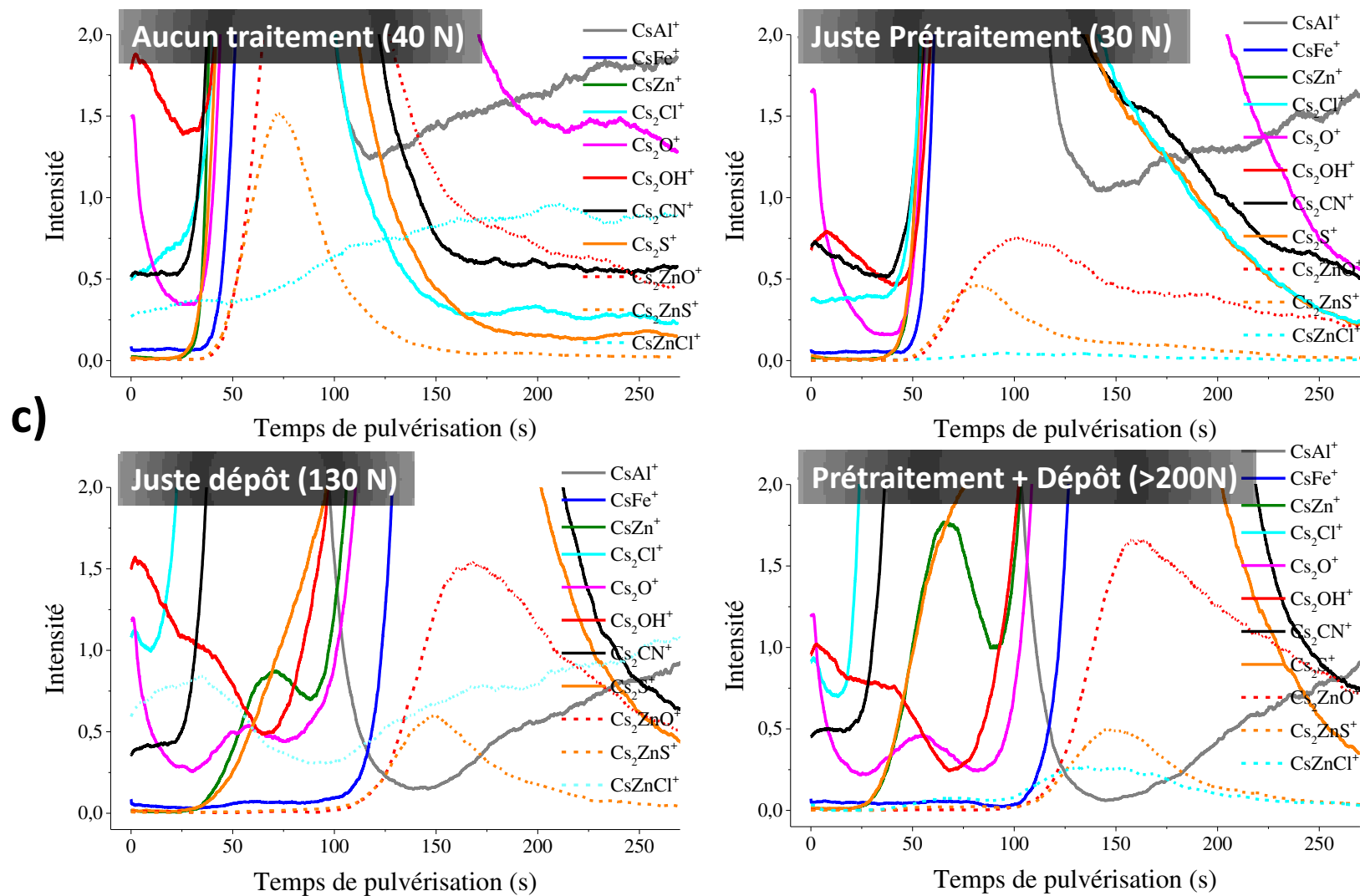


Figure 4-26 : Profils en profondeur réalisés en TOF-SIMS dynamique à partir de fils d'acier zingués ayant subi différents traitements et ayant été enrobés dans le caoutchouc en séparant les fils de la gomme avec un papier filtre, de manière à pouvoir récupérer les fils après vulcanisation. Les différents traitements effectués sont : aucun traitement ; uniquement prétraitement Ar/O₂ ; uniquement dépôt de 75 nm d'épaisseur ; prétraitement et dépôt. Les parties a) à c) correspondent à différentes échelles de temps de pulvérisation et d'intensité.

En zoomant une première fois au niveau de l'interphase ([Figure 4-26 b](#)), on peut remarquer que mis à part les intensités qui diffèrent, les profils obtenus sont deux à deux assez similaires, selon qu'une couche mince a été déposée ou non. En l'absence de dépôt, on voit que pratiquement toutes les espèces apparaissent en même temps que le zinc (CsZn^+), à savoir Cs_2O^+ , Cs_2OH^+ , Cs_2S^+ , Cs_2CN^+ , Cs_2Cl^+ , et en zoomant encore plus ([Figure 4-26 c](#)), Cs_2ZnO^+ et Cs_2ZnS^+ . Le chlore (Cs_2Cl^+) correspond ici à d'infimes traces de contamination qui sont visibles car les ions Cs_2Cl^+ sont facilement détectés. Les ions Cs_2O^+ , Cs_2OH^+ , et Cs_2ZnO^+ indiquent la présence des couches d'oxyde et d'hydroxyde de zinc à la surface du substrat. Les ions Cs_2CN^+ peuvent quant à eux correspondre soit à des restes de contamination organique, soit à des espèces du caoutchouc adsorbées à la surface du fil, de même que les ions Cs_2S^+ . Enfin, les ions Cs_2ZnS^+ montrent la formation d'une couche de sulfure de zinc qui ne permet pas ici de faire adhérer la gomme au fil d'acier.

En présence d'une couche mince, une différence notable apparaît dans les profils. En plus de l'intensité des ions Cs_2Cl^+ qui gagne plusieurs ordres de grandeurs, on voit que se dessine une région, pour des temps de pulvérisation compris entre 25 et 100 s, dans laquelle on observe un épaulement de plusieurs espèces. Dans cette région, il semble qu'il y ait en effet une relation entre les ions Cs_2CN^+ , Cs_2S^+ , Cs_2O^+ , CsZnCl^+ , Cs_2ZnS^+ , Cs_2ZnO^+ et CsZn^+ . C'est la différence majeure que l'on peut observer entre les échantillons montrant une bonne adhésion au caoutchouc et les autres. D'autant plus que l'épaulement observé est plus marqué pour l'échantillon « prétraitement + dépôt », correspondant à la plus forte adhésion, que pour l'échantillon « juste dépôt ». On remarque en effet que la bosse correspondant au CsZn^+ entre 50 et 100 s est plus développée lorsqu'un prétraitement a été réalisé avant le dépôt (cf. [Figure 4-26 c](#)), indiquant vraisemblablement une diffusion de zinc du substrat vers le caoutchouc plus importante après prétraitement.

Pour mieux observer cette différence de comportement, les profils correspondant aux deux valeurs d'adhésion les plus extrêmes ont été normalisés en intensité et peuvent être visualisés [Figure 4-27](#). On voit ainsi plus nettement sur l'échantillon « prétraitement + dépôt » l'épaulement entre les espèces Cs_2CN^+ , Cs_2S^+ , Cs_2O^+ , CsZnCl^+ , Cs_2ZnS^+ , Cs_2ZnO^+ et CsZn^+ entre 25 et 100 s. Cet épaulement n'est pas présent sur l'autre échantillon. Dans un premier temps, la détection de l'ion CsZnCl^+ indique à nouveau la conversion du ZnO en une structure de la forme $\text{Zn}_w\text{O}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$ sous l'action de la couche mince. Le début de l'épaulement, entre 25 et 50 s, correspond au sommet des îlots que nous avons observés précédemment, comme représenté [Figure 4-28](#). Notons que sans considérer les intensités, le profil correspondant à l'échantillon « prétraitement + dépôt » est le seul où le signal de CsZnCl^+ n'a pas une forme erratique (cf. [Figure 4-26](#) et [Figure 4-27](#)). Ceci indique que la conversion, qui ne peut se produire qu'en présence de la couche mince, est favorisée par la réalisation préalable d'un prétraitement Ar/O_2 pouvant engendrer, comme nous l'avons vu dans le paragraphe 4.1.2.2, une porosité permettant d'accélérer les cinétiques de diffusion. Par ailleurs, le prétraitement permet de supprimer une grande partie de la contamination organique et facilite l'interaction de la couche mince avec la surface du substrat, donc la formation des îlots de $\text{Zn}_w\text{O}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$. Ceci explique pourquoi l'épaulement est présent dans le profil correspondant à l'échantillon « juste dépôt », mais moins développé que dans le cas de l'échantillon « prétraitement + dépôt ».

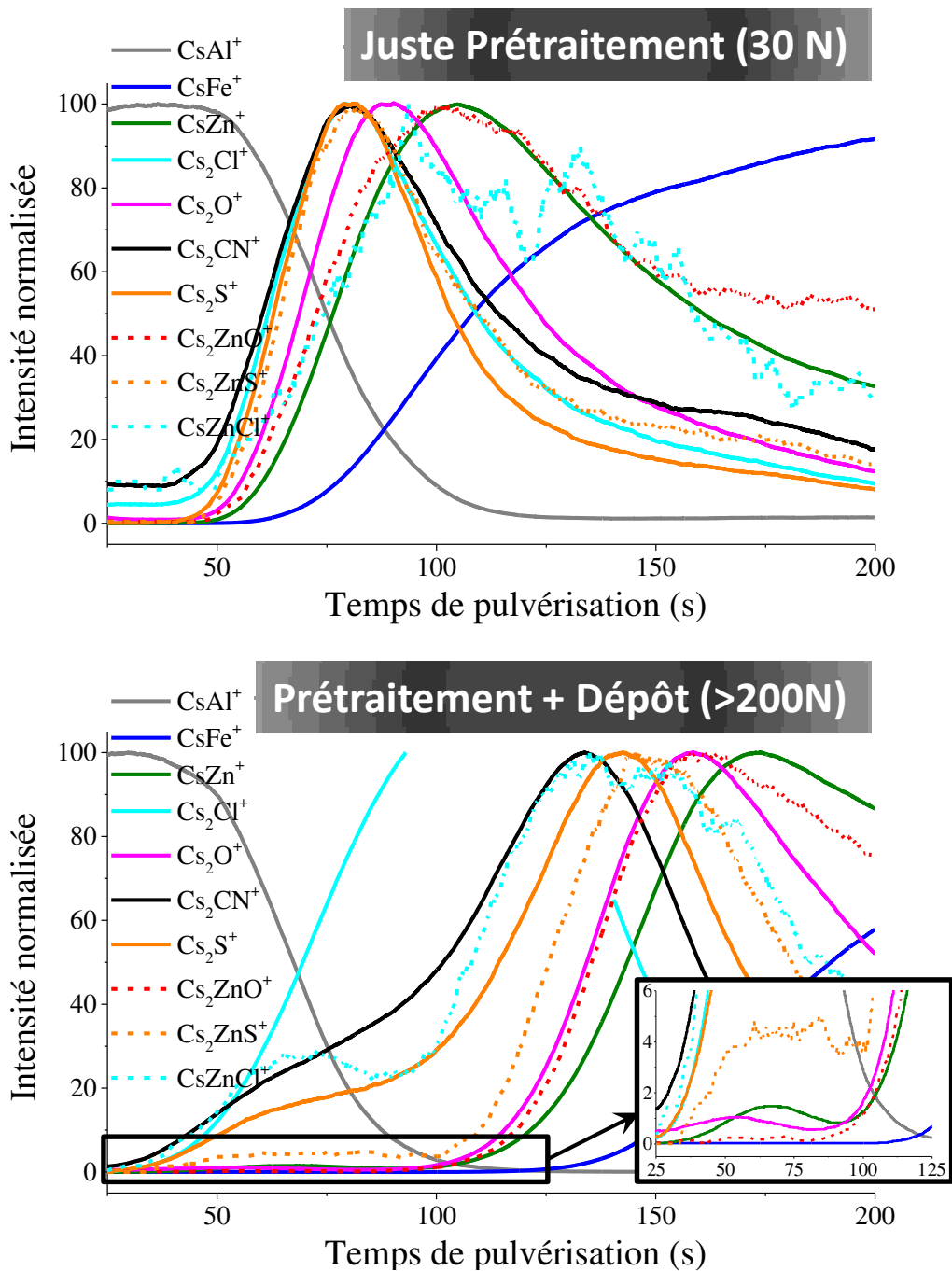


Figure 4-27 : Profils en profondeur normalisés en intensité, réalisés en TOF-SIMS dynamique, correspondant aux échantillons associés aux valeurs d'adhésion les plus extrêmes.

La formation des îlots étant accompagnée d'une diffusion d'ions zinc en provenance du revêtement électrolytique, on observe également le même épaulement dans le signal de CsZn^+ . Par ailleurs, la détection de l'ion Cs_2ZnS^+ dans le cas de l'échantillon « prétraitement + dépôt » montre que des espèces soufrées présentes dans la formulation du caoutchouc peuvent diffuser à travers la couche mince pour venir réagir avec la surface du substrat et former du sulfure de zinc. Les épaulements dans les signaux de Cs_2CN^+ et de Cs_2S^+ pourraient indiquer que la formation de ZnS se produirait d'une façon analogue à la sulfuration du laiton (cf. [Annexe](#)

B.2), avec l'adsorption de fragments des accélérateurs CBS et DCBS sur du zinc métallique ayant diffusé à la surface du fil d'acier, comme illustré Figure 4-29. La formation de ZnS se produirait dans toutes les conditions testées, des ions Cs_2ZnS^+ étant détectés sur tous les échantillons, mais elle suivrait ici la topographie de surface résultant de la conversion du ZnO en $\text{Zn}_w\text{O}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$, d'où l'épaulement également présent dans les signaux de Cs_2CN^+ , de Cs_2S^+ et de Cs_2ZnS^+ .

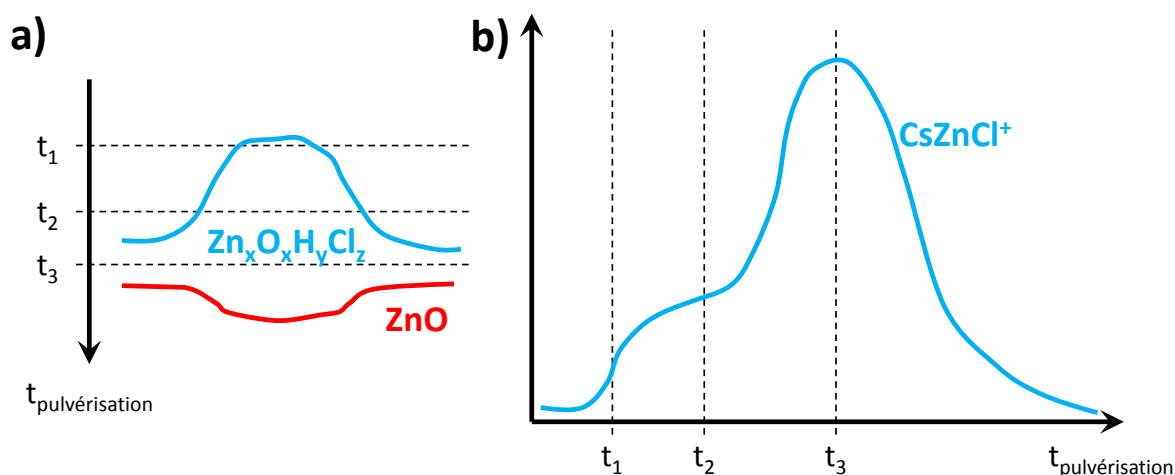


Figure 4-28 : Interprétation de la forme du signal de CsZnCl^+ détecté dans le profil TOF-SIMS relatif à l'échantillon « prétraitement + dépôt ». a) morphologie de la surface du substrat, avec la conversion de ZnO en $\text{Zn}_w\text{O}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$; b) signal du CsZnCl^+ associé.

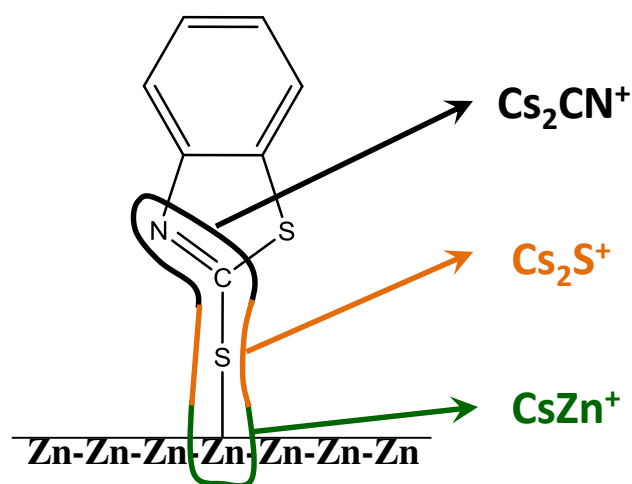


Figure 4-29 : Illustration de l'adsorption d'un fragment d'accélérateur CBS (ou DCBS) sur du zinc métallique ayant diffusé jusqu'à la surface du substrat. Cette adsorption est la première étape de la sulfuration du zinc, comme indiqué en Annexe B.2.

D'autres indices permettent également de suspecter un mécanisme de sulfuration similaire à celui du laiton. En effet, les analyses TOF-SIMS statiques réalisées pour obtenir des informa-

tions moléculaires sur les mêmes échantillons nous ont permis d'identifier les fragments caractéristiques des accélérateurs CBS et DCBS présents dans le caoutchouc, comme on peut le voir [Figure 4-30](#) et [Figure 4-31](#) (dans le cas de l'échantillon prétraité et revêtu de la couche mince), prouvant que ces espèces sont bien capables de traverser au moins le papier filtre, et peut-être la couche mince pour parvenir à la surface du fil. Ces fragments sont principalement détectés dans le cas des échantillons sur lesquels une couche mince a été déposée avant l'enrobage dans la gomme, indiquant que c'est la couche mince qui permet de retenir ces fragments entre le moment de la récupération des échantillons après vulcanisation et le moment de leur analyse. Les accélérateurs entiers n'ont quant à eux pas pu être identifiés avec certitude. Des pics sont bien présents aux positions attendues sur les spectres de masses, mais leur intensité est trop faible pour qu'ils soient raisonnablement attribués à ces accélérateurs, celle-ci dépassant à peine le bruit de fond. La détection de ces fragments montre donc bien qu'un mécanisme de sulfuration du zinc, similaire à celui de la sulfuration du cuivre dans le cas du laiton, est envisageable.

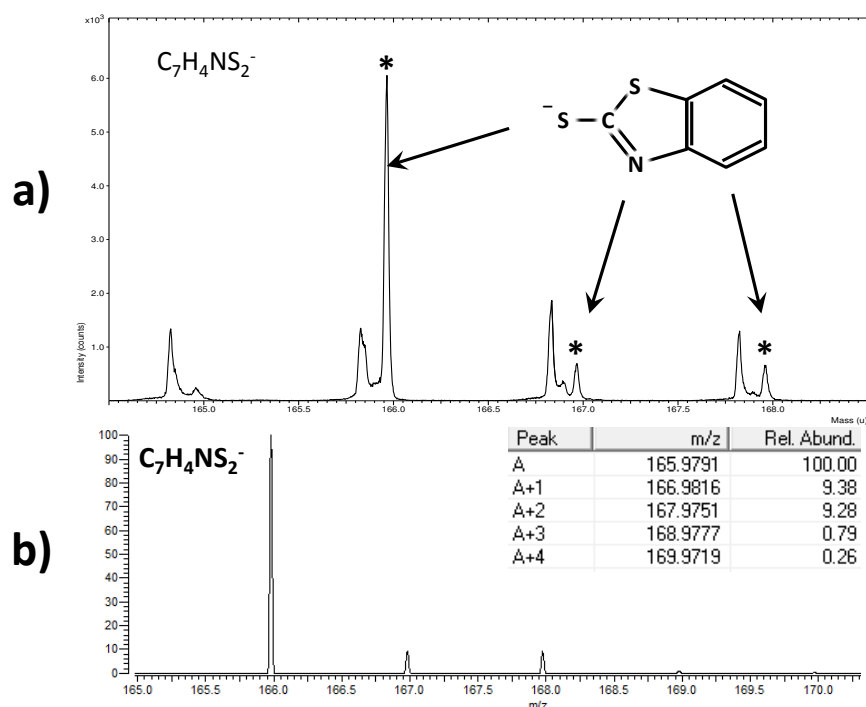


Figure 4-30 : a) Portion du spectre de masse (en ions négatifs) mesuré par TOF-SIMS statique à partir de l'échantillon prétraité par plasma Ar/O₂, revêtu d'une couche mince de 75 nm d'épaisseur, enrobé dans le caoutchouc en le séparant de la gomme avec un papier filtre, mis à vulcanisé puis récupéré. On y voit la détection à la surface de l'échantillon du fragment d'accélérateur CBS (ou DCBS) responsable de la sulfuration du cuivre dans le cas du laiton. b) Massif isotopique de référence du fragment C₇H₄NS₂⁻ ayant permis l'identification du fragment.

Une cartographie du carbone et du sulfure de zinc, réalisée par TOF-SIMS statique sur l'échantillon « prétraitement + dépôt », fournie [Figure 4-32](#), permet de visualiser la répartition du ZnS. On observe que le sulfure de zinc se situe principalement au sommet des îlots présents. Néanmoins, une grande partie de la surface observée étant recouverte de carbone, pro-

venant vraisemblablement de la couche mince, il est possible que le ZnS recouvre l'intégralité de la surface du fil d'acier, mais que ce dernier ne soit visible qu'au sommet des îlots qui émergent de la couche. En effet, une partie du revêtement plasma peut avoir été arrachée au moment de la récupération du fil du bloc de caoutchouc dans lequel il a été enrobé avec le papier filtre, dévoilant une partie de la surface du substrat.

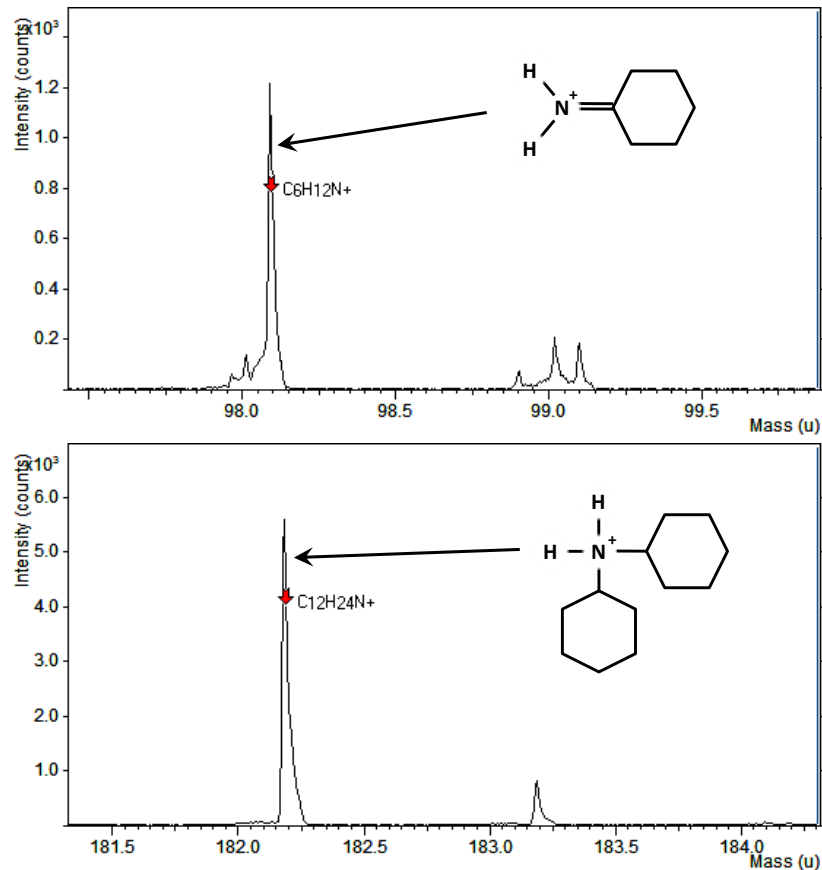


Figure 4-31 : a) Portions du spectre de masse (en ions positifs) mesuré par TOF-SIMS statique à partir de l'échantillon décrit Figure 4-30. On y voit la détection des fragments d'amines résultant de la dissociation des accélérateurs CBS et DCBS présents dans la formulation de la gomme.

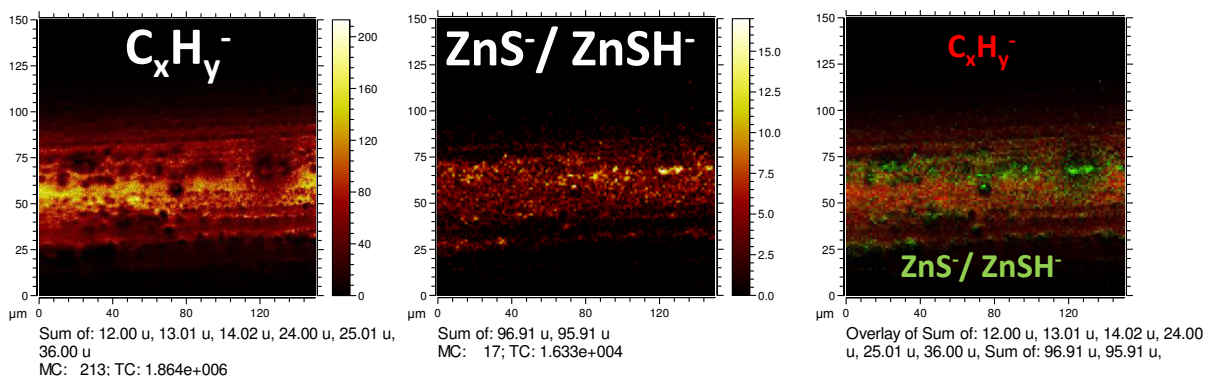


Figure 4-32 : Cartographie par TOF-SIMS statique de l'échantillon « prétraitement + dépôt » récupéré à l'issue de la vulcanisation réalisée avec un papier filtre. À gauche : cartographie du carbone ; au milieu : cartographie du sulfure de zinc ; à droite : superposition du carbone (en rouge) et du sulfure de zinc (en vert).

Des observations MEB ont été réalisées sur ce même échantillon (prétraitement + dépôt). Les clichés obtenus peuvent être visualisés [Figure 4-33](#). On observe des similarités avec le dépôt juste mis au four représenté [Figure 4-18](#) (à droite), à savoir la présence des îlots composés initialement de $Zn_wO_xH_yCl_z$, d'un diamètre avoisinant toujours le demi-micron. Mais en plus de ces îlots, on observe de plus petites structures circulaires d'un diamètre proche de la centaine de nanomètres. Celles-ci sont également présentes, mais moins développées, sur l'échantillon « juste dépôt ». Par contre, elles sont inexistantes dans le cas des échantillons non revêtus du dépôt plasma. En zoomant sur ces structures, on peut voir que celles-ci semblent poreuses. Néanmoins, en comparant ces images avec les clichés TEM présentés [Figure 4-23](#) et [Figure 4-24](#), on ne peut pas conclure si ces structures sont présentes à l'interface substrat / couche mince ou à l'interface couche mince / caoutchouc. Il pourrait donc tout aussi bien s'agir du premier stade d'évolution des îlots comme d'espèces du caoutchouc ayant traversé le papier filtre et restées piégées sur la couche mince. De plus, à cette échelle, aucune analyse chimique n'a pu être réalisée pour les identifier.

