

# Instabilité des films minces de polymère

## Relations avec la dynamique des chaînes

Pascal Damman, Séverine Coppée, Gwennaëlle Derue, Sylvain Desprez, Sylvain Gabriele, Julien Léopoldès, Séverine Slavons et Didier Villers

**Résumé** Le démoillage est le processus par lequel un fluide se retire d'un substrat sur lequel il a été préalablement déposé « contre son gré », par exemple par spin-coating. Ce sont les forces capillaires agissant à ligne triple (air-liquide-substrat) qui sont à l'origine de ce processus. Elles sont induites par un déséquilibre entre les trois tensions interfaciales aux interfaces liquide/air, liquide/substrat et substrat/air. La dynamique de démoillage est alors déterminée par les forces motrices et la dissipation des énergies capillaires. Pour un fluide polymère viscoélastique, on observe principalement deux régimes de démoillage : élastique pour les temps plus courts que le temps de reptation des chaînes polymères et visqueux pour les temps plus longs. Cet article évoque tout d'abord la stabilité des films minces déposés sur des surfaces solides. Il montre ensuite que la dynamique du processus de démoillage est principalement déterminée par les contraintes résiduelles associées au « spin-coating » (force motrice du processus), la friction non linéaire à l'interface solide/liquide (dissipation) et la rhéologie des chaînes de polymères. Finalement, il discute de l'influence du confinement des chaînes sur les propriétés dynamiques des polymères.

**Mots-clés** Films minces, instabilité, nanorhéologie, confinement, transition vitreuse, polymères.

**Abstract** **Instability in thin polymer films: relationship with chain dynamics**  
Dewetting refers to the process of fluid retraction from a substrate which was forced "against his will" to cover (*via* a spin-coating process for instance). The origin of this behavior is found in the capillary driving force acting at the three phase contact lines, resulting from an imbalance between the three interfacial tensions of the liquid-air, liquid-substrate and substrate-air interfaces. The dewetting dynamic is then determined by the driving force and the dissipation of the capillary energy. For viscoelastic polymer fluids, two main dewetting regimes can be observed: elastic/viscous for times shorter/larger than the reptation time of the chains. In this paper, we will first discuss the stability of thin films deposited on solid surfaces. Then, we will show that the dewetting dynamic is mainly determined by the residual constraints associated to the spin-coating (driving force), the nonlinear friction at the solid/liquid interface (dissipation) and the rheology of the polymer chains. Finally, the influence of chain confinement on polymer properties is also approached.

**Keywords** Thin film, instability, nano-rheology, confinement, glass transition, polymers.

Cet article traite de la stabilité des films minces de polymère déposés sur une surface solide. Nous pouvons dès lors nous poser la question : *pourquoi étudier des films minces de polymère ?*

Les films minces de fluide sont abondamment utilisés dans une large variété d'applications technologiques comme revêtements protecteurs, lubrifiants, couches adhésives, voire même comme composants actifs (des films de polymères conducteurs sont notamment utilisés dans la fabrication de diodes, transistors organiques, biosenseurs...). Pour répondre aux besoins croissants de miniaturisation et aux exigences de réduction des coûts, l'épaisseur de ces couches est continuellement réduite. Nos connaissances sur la morphologie et les propriétés physiques de macromolécules confinées dans les systèmes dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques nanomètres reste floues. Par ailleurs, les matériaux polymères, caractérisés par l'existence de liaisons faibles (contrairement aux matériaux

métalliques par exemple), sont particulièrement sensibles aux variations de température ou aux perturbations mécaniques. De ce point de vue, il est essentiel d'améliorer nos connaissances sur les films minces de polymère et de maîtriser leur stabilité en vue de développer de nouvelles applications dans le domaine actuellement très en vogue des nanotechnologies.

Dans les films minces, les instabilités sont directement liées aux énergies capillaires. Suivant les valeurs des différentes énergies de surface, certains liquides ont une tendance naturelle à s'étaler sur une surface solide *via* un processus appelé « mouillage ». D'autres, au contraire, nécessitent l'application d'une contrainte extérieure pour s'étaler ; il s'agit alors de ce que l'on appelle le mouillage forcé, par exemple de l'eau sur une surface hydrophobe. Dans ce dernier cas, il est possible d'étudier le processus inverse : le « démoillage ». Pendant ce retrait spontané, le liquide tend à minimiser sa surface de contact avec le substrat. L'étude

de ce processus permet d'obtenir de nombreuses informations sur les propriétés du fluide utilisé (propriétés rhéologiques [1], complaisance de fluage [2], mobilité des molécules polymères confinées [3]...) et de l'interface fluide/surface [4].

L'appellation générique « démouillage » regroupe en fait différents processus de déstabilisation des films minces de fluides :

- la rupture initiale du film : la création des zones sèches peut être réalisée suivant un mode de nucléation ou par démouillage spinodal (i.e. *via* une amplification des ondes capillaires) [5-6] ;
- l'ouverture des zones sèches : leur dynamique d'ouverture nous donnera accès aux propriétés du fluide et de l'interface substrat/liquide ;
- la formation d'instabilités du front de démouillage : le liquide démouillé est généralement collecté dans un bourrelet qui peut devenir instable dans certaines conditions et conduire à une structuration spatiale complexe du film. Ce dernier point ne sera pas abordé dans cet article.

L'un des aspects les plus fascinants des films ultraminces de polymère réside dans la taille des molécules. Ainsi, il est relativement aisé de préparer des films de 1 ou 2 nm d'épaisseur, très largement en dessous des dimensions des pelotes (10-100 nm, voir *encadré 2*, p. 45). Dans cette configuration, les chaînes sont alors fortement confinées. De nombreuses études sont entreprises actuellement pour comprendre l'influence de ce confinement sur différentes propriétés des polymères telles que la transition vitreuse, la dynamique des chaînes (reptation), le vieillissement...

