

N° d'ordre : 41020

UNIVERSITÉ LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à

L'ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR

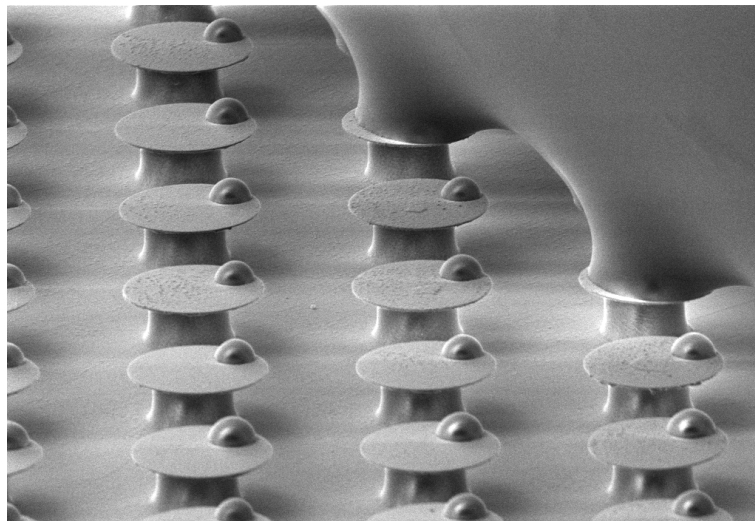
Spécialité Micro et Nanotechnologies, Acoustique et Télécommunications

par

RENAUD DUFOUR

titre :

**Conception et caractérisation
de surfaces flexibles superomniphobes :
Phénomène d'hystérésis et dépôt contrôlé de
nano-volumes**



soutenue le **18 Décembre 2012** devant le jury d'examen :

Président	Mr Lionel Buchaillot	Directeur de Recherche CNRS, IEMN
Rapporteur	Mr David Quéré	Directeur de Recherche CNRS, ESPCI
Rapporteur	Mr Christian Bergaud	Directeur de Recherche CNRS, LAAS
Examineur	Mr Hamid Kellay	Professeur, Université de Bordeaux 1
Directeur de thèse	Mr Vincent Senez	Directeur de Recherche CNRS, IEMN
Co-directeur	Mr Rabah Boukherroub	Directeur de Recherche CNRS, IRI

« Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai.
Il est d'oser, de proposer des idées neuves,
et ensuite de les vérifier. »

Pierre-Gilles de Gennes

Remerciements

Cette thèse a été possible grâce au financement de la Direction Générale de l'Armement et de la région Nord-Pas-de-Calais. Elle a été réalisée à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de Villeneuve d'Ascq, dirigé par Alain Cappy, puis par Lionel Buchaillot. Je les remercie vivement de m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire. Je remercie de plus Lionel Buchaillot d'avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Un grand merci à mon directeur de thèse Vincent Senez, de m'avoir accueilli dans l'équipe BioMEMS durant mon master, de m'avoir ensuite proposé ce sujet de thèse et de l'avoir supervisé. Je le remercie encore de ses conseils, de son dynamisme, et de sa disponibilité.

Je remercie chaleureusement Rabah Boukherroub d'avoir codirigé cette thèse.

Merci à David Quéré, directeur de recherche à l'ESPCI, ainsi qu'à Christian Bergaud, directeur de recherche au LAAS, d'avoir accepté de juger mon travail et d'en être les rapporteurs. Merci également à Hamid Kellay, Professeur à l'université de Bordeaux 1, d'avoir accepté d'évaluer mon travail de recherche.

Je tiens à remercier grandement les collègues, anciens et nouveaux, du groupe BioMEMS : Vincent, Alexis, Thomas, Maxime, Guillaume, Sebastien, Alfred, Chang, Romuald, Florian, Damien, Timothée et François. Ainsi que les membres de l'équipe M2T, Anthony, Bertrand et Simon.

Merci à tout le personnel de salle blanche pour l'aide qu'ils m'ont apportée à un moment ou à un autre, et tout ce qu'ils m'ont appris.

Je remercie aussi tout le personnel administratif du laboratoire qui m'a aidé ou aiguillé à un moment ou à un autre, en particulier Nora, Corinne et Anne-Marie.

Je remercie enfin mes parents et ma famille, qui m'ont constamment soutenu le long de mon parcours.

Publications et communications

Cette thèse est basée sur un travail exposé dans les publications suivantes :

- ***From micro to nano reentrant structures : hysteresis on superomniphobic surfaces***

Dufour R., Perry G., Harnois M., Coffinier Y., Thomy V., Senez V. et Boukherroub R., *Colloid and Polymer Science*, (2012)

- ***Zippering Effect on Omniphobic Surfaces for Controlled Deposition of Minute Amounts of Fluid or Colloids***

Dufour R., Brunet P., Harnois M., Boukherroub R., Thomy V., et Senez V., *Small*, 8(8), 1229–1236 (2012)

- ***Contact angle hysteresis origins : Investigation on super-omniphobic surfaces***

Dufour R., Harnois M., Thomy V., Boukherroub R. et Senez V., *Soft Matter*, 7, 9380-9387 (2011)

- ***Engineering Sticky Superomniphobic Surfaces on Transparent and Flexible PDMS Substrate***

Dufour R., Harnois M., Coffinier Y., Thomy V., Boukherroub R. et Senez V., *Langmuir*, 26(22), 17242–17247 (2010)

Les résultats ont également été présentés dans les conférences suivantes :

- ***Hystérésis sur surfaces superomniphobes***

Dufour R., Brunet P., Harnois M., Boukherroub R., Thomy V. et Senez V., *GDR microfluidique*, Bordeaux, France, 2-3 Juillet 2012, Poster.

- ***Engineering Sticky Superomniphobic Surfaces on Transparent and Flexible PDMS Substrate.***

Dufour R., Harnois M., Coffinier Y., Thomy V., Boukherroub R. et Senez V., *Conférence Microflu' 2010*, Toulouse, France, 8-10 Décembre 2010, Présentation orale.

- ***Surfaces superomniphobes, transparentes et flexibles sur PDMS***
Dufour R., *Journées Nationales du Réseau Doctoral en Microélectronique*, Montpellier, France, 7-9 Juin 2010, Poster.
- ***Engineering artificial omniphobic surfaces at different scales : From nanostructures on silicon to microstructures on PDMS***
Nguyen N.T.P., Dufour R., Coffinier Y., Harnois M., Lapierre F., Thomy V., Boukherroub R. et Senez V., *Faraday Discussion 146 : Wetting Dynamics of Hydrophobic and Structured Surfaces*, Richmond, Virginie, USA, 12-14 Avril 2010, Poster.

Autres contributions liées au mouillage à petite échelle :

- ***Ultrasound for characterizing the state of a droplet at a micro-textured silicon wafer***
Saad N., Dufour, R., Nassar, G., Harnois, M., Merhe, B., Boukherroub, R., Campistron, P. Senez, V., Carlier, J., Gao, J., Thomy, V., Ajaka, M. et Nongaillard, B., *Journal of Applied Physic*, Accepté (2012).
- ***Electrowetting on functional fibers***
Dufour, R., Dibao-Dina, A., Harnois, M., Boukherroub, R., Senez, V. et Thomy, V., *Soft Matter*, Accepté (2012).
- ***Wetting on smooth micropatterned defects***
Debuisson, D., Dufour, R., Senez, V. et Arscott, S., *Applied Physic Letter*, 98 :184101 (2011).
- ***Analog to Digital Microfluidic Converter.***
Dufour, R., Wu, C., Bendriaa, F., Thomy, V. et Senez, V., *COMSOL Multiphysic Conference*, Milan, Italie, 14-16 Octobre (2009).

Table des matières

Nomenclature	1
Introduction générale	5
1 Généralités sur les surfaces non mouillantes	11
I Introduction	12
II Mouillage d'une surface idéale	13
A Densité d'énergie et tension de surface	13
B Composantes polaire et dispersive de la tension de surface	15
C Energie de Gibbs	16
D La loi de Laplace	16
E Angle de contact et relation de Young	17
F Hystérésis d'angle de contact et adhésion	19
1 Définition de l'hystérésis d'angle de contact	19
2 Relation entre hystérésis et adhésion	21
III Mouillage des surface structurées	22
A Les modèles de Wenzel et Cassie - Baxter	24
1 L'état Wenzel	25
2 L'état Cassie	26
B Aspects énergétiques	27
C Robustesse	29
1 Mécanismes d'empalement	29
2 Mesure expérimentale de la robustesse	32
D Aspect 1D du mouillage	33
1 Le modèle de Pease	33
2 Mouillage « 2D » ou « 1D » ?	34
3 Hystérésis sur surfaces hétérogènes	35
E Le modèle de Cassie différentiel	38
IV Des surfaces superhydrophobes aux surfaces superomniphobes	40
A Limitation des surfaces superhydrophobes	41

B	Une géométrie ré-entrante	42
C	Un état métastable	43
V	État de l'art	44
A	Premières surfaces nano-structurées superomniphobes (1998 - 2000)	44
B	Premières surfaces micro-structurées (2007)	46
C	Autres surfaces nano-structurées (2007 - 2009)	46
D	Terminologie	55
VI	Avantages et inconvénients d'une nano ou micro structuration	57
A	Nano-structures : des surfaces plus robustes	57
B	Micro-structures : vers une meilleure compréhension du mouillage et des applications innovantes	60
VII	Objectifs de la thèse	62
VIII	Conclusion du chapitre 1	64

2 Surfaces superomniphobes : microfabrication et propriétés de mouillage statiques 65

I	Introduction	66
II	Surfaces superomniphobes : Procédés de microfabrication	66
A	Surfaces PDMS	67
1	Fabrication du moule	67
2	Moulage et démoulage du PDMS	69
3	Fonctionnalisation de surface	70
4	Géométries réalisées	71
5	Conclusion	72
B	Surfaces PDMS - Nitrure	73
1	Fabrication du moule	73
2	Moulage, démoulage et fonctionnalisation	75
3	Géométries réalisées	75
4	Conclusion	76
III	Méthodes de caractérisation	76
A	Liquides utilisés	76
B	Mesures d'angles de contact et d'hystérésis	78
C	Mesures de robustesse	81
1	Impact de gouttes	81
2	Évaporation de gouttes	82
IV	Propriétés de mouillage des surfaces superomniphobes	82
A	Surfaces PDMS	83
1	Angles de contact apparents et tension de surface critique	83

2	Phénomène d'absorption	84
B	Surfaces PDMS - Nitrure	86
C	Discussion	87
V	Comparaison avec le modèle de Cassie différentiel	88
A	Surfaces PDMS	90
1	Résultats expérimentaux	90
2	$\Phi_{d,a}$ et angles apparents d'avancée	91
3	$\Phi_{d,r}$ et angles apparents de reculée	94
B	Surfaces PDMS - Nitrure	95
1	Résultats expérimentaux	95
2	$\Phi_{d,a}$ et angles apparents d'avancée	96
3	$\Phi_{d,r}$ et angles apparents de reculée	96
VI	Mesures de robustesse	97
A	Résultats obtenus par évaporation	98
B	Résultats obtenus par impact	100
C	Discussion	102
D	Pression de Water-Hammer : origine et expression	103
1	Aspects théoriques	103
2	Travaux antérieurs	105
3	Dépendance de la pression de Water-Hammer vis à vis des propriétés de la surface	106
E	Conclusion	108
VII	Conclusion du chapitre 2	109
3	Hystérésis d'angle de contact et dynamique de la ligne triple	113
I	Introduction	114
II	Une autre approche de l'hystérésis	115
A	Déformation de la ligne de contact	116
B	Description analytique	118
C	Relation entre la déformation locale et l'hystérésis	121
D	Modes d'instabilité des micro-ponts liquides	122
E	Saturation de l'hystérésis	124
F	Conclusion	125
III	Dynamique de la ligne triple et dépôt de micro gouttes	126
A	Mise en évidence de dépôts hétérogènes	129
B	Mécanisme de rupture des micro-ponts capillaires	131
C	Dynamique de la ligne de contact	133
1	Protocole expérimental	134

2	Résultats	135
D	Analyse de la distribution des dépôts	139
IV	Perspectives	142
A	Influence de la courbure des micro-structures	143
B	Géométries plus complexes	145
V	Conclusion du chapitre 3	147
Conclusion Générale		149
A Annexes		153
I	Minimisation de l'énergie de Gibbs	154
A	Cas d'une surface plane	154
B	Cas d'une surface structurée	157
1	Exemple	160
2	Calcul analytique	162
II	Calcul de pression seuil	164
A	Empalement par affaissement	164
1	Loi d'échelle	164
2	Bilan des forces	165
B	Empalement par glissement	166
1	Loi d'échelle	166
2	Bilan des forces	166

Nomenclature

A	Surface de contact entre deux phases	$[m^2]$
α	Angle seuil d'inclinaison	$[rad]$
C	Courbure d'une interface liquide	$[m^{-1}]$
C_s	Vitesse du son dans un liquide	$[m.s^{-1}]$
D_1	Diamètre de la base des structures ré-entrantes	$[m]$
D_2	Diamètre de la partie supérieure des structures ré-entrantes	$[m]$
$\Delta\theta$	Hystérésis d'angle de contact ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$)	$[rad]$
$\Delta\cos\theta$	Hystérésis d'angle de contact ($\Delta\cos\theta = \cos\theta_r - \cos\theta_a$)	$[\dots]$
$\delta\theta$	Angle d'affaissement de l'interface entre deux structures sous la goutte (mesuré par rapport à l'horizontale)	$[rad]$
$\delta\theta_c$	Angle d'affaissement critique déterminant la transition de mouillage (empalement par affaissement)	$[rad]$
e	Profondeur d'empalement de l'interface liquide - gaz sur les micro-structures	$[m]$
$\vec{F}_{lat/vert}$	Forces d'adhésion latérale (lat) et verticale (vert) exercées par une surface plane sur une goutte de liquide	$[N]$
Φ_s	Fraction surfacique de contact liquide - solide	$[\dots]$
$\Phi_{d,a/r}$	Fraction surfacique différentielle de contact liquide - solide relative à la ligne d'avancée (a) ou de reculée (r)	$[\dots]$
g	Accélération de pesanteur	$[m.s^{-2}]$
G	Énergie de Gibbs d'un système thermodynamique	$[J]$
γ	Tension de surface d'un liquide	$[N.m^{-1}]$
γ_{ls}	Tension interfaciale liquide - solide	$[N.m^{-1}]$
γ_{lg}	Tension interfaciale liquide - gaz	$[N.m^{-1}]$
$\gamma^{p/d}$	Composante polaire (p) ou dispersive (d) d'une tension interfaciale	$[N.m^{-1}]$
H_1	Hauteur de la partie supérieur des structures ré-entrantes	$[m]$
H_2	Hauteur de la partie inférieure des structures ré-entrantes	$[m]$
k	Coefficient dans l'expression de la pression de Water-Hammer (P_{WH})	$[\dots]$

k^{-1}	Longueur capillaire d'un liquide	[m]
L	Espacement centre à centre des structures ré-entrantes (pas du réseau)	[m]
l	Espacement bord à bord maximal entre deux structures	[m]
l_s	Fraction linéique de contact liquide - solide	[...]
m	Masse	[kg]
μ	Viscosité dynamique d'un liquide	[Pa.s ⁻¹]
P	Pression	[Pa]
P_a^*	Pression seuil d'empalement par affaissement	[Pa]
P_g^*	Pression seuil d'empalement par glissement	[Pa]
P_{exp}^*	Pression de transition mesurée expérimentalement	[Pa]
P_D	Pression dynamique ($P_D = 0.5\rho v^2$)	[Pa]
P_D^*	Pression dynamique de transition ($P_D = 0.5\rho v_{max}^2$)	[Pa]
P_{WH}	Pression de Water-Hammer ($P_{WH} = k\rho C_s v$)	[Pa]
P_{WH}^*	Pression de Water-Hammer de transition ($P_{WH} = k\rho C_s v_{max}$)	[Pa]
R_c	Rayon de courbure d'une goutte	[m]
R_c^*	Rayon de courbure critique avant empalement	[m]
R_b	Rayon de base d'une goutte	[m]
r	Rayon d'une micro-structure	[m]
r^*	Rugosité d'une surface	[...]
ρ	Densité d'un liquide	[kg.m ⁻³]
σ	Énergie de surface d'un liquide	[J.m ⁻²]
θ_Y	Angle de Young d'un liquide sur une surface	[rad]
$\theta_{Y,S}$	Angle de Young seuil délimitant la stabilité des états Cassie et Wenzel	[rad]
$\theta_{0/a/r}$	Angle de contact statique (0), d'avancée (a) ou de reculée (r) d'un liquide sur une surface	[rad]
θ_W^*	Angle de contact apparent à l'équilibre en état Wenzel	[rad]
θ_C^*	Angle de contact apparent à l'équilibre en état Cassie	[rad]
$\theta_{0/a/r}^*$	Angle de contact apparent statique (0), d'avancée (a) ou de reculée (r) d'un liquide sur une surface hétérogène	[rad]
$\tilde{\theta}$	Angle de contact local sur une surface hétérogène	[rad]
V	Volume d'une goutte	[μL]
$\vec{v}$	Vecteur vitesse	[m.s ⁻¹]
v_{max}	Vitesse maximale d'impact caractérisant la transition de mouillage	[m.s ⁻¹]
W	Travail d'une force	[N.m]

Introduction générale

Les phénomènes impliquant des interactions entre un liquide et une surface solide sont omniprésents dans notre vie de tous les jours : imprégnation, condensation, évaporation, lubrification...[**Gennes2004**]. Ces phénomènes se manifestent souvent à l'échelle macroscopique. Or, les mécanismes physico-chimiques sous-jacents s'opèrent à une échelle beaucoup plus petite, inférieure au millimètre. A cette échelle, les forces telles que la gravité deviennent négligeables et les phénomènes physiques sont dominés par des **forces capillaires** (forces exercées par les interfaces liquides). C'est par exemple grâce à ces forces qu'une petite goutte d'eau reste accrochée sur une vitre, ou qu'une éponge s'imprègne spontanément de liquide. L'étude de la capillarité, et en particulier des phénomènes de mouillage, a commencé dès le début du 19^{ème} siècle avec Pierre Simon de Laplace [**Laplace**], Thomas Young [**Young1805**], puis Henri Bouasse [**Bouasse1924**]. Cette thématique a ensuite connu un réel essor au milieu du 20^{ème} siècle avec entre autres les travaux de R. N. Wenzel, [**Wenzel1936**], A. B. D. Cassie et S. Baxter [**Cassie1944**, **Cassie1948**], W. A. Zisman [**FoxZisman1950**, **ZISMAN1964**], puis B. Derjagin [**Deryagin1955**], L. Landeau [**LandauLevich1942a**], J. W. Cahn [**CAHN1977**], P. G. De Gennes [**Gennes1985**, **Gennes2004**], etc. Ces études se poursuivent encore aujourd'hui, motivées par les innombrables applications liées aux interactions liquide - surface.