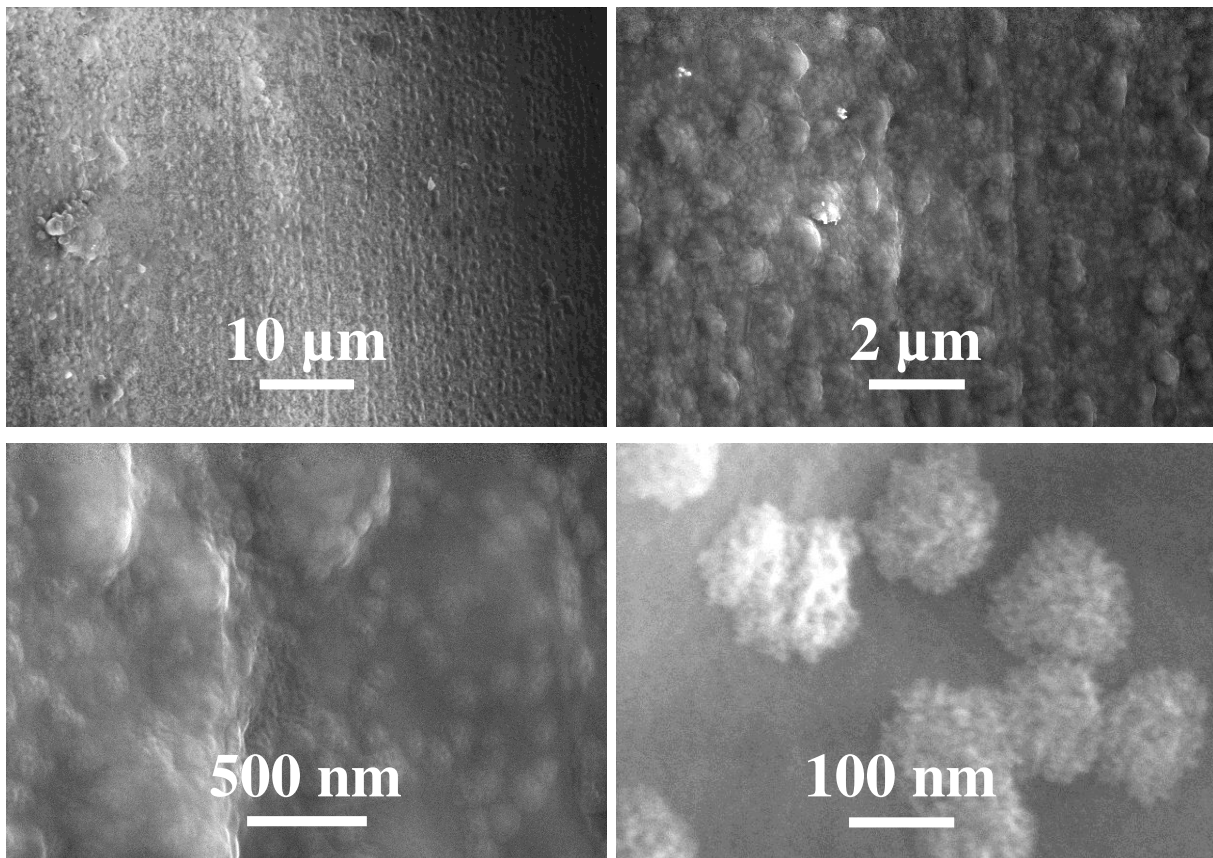


Figure 4-33 : Observations MEB de la surface de l'échantillon « prétraitement + dépôt » récupéré à l'issue de la vulcanisation réalisée avec un papier filtre.

4.2.2 Bilan des connaissances

Maintenant que nous avons présenté les différentes analyses de l'interphase d'adhésion qui ont été réalisées, nous allons à présent, de façon schématique, synthétiser l'ensemble des connaissances que nous avons acquises au cours de nos recherches. Plus précisément, nous allons décrire l'état du système à l'issue de chaque étape du traitement. Après quoi, nous discuterons des origines possibles de l'adhésion.

4.2.2.1 État de surface initial du substrat

L'état de surface initial du substrat est schématisé [Figure 4-34](#). Le fil d'acier est protégé par une couche superficielle de zinc, déposée par électrolyse à l'issue d'un premier tréfilage. Les caractéristiques du revêtement zingué, notamment son épaisseur, dépendent des conditions de réalisation d'un second tréfilage, qui confère au fil d'acier son diamètre final et au cours duquel le zinc agit comme un lubrifiant. D'autres lubrifiants sont néanmoins utilisés, comme des huiles organiques, pour éviter un échauffement trop important susceptible d'endommager les filières de tréfilage. Les observations faites nous montrent que l'épaisseur de zinc est fortement inhomogène tout autour du fil. Celle-ci est généralement assez faible, souvent inférieure à la centaine de nanomètre (cf. [Figure 4-24](#)), mais peut parfois dépasser le micron si des entailles sont présentes à la surface de l'acier et que du zinc y pénètre au cours du tréfilage (cf. [Figure 2-1](#)). La présence de fer n'ayant jamais été décelée au cours des nombreuses analyses de surface réalisées par XPS, dont la profondeur d'analyse est de quelques nanomètres, on peut toutefois affirmer qu'une épaisseur minimale de zinc de l'ordre de 10 nm est présente à la surface du fil d'acier.

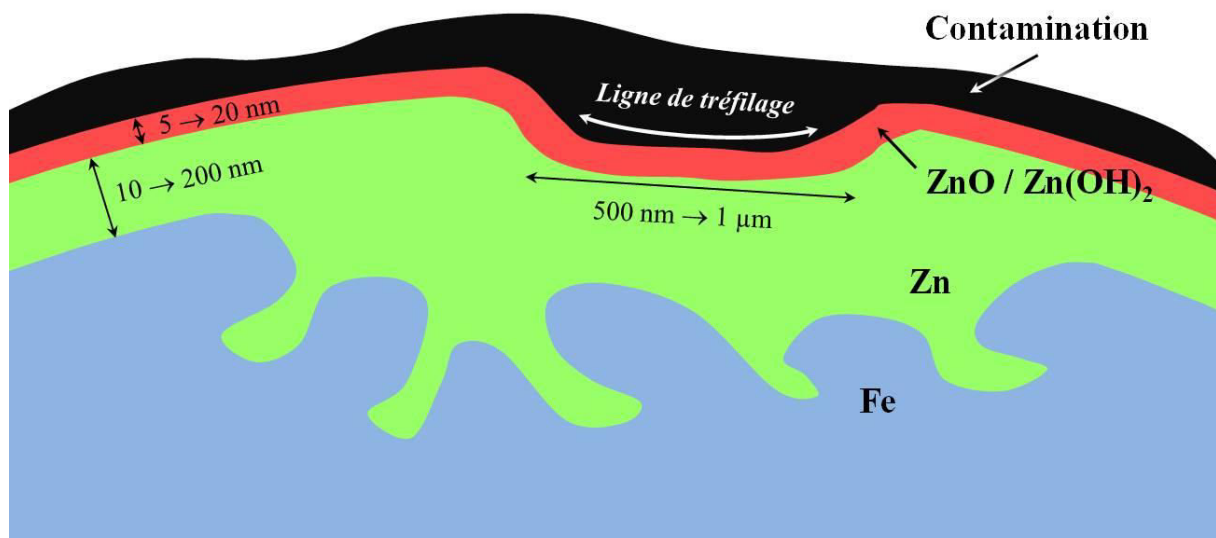


Figure 4-34 : Illustration de l'état de surface initial du fil d'acier selon une coupe transversale. Le schéma n'est pas à l'échelle.

À l'issue du tréfilage, de fines couches d'oxyde et d'hydroxyde de zinc ZnO et $Zn(OH)_2$ (quelques nanomètres) se forment à la surface du substrat lorsque celui-ci refroidit au contact de l'atmosphère. On trouve également en surface du fil des traces de contamination organique provenant des lubrifiants liquides utilisés, qui recouvrent le substrat de façon inhomogène, et qui peuvent s'incruster dans les sillons creusés à la surface du fil d'acier zingué lors du passage à travers les filières de tréfilage (cf. [Figure 4-8](#) et [Figure 4-9](#)).

4.2.2.2 État de surface à l'issue du prétraitement Ar/O_2

Au cours du prétraitement Ar/O_2 (cf. [Figure 4-35](#)), la surface du fil d'acier est exposée à de nombreuses espèces énergétiques, comme des électrons e^- , des ions Ar^+ et O^{2-} , des radicaux de l'oxygène et des photons. C'est pendant cette étape que la contamination est en grande partie supprimée, y compris dans les sillons présents à la surface du substrat. Différents processus sont impliqués, le principal étant l'oxydation de la contamination qui transforme cette dernière en produits volatils qui sont évacués avec le flux de gaz, comme par exemple le monoxyde et le dioxyde de carbone CO et CO_2 , ou encore la vapeur d'eau H_2O . L'impact des espèces du plasma à la surface du substrat peut également causer un échauffement, qui peut être responsable d'un dégazage ou d'une évaporation d'une partie de la contamination.

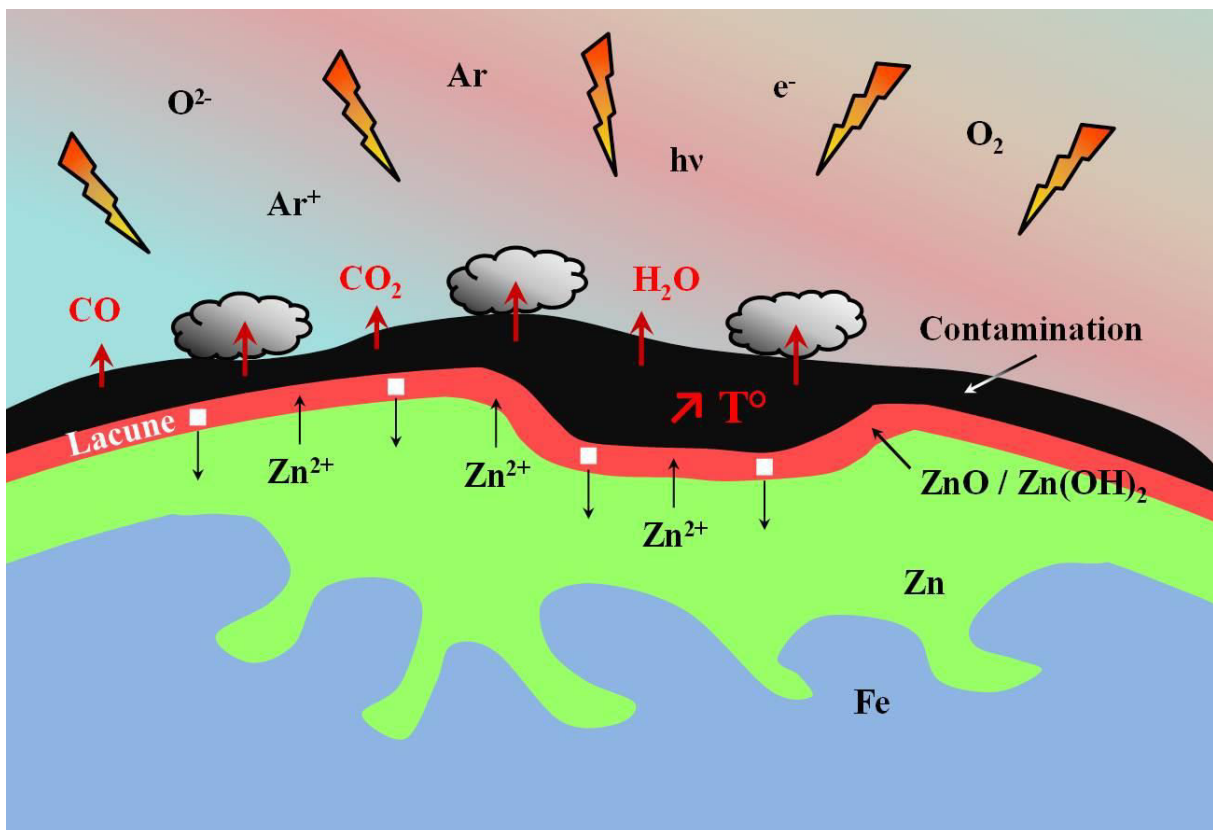


Figure 4-35 : Illustration des processus physico-chimiques responsables de la suppression de la contamination présente à la surface du fil d'acier ainsi que des diffusions qui surviennent au cours du prétraitement Ar/O_2 .

L'élévation de température peut également servir de moteur à la diffusion d'ions zinc en provenance du revêtement zingué vers la surface. Ces ions réagissent ensuite avec l'oxygène présent dans la décharge pour conduire à une croissance externe d'oxyde de zinc. La couche superficielle de ZnO devient ainsi plus épaisse et plus rugueuse (cf. [Figure 4-12](#) et [Figure 4-10](#)). Le prétraitement réalisé dans les conditions optimales (80 W, 4 s, 0,5 % d'O₂) étant relativement doux, dans le sens où il ne fragilise pas le substrat, on peut néanmoins s'attendre à une oxydation modérée, avec une couche de ZnO qui atteint au maximum le double de son épaisseur initiale. La diffusion d'ions zinc est accompagnée d'une diffusion de lacunes (vacances cationiques) qui s'effectue dans la direction opposée, de la couche d'oxyde vers le revêtement zingué : c'est l'effet Kirkendall. La couche de zinc devient ainsi poreuse au voisinage de l'interface Zn/ZnO ([Figure 4-36](#)).

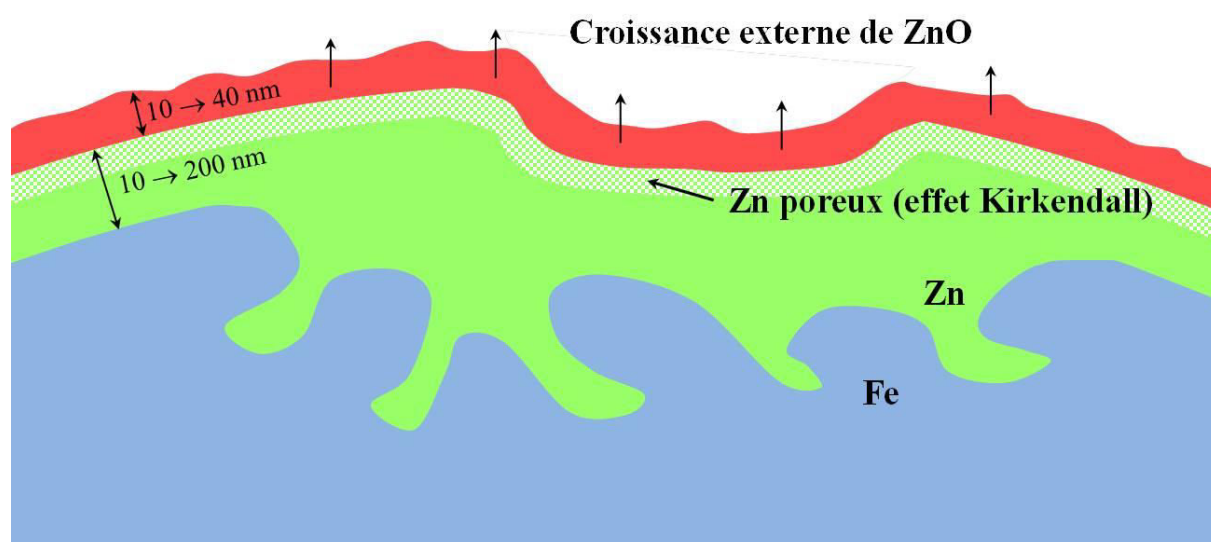


Figure 4-36 : Illustration de l'état de surface du fil d'acier à l'issue du prétraitement Ar/O₂.

4.2.2.3 Dépôt de la couche mince organochlorée

Sur le substrat prétraité est ensuite déposée par plasma la couche mince organochlorée à partir de dichlorométhane porté par un flux d'argon. L'épaisseur optimale de cette couche au regard de l'adhésion est de 75 nm. Comme nous l'avons vu à la fin du chapitre 3, la couche mince est principalement composée de noir de carbone NC (cf. [Figure 3-35](#)) et d'hydrocarbures chlorés plus ou moins insaturés, avec également la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (cf. [Tableau 3-8](#)), dont un exemple hypothétique est présenté [Figure 4-37](#). Des espèces gazeuses se retrouvent également piégées au sein du dépôt plasma comme le chlorure d'hydrogène HCl, le dichlore Cl₂, et d'autres petites molécules chlorées.

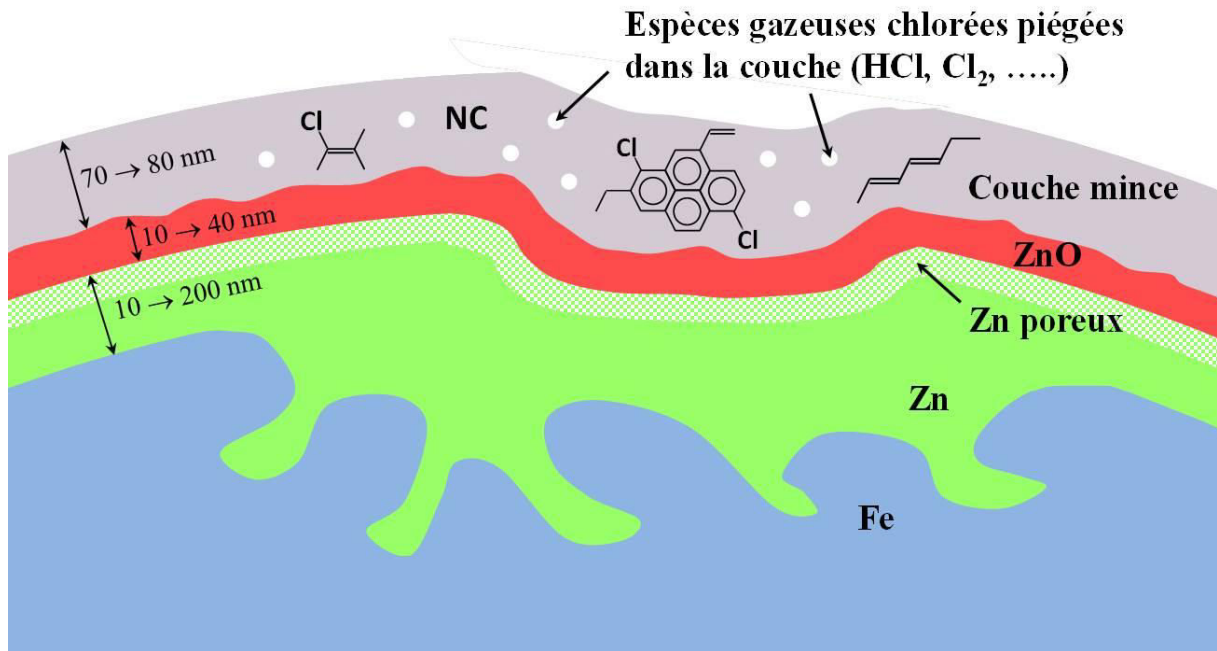


Figure 4-37 : Illustration de la surface du fil d'acier revêtu de la couche mince organochlorée.

4.2.2.4 Vulcanisation et formation de l'interphase d'adhésion

À l'issue du dépôt plasma, le système est mis en contact avec la gomme caoutchouc qui contient déjà tous les ingrédients nécessaires à la vulcanisation (Figure 4-38).

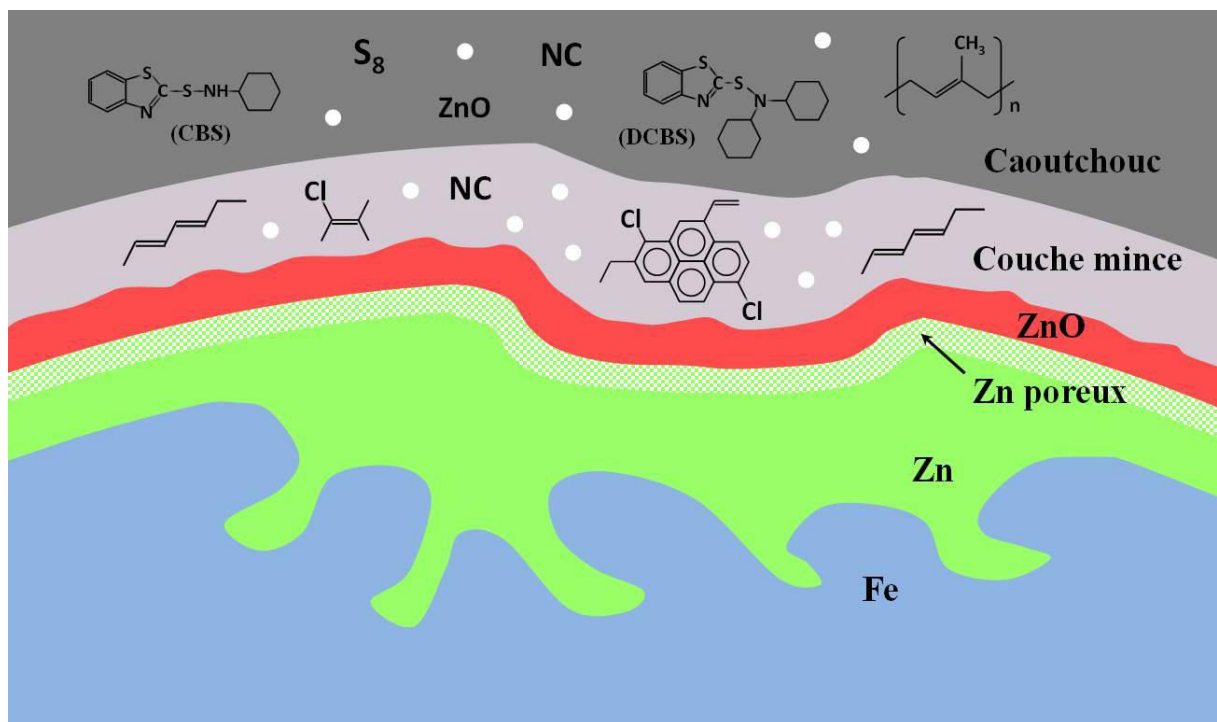


Figure 4-38 : Illustration de la mise en contact du fil d'acier revêtu avec le caoutchouc.

Parmi ces ingrédients, on trouve principalement le polyisoprène (C_5H_8)_n, le noir de carbone NC, et des additifs comme l'oxyde de zinc ZnO, des accélérateurs de type (di)cyclohexyle benzothiazole sulfénamide CBS et DCBS et du soufre sous différentes formes, comme par exemple le cyclo-octasoufre S₈. Des bulles de gaz peuvent également être présentes au sein de la gomme. L'ensemble est ensuite placé dans une presse chauffée à 155 °C (428 K) qui applique une pression de 200 bars entre le fil d'acier et le caoutchouc, de manière à amorcer le processus de vulcanisation (Figure 4-39).

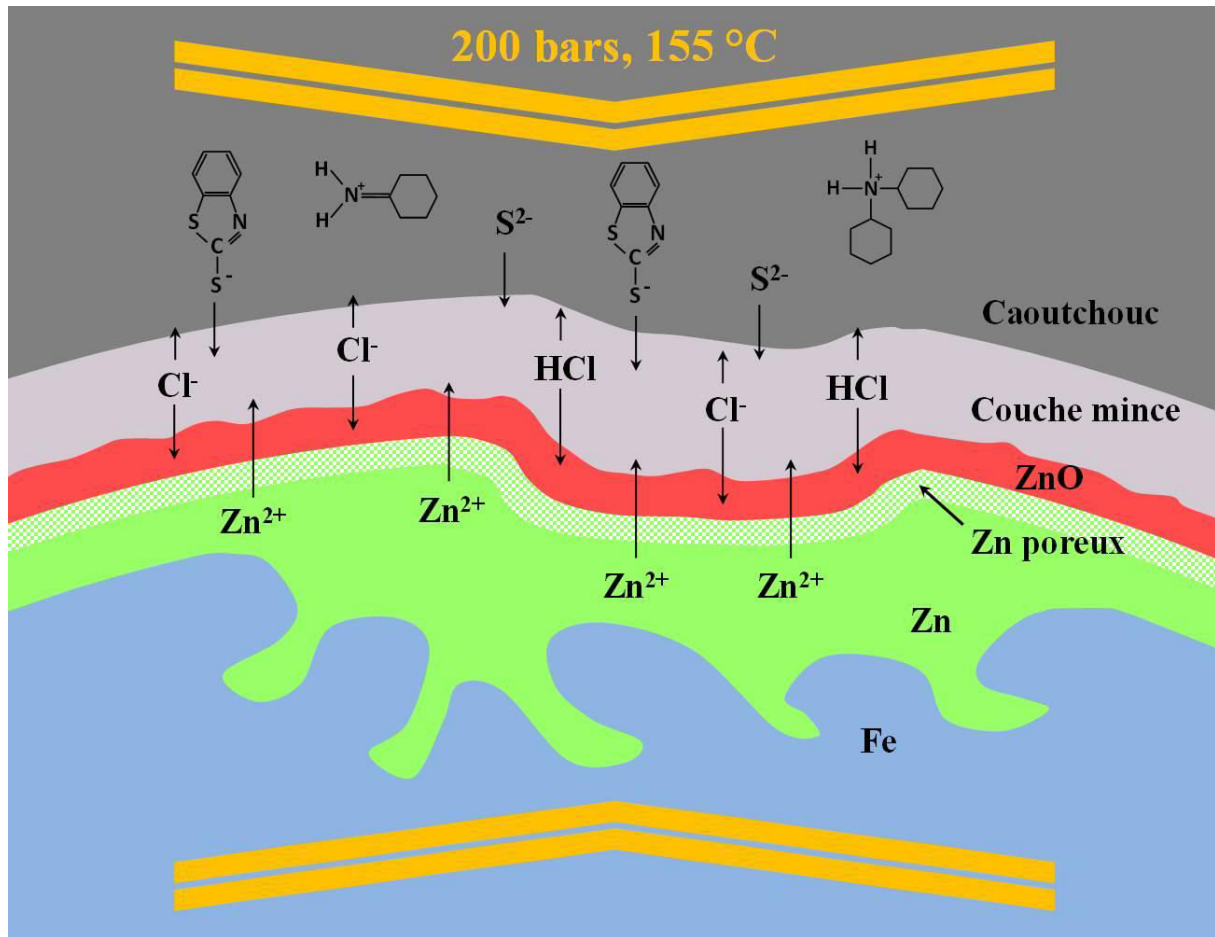


Figure 4-39 : Illustration des mécanismes de diffusion se produisant au cours de la vulcanisation.

La vulcanisation est le siège de nombreuses réactions chimiques qui sont stimulées par les mécanismes de diffusion accélérés par l'élévation de température. Des ions zinc migrent du revêtement électrolytique vers la couche mince. Des espèces gazeuses comme le chlorure d'hydrogène HCl et des ions chlore migrent de la couche mince à la fois vers le substrat et vers la gomme, avec semble-t-il une préférence pour le substrat (cf. Figure 4-25). Au sein de la gomme, les accélérateurs CBS et DCBS se dissocient (cf. Figure 4-30 et Figure 4-31) et leurs fragments migrent ensuite à travers la couche mince jusqu'au substrat. Cette dernière migration est accompagnée de la diffusion d'autres espèces, comme par exemple des ions soufre.