Avant d'aborder ces questions complexes aux réponses souvent contradictoires, nous allons discuter de la stabilité de ces films ultraminces de polymère (d'épaisseur  $e < 100$  nm) et montrer la richesse des informations qu'il est possible de retirer de la dynamique de leurs instabilités.

### Thermodynamique des films minces - Mécanismes de rupture initiale

Avant de s'intéresser au cas spécifique des polymères, et surtout aux aspects dynamiques du démouillage, il est utile de comprendre les principes généraux qui gouvernent la stabilité de films, ou comment s'y appliquent les lois de la thermodynamique [4].

Lorsque l'on considère un substrat solide horizontal et un liquide, on doit tenir compte de trois types d'interface et de leur énergie de surface (*figure 1a*) : liquide-air ( $\gamma$ ), solide-air

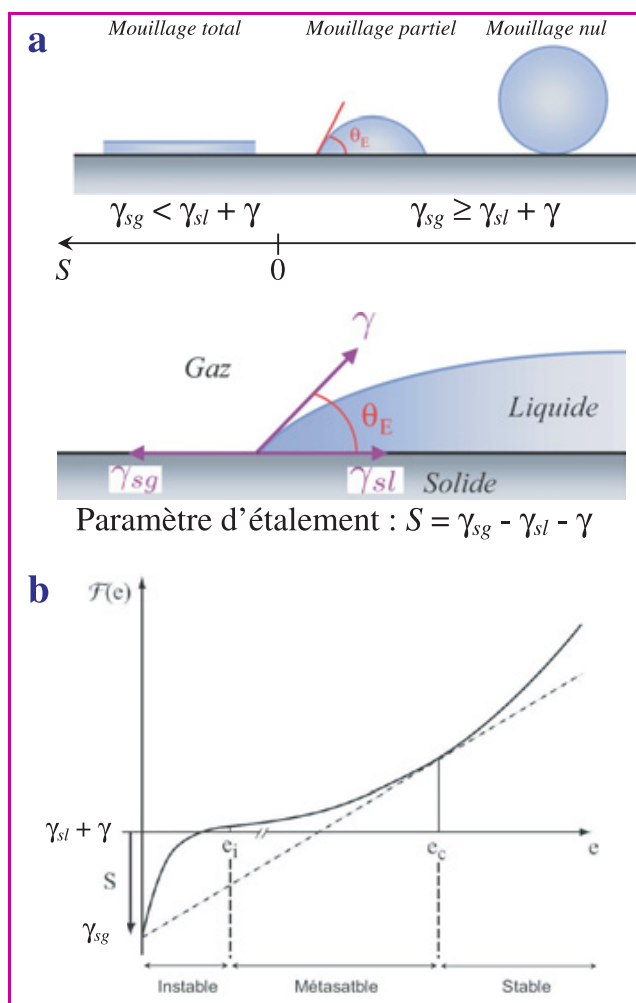


Figure 1 - (a) Les différents modes de mouillage d'un fluide sur un substrat solide, définition du paramètre d'étalement ; (b) Évolution de l'énergie libre d'un film déposé sur une surface solide en fonction de son épaisseur (construction de la double tangente).

( $\gamma_{SG}$ ) et solide-liquide ( $\gamma_{SL}$ ). A partir de ces trois valeurs, on construit le paramètre d'étalement  $S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma)$ . Lorsqu'il est positif, cela signifie que l'énergie libre du substrat recouvert de liquide est plus petite que celle de l'interface solide nu ; c'est la situation du mouillage total, le film liquide étalé sur le substrat est inconditionnellement stable. Pour espérer obtenir une surface démouillée, on s'intéresse donc à des systèmes présentant un paramètre d'étalement négatif :  $\gamma_{SG} < (\gamma_{SL} + \gamma)$ . L'application des critères de la

#### Encadré 1

#### Contraste interférentiel

L'observation de films minces au microscope optique en réflexion révèle une panoplie de couleurs, variant avec l'épaisseur du film. En fait, l'apparition de ces couleurs est directement liée à la formation d'interférences entre les faisceaux lumineux réfléchis par les deux interfaces (*figure A*). La sélection des couleurs est réalisée par l'accord de phase qui ne se produit que pour certaines longueurs d'onde.

Les variations de couleur nous renseignent sur les variations de l'épaisseur du film avec une précision d'environ 10 nm. Remarquons que les multiples couleurs observées pour les bulles de savon (*figure B*) possèdent la même origine !

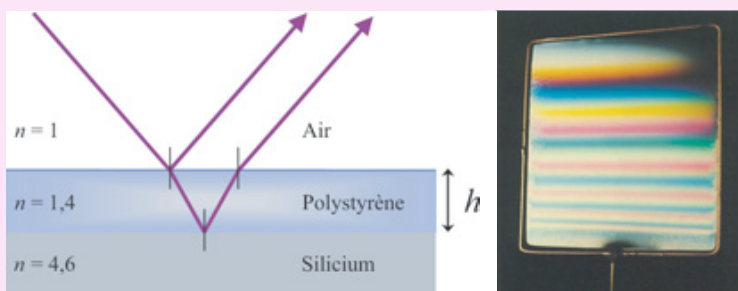


Figure A.

Figure B.

thermodynamique requiert d'examiner comment varie l'énergie libre du film,  $F$ , en fonction de son épaisseur  $e$ . Pour des films épais, il faut tenir compte de l'énergie potentielle gravitationnelle. Celle-ci augmente entre le bas, sur le substrat, et la surface du film. Par intégration sur toute l'épaisseur du film, on obtient aisément le terme d'énergie potentielle ( $1/2 \rho g e^2$ , où  $\rho$  et  $g$  représentent la masse volumique du fluide et la gravité).