Parmi ces applications, une des plus prometteuses concerne le développement de **surfaces à caractère non-mouillant** (surfaces qui ne peuvent être mouillées par les liquides). Ces surfaces sont basées sur un phénomène capillaire surprenant : **l'effet Lotus**. Ce nom provient du lotus (*Nelumbo*), dont les feuilles permettent aux gouttes d'eau de garder une forme sphérique et de rouler spontanément [**BarthlottNeinhuis1997**]. Ces surfaces dites **superhydrophobes** sont courantes dans la nature (L'article de C. Neinhuis and W. Barthlott de 1997 en dénombre pas moins de 200 [**NeinhuisBarthlott1997**]). L'analyse de ces plantes a permis de mettre en évidence les mécanismes physico-chimiques responsables de l'effet Lotus. La non mouillabilité extrême de ces feuilles est attribuée à leur structure rugueuse à l'échelle micrométrique associée à une chimie de surface hy-

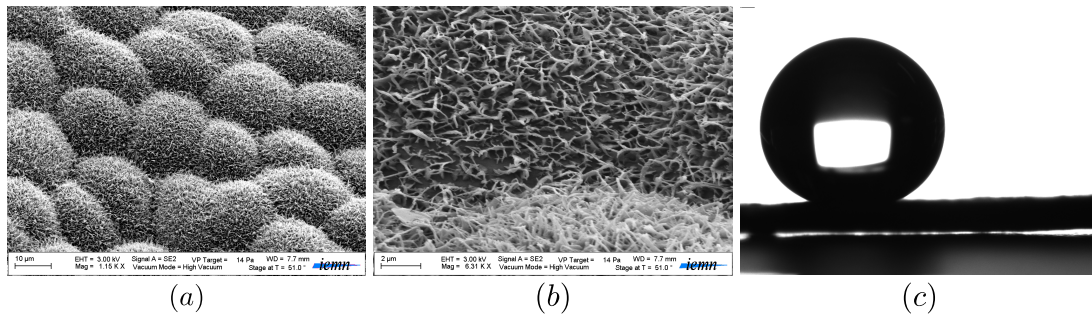


FIGURE 1 – (a-b) Observation au microscope électronique de la surface d’une feuille de Choux Caraïbe (*Xanthosoma sagittifolium*). La feuille présente une double rugosité à l’échelle micro et nanométrique qui lui confère son caractère superhydrophobe. (c) Une goutte d’eau déposée sur cette feuille conserve une forme sphérique et roule telle une bille dès que la surface est inclinée de quelques degrés. Cela est dû au fait que le liquide reste piégé au sommet des aspérités, minimisant ainsi l’interaction liquide - surface.

drophobe (figure 1). Cette particularité permet aux gouttelettes de rester suspendues au sommet des aspérités, minimisant ainsi l’interaction avec la surface. Cette configuration est communément appelée **état Fakir**, ou encore **état Cassie - Baxter** (en rapport aux travaux de A. B. D. Cassie et S. Baxter sur le mouillage des surfaces poreuses [Cassie1944, Cassie1948]).

L’étude de ces surfaces naturelles, associée aux travaux relatifs au mouillage des surfaces hétérogènes (en particulier ceux de R. N. Wenzel, [Wenzel1936], A. B. D. Cassie et S. Baxter [Cassie1944, Cassie1948]), ont alors permis d’aboutir à une meilleure compréhension du phénomène de superhydrophobie [BicoMarzolin1999, LafumaQuere2003], ainsi qu’au développement d’une multitude de surfaces superhydrophobes artificielles (figure 2) [RoachShirtcliffe2008, YanGao2011, ParkChoi2012].

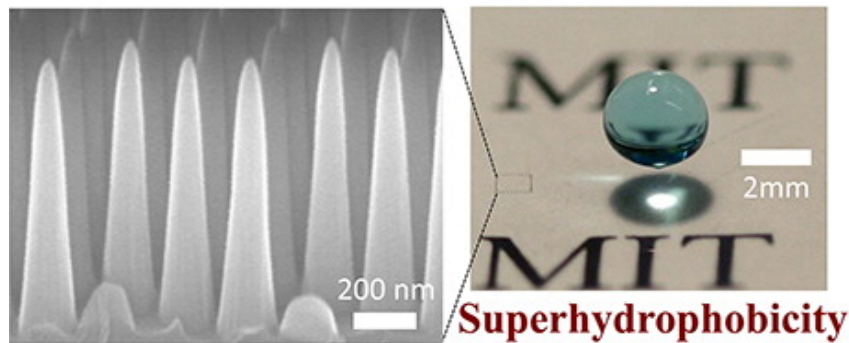


FIGURE 2 – Exemple de surface superhydrophobe artificielle, composée de nanostructures gravées dans un substrat de verre. Reproduit à partir de la référence [ParkChoi2012].

Les surfaces superhydrophobes ont longtemps été sous le feu des projecteurs pour leurs propriétés étonnantes ainsi que pour leur fort potentiel applicatif (gouttes qui rebondissent, promesses de revêtements non mouillants et autonettoyants, de surfaces à friction

réduite, utilisation dans les dispositifs microfluidiques... [ZhangShi2008, NosonovskyBhushan2009]). Cependant, elles ont aussi longtemps souffert de fortes limitations : coût des procédés de fabrication (souvent basés sur des technologies de type « salle blanche »), durée de vie limitée (encrassement), fragilité mécanique des micro / nano structures... Ces dernières années, ces limitations ont été progressivement surmontées, via le développement de procédés bas coûts et de surfaces mécaniquement robustes [VerhoBower2011].

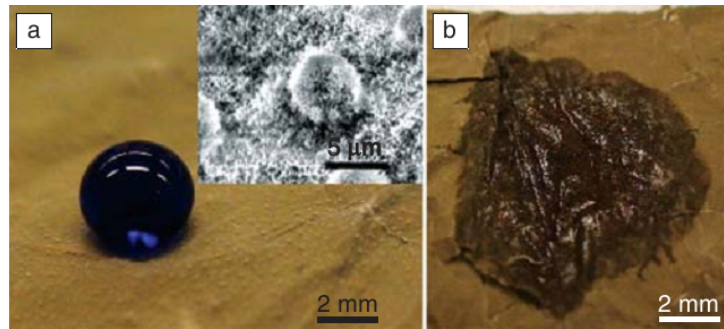


FIGURE 3 – (a) Goutte d’eau colorée déposée sur une feuille de lotus. (b) Goutte d’huile (hexadécane) déposée sur la même feuille. La structuration à l’échelle micrométrique est efficace vis à vis de l’eau, mais pas pour l’huile qui s’étale totalement et s’imprègne dans la feuille. Reproduit à partir de la référence [TutejaChoi2008a].

Néanmoins, une autre limitation majeure des surfaces superhydrophobes est, comme leur nom l’indique, qu’elles ne sont efficaces que vis à vis de liquides aqueux. En effet, si on considère une feuille de Lotus et qu’on y dépose une goutte d’huile, cette dernière s’étale totalement sur la surface. La goutte n’est alors plus dans un état « fakir », mais dans autre état de mouillage où le liquide pénètre entre les micro-aspérités. On obtient alors l’effet inverse, à savoir une surface « super mouillante » vis à vis de l’huile (figure 3-b). Pour cette raison, on a vu apparaître depuis quelques années des surfaces dites **superomniphobes**. Ces surfaces généralisent l’effet Lotus à une plus large gamme de liquides, à savoir les liquides aqueux, les huiles, les solvants de type alcool, etc. Ces surfaces superomniphobes sont plus difficiles à concevoir et n’existent pas à l’état naturel. Elles nécessitent notamment des micro ou nanostructures présentant une géométrie bien spécifique. Pour cette raison, le nombre de surfaces superomniphobes proposées dans la littérature est relativement faible, comparé aux surfaces superhydrophobes (figure 4).

Au commencement de cette thèse en 2009, le nombre de surfaces à caractère superomniphobe disponibles apparaît relativement faible (environ une dizaine de surfaces présentées dans la littérature, figure 4) et les procédés de fabrication peu nombreux. En particulier, des surfaces superomniphobes structurées à l’échelle micrométrique ne sont disponibles que via des procédés de microfabrication sur silicium, relativement complexes et coûteux. Au même moment, le développement croissant des applications tirant parti de ces surfaces

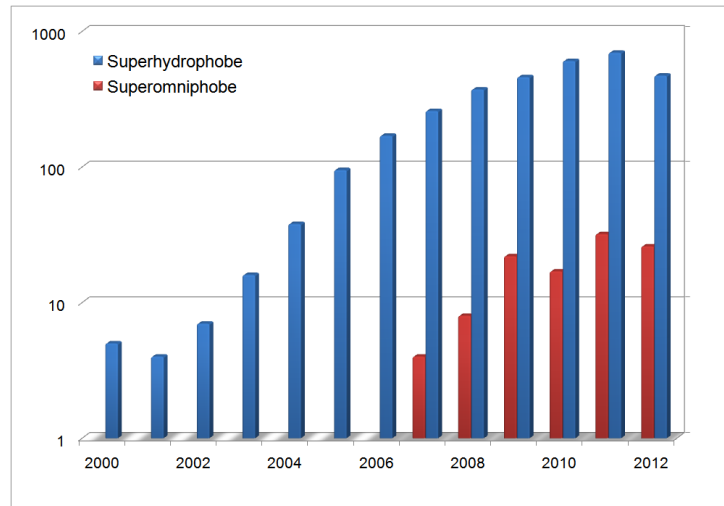


FIGURE 4 – Nombre de publications par année traitant des surfaces superhydrophobes (en bleu) et superomniphobes (en rouge), depuis 2000 (échelle logarithmique). Statistiques réalisées à partir de la base de données *Web of science*.

requiert d'autres approches, avec notamment le besoin d'obtenir de telles surfaces sur des matériaux alternatifs (en particulier des polymères pour les applications en microfluidique), via des procédés bas coût. D'autre part, certaines applications nécessitent l'ajout d'autres fonctionnalités à ces surfaces, telles que la flexibilité et / ou la transparence (pour des applications en biologie par exemple). D'un point de vue plus fondamental, les études relatives aux phénomènes de mouillage sur ce type de matériau restent incomplètes, en particulier concernant la compréhension des mécanismes gouvernant l'adhésion des liquides.

Cette thèse a pour objectifs principaux : (i) Le développement de surfaces de type superomniphobe sur des substrats de type polymère, et (ii) La caractérisation de ces surfaces et la compréhension des mécanismes fondamentaux du mouillage.

Ces travaux ont été réalisés entre septembre 2009 et novembre 2012 au sein du groupe BioMEMS de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, à Villeneuve d'Ascq, sous la supervision des directeurs de recherche Vincent Senez et Rabah Boukherroub. Le projet de recherche s'appuie d'une part sur l'expertise du groupe BioMEMS concernant l'étude des interactions liquide - solide. Il repose également sur le savoir faire du groupe et les moyens techniques du laboratoire quant au développement de nouveaux procédés de microfabrication.

Ce manuscrit présente une synthèse des travaux et résultats obtenus, il s'articule autour de 3 chapitres :

- Dans un premier temps, le chapitre 1 pose les bases théoriques du mouillage des surface homogènes et hétérogènes. On montrera comment une rugosité à l'échelle micrométrique associée à une chimie de surface adéquate permettent d'obtenir des surfaces à caractère superhydrophobe. On présentera les différents états de mouillage possibles sur ces surfaces ainsi que les mécanismes de transition entre ces états. Nous discuterons ensuite de la limitation intrinsèque des surfaces superhydrophobes vis à vis d'autres liquides tels que les huiles ou les alcools. Nous verrons alors comment surmonter cette limitation pour obtenir des surfaces de type superomniphobe.

La seconde partie du chapitre 1 présente un état de l'art des surfaces superomniphobes réalisées jusqu'à aujourd'hui. On distinguera notamment les surfaces basées sur une micro ou une nano-structuration. On discutera ensuite des avantages et inconvénients de ces différentes échelles de rugosité suivant les applications envisagées. Pour terminer, on présentera les objectifs de ce travail de thèse.

- Le chapitre 2 présente tout d'abord les procédés technologiques développés au cours de la thèse. Ces procédés ont permis d'obtenir des surfaces superomniphobes à base de polymère, ou des surfaces composites à base de polymère et de nitrure de silicium. Dans une seconde partie, on détaille les moyens et les méthodes qui ont permis de caractériser les différentes propriétés de mouillage des surfaces réalisées. Les trois dernières parties de ce chapitre présentent les résultats obtenus en les confrontant à différents modèles théoriques. On s'intéressera notamment : (i) aux propriétés de mouillage statique (ce qui consiste à étudier la capacité des surfaces à repousser une large gamme de liquides), (ii) aux propriétés d'adhésions des liquides sur ces surfaces, et (iii) à la « robustesse » des surfaces (stabilité de l'état Fakir).
- Dans le chapitre 3, on s'intéresse de plus près au phénomène d'adhésion des gouttelettes de liquide sur les surfaces réalisées. Plus particulièrement, on se focalise sur les mécanismes se produisant à l'échelle micrométrique. Lorsqu'une goutte glisse sur une surface composée de micro-structures, des ponts capillaires micrométriques se forment entre le liquide et la surface. Dans un premier temps, on considère une approche alternative du phénomène d'adhésion, basée sur l'analyse des instabilités de ces ponts capillaires. On montre notamment que cette approche permet de mieux appréhender certains phénomènes observés, non expliqués par les modèles traditionnels utilisés dans le chapitre 2. Dans un second temps, on s'intéresse à un aspect plus dynamique du mouillage des surfaces micro-structurées. Après le glissement d'une goutte, des nano-volumes de liquide sont déposés sur le sommet des micro-structures. Ces dépôts présentent des hétérogénéités dont on s'attachera à expliquer l'origine. Pour cela on se focalisera notamment sur la dynamique de la ligne triple lors du démouillage.

Chapitre 1

Généralités sur les surfaces non mouillantes

I Introduction

Ce chapitre présente dans un premier temps quelques rappels à propos de la notion de "capillarité" qui sont essentiels à la compréhension des phénomènes liés au mouillage de surface. On introduira tout d'abord les notions de **tension de surface**, d'**angle de contact** et d'**adhésion** d'une goutte de liquide en contact avec une surface plane homogène.

Dans une seconde partie, on s'intéressera à l'influence des hétérogénéités chimiques et physiques d'une surface sur ses propriétés de mouillage. Pour cela, on décrira notamment les deux modèles historiques de Wenzel et de Cassie - Baxter qui ont mené depuis les années 1960 au développement de surfaces non-mouillantes par l'eau, dites **superhydrophobes**. On évoquera également les notions de transition de mouillage, de robustesse, ainsi que d'hystérésis (adhésion) sur les surfaces structurées.

La troisième partie met en évidence la limitation intrinsèque des surfaces superhydrophobes vis à vis du mouillage par des liquides autres que l'eau. On décrira comment il a été possible d'aboutir à des surfaces **superomniphobes**, pour lesquelles le caractère non-mouillant est étendu à des liquides de faible énergie tels que les huiles et les solvants de type alcool.