L'une des premières réactions à se produire est probablement la conversion de l'oxyde de zinc, présent à la surface du substrat, en une structure de type $Zn_wO_xH_yCl_z$, sous l'action des espèces chlorées de la couche et de l'élévation de température. Cette conversion se produit sur toute la surface du fil d'acier. Néanmoins, les structures $Zn_wO_xH_yCl_z$ se développent plus rapidement au niveau des lignes de tréfilage (cf. [Figure 4-18](#)), où elles croissent en îlots, dont la structure est poreuse et granuleuse, probablement en raison d'une énergie de surface plus importante ou de la présence de microfissures qui augmentent localement les cinétiques de diffusion ([Figure 4-40](#)). Les îlots formés ont un diamètre compris entre 500 nm et 1 μm , pour une épaisseur comprise entre 150 et 200 nm (cf. [Figure 4-23](#)). Le fait de détecter toujours de l'oxyde de zinc à la surface du revêtement zingué dans le cas des échantillons présentant une bonne adhésion au caoutchouc (cf. [Figure 4-26](#) et [Figure 4-27](#)) montre que le ZnO n'est pas totalement converti en $Zn_wO_xH_yCl_z$, ou au moins pas sur l'intégralité de la surface du fil.

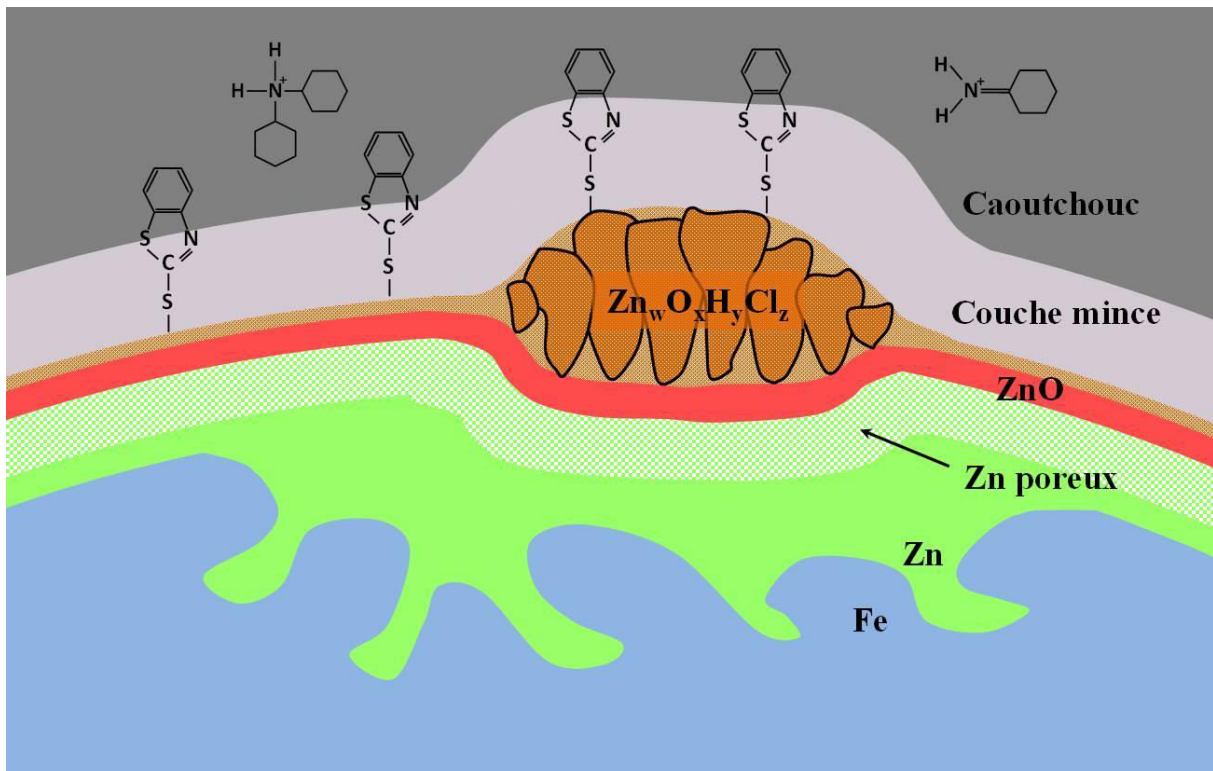
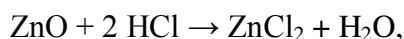


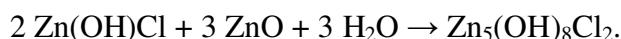
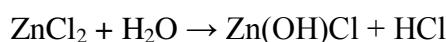
Figure 4-40 : Illustration des premières étapes de formation de l'interphase d'adhésion.

Le terme $Zn_wO_xH_yCl_z$ peut rassembler différentes espèces comme le zinc métallique, l'oxyde de zinc ZnO, l'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, le chlorure de zinc $ZnCl_2$, l'oxychlorure de zinc Zn_2OCl_2 , l'hydroxychlorure de zinc $Zn(OH)Cl$, et la simonkolléite $Zn_5(OH)_8Cl_2$. D'après les lois de la thermodynamique, l'un de ces produits doit être majoritaire dans des conditions de température et de pression données. Néanmoins, ces conditions évoluent fortement entre le moment du dépôt plasma, le temps nécessaire à l'enrobage dans la gomme, la durée de la vulcanisation et le temps de refroidissement du système à l'air ambiant. Il est donc très probable que l'espèce majoritaire évolue au cours de ces différentes étapes.

Nous avons déduit, à partir de la [Figure 3-30](#), qu'au moins l'une des espèces créées est le chlorure de zinc $ZnCl_2$, probablement à partir d'une réaction du type :



qui produit également de l'eau, sous forme de vapeur à 155 °C. Le chlorure de zinc étant une substance très hygroscopique, il peut absorber cette eau pour former d'autres produits, comme l'hydroxychlorure de zinc et la simonkolléite, d'après des réactions du type :



On rencontre trop peu de données dans les tables de thermodynamique sur les composés $Zn(OH)Cl$ et $Zn_5(OH)_8Cl_2$ pour déterminer l'espèce la plus stable dans des conditions de température et de pression données. Néanmoins, des études ont montré que la simonkolléite pouvait se déshydrater sous l'effet de l'élévation de température pour former d'abord du $Zn(OH)Cl$, puis du $ZnCl_2$ [143, 144, 145]. On peut donc supposer que la réaction inverse est possible lorsque le système refroidit à l'issue de la vulcanisation en présence d'humidité, avec l'hydrolyse du chlorure de zinc.

Par ailleurs, à partir des [Figure 4-23](#) et [Figure 4-24](#) et en sachant que l'oxyde de zinc n'est pas totalement converti, on peut penser qu'un volume important de $Zn_wO_xH_yCl_z$ est produit à partir d'une faible quantité de ZnO , et donc que le produit formé possède un volume molaire beaucoup plus important que le ZnO . Ce raisonnement pourrait donc constituer un indice de la formation de simonkolléite, dont le volume molaire est près de 11 fois supérieur à celui de l'oxyde de zinc (cf. [Tableau 4-5](#)), une fois que le système a atteint l'équilibre à l'issue de la vulcanisation.

Espèce chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)	Volume molaire (cm ³ /mol)
Zn métal	65,41	7,13	9,17
ZnO	81,38	5,60	14,53
Zn(OH) ₂	99,39	3,05	32,59
ZnCl ₂	136,29	2,90	47,00
Zn(OH)Cl	117,86	?	?
Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂	533,87	3,30	161,78

Tableau 4-5 : Valeurs du volume molaire de différents dérivés du zinc, calculées à partir de la masse molaire et de la masse volumique de ces dérivés trouvées dans la littérature.

Parallèlement à la conversion du ZnO, les fragments soufrés des accélérateurs CBS et DCBS diffusent à travers la couche mince et viennent s'adsorber à la surface du substrat (cf. [Figure 4-27](#) et [Figure 4-29](#)), probablement sur du zinc métallique ayant diffusé à la surface, ou libéré lors de la conversion du ZnO (1 Zn pour 1 O) en $Zn_5(OH)_8Cl_2$ (5 Zn pour 8 O) ([Figure 4-40](#)). Il en résulte la formation de ZnS à la surface du substrat ([Figure 4-41](#)), qui suit la topographie de surface du fil d'acier ([Figure 4-32](#)). Une incertitude demeure néanmoins sur les positions respectives des couches de ZnS et de $Zn_wO_xH_yCl_z$. En effet, on peut observer [Figure 4-27](#) que l'ion $CsZnCl^+$, caractéristique de la couche de $Zn_wO_xH_yCl_z$, est détecté un peu avant l'ion Cs_2ZnS^+ , caractéristique de la couche de ZnS. Ce comportement peut s'expliquer si l'on considère que l'interface entre ZnS et $Zn_wO_xH_yCl_z$ est rugueuse en raison de la structure colonnaire de ce dernier composé, comme l'illustre la [Figure 4-41](#). L'extrême surface du substrat serait ainsi composée à la fois de $Zn_wO_xH_yCl_z$ et de ZnS.

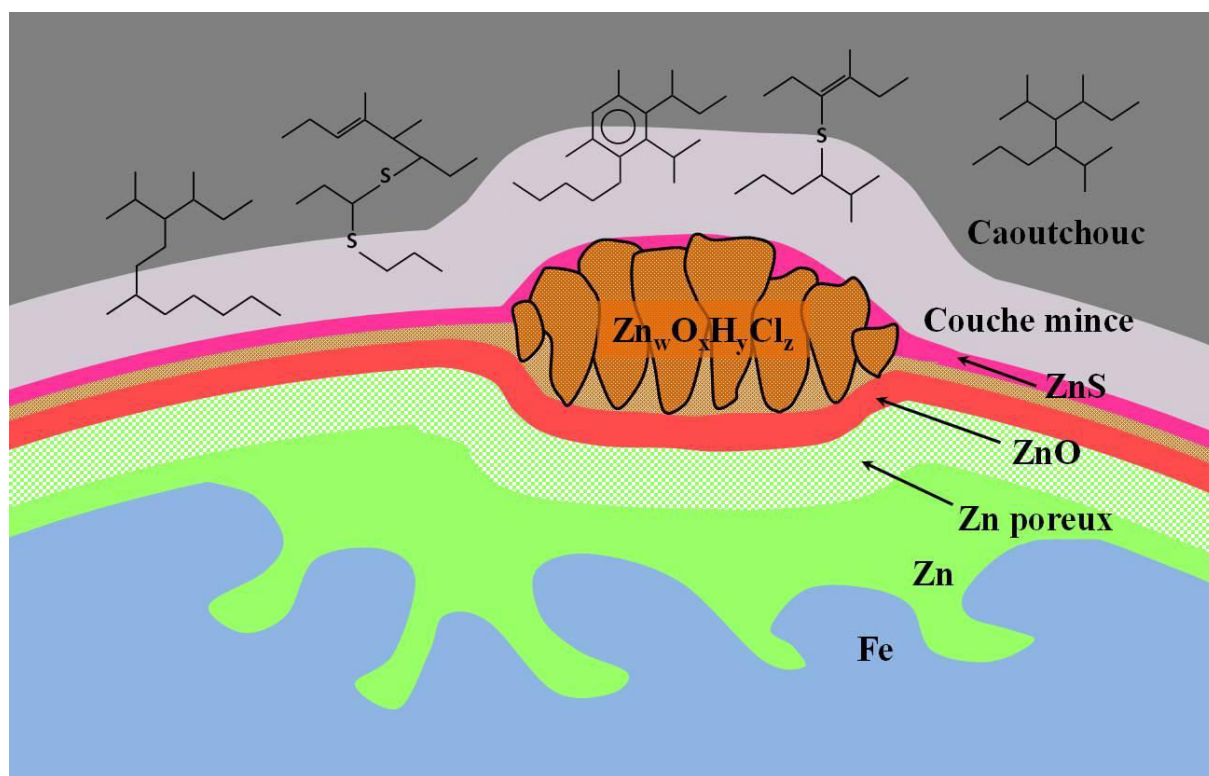


Figure 4-41 : Illustration de l'interphase d'adhésion à l'issue de la vulcanisation.

Voilà donc l'état du système tel que nous pouvons le décrire à l'issue de la vulcanisation, en nous appuyant sur les analyses que nous avons présentées jusqu'ici. Dans la dernière partie de ce chapitre, qui fera office de conclusion, nous allons maintenant discuter les origines possibles de l'adhésion qui s'opère entre le fil d'acier zingué revêtu du dépôt plasma et le caoutchouc, à partir des éléments dont nous disposons.

4.2.3 Discussion sur les origines de l'adhésion

Les clichés TEM de la [Figure 4-23](#) montrent clairement la mise en place de deux interfaces distinctes : une interface caoutchouc / couche mince et une interface couche mince / substrat. Il faut donc considérer chacune de ces interfaces pour décrire pleinement le phénomène. Dans un premier temps, on peut remarquer que la composition de la couche mince possède quelques similitudes avec la composition de la gomme, comme la présence d'hydrocarbures insaturés et de noir de carbone. On observe en effet [Figure 4-23](#) que la principale différence entre la couche et le caoutchouc semble n'être qu'une composition plus variée dans le cas de la gomme. On peut dès lors imaginer que la couche soit capable de se réticuler de la même manière que le caoutchouc, sous l'action du soufre présent dans ce dernier, qui diffuse jusqu'à la surface du fil d'acier zingué, et de former avec la gomme un ensemble réticulé commun, comme l'illustre la [Figure 4-41](#).

En revanche, on ne peut pas être catégorique sur la nature des liens qui se créent entre la couche et le fil d'acier zingué, en dépit de toutes les analyses de l'interphase que nous avons réalisées. Seules des hypothèses peuvent être formulées. La première de ces hypothèses pourrait être une adhésion induite par la présence de sulfure de zinc à l'interface entre la couche mince et le substrat. En effet, les études visant à substituer le revêtement laitonné traditionnel par un autre revêtement métallique relatent souvent le rôle essentiel que peut jouer une couche de ZnS dans les mécanismes d'adhésion entre l'acier et le caoutchouc (cf. 1.3). Néanmoins, on peut observer sur les profils présentés [Figure 4-26](#) que du sulfure de zinc est également formé lorsque le fil d'acier est enrobé dans la gomme sans être préalablement revêtu du dépôt plasma, donc dans le cas des faibles valeurs d'adhésion. De plus, mis à part l'épaulement présent dans le signal du Cs_2ZnS^+ des échantillons revêtus, qui correspond au fait que la croissance de ZnS suit la topographie de surface induite par l'attaque du substrat par la couche, la couche de ZnS ne semble pas plus épaisse dans le cas des échantillons montrant de bonnes adhésions. Par conséquent, si la couche de ZnS joue un rôle dans les mécanismes d'adhésion impliqués dans notre situation, c'est principalement en raison de sa géométrie ou d'une structure particulière, qui proviendrait du fait que le sulfure de zinc se développe sur une couche poreuse de $Zn_wO_xH_yCl_z$. Ainsi, de la même manière que le cobalt est capable de modifier la structure du ZnS pour le rendre liant [56], nos conditions particulières pourraient également rendre la structure du ZnS compatible avec l'édification d'une forte interphase d'adhésion.

Nous avons également vu que la porosité de la couche de $Zn_wO_xH_yCl_z$ formée pouvait peut-être permettre un emboîtement mécanique direct entre cette couche et le dépôt plasma, comme le suggère la [Figure 4-24](#). Néanmoins, les images TEM obtenues ne sont toutefois pas suffisamment explicites pour attribuer pleinement l'adhésion observée à ce phénomène. En revanche, on peut souligner le fait que la croissance en îlots de $Zn_wO_xH_yCl_z$ peut accroître la surface de contact entre la couche mince et le substrat et contribuer favorablement à l'adhésion dans le cas où des liaisons chimiques se formeraient entre le substrat et la couche mince.

Une dernière hypothèse que nous pouvons formuler serait la mise en place d'un gradient de module d'Young de l'ensemble caoutchouc / couche mince, dirigé du caoutchouc vers l'acier, et généré par un gradient de densité de réticulation dirigé dans le même sens, qui pourrait apporter un gain de stabilité à l'interphase d'adhésion [6, 32]. Ce gradient tirerait son origine du fait que les sels de zinc formés à l'issue de la conversion du ZnO peuvent, d'après certaines études [146, 147], servir de catalyseur à la réticulation de polymères chlorés. Ces sels de zinc pourraient donc, localement, assister le soufre dans son rôle d'agent réticulant, ce qui conduirait à une densité de réticulation plus importante à proximité immédiate de la surface du fil d'acier.

Telles sont donc les différentes hypothèses que nous pouvons formuler à ce stade quant à l'origine de l'adhésion. Celles-ci n'étant en aucun cas contradictoires, il est possible qu'elles soient toutes, à différents niveaux, impliquées dans l'édification des liens qui se créent entre le caoutchouc et le fil d'acier.

Conclusion générale

Nous concluons ce manuscrit en faisant le point sur les objectifs que nous avons atteints et sur les tâches qu'il reste à accomplir. Les trois principaux objectifs de ces travaux étaient :

- de comprendre les mécanismes de croissance de la couche mince en fonction des paramètres opérationnels, ainsi que d'établir des relations entre les propriétés de la décharge et les caractéristiques du film obtenu,
- d'obtenir des valeurs d'adhésion entre le caoutchouc et le fil d'acier zingué revêtu de la couche mince organochlorée qui soient au moins égales à celles liant le caoutchouc à un fil d'acier laitonné de même dimension,
- de comprendre comment le nouveau traitement du fil d'acier permet de le faire adhérer à la gomme.

Dans un premier temps, nous nous sommes concentrés sur la caractérisation de la couche mince formée à la surface du fil d'acier zingué lors de l'introduction de dichlorométhane dans la décharge d'argon, générée dans notre configuration DBD tubulaire, afin de suivre l'évolution du dépôt plasma en fonction des paramètres opérationnels. Les différents paramètres étudiés ont été la longueur de l'électrode, le débit de précurseur, la fréquence du signal haute tension, et dans une plus large mesure, la puissance injectée dans la décharge.

Nous avons commencé par une étude de l'influence de ces paramètres sur les propriétés de la décharge. Nous avons ainsi mis en évidence d'importantes transitions dans le régime de décharge, entre un régime filamentaire et un régime pseudo-luminescent, selon le réglage des paramètres plasma. Ces transitions sont résumées dans le paragraphe 3.1.4, et peuvent s'expliquer en considérant l'asymétrie de la décharge, la libération de particules électronégatives et de quenchers de métastable lors de l'introduction et de la décomposition du dichlorométhane dans la décharge, et les temps de montée de la tension d'excitation. Une relation directe entre le volume de décharge et la puissance réellement dissipée dans la décharge a par ailleurs été établie pour une fréquence du signal haute tension donnée. Cette relation n'est toutefois plus vérifiée lorsqu'on compare deux décharges réalisées avec deux fréquences différentes. Aussi, des études complémentaires sont nécessaires pour comprendre ce phénomène.

Le dépôt de matière qui se forme sur la surface du fil métallique après introduction du précurseur a ensuite été étudié. Cette étude a tout d'abord été réalisée dans le cas d'un substrat immobile dans le réacteur, pour une meilleure compréhension de l'évolution des conditions de

dépôt le long de l'électrode. Nous avons commencé par déterminer la zone dans laquelle se forme la couche, pour conclure que celle-ci se développait principalement dans la décharge, et dans une moindre mesure, dans les régions de post-décharge situées de part et d'autre de l'électrode. Nous avons ensuite étudié l'évolution de l'épaisseur et de la morphologie de la couche en fonction de la position au sein de l'électrode. D'une part, le profil d'épaisseur de type créneau, qui commence à décroître d'amont en aval de la décharge dans le sens du flux de gaz lorsque la puissance injectée augmente, nous indique que nous travaillons en excès de précurseur tant que nous ne dépassons pas une certaine valeur de puissance. D'autre part, l'évolution de la morphologie de la couche le long de la décharge, avec la présence de plis qui se concentrent dans la région centrale de l'électrode, indique la présence d'un gradient thermique dans la décharge, dirigé de ses extrémités vers son centre, qui fait subir des contraintes de dilatation et de compression au substrat, lesquelles produisent un phénomène de cloquage sur le film déposé. Ces deux observations nous ont donc conduit à réduire la taille de l'électrode et à travailler dans une gamme de puissance limitée pour minimiser la consommation en précurseur ainsi que les dégradations de la couche provoquées par le gradient thermique.

Un autre type de défaut a été observé au cours de cette étude, dont l'origine a été attribuée à l'interaction de la couche mince avec la décharge, pouvant modifier localement la structure de la couche. Cette observation a permis de conclure sur la modification des propriétés électriques du revêtement au-delà d'une certaine épaisseur déposée, ainsi que sur une possible évolution de la chimie du dépôt statique en fonction de la position, provoquée par le gradient thermique précédemment évoqué. L'étude statique s'est conclue par une étude cinétique, qui a permis d'observer une vitesse de croissance du film constante dans le temps, augmentant linéairement avec la puissance incidente dans la gamme testée, et indépendante de la longueur de l'électrode à partir du moment où le dépôt se fait en excès de précurseur.

Une étude morphologique, cinétique et chimique de la couche a ensuite été réalisée dans le cas d'un substrat en mouvement dans le réacteur. La première observation importante qui a été faite est la constance des conditions de dépôt tout au long du traitement dynamique, en dépit du dépôt de matière se formant sur les parois intérieures du réacteur, qui pourraient modifier ces conditions au cours du temps. L'étude de la morphologie du dépôt dynamique a permis de mettre plus précisément en corrélation le régime de décharge avec les défauts observés. Aussi un régime plus filamentaire occasionne-t-il davantage de dégradations sur la couche à partir d'une certaine épaisseur déposée, tandis qu'un régime plus homogène permet d'obtenir des films lisses plus épais. La cinétique de dépôt dynamique a été déterminée en fonction des différents paramètres plasma et a pu être directement mise en relation avec la puissance réellement dissipée dans la décharge. Une relation liant les cinétiques de dépôt statique et dynamique a également pu être établie au regard du profil d'épaisseur de type créneau obtenu dans le cas d'un dépôt statique.

Par ailleurs, l'étude de la chimie du dépôt dynamique a permis de montrer que la chimie de la couche n'évoluait pas ou très peu à travers son épaisseur, au moins en termes de concentration relative $[C]/[Cl]$ et pour des épaisseurs inférieures à 250 nm. Les concentrations relatives en chlore et en carbone dans la couche se sont également montrées indépendantes de la puissance

injectée dans la décharge. En revanche, une forte diminution de la quantité d'hydrogène dans la couche est suspectée lorsque la puissance augmente. L'augmentation de puissance ferait ainsi transiter la couche d'une structure d'hydrocarbure chloré vers une structure plus proche de celle du noir de carbone, voire même du graphite, comme le laisse suggérer la détection d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) au sein du film, qui montre un certain degré d'organisation dans l'édification du revêtement. Par ailleurs, la faible teneur en chlore dans la couche (15 %) comparée à celle du précurseur initial (67 %), s'explique par la formation d'espèces chlorées très volatiles dans la décharge, qui sont facilement évacuées avec le flux de gaz, et qui peuvent également se retrouver piégées au sein du dépôt plasma. La détection de ces molécules volatiles ainsi que des HAP montre ainsi qu'une très grande variété d'espèces sont créées à partir de la décomposition et de la recombinaison du dichlorométhane dans la décharge, espèces parmi lesquelles on trouve vraisemblablement des hydrocarbures insaturés, qui pourront jouer un rôle important au cours de la vulcanisation.

Cette première partie de notre étude nous a donc permis d'atteindre le premier objectif scientifique que nous nous étions fixé. En effet, les mécanismes de croissance de la couche mince sont bien compris et l'influence de chaque paramètre sur les propriétés du film a pu être évaluée. De futurs travaux pourraient cependant viser à étudier plus attentivement les transitions dans la chimie de la couche en fonction du réglage des paramètres expérimentaux.

La seconde partie de l'étude était concentrée sur l'optimisation et la compréhension de l'adhésion entre le fil d'acier zingué et le caoutchouc. Pour cela, nous avons tout d'abord cherché à déterminer le traitement qui permettait d'obtenir les meilleures valeurs d'adhésion. Nous nous sommes très vite aperçus de la nécessité de préparer soigneusement la surface du fil d'acier zingué avant de le revêtir de la couche mince organochlorée pour obtenir des niveaux d'adhésion appréciables. La meilleure préparation de surface trouvée est un prétraitement par plasma Ar/O₂, qui permet à la fois de supprimer les résidus de lubrifiant de tréfilage et de stimuler la diffusion d'ions zinc vers la surface du substrat, entraînant une croissance externe d'oxyde de zinc.

Les conditions de ce prétraitement doivent cependant être minutieusement réglées pour éviter d'entraîner une fragilisation du fil d'acier. Cette fragilisation s'accroît dès lors que le prétraitement s'effectue au-delà d'une certaine température (au-delà d'une certaine puissance délivrée) et pendant une durée prolongée en présence d'oxygène. L'origine exacte de ce phénomène n'a pas été déterminée de façon certaine, mais nous pensons toutefois que des conditions de prétraitement trop extrêmes conduisent à une oxydation externe trop prononcée et que d'importants vides s'établissent entre les couches d'oxyde de zinc et de zinc métallique sous l'effet Kirkendall, vides à partir desquels des fissures peuvent naître et se propager vers le cœur du fil d'acier, fragilisant ainsi sa structure. Ces fissures pourraient également prendre naissance à partir des entailles présentes à la surface de l'acier, dans lesquelles du zinc s'introduit au cours de tréfilage, suite à l'augmentation de volume occasionnée dans ces régions par la conversion du zinc métallique en oxyde de zinc au cours du prétraitement Ar/O₂.

La recherche des conditions de dépôt optimales nous a permis de conclure sur la nécessité de déposer une couche mince d'épaisseur critique, proche de 75 nm, qui pourrait à la fois

s'interpréter comme le besoin de déposer une quantité de matière bien déterminée, de manière à initier des réactions chimiques dans les bonnes proportions, ou comme la nécessité de réguler les diffusions qui surviennent au cours de la vulcanisation à travers le film mince. Nous avons également pu constater que pour une épaisseur donnée, les meilleurs niveaux d'adhésion étaient atteints lorsque le dépôt était réalisé à faible puissance, indiquant le rôle important que joue la chimie du dépôt plasma, qui doit conserver une certaine quantité d'hydrocarbures pour assurer une éventuelle réticulation de la couche mince au cours de la vulcanisation.

Les conditions de prétraitement et de dépôt optimales nous ont ainsi permis d'atteindre des valeurs d'adhésion supérieures à la force de rupture du fil d'acier, tout comme dans le cas d'un fil laitonné. Néanmoins, les résultats présentés dans ce manuscrit ne permettent pas de déterminer si l'objectif industriel est atteint ou non. En effet, on peut juste dire que dans les deux cas, la force d'adhésion est supérieure à la force de rupture du substrat utilisé (celle-ci étant identique, que le fil d'acier soit zingué ou laitonné). Pour répondre à cette question, un ultime test a été réalisé, consistant à enrober simultanément dans la gomme cinq fils d'acier zingués revêtus en les plaçant côte à côte dans la même tranchée du moule d'enrobage (2.3.5), de manière à pouvoir mesurer la force d'adhésion de ces cinq fils réunis. La même manipulation a été réalisée avec cinq fils laitonnés de mêmes dimensions pour comparer les forces d'adhésion. Nous avons ainsi obtenu une valeur d'adhésion comprise entre 90 et 95 % de celle obtenue dans le cas du revêtement laitonné. Le nouveau procédé plasma est donc pratiquement aussi efficace que le procédé actuel.