Pour décrire les films très minces, submicroniques, on introduit généralement une fonction supplémentaire,  $P(e)$ , tenant compte de la contribution des forces d'interaction à longues portées (les attractions de van der Waals intégrées sur toute la surface conduisent à la relation  $P(e) = -A/e^2$ , où  $A$  est la constante de Hamaker). Cette fonction  $P(e)$  est nulle pour les grandes épaisseurs, et complète l'énergie libre du film, à condition d'éliminer sa divergence en la faisant tendre vers  $\gamma_{SG}$  pour une épaisseur tendant vers zéro :

$$F(e) = \gamma_{SL} + \gamma + P(e) + 1/2 \rho g e^2$$

L'application des critères thermodynamiques à cette courbe de  $F$  (via la construction de Maxwell, voir *figure 1b*) montre que les films uniformes dont l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur critique,  $e_c$ , possèdent une énergie libre supérieure au film fragmenté. Ils vont donc avoir une tendance naturelle à se décomposer en gouttelettes entourées de zones sèches, diminuant ainsi l'énergie libre totale du système.

Cette courbe révèle également l'existence de deux modes de formation des trous en fonction de l'épaisseur du film liquide. Des films possédant une épaisseur comprise entre  $e_i$  et  $e_c$  seront métastables, ce qui s'explique par la courbure positive de  $F(e)$ . Il existe une barrière d'énergie à franchir pour constater l'apparition de trous qui pourront alors seulement se mettre à grandir. On dit aussi que le système nécessite une étape de nucléation, suivie par la croissance des zones sèches (*figure 2a*). En absence de l'apparition ou de la création de noyaux, le film liquide persiste indéfiniment sur le substrat.

Pour les films dont l'épaisseur est inférieure à  $e_i$ , la moindre perturbation va engendrer l'apparition de trous dans le film. Cette instabilité s'explique par la courbure négative de la courbe  $F(e)$ . Des fluctuations spontanées (par exemple de densité ou d'épaisseur) se mettent à croître dès que les conditions (la température par exemple) le permettent et apparaissent simultanément en une multitude d'endroits sur le film. En particulier, les perturbations dont la périodicité spatiale correspond à la croissance la plus rapide conduisent

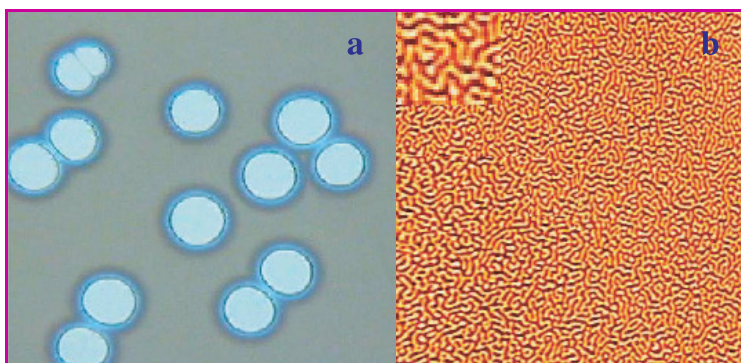


Figure 2 - (a) Micrographie optique montrant la formation de trous dans un film de polystyrène (PS) déposé sur un substrat de silicium chauffé à 120 °C ; (b) Image AFM enregistrée pendant le démouillage spinodal d'un film de PS.

à une structuration caractéristique de la surface qui porte ici le nom de démouillage spinodal [5-6] (*figure 2b*).

Pour de nombreuses applications potentielles dans le domaine des traitements de surface des matériaux, il est parfois intéressant de provoquer l'apparition d'une telle structuration spatiale. On peut ainsi soumettre des films à un champ de force extérieure (un gradient de température ou une différence de potentiel électrique) et provoquer le démouillage spinodal, alors que le film demeurerait métastable sans contrainte appliquée (*figure 3*) [7].

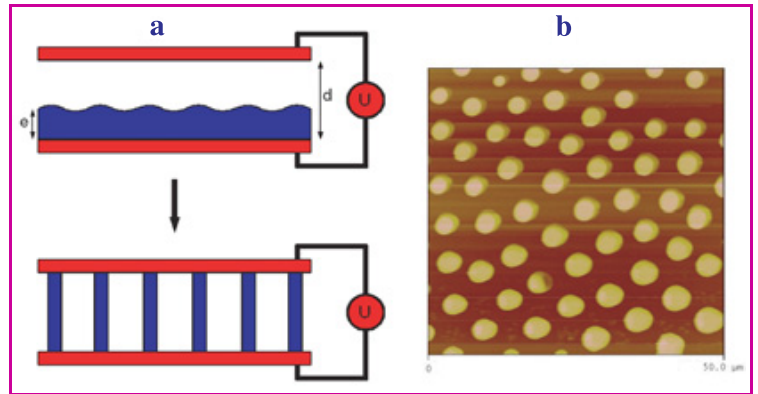


Figure 3 - (a) Mécanisme de formation des instabilités électrohydrodynamiques [7]. (b) Image AFM ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) montrant la formation de colonnes dans un film mince de PET soumis à un champ électrique.

Tout ce qui précède concerne les aspects thermodynamiques. Les aspects cinétiques doivent être également abordés pour arriver à comprendre à quelle vitesse le démouillage s'opère par exemple. Cela complexifie le problème, surtout si l'on s'intéresse aux polymères, vu leurs propriétés viscoélastiques particulières.

## Dynamique d'ouverture

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit les mécanismes de formation des zones sèches. Mais la dynamique du processus de retrait d'un film liquide peut nous donner des informations détaillées sur la nature et les propriétés du fluide, ainsi que sur l'interface fluide/substrat.