La quatrième partie consiste en un état de l'art des surfaces superomniphobes présentes dans la littérature au début de cette thèse. En particulier, on distinguera les surfaces structurées à l'échelle nanométrique, apparues dès 1998, des surfaces micro-structurées n'ayant fait leur apparition qu'à partir de 2007.

La dernière partie discute des avantages et inconvénients d'une structuration de surface à l'échelle micro ou nanométrique du point de vue de leur efficacité et des applications envisagées. On présentera enfin les objectifs de cette thèse visant au développement de surfaces superomniphobes micro-structurées sur un substrat souple de type polymère.

II Mouillage d'une surface idéale

Avant d'exposer les équations relatives au mouillage de surface, il est nécessaire de définir le système auquel nous nous intéressons ainsi que la notion d'énergie (ou tension) de surface. Par système, on entend un système thermodynamique composé de trois phases : une phase gazeuse, une phase liquide et une phase solide (il peut également s'agir de deux phases liquides non miscibles et d'une phase solide). La région de séparation entre chacune de ces phases est une interface dont l'épaisseur est de quelques molécules. Cependant, pour simplifier, on assimile cette région à une surface (bien que naturellement il n'existe pas de discontinuité, la transition entre les différentes phases étant graduelle). On appelle ligne triple, ou ligne de contact, l'intersection entre les trois phases liquide, solide, gaz.

A Densité d'énergie et tension de surface

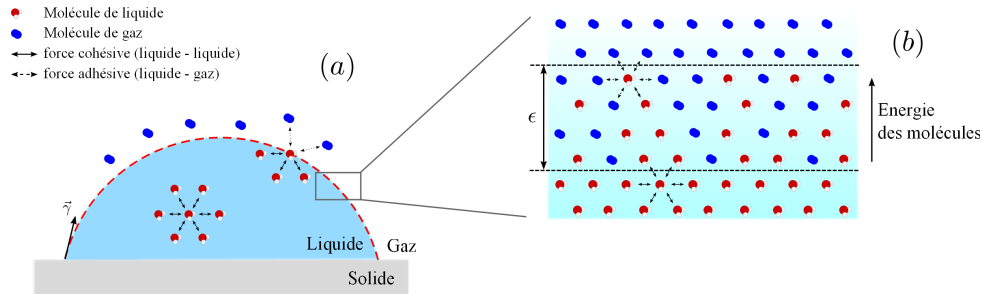


FIGURE 1.1 – (a) Système { Liquide / Solide / Gaz }. Loin de l'interface, chaque molécule de liquide est soumise de manière isotrope aux forces cohésives des molécules qui l'entourent. A l'interface entre le liquide et le gaz, l'action des forces cohésives n'est plus isotrope. Il en résulte un défaut d'énergie à la surface ainsi qu'une contrainte en tension à l'interface. Cette contrainte engendre une force par unité de longueur $\vec{\gamma}$ agissant sur le solide au point triple. (b) En réalité, l'interface entre le liquide et le gaz s'étend sur une région ϵ . Dans cette région, l'énergie et la densité de molécules de liquide décroît progressivement. Pour simplifier, on intègre la densité volumique d'énergie sur l'épaisseur ϵ et on assimile cette région à une surface.

Au sein d'un liquide, chaque molécule est soumise aux forces cohésives des molécules qui l'entourent (figure 1.1.a). Elle présente alors un état énergétique optimal. Dans la région de l'interface entre ce liquide et un gaz environnant, il apparaît un déséquilibre progressif de ces forces cohésives, remplacées alors par des forces dites adhésives (entre des molécules de nature différente). Au sein de cette région, l'énergie de cohésion des molécules de liquide diminue progressivement avec leur densité (figure 1.1.b). Pour simplifier, on peut intégrer cette densité volumique d'énergie sur l'épaisseur ϵ et ramener la région de transition à une surface. Il en résulte un défaut d'énergie par unité de surface que l'on

note σ , exprimé en $J.m^{-2}$. σ correspond à l'énergie nécessaire pour augmenter l'interface d' 1 m^2 [Weil1984, Gennes2004]. Ainsi l'énergie E stockée dans une surface d'aire A est $E = \sigma A$.

La valeur de σ est proportionnelle à l'énergie de cohésion U du liquide considéré. Si on néglige les forces adhésives créées par les molécules de gaz, une molécule de liquide à la surface perd environ $\frac{1}{2}U$. En notant a la surface exposée par molécule, la densité surfacique d'énergie est $\sigma \approx \frac{U}{2a^2}$. Pour les huiles, l'interaction entre molécules est faible (du type Van der Waals) avec $U \approx \frac{1}{40} eV$ (agitation thermique à 25°C). Cela correspond à une densité surfacique d'énergie de l'ordre de 20 $mJ.m^{-2}$. Pour l'eau, la présence de liaisons hydrogènes implique une densité surfacique d'énergie plus élevée, d'environ 72 $mJ.m^{-2}$. Enfin pour du mercure, qui est un métal très cohésif, σ est de l'ordre de 500 $mJ.m^{-2}$.

D'autre part, dans la région de l'interface, l'augmentation de la distance moyenne entre molécules se traduit par une contrainte en tension. Si on assimile cette région à une surface, elle se comporte comme une membrane élastique. Au point de contact entre les trois phases, cette contrainte en tension se traduit par une force par unité de longueur de ligne de contact $\vec{\gamma}$ agissant sur le solide [Gennes2004, Schwartz1969]. $\vec{\gamma}$ est donc une densité linéique de force (unité $N.m^{-1}$), que pour simplifier on appellera tension de surface.

On peut mettre en évidence cette force via l'expérience suivante : on considère un film de liquide étendu sur un cadre métallique dont l'un des côtés est constitué d'une barre mobile de longueur L (figure 1.2). Le film est ici constitué de deux interfaces liquide - gaz. Chaque interface exerce une force perpendiculaire à la tige, d'amplitude $\gamma.L$ (densité linéique de force de tension de surface $\vec{\gamma}$ intégrée sur la longueur de la tige). Si on considère les deux interfaces, la force totale $\vec{F}_t$ a donc pour amplitude $2\gamma L$.

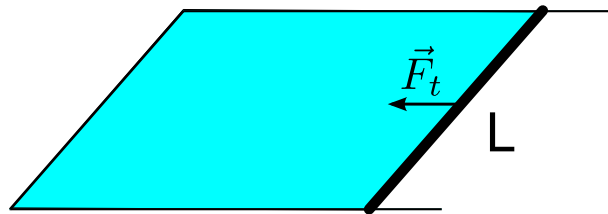


FIGURE 1.2 – Force totale $\vec{F}_t$ exercée par un film liquide sur une barre mobile de longueur L . $\vec{F}_t$ est engendrée par la force de tension de surface γ des deux interfaces liquide - gaz (au dessus et en dessous du film), son amplitude vaut $2\gamma L$.

A noter que, de manière générale, tension de surface γ et densité surfacique d'énergie σ ne sont pas des grandeurs équivalentes. C'est le cas cependant si on considère une interface entre un liquide et un gaz à l'équilibre [IpToguri1994]. Étant donné que l'on s'intéressera uniquement à ce type de système, on considérera $\gamma = \sigma$. Par convention, on utilisera la notation γ .

Différents termes seront employés suivant le type d'interface considérée : on parlera de « tension de surface » γ dans le cas d'une interface entre un liquide et de l'air. Pour tout autre type d'interface (solide - gaz, solide - solide, solide - liquide, liquide - liquide, etc.) on utilisera le terme « tension interfaciale », en précisant les deux milieux considérés (par exemple : tension interfaciale liquide - solide, notée γ_{ls}).

B Composantes polaire et dispersive de la tension de surface

De manière générale, la tension de surface γ d'un liquide contient une composante polaire (interaction de type Van der Waals) et une composante dispersive (interaction dipôle - dipôle, liaisons hydrogènes) [FOWKES1964] :

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (1.1)$$

Les exposants d et p correspondent à la composante dispersive et polaire, respectivement. Le tableau 1.1 présente les valeurs de γ^d et γ^p pour quelques liquides communs. Suivant la nature du liquide, γ peut être essentiellement polaire ou dispersive. Par exemple, l'eau étant une molécule fortement polaire, les interactions sont dominées par les liaisons hydrogènes. Dans ce cas γ^p est dominant par rapport à γ^d . Au contraire, pour les alcools tel que l'éthanol ou le méthanol, les interactions entre molécules sont essentiellement de type Van der Waals. Dans ce cas la composante polaire γ^p est quasiment nulle.

Liquide	γ [$mN.m^{-1}$]	γ^d [$mN.m^{-1}$]	γ^p [$mN.m^{-1}$]
Eau	72.8	22.1	50.7
Glycérol	64.0	34.0	30.0
Ethanol	21.4	18.8	2.6
Méthanol	22.5	18.2	4.3
Hexadécane	27.5	27.5	0

TABLE 1.1 – Composantes polaire γ^p et dispersive γ^d de la tension de surface γ de quelques liquides communs à 20°C. Extrait de la référence [accudynetest] .

Pour un système à trois phases, on peut, à partir de cette décomposition, exprimer la tension interfaciale solide - liquide γ_{sl} en fonction de la tension interfaciale solide - gaz

γ_{sg} , de la tension de surface du liquide γ , et de leurs composantes polaires et dispersives [OwensWendt1969] :

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma - 2\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma^d} - 2\sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma^p} \quad (1.2)$$

C Energie de Gibbs

L'état d'équilibre d'un système multiphasique résulte d'une minimisation de son énergie compte tenu des contraintes extérieures (force de pesanteur, d'accélération, etc.). L'énergie G du système { Liquide / Solide / Gaz }, dite énergie de Gibbs, correspond à la somme des énergies stockées dans chaque interface.¹

G est donnée par l'équation 1.3.

$$G = \gamma.A + \gamma_{sl}.A_{sl} + \gamma_{sg}.A_{sg} \quad (1.3)$$

avec :

- A la surface de contact liquide - gaz.
- A_{sl} la surface de contact solide - liquide.
- A_{sg} la surface de contact solide - gaz.

Pour obtenir l'état d'équilibre du système on cherchera le ou les minima de G en résolvant $dG = 0$ (cf. Annexe A).

D La loi de Laplace

Une des conséquences des forces de tension de surface est l'apparition d'une discontinuité de pression à travers une interface courbée. Si on considère une sphère de liquide

1. De manière plus générale, l'énergie de Gibbs d'un système thermodynamique est $G = U + pV - TS$, avec U l'énergie interne, p la pression, V le volume de liquide, T la température et S l'entropie. L'énergie interne U comprend l'énergie contenue dans les différentes interfaces ainsi que les énergies potentielles dues à la pesanteur, accélération, etc... A l'équilibre et pour des gouttes de taille millimétrique, U est dominée par les énergies interfaciales. Étant donné que pour les système considérés on travaille à température et volume constants, on a $dG \approx dU$. Pour cette raison, on prend uniquement en compte les termes dus aux énergies interfaciales dans l'expression de G .

de rayon R (figure 1.3), son énergie de surface vaut $E = 4\pi R^2\gamma$. Considérons alors une variation dr de son rayon (figure 1.3), la variation d'énergie correspondante est :

$$dE = 8\pi R\gamma dr \quad (1.4)$$

Cette variation doit être compensée par le travail des forces de pression à l'interface soit :

$$dW = (P_{ext} - P_{int}) \int_R^{R+dr} 4\pi \cdot r^2 \approx \Delta P \cdot 4\pi R^2 \cdot dr \quad (1.5)$$

En égalisant $dE = dW$ on trouve la relation suivante :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (1.6)$$

On peut généraliser cette relation à toute interface de courbure C afin d'obtenir l'équation de Laplace qui relie le saut de pression à travers l'interface à l'énergie de surface de cette dernière [**Laplace**] :

$$\Delta P = \gamma \cdot C = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.7)$$

R_1 et R_2 étant les rayons de courbure principaux de l'interface.

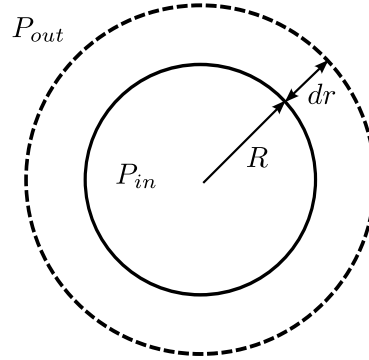


FIGURE 1.3 – Sphère de liquide de rayon R et de pression interne P_{in} . Une variation dr du rayon de la sphère engendre une augmentation d'énergie de surface dE . Cette variation d'énergie doit être compensée par une variation de pression, ce qui aboutit à la relation de Laplace (équation 1.7).

E Angle de contact et relation de Young

Le cas le plus simple du mouillage de surface est celui d'une goutte de liquide au repos sur une surface plane idéale (physiquement et chimiquement homogène) tel que représenté sur la figure 1.4. On considère que la taille de la goutte est suffisamment faible pour négliger la force de pesanteur par rapport aux forces de tension de surface. Cette taille critique est

définie par la longueur capillaire $k^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho \cdot g}}$, où γ , ρ et g correspondent respectivement à la tension de surface du liquide, à sa densité et à l'accélération gravitationnelle. Pour l'eau $k^{-1} \approx 2.7 \text{ mm}$, on s'intéresse donc à des gouttes millimétriques dont le volume est de quelques micro litres.

Le système { Liquide / Solide / Gaz } tend vers un équilibre caractérisé par un angle de contact θ_Y . C'est l'angle formé entre la tangente à la goutte au point triple et la surface (figure 1.4). Le premier à étudier cet état d'équilibre fut Thomas Young qui énonce en 1804 dans son essai sur la cohésion des fluides : « *Tout couple liquide - solide présente un angle de contact approprié entre la surface du liquide, exposée à l'air, et le solide* ».

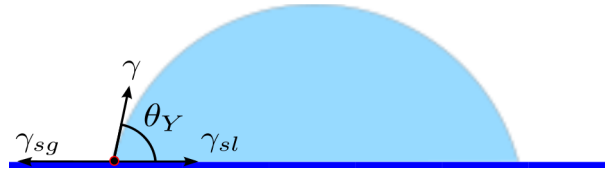


FIGURE 1.4 – Angle de Young θ_Y formé par un liquide sur une surface plane.

A l'équilibre, la projection sur l'axe horizontal des forces de tension interfaciales se traduit par l'équation 1.8. Cette équation relie l'angle de Young θ_Y à la tension de surface du liquide γ et aux tensions interfaciales γ_{sg} (tension solide - gaz) et γ_{sl} (tension solide - liquide).

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma} \quad (1.8)$$

Cet équilibre est représenté sur la figure 1.4. La composante verticale de γ est elle compensée par la réaction de la surface. Il est également possible d'obtenir la relation 1.8 en minimisant l'énergie de Gibbs du système (cf. annexe A).

θ_Y est donc spécifique à un ensemble { Liquide / Solide / Gaz } donné (sauf indication contraire, on supposera que l'air est utilisé comme gaz). Cet angle permet de classer les surfaces suivant leur aptitude à être mouillées ou non. Le mouillage est dit partiel lorsque θ_Y a une valeur finie. Si θ_Y est nul ou égal à 180° , on parle de mouillage total ou de mouillage nul, respectivement. Dans le cas du mouillage partiel, on définit la surface comme mouillante pour $\theta_Y < 90^\circ$ ou non-mouillante pour $\theta_Y > 90^\circ$.

Dans le cas particulier de l'eau ($\gamma = 72.6 \text{ mN.m}^{-1}$), on utilise les termes hydrophile ($\theta_Y < 90^\circ$) et hydrophobe ($\theta_Y > 90^\circ$). On obtient un comportement hydrophobe en utilisant des surfaces de faible énergie comme par exemple le téflon ($\gamma_{sg} \approx 20 \text{ mN.m}^{-1}$, $\theta_Y^{\text{eau}} \approx 110^\circ$). Pour des liquides de tensions de surface plus faibles tels que les huiles ($\gamma \sim 30 \text{ mN.m}^{-1}$), les matériaux hydrophobes ne permettent pas en général d'obtenir des angles

supérieurs à 90° . Ces considérations se limitent ici à des surfaces planes physiquement et chimiquement homogènes. Nous verrons par la suite que dans le cas de surfaces hétérogènes les propriétés de mouillage peuvent être fortement modifiées pour aboutir à des caractères superhydrophobes ($\theta > 150^\circ$ avec de l'eau), et même superomniphobes ($\theta > 150^\circ$ pour des huiles).

Le modèle de Young prédit un angle de contact unique. Or, on observe expérimentalement que l'angle de contact formé par une goutte peut varier entre deux extrema. Ce phénomène est appelé **hystérésis d'angle de contact**.