Néanmoins, les matériaux de renforcement métalliques utilisés dans un pneu sont des cordes d'acier tressées, et non des mono-fils. Aussi, pour être industriellement viable, le procédé plasma devra-t-il être capable de traiter de manière homogène une géométrie de substrat aussi complexe que celle d'une corde tressée. De brefs essais ont en effet montré la difficulté de réaliser un tel traitement. Un autre défi de taille à relever, est d'éviter au maximum le contact du substrat fraîchement revêtu avec les éléments de guidage des câbles, comme par exemple les poulies, très nombreuses tout au long d'une ligne industrielle, afin d'éviter d'arracher le dépôt, qui ne pourrait alors plus assurer l'adhésion du câble à la gomme.

La nature de l'interphase d'adhésion formée au cours de la vulcanisation a ensuite été étudiée. Nous avons tout d'abord observé l'action de la couche mince sur la surface du fil d'acier, qui résulte en une conversion partielle de la couche d'oxyde de zinc superficielle en une structure de la forme $Zn_wO_xH_yCl_z$, dont la croissance s'effectue sous la forme d'îlots micrométriques et submicrométriques, qui se développent préférentiellement le long des lignes de tréfilage, où l'énergie de surface et les taux de diffusion sont plus importants. Le terme $Zn_wO_xH_yCl_z$ peut correspondre à différentes espèces comme le zinc métallique, l'oxyde de zinc, l'hydroxyde de zinc, le chlorure de zinc, l'oxychlorure de zinc, l'hydroxychlorure de zinc, ou la simonkoléite, dont l'une est probablement plus stable que les autres en fonction des conditions de température et de pression. Une observation directe de l'interphase a par ailleurs permis de mettre en évidence la nature poreuse et granuleuse de cette structure.

Cette dernière observation a également permis d'observer la mise en place de deux interfaces distinctes caoutchouc / couche mince et couche mince / substrat, l'adaptation de la couche à la topographie de surface induite par la conversion du ZnO, ainsi qu'un possible emboîtement mécanique entre la couche mince et les îlots de $Zn_wO_xH_yCl_z$. Par ailleurs, une étude de la diffusion des espèces au cours de la vulcanisation a permis de montrer la faculté des espèces de la gomme à migrer à travers la couche mince jusqu'à la surface du substrat. La formation d'une couche de sulfure de zinc a également été mise en évidence, laquelle pourrait être initiée par l'accélérateur CBS (cyclohexyle benzothiazole sulfénamide), de la même manière que la couche de sulfure de cuivre dans le cas du laiton.

Différentes hypothèses ont alors été formulées sur les origines possibles de l'adhésion à partir de ces différents résultats. L'adhésion au niveau de la première interface caoutchouc / couche mince a été attribuée à la formation d'un réseau réticulé commun entre la gomme et le film, une adhésion autre que chimique étant difficilement envisageable à ce niveau. Au niveau de l'interface couche mince / substrat, les origines de l'adhésion sont plus mystérieuses, et peuvent faire intervenir à la fois des contributions chimiques (liaisons Zn-S-C) et mécaniques (emboîtement couche mince / $Zn_wO_xH_yCl_z$ ou ZnS, gradient de module d'Young), toutes deux stimulées par une augmentation de la surface de contact entre ces deux structures, augmentation liée à la croissance en îlots de $Zn_wO_xH_yCl_z$. Des travaux complémentaires sont à présent nécessaires pour pouvoir discriminer entre elles les différentes hypothèses émises.

Annexes

A Généralités sur le pneumatique

A.1 La naissance du pneumatique

Bien avant le XV^e siècle, les tribus amérindiennes utilisaient déjà le latex, un liquide blanc laiteux sécrété par certaines plantes comme l'hévéa ou le guayule, pour confectionner toutes sortes d'objets (balles, toiles, torches, ...) qu'ils rendaient étanches en les exposant à la fumée. Les Mayas nommaient cette substance cahutchu, qui se prononce caoutchouc. Au cours des grandes découvertes, les Espagnols sont les premiers à tenter de reproduire ces étranges objets résistants à l'eau, sans succès. Ils observent que le latex est collant lorsqu'il est exposé au soleil, fond par température élevée, devient cassant à basse température, et enfin brunit et se coagule lorsqu'il est maintenu à l'air. La curieuse substance tombe ainsi dans l'oubli jusqu'à ce qu'un français, Charles de la Condamine, rapporte en 1736 plusieurs rouleaux de caoutchouc brut d'Amérique du Sud, assortis d'une description détaillée des produits fabriqués par les peuples d'Amazonie [1].

L'Europe des Lumières s'est alors à nouveau intéressée au latex et à ses nombreuses propriétés. Ainsi, en 1770, le chimiste anglais Joseph Priestley découvre que le caoutchouc peut effacer des marques d'encre par frottement. Vingt ans plus tard, un industriel britannique, Samuel Peal, brevète une méthode d'imperméabilisation des tissus en mélangeant du caoutchouc avec de la térébenthine. En 1823, la première fabrique de vêtements en caoutchouc est ouverte par Charles Macintosh à Glasgow. En 1834, les chimistes allemand Friedrich Ludesdorf et américain Nathaniel Hayward découvrent que l'addition de soufre à la gomme de caoutchouc élimine la nature collante des produits finis. Cette dernière découverte permet de franchir un premier pas important, mais ne résout toujours pas le principal problème de la résistance de la gomme aux variations de température.

C'est alors qu'au cours de l'hiver 1839, à Woburn dans le Massachusetts, un ancien quincaillier criblé de dettes du nom de Charles Goodyear, célèbre pour ses nombreuses expériences

vis étanche à l'air. La protection et la résistance à l'usure sont assurées par une enveloppe en cuir ou en caoutchouc (Figure A-1). Le premier pneumatique est né.

Cependant, cette invention sombre dans l'indifférence et l'oubli en raison de son manque de robustesse. Ce n'est que bien plus tard, en juillet 1888, que John Boyd Dunlop, un vétérinaire de Belfast en Irlande, qui n'a semble-t-il jamais eu vent des travaux de Thomson, dépose un nouveau brevet pour un pneumatique [4]. C'est en voyant son fils rudement secoué sur son tricycle aux roues en fer cerclées d'un mince ruban de caoutchouc plein que Dunlop a l'idée de remplacer ces roues par de larges jantes en bois d'orme sur lesquelles il fixe une « chambre » de caoutchouc souple. Il enferme cette chambre dans une toile en coton et la gonfle à l'aide d'une pompe de ballon de football (Figure A-2). Dès l'année suivante, les pneus Dunlop apparaissent en compétition cycliste. Les industries du caoutchouc et du pneumatique sont sur le point de commencer leur formidable essor.

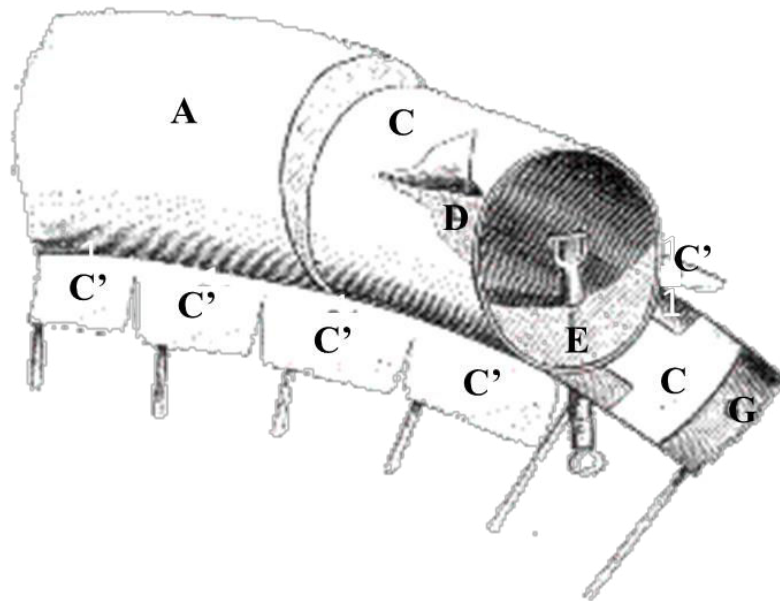


Figure A-2 : Le pneu de Dunlop (1888). C'est un tube flexible de caoutchouc pur (D), de longueur égale à la circonférence de la roue, et fixé dans un second tube de toile (C) pourvu d'ailes (C'), qui permettent de le fixer à la jante (G). Le pneu est également équipé d'une soupape à air (E) ainsi que d'une enveloppe extérieure de caoutchouc (A). Enfin, une seconde couche de toile permet d'assurer une fixation supplémentaire du pneu à la jante. Figure extraite de [4].

A.2 Développement du pneumatique

À la fin du XIX^e siècle, les opinions sont encore très partagées sur les avantages et les inconvénients de cette nouvelle invention. Bien qu'ils permettent de bénéficier d'un confort incontestable, les pneus gonflables ne jouissent que d'une très courte durée de vie. Mais leur principal inconvénient est sans conteste la durée requise pour procéder à leur remplacement. Par un après-midi de 1889, à Clermont-Ferrand, alors qu'il passe plus de trois heures à remplacer

les pneus de la bicyclette d'un touriste anglais qui s'est arrêté à son usine, Edouard Michelin décide de se lancer dans la conception d'un pneu facilement démontable par le premier venu. Trois mois plus tard, le pneumatique pour vélo démontable en quinze minutes sort de l'usine Michelin [4].

L'invention est brevetée en 1891 et la même année, Charles Terront sort vainqueur de la première édition Paris-Brest-Paris, avec huit heures d'avance sur son poursuivant. Il est le seul, sur 210 concurrents représentant 59 marques de pneus pleins, qui ait accepté de courir avec les nouveaux pneus Michelin gonflés à l'air. Malgré cinq crevaisons, il parcourt 1208 km en 71 heures, sans dormir. Son arrivée à la Porte Maillot est un véritable triomphe. L'année suivante, ce sont près de 10000 cyclistes qui adoptent le pneu Michelin.

L'année 1891 marque également l'invention du pneu à tringle et du pneu à talon, respectivement par J.K. Welch et W.E. Bartlett. Dans le premier cas, la jante comporte deux gouttières sur sa circonférence dans lesquelles viennent se bloquer les tringles. Dans le second, des bourrelets de caoutchouc rigides et inextensibles, placés à la base du pneu, viennent se bloquer dans des nervures intérieures ménagées sur le pourtour de la jante.

En 1894, les pneus Michelin sont les premiers à équiper des voitures à cheval. Fin 1896, 300 fiacres montés sur pneumatiques roulent dans Paris, ils seront 6000 en 1903. L'Éclair, conçue par les frères Michelin, est la première voiture à être équipée de pneumatiques montés sur des jantes en acier en 1895. Elle doit son nom non pas à sa vitesse, mais à sa marche en zigzag, provoquée par un mauvais réglage de la direction. Sur 42 voitures engagées, l'Éclair finit neuvième sur neuf voitures classées du Paris-Bordeaux-Paris. Optimistes, les frères Michelin déclarent : « D'ici dix ans, toutes les voitures rouleront sur pneumatiques ! ».

En 1899, le belge Camille Jenatzy franchit la barre des 100 km/h sur pneus Michelin à bord de la Jamais Contente. En 1904, la firme Continental invente le pneu à sculpture, permettant de mieux évacuer l'eau sur route mouillée et ainsi d'augmenter l'adhérence, qui jusque-là était améliorée par des barrettes métalliques, de la cote de maille ou une semelle de corde. La même année, le chimiste anglais Sydney Charles Mote observe que le noir de carbone, qui donne leur couleur noire aux pneus encore aujourd'hui, permet d'augmenter la résistance du caoutchouc contre l'abrasion [5]. Mais ce n'est qu'à partir de 1910 que cet ingrédient gardé secret commence à apparaître dans la formulation des gommes et permet de multiplier par cinq la longévité des pneus. En 1907, l'Allemand Fritz Hofmann élabore les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués. En 1915, l'Allemagne produit déjà 2500 tonnes de caoutchouc synthétique chaque année.

L'architecture du pneu subit également d'importantes transformations. En 1919, la toile tissée est remplacée par des câbles sans trame, afin d'augmenter la souplesse du pneu. Le premier pneu sans chambre à air, dit « tubeless », est inventé en 1929 par le Britannique Edward Brice Killen. En fait, la chambre à air est remplacée par une gomme étanche à l'intérieur du pneu. Cette gomme est faite à base de butyle, car son étanchéité est dix fois supérieure à celle de l'isoprène, nom donné au caoutchouc naturel. L'avantage de ce système est de présenter moins de risques de crevaison rapide. Le premier pneu à carcasse en acier est commercialisé par Michelin en 1937. Il est baptisé « Metallic » et destiné aux poids lourds. De nombreux

fabricants ne s'intéressent pas à l'acier pendant longtemps en raison des difficultés éprouvées lors de la fabrication des câbles et de leur mise en œuvre dans la confection des pneumatiques.

En 1946, Michelin brevète sans doute l'une des plus importantes inventions dans l'histoire du pneumatique, celle du pneu à carcasse radiale. Contrairement au pneu diagonal qui était réalisé jusqu'alors, les nappes constituant la carcasse proprement dite sont bien distinctes des nappes formant la ceinture (Figure A-3). Le nom de « radial » provient du fait que les nappes de la carcasse ont leurs câbles disposés comme les rayons d'une roue. Les nappes de la ceinture, sont disposées en biais. Leur largeur est approximativement celle de la bande de roulement du pneumatique. Leur ensemble forme réellement une ceinture qui entoure la carcasse radiale. Cette ceinture présente une grande souplesse dans le sens radial et une grande rigidité dans les sens latéral et longitudinal.

Principales architectures de pneumatiques. 1. Croisée, conventionnelle ou diagonale; 2. Croisée ceinturée; 3. Radiale ou à arceaux droits.

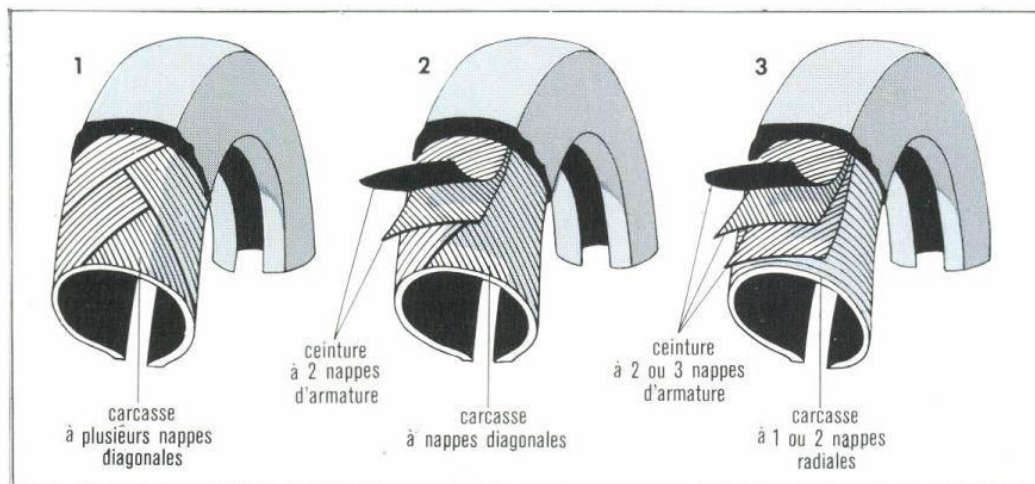


Figure A-3 : Les différentes architectures du pneumatique. Figure extraite de [2].

L'architecture radiale est plus difficile à mettre en œuvre que l'architecture diagonale, mais elle présente sur celle-ci des avantages d'une importance considérable. Elle permet, en effet, de dissocier les flancs du pneumatique de la bande de roulement. Tout en restant évidemment solidaires, ces deux zones peuvent remplir leurs rôles respectifs, fort différents, avec une grande indépendance. La bande de roulement d'un pneumatique radial n'est pas soumise aux déformations imposées par les flancs et s'adapte aux inégalités du sol. Il en résulte une meilleure stabilité du véhicule et, par suite de l'absence de mouvements parasites dans la zone de contact pneu-sol, une usure moins rapide. La disposition radiale des câbles de la carcasse permet aux flancs du pneumatique de fléchir facilement, et le confort du véhicule est amélioré. De plus, et contrairement à ce qui se passe dans les flancs d'un pneumatique diagonal, dont les nappes croisées sont soumises à des efforts divergents, aucun mouvement de cisaillement ne prend naissance dans les flancs d'un pneumatique radial : ces derniers s'échauffent beaucoup moins que ceux d'un pneumatique diagonal. L'absence de mouvements parasites dans la

zone de roulement d'un pneumatique radial est également à l'origine de son moindre échauffement en service. Aussi l'énergie dissipée dans les flancs et la bande de roulement est-elle moins importante dans un pneumatique radial que dans un pneumatique diagonal. C'est pourquoi l'utilisation de pneumatiques radiaux permet de réaliser de substantielles économies de carburant. D'autre part, la souplesse de ses flancs et la rigidité transversale de sa bande de roulement confèrent au pneumatique radial, lorsqu'il est soumis à un effort latéral (force centrifuge, vent latéral, etc...), une résistance à la dérive bien supérieure à celle dont ferait preuve un pneumatique diagonal soumis au même effort, lui assurant ainsi une incontestable supériorité dans le domaine de la tenue de route [2].

Depuis lors, diverses améliorations ont vu le jour. Dans les années 1970, Metzeler découvre que l'ajout de silice à la gomme lui permet de conserver son élasticité à basse température et d'augmenter son adhérence à la route. C'est pour cette raison que l'on en trouve davantage dans les pneus hiver. Dans les années 1980, Pirelli invente les pneumatiques à profil bas, une innovation technologique de taille, qui permet de réduire la hauteur des flancs. En 1992, Goodyear met au point le premier pneu de roulage à plat, ou « run-flat », qui permet, suite à une crevaison, de continuer de rouler à vitesse réduite et sur un kilométrage limité. La même année, Michelin associe une silice à un élastomère de synthèse. Le mélange permet l'élaboration de pneus présentant une faible résistance au roulement, sans perdre les qualités de résistance à l'usure apportées par le noir de carbone. Cette innovation est à l'origine des pneus verts à basse résistance au roulement, qui permettent de diminuer la consommation de carburant des véhicules [3].

À l'heure actuelle, le pneu continue son évolution. Les études en cours sont principalement axées sur la recherche de nouveaux matériaux permettant d'améliorer les différentes caractéristiques du pneu, comme par exemple sa tenue de route, sa consommation de carburant, ou encore sa durée de vie. D'importants moyens sont également mis en œuvre pour réduire l'utilisation de certains constituants du pneumatique ayant des effets néfastes sur la santé et l'environnement.

A.3 Structure du pneumatique

Aujourd'hui, le pneu est devenu un édifice extrêmement sophistiqué qui regorge de technologies avancées [3]. Sa structure comporte plusieurs régions qui ont chacune un rôle précis à jouer (Figure A-4). Les éléments remarquables que l'on peut énumérer dans le cas d'un pneu radial sont :

- Les tringles

Elles sont constituées de câbles métalliques inextensibles tressés. Elles assurent le maintien du pneu sur la roue.

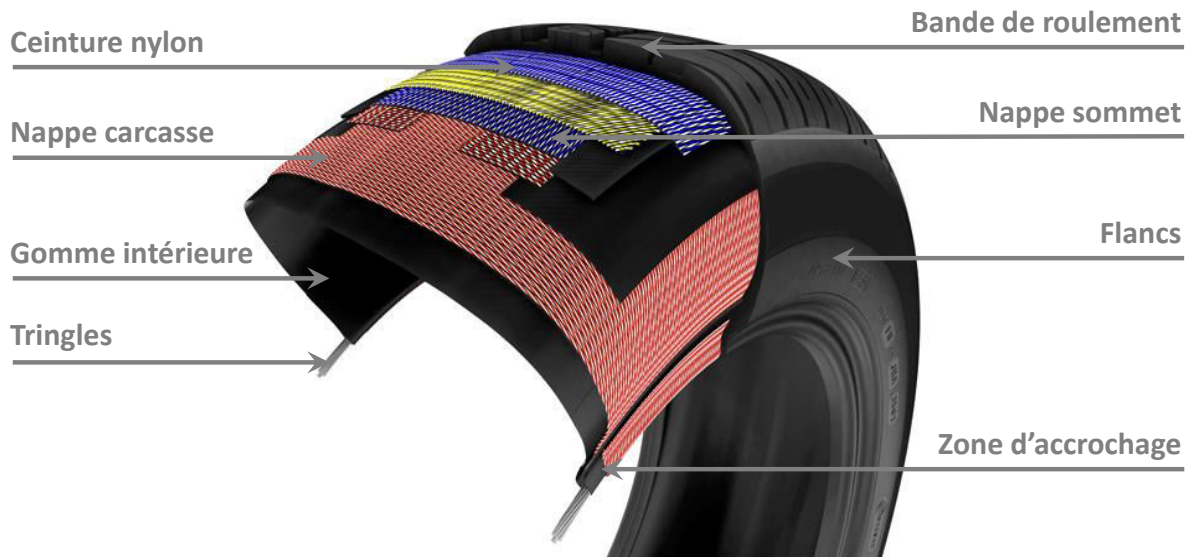


Figure A-4 : Structure d'un pneumatique. Figure extraite de [3].

– La zone d'accrochage

Dans cette zone, le talon du pneu assure la liaison avec la jante de la roue. Plaqué sur la jante par la pression de gonflage et le serrage de la tringle, il assure l'étanchéité et la transmission des efforts lors des accélérations ou freinages du véhicule.

– La gomme intérieure

Dans les pneus « tubeless », il n'y a plus de chambre à air. Celle-ci est remplacée par une mince couche de gomme imperméable à l'air à l'intérieur du pneu, de façon à conserver la pression de gonflage.

– Les flancs

Ils relient la bande de roulement et les talons. Ils protègent la carcasse du pneu contre les frottements ou les chocs. Ils présentent une grande résistance aux déformations répétées et aux attaques chimiques de l'oxygène et de l'ozone contenus dans l'air.

– La nappe carcasse

Elle est constituée de fibres textiles (pneus tourisme et moto) ou métalliques (pneus poids lourds, génie civil), parallèles entre elles, et insérées dans une épaisseur de gomme. Ses extrémités sont repliées autour des tringles. Elle est conçue en fonction de chaque type et dimension de pneus.

– La nappe sommet

Rigide et souple à la fois, elle est constituée de câbles métalliques très fins et résistants au cœur d'une couche mince de gomme. En nombres variables selon les types de pneus, ces

nappes forment une ceinture de résistance aux déformations dues à la vitesse et protègent le sommet de la nappe carcasse.

– La ceinture nylon

Elle est constituée de câbles textiles parallèles et enroulés autour du pneu à son sommet dans le sens longitudinal de façon à limiter les déformations à haute vitesse.

– La bande de roulement

Elle assure le contact avec le sol. Constituée de gomme formulée spécifiquement pour résister à l'usure, elle est entaillée de sculptures afin d'améliorer l'adhérence en toute circonstance (pluie, neige, glace).

A.4 Constitution du pneumatique

Un pneu réunit plus de 200 matières premières qui peuvent être classées en deux grandes catégories [2, 3].

A.4.1 Les matériaux de la gomme

La composition de la gomme n'est pas la même dans les différentes zones d'un pneu mais dépend du rôle que chacune de ces zones doit remplir. Par exemple, la gomme constituant la bande de roulement doit faire preuve d'une grande résistance à l'usure et d'une excellente adhérence au sol. Ces qualités ne sont pas exigées pour la gomme constituant les flancs du même pneu. En revanche, elle doit être capable de résister à la fatigue provoquée par des millions de flexions répétées. Les grands types de constituants qui entrent dans la formulation des gommes sont :

– Les caoutchoucs

Dans l'industrie du pneumatique, 40 % des pneus sont faits à partir de caoutchouc naturel et les 60 % restant sont faits à partir de caoutchouc synthétique. Le caoutchouc naturel est extrait à partir du latex, qui est recueilli en pratiquant une incision sur l'écorce de certains arbres, principalement l'hévéa. Le caoutchouc naturel permet de réduire l'échauffement interne du pneumatique lors de son utilisation tout en lui procurant une résistance mécanique élevée. Le caoutchouc synthétique est fabriqué à partir d'hydrocarbures d'origine pétrolière. Sous l'effet d'une contrainte, les élastomères de synthèse se déforment mais ils ne reviennent à leur forme initiale qu'après un certain temps, dès lors que la contrainte cesse (hystérésis). Cette caractéristique présente un grand intérêt pour la fabrication de pneus adhérents. Le caoutchouc synthétique apporte également d'autres propriétés spécifiques, en particulier dans le domaine de l'usure et de la résistance au roulement.

– Les charges renforçantes

Elles améliorent considérablement les caractéristiques de la gomme. La principale étant le noir de carbone, utilisé depuis plus d'un siècle, qui décuple la résistance à l'usure. Par ailleurs, le noir de carbone donne sa couleur noire au pneu et lui confère ainsi une protection contre le rayonnement ultraviolet, limitant la fissuration et le craquelage de la gomme. Plus récemment, la silice soulève un intérêt grandissant. Elle offre une protection supplémentaire contre la déchirure de la gomme et permet à la fois d'augmenter l'adhérence au sol et de diminuer la résistance au roulement, ce dernier point pouvant conduire à des économies de carburant.

– Les agents de vulcanisation et autres adjuvants

Ce sont tous les autres éléments qui vont procurer à la gomme des propriétés essentielles. Le plus important étant le soufre, qui va faire passer le caoutchouc d'un état plastique à un état élastique au cours de la vulcanisation en formant entre les molécules de caoutchouc des ponts sulfures. D'autres produits sont également introduits pour « calibrer » la cinétique de vulcanisation avec la cinétique d'autres processus indispensables, comme l'adhésion de la gomme avec les fibres textiles et les câbles métalliques utilisés pour le renforcement (cf. 1.2.4 et Annexe B). De même, certains produits, appelés plastifiants, sont utilisés pour favoriser une bonne homogénéisation de la gomme et pour ensuite faciliter son extrusion, comme par exemple des résines ou des huiles.

A.4.2 Les matériaux de l'armature

Ils constituent les matériaux de renforcement d'un pneumatique et sont utilisés dans la grande majorité des cas sous forme de câbles disposés parallèlement les uns aux autres de façon à constituer des nappes [2, 3]. Ils sont de diverses natures :

– Le coton

Bien qu'il soit pratiquement abandonné de nos jours, le coton a été jusqu'en 1938, le seul matériau utilisé pour la fabrication des carcasses des pneumatiques. À partir de cette date, le coton, fibre cellulosique naturelle, a de plus en plus été remplacé par la rayonne, fibre cellulosique artificielle. Les causes de la désaffection du coton ont notamment été sa faible résistance à la rupture et à la fatigue.