### Fluides « simples »

De manière assez étonnante, les mécanismes physiques du démouillage des fluides simples (newtoniens) ne sont connus que depuis une dizaine d'années. Ces mécanismes font intervenir une balance entre la production d'énergie capillaire liée à la tension de surface (force motrice) et les processus dissipant cette énergie. Suivant les conditions expérimentales, nous pouvons observer un démouillage inertiel ou visqueux. Le démouillage inertiel est le premier à avoir été étudié pour d'évidentes raisons pratiques puisqu'il concerne les films épais de liquides peu visqueux. Dans ce cas, l'énergie superficielle gagnée par le retrait est convertie en énergie cinétique. Quand les effets inertiels sont négligeables, la dissipation devient visqueuse (films minces de fluides possédant une viscosité élevée), l'énergie pouvant alors se dissiper soit à l'intérieur du film, soit à l'interface substrat/fluide (par la friction du liquide sur la surface) [8].

La *figure 4* montre l'évolution d'un film de polymère pendant son retrait d'un substrat « non

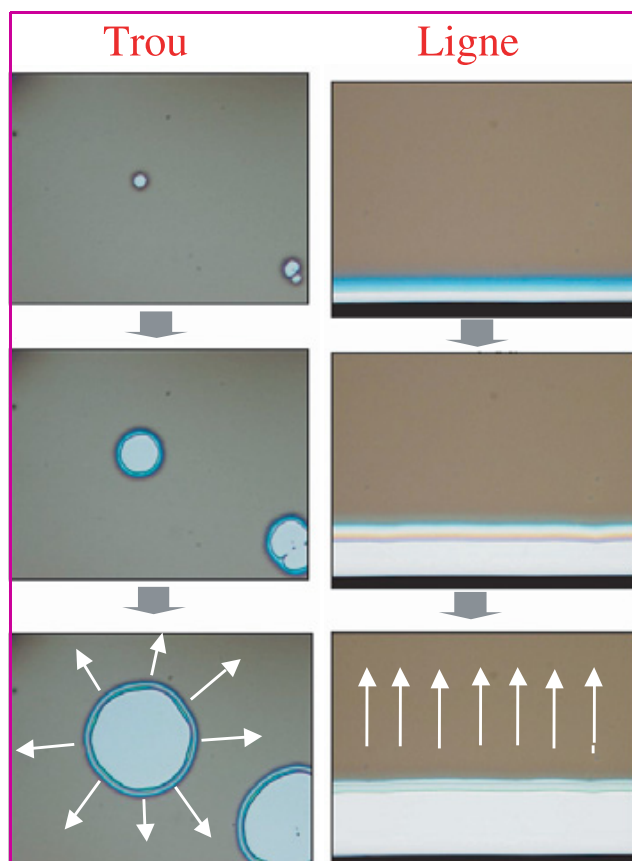


Figure 4 - Micrographies optiques enregistrées pendant le démouillage d'un film de polystyrène déposé sur un substrat de silicium recouvert de polydiméthylsiloxane (l'ouverture d'un trou et le retrait d'un bord sont indiqués).

Les couleurs sont directement liées à la formation d'interférences entre les faisceaux lumineux réfléchis par les deux interfaces (encadré 1).

« mouillant » observé à l'aide d'un microscope optique. Grâce au contraste interférentiel (encadré 1, p. 41), il est possible de suivre l'évolution de la distance démouillée au cours du temps et la formation/maturation du bourrelet collectant le fluide démouillé.

La dynamique de démouillage de fluides viscoélastiques possédant des temps de relaxation très courts (e.g. polydiméthylsiloxane) déposés sur une surface solide est schématisée figure 5a par l'évolution de la vitesse globale de retrait [8-9].

D'une manière inattendue, les expériences de démouillage montrent plusieurs régimes dynamiques, définis par des lois d'évolution différentes. Pour comprendre l'apparition de ces différents modes de démouillage, nous allons considérer la balance entre l'énergie gagnée par le retrait du fluide ( $S < 0$ ) et l'énergie dissipée par son mouvement. Le fluide étant déposé sur une surface, la dissipation peut se produire soit à l'intérieur du film en considérant le profil de l'écoulement, soit à l'interface, si le fluide glisse sur la surface solide (ce qui est très souvent le cas pour les polymères). Pour les temps très courts, la dissipation se fera essentiellement dans le film ; l'égalité des puissances produite et dissipée pendant l'ouverture d'un trou conduit à une loi exponentielle caractéristique d'un épaissement uniforme du film [10].

Pour les temps plus longs, on observe la formation d'un bourrelet collectant le fluide démouillé. A partir de ce

moment, la dissipation par glissement du fluide à l'interface devient le terme dominant. Le glissement d'un fluide est généralement décrit par la longueur de glissement,  $b$ , égale à la distance correspondant à une vitesse nulle, extrapolée à partir du profil de vitesse (voir figure 5b). Comme l'ont montré Brochard-Wyart *et coll.*, la friction interfaciale limite considérablement la propagation longitudinale d'une contrainte dans un film viscoélastique [8]. Si dans un film libre, la contrainte se propage à l'ensemble du film à la vitesse du son, dans le cas d'un film supporté, la contrainte est amortie sur une distance,  $\Delta$ , définie par la relation  $\Delta = (hb)^{1/2}$ , où  $h$  et  $b$  représentent respectivement l'épaisseur du film et la longueur de glissement (typiquement  $\Delta$  varie de 1 à 100  $\mu\text{m}$ ). Cette longueur caractéristique est directement associée à la deuxième transition observée dans la dynamique ( $\tau_1$ , voir figure 5a). Pour un fluide sur un substrat glissant, l'égalité des puissances produite et dissipée conduit à l'expression suivante de la vitesse :

$$V = |S|/(kW)$$

où  $W$  et  $k$  représentent respectivement la largeur du bourrelet collectant le liquide et le coefficient de friction ( $k = \eta / b$ ).