F Hystérésis d'angle de contact et adhésion

1 Définition de l'hystérésis d'angle de contact

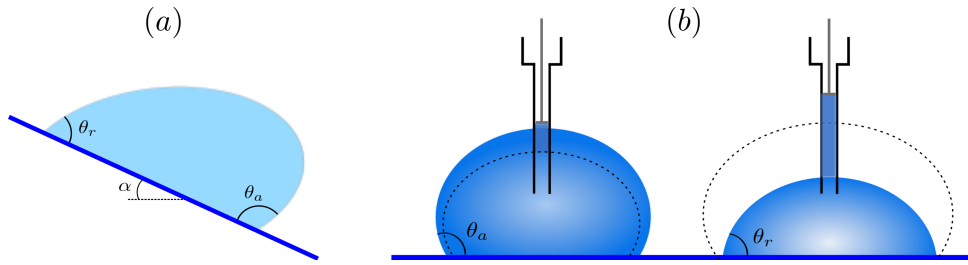


FIGURE 1.5 – (a) Goutte sur un plan incliné d'un angle α , l'hystérésis correspond à la différence d'angle de contact $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ entre l'avant et l'arrière de la goutte juste avant que cette dernière ne commence à se déplacer. (b) Mesure d'hystérésis d'angle de contact via gonflement / aspiration d'une goutte.

L'hystérésis d'angle de contact est la différence entre l'angle d'avancée noté θ_a et l'angle de reculée noté θ_r d'une goutte lorsque sa ligne de contact se déplace sur la surface de manière quasi-statique. Une méthode simple permettant d'observer et de mesurer ces angles consiste à incliner la surface jusqu'au glissement de la goutte. On observe alors θ_a et θ_r à l'avant et à l'arrière du profil, respectivement (figure 1.5.a). Une autre méthode permettant de mesurer ces angles consiste à gonfler ou aspirer la goutte, comme le montre la figure 1.5.b.

D'un point de vue énergétique, θ_a et θ_r correspondent à des minima locaux de l'énergie de Gibbs du système. Entre ces deux extrêmes, il existe une multitude d'états intermédiaires, le minimum global correspondant à l'angle de Young. La figure 1.6 représente schématiquement l'énergie de Gibbs $G = f(\theta)$ d'une goutte sur une surface non idéale [Marmur2006].

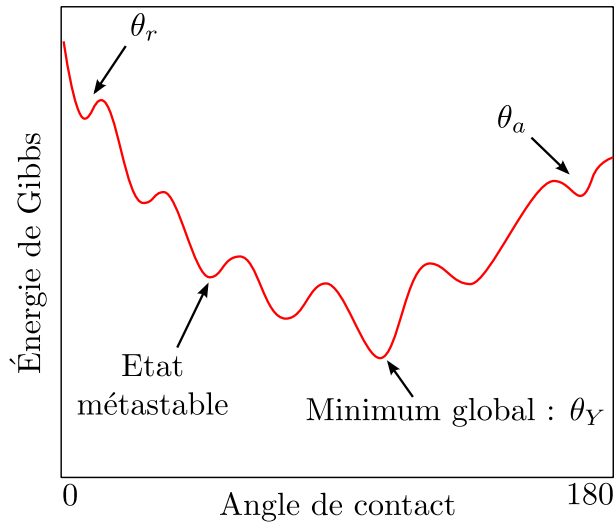


FIGURE 1.6 – Diagramme énergétique d’une goutte sur une surface plane non idéale. Le minimum énergétique global correspond à l’angle de Young θ_Y . D’autre part, la présence de défauts sur la surface crée des états métastables (minimum locaux de G). Les deux états métastables présentant les plus fortes énergies correspondent aux angles d’avancée θ_a et de reculée θ_r .

Les matériaux présentent généralement un hystérésis $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ d’au moins 10° . Ce phénomène peut être attribué aux imperfections de la surface (impuretés, rugosité) [Gennes1985, H.1964]. Néanmoins même une surface propre et plane à l’échelle nanométrique est susceptible de présenter un hystérésis non négligeable due à des imperfections au niveau moléculaire (hétérogénéités des liaisons chimiques) [Pease1945, Fadeev1999, Gao2006, Gao2009].

D’autre part, l’hystérésis peut être influencé par l’interaction liquide - surface. Dans l’équation de Young, l’équilibre des forces agissant à la ligne triple est satisfait horizontalement. Cependant la composante verticale de la tension de surface $\vec{\gamma}$ provoque une déformation du solide [ShanahanDeGennes1986]. Pour la plupart des surfaces rigides, la déformation topographique est négligeable. Cependant, cela s’accompagne d’une réorientation des molécules de la surface (tel qu’une diffusion des molécules de liquide entre les molécules de la surface solide) [GainesJr.1960, TimmonsZisman1966]. Cette réorientation moléculaire résulte en une augmentation de la force intermoléculaire au niveau de la ligne de contact, contribuant au phénomène d’hystérésis. Pour cette raison, il est possible d’observer des variations d’hystérésis en fonction du temps d’interaction entre la goutte et la surface. Cet effet a par exemple été étudié par R. Tadmor et al. [Tadmor2008] dont l’un des résultats est représenté sur la figure 1.7. Le système consiste ici en une goutte d’huile (hexadécane, $\gamma \approx 27 \text{ mN.m}^{-1}$) sur une surface de Téflon. Pour différents temps

d'interaction t entre la goutte et la surface, les angles d'avancée et de reculée sont mesurés. On observe clairement sur la figure 1.7 une évolution de θ_a et θ_r pour $0 < t < 100 \text{ min}$.

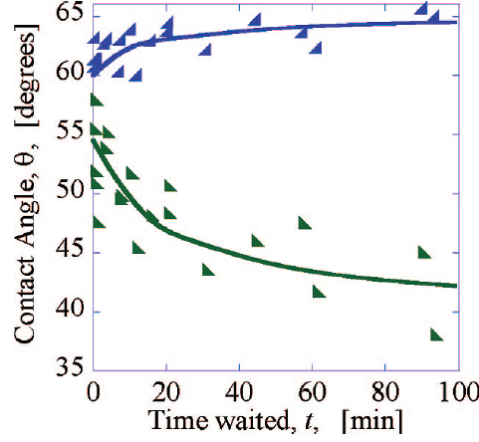


FIGURE 1.7 – Evolution des angles d'avancée (en bleu) et de reculée (en vert) en fonction du temps d'interaction liquide - solide pour une goutte d'hexadécane sur une surface de Téflon. Reproduit à partir de la référence [Tadmor2008].

2 Relation entre hystérésis et adhésion

L'hystérésis est responsable de l'adhésion d'une goutte sur un plan incliné tel que représenté sur la figure 1.8.a. Dans cette configuration, on parle d'adhésion latérale [Gao2008]. Cette force, notée $\vec{F}_{lat}$, compense la force de pesanteur $m\vec{g}$. Lorsque l'on atteint l'angle maximal d'inclinaison α , on a l'égalité $|\vec{F}_{lat}| = mg \sin \alpha$.

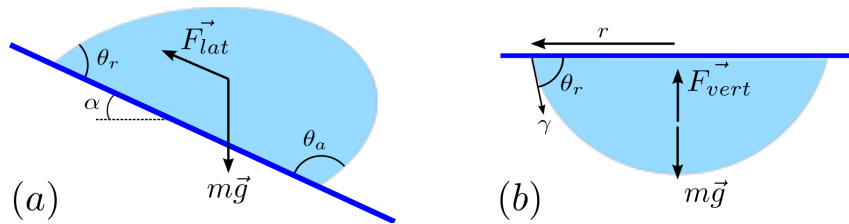


FIGURE 1.8 – (a) Goutte sur un plan incliné. Lorsque l'angle d'inclinaison maximal α est atteint, la force d'adhésion latérale $\vec{F}_{lat}$ compense le poids $m\vec{g}$. (b) Pour une goutte pendante, la pesanteur est compensée par la force d'adhésion verticale $\vec{F}_{vert}$. Dans cette configuration la goutte tend à se rétracter, la surface du liquide forme donc un angle θ_r avec le solide. Si on intègre la projection verticale de $\vec{\gamma}$ sur le contour de la goutte, on obtient $|\vec{F}_{vert}| = 2\pi r \gamma \sin \theta_r$.

Le calcul exact de $\vec{F}_{lat}$ n'est pas simple à cause du caractère tridimensionnel du système. En effet, l'angle de contact varie continument de θ_a à θ_r le long de la ligne de contact. Une approximation possible consiste à considérer que l'angle vaut θ_a le long de la moitié

avant de la ligne triple, et θ_r le long de la partie arrière [C.G.L1962, Extrand1990, Extrand1995, Bouteau_PhD]. En projetant les forces de tension de surface agissant sur la goutte dans le plan de la surface, on peut approximer l'amplitude de la force d'adhésion latérale, notée F_{lat} , par l'équation 1.9 (la démonstration consiste à égaliser le travail de la force de pesanteur au travail des forces de tension de surface, cf. référence [C.G.L1962]).

$$F_{lat} \approx \pi r \gamma (\cos \theta_r - \cos \theta_a) = \pi w \gamma \Delta \cos \theta \quad (1.9)$$

r est le rayon de l'emprunte de la goutte sur la surface. L'adhésion latérale diminue donc avec l'hystérésis et r .

D'autre part, on parle d'adhésion verticale lorsque l'on considère la force nécessaire pour détacher la goutte de la surface (figure 1.8.b) [Gao2008]. Dans ce cas, la projection de $\vec{\gamma}$ sur l'axe vecticale et son intégration sur la ligne triple permettent d'exprimer la force d'adhésion verticale F_{vert} (équation 1.10). Cette force s'annule pour $r = 0$ ou $\theta_r = 180^\circ$ (mouillage nul).

$$F_{vert} = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot \gamma \cdot \sin \theta_r \quad (1.10)$$

La détermination des angles d'avancée et de reculée est donc indispensable lors de la caractérisation du mouillage d'une surface. Afin d'obtenir une surface non mouillante, on cherchera à minimiser F_{lat} et F_{vert} , de sorte à ce que la goutte glisse spontanément ou rebondisse sur la surface. Ces deux conditions sont réalisées lorsque $\theta_a \rightarrow \theta_r \rightarrow 180^\circ$. Sur une surface plane, il est possible d'annuler l'hystérésis d'angle de contact (i.e. supprimer l'adhésion latérale). Cependant, il n'est pas possible d'obtenir des angles de reculée supérieurs à $\approx 100^\circ$ (Cas limite de l'eau sur des surfaces de très faible énergie comme le Téflon). On ne peut donc pas annuler la force d'adhésion verticale sur une surface plane .

Une approche permettant d'améliorer les propriétés de mouillage (augmentation des angles de contact et diminution de l'hystérésis) est d'utiliser des surfaces structurées à l'échelle micro et/ou nanométrique.

III Mouillage des surface structurées

On entend par surface structurée une surface chimiquement et/ou physiquement hétérogène. Dans ce cas, la rugosité ainsi que la répartition des espèces chimiques sur la surface modifient ses propriétés de mouillage. Ces effets on été étudiés en premier lieu par Wenzel

en 1935 [**Wenzel1936**] puis par Cassie et Baxter en 1944 [**Cassie1944**, **Cassie1948**]. Leurs modèles décrivent la variation de l'angle de contact apparent d'une goutte en fonction des paramètres de la surface et du liquide. Avant de présenter ces modèles, il est nécessaire d'explicitier la notion d'**angle de contact apparent** utilisée dans le cas de surfaces structurées.

Sur une surface rugueuse ou chimiquement hétérogène, on peut mesurer différents angles de contact suivant l'échelle considérée [**Hey2007**] :

(i) A une échelle suffisamment faible devant la dimension caractéristique des hétérogénéités, l'**angle de Young** est toujours vérifié à l'intersection des trois phases et vérifie l'équation 1.8. Cet angle peut toujours osciller entre θ_r et θ_a suivant l'hystérésis du matériau. On gardera donc par la suite les notations $\theta_{Y/r/a}$ pour décrire les angles formés par l'interface liquide sur le matériau constituant la surface structurée.

(ii) A l'échelle de la structuration, on mesure un **angle de contact local**, noté $\tilde{\theta}$, entre l'horizontale et l'interface liquide - gaz. Cet angle peut varier tout au long de la ligne de contact suivant la répartition des hétérogénéités.

(iii) A l'échelle macroscopique (échelle de la goutte), on mesure un **angle de contact apparent** qu'on notera θ^* . La surface du liquide ne s'apparente plus à une sphère parfaite. On utilise le terme quasi-sphérique pour décrire la goutte dont la forme se rapproche d'une sphère de rayon R , dans le sens où sa surface est comprise entre deux sphères de rayon $R - \epsilon$ et $R + \epsilon$, où $\epsilon \ll R$. Considérant que cette sphère de rayon R présente une empreinte de rayon r sur la surface, la ligne triple est quasi-circulaire et comprise entre deux cercles de rayons $r - \delta$ et $r + \delta$, avec $\delta \ll r$. La ligne de contact peut osciller dans la région $[r - \delta, r + \delta]$ et sa longueur peut être considérablement différente de celle du cercle de rayon r à cause des distorsions créées par la topographie de la surface. Le terme angle de contact apparent fait alors référence à l'angle de contact de la sphère de rayon R assimilée à la goutte. Il est défini de manière unique, même si l'angle de contact local peut présenter des variations importantes le long de la ligne triple.

Ces différents angles sont représentés sur la figure 1.9. On considère une goutte reposant sur une surface hétérogène composée de micro-piliers (dans un état dit "Cassie" ou "fakir", que nous verrons plus en détail dans la section suivante). D'un point de vue macroscopique (figure 1.9.a), la goutte semble former une sphère, elle présente un angle de contact apparent θ^* . A l'échelle de la structuration (figure 1.9.b), la goutte repose sur une mosaïque composée de solide et d'air. Cela provoque une distorsion de la ligne triple

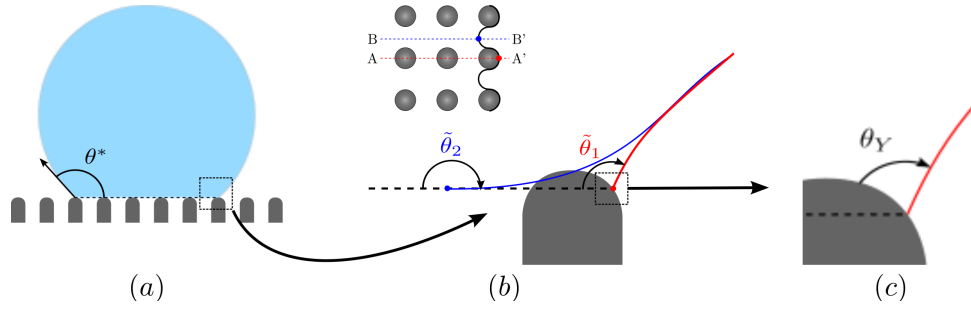


FIGURE 1.9 – (a) point de vue macroscopique : la goutte est décrite par un angle apparent θ^* . (b) A l'échelle des structure, la ligne de contact subie des distorsions et l'angle local $\tilde{\theta}$ n'est pas constant. (c) A une échelle plus petite, le système { liquide, solide, gaz } vérifie toujours l'angle de Young (ou un angle compris entre θ_r et θ_a).

qui n'est plus parfaitement circulaire. Le long de cette ligne, l'angle local $\tilde{\theta}$ varie continuellement. Par exemple, si on considère la coupe $A - A'$ sur la figure 1.9.b, la ligne de contact repose sur un micro-pilier, elle forme à cette position un angle $\tilde{\theta}_1$. D'autre part, si on considère la coupe $B - B'$, la ligne de contact repose sur de l'air, avec $\tilde{\theta}_2 = 180^\circ$. Enfin si on considère une échelle encore plus faible (figure 1.9.c), on retrouve l'angle de Young formé par la liquide sur le matériau constituant les micro-piliers (ou un angle compris entre θ_r et θ_a si ce matériau présente de l'hystérésis).

A Les modèles de Wenzel et Cassie - Baxter

Les modèles de Wenzel et Cassie - Baxter décrivent le comportement d'une goutte sur une surface rugueuse ou chimiquement hétérogène. Dans le cas d'une surface rugueuse, la goutte peut pénétrer dans les aspérités (figure 1.10a). Cet état est décrit par le modèle de Wenzel et est généralement nommé "état Wenzel" [Wenzel1936], l'angle de contact apparent est dans ce cas noté θ_W^* . D'autre part, l'état dit de Cassie correspond au cas où la goutte ne pénètre pas la rugosité mais est maintenue en suspension au sommet des micro-structures [Cassie1944], formant alors un angle apparent θ_C^* (figure 1.10b). Historiquement, le modèle de Cassie décrit le cas plus général d'une goutte à l'équilibre sur une surface chimiquement hétérogène [Cassie1948]. La figure 1.10b représente alors le cas particulier où la goutte repose sur une surface composée de solide et d'air (dans ce cas on utilise également le terme d'état « fakir »).