– La rayonne

Après avoir pris la place du coton dans les carcasses des pneumatiques, la rayonne a connu un grand engouement en raison de sa ténacité et de sa résistance bien supérieures à celles du coton, pour faire place aujourd'hui, dans une certaine mesure, aux textiles synthétiques. De plus, les types de rayonne actuels possèdent un module d'élasticité relativement élevé et une grande stabilité dimensionnelle, même aux températures atteintes par les pneumatiques lors de leur vulcanisation ou de leur utilisation.

– Les polyamides

Ce sont des polycondensats, souvent désignés sous le nom de Nylon, qui présentent une ténacité plus élevée que celle de la rayonne et une plus grande résistance à la fatigue. En revanche, à l'état brut, ils présentent de gros inconvénients en raison de leur module d'élasticité relativement faible et de leur tendance à se contracter à température élevée. Mais on peut pallier cet inconvénient par des traitements appropriés.

– Les polyesters

Ils présentent l'avantage de posséder une excellente ténacité, ainsi qu'une stabilité dimensionnelle et une résistance à la fatigue qui leur permettent de se classer entre les rayones et les polyamides. Leur inconvénient a longtemps résidé dans la difficulté qu'il y avait à les faire adhérer de façon convenable aux mélanges qu'ils étaient chargés de renforcer. Cet inconvénient est aujourd'hui surmonté.

– Le verre

On sait depuis longtemps le fabriquer sous forme de fibres. Il possède une haute ténacité et une parfaite stabilité dimensionnelle aux températures atteintes par les pneumatiques au cours de leur fabrication ou de leur service. Son point faible est une mauvaise résistance à la fatigue, en particulier aux efforts de compression répétés.

– L'acier

L'utilisation d'acier dans les pneumatiques présente de multiples avantages, comme sa très bonne résistance (trois fois supérieure à celle du plus résistant des matériaux cités précédemment) et son faible allongement (cinq fois plus faible que celui du matériau le moins déformable déjà cité) à la rupture, mais aussi sa résistance aux températures atteintes par les pneus.

– Le Kevlar®

C'est un polymère thermoplastique appartenant à la famille des fibres d'aramide. Ce matériau fut découvert en 1965 par des chercheurs de la société Du Pont de Nemours. Le Kevlar® est cinq fois plus résistant que l'acier et possède une bonne stabilité dimensionnelle. Cependant, son prix est si élevé que son utilisation est limitée à des pneus particuliers, comme ceux des véhicules sportifs ou militaires.

A.5 Fabrication d'un pneumatique

Le processus de fabrication d'un pneumatique est complexe, long et minutieux [3]. Il s'effectue sur un tambour, cylindre rotatif dont les extrémités peuvent être rapprochées et la partie centrale gonflée. Les différentes étapes de la fabrication sont illustrées Figure A-5 pour un pneu radial « tubeless ».

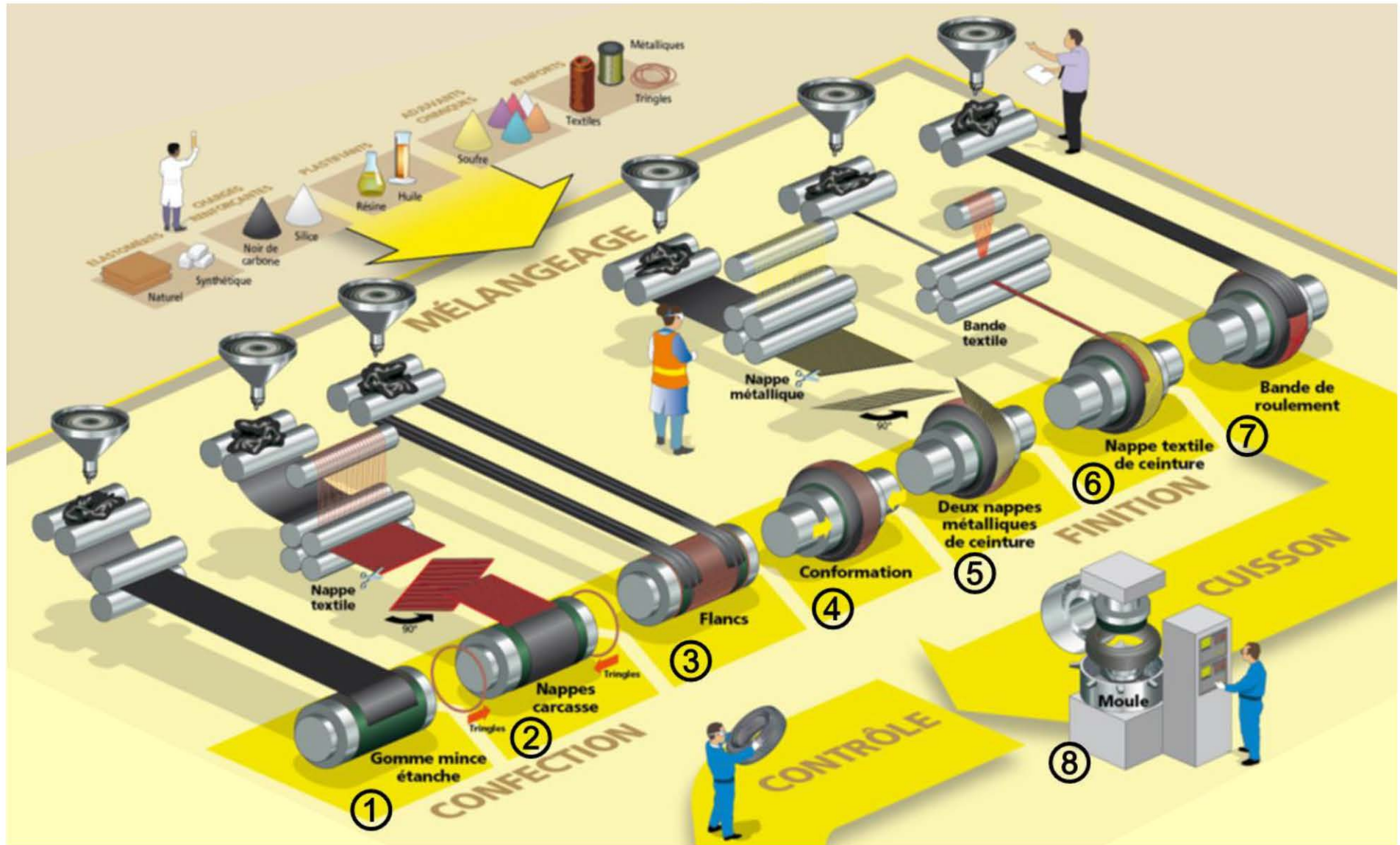


Figure A-5 : Les différentes étapes de la chaîne de fabrication d'un pneu. Figure reproduite à partir de [3].

Le premier élément mis en place est une feuille de caoutchouc synthétique étanche à l'air. C'est la couche qui fera office de chambre à air (étape ①).

Dans un deuxième temps, une nappe de câbles textiles enrobée de caoutchouc est ajoutée. Ces câbles formeront la carcasse radiale du pneu. Deux bandes de gomme profilée sont ensuite appliquées de part et d'autre. Elles permettront de positionner les tringles qui ont la forme de cerceaux métalliques inextensibles. La nappe carcasse est alors rabattue sur les tringles pour assurer son ancrage (étape ②).

Les flancs, constitués de gomme souple et résistante, sont ensuite ajoutés (étape ③). On donne alors forme au pneu en rapprochant les bords du tambour tandis que la partie centrale est gonflée (étape ④).

D'autres nappes sont appliquées au sommet du pneu. Elles sont armées de fils métalliques et textiles disposés obliquement. Ces câbles, croisés avec ceux de la nappe carcasse constituent un réseau de triangles s'opposant aux déformations du pneu (étapes ⑤ et ⑥). Enfin, un dernier profilé est mis en place ; il correspond à la partie en contact avec le sol : la bande de roulement (étape ⑦).

L'ébauche de pneu est terminée. Elle est acheminée dans le moule de cuisson (étape ⑧). Au centre du moule, une membrane remplie d'eau chaude sous pression repousse la matière encore malléable au fond des empreintes gravées dans le moule. Grâce à la chaleur de l'eau et de la vapeur qui entoure le moule, la cuisson commence. Sous l'effet de l'élévation de température, la vulcanisation s'initie : le soufre incorporé au mélange de gomme forme des liaisons entre les molécules de caoutchouc. À la sortie du moule, le pneu a acquis sa forme et ses propriétés définitives.

B Additifs impliqués dans l'adhésion caoutchouc/laiton

Cette partie sert de complément au paragraphe 1.2.4.

B.1 L'acide stéarique

L'acide stéarique est principalement utilisé pour dissoudre une grande partie de la couche superficielle de ZnO qui se forme à l'issue du tréfilage et ainsi activer la surface de laiton au début de la vulcanisation [14]. Cette attaque libère une grande quantité d'ions Zn^{2+} et assiste ainsi la conversion du ZnO en ZnS [42]. Cet acide étant particulièrement corrosif, il doit être consommé rapidement pour éviter de parasiter la formation de l'interphase. Ceci implique que l'oxyde de zinc utilisé comme additif doit également être très réactif à cet acide et que le rapport ZnO/acide stéarique doit être suffisamment grand [12].

B.2 Les accélérateurs

Les mécanismes de sulfuration du laiton font intervenir des accélérateurs de type sulfénamide. Il en existe plusieurs sortes qui diffèrent principalement par leur réactivité. Nous ne décrivons ici que le mode d'action de l'un d'entre eux, le cyclohexyle benzothiazole sulfénamide ou CBS. Ce mode d'action, décrit pour la première fois en détail par Van Ooij [14], qui s'inspire d'études antérieures sur la vulcanisation dans un caoutchouc modèle à base de squalène, requiert la prise en compte d'autres additifs, comme l'oxyde de zinc ou le cyclo-octasoufre S_8 . Ce paragraphe a pour but de montrer comment la présence de l'accélérateur CBS permet d'édifier une couche de sulfure de cuivre d'épaisseur suffisante avant que ne débute la réticulation du caoutchouc.

Dans un premier temps, l'accélérateur CBS mène à la formation de différents produits intermédiaires (Figure A-6). Tout d'abord, les liaisons S-N des molécules de CBS se polarisent en interagissant avec les doubles liaisons C=C des molécules de caoutchouc, qui contiennent une forte densité d'électrons π délocalisés. Il en résulte la fragmentation du CBS en deux sous-produits ioniques (Figure A-6 a), qui sont favorisés par rapport à leur forme radicalaire en raison de l'électronégativité du soufre et de la tendance de l'azote à former des ions positifs.

Une telle interaction est étayée par le fait que les cinétiques de réactions sont considérablement ralenties lorsque le squalène est remplacé par le squalane, son homologue saturé [14]. Les fragments anioniques se recombinent ensuite avec des atomes d'hydrogène pour former des molécules de mercaptobenzothiazole MBT (Figure A-6 b), qui catalysent la décomposition du CBS, avec la formation de mercaptobenzothiazole sulfénamide MBTS (Figure A-6 c).

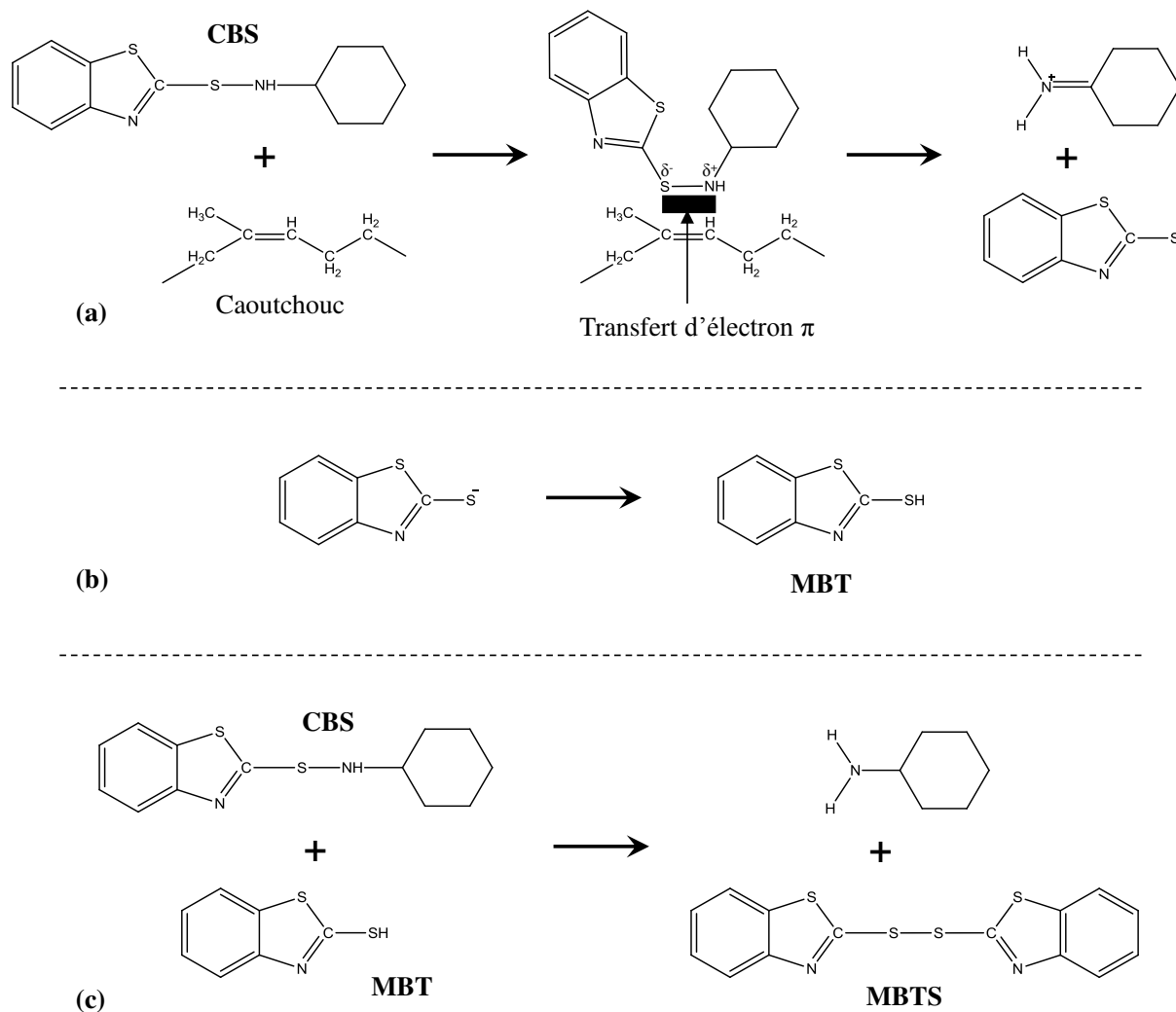


Figure A-6 : Formation des différents produits intermédiaires à partir de l'accélérateur CBS. a) interaction entre l'accélérateur et les molécules de caoutchouc ; b) formation de MBT ; c) formation de MBTS à partir de CBS et de MBT. Formules reproduites d'après [14].

Ces produits intermédiaires interviennent directement dans les mécanismes de sulfuration (Figure A-7). La sulfuration est d'abord initiée par l'adsorption de fragments de MBT et de MBTS sur la surface activée du laiton, dont la couche superficielle d'oxyde de zinc a en grande partie été dissoute par l'acide stéarique. Il a alors été postulé que le zinc présent dans la formulation du caoutchouc est capable de former un chélate avec les atomes de soufre et d'azote de la molécule de MBT [14], qui induit une rupture hétérolytique des cycles S_8 et

mène à la formation de chaînes de soufre ionisées IS_y^- . Ces chaînes viennent alors s'insérer dans les liaisons métal – soufre [43].

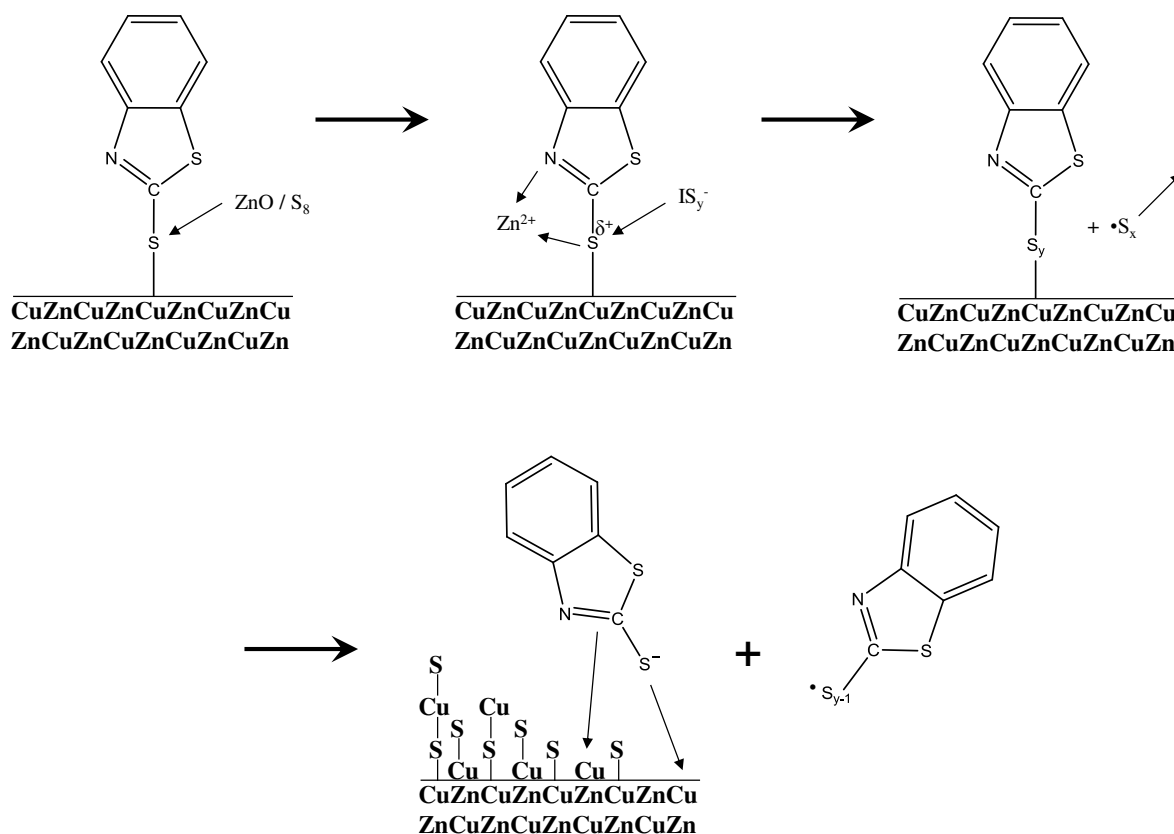


Figure A-7 : Mécanisme de sulfuration du laiton induit par l'action de l'accélérateur CBS. Formules reproduites d'après [14].

Les réactions d'adsorption et d'insertion de soufre se produisent très tôt dans le processus de vulcanisation, lorsque la température est encore relativement faible. À de plus hautes températures, les complexes adsorbés Me – S_y – X, où Me est le métal et X un fragment de l'accélérateur, se décomposent pour donner des liaisons Me – S et S_{y-1} – X, un radical actif pour la réticulation du caoutchouc. Dans l'intervalle, du cuivre diffuse vers la surface et adsorbe davantage d'accélérateur. La surface de laiton est ainsi rapidement sulfurée. Ce mécanisme, basé sur la sulfuration par le biais de l'accélérateur plutôt que du soufre élémentaire, explique pour la première fois pourquoi le laiton se sulfure plus rapidement lorsqu'il est mis en contact avec un caoutchouc à base de squalène plutôt que de squalane.

La sulfuration continue jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de MBT ou de MBTS disponible. Lorsqu'elle s'interrompt, le caoutchouc viscoélastique, piégé dans les dendrites de sulfure de cuivre, commence à se réticuler (Figure A-8). La réticulation se produit après la sulfuration, car la décomposition du complexe Me – S_y – X en S_{y-1} – X qui y participe est une réaction plus lente. Le résultat final est une forte imbrication entre le caoutchouc et les dendrites de sulfure de cuivre. Un autre aspect important de ce mécanisme est que la concentration des

espèces S_y^- et $X - S_y^-$ au voisinage immédiat de l'interface est beaucoup plus importante que dans le reste du caoutchouc. Ces espèces participant activement à la vulcanisation, la densité de réticulation est plus grande dans cette région, ce qui permet par la même occasion d'expliquer le gradient du module d'Young évoqué dans le paragraphe 1.2.2.2, qui contribue à augmenter la stabilité de l'adhésion dans le temps.

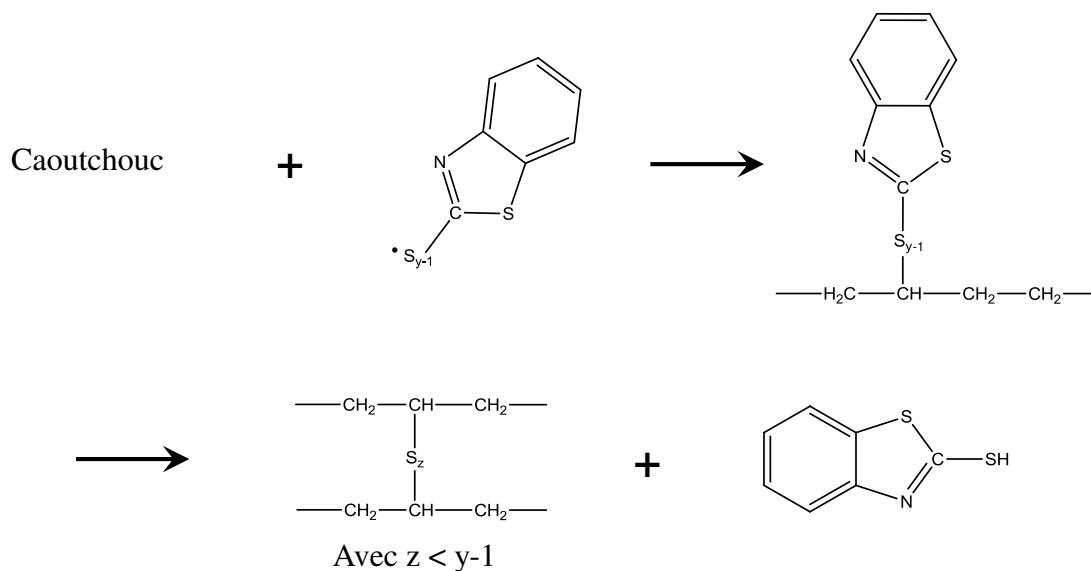


Figure A-8 : Mécanisme de réticulation du caoutchouc induit par un fragment d'accélérateur désorbé. Formule reproduite d'après [14].

Il est également intéressant de noter que ce modèle prédit qu'en théorie, tous les métaux capables d'interagir avec l'accélérateur devraient en principe se lier au caoutchouc. Ces métaux incluent tous les métaux de transition : cobalt, cuivre, fer, nickel et zinc. Cependant, seuls le cobalt et le cuivre sont particulièrement réactifs et créent une forte interface de liaison. Les autres métaux ne se lient pas en pratique soit parce que la croissance de sulfure est trop lente (fer et zinc), soit parce que le métal est passif (nickel), soit encore parce que les sulfures créés n'ont pas la forme de dendrites qu'ont ceux de cuivre et de cobalt.

B.3 Les résines

On rencontre également très souvent des résines ou mélanges de résines dans la formulation de la gomme, qui sont principalement utilisées pour retarder les dégradations de l'interphase. Elles forment généralement une combinaison synergique avec les sels de cobalt. Néanmoins, si les effets du cobalt sont plutôt bien compris, le mode d'action de ces résines demeure encore assez mystérieux. Par exemple, une résine de résorcinol-formaldéhyde (RFR) est connue pour retarder la dégradation de l'interphase en milieu humide en agissant comme une barrière,

qui retarde la migration des ions cuivre et zinc [44]. Une combinaison de RFR et d'hexaméthoxymélatamine (HMMM) en plus de sels de cobalt s'est également avérée bénéfique pour l'obtention et le maintien de bons niveaux d'adhésion. Ce système de résines serait capable de former des complexes avec le cobalt et ainsi le neutraliserait, l'empêchant de dégrader le caoutchouc au cours du vieillissement [45]. D'autres études suggèrent que l'HMMM peut piéger les fragments d'amine libérés lors de la décomposition de l'accélérateur CBS, les empêchant ainsi d'être adsorbés à la surface du laiton, ce qui aurait pour conséquence d'entraver la croissance des sulfures et d'accélérer la corrosion du métal [46].

B.4 Les esters d'acide borique

L'influence d'esters d'acide borique (BAE) en tant qu'additifs à la formulation du caoutchouc fut également étudiée [47]. Les BAE sont capables de former des complexes avec le cuivre et ainsi d'accélérer la migration de cet élément vers le caoutchouc. Ces additifs augmentent ainsi la cinétique de croissance de la couche de sulfure de cuivre dans les premiers stades de la vulcanisation. Par ailleurs, la migration accélérée de cuivre laisse des vides dans la couche de laiton au voisinage immédiat de l'interface, activant ainsi le zinc qui n'est plus lié dans cette région, qui voit ses degrés de liberté augmenter et se retrouve libre d'interagir avec les espèces présentes, comme le soufre ou l'oxygène. Les BAE étant également des inhibiteurs de corrosion, la formation de ZnS est favorisée par rapport à celle de ZnO. Il se crée donc préférentiellement une couche de sulfure de zinc qui va agir comme une barrière de diffusion et ainsi limiter la migration des espèces, réduisant la cinétique de croissance des couches de sulfure de cuivre et d'oxyde de zinc et augmentant la stabilité de l'interphase d'adhésion au cours du temps. Les esters d'acide borique jouent ainsi un rôle double, au même titre que les sels de cobalt. Dans un premier temps, ils accélèrent la croissance de la couche de sulfure de cuivre indispensable à l'obtention de bons niveaux d'adhésion, et dans un second temps, ils régulent la croissance de cette même couche de sulfure de cuivre et de celle d'oxyde de zinc, dont l'excès mène à la rupture de l'interface avec le temps.

C La physique dans une DBD

C.1 Le mécanisme de Townsend

Le mécanisme de Townsend décrit les phénomènes d'initiation d'une décharge pour les faibles valeurs du produit $p \times d$ (p = pression ; d = distance inter-électrodes). Les distances inter-électrodes en laboratoire étant généralement comprises entre quelques millimètres et quelques centimètres, le mécanisme de Townsend est souvent dépeint comme décrivant le cas des gaz à faible pression.

Considérons un gaz entre deux électrodes planes, parallèles, séparées d'une distance d et pour l'instant en l'absence de tout diélectrique. L'application d'une différence de potentiel entre les électrodes va générer un champ électrique, qui va accélérer les électrons libres présents dans le gaz. Ces électrons libres, appelés électrons germes ou électrons primaires, sont produits par des sources d'ionisation naturelles comme les rayonnements cosmiques ou la radioactivité de la Terre, jusqu'à un taux de 20 électrons par millimètre cube et par seconde. Ils vont être à l'origine d'une multiplication de charges par le biais d'avalanches électroniques (Figure A-9).