Cette relation indique simplement que la vitesse de démouillage,  $V$ , sera d'autant plus élevée que les forces capillaires sont importantes (le paramètre d'étalement,  $S$ , est grand en valeur absolue) et que les forces de friction sont faibles (coefficient de friction,  $k$ , petit).

Pour des temps  $t < \tau_1$ , nous observons la naissance du bourrelet. A cause de l'amortissement des ondes élastiques,

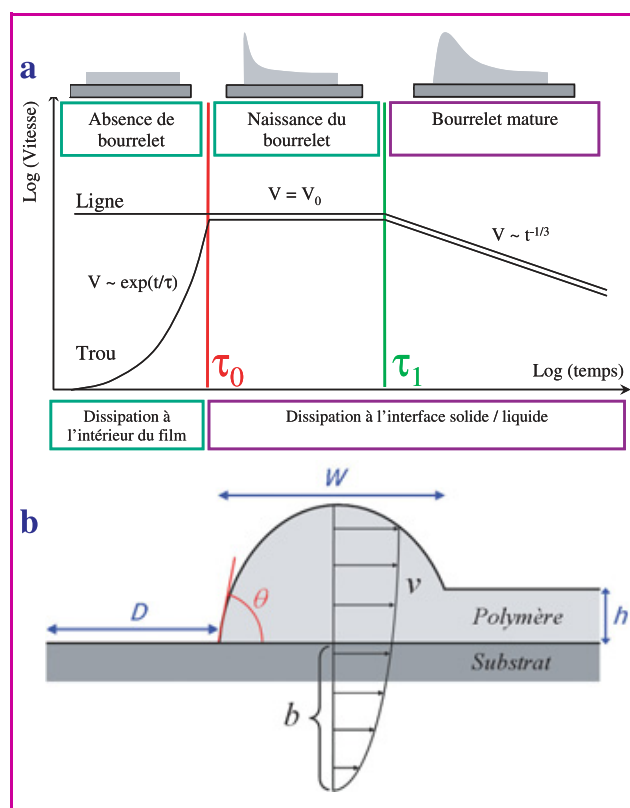


Figure 5 - (a) Évolution de la vitesse de démouillage pour un fluide « simple » (par exemple viscoélastique avec des temps de désenchevêtrement courts), définition des différents régimes de démouillage ; (b) Détermination de la longueur de glissement  $b$ .

la largeur du bourrelet est constante et égale à  $\Delta$ . La vitesse de démouillage reste donc constante et sera donnée par :

$$V = V_0 = |S|/(\eta h)\Delta$$

Cette nouvelle relation précise l'influence des différents paramètres. La vitesse de démouillage sera d'autant plus élevée que les forces capillaires sont grandes, la viscosité du fluide,  $\eta$ , est faible et la longueur de glissement,  $b$ , élevée (des valeurs de  $b$  élevées entraînent une diminution de la friction interfaciale).

Au fur et à mesure que le fluide démouillé s'accumule ( $t > \tau_1$ ), le bourrelet devient de plus en plus large et finit par dépasser la longueur caractéristique  $\Delta$ ; nous entrons dans le régime de bourrelet « mature ». La vitesse décroît alors avec le temps suivant une loi  $V \sim t^{-1/3}$  [11].

## Fluides « viscoélastiques »

Pour les films préparés avec des polymères possédant des temps de relaxation très longs (plus longs que l'expérience de démouillage elle-même !) tels que le polystyrène de haute masse molaire, la situation est plus complexe [12-13]. En collaboration avec les équipes de G. Reiter (ICSI, Mulhouse) et E. Raphaël (Collège de France), nous étudions la dynamique du retrait de ces films minces. D'une manière ori-

ginale, nous utilisons la température et la longueur des chaînes pour explorer les différents régimes de démouillage. En nous approchant ou nous éloignant de la température de transition vitreuse, nous pouvons ainsi moduler les temps de relaxation du fluide et obtenir un comportement à tendance générale soit élastique, soit visqueuse.

La figure 6a montre l'évolution de la distance démouillée, de la largeur du bourrelet et de la vitesse de retrait pendant le démouillage d'un film de polystyrène (PS) déposé sur un support de silicium recouvert d'une couche nanométrique de polydiméthylsiloxane (PDMS).

Nous voyons que la dynamique diffère considérablement de celle décrite précédemment :

- i) Les vitesses de démouillage sont plusieurs ordres de grandeur plus grandes que celles attendues d'après la théorie du démouillage sur substrats glissants.
- ii) Des lois d'évolution logarithmiques tout à fait inhabituelles sont observées.
- iii) Nous observons des bourrelets asymétriques aux temps courts, leur morphologie devenant symétrique pour les temps très longs. Cette modification de la forme du bourrelet se répercute directement dans la dynamique.
- iv) Enfin, l'un des aspects les plus intéressants du démouillage des viscoélastiques est l'influence du vieillissement du film sur sa dynamique. Comme l'indique la figure 6b, plus un film est « vieux », plus le démouillage est lent et les bourrelets petits.

Pour comprendre ces comportements inhabituels (cf. les points i à iv), nous avons été amenés à considérer des processus négligés jusqu'à présent : les temps de relaxation associés à la rhéologie du polymère (temps d'enchevêtrement,  $\tau_e$ , et de désenchevêtrement,  $\tau_d$ , voir encadré 2), la friction non linéaire du fluide sur la surface et la présence de contraintes résiduelles venant de la préparation des films ultra-minces (spin-coating).