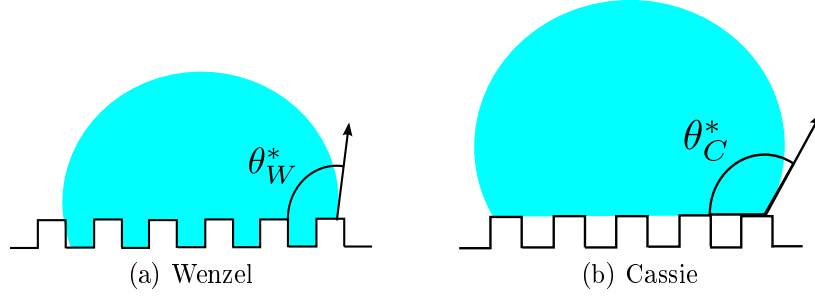


FIGURE 1.10 – Configurations Wenzel et Cassie d'une goutte sur une surface structurée.

1 L'état Wenzel

Dans le cas d'une goutte empalée sur une surface rugueuse, on obtient la relation entre θ_W^* , θ_Y et la rugosité r^* en considérant le travail des forces de tension de surface agissant sur les molécules de la ligne triple lors d'un déplacement infinitésimal dx de cette ligne (figure 1.11). Ce travail s'écrit :

$$dW = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) \cdot r^* \cdot dx - \gamma \cdot \cos \theta_W^* \cdot dx \quad (1.11)$$

A l'équilibre, ce travail est nul. En injectant l'équation de Young (équation 1.8) on obtient la relation suivante :

$$\cos(\theta_W^*) = r^* \cdot \cos(\theta_Y) \quad (1.12)$$

Cet état accentue la mouillabilité d'une surface : si $\theta_Y < 90^\circ$ alors $\theta_W^* < 90^\circ$, alors que si $\theta_Y > 90^\circ$ alors $\theta_W^* > 90^\circ$. Autrement dit pour une goutte d'eau, si la surface plane est initialement hydrophobe, la surface rugueuse le sera d'autant plus, et vice versa.

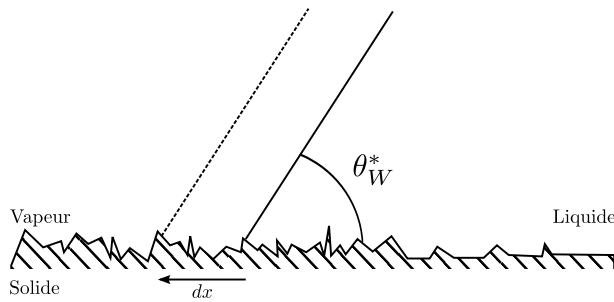


FIGURE 1.11 – Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface rugueuse. L'angle apparent de Wenzel θ_W^* est obtenu en annulant le travail des forces de tension de surface agissant sur la ligne triple.

Il est important de noter que la rugosité considérée dans l'équation 1.12 est la rugosité de la surface au voisinage de la ligne triple. Sur le schéma de la figure 1.11, on a volontairement représenté une rugosité plus faible sur la partie droite de la surface. Cette

variation n'a pas d'incidence sur l'angle de contact apparent de la goutte. Cette précision est importante dans le sens où l'angle apparent ne dépend pas de la rugosité moyenne de la surface mais uniquement de la rugosité au voisinage de la ligne triple. Cet aspect sera discuté dans la section D qui présente la notion de mouillage « 1D ».

2 L'état Cassie

Le cas où la goutte repose sur une surface chimiquement hétérogène est décrit par le modèle de Cassie-Baxter. L'angle de contact apparent est noté θ_C^* . Il est relié à l'angle de Young θ_Y et aux fractions surfaciques des espèces chimiques présentes à la surface. Sur le schéma de la figure 1.12, on considère deux espèces chimiques s_1 et s_2 (respectivement en bleu et noir) de fraction surfacique f_1 et f_2 . A chaque espèce chimique est associé un angle de Young, respectivement θ_1 et θ_2 . Le travail des forces de tension de surface lors d'un déplacement dx de la ligne de contact s'écrit dans ce cas :

$$dW = f_1 \cdot (\gamma_{s_1g} - \gamma_{s_2l}) \cdot dx + f_2 \cdot (\gamma_{s_2g} - \gamma_{s_2l}) \cdot dx - \gamma \cdot \cos \theta_C^* \cdot dx \quad (1.13)$$

A l'équilibre ce travail est nul, en injectant les équations de Young correspondant à chaque espèce chimique, on obtient la relation 1.14.

$$\cos(\theta_C^*) = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (1.14)$$

Dans le cas particulier d'une goutte reposant au sommet d'un réseau de micro-structures (figure 1.10b), on peut noter $f_1 = \Phi_S$ la fraction surfacique de solide en contact avec le liquide et $f_2 = 1 - \Phi_S$ la densité surfacique de poches d'air sous la goutte. On a de plus pour le solide $\theta_1 = \theta_Y$ et pour l'air $\theta_2 = 180^\circ$. Cela mène à l'équation 1.15 qui est la relation de Cassie - Baxter pour une goutte reposant sur une surface poreuse.

$$\cos(\theta_C^*) = \Phi_S * (1 + \cos \theta_Y) - 1 \quad (1.15)$$

De même que pour l'état Wenzel, cette démonstration fait intervenir les paramètres f_1 et f_2 correspondant au voisinage de la ligne triple. Sur la figure 1.12, f_1 est représenté plus faible sur la partie droite de la surface, ce qui n'influence pas l'angle de contact apparent.

L'équation 1.15 nous montre que l'état Cassie permet d'augmenter de manière considérable l'angle de contact de la goutte. En effet pour Φ_S suffisamment faible on obtient

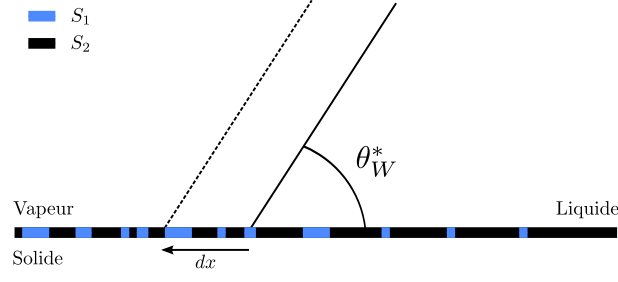


FIGURE 1.12 – Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface chimiquement hétérogène. L'angle apparent de Cassie θ_W^* est obtenu en annulant le travail des forces de tension de surface agissant sur la ligne triple.

$\cos(\theta_C^*) \rightarrow -1$, soit $\theta_C^* \rightarrow 180^\circ$, et ce quelque soit l'angle de Young du liquide. Par conséquent cet état sera privilégié pour le développement de surfaces non-mouillantes. Cependant il faut noter que d'un point de vue énergétique l'état Cassie n'est pas toujours favorable comparé à l'imprégnation du liquide dans la surface.

B Aspects énergétiques

Les états Wenzel et Cassie correspondent à des équilibres thermodynamiques. Cependant, ils ne sont pas équivalents d'un point de vue énergétique. On dira de l'état de plus basse énergie qu'il est stable. Il correspond au minimum global d'énergie de Gibbs G du système. L'autre état est qualifié de métastable, dans le sens où il correspond à un minimum local. Un liquide initialement mouillant ($\theta_Y < 90^\circ$) aura tendance à pénétrer entre les structures, menant à un état de Wenzel stable, tandis qu'un liquide initialement non mouillant favorisera un état de Cassie stable (un tel exemple est représenté schématiquement sur la figure 1.13).

La limite de stabilité des états Cassie et Wenzel peut être déterminée en égalisant les équations 1.12 et 1.15 [Quere2008]. Pour une surface donnée (rugosité r^* et fraction de contact liquide - solide Φ_s fixés), on obtient l'angle de Young seuil $\theta_{Y,S}$ donné par l'équation 1.16.

$$\theta_{Y,S} = \frac{\Phi_S - 1}{r^* - \Phi_S} \quad (1.16)$$

Ainsi le diagramme énergétique de la figure 1.13 est modifié selon l'angle de Young du liquide :

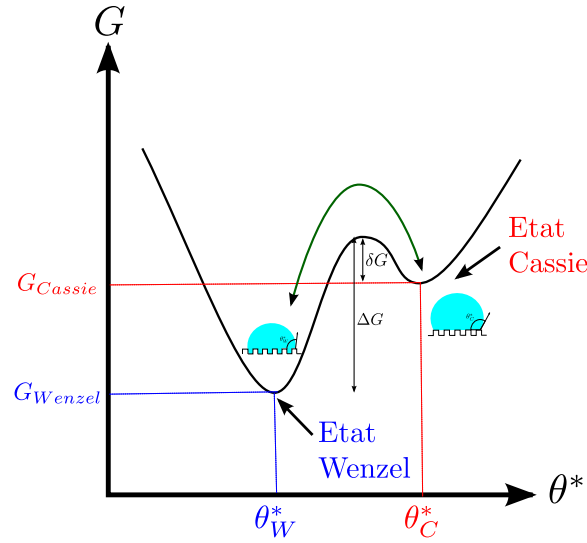


FIGURE 1.13 – Représentation schématique du diagramme énergétique d'une goutte sur une surface structurée. Le minimum global d'énergie de Gibbs G du système correspond à l'état stable (ici Wenzel). L'autre état est qualifié de métastable (ici Cassie). Pour passer d'un état à l'autre, il est nécessaire de franchir une barrière d'énergie (δG pour une transition Cassie $\rightarrow$ Wenzel ou ΔG pour une transition Wenzel $\rightarrow$ Cassie).

- Si $\theta_Y < \theta_{Y,S}$, alors l'état Wenzel sera le plus stable (exemple de la figure 1.13).
- Si $\theta_Y > \theta_{Y,S}$, alors l'état Cassie sera le plus stable.

Étant donné que $\Phi_S < 1$ et $r > 1$, on en déduit $\theta_{Y,S} > 90^\circ$. Ainsi pour des liquides initialement mouillants ($\theta_Y < 90^\circ$), l'état Wenzel sera naturellement favorisé. Sur la figure 1.14, on représente les relations $\theta^* = f(\theta_Y)$ pour les deux modèles (équations 1.12 et 1.15), ainsi que leur zone de stabilité respective.

Lorsqu'une goutte est déposée sur une surface micro-structurée, elle n'adopte pas spontanément la configuration de plus faible énergie. En particulier, si un état Cassie métastable existe (cf. figure 1.13), la goutte peut se retrouver piégée dans cette configuration correspondant à un minimum local de G . Afin d'accéder à l'état stable, elle doit alors franchir une barrière d'énergie δG . Pour passer de l'état stable à l'état métastable, il est nécessaire de franchir une barrière d'énergie plus importante $\Delta G = \delta G + G_{Cassie} - G_{Wenzel}$ (figure 1.13).

Enfin, il faut noter que pour une géométrie donnée, l'état Cassie n'existe pas toujours. Ce dernier requiert un piégeage de la ligne triple au sommet des micro-structures (cf. section IV.A). Dans le cas où ce piégeage n'est pas possible, la seule configuration possible est l'état Wenzel.

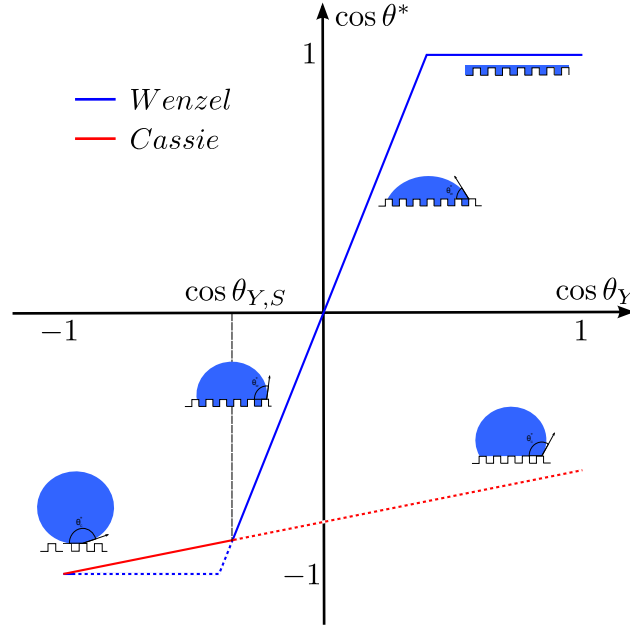


FIGURE 1.14 – Relation entre l'angle de contact apparent et l'angle de Young pour le modèle de Wenzel (bleu) et Cassie (rouge). Les états stables sont représentés par des lignes continues et les états métastables par des lignes pointillées. La limite de stabilité entre les deux états est déterminée par l'angle seuil $\theta_{Y,S}$ (1.16).

C Robustesse

Comme nous l'avons vu précédemment, la transition entre les différents états de mouillage requiert d'apporter une certaine énergie au système. La notion de robustesse fait référence à l'énergie nécessaire pour effectuer une transition de l'état Cassie à l'état Wenzel. La robustesse reflète donc la capacité d'une surface à maintenir un état Cassie vis à vis d'un liquide donné.

1 Mécanismes d'empalement

Lois d'échelle

Typiquement, une transition Cassie $\rightarrow$ Wenzel intervient suite à l'augmentation de la pression interne P au sein du liquide. Lorsque P augmente, l'interface liquide - gaz sous la goutte se courbe conformément à la loi de Laplace $P = \gamma C$, C étant la courbure de l'interface. Cela correspond à une augmentation d'énergie du système (augmentation de l'interface liquide - gaz sous la goutte) et permet de passer la barrière énergétique séparant les deux états de mouillage (cf. section III-B figure 1.13). Lorsqu'une pression maximale

P^* est atteinte, le liquide pénètre entre les structures. Cette transition de mouillage peut intervenir via deux mécanismes distincts.

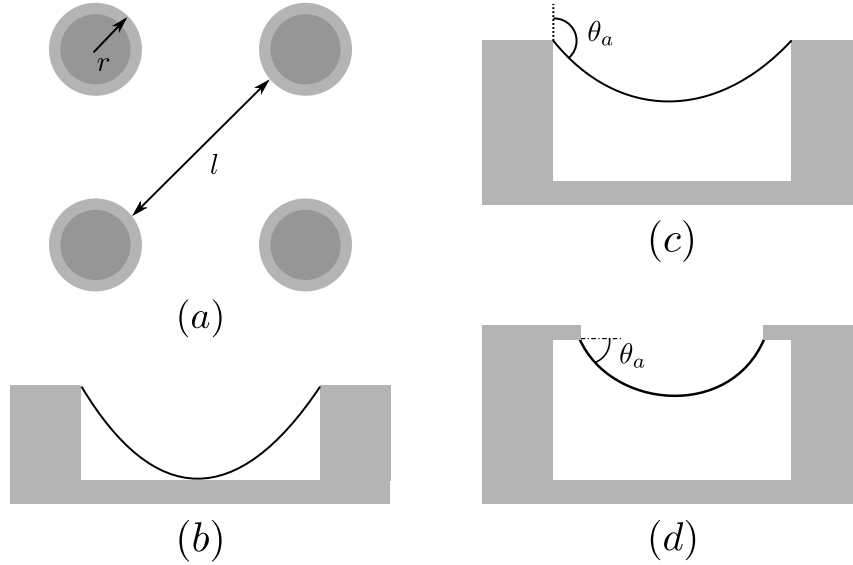


FIGURE 1.15 – Mécanismes d'empalement d'une goutte sur une surface micro-structurée.

Le premier mécanisme d'empalement correspond au cas où l'interface touche la partie inférieure de la surface (figure 1.15-b). On appellera ce mécanisme **empalement par affaissement**. On peut montrer que dans ce cas la pression de transition notée P_a^* suit la loi d'échelle $P_a^* \propto \frac{\gamma h}{l^2}$, où h est la hauteur des structures, l l'espacement maximal et γ la tension de surface (cf. Annexe) [Reyssat2007].

Le second mécanisme est un phénomène de glissement qui intervient quand l'angle de contact atteint localement l'angle d'avancée sur la paroi de la micro-structure. On appellera donc ce mécanisme **empalement par glissement**. Dans le cas classique de surfaces composées de micro-piliers à flancs droits ((figure 1.15-c), la pression seuil de transition suit la loi d'échelle $P_g^* \propto \frac{\gamma \cos \theta_a}{l}$ (Cette pression devient négative quand $\theta_a < 90^\circ$ car une surface de ce type de peut pas supporter un état de Cassie avec un liquide mouillant). Si on considère une géométrie ré-entrante (figure 1.15-d), cette pression seuil devient $P_g^* \propto \frac{\gamma \sin \theta_a}{l}$ (cf. Annexe).

L'empalement de la goutte s'effectue donc lorsque la plus faible des deux pressions P_a^* et P_g^* est atteinte. Le premier mécanisme sera dominant si $P_a < P_g$, soit $l > \frac{h}{\sin \theta_a}$, ce qui correspond à des structures de faible rapport d'aspect.