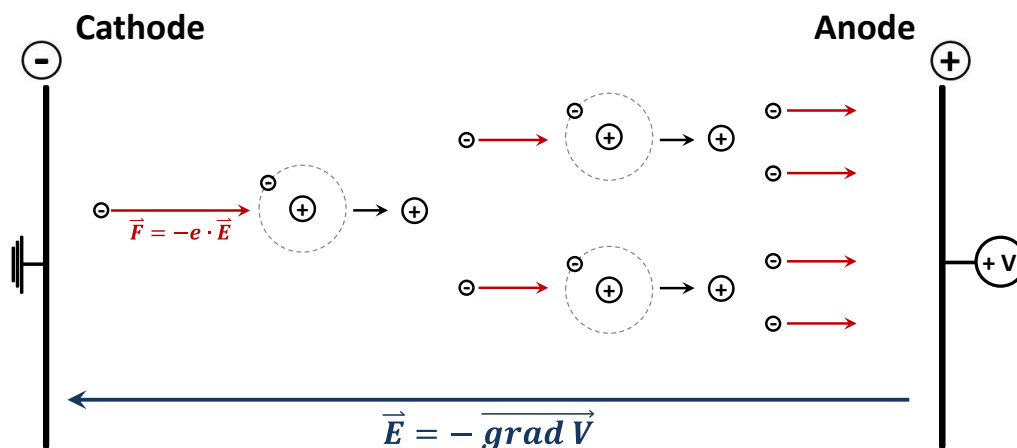


Figure A-9 : Schéma d'une avalanche électronique. Les électrons de charge $-e$ subissent la force de Lorentz \vec{F} sous l'influence du champ électrique \vec{E} généré par la différence de potentiel V entre les électrodes. Ils sont accélérés et gagnent de l'énergie cinétique, qui leur permet d'ioniser les particules neutres du gaz.

Au cours de ces avalanches, les électrons germes vont gagner de l'énergie sous l'effet du champ électrique et entrer en collision avec les particules neutres du gaz. En fonction de l'énergie gagnée, les collisions peuvent entraîner l'excitation ou l'ionisation de ces particules.

Des ions positifs et de nouveaux électrons peuvent alors être libérés et déclencher à leur tour de nouvelles ionisations. L'avalanche électronique a donc pour effet de faire croître de façon exponentielle le nombre de charges présentes dans le volume gazeux.

Les électrons produits, très mobiles, parviennent rapidement à l'anode, laissant derrière eux des ions positifs qui vont dériver lentement vers la cathode en raison de leur inertie importante, avec une vitesse de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la vitesse des électrons. Si le champ électrique appliqué est supérieur à ce qu'on appelle le champ disruptif du gaz, ces ions peuvent gagner suffisamment d'énergie pour venir libérer de nouveaux électrons en venant s'écraser sur la cathode. La tension correspondant au champ disruptif du gaz est appelée tension de claquage ou tension de rupture du gaz, et varie à la fois en fonction du gaz et du matériau de la cathode, qui détermine le rendement d'émission électronique secondaire. La décharge est qualifiée d'auto-entretenu si l'ensemble des ions créés au cours d'une avalanche primaire arrache au moins un électron secondaire en venant impacter l'électrode négative, afin que puissent se déclencher de nouvelles avalanches et que le phénomène s'initie à nouveau. La tension de claquage en fonction du produit $p \times d$ dans différents gaz est représentée Figure A-10.

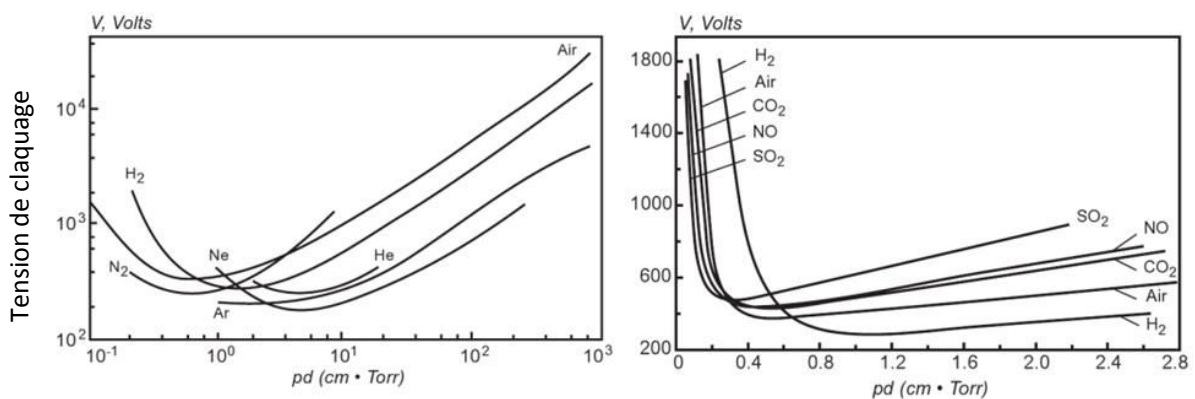


Figure A-10 : Courbes de Paschen dans différents gaz, représentant la tension de claquage en fonction du produit $p \times d$. Figure extraite de [67].

Le mécanisme de claquage de Townsend est donc un mécanisme d'amorçage d'une décharge auto-entretenu dans un gaz, contrôlé par l'émission secondaire d'électrons à la cathode. On distingue deux types de décharges de Townsend en fonction du taux d'ionisation du gaz. Si celui-ci est faible, le champ électrique reste globalement uniforme dans tout l'espace inter-électrodes. Ce régime est caractérisé par un faible courant qui ne produit que très peu d'espèces excitées, donc peu de lumière et est appelé par conséquent « décharge sombre ». En revanche, pour un taux d'ionisation plus élevé, la densité d'ions positifs peut devenir suffisante pour induire un champ de charge d'espace dans l'espace inter-électrodes, qui s'oppose au champ appliqué. Ce champ peut aller jusqu'à écranter le potentiel de l'électrode négative (phénomène de gaine de Debye), qui n'est alors plus ressenti au-delà d'une certaine distance, et mener à une distorsion du champ électrique à travers l'espace gazeux. On dit qu'il y a for-

mation d'une zone de chute cathodique. Au voisinage immédiat de la cathode, le champ de charge d'espace s'ajoute au champ extérieur et accélère les ions positifs présents dans cette zone. Ceci a pour effet d'augmenter significativement l'émission secondaire à la cathode, donc les courants impliqués et l'excitation du gaz. L'accroissement du nombre d'espèces excitées, combiné aux distorsions du champ électrique, conduit à la formation de zones successivement sombres, puis lumineuses. Ce second régime est qualifié de « décharge luminescente » [68, 71]. La grande différence avec une décharge sombre réside dans le fait que c'est le champ de charge d'espace, et non le champ appliqué, qui gouverne la dynamique des espèces chargées. Pour cette raison, une décharge luminescente peut être maintenue à des tensions beaucoup plus faibles.

C.2 Le mécanisme des streamers

Le mécanisme des streamers intervient lorsque la distance inter-électrodes devient grande devant le libre parcours moyen des électrons [69]. Il permet de rendre compte de phénomènes qui se développent à des échelles de temps de l'ordre de la nanoseconde, donc bien inférieures au temps nécessaire pour que les ions atteignent la cathode et conduisent au claquage de Townsend. La tension de claquage est donc ici totalement indépendante du matériau des électrodes [70]. Tout comme le mécanisme de Townsend, le mécanisme des streamers débute par une avalanche électronique qui multiplie le nombre de charges présentes dans l'espace inter-électrodes ([Figure A-11 a](#)).

À l'issue de cette avalanche, un nuage d'électrons rapides se dirige vers l'anode en laissant derrière lui des ions positifs moins mobiles qui dérivent lentement vers la cathode. Cette séparation de charge va induire des champs électriques (dits champs de charge d'espace ou champs ambipolaires), qui vont renforcer ou diminuer le champ appliqué ([Figure A-11 b](#)). Lorsque le nombre de paires électrons / ions positifs atteint une valeur critique d'environ 10^8 , et satisfait ainsi le critère de Raether (ou de Meek), le champ induit au cœur de la séparation de charge devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué, créant ainsi une zone où le champ électrique est quasiment nul, et où les charges positives et négatives s'accumulent en nombre égal, générant un canal de plasma électriquement neutre appelé streamer. À l'intérieur de ce canal, les charges ne gagnent que très peu d'énergie, et permettent ainsi la domination des processus d'attachement, de recombinaison et de réactions radicalaires. De part et d'autre du streamer, les champs électriques induits renforcent quant à eux le champ appliqué et stimulent l'ionisation du milieu, en accélérant les électrons libres dans ces régions, qui déclenchent de nouvelles avalanches.

On distingue deux types de streamer selon les valeurs de distance inter-électrodes et de surtension (différence entre la tension appliquée et la tension de claquage du milieu). Si la distance inter-électrodes n'est pas trop grande et que la surtension n'est pas trop élevée – autrement dit, lorsque le champ ambipolaire n'est pas suffisamment amplifié pour que le rôle du champ extérieur devienne totalement négligeable – l'avalanche électronique primaire peut

atteindre l'anode avant que ne se forme le streamer. Une fois formé, celui-ci se propage donc uniquement vers la cathode et l'on parle de « streamer positif » (Figure A-11).

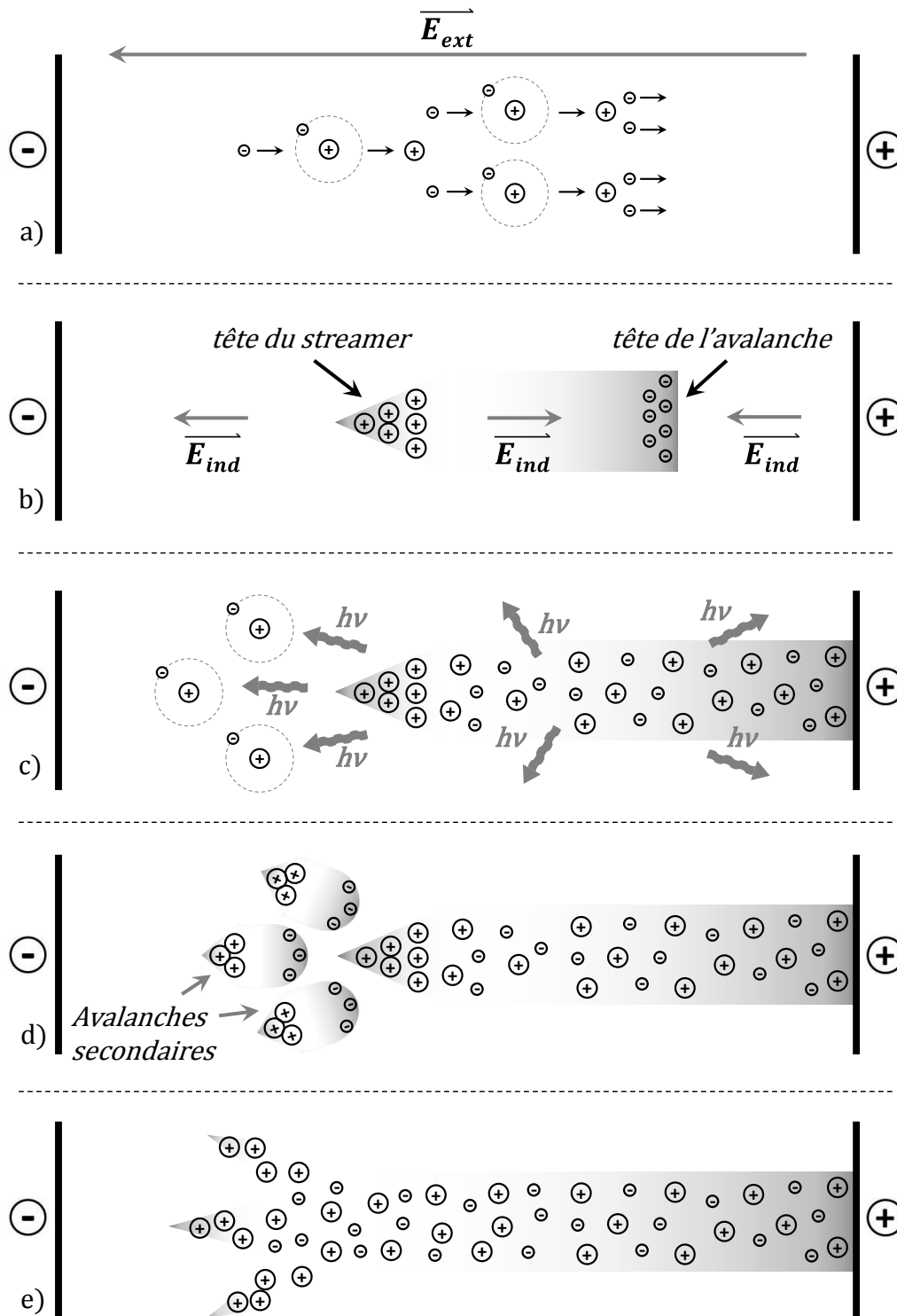


Figure A-11 : Schéma illustrant le mécanisme de génération et de propagation d'un streamer positif. a) avalanche électronique primaire ; b) génération de champs électriques induits par la séparation de charges ; c) naissance du streamer et émission de photons par les espèces excitées du canal ; d) avalanches secondaires générées par photo-ionisation dans la direction de la cathode ; e) propagation et ramification du streamer.

En revanche, pour les valeurs de distance inter-électrodes et de surtension plus élevées, le streamer peut se développer avant que l'avalanche primaire n'atteigne l'anode, lorsque celle-ci est encore à mi-distance entre les électrodes. Le streamer peut alors croître vers les deux électrodes à la fois, mais de façon plus marquée vers l'anode, comme nous allons le voir, et l'on parle ici de « streamer négatif » ([Figure A-12](#)).

Dans le cas d'un streamer positif, la majeure partie des électrons germes initialement présents a disparu entre la tête du streamer et la cathode au cours de l'avalanche primaire et il est donc nécessaire de considérer une source supplémentaire d'électrons afin de pouvoir décrire la propagation du streamer vers la cathode. La théorie faisant consensus chez les plasmiciens repose sur un apport d'électrons assuré par la photo-ionisation du gaz, induite par l'émission radiative des espèces excitées présentes dans le canal de streamer ([Figure A-11 c](#)). Pour que ce mécanisme puisse avoir lieu, il est néanmoins nécessaire que l'énergie des photons émis soit supérieure à l'énergie d'ionisation des espèces présentes. La photo-ionisation est donc impossible dans un gaz pur, l'énergie d'ionisation d'un atome ou d'une molécule étant supérieure à l'énergie de n'importe lequel de ses états excités. Une pureté absolue n'existe cependant pas en laboratoire et la présence d'impuretés peut constituer une source d'électrons si l'énergie d'ionisation de ces impuretés est relativement faible.

La photo-ionisation produit donc de nouveaux électrons entre la tête du streamer et la cathode, qui sont à leur tour accélérés par le champ électrique, amplifié dans cette région par le champ ambipolaire, et qui peuvent alors déclencher des avalanches électroniques secondaires, qui se dirigent vers la tête positive du streamer sous l'effet des interactions coulombiennes ([Figure A-11 d](#)). Les électrons de ces avalanches secondaires se mêlent aux ions positifs de la tête du streamer pour former un milieu quasi-neutre et laissent à leur tour derrière elles des charges positives qui vont constituer la nouvelle tête du canal et propager le streamer ([Figure A-11 e](#)). Le streamer se dirige ainsi de proche en proche en direction de la cathode, jusqu'à ce que le champ électrique intense qui règne en tête du streamer induise l'ionisation du milieu. La cathode est alors soumise à un puissant bombardement d'ions positifs et de photons et libère de nombreux électrons. Ces électrons sont multipliés dans la zone de fort champ et une onde d'ionisation remonte le long du canal, de la cathode vers l'anode, rééquilibrant le potentiel entre les électrodes. Ce mode de propagation par le biais d'avalanches électroniques secondaires, qui rejoignent le streamer formé à l'issue de l'avalanche primaire, explique l'origine de la filamentation du canal, c'est-à-dire de la division du canal en plusieurs filaments plus fins. On parle également de ramification.

Dans le cas d'un streamer négatif, le canal se propage vers la cathode de la même manière que le streamer positif. Le mécanisme de croissance du streamer vers l'anode est similaire, mais dans ce cas, ce sont les électrons de l'avalanche primaire qui neutralisent les ions formés au cours des avalanches secondaires générées dans la région de l'anode. Une autre différence avec le cas du streamer positif est le fait que les avalanches secondaires ne sont ici pas seulement initiées par les photons, mais également par les électrons se déplaçant en tête de l'avalanche primaire. C'est pour cette raison que le streamer négatif se propage plus rapidement vers l'anode que vers la cathode ([Figure A-12](#)).

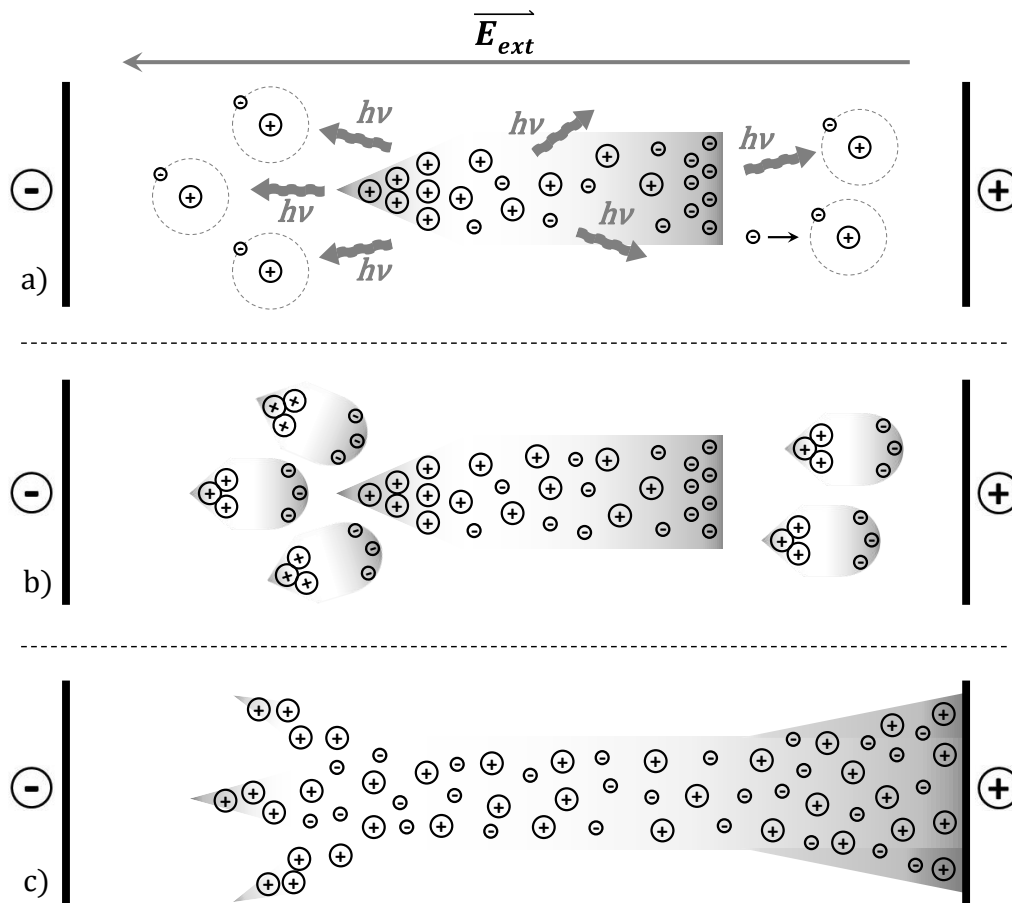


Figure A-12 : Schéma illustrant le mécanisme de propagation d'un streamer négatif. a) naissance du streamer et émission de photons par les espèces excitées du canal ; b) avalanches secondaires générées de part et d'autre du streamer ; c) propagation simultanée du streamer vers les deux électrodes, avec une vitesse plus grande dans la direction de l'anode.

Le streamer laisse ainsi derrière lui un canal conducteur formant un pont entre les électrodes. Si la tension appliquée augmente davantage, les électrons résiduels non combinés peuvent gagner de l'énergie et continuer d'ioniser les neutres dans le canal. De nouvelles phases d'ionisation massives peuvent alors se produire, augmentant drastiquement le courant de décharge jusqu'à mener à la transition vers l'arc. Le canal ionisé s'élargit alors, pour atteindre un rayon de l'ordre du centimètre et une densité de courant d'environ 10^4 A.cm^{-2} [70]. Lorsque la densité électronique dépasse 10^{17} cm^{-3} , les interactions coulombiennes se font fortement ressentir et conduisent à un échauffement du gaz jusqu'à des températures de 10^4 K . À cette température, le plasma reliant l'anode à la cathode devient thermique.

C.3 Les DBD filamenteuses

Une solution permettant de limiter le courant de décharge et d'éviter la transition vers l'arc et la thermalisation du plasma qui s'ensuit, consiste à réduire la durée de la décharge en utilisant

soit une source de tension pulsée, soit un diélectrique solide que l'on place entre les électrodes [64]. Dans le premier cas, on permet aux charges de se recombinaison pendant les temps où la tension appliquée est trop faible pour induire une multiplication de charge et on limite ainsi la densité électronique. Dans le second cas, on provoque une accumulation de charges sur la surface du diélectrique, qui agit comme la partie isolante d'un condensateur, pour diminuer la différence de potentiel apparente entre les électrodes et conduire à l'extinction de la décharge [62]. De cette manière, plus l'augmentation du courant est grande, plus le diélectrique se charge rapidement, et plus l'extinction de la décharge est rapide. Aussi travaille-t-on souvent en tension alternative pour éviter une extinction définitive de la décharge, mais il est également possible de travailler en tension continue, à condition de pulser la décharge, pour laisser les charges se relaxer, ou d'utiliser une résistance de ballast, pour limiter le courant.

Les DBD peuvent opérer pour des fréquences du signal haute tension comprises entre 1 kHz et 10 MHz et des pressions de 0,1 à 5 bars. La distance inter-électrodes est généralement comprise entre 0,1 mm et plusieurs centimètres. Initier une décharge sur de telles distances à la PA requiert l'application de tensions de quelques centaines de volts à plusieurs kilovolts. Les matériaux couramment utilisés pour le diélectrique sont le verre, le quartz, la céramique, la silice ou des couches de polymère [65]. Les DBD sont parfois appelées « décharges silencieuses » en raison de l'absence d'arcs, lesquels sont accompagnés d'échauffement local, de génération d'ondes de choc, et donc de bruit [70].

Dans la plupart des cas, les DBD ne sont pas homogènes et résultent en un grand nombre de micro-décharges aléatoirement réparties dans l'espace inter-électrodes. La physique de ces micro-décharges est étroitement liée aux mécanismes de formation et de propagation des streamers. En effet, lorsqu'une tension suffisante est appliquée entre les électrodes, un streamer se développe jusqu'à établir un pont entre les électrodes et former un canal conducteur de plasma faiblement ionisé. Si le diélectrique est placé sur l'anode, les électrons formés au cours du processus de développement du streamer s'y accumulent et évacuent l'espace inter-électrodes en approximativement 40 ns, tandis que les ions plus lourds dérivent lentement vers la cathode et restent dans le volume gazeux pendant plusieurs microsecondes [70]. Les électrons s'accumulent sur une zone bien plus vaste que le rayon du streamer en raison de la répulsion électrostatique qu'ils subissent les uns par rapport aux autres lorsqu'ils atteignent le diélectrique. La densité électronique est maximale au centre de cette zone, à l'endroit où le streamer entre en contact avec l'électrode (Figure A-13 a). L'accumulation d'électrons sur le diélectrique a pour effet d'écranter le potentiel de l'anode et mène à un effondrement du champ électrique sur toute la zone d'écranage, empêchant toute nouvelle avalanche de se développer au même endroit jusqu'à ce que la polarité ne s'inverse. Une micro-décharge s'éteint ainsi quelques nanosecondes après que le streamer a connecté les deux électrodes et cette courte durée de vie ne mène qu'à un léger échauffement du canal. En dehors de la zone d'écranage, le champ extérieur n'est pas perturbé et d'autres micro-décharges peuvent s'initier tant que la tension appliquée est suffisante. Le diélectrique permet donc de répartir les micro-décharges dans l'espace gazeux. Une augmentation de la puissance injectée dans la décharge conduit uniquement à un accroissement du nombre de micro-décharges générées, qui peuvent recouvrir l'intégralité de la surface des électrodes, et non à l'augmentation de la

densité d'énergie dans une micro-décharge singulière, qui est limitée par l'accumulation de charges sur le diélectrique et l'écrantage du champ extérieur.

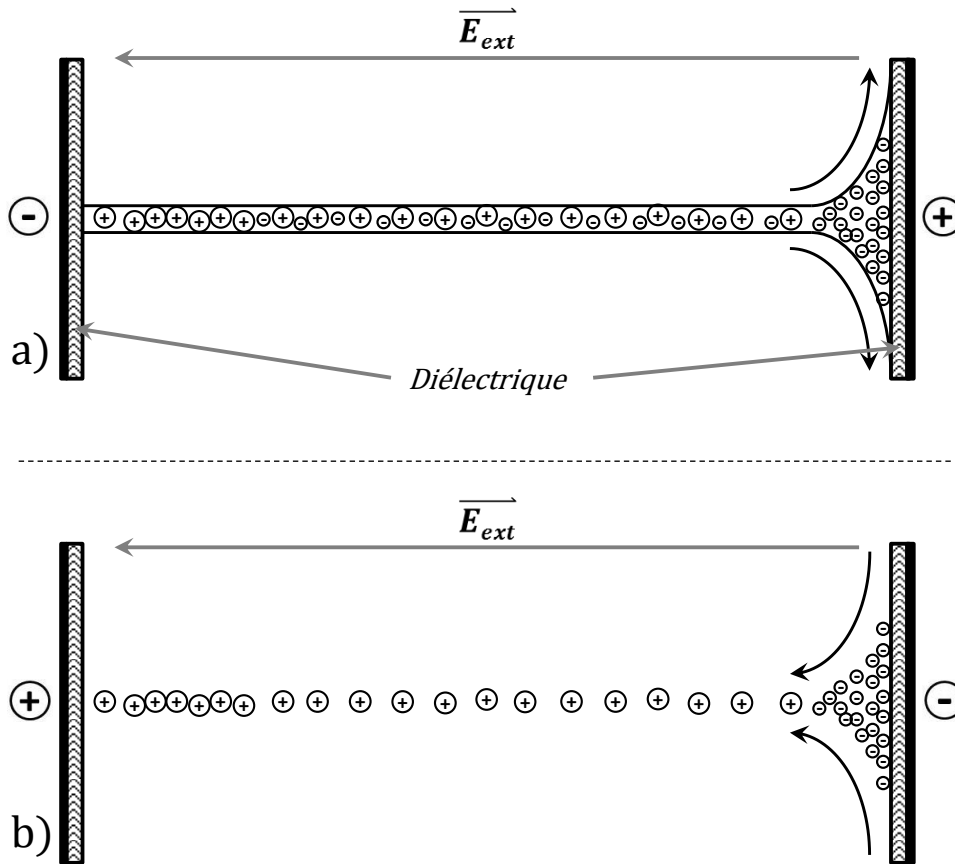


Figure A-13 : Schéma illustrant la répartition des charges dans une micro-décharge. a) juste avant l'extinction de la micro-décharge, induite par l'accumulation de charges sur le diélectrique ; b) au début d'une nouvelle alternance de la tension d'excitation, avant que les électrons ne déclenchent de nouvelles avalanches en empruntant le canal du rémanent de la micro-décharge précédente.