## Rhéologie du polymère

Nous commencerons par l'influence des temps de relaxation. Pour les temps très courts ( $t < \tau_e$ ), les contraintes associées aux forces capillaires commencent à s'établir, le polymère se comporte comme un fluide très peu visqueux (viscosité  $\eta_e$ ). Une fois les contraintes établies, pour des temps intermédiaires ( $\tau_e < t < \tau_d$ ), le fluide se comporte comme un élastomère (voir encadré 2). Enfin, pour les temps longs ( $\tau_d < t$ ), le polymère s'écoule comme un liquide newtonien de très grande viscosité ( $\eta_d$ ). En considérant un modèle rhéologique simple (modèle de Maxwell), le rapport des viscosités du polymère est donné par  $\eta_d/\eta_e = \tau_d/\tau_e$ . Les vitesses élevées du début du démouillage (voir i) peuvent être directement expliquées par les faibles valeurs de  $\eta_e$ . Cette viscosité réduite va induire une dissipation très faible et donc des vitesses de démouillage élevées ( $V = |S|/(\eta h)\Delta$ ). La transition liée au passage d'une dissipation de type élastique ( $d \sim \text{Log}(t)$  ou  $d \sim t^{1/2}$ ) à une dissipation visqueuse ( $d \sim t^{2/3}$ ) (voir iii) peut être directement reliée au temps de reptation ou de désenchevêtrement, le polymère se comportant comme un fluide visqueux pour des temps  $t > \tau_d$ .

## Friction non linéaire

Pour expliquer l'existence d'une loi d'évolution logarithmique (voir ii), nous avons dû modifier notre vision du processus de friction. Nous avons déjà mentionné que,

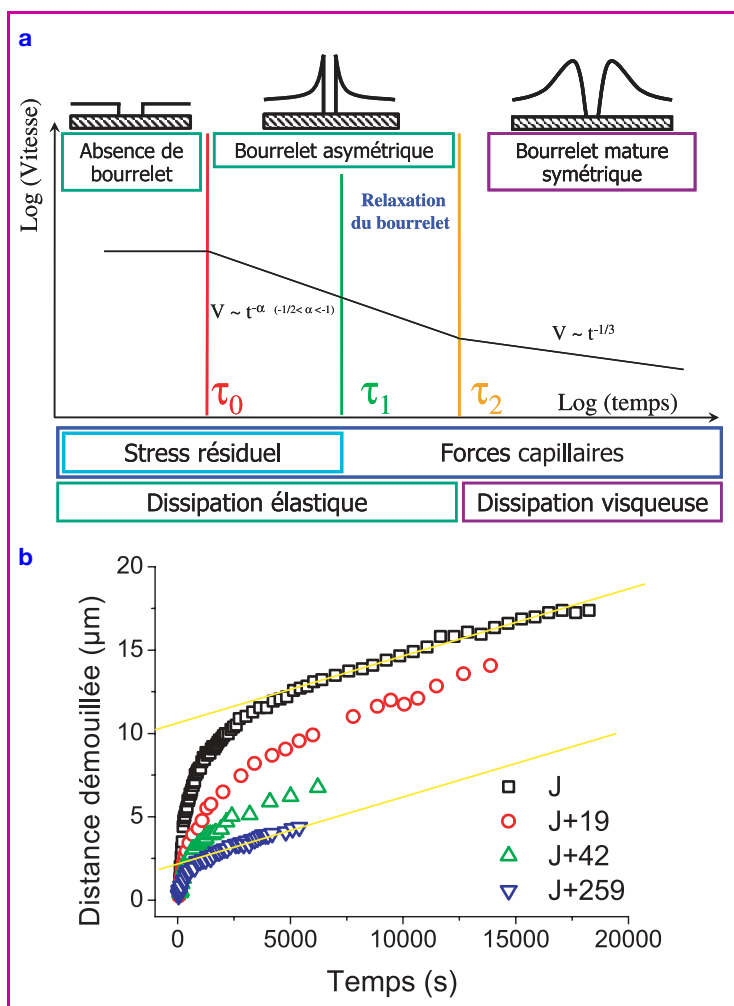


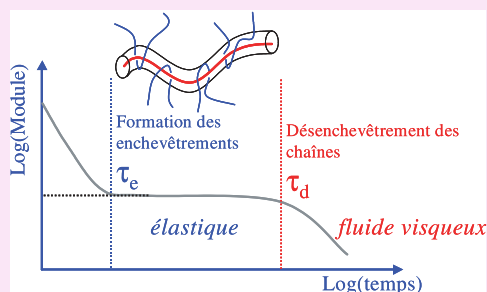
Figure 6 - (a) Évolution de la vitesse pendant le retrait d'un bord de film de PS déposé sur un support de silicium recouvert d'une couche nanométrique de PDMS et définition des régimes élastiques et visqueux ; (b) Influence du vieillissement sur la dynamique de démouillage (les temps de vieillissement à température ambiante sont indiqués).

**Encadré 2**

### Dynamique des chaînes de polymère

Les polymères sont de longues molécules formées par la répétition de segments identiques (parfois variables dans les copolymères) attachés par des liens covalents. A cause de l'élasticité associée à leur entropie configurationnelle, ces longues chaînes se replient spontanément et adoptent des conformations compactes appelées « pelotes statistiques ». Les dimensions de ces pelotes vont dépendre de leur nombre de segments *via* la relation  $R = (N)^{1/2}l$ , où  $N$  et  $l$  représentent respectivement le nombre de segments et la longueur d'un segment. Typiquement, les diamètres de ces macromolécules varient de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Par exemple, un polystyrène (PS) de masse molaire 400 000 g/mole est constitué de chaînes de 4 300 segments, le diamètre des pelotes étant d'environ 40 nm.