Expression analytique de la pression seuil de transition

Il est également possible de dériver des expressions analytiques plus exactes des pressions seuil P_a^* et P_g^* . Ceci notamment en considérant le bilan des forces s'exerçant sur une cellule élémentaire de la surface [BartoloBouamrène2006, TutejaChoi2007, TutejaChoi2008]. Cette approche aboutit à la relation 1.17 (cf. Annexe), qui relie la pression P dans le liquide aux paramètres Φ_s , γ , r et $\delta\theta$. $\delta\theta$ étant l'angle formé au point d'accroche par l'interface liquide par rapport à l'horizontale.

$$P = \frac{2\Phi_s}{1 - \Phi_s} \frac{\gamma}{r} \sin \delta\theta \quad (1.17)$$

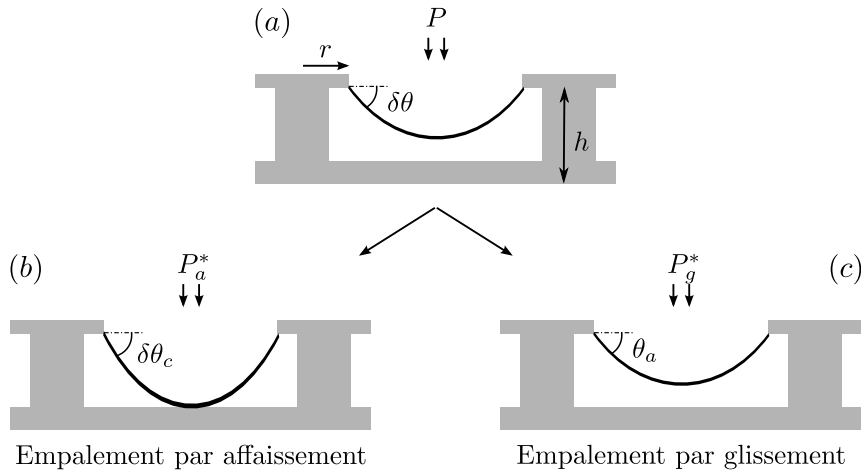


FIGURE 1.16 – (a) Déformation de l'interface liquide - gaz sous la goutte. L'équation 1.17 décrit la relation entre la pression interne du liquide P et l'angle $\delta\theta$. (b) Empalement par affaissement : l'interface touche la partie inférieure de la surface, ce qui correspond à un angle $\delta\theta = \delta\theta_c$ (équation 1.18). (c) Empalement par glissement : l'angle atteint localement θ_a (équation 1.19).

Concernant le premier mécanisme de transition, la pression P_a^* correspond à un angle critique $\delta\theta_c$ pour lequel l'interface touche la partie inférieure de la surface. $\delta\theta_c$ peut être obtenu en résolvant numériquement l'équation $2h \sin \delta\theta_c = l(1 - \cos \delta\theta_c)$. On peut également utiliser pour de faibles déformations l'approximation $\sin \delta\theta_c \approx \frac{4h}{l}$. Dans le second cas, la pression seuil est simplement obtenue en substituant $\delta\theta = \theta_a$. On a donc :

$$P_a^* = \frac{2\Phi_s}{1 - \Phi_s} \frac{\gamma}{r} \sin \delta\theta_c \quad (1.18)$$

$$P_g^* = \frac{2\Phi_s}{1 - \Phi_s} \frac{\gamma}{r} \sin \theta_a \quad (1.19)$$

2 Mesure expérimentale de la robustesse

En pratique, les mesures de robustesse consistent à évaluer la pression seuil nécessaire pour empaler une goutte de liquide sur la surface. Il existe plusieurs méthodes permettant de remonter à cette pression, on peut notamment :

1. Compresser la goutte entre deux surfaces non mouillantes (figure 1.17-a) [**LafumaQuere2003, JournetMoulinet2005**]. D'un point de vue quasi-statique, la pression interne de la goutte augmente via la relation de Laplace $\Delta P = \gamma C$. Ici, la courbure vaut $C \approx R_c^{-1}$, avec R_c le rayon de courbure dans le plan vertical (la goutte étant fortement aplatie, la courbure dans le plan horizontal est négligeable). On a donc $\Delta P = \frac{\gamma}{R_c}$.
2. Impacter une goutte depuis une hauteur h (figure 1.17-b) [**BartoloBouamrène2006, TsaiPacheco2009**]. On considère généralement dans ce cas qu'une pression hydrodynamique $P_{\text{impact}} = 0.5\rho v^2 = \rho gh$ est appliquée au moment de l'impact. ρ étant la densité du liquide, v la vitesse d'impact et g la constante de gravitation.
3. Évaporer une goutte de liquide (figure 1.17-c) [**McHaleAqil2005, ReyssatYeomans2008, TsaiLammertink2010**]. La courbure de la goutte augmente au cours de l'évaporation, résultant en une pression interne $\Delta P = \frac{2\gamma}{R_c}$ (le facteur 2 ici provient du fait que les deux rayons de courbure principaux de la goutte valent R_c).
4. Recouvrir la surface d'une hauteur h de liquide (figure 1.17-d) [**ForsbergNikolajeff2011**]. Dans ce cas on applique une pression hydrostatique $P_h = \rho gh$.
5. Appliquer une force électrostatique telle que l'électromouillage [**ManukyanOh2011**].

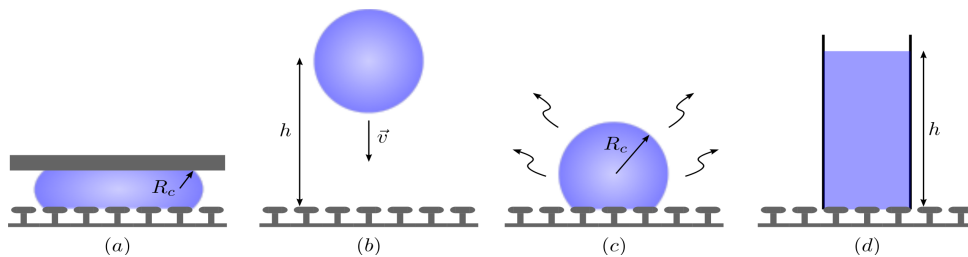


FIGURE 1.17 – Méthodes expérimentales permettant de mesurer la pression seuil d'empalement d'une goutte de liquide : (a) Compression, (b) Impact, (c) Évaporation et (d) Immersion. Dans les cas de la compression et de l'évaporation, la pression appliquée est reliée à la courbure de l'interface via la relation de Laplace. Dans les cas de l'impact et de l'immersion la pression appliquée vaut ρgh .

Chacune de ces méthodes présentent différents avantages et inconvénients. La première méthode (compression) nécessite de garder un bon parallélisme entre les deux plans. Elle implique notamment une aire de contact importante entre la goutte et la surface, ce qui augmente la probabilité de tomber sur un défaut (par exemple une structure manquante). Les méthodes 2 et 3 sont les plus faciles à mettre en place. Cependant, l'impact de gouttes présente une forte incertitude quant à la pression réelle appliquée (ce point sera discuté dans le chapitre 2). D'autre part, l'utilisation de l'évaporation est limitée à des liquides purs et non volatiles. La méthode 4 (application d'une pression hydrostatique) ne permet pas de visualiser la transition macroscopiquement. De plus si la surface est immergée, il est nécessaire de prendre en compte une force supplémentaire due à la compression de l'air entre les structures [ForsbergNikolajeff2011]. Enfin, l'utilisation de l'électromouillage nécessite des surfaces conductrices recouvertes d'une couche diélectrique associées à un liquide conducteur [MugeleBaret2005].

D Aspect 1D du mouillage

1 Le modèle de Pease

A l'époque des travaux de Cassie et Baxter, une autre approche du mouillage de surface est proposée par Pease [Pease1945]. Ce dernier apparente une surface chimiquement hétérogène à une mosaïque de groupes polaires et apolaires. Il définit le travail d'adhésion W_{SL} entre le liquide et cette surface comme la moyenne des travaux d'adhésion des groupes polaires et non polaires, respectivement W_p et W_{np} . Ces derniers sont pondérés par **les fractions linéaires** qu'ils représentent le long de la ligne de contact, respectivement l_p et l_{np} , avec $l_p + l_{np} = 1$. W_{SL} est donc donné par l'équation 1.20.

$$W_{SL} = l_p.W_p + l_{np}.W_{np} \quad (1.20)$$

Le travail d'adhésion W_i d'un liquide sur une surface peut s'exprimer en fonction des énergies interfaciales et de l'angle de contact θ_i du liquide via l'équation de Young-Dupré [Dupre1869] :

$$W_i = -\Delta E = \gamma + \gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma.(1 + \cos \theta_i) \quad (1.21)$$

En combinant cette relation avec l'équation 1.20, on obtient l'expression de l'angle de contact θ^* en fonction de l_p , l_{np} , et des angles de contact correspondant aux groupements polaires et non polaires, respectivement θ_p et θ_{np} :

$$\cos \theta^* = l_p \cdot \cos \theta_p + l_{np} \cdot \cos \theta_{np} \quad (1.22)$$

Cette relation est semblable au modèle de Cassie décrit précédemment mais est néanmoins différente dans le sens où les paramètres surfaciques (f_1 et f_2 , équation 1.14) sont remplacés par des **paramètres linéiques**. Ce modèle assume donc que l'angle apparent ne dépend pas des surfaces de contact mais uniquement des hétérogénéités à l'échelle moléculaire le long de la ligne triple. Pour cette raison, ce type d'approche est décrit comme un modèle de mouillage « 1D » (utilisation de paramètres linéiques), par opposition aux modèles de Wenzel et Cassie qui sont dits « 2D » (utilisation de paramètres surfaciques).

2 Mouillage « 2D » ou « 1D » ?

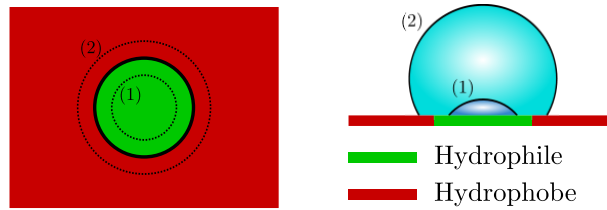


FIGURE 1.18 – Expérience de Gao *et al.* mettant en évidence l'aspect 1D du mouillage de surface. Un spot hydrophile (vert) est situé dans une zone hydrophobe (rouge). (1) Une goutte située sur le spot hydrophile présente un aspect mouillant. (2) Cependant, si la ligne de contact se situe légèrement à l'extérieur du spot hydrophile, la goutte présente un caractère non mouillant. Bien que dans ce cas la majeure partie de la surface sous la goutte soit hydrophile. Cela démontre que l'angle de contact ne dépend que des propriétés de la surface au voisinage de la ligne triple.

Cette idée a depuis été supportée par différents travaux théoriques et expérimentaux mettant en évidence que seul l'état de surface au voisinage de la ligne triple détermine les propriétés de mouillage [BartellShepard1953, Extrand2002, Gao2007, Whyman2008]. En particulier, dans un article intitulé « *How Wenzel and Cassie Were Wrong* », Gao *et al.* ont mesuré les angles de contact de gouttes posées sur des surfaces hétérogènes particulières afin d'invalider les modèles de Cassie et Wenzel [Gao2007]. Une des surfaces utilisée est représentée schématiquement sur la figure 1.18, elle consiste en un spot hydrophile (en vert) entouré d'une surface hydrophobe (en rouge). Une goutte

déposée sur le spot central est gonflée jusqu'à ce que sa ligne triple se situe sur la ligne pointillée, légèrement en dehors de la zone hydrophile. On note f_1 la fraction de contact liquide - solide hydrophile et f_2 la fraction de contact liquide - solide hydrophobe, avec θ_1 et θ_2 les angles de contact correspondants. Lorsque la goutte est légèrement en dehors de la zone hydrophile, on devrait avoir $f_1 \simeq 1$ et $f_2 \ll 1$. En appliquant l'équation de Cassie $\cos \theta^* = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2$, on devrait trouver un angle de contact proche de θ_1 . Pourtant on observe que l'angle de contact mesuré correspond à celui mesuré sur une surface totalement hydrophobe. A noter qu'une expérience similaire avait été réalisée dès 1953 par F. E. Bartell et J. W. Shepard sur des surfaces hétérogènes de parafine afin de discuter la validité du modèle de Wenzel [**BartellShepard1953**].

Au premier abord ce résultat entre en contradiction avec le modèle de Cassie et démontre que l'angle apparent ne dépend pas de la surface totale sous la goutte mais bien des propriétés physico-chimiques au voisinage de la ligne triple. Dans un article en réponse à cette étude, intitulé « *Cassie and Wenzel : Were They Really So Wrong ?* », McHale met en évidence les hypothèses nécessaires à l'utilisation des équations de Wenzel et Cassie [**McHale2007**]. Ces modèles restent une bonne approximation **dans la limite où l'hétérogénéité de la surface au voisinage de la ligne triple reflète l'hétérogénéité moyenne de cette surface**. Dans le cas d'une goutte reposant sur une mosaïque composée de solide et d'air, cela signifie que la fraction surfacique de contact liquide - solide sous la goutte reflète la fraction linéique de contact liquide - solide le long de la ligne triple. C'est généralement le cas lorsque la dimension caractéristique des hétérogénéités est faible devant la taille de la goutte et pour cette raison le modèle de Cassie donne généralement de bons résultats. Au contraire, ce n'est pas le cas d'un défaut localisé tel que représenté sur la figure 1.18.

D'autre part, il est possible de démontrer rigoureusement que l'angle de contact apparent ne dépend que de l'état de la surface au point triple en utilisant une approche variationnelle du calcul de l'énergie de Gibbs [**Whyman2008**]. Les équations de Young, Cassie ou Wenzel apparaissent alors sous forme d'une condition de transversalité (condition aux limite du calcul variationnel) et ne sont dépendantes que des paramètres physico-chimiques de la surface au point triple.

3 Hystérésis sur surfaces hétérogènes

La principale limitation de l'approche classique (« 2D ») du mouillage est que les modèles de Wenzel et Cassie, dans leur état initial (équations 1.15 et 1.12), ne permettent

pas d'appréhender le phénomène d'hystérésis sur les surfaces hétérogènes. Pour une surface donnée (r^* et Φ_s fixés), ces modèles décrivent un angle de contact apparent unique (θ_C^* ou θ_W^*) en fonction de l'angle de Young θ_Y du liquide. A noter que la simple substitution de θ_Y par θ_r ou θ_a dans les équations de Wenzel et Cassie ne permet pas de décrire les angles apparents d'avancée ou de reculée sur une surface structurée.

Une approche « 1D » du mouillage permet de répondre à cette limitation. Soit une goutte en état Cassie sur une surfaces de micro-structures, on note l_s la fraction linéique de contact liquide - solide. L'angle de contact apparent de la goutte suit la relation $\cos \theta_C^* = l_s \cdot (1 + \cos \theta_Y) - 1$. Dans ce cas, l_s est variable, fonction de la position de la ligne de contact sur le réseau de micro-structures. Pour une surface donnée, on n'a donc plus une simple relation du type $\theta^* = f(\theta)$ mais $\theta^* = f(\theta, l_s)$, avec $l_{s,min} < l_s < l_{s,max}$ et $\theta_r < \theta < \theta_a$.

L'application du point de vue « 1D » au mouillage de surfaces superhydrophobes a été utilisé dès 2002 par C. W. Extrand [Extrand2002]. Ce dernier montre que la prise en compte d'un paramètre linéique permet de mieux prédire les angles apparents d'avancée $\theta_{C,a}^*$ et de reculée $\theta_{C,r}^*$ d'une goutte en état Cassie. En considérant par exemple la position

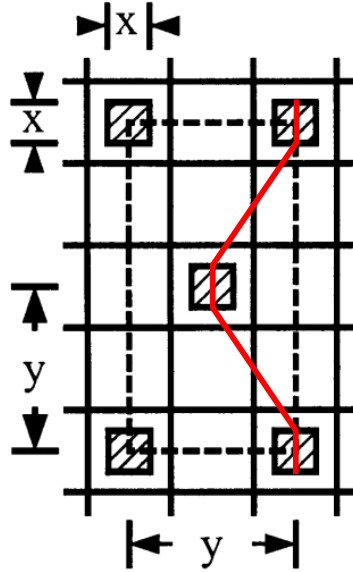


FIGURE 1.19 – Position d'une ligne de contact (en rouge) sur un réseau hexagonal de micro-piliers de section carrée. La fraction linéique de contact liquide - solide est donnée par l'équation 1.23 et est nettement différente de $\Phi_s = \frac{x^2}{y^2}$.

de la ligne de contact sur un réseau hexagonal de micro-piliers de section carrée (figure

1.19), la paramètre l_s s'écrit [Extrand2002] :

$$l_s = \frac{\frac{x}{y}}{\frac{x}{y} + \sqrt{\frac{5}{4} - 2\frac{x}{y} + \left(\frac{x}{y}\right)^2}} \quad (1.23)$$

l_s peut être considérablement différent de Φ_S qui pour une telle surface vaut $\frac{x^2}{y^2}$. On obtient par exemple $l_s = \{0.13; 0.22; 0.30; 0.41\}$ pour $\Phi_S = \{0.023; 0.069; 0.13; 0.25\}$. Comme le montre la figure 1.20, le calcul des angles apparents $\theta_{C,a}^*$ et $\theta_{C,r}^*$ s'avère alors plus proche des résultats expérimentaux lorsqu'on utilise le paramètre l_s .²

x (μm)	y (μm)	x/y	measured			Cassie equation			linear equations		
			θ_a (deg)	θ_r (deg)	$\Delta\theta$ (deg)	θ_a (deg)	θ_r (deg)	$\Delta\theta$ (deg)	θ_a (deg)	θ_r (deg)	$\Delta\theta$ (deg)
2	4	0.5	176	141	35	145	143	2	180	148	32
8	16	0.5	173	134	39	145	143	2	180	148	32
16	32	0.5	171	144	27	145	143	2	180	148	32
32	64	0.5	168	142	26	145	143	2	180	148	32
8	23	0.35	175	146	29	155	154	1	180	157	23
8	32	0.25	173	154	19	162	161	1	180	163	17

FIGURE 1.20 – Angles de contact apparents mesurés sur une surface superhydrophobe composée d'un arrangement hexagonal de micro-piliers de section carrée. x et y correspondent à la dimension latérale et au pas du réseau (cf. figure 1.19). Les données utilisées par Extrand sont issues de [OnerMcCarthy2000].