Il est ici important de clarifier la distinction entre les termes streamer, micro-décharge et filament [67, 70]. La micro-décharge se définit comme l'ensemble des processus initiés par l'avalanche électronique primaire jusqu'à l'extinction de la décharge induite par l'accumulation de charges sur le diélectrique. Le streamer est quant à lui le canal conducteur qui se développe lorsque la quantité d'ions positifs créés devient suffisante pour générer un champ de charge d'espace du même ordre de grandeur que le champ appliqué. La génération et la propagation du streamer ne constituent donc que des éléments de la succession d'étapes caractérisant une micro-décharge. Après l'extinction d'une micro-décharge, il n'y a plus à proprement parler de plasma reliant les électrodes, mais les charges accumulées sur le diélectrique, ainsi que les ions et espèces excitées qui subsistent dans le canal, permettent de délimiter cette région du reste du volume, qui est alors qualifiée de « rémanent de micro-décharge ». Les canaux rémanents facilitent la formation de nouvelles micro-décharges au même endroit lorsque la polarité de la tension inter-électrodes s'inverse. C'est pourquoi il est possible de

distinguer clairement des filaments de plasma en DBD. En effet, si les micro-décharges se développaient à un endroit différent chaque fois que la polarité s'inversait, la décharge s'établissant entre les électrodes apparaîtrait uniforme. Un filament est donc constitué d'une succession de micro-décharges qui s'établissent au même endroit chaque fois que la polarité s'inverse.

Le fait qu'un canal rémanent ne soit pas complètement dissipé avant le développement de la micro-décharge suivante s'appelle l'effet mémoire. Lorsque la polarité de la tension appliquée s'inverse, les électrons accumulés sur le diélectrique couvrant l'anode se retrouvent désormais sur le diélectrique couvrant la cathode ([Figure A-13 b](#)). Au lieu d'induire des champs électriques qui affaiblissent le champ extérieur, ils le renforcent, et le proche voisinage de la cathode devient une région de fort champ électrique qui bénéficie en outre de tous les électrons accumulés sur le diélectrique comme source de charges initiale. Ces électrons vont alors déclencher de nouvelles avalanches qui, attirées par les charges positives résiduelles des canaux rémanents des micro-décharges précédentes, vont emprunter préférentiellement le même chemin en sens inverse. La répétition des micro-décharges au même endroit chaque fois que la polarité s'inverse prend l'apparence de filaments lumineux localisés spatialement. Ces filaments sont visibles aussi bien lorsqu'un diélectrique est placé sur chaque électrode que lorsqu'il n'en couvre qu'une seule. Cette observation permet d'affirmer que les charges positives persistant dans l'espace gazeux sont davantage à l'origine de l'effet mémoire que les électrons accumulés sur le diélectrique [70]. En effet, lorsque l'électrode non recouverte passe d'anode à cathode, il n'y a pas d'électrons accumulés pour initier une nouvelle micro-décharge à partir du même emplacement, mais celle-ci emprunte tout de même le même chemin.

Les principales propriétés d'une micro-décharge ne dépendent pas des caractéristiques du circuit externe, mais seulement de la composition du gaz, de la pression et de la configuration des électrodes. À titre d'exemple, le rayon d'une micro-décharge dépend de la densité et des propriétés d'ionisation du gaz. Les micro-décharges les plus larges sont obtenues dans l'hélium, en raison de la petite taille de ses atomes, qui leur confère une faible section efficace de collision. Le libre parcours moyen des électrons dans l'hélium est ainsi plus important que dans la plupart des autres gaz. Pour un champ électrique donné, l'énergie des électrons sera donc plus grande, ce qui explique pourquoi l'hélium possède l'un des plus faibles champs disruptifs (4 kV.cm^{-1}) alors que ce gaz a l'énergie d'ionisation la plus élevée (25 eV) [64]. Les modèles numériques montrent cependant de façon assez surprenante que les ordres de grandeurs des principales propriétés des micro-décharges, indiqués [Tableau A-1](#), ne diffèrent que très peu quel que soit le gaz [65].

Durée de vie	1 – 20 ns
Densité électronique	$10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Charge transportée totale	0,1 – 1 nC

Energie dissipée totale	5 μJ
Echauffement	5 K
Rayon du filament	50 – 100 μm
Densité de courant	100 – 1000 A.cm⁻²
Energie des électrons	1 – 10 eV
Température du gaz	~ 300 K

Tableau A-1 : Paramètres typiques d'une micro-décharge dans un gaz. Valeurs tirées de [70].

C.4 Décharges homogènes en DBD

Dans certaines circonstances, il est également possible à la PA qu'une DBD prenne la forme d'une décharge luminescente homogène couvrant tout l'espace inter-électrodes. L'une des méthodes consiste à soumettre soudainement un gaz à un champ électrique intense, bien supérieur à son champ disruptif, afin que tout le volume gazeux tende à claquer simultanément, pour résulter en une apparente uniformité de la décharge [75]. La pré-ionisation du gaz est généralement requise pour permettre ce type de décharge, de manière à augmenter la densité d'électrons germes et le nombre d'avalanches primaires. Si ces avalanches sont suffisamment nombreuses, leur recouvrement peut alors générer une vaste zone de charge d'espace positive et homogénéiser la zone d'intensification du champ électrique au voisinage de la cathode. Ainsi, les électrons secondaires produits par photo-ionisation ou photoémission à la cathode n'ont plus tendance à converger vers un seul point, comme cela se produit dans le cas d'une unique avalanche. La pré-ionisation, associée à une forte surtension, induit donc le développement simultané de nombreux streamers qui se recouvrent et se propagent comme un simple canal de décharge couvrant une large surface. Cependant, les mécanismes responsables du développement de la décharge sont ici les mêmes que pour un streamer isolé. Ce type de décharge est donc qualifié de décharge à couplage de streamers plutôt que de décharge homogène [75]. Il est le plus souvent rencontré dans l'hélium, dont les streamers possèdent le rayon le plus élevé et se recouvrent ainsi plus facilement [65].

L'obtention de décharges homogènes à la PA, basées sur un mécanisme d'amorçage de type Townsend plutôt que streamer, est néanmoins possible en DBD et fut observé pour la première fois dans l'hélium par Kanazawa *et al.* [76] pour certaines gammes de fréquence du signal haute tension. Massines *et al.* montrèrent plus tard que la génération de telles décharges requerrait cette fois-ci que le claquage du gaz se produise sous faible champ électrique [78]. La densité d'électrons germes est dans ce cas un paramètre critique. Celle-ci doit en effet être suffisamment élevée pour mener à la formation de nombreuses petites avalanches sous

l'influence du faible champ. Dans ces conditions, la taille limitée des avalanches permet d'éviter la mise en place d'une importante charge d'espace positive et le développement d'avalanches secondaires menant à la formation d'un streamer [75]. Ainsi, les ions deviennent la principale espèce responsable de l'auto-entretien de la décharge en stimulant l'émission secondaire d'électrons à la cathode. Ce type de décharge homogène peut donc se distinguer d'une décharge à couplage de streamers par sa durée caractéristique, les mécanismes impliqués dans une décharge à couplage de streamers étant plus rapides.

Tout comme les décharges à faible pression, ce second type de décharge homogène peut encore être classé en deux sous-catégories selon le taux d'ionisation maximal atteint, les décharges à barrière diélectrique de Townsend (TDBD), et les décharges à barrière diélectrique luminescentes (GDBD) [77]. Dans le cas d'une TDBD, le taux d'ionisation est trop faible pour induire la formation d'une chute cathodique. Le champ électrique reste quasiment uniforme sur tout l'espace inter-électrodes, avec une légère variation de l'ordre de 10 % entre l'anode et la cathode [69]. La densité des électrons est maximale près de l'anode où la densité d'espèces excitées est également plus importante, mais reste toujours inférieure à la densité des ions en raison de leur différence de mobilité (Figure A-14 b). La décharge transite vers une DBD luminescente lorsque le taux d'ionisation devient suffisant pour mener à la formation d'une chute cathodique, qui va conduire, comme dans le cas des décharges à faible pression, à la mise en place de différentes zones sombres et lumineuses dans l'espace inter-électrodes. Parmi ces régions, on retrouve la colonne positive, dans laquelle le champ électrique est très faible et où les densités électroniques et ioniques sont égales (Figure A-14 a).

Le fait qu'une décharge homogène soit plutôt de type TDBD ou GDBD dépend principalement de la nature du gaz. Dans l'hélium, le taux d'ionisation est suffisant pour induire l'apparition d'une chute cathodique et d'une colonne positive où des électrons peuvent rester piégés entre deux alternances de la tension appliquée, et constituer une source d'électrons germes permettant d'obtenir à nouveau une décharge homogène lorsque la polarité s'inverse. Cependant, la plus grande partie des électrons germes dans ce gaz sont produits par les espèces métastables de l'hélium (1.4.3.2), qui sont responsables de l'ionisation de particules neutres (ionisation Penning) pendant les temps où la décharge est éteinte, et assurent la présence d'électrons germes dans l'espace gazeux pour le début de l'alternance suivante [79]. Dans l'azote, où le taux d'ionisation est beaucoup plus faible, il ne se crée aucune colonne positive capable de retenir des électrons germes d'une alternance à la suivante pour assurer l'homogénéisation de la décharge. Il fut néanmoins montré qu'une TDBD pouvait être obtenue dans ce gaz grâce aux espèces métastables de l'azote. L'ionisation Penning n'est cependant pas possible dans l'azote en raison de la faible énergie de ses espèces métastables [77], mais ces derniers peuvent tout de même diffuser vers la cathode et y déclencher l'émission secondaire d'électrons [69]. Dans l'argon, l'obtention de décharges homogènes nécessite l'introduction d'additifs comme l'ammoniac, qui puissent être ionisés par les métastables de l'argon [69, 80]. On parle alors de mélange de Penning.

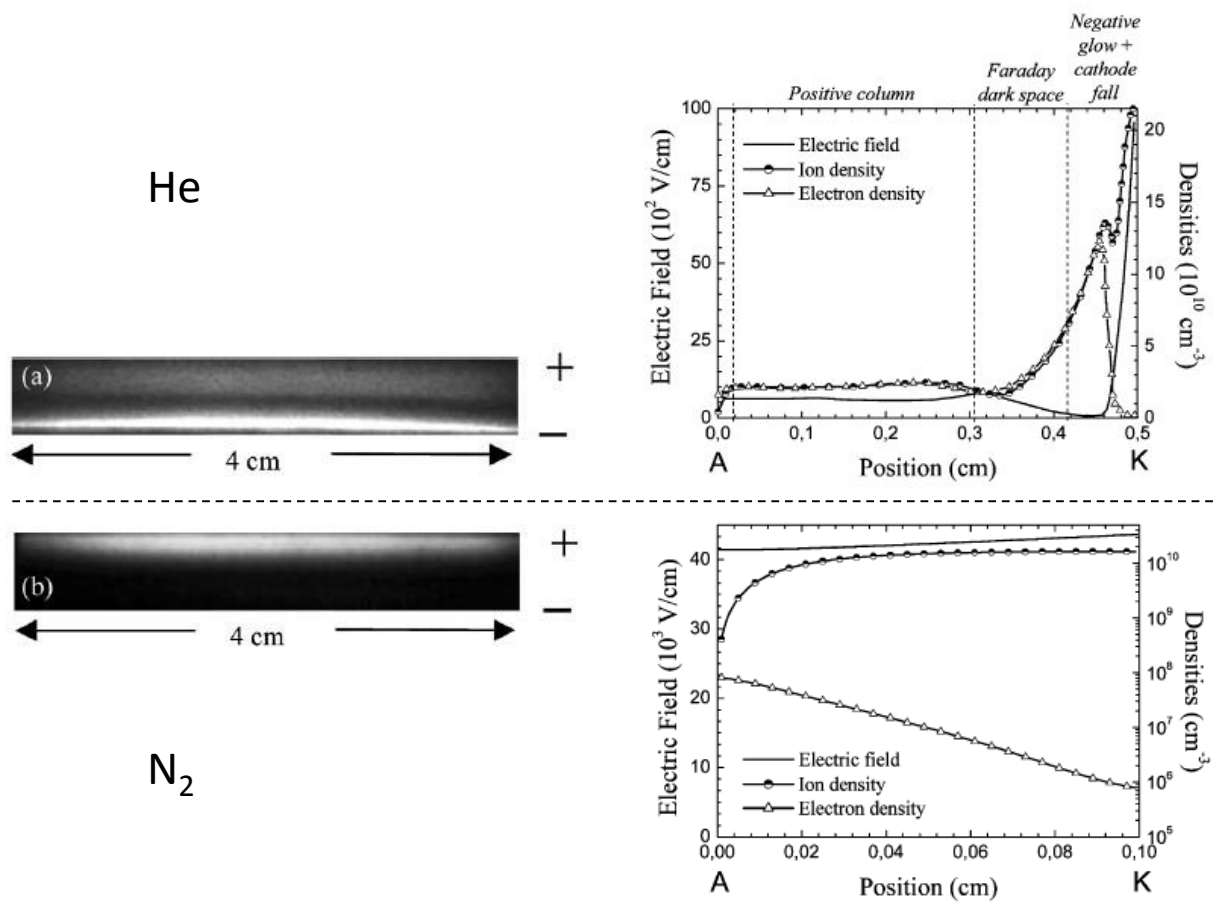


Figure A-14 : Photographies de l'espace inter-électrodes pendant une décharge homogène avec un temps d'exposition de 10 ns (à gauche), et distribution (calculée) associée du champ électrique et des densités électronique et ionique (à droite). a) GDBD dans l'hélium ; b) TDBD dans l'azote. Figure extraite de [77].

D Influence des conditions expérimentales sur une couche mince déposée par AP-DBD

La sélection et le réglage précis des conditions expérimentales sont importants dans un procédé AP-DBD, car ce sont eux qui déterminent les propriétés de la couche mince obtenue. Aussi l'étude de l'uniformité des couches permet-elle de savoir si les conditions de dépôt évoluent au cours du temps ou si les paramètres sont bien maîtrisés.

- Influence de la configuration du réacteur

La configuration du réacteur affecte directement les propriétés de la couche car elle détermine la physique de la décharge et le transport des espèces réactives vers le substrat.

- Influence du substrat

Les propriétés du substrat peuvent également affecter les propriétés du film déposé s'il est placé directement dans la décharge. En effet, la photoémission à partir du substrat joue un rôle important en FDBD dans le développement des streamers. De même, les propriétés électriques du substrat déterminent l'émission secondaire à la cathode en TDBD ou GDBD, celle-ci étant habituellement plus faible pour un substrat isolant que pour un substrat conducteur [64].

De plus, la rugosité du substrat peut perturber sérieusement la décharge. Des défauts présents sur un substrat conducteur peuvent induire localement des champs électriques intenses en raison de l'effet de pointe, et mener à la génération de décharges couronnes, localisées spatialement au voisinage de ces défauts. Les décharges couronnes sont des zones où la densité électronique est plus élevée que dans le reste du volume [70], donc où la réactivité est accrue, pouvant mener à des hétérogénéités dans la couche déposée.

La température du substrat est également importante. Un substrat chauffé élève la température du gaz dans son proche voisinage et induit un gradient de la densité du gaz [89], qui influence grandement l'énergie des électrons à travers l'espace inter-électrodes et la localisation de l'ionisation. Bien qu'elle soit souvent négligée à la PA, la température du gaz influence fortement la cinétique de dépôt. En effet, une augmentation de la température améliore la décomposition du précurseur en phase gaz, ce qui accroît les cinétiques de réaction [89].

– Influence de la puissance injectée dans la décharge

Une augmentation de la puissance injectée dans la décharge accroît la température du gaz et la quantité d'énergie transmise aux particules présentes, donc la fragmentation des précurseurs, les taux de recombinaison et le désordre de la couche obtenue. La cinétique de dépôt augmente également avec la puissance jusqu'à une certaine limite après laquelle la cinétique commence à décroître [90]. La puissance doit être minutieusement réglée dans le cas où certaines fonctionnalités chimiques du précurseur sont à conserver dans le film. De plus, une augmentation abusive de la puissance augmente le caractère filamentaire de la décharge, qui conduit à la formation de poudres pouvant venir se déposer sur le film [62].

– Influence de la composition gazeuse

La nature de la composition gazeuse est d'une importance primordiale puisque c'est elle qui détermine le régime de décharge, et qui influence donc les propriétés de la couche, comme par exemple sa rugosité [92], sa densité, sa solubilité ou son adhésion au substrat [93]. La présence d'impuretés, même en quantité infime, peut complètement déstabiliser la décharge. Des concentrations aussi faibles que 20 ppm de dioxygène peuvent entraîner un quenching important des espèces métastables du gaz de décharge, et perturber sérieusement la chimie pendant les temps off [94]. Dans un plasma à la PA, la densité des espèces énergétiques est toujours très faible comparé à la densité du gaz, y compris celles des impuretés. Une concentration de 20 ppm correspond en effet à une densité de $5.10^{14} \text{ cm}^{-3}$, soit un ordre de grandeur de plus que la densité de métastables [64]. L'addition de dioxygène peut également rendre la décharge plus filamentaire et mener à la formation de poudres [95], ou encore être responsable d'une gravure de la couche en formation et engendrer une rugosité du revêtement (Figure A-15) [91]. La concentration en précurseur est également un paramètre important, la cinétique de dépôt augmentant avec cette concentration. De plus, une trop forte concentration en précurseur peut perturber le régime de décharge et conduire à une importante formation de poudres si de nombreuses molécules sont activées simultanément [64].

– Influence des flux de gaz

Les flux de gaz assurent le transport des espèces réactives vers le substrat et déterminent donc la quantité de précurseur envoyée dans le réacteur ainsi que leur temps de résidence dans la décharge. Par ailleurs, des inhomogénéités dans les flux de gaz se reflètent directement sur la couche, notamment par des variations d'épaisseur [64].

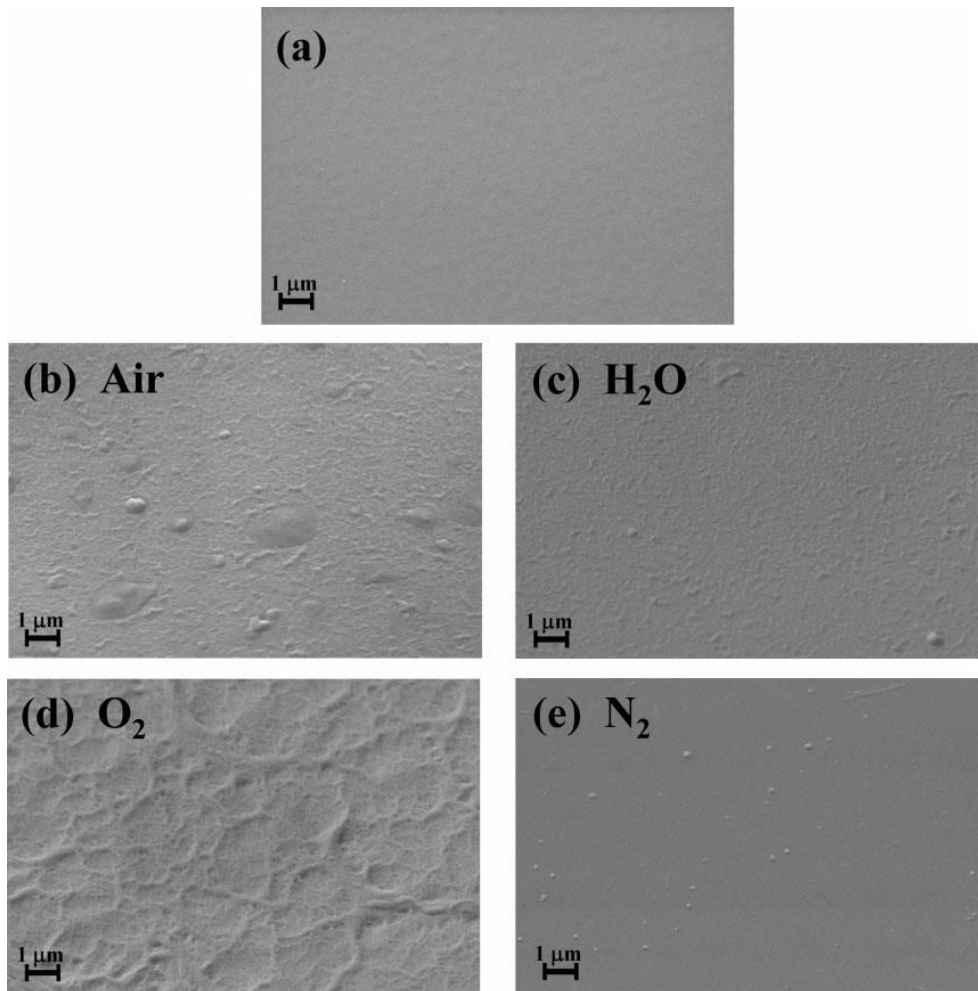


Figure A-15 : Images MEB de couches minces organo-fluorées réalisées en FDBD dans l'argon à partir de C_3F_6 , en ajoutant au mélange gazeux différentes impuretés : a) sans impuretés ; b) 0,1 % d'air ; c) 0,05 % d'eau ; d) 0,02 % de dioxygène ; e) 0,08 % de diazote. On peut observer une variation de la morphologie lorsqu'on introduit des impuretés dans la décharge. Figure extraite de [91].

Bibliographie

- [1] T. Gaston-Breton, «Charles Goodyear et la révolution du caoutchouc», *Les échos*, p. 11, 15 Juillet 2008.
- [2] Larousse, La Grande Encyclopédie, Edition 1971-1976, Paris: Larousse, pp. 10805-10808.
- [3] Michelin, «Tout sur le pneu», Groupe Michelin, 2012. [En ligne]. Disponible à l'adresse: <http://toutsurlepneu.michelin.com/>. [Accès le 06 Janvier 2013].
- [4] P. Boursin, «Les pneumatiques - Historique», [En ligne]. Disponible à l'adresse: <http://philippe.boursin.perso.sfr.fr/pdgpneu3.htm>. [Accès le 29 Décembre 2012].
- [5] R. B. Seymour, *Polymeric Composites*, Utrecht: VSP, 1990.
- [6] W. S. Fulton, «Steel tire cord-rubber adhesion, including the contribution of cobalt», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 78, n° 3, pp. 426-457, 2005.
- [7] W. J. Van Ooij, P. B. Harakuni et G. Buytaert, «Adhesion of steel tire cord to rubber», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 82, n° 3, pp. 315-339, 2009.
- [8] W. J. Van Ooij, «The role of XPS in the study and understanding of rubber-to-metal bonding», *Surface Science*, vol. 68 C, n° 1, pp. 1-9, 1977.
- [9] W. J. Van Ooij, «Adhesion of brass-plated tire cord to rubber», *Wire Journal*, vol. 11, n° 8, pp. 40-46, 1978.
- [10] W. J. Van Ooij, «Mechanism of rubber-to-brass adhesion: Effect of rubber composition on the adhesion», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 51, n° 1, pp. 52-71, 1978.
- [11] W. J. Van Ooij, «Fundamental aspects of rubber adhesion to brass-plated steel cords», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 52, n° 3, pp. 605-675, 1979.
- [12] W. J. Van Ooij, «Mechanism and theories of rubber adhesion to steel tire cords – An overview», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 57, n° 3, pp. 421-456, 1984.
- [13] W. J. Van Ooij et M. E. Biemond, «Novel class of rubber to steel tire cord adhesion

- promoters», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 57, n° 4, pp. 686-702, 1984.
- [14] W. J. Van Ooij, «Rubber - Brass Bonding», chez *Handbook of Rubber Bonding*, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited, 2001, pp. 163-195.
- [15] H. Yan, J. Downes, P. J. Boden et S. J. Harris, «Use of Zinc Alloy Coatings on Steel Cord Reinforcement in Vehicle Tyres», *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, vol. 77, n° 2, pp. 71-74, 1999.
- [16] R. P. Champion et P. J. Corish, «Rubber / Wire – Cord adhesion tests – 2. Dynamic: The Dunlop multicord test», *Plastics and Rubber: Materials and Applications*, vol. 2, n° 2, pp. 65-70, 1977.
- [17] R. S. Lehrle et K. J. Niderost, «Steel tyre surface analysis in the study of brass-rubber adhesion», *Progress in Rubber and Plastics Technology*, vol. 8, n° 3, pp. 221-239, 1992.
- [18] A. Maesele et E. Debruyne, «Problems concerning adhesion of steel wire and steel cord in rubber», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 42, n° 2, pp. 613-624, 1969.
- [19] G. Haemers, «Steel cord – rubber adhesion: state of the art», *Rubber World*, vol. 182, n° 6, pp. 26-30, 1980.
- [20] W. S. Fulton et J. C. Wilson, «Review of Tyre Cord Adhesion», chez *Handbook of Rubber Bonding*, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited, 2001, pp. 197-212.
- [21] T. L. Barr, «ESCA studies of metals and alloys: Oxidation, migration and dealloying of Cu-based systems», *Surface and Interface Analysis*, vol. 4, n° 5, pp. 185-193, 1982.
- [22] D. Landolt, *Traité des matériaux. Tome 12 : Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.
- [23] J. M. Kim, «An investigation of the adhesion interface formed in squalene model systems on brass», Cincinnati, 2002.
- [24] P. Y. Patil, «Mechanistic investigation of rubber - brass adhesion: Effect of formulation ingredients», Cincinnati, 2005.
- [25] A. A. Ashirgade, «Mechanistic study of the rubber - brass adhesion interphase», Cincinnati, 2010.
- [26] G. C. Kurbatov, V. G. Beschenkov et V. I. Zaporozhenko, «AES and Factor Analysis Study of Cord-oxidized Brass Layers and Rubber-to-Brass Interface Chemical Composition», *Surface and Interface Analysis*, vol. 17, n° 11, pp. 779-785, 1991.