A l'état fondu, ces macromolécules possèdent une structure comparable à un plat de spaghetti particulièrement longs ! En absence de solvant, les longues chaînes forment en effet un réseau complexe enchevêtré dont, d'une manière étonnante, la dynamique est décrite par un comportement universel, indépendant de la nature chimique des molécules. Les différents modes de relaxation du polymère sont associés soit à la relaxation de segments courts (jusqu'à la longueur entre enchevêtrements), soit à la relaxation de l'ensemble de la chaîne par un mouvement de reptation (correspondant à une diffusion contrainte dans un réseau fixe formé par les nœuds ou enchevêtrements). Un exemple de comportement dynamique de polymère, matériaux viscoélastiques, est décrit sur la figure montrant l'évolution du module élastique au cours du temps. Les deux temps caractéristiques principaux du matériau sont les temps d'enchevêtrement,  $\tau_e$ , et de désenchevêtrement,  $\tau_d$ . Pour des temps courts, ils sont élastiques, alors qu'ils se comportent comme des liquides visqueux aux temps longs.



contrairement aux liquides simples, les fondus de polymères ont tendance à glisser sur les surfaces solides. Le glissement du fluide fait intervenir une force de friction qui évolue habituellement linéairement avec la vitesse ( $F_f = kV$ ). Nous pouvons néanmoins considérer une friction non linéaire, la force de friction devenant  $F_f = (k_0 V^{-\alpha})V$ . L'exposant de non-linéarité,  $\alpha$ , s'annule quand le coefficient de friction redevient indépendant de la vitesse. On peut aisément montrer qu'une loi logarithmique est obtenue pour l'évolution de la distance démouillée ( $d \sim \log(t)$ ,  $V \sim t^{-1}$ ) quand l'exposant  $\alpha$  est proche de l'unité [14]. Sans entrer dans les détails, nous avons obtenu expérimentalement un coefficient  $\alpha$  de 0,9, très proche de 1 (figure 7).

### Contraintes résiduelles associées au spin-coating

La dernière caractéristique étonnante du démouillage des films de polystyrène au voisinage de la transition vitreuse

est l'influence du vieillissement (voir iv). Les films ultra-minces de polymère ( $h_0 < 100$  nm) sont préparés par spin-coating de solutions diluées. Pendant l'évaporation rapide du solvant, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) augmente progressivement jusqu'à atteindre la température ambiante (pour le polystyrène, la fraction résiduelle en solvant au point de gélification est de l'ordre de 15 %). Pour cette concentration en solvant, le système se fige et l'évaporation du solvant résiduel devient beaucoup plus lente, le polymère n'ayant plus la possibilité de se relaxer. Le film est donc constitué d'un ensemble de chaînes avec une densité d'enchevêtrement plus faible qu'un fondu de polymère (à cause de la présence de solvant au point de gélification, la masse moléculaire entre enchevêtrements augmente considérablement). Le système se trouve donc dans un état sous contraintes, liées aux conformations hors équilibre adoptées par les chaînes. Ces contraintes affectent la dynamique de démouillage ; on peut en effet montrer que la vitesse de retrait du fluide est directement proportionnelle à l'intensité des contraintes résiduelles. Dans ce cas, l'influence du vieillissement sur la dynamique traduit la relaxation de ces contraintes sous- $T_g$ , un phénomène similaire au vieillissement physique des matériaux polymères.

### Influence du confinement

Pour terminer, nous allons aborder une question fascinante associée aux films minces de polymère : *quelle est l'influence du confinement sur la dynamique des chaînes ?*

Depuis les premiers travaux de Jones *et coll.* [15], de nombreuses études ont été consacrées à l'influence de l'épaisseur des films de polymère sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [16]. Pour les films minces, la  $T_g$  est généralement déterminée à partir de l'évolution du coefficient de dilatation avec la température, l'épaisseur du film étant suivie par ellipsométrie. Pour des systèmes macroscopiques, elle correspond au moment où la vitesse des réarrangements moléculaires est du même ordre de grandeur que la vitesse de refroidissement. Cette approche fut introduite par Adam et Gibbs [17] et implique que les mouvements des segments composant une chaîne macromoléculaire soient gelés sous  $T_g$ . Les seuls réarrangements structuraux possibles à l'état vitreux sont alors des mouvements collectifs, impliquant un grand nombre de segments. D'après cette théorie, l'échelle de grandeur à laquelle ce mouvement collectif peut

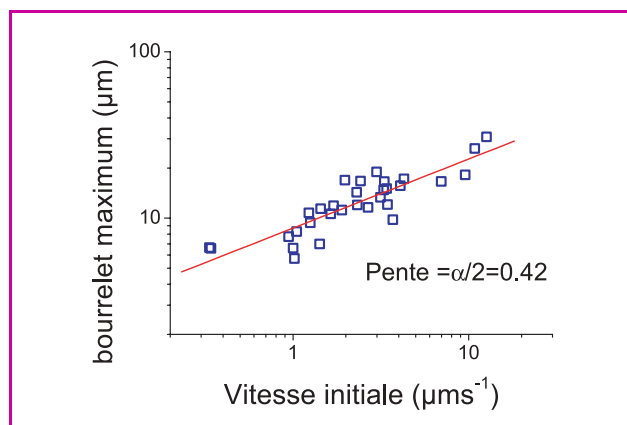


Figure 7 - Évolution de la largeur maximale du bourrelet en fonction de la vitesse initiale de démouillage pour différents films de PS. Détermination du coefficient  $\alpha$  décrivant la friction non linéaire.

se produire doit aussi varier avec la température, et augmenter lorsque la température diminue. Il est raisonnable de penser que cette échelle de grandeur est de l'ordre des dimensions moléculaires, c'est-à-dire dans le cas des matériaux macromoléculaires de 10 à 100 nm (dimension des pelotes statistiques). On comprend aisément que lorsque les dimensions du système considéré deviennent proches des dimensions moléculaires (comme dans le cas des films fins), le confinement peut modifier la dynamique des mouvements coopératifs et donc la Tg.