Malgré le bon accord observé entre les valeurs théoriques et expérimentales, le modèle d'Extrand ne considère pas de variation de l_s entre la ligne d'avancée et de reculée. Cet effet n'est pas négligeable si on considère que les micro-structures présentes à l'arrière de la goutte ont tendance à plus « accrocher » la ligne triple (i.e. phénomène de distorsion de la ligne triple à l'arrière de la goutte). Par conséquent, la valeur de l_s associée à $\theta_{C,r}^*$ devrait être plus importante que celle associée à $\theta_{C,a}^*$.

Une autre approche du mouillage « 1D » a par la suite été introduite par Choi *et al.* en 2009. Cette approche est légèrement différente dans le sens où elle n'utilise pas un paramètre linéique mais différentiel.

2. La méthode d'Extrand pour calculer les angles théoriques est légèrement différent de ce que nous avons vu jusqu'ici. Au lieu de moyenner le cosinus des angles de long de la ligne de contact, ce sont les angles eux mêmes qui sont moyennés. On a alors $\theta_{C,a}^* = l_s \cdot (\theta_a - 90^\circ) + 180^\circ$ et $\theta_{C,r}^* = l_s \cdot (\theta_r - 180^\circ) + 180^\circ$, soit un hystérésis $\Delta\theta^* = l_s \cdot (\Delta\theta + 90^\circ)$. Pour le calcul détaillé voir la référence [Extrand2002].

E Le modèle de Cassie différentiel

On présente ici une approche intermédiaire du mouillage sur surface structurée proposée par Choi *et al.* en 2009. Cette approche se situe entre les modèles purement « 1D » et « 2D ». Elle permet d'obtenir une estimation de l'hystérésis d'angle de contact sur surface structurée tout en évitant les calculs complexes nécessaires à l'estimation de paramètres linéiques.

Soit une goutte de liquide en état Cassie sur une surface micro-structurée, on note λ la période caractéristique des micro-structures. On considère un déplacement infinitésimal ϵ de la ligne triple sur cette surface de telle sorte que $\epsilon \ll \lambda$. L'aire totale parcourue par la ligne durant son déplacement ϵ est notée δA_{total} et l'aire parcourue sur la surface solide δA_{SL} . On définit alors le paramètre différentiel Φ_d comme suit :

$$\Phi_d = \left(\frac{\delta A_{SL}}{\delta A_{total}} \right)_{\epsilon \rightarrow 0} \quad (1.24)$$

Au premier abord cette approche n'est pas fondamentalement différente de celle utilisée pour obtenir l'équation de Cassie (section 2). Pour un déplacement important $\epsilon \gg \lambda$, on a $\Phi_d \rightarrow \Phi_S$ et on retrouve le modèle de Cassie (approche 2D). Cependant, si on se limite à un très faible déplacement $\epsilon \ll \lambda$, Φ_d peut être considérablement différent de Φ_S , on se rapproche alors de la notion de mouillage 1D, tout en notant que Φ_d reste un paramètre surfacique. Le principal avantage de l'utilisation d'un paramètre différentiel et non linéique est que **Φ_d est sensible au sens de déplacement de la ligne triple**. Cela permet de tenir compte de la dissymétrie de la goutte et d'obtenir des valeurs différentes de Φ_d pour les lignes d'avancée et de reculée [Choi2009].

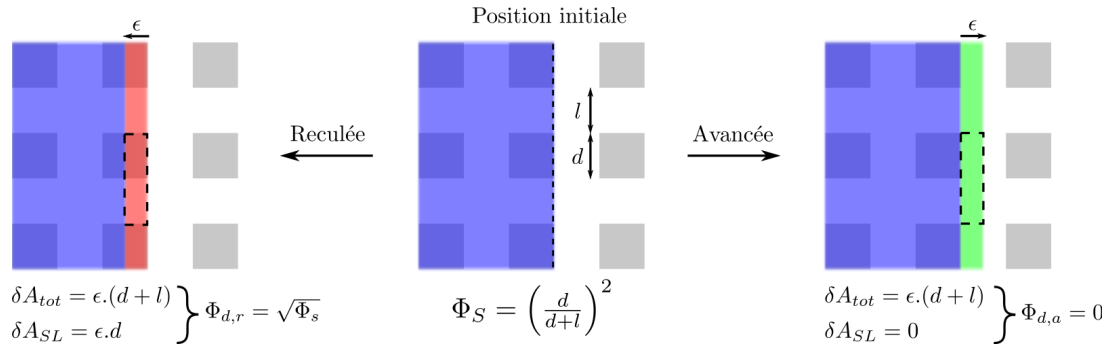


FIGURE 1.21 – Cas d'un ligne de contact avançant ou reculant sur un réseau de micro-piliers. Pour $\epsilon \ll \lambda$, le paramètre différentiel Φ_d prend la valeur minimale 0 lorsque la ligne avance et la valeur maximale $\sqrt{\Phi_S}$ lorsqu'elle recule.

Un exemple est donné sur la figure 1.21. On considère ici une goutte en état Cassie sur une surface de micro-piliers de section carrée pour laquelle la fraction surfacique de contact liquide - solide est $\Phi_S = \left(\frac{d}{d+l}\right)^2$. La ligne triple est positionnée à la frontière d'une rangée de piliers. On définit Φ_d en considérant un déplacement ϵ vers la droite (avancée de la ligne de contact) ou vers la gauche (reculée de la ligne de contact). On choisit $\epsilon \ll \lambda$, avec ici $\lambda = d + l$.

(i) Si la ligne de contact avance, l'aire parcourue sur la surface solide δA_{SL} est nulle et Φ_d prend comme valeur $\Phi_{d,a} = 0$.

(ii) Si la ligne de contact recule, l'aire parcourue sur la surface solide est $\delta A_{SL} = \epsilon \cdot d$ et l'aire totale est $\delta A_{tot} = \epsilon \cdot (d + l)$. On a alors $\Phi_{d,r} = \frac{d}{d+l} = \sqrt{\Phi_S}$.

A noter que pour des déplacements plus grands (par exemple $\epsilon = \lambda = d+l$) on retrouve $\Phi_{d,a} = \Phi_{d,r} = \Phi_S$.

En utilisant le même raisonnement qu'à la section 2 pour obtenir l'équation de Cassie - Baxter, on obtient les relations 1.25 et 1.26 reliant l'angle apparent d'avancée ou de reculée $\theta_{a/r}^*$, le paramètre différentiel $\Phi_{d,a/r}$ et l'angle d'avancée ou de reculée sur la surface plane correspondante $\theta_{a/r}$.

$$\cos \theta_a^* = \Phi_{d,a} \cdot (1 + \cos \theta_a) - 1 \quad (1.25)$$

$$\cos \theta_r^* = \Phi_{d,r} \cdot (1 + \cos \theta_r) - 1 \quad (1.26)$$

Si on reprend l'exemple ci-dessus (surface de micro-piliers à section carrée), les angles apparents sont :

$$\cos \theta_a^* = -1 \rightarrow \theta_a^* = 180^\circ \quad (1.27)$$

$$\cos \theta_r^* = \sqrt{\Phi_S} \cdot (1 + \cos \theta_r) - 1 \quad (1.28)$$

Cette relation a été démontrée expérimentalement par Choi *et al.* via des mesures d'hystérésis sur surfaces micro-structurées [Choi2009] et par la suite par Mognetti et al. via des simulations numériques [MognettiYeomans2010].

Ce modèle intermédiaire présente donc un bon compromis entre les approches « 1D » et « 2D ». Il permet d'obtenir une approximation de l'hystérésis d'angle de contact sur surface structurée en tenant compte de la dissymétrie de la ligne de contact à l'avant et à l'arrière de la goutte. A noter que le calcul des paramètres $\Phi_{d,a}$ et $\Phi_{d,r}$ ne sont possibles

que pour des géométries simples, en particulier ici un arrangement régulier de micro-piliers de section carrée.

IV Des surfaces superhydrophobes aux surfaces superomniphobes

Ces dix dernières années, un nombre croissant de surfaces superhydrophobes ont été développées via des procédés de micro / nano-fabrication très variés. L'obtention de telles surfaces reste relativement simple et consiste à allier rugosité et faible énergie de surface. Cela peut se faire soit en structurant un matériau quelconque et en le recouvrant d'une couche hydrophobe, ou alors en structurant directement un matériau hydrophobe. Un état Cassie stable peut alors être obtenu vis à vis de gouttes d'eau.

Cependant, ce type de surface n'est généralement pas capable de maintenir un état Cassie pour des liquides dont la tension de surface est plus faible. Autrement dit, pour des liquides qui ont tendance à mouiller la surface plane initiale (angle de Young inférieur à 90°). Pour cette raison, il a été nécessaire de développer un nouveau type de surface permettant d'atteindre un état Cassie avec une plus large gamme de liquides. Ces surfaces sont définies comme superomniphobes. Du point de vue de la littérature, la définition exacte du terme « superomniphobe » n'est à ce jour pas unanime et reste sujette à débat (cet aspect est discuté dans la section V.D). Pour notre part, on considérera une surface superomniphobe lorsqu'un état Cassie est atteint avec un ou des liquides de tension de surface $\gamma < 30 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette tension de surface limite est justifiée par le fait que pour $\gamma < 30 \text{ mN.m}^{-1}$, les liquides sont en général mouillants, même sur une surface hydrophobe.

Dans cette section, on s'intéresse tout d'abord à la limitation intrinsèque des surfaces superhydrophobes vis à vis de liquides de faible tension de surface. On discute ensuite la spécificité des surfaces superomniphobes par rapport aux surfaces superhydrophobes, et notamment l'importance de définir une géométrie dite ré-entrante pour obtenir un état Cassie métastable. Dans un second temps, on présente l'état de l'art des différentes surfaces réalisées ces dernières années. On discutera notamment les avantages et inconvénients d'une structuration micro ou nanométrique en terme de robustesse et d'applications envisagées. Enfin, on conclura sur les perspectives de développement de ce type de surface et les objectifs de ce travail de thèse.

A Limitation des surfaces superhydrophobes

Si on considère une goutte d'eau sur une surface superhydrophobe, la formation d'un état Cassie requiert le pincement de la ligne de contact au sommet de micro-structures tels que des micropiliers. Cette condition de pincement, représentée sur la figure 1.22, est réalisable si l'angle de contact entre l'eau et le matériau est supérieur à 90° .³

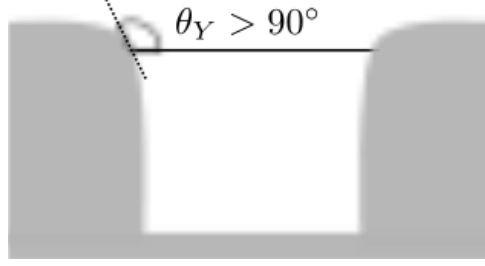


FIGURE 1.22 – Pincement de l'interface liquide - gaz sous la goutte dans le cas de l'eau sur des micro-piliers hydrophobes. L'état Cassie ne peut être maintenu que si $\theta_Y > 90^\circ$.

On rappelle que θ_Y peut être corrélé aux différentes tensions interfaciales via la relation de Young $\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma}$. γ_{sg} et γ_{sl} correspondant respectivement aux tensions interfaciales solide - gaz et solide - liquide, et γ correspondant à la tension de surface du liquide.

D'autre part, on peut approximer la composante γ_{sl} par l'équation 1.29 (cf. section II.B).

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma - 2\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma^d} - 2\sqrt{\gamma_{sg}^p \gamma^p} \quad (1.29)$$

d et p correspondent aux composantes dispersive et polaire de la tension interfaciale considérée. Pour un matériau hydrophobe, on peut négliger la composante γ_{sg}^p .⁴ On obtient alors l'équation simplifiée 1.30.

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sg} + \gamma - 2\sqrt{\gamma_{sg}^d \gamma^d} \quad (1.30)$$

En combinant la relation de Young avec l'équation 1.30, on obtient l'équation 1.31. Cette dernière permet de relier l'énergie de surface du matériau à γ , γ^d et θ_Y .

3. Rigoureusement si on tient compte de l'hystérésis, c'est l'angle θ_a qui doit être supérieur à 90° pour pouvoir obtenir une configuration stable. On considère cependant θ_Y afin de simplifier les calculs suivants.

4. On a par exemple pour le Téflon : $\gamma_{sg} = 20.0 \text{ mN.m}^{-1}$, $\gamma_{sg}^d = 18.4 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma_{sg}^p = 1.6 \text{ mN.m}^{-1}$. Pour une surface de PDMS : $\gamma_{sg} = 19.8 \text{ mN.m}^{-1}$, $\gamma_{sg}^d = 19.0 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma_{sg}^p = 0.8 \text{ mN.m}^{-1}$ [tension-solides].

$$\gamma_{sg}^d \approx \frac{\gamma^2 \cos^4(\theta_Y/2)}{\gamma^d} \quad (1.31)$$

Pour l'eau, $\gamma \approx 72.8 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma^d \approx 22.1 \text{ mN.m}^{-1}$ (cf. tableau 1.1). Ainsi pour obtenir $\theta_Y^{eau} > 90^\circ$, le matériau doit présenter une énergie de surface $\gamma_{sg} \approx \gamma_{sg}^d < 60 \text{ mN.m}^{-1}$. Cela est généralement le cas des polymères hydrophobes pour lesquels $\gamma_{sg} \approx 30 \text{ mN.m}^{-1}$ et qui présentent des angles de contact de l'ordre de 110° , en bon accord avec l'équation 1.31. De ce fait, on peut facilement obtenir l'état Cassie avec une goutte d'eau en utilisant un réseau de micro-piliers fabriqués dans un polymère hydrophobe tel que le PDMS ($\gamma_{sg} \approx 20 \text{ mN.m}^{-1}$).

Considérons maintenant une goutte de solvant. L'obtention d'un état Cassie sur la même surface requiert toujours $\theta_Y^{solvant} > 90^\circ$. Cependant, la tension de surface est cette fois beaucoup plus faible $\gamma < 30 \text{ mN.m}^{-1}$ et est en général principalement de nature dispersive. D'après l'équation 1.31, l'énergie de surface du solide nécessaire à l'obtention de $\theta_Y^{solvant} > 90^\circ$ est maintenant $\gamma_{sg} < \gamma \cos^4(\theta_Y^{solvant}/2)$ soit $\gamma_{sg} < \frac{\gamma}{4} \approx 7 \text{ mN.m}^{-1}$. Cette valeur est bien plus faible que celle présentée par les matériaux les plus hydrophobes ($\gamma_{sg} \approx 20 \text{ mN.m}^{-1}$).

Il est donc peu envisageable d'obtenir sur une surface plane des angles de contact supérieurs à 90° pour des liquides de faible tension de surface, et donc par conséquent de maintenir un état Cassie sur une surface de micro-piliers à flancs droits.

B Une géométrie ré-entrante

Une alternative permettant de stabiliser l'état Cassie pour des faibles valeurs de γ consiste à optimiser non pas la chimie de surface (i.e. minimiser l'énergie de surface du matériau) mais la géométrie des micro ou nano-structures. Afin de piéger l'interface dans une configuration telle que $\theta_Y < 90^\circ$, on a alors recours à une géométrie dite ré-entrante. Ce cas est représenté sur la figure 1.23. Un état Cassie peut alors être atteint théoriquement pour n'importe quelle valeur d'angle de contact. Le liquide étant initialement mouillant, cet état Cassie est dit métastable car il correspond à un minimum énergétique local du système, contrairement à l'état Wenzel qui est l'état de plus faible énergie.