- [27] «Classification périodique», Lenntech, 2012. [En ligne]. Disponible à l'adresse: <http://www.lenntech.fr/>. [Accès le 10 Janvier 2013].
- [28] J. M. Kim et W. J. Van Ooij, «Study of rubber-brass adhesion mechanism by secondary ion mass spectrometry», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 75, n° 2, pp. 199-214, 2002.
- [29] G. R. Hamed et R. Paul, «Effect of various bonding agents on the sulfidation of brass-plated steel cords immersed in squalene mixtures», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 70, n° 4, pp. 541-548, 1997.
- [30] J. F. Beecher, «X-ray photoelectron spectroscopic studies of the bonding of phenyl sulfides to copper», *Surface and Interface Analysis*, vol. 17, n° 5, pp. 245-250, 1991.
- [31] P. Persoone, R. De Gryse et P. De Volder, «A new powerful transformation for maximum likelihood common factor analysis», *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, vol. 71, n° 3, pp. 225-232, 1995.
- [32] R. P. Champion, «Elastomer composites for engineering applications – spontaneous and other forms of bonding between components», *Materials Science and Technology*, vol. 5, n° 3, pp. 209-221, 1989.
- [33] T. Hotaka, Y. Ishikawa et K. Mori, «Characterization of adhesion interlayer between rubber and brass by a novel method of sample preparation», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 80, n° 1, pp. 61-82, 2007.
- [34] T. Kretzschmar, K. Hummel et F. Hofer, «The influence of different brass pretreatments on rubber-metal bonding: investigated by analytical electron microscopy», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 66, n° 5, pp. 837-848, 1993.
- [35] G. S. Jeon, «Adhesion between rubber compounds and ternary-alloy-coated steel cords, Part I: effect of cobalt plating amount in ternary-alloy-coated steel cords», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 19, n° 6, pp. 445-465, 2005.
- [36] F. Dabosi, G. Béranger et B. Baroux, *Corrosion localisée*, Les Ulis: Editions de physique, 1994.
- [37] A. Zaki, *Principles of corrosion engineering and corrosion control*, Amsterdam: Elsevier, 2006.
- [38] G. E. Hammer, «A new look at the steel cord-rubber adhesive interphase by chemical depth profiling», *Journal of vacuum science and technology, Part A: Vacuum, Surfaces and Films*, vol. 19, n° 6, pp. 2846-2850, 2001.
- [39] C. Nah, B. Y. Sohn et S. J. Park, «Adhesion of brass/cobalt/copper-plated steel cord to a

- typical rubber compound», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 16, n° 6, pp. 653-667, 2002.
- [40] H. Lievens, «Effects of aging on the steel cord-rubber interface», *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, vol. 39, n° 2, pp. 122-126, 1986.
- [41] P. Y. Patil et W. J. Van Ooij, «Mechanistic study of the effect of adhesion-promoter resins on the crystal structure of the copper sulfide adhesion layer at the rubber-brass interface», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 79, n° 1, pp. 82-93, 2006.
- [42] J. Giridhar et W. J. Van Ooij, «Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips. II: Corrosion, dezincification and sulfidation of the alloy coatings», *Surface and Coatings Technology*, vol. 53, n° 1, pp. 35-47, 1992.
- [43] J. P. Mercier et E. Maréchal, *Traité des matériaux. Tome 13. Chimie des polymères. Synthèses, réactions, dégradations.*, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1996.
- [44] G. Seo, «Stabilizing the adhesion interphase between rubber compounds and brass film by the addition of resorcinol formaldehyde resin to the rubber», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 11, n° 11, pp. 1433-1445, 1997.
- [45] G. R. Hamed et J. Huang, «Combining cobalt and resorcinolic bonding agents in brass rubber adhesion», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 64, n° 2, pp. 285-295, 1991.
- [46] T. Hotaka, Y. Ishikawa et K. Mori, «Effect of compound ingredients on adhesion between rubber and brass-plated steel cord», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 78, n° 2, pp. 175-187, 2005.
- [47] G. S. Jeon, «Boric acid ester as an adhesion promoter for rubber compounds to brass-plated steel cord», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 17, n° 6, pp. 797-814, 2003.
- [48] W. G. Frankenburg, E. K. Rideal et V. I. Komarewsky, *Advances in catalysis and related subjects*, vol. 7, New York: Academic Press, 1955.
- [49] W. S. Fulton, G. C. Smith et K. J. Titchener, «Interfacial microanalysis of rubber-tyre-cord adhesion and the influence of cobalt», *Applied Surface Science*, vol. 221, n° 1-4, pp. 69-86, 2004.
- [50] A. K. Chandra, A. Biswas, R. Mukhopadhyay et A. K. Bhowmick, «Effect of anion in cobalt promoters on the adhesion between steel cord and rubber compound», *Journal of Adhesion*, vol. 44, n° 3, pp. 177-196, 1994.
- [51] A. K. Chandra, A. Biswas, R. Mukhopadhyay et A. K. Bhowmick, «SEM/EDX studies of the influence of a cobalt adhesion promoter on the interface between rubber skim

- compounds and tire steel cord», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 10, n° 5, pp. 431-460, 1996.
- [52] W. S. Fulton, D. E. Sykes et G. C. Smith, «SIMS depth profiling of rubber-tyre cord bonding layers prepared using 64Zn depleted ZnO», *Applied Surface Science*, vol. 252, n° 19, pp. 7074-7077, 2006.
- [53] W. S. Fulton, «Tire-cord adhesion: how the source of zinc can influence the structure of the bonding interface», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 79, n° 5, pp. 790-805, 2006.
- [54] G. S. Jeon et G. Seo, «Promotion effect of a chlorotriazine derivative on the adhesion between rubber compounds and a brass-plated steel cord», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 15, n° 6, pp. 689-701, 2001.
- [55] G. S. Jeon, M. H. Han et G. Seo, «Effect of tetrachlorobenzoquinone on the adhesion between rubber compound and brass-plated steel cord», *Journal of Adhesion*, vol. 69, n° 1-2, pp. 39-57, 1999.
- [56] J. Giridhar et W. J. Van Ooij, «Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips. I: Alloy electrodeposition and adhesion of coatings to natural rubber compounds», *Surface and Coatings Technology*, vol. 52, n° 1, pp. 17-30, 1992.
- [57] J. Giridhar et W. J. Van Ooij, «Adhesion and corrosion properties of a new NiZn/ZnCo-coated steel tire cord», *Surface and Coatings Technology*, vol. 53, n° 3, pp. 243-255, 1992.
- [58] G. Orjela, S. J. Harris, M. Vincent et F. Tommasini, «Improved Tyre Safety and Life by a New Wire/Rubber Adhesion System», *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, vol. 50, n° 11, pp. 776-785, 1997.
- [59] M. Cipparrone, F. Pavan et G. Orjela, «Alternatives to brass for coating tire steel cord», *Wire Journal International*, vol. 31, n° 10, pp. 78-82, 1998.
- [60] G. S. Jeon, U. I. Kang, S. W. Jeong, S. J. Choi et S. H. Kim, «Adhesion between rubber compounds and ternary-alloy-coated steel cords. Part II: Effects of sulfur and cobalt salt in rubber compounds», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 19, n° 15, pp. 1325-1348, 2005.
- [61] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison et P. Leprince, «Atmospheric pressure plasmas: A review», *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 61, n° 1, pp. 2-30, 2006.
- [62] D. Merche, N. Vandencastele et F. Reniers, «Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review», *Thin Solid Film*, vol. 520, n° 13, pp. 4219-4236, 2012.

- [63] T. Belmonte, G. Henrion et T. Gries, «Nonequilibrium atmospheric plasma deposition», *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 20, n° 4, pp. 744-759, 2011.
- [64] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé et N. Gherardi, «Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: Status and challenges for thin film deposition», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 9, n° 11-12, pp. 1041-1073, 2012.
- [65] U. Kogelschatz, «Dielectric-barrier discharges: Their history, discharge physics, and industrial applications», *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, n° 1, pp. 1-46, 2003.
- [66] Y. P. Raizer, *Gas discharge physics*, Berlin: Springer, 1991.
- [67] A. Fridman, *Plasma chemistry*, New York: Cambridge University Press, 2008.
- [68] J. Meichsner, H.-E. Wagner, M. Schmidt et R. Schneider, *Nonthermal plasma chemistry and physics*, Boca Raton: CRC Press, 2012.
- [69] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé et P. Ségur, «Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere», *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 47, n° 12B, pp. B577-B588, 2005.
- [70] A. Fridman, A. Chirokov et A. Gutsol, «Non-thermal atmospheric pressure discharges», *Journal of Physics: Applied Physics*, vol. 38, n° 2, pp. R1-R24, 2005.
- [71] K. Hassouni, F. Massines et J.-M. Pouvesle, «Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques», chez *Plasmas froids. Génération, caractérisation et technologies*, Saint-Etienne, Publications de l'Université de Saint-Etienne, 2004, pp. 49-108.
- [72] L. B. Loeb, *Basic processes of gaseous electronics*, Berkeley, CA: University of California Press, 1960.
- [73] H. Raether, *Electron avalanches and breakdown in gases*, Londres: Butterworths, 1964.
- [74] J. M. Meek et J. D. Craggs, *Electrical breakdown of gases*, New York: Wiley, 1978.
- [75] N. Gherardi et F. Massines, «Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 29, n° 3, pp. 536-544, 2001.
- [76] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki et S. Okazaki, «Stable glow plasma at atmospheric pressure», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 21, n° 5, pp. 838-840, 1988.
- [77] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan et A. Ricard, «Physics and chemistry

- in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modelling», *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 8-14, 2003.
- [78] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Ben Gadri, P. Ségur et C. Mayoux, «Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier», *Journal of Applied Physics*, vol. 83, n° 6, pp. 2950-2957, 1998.
- [79] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard et F. Massines, «Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, n° 3, pp. 340-346, 2000.
- [80] N. Naudé et F. Massines, «Influence of the surface conductivity on the stability of a glow dielectric-barrier discharge», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 36, n° 4, pp. 1322-1323, 2008.
- [81] A. Sublet, «Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium», Lausanne, 2007.
- [82] R. Bartnikas, «Note on discharges in helium under a.c. conditions», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 1, n° 5, pp. 659-661, 1968.
- [83] Y. S. Akishev, A. V. Dem'yanov, V. B. Karal'nik, M. V. Pan'kin et N. I. Trushkin, «Pulsed regime of the diffusive mode of a barrier discharge in helium», *Plasma Physics Reports*, vol. 27, n° 2, pp. 164-171, 2001.
- [84] L. Mangolini, K. Orlov, U. Kortshagen, J. Heberlein et U. Kogelschatz, «Radial structure of a low-frequency atmospheric-pressure glow discharge in helium», *Applied Physics Letters*, vol. 80, n° 10, pp. 1722-1724, 2002.
- [85] I. Radu, R. Bartnikas et M. R. Wertheimer, «Frequency and voltage dependence of glow and pseudoglow discharges in helium under atmospheric pressure», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 31, n° 6, pp. 1363-1378, 2003.
- [86] J. Shin et L. L. Raja, «Dynamics of pulse phenomena in helium dielectric-barrier atmospheric-pressure glow discharges», *Journal of Applied Physics*, vol. 94, n° 12, pp. 7408-7415, 2003.
- [87] X. Yuan, J. Shin et L. L. Raja, «One-dimensional simulation of multi-pulse phenomena in dielectric-barrier atmospheric-pressure glow discharges», *Vacuum*, vol. 80, n° 11-12, pp. 1199-1205, 2006.
- [88] A. Sublet, C. Ding, J.-L. Dorier, C. Hollenstein, P. Fayet et F. Coursimault, «Atmospheric and sub-atmospheric dielectric barrier discharges in helium and

- nitrogen», vol. 15, n° 4, pp. 627-634, 2006.
- [89] Y. Sawada, S. Ogawa et M. Kogoma, «Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 28, n° 8, pp. 1661-1669, 1995.
- [90] N. De Geyter, R. Morent, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, L. Gengembre, E. Schacht et E. Payen, «Deposition of polymethyl methacrylate on polypropylene substrates using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge», *Progress in Organic Coatings*, vol. 64, n° 2-3, pp. 230-237, 2009.
- [91] F. Fanelli, R. d'Agostino et F. Fracassi, «Effect of gas impurities on the operation of dielectric barrier discharges fed with He, Ar, and Ar-C3F6», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, n° 6, pp. 557-567, 2011.
- [92] H. Hody, P. Choquet, M. Moreno-Couranjou, R. Maurau et J.-J. Pireaux, «Optimization of carboxyl surface functionalization by MA-VTMS copolymerization using atmospheric pressure plasma DBD: Influence of the carrier gas», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, n° 5, pp. 403-410, 2010.
- [93] O. Goossens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. Van de Leest et C. Leys, «Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation», *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 474-481, 2001.
- [94] R. Brandenburg, V. A. Maiorov, Y. B. Golubovskii, H.-E. Wagner, J. Behnke et J. F. Behnke, «Diffuse barrier discharges in nitrogen with small admixtures of oxygen: Discharge mechanism and transition to the filamentary regime», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 38, n° 13, pp. 2187-2197, 2005.
- [95] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli et S. Martin, «Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge», *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, n° 5-6, pp. 1855-1861, 2005.
- [96] N. Jiang, S. F. Qian, L. Wang et H. X. Zhang, «Localized material growth by a dielectric barrier discharge», *Thin Solid Films*, vol. 390, n° 1-2, pp. 119-122, 2001.
- [97] P. A. F. Herbert, L. O'Neill et J. Jaroszynska-Wolinska, «Soft plasma polymerization of gas state precursors from an atmospheric pressure corona plasma discharge», *Chemistry of Materials*, vol. 21, n° 19, pp. 4401-4407, 2009.
- [98] P. A. F. Herbert, L. O'Neill, J. Jaroszynska-Wolinska, C. P. Stallard, A. Ramamoorthy et D. P. Dowling, «A comparison between gas and atomized liquid precursor states in the deposition of functional coatings by pin corona plasma», *Plasma Processes and*

- Polymers*, vol. 8, n° 3, pp. 230-238, 2011.
- [99] L. O'Neill, P. A. F. Herbert, C. Stallard et D. P. Dowling, «Investigation of the effects of gas versus liquid deposition in an aerosol-assisted corona deposition process», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 7, n° 1, pp. 43-50, 2010.
- [100] P. A. Premkumar, S. A. Starostin, H. de Vries, R. M. J. Paffen, M. Creatore, T. J. Eijkemans, P. M. Koenraad et M. C. M. van de Sanden, «High quality SiO₂-like layers by large area atmospheric pressure plasma enhanced CVD: deposition process studies by surface analysis», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 6, n° 10, pp. 693-702, 2009.
- [101] H. Martinez, O. Flores, B. Campillo, A. Gomez, L. Salazar-Flores et J. C. Poveda, «CH₂Cl₂ thin film formation on low-pressure DC plasma discharge», *Radiation Effects & Defects in Solids*, vol. 167, n° 8, pp. 583-593, 2012.
- [102] L. Huang, K. Nakajo, S. Ozawa et H. Matsuda, «Decomposition of dichloromethane in a wire-in-tube pulsed corona reactor», *Environmental Science and Technology*, vol. 35, n° 6, pp. 1276-1281, 2001.
- [103] X. Chen, J. Rozak, J. C. Lin, S. L. Suib, Y. Hayashi et H. Matsumoto, «Oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons by glow discharge in PACT (plasma and catalyst integrated technologies) reactors», *Applied Catalysis A: General*, vol. 219, n° 1-2, pp. 25-31, 2001.
- [104] W. Lu, T. Cao, Q. Wang et Y. Cheng, «Plasma-assisted synthesis of chlorinated polyvinyl chloride (CPVC) using a gas–solid contacting process», *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, n° 2, pp. 94-99, 2011.
- [105] M. Vasquez, G. J. Cruz, M. G. Olayo, T. Timoshina, J. Morales et R. Olayo, «Chlorine dopants in plasma synthesized heteroaromatic polymers», *Polymer*, vol. 47, n° 23, pp. 7864-7870, 2006.
- [106] C. J. Jahagirdar et L. B. Tivari, «Study of plasma polymerization of dichloromethane on cotton and polyester fabrics», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 94, n° 5, pp. 2014-2021, 2004.
- [107] J. Tyczkowski, I. Krawczyk et B. Wozniak, «Modification of styrene-butadiene rubber surfaces by plasma chlorination», *Surface and Coatings Technology*, vol. 174-175, pp. 849-853, 2003.
- [108] R. Turri, C. U. Davanzo, W. Schreiner, J. D. Silva, M. Borgatto Appolinario et S. F. Durrant, «Structural and optical properties of chlorinated plasma polymers», *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 5, pp. 1442-1445, 2011.
- [109] N. V. Bhat et D. J. Upadhyay, «Adhesion enhancement and characterization of plasma

- polymerized 1,2-dichloroethane on polypropylene surface», *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 23, n° 2, pp. 389-411, 2003.
- [110] D. J. Upadhyay et N. V. Bhat, «Surface modification and characterization of dichloromethane plasma treated polypropylene film», *Plasmas and Polymers*, vol. 8, n° 4, pp. 237-257, 2003.
- [111] H. Kobayashi, M. Shen et A. T. Bell, «The role of halogens in the plasma polymerization of hydrocarbons», *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 8, n° 8, pp. 1345-1360, 1974.
- [112] J. Hubert, C. Poleunis, A. Delcorte, P. Laha, J. Bossert, S. Lambeets, A. Ozkan, P. Bertrand, H. Terryn et F. Reniers, «Plasma polymerization of C₄Cl₆ and C₂H₂Cl₄ at atmospheric pressure», *Polymer*, 2013.
- [113] D. R. Blenner et H. V. Boenig, «Method for bonding elastomers to metals». États-Unis Brevet 4 396 450, 1983.
- [114] Y. M. Tsai, F. J. Boerio, W. J. Van Ooij, D. K. Kim et T. Rau, «Surface characterization of novel plasma-polymerized primers for rubber-to-metal bonding», *Surface and Interface Analysis*, vol. 23, n° 5, pp. 261-275, 1995.
- [115] Y. M. Tsai, F. J. Boerio et D. K. Kim, «Infrared spectroscopy of interphases between model rubber compounds and plasma polymerized acetylene films», *Journal of Adhesion*, vol. 55, n° 1-2, pp. 151-163, 1995.
- [116] Y. M. Tsai, F. J. Boerio et D. K. Kim, «Adhesion of natural rubber compounds to plasma polymerized acetylene films», *Journal of Adhesion*, vol. 61, n° 1-4, pp. 247-270, 1997.
- [117] Y. M. Tsai et F. J. Boerio, «Molecular structure of interfaces between plasma-polymerized acetylene films and steel substrates», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 70, n° 7, pp. 1283-1298, 1998.
- [118] F. J. Boerio, Y. M. Tsai et D. K. Kim, «Adhesion of natural rubber to steel substrates: the use of plasma polymerized primers», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 72, n° 1, pp. 199-211, 1999.
- [119] C. M. Bertelsen, F. J. Boerio et D. K. Kim, «Plasma polymerized primers for rubber-to-steel bonding», *Wire Journal International*, vol. 35, n° 2, pp. 122-125, 2002.
- [120] H. M. Kang, K. H. Chung, S. Kaang et T. H. Yoon, «Enhanced adhesion of steel filaments to rubber via plasma etching and plasma-polymerized coatings», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 15, n° 4, pp. 467-481, 2001.
- [121] J. L. Delattre, R. d'Agostino et F. Fracassi, «Plasma-polymerized thiophene films for

- enhanced rubber-steel bonding», *Applied Surface Science*, vol. 252, n° 10, pp. 3912-3919, 2006.
- [122] J. E. Velazco, J. H. Kolts et D. W. Setser, «Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton, and xenon», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 69, n° 10, pp. 4357-4373, 1978.
- [123] R. P. Cardoso, T. Belmonte, F. Kosior, G. Henrion et E. Tixhon, «High-rate deposition by microwave RPECVD at atmospheric pressure», *Thin Solid Films*, vol. 519, n° 13, pp. 4177-4185, 2011.
- [124] G. Beamson et D. Briggs, High resolution XPS of organic polymers: The Scienta ESCA 300 database, Chichester: John Wiley & Sons, 1992.
- [125] G. Socrates, Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts, Chichester: John Wiley & Sons, LTD, 2004.
- [126] J. E. Mark, Physical properties of polymers handbook: Second edition, Cincinnati: Springer, 2007.
- [127] F. Rouquérol, G. Chambaud et R. Lissillour, Les cours de Paul Arnaud: Chimie Physique, Paris: Dunod, 2007.
- [128] S. S. Asad, C. Tendero, C. Dublanche-Tixier, P. Tristant, C. Boisse-Laporte, O. Leroy et P. Leprince, «Effect of atmospheric microwave plasma treatment on organic lubricant on a metallic surface», *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, n° 13, pp. 1790-1796, 2009.
- [129] M. Teschke, D. Korzec, E. G. Finantu-Dinu et J. Engemann, «Plasma cleaning of "endless" substrates by use of a tandem dielectric barrier discharge», *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, n° 1-4, pp. 690-694, 2005.
- [130] T. Nakamura, C. Buttapeng, S. Furuya et N. Harada, «Surface cleaning of metal wire by atmospheric pressure plasma», *Applied Surface Science*, vol. 256, n° 4, pp. 1096-1100, 2009.
- [131] I. S. Choi, S. W. Hwang et J. C. Park, «Application of medium frequency atmospheric plasma on continuous aluminum wire cleaning for magnet wire manufacturing», *Surface and Coatings Technology*, vol. 142-144, pp. 300-305, 2001.
- [132] D. Wandke, M. Schulze, S. Klingner, A. Helmke et W. Viöl, «"3-in-1" plasma wire system», *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, n° 1-4, pp. 700-703, 2005.
- [133] R. Ye, T. Kagohashi et W. Zheng, «Investigation of surface treatment of conductive wire in cylindrical atmospheric pressure plasmas», *Thin Solid Films*, vol. 518, n° 3, pp. 971-975, 2009.

- [134] G. Ballerini, K. Ogle et M. Barthés-Labrousse, «The acid-base properties of the surface of native zinc oxide layers: An XPS study of adsorption of 1,2-diaminoethane», *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 16, pp. 6860-6867, 2007.
- [135] G. Deroubaix et P. Marcus, «X-ray photoelectron spectroscopy analysis of copper and zinc oxides and sulphides», *Surface and Interface Analysis*, vol. 18, n° 1, pp. 39-46, 1992.
- [136] M. F. Guimon, G. Pfister-Guillouzo, M. Bremont, W. Brockmann, C. Quet et J. Y. Chenard, «Application of X-ray photoelectron spectroscopy to the study of degradation mechanisms of epoxy-bonded joints of zinc coated steel», *Applied Surface Science*, vol. 108, n° 1, pp. 149-157, 1997.
- [137] B. Mutel, A. Ben Taleb, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, «Characterization of mixed zinc-oxidized zinc thin films deposited by a cold remote nitrogen plasma», *Thin Solid Films*, vol. 266, n° 2, pp. 119-128, 1995.
- [138] C. Szumilo, P. Dubot, D. Verchère, H. Hocquaux, M. Rei Vilar et P. Dumas, «Vibrational spectroscopy of the gas-solid interaction between anhydride molecules and oxide-covered polycrystalline zinc substrate», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 11, n° 4, pp. 553-572, 1997.
- [139] W. J. Van Ooij, J. Giridhar et J. H. Ahn, «Review of recent advances in bonding rubber to steel tire cords», *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*, vol. 44, n° 4, pp. 348-359, 1991.
- [140] G. S. Jeon, «Adhesion between rubber compounds containing various adhesion promoters and brass-plated steel cords. Part I. Effect of sulfur loading in rubber compounds», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, n° 12, pp. 1223-1253, 2008.
- [141] G. S. Jeon, «Adhesion between rubber compounds containing various adhesion promoters and brass-plated steel cords. Part II. Effect of accelerator loading in rubber compounds», *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 22, n° 12, pp. 1255-1284, 2008.
- [142] G. Buytaert, F. Coornaert et W. Dekeyser, «Characterization of the steel tire cord - rubber interface», *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 82, n° 4, pp. 430-441, 2009.
- [143] O. K. Srivastava et E. A. Secco, «Studies on metal hydroxy compounds. I. Thermal analyses of zinc derivatives ϵ -Zn(OH)₂, Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O, ZnOHCl, and ZnOHF», *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 45, n° 6, pp. 579-583, 1967.
- [144] O. Garcia-Martinez, E. Vila, J. L. Martin de Vidales, R. M. Rojas et K. Petrov, «On the thermal decomposition of the zinc(II) hydroxide chlorides Zn₅(OH)₈Cl₂.H₂O and beta-

Zn(OH)Cl», *Journal of Materials Science*, vol. 29, n° 20, pp. 5429-5434, 1994.

[145] H. Tanaka et A. Fujioka, «Influence of thermal treatment on the structure and adsorption properties of layered zinc hydroxychloride», *Materials Research Bulletin*, vol. 45, n° 1, pp. 46-51, 2010.

[146] F. P. Baldwin, D. J. Buckley, I. Kuntz et S. B. Robison, «Preparation and properties of chlorobutyl», *Rubber and Plastics Age*, vol. 42, p. 500, 1961.

[147] K. G. Hendrikse et W. J. McGill, «Vulcanization of chlorobutyl rubber. II. A revised cationic mechanism of ZnO/ZnCl₂ initiated crosslinking», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 78, n° 13, pp. 2302-2310, 2000.

Résumé / Abstract

Étude des mécanismes d'adhésion entre une gomme caoutchouc et un fil métallique revêtu d'une couche mince déposée par plasma

L'objectif de cette thèse est de développer un procédé plasma qui puisse se substituer au procédé de dépôt électrolytique de laiton, actuellement appliqué sur les fils d'acier utilisés comme matériaux de renforcement dans un pneu, pour les faire adhérer au caoutchouc.

La stratégie employée consiste à déposer une couche mince organochlorée en continu sur un fil d'acier zingué, qui traverse une décharge à barrière diélectrique tubulaire, fonctionnant à la pression atmosphérique, dans une configuration fil-cylindre.

Dans un premier temps, les travaux se concentrent sur la caractérisation de la décharge et de la couche mince déposée à la fois en mode statique (substrat immobile dans le réacteur) et dynamique (substrat en défilement). Des relations sont établies entre les paramètres plasma (puissance dissipée dans la décharge, fréquence de la source haute tension, flux de précurseur), les propriétés de la décharge et les caractéristiques du revêtement plasma. Des études morphologique, cinétique et chimique de la couche mince sont réalisées.

Dans un second temps, la préparation de la surface du substrat et le dépôt plasma sont optimisés pour permettre d'obtenir les meilleurs niveaux d'adhésion entre l'acier zingué et le caoutchouc. À l'issue de ce travail d'optimisation, des analyses sont réalisées pour identifier la nature de la nouvelle interphase d'adhésion. Cette étude se conclut alors par une discussion sur l'origine possible des liens qui s'opèrent dans ce nouveau système.

Mots-clés : Décharge à barrière diélectrique (DBD) ; Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à la pression atmosphérique (AP-PECVD) ; Couche mince organochlorée ; Substrat cylindrique ; Dépôt en continu ; Préparation de surface ; Adhésion caoutchouc / métal ; Caractérisation de l'interface.

Study of adhesion mechanisms between rubber and zinc-plated steel wires coated with plasma polymerized organo-chlorinated thin films

The primary objective of this thesis project is to develop a plasma process able to replace the electrolytic brass plating process, which is currently performed on steel wires used as reinforcing materials in tires to make them bond with rubber.

The chosen strategy consists in depositing organo-chlorinated thin films in a continuous way on zinc-plated steel wires going across a tubular atmospheric pressure dielectric barrier discharge in a wire-cylinder configuration.

In a first time, works focus on characterization of both the discharge and the plasma layer, deposited in the static (substrate stationary in the reactor) and dynamic (moving substrate) modes. Relationships are established between the plasma parameters (power dissipated in the discharge, high voltage source frequency, precursor flow rate), the discharge properties and the thin film characteristics. Morphological, kinetic and chemical studies of the plasma layer are carried out.

In a second time, the substrate surface preparation and the coating are optimized to enhance the adhesion between zinc-plated steel wires and rubber. Analyses are performed to identify the new adhesion interface nature. At the end of this study, hypotheses concerning the adhesion origin in this system are formulated.

Keywords: Dielectric Barrier Discharge (DBD); Atmospheric pressure plasma enhanced chemical vapor deposition (AP-PECVD); Organo-chlorinated thin film; Cylindrical substrate; Continuous deposition; Surface preparation; Rubber / metal adhesion; Interface characterization.