Pour les films minces non supportés, nous pouvons considérer que le confinement des chaînes entraîne systématiquement une diminution de Tg attribuée classiquement à une augmentation de mobilité en surface ou, plus récemment, à une diminution de la densité d'enchevêtrement. Par contre, pour les films supportés, les différents travaux publiés montrent des résultats contradictoires. La principale raison de cette incohérence apparente réside vraisemblablement dans le rôle prépondérant du substrat. Par exemple, les temps de relaxation en RMN du solide montrent que dans le cas de fortes interactions entre un solide et un polymère (van der Waals ou liaisons hydrogènes par exemple), les segments proches de la surface (jusqu'à 2-3 nm) ont un comportement quasi-vitreux, et ceci quelle que soit la température. Il y a ainsi un gradient de mobilité à partir du substrat jusqu'à la surface libre, et une mobilité segmentaire comparable à celle du polymère en masse n'apparaît que pour des distances relativement élevées. La présence d'un substrat solide brouille donc les pistes, puisqu'il peut induire une rigidité indépendante dans la couche de polymère, ce qui peut influencer la mesure globale de Tg dans certains cas.

Très récemment, de nouvelles études, plus proches d'une vraie nanorhéologie, tentent d'apporter un éclaircissement à la question du confinement [18]. Par exemple, la variation de l'élongation maximale avec l'épaisseur des films semble indiquer que la densité d'enchevêtrement diminue quand l'épaisseur des films libres (non supportés) diminue [19].

## Conclusions

Pour comprendre le démouillage viscoélastique, nous avons utilisé de nombreux processus physiques. A présent, nous pouvons « recueillir les fruits de notre travail ». Il nous suffit de renverser notre vision des choses en utilisant le démouillage comme un formidable outil d'étude de phénomènes physiques dynamiques se produisant dans les films

minces, tels que la relaxation des contraintes, la dynamique des chaînes en films minces, la friction aux interfaces... et bien d'autres encore. Enfin, dans le cadre de l'étude du confinement des films supportés, il nous semble évident que les expériences de démouillage vont apporter une contribution fondamentale dans les prochaines années. A suivre...

## Remerciements

Nous tenons à remercier tout particulièrement G. Reiter, M. Hamieh, E. Raphaël et T. Vilmin pour les innombrables discussions sur la problématique du démouillage. Sans leur apport inestimable, une compréhension générale de ces phénomènes physiques aurait été impossible. Nous remercions également U. Steiner pour la réalisation des instabilités électrohydrodynamiques.

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans le soutien financier du Fond National de la Recherche Scientifique Belge (FNRS), du FRIA et du Ministère Wallon de la Recherche et des Technologies.

## Références

- [1] Dalnoki-Veress K., Nickel B.G., Roth C., Dutcher J.R., *Phys. Rev. E*, **1999**, 59, p. 2153.
- [2] Bodiguel H., Fretigny C., *Eur. Phys. J. E*, **2006**, 19, p. 185.
- [3] Dutcher J.R., Dalnoki-Veress K., Nickel B.G., Roth C.B., *Macromol. Symp.*, **2000**, 159, p. 143.
- [4] de Gennes P.-G., Brochard Wyart F., Quéré D., *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Belin, **2002**.
- [5] Reiter G., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 68, p. 75.
- [6] Herminghaus S. et al., *Science*, **1998**, 282, p. 916.
- [7] Schäffer E., Steiner U., *Nature*, **2000**, 403, p. 874.
- [8] Redon C., Brzoska J.B., Brochard-Wyart F., *Macromolecules*, **1997**, 27, p. 468.
- [9] Vilmin T., Raphaël E., *Europhys. Lett.*, **2005**, 72, p. 781.
- [10] Debregeas G., de Gennes P.-G., Brochard-Wyart F., *Science*, **1998**, 279, p. 1704.
- [11] Reiter G., Khanna R., *Langmuir*, **2000**, 16, p. 6351.
- [12] Reiter G., *Phys. Rev. Lett.*, **2001**, 87, p. 186101.
- [13] Damman P., Baudalet N., Reiter G., *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, 91, p. 216101.
- [14] Vilmin T., Raphaël E., Damman P., Sclavons S., Gabriele S., Reiter G., *Europhys. Lett.*, **2006**, 73, p. 906.
- [15] Keddie J.L., Jones R.A.L., Cory R.A., *Europhys. Lett.*, **1994**, 27, p. 59.
- [16] Forrest J.A., Dalnoki-Veress K., *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2001**, 94, p. 167.
- [17] Adam G., Gibbs J.H., *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, p. 139.
- [18] O'Connell P.A., McKenna G.B., *Science*, **2005**, 307, p. 1760.
- [19] Si L., Massa M.V., Dalnoki-Veress K., Brown H.R., Jones R.A.L., *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, 94, p. 127801.



P. Damman



S. Coppée



G. Derue



S. Gabriele



S. Sclavons



S. Desprez



J. Léopoldès



D. Villers

**Pascal Damman** (auteur correspondant) est chercheur qualifié du Fond National de la Recherche Scientifique Belge (FNRS), **Séverine Coppée**, **Gwennaëlle Derue**, **Sylvain Gabriele** et **Séverine Sclavons** sont doctorants, **Sylvain Desprez** et **Julien Léopoldès** sont postdoctorants et **Didier Villers** est chargé de cours à l'Université belge de Mons-Hainaut\*.

\* Laboratoire de physico-Chimie des Polymères (LPCP), Université de Mons-Hainaut, 20 place du Parc, B-7000 Mons, Belgique.  
Courriel : pascal.damman@umh.ac.be