Ce mécanisme est pour la première fois mentionné par S. Herminghaus en 2000 [Herminghaus2000] mais n'est démontré expérimentalement qu'en 2007-2008 par les

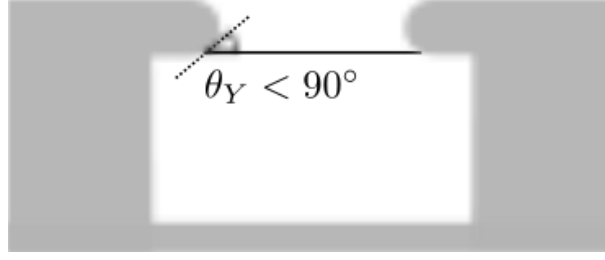


FIGURE 1.23 – Pincement de l’interface liquide - gaz sous la goutte dans le cas d’un liquide mouillant sur des micro-structures à géométrie ré-entrante. L’aspect ré-entrant permet ici de maintenir un état Cassie lorsque $\theta_Y < 90^\circ$.

équipes de R. E. Cohen (Massachusetts Institute of Technology, USA) et T. N. Krupenkin (Bell Laboratories, Lucent Technologies, USA).

C Un état métastable

Pour les liquides mouillants, l’utilisation d’une géométrie ré-entrante crée donc un nouvel état de Cassie métastable qui n’existe pas dans le cas de simples micro-piliers à flanc droit. Cet état métastable correspond à un minimum local d’énergie de Gibbs du système qu’il est possible de calculer de manière numérique ou analytique (cf. Annexe B).

En considérant par exemple une structure ayant pour paramètres géométriques $H_1 = 8 \mu m$, $H_2 = 2 \mu m$, $L = 15 \mu m$, $D_1 = 5 \mu m$ et $D_2 = 5 \mu m$ (figure 1.24), le calcul de G permet d’obtenir un diagramme énergétique tel que représenté sur la figure 1.25. Sur ces diagrammes, on représente l’énergie G du système en fonction du degré d’empalement e de la goutte sur les micro-structures et de l’angle de contact apparent θ^* ($e = 0$ si l’interface liquide - gaz est au sommet des structures et $e = H_1 + H_2$ si le liquide est totalement empalé).

On observe un minimum global de l’énergie pour $e = 10 \mu m$ (empalement total de la goutte) et $\theta^* = 75.8^\circ$. Ce minimum énergétique correspond à l’état Wenzel, qui est donc le plus stable. Cependant, si on agrandit la figure dans la fenêtre $0 < e < 5 \mu m$ et $100^\circ < \theta^* < 180^\circ$, on trouve un minimum local en $e = 1.21 \mu m$ et $\theta^* = 147.9^\circ$: c’est l’état de Cassie métastable. La valeur d’empalement $e = 1.21 \mu m$ montre que l’interface est stoppée sur la partie inférieure de la géométrie ré-entrante (car ici $H_2 = 2 \mu m$), là où l’angle formé par la tangente à la surface correspond à l’angle de Young du liquide (cf. Annexe B).

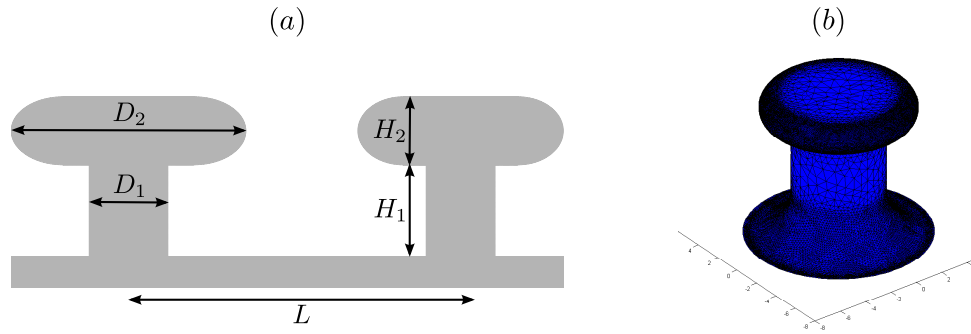


FIGURE 1.24 – (a) Géométrie considérée pour le calcul de l'énergie du système. (b) Cette géométrie est modélisée sous COMSOL Multiphysique et exportée sur Matlab pour le calcul de $G(h, \theta^*)$.

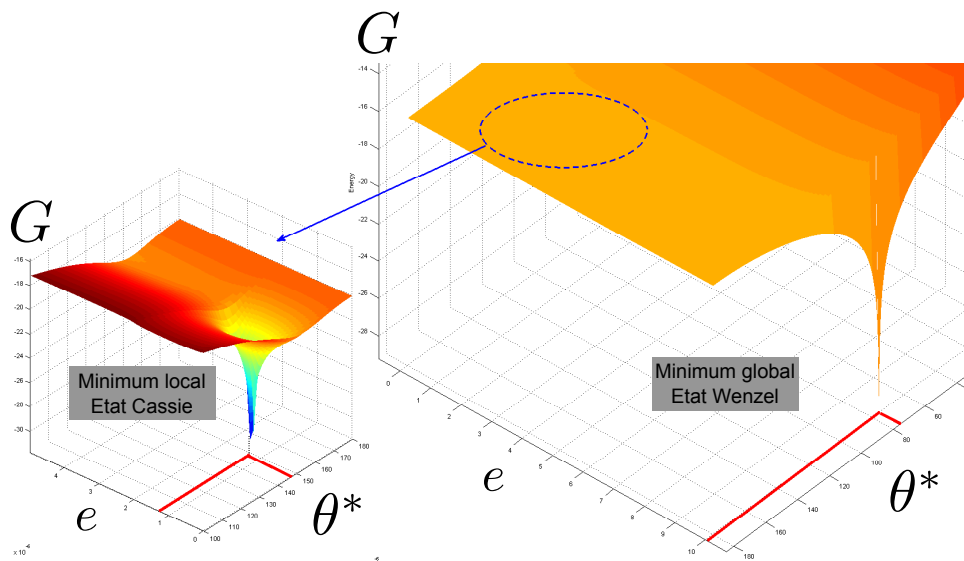


FIGURE 1.25 – Energie du système représentée en fonction du degré d'empallement e et de l'angle apparent θ^* . Le minimum global de G correspond à l'état Wenzel et le minimum local à l'état Cassie métastable.

V État de l'art

A Premières surfaces nano-structurées superomniphobes (1998 - 2000)

Les premiers travaux faisant état de surfaces non mouillantes vis à vis de liquides à faible tension de surface ont été réalisés en 1998 par l'équipe du professeur K. Tsujii (Société Kao, centre de recherche de Tokyo) [ShibuichiYamamoto1998]. Le procédé de fabrication consiste en une oxydation anodique d'Aluminium et dépôt d'une monocouche de faible énergie de surface. Il en résulte une surface nano-structurée à caractère fractal

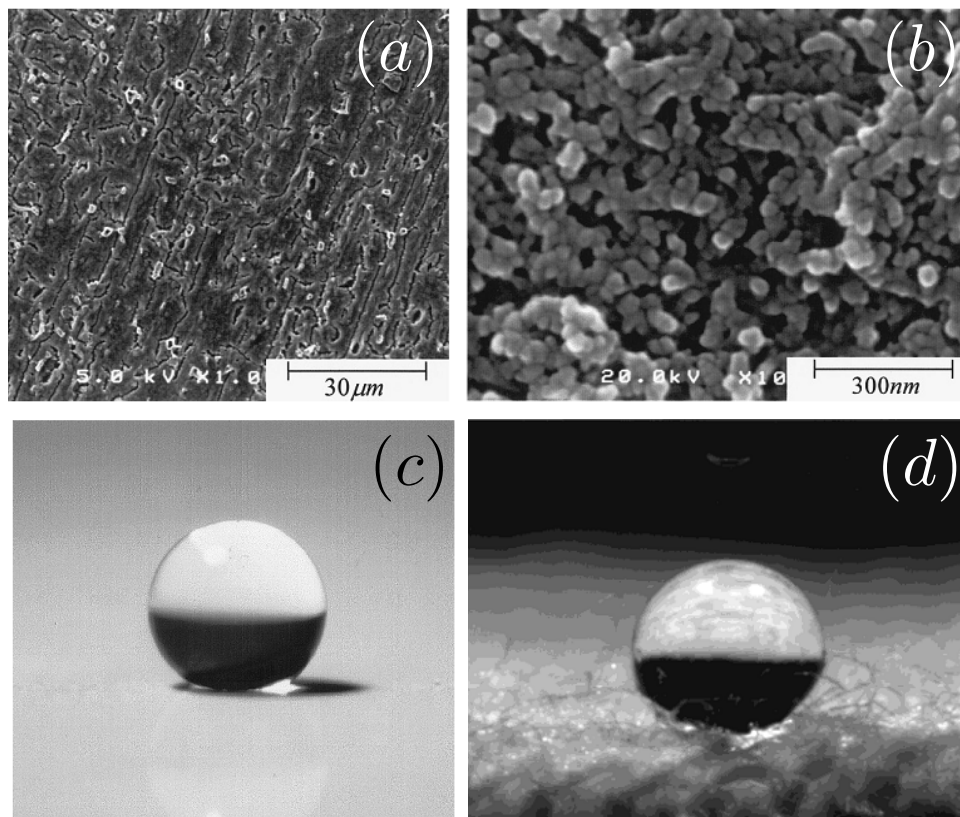


FIGURE 1.26 – (a-b) Surface nano-structurée d'aluminium obtenue par oxydation anodique par Tsujii et al. [ShibuichiYamamoto1998]. (c) Goutte d'huile de colza ($\gamma = 35 \text{ mN.m}^{-1}$) présentant un angle de contact $\theta^* = 150^\circ$. (d) Goutte d'heptane sur une surface de coton recouverte d'un polymère fluoré déposé par plasma ($\gamma = 20.1 \text{ mN.m}^{-1}$) [CoulsonWoodward2000].

(une même structure apparaît à différentes échelles) et donc une très forte rugosité (figure 1.26-(a-b)). Cette surface présente un caractère non mouillant pour une large gamme de liquides, un exemple est représenté sur la figure 1.26-c pour une goutte d'huile de colza ($\gamma = 35 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\theta_0^* = 150^\circ$). Le liquide de plus faible tension de surface testé est le décane pour lequel $\gamma = 23.8 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\theta_0^* = 126.7^\circ$, les propriétés d'adhésion (hystérésis ou angle seuil d'inclinaison α) n'étant pas mentionnées.

Un comportement superomniphobe a été également observé en 2000 par l'équipe de J. P. S. Badyal (Université de Durham, USA) via une méthode de dépôt plasma d'un polymère fluoré [CoulsonWoodward2000]. Une fois déposé sur un tissu de coton, ce matériau de très faible énergie de surface ($\approx 10 \text{ mN.m}^{-1}$) permet à des gouttes d'isopropanol ou d'heptane ($\gamma = 21.3$ et 20.1 mN.m^{-1} , respectivement) de conserver une forme sphérique (figure 1.26-d). Cependant, les valeurs des angles apparents et de l'hystérésis ne sont pas précisées.

Ces premiers travaux ne font pas explicitement état d'un aspect géométrique ré-entrant de la surface permettant d'obtenir un caractère superomniphobe. La non-mouillabilité vis à vis des liquides de faible tension de surface est alors attribuée à la faible énergie de surface de la monocouche déposée, présupposant un mécanisme identique à celui des surfaces superhydrophobes. Il est cependant bien observé que « *Some of the liquids, however, seem to exhibit contact angles on the rough surface more than 100° despite those less than 90° on the flat surface. This behavior could possibly be the result of differences in the chemical interactivity between the flat and rough substrates.* ». Les auteurs supposent alors un arrangement différent de la monocouche hydrophobe sur la surface nanostructurée qui résulterait en une énergie de surface plus faible. La notion de géométrie ré-entrante n'est explicitement mentionnée qu'en 2000 par S. Herminghaus [Herminghaus2000], énonçant que « *For $\theta < \frac{\pi}{2}$, some overhang is needed* ». Il faudra cependant attendre plusieurs années avant l'apparition des premières surfaces se basant explicitement sur ce critère géométrique.

B Premières surfaces micro-structurées (2007)

En 2007, des surfaces silicium structurées à l'échelle micrométrique sont réalisées parallèlement par les équipes de R. E. Cohen [TutejaChoi2007] et T. N. Krupenkin [AhujaTaylor2007]. Le procédé de fabrication, similaire dans les deux cas, consiste en premier lieu à déposer une couche d'oxyde sur un substrat de silicium. Une étape de photolithographie suivie d'une gravure plasma permet de définir les dimensions latérales des structures dans l'oxyde. Enfin une gravure sèche du silicium permet de définir la hauteur ainsi que de créer un aspect ré-entrant (la gravure étant sélective par rapport à l'oxyde). L'oxyde de silicium étant intrinsèquement hydrophile, les surfaces sont fonctionnalisées par une monocouche hydrophobe. Les structures obtenues sont représentées sur les figures 1.27-a ('nanonails' [AhujaTaylor2007]) et 1.27-b ('micro-hoodoos' [TutejaChoi2007, TutejaChoi2008]).

C Autres surfaces nano-structurées (2007 - 2009)

En 2007, l'équipe de D. Gao (Université de Pittsburgh, USA) développe des surfaces superomniphobes structurées à l'échelle nanométrique sur silicium [CaoPrice2008]. Ces surfaces, représentées sur la figure 1.27-c1, sont obtenues via un procédé de gravure électrochimique de silicium, résultant en un matériau poreux qui est ensuite fonctionnalisé par

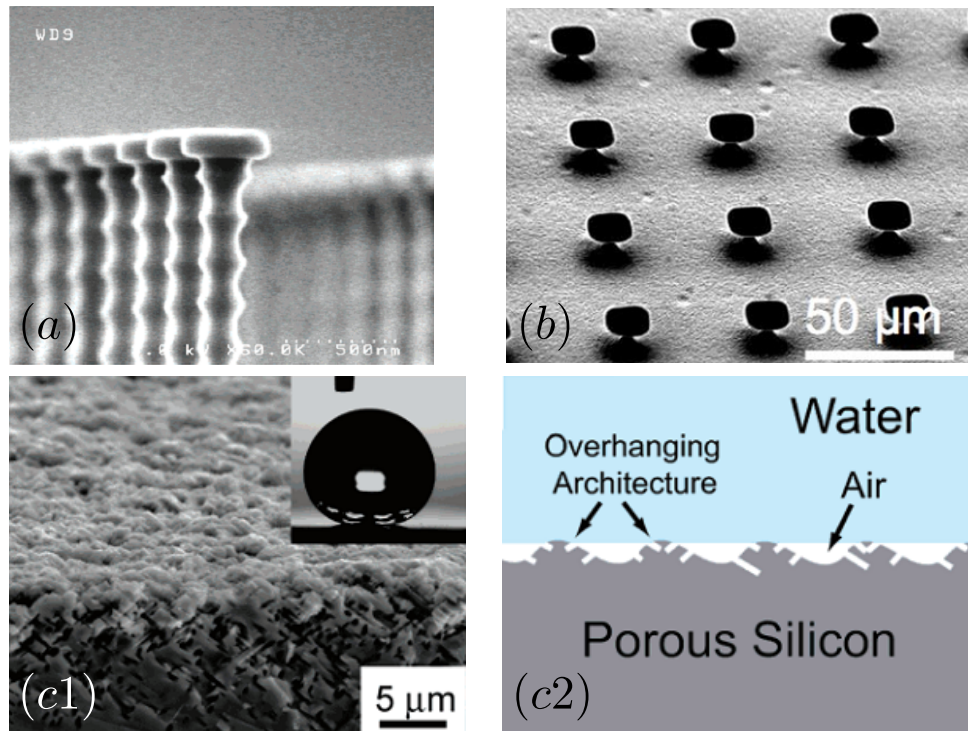


FIGURE 1.27 – (a) micro-structures ‘nanonails’ développées par Krupenkin et al. [AhujaTaylor2007]. (b) micro-structures ‘micro-hoodoos’ développées par R. E. Cohen et al. [TutejaChoi2007]. L’aspect ré-entrant de ces deux types de surface est obtenu grâce à la gravure sélective du silicium par rapport à l’oxyde. (c1) Surfaces de silicium poreux obtenues par gravure électrochimique [CaoPrice2008], (c2) l’inclinaison des pores résulte en un aspect ré-entrant.

une monocouche hydrophobe. Les pores présentant une inclinaison d’environ 45° , l’aspect superomniphobe est attribué à un aspect géométrique ré-entrant (figure 1.27-c2).

Par la suite, d’autres procédés technologiques ont été développés afin d’obtenir des surfaces superomniphobes par nano-structuration. Entre 2007 et 2009, on peut notamment citer les travaux menés par W. Ming consistant à déposer et fonctionnaliser des nanoparticules de silice sur coton [Hoefnagels2007, LengShao2009], les travaux de J. Zimmermann (Croissance de nanofilaments de silicone par CVD [ZimmermannRabe2008]), T. Darmanin (Dépôt électrochimique de polymère fluoré [DarmaninGuittard2009]) et A. Steele (Vaporisation d’une solution contenant des particules de ZnO et un copolymère fluoré [SteeleBayer2008]).

A noter qu’un caractère non-mouillant (superhydrophobe ou superomniphobe) peut également être obtenu via la combinaison de structurations micro et nanométriques. Par exemple Aulin et al. [AulinYun2009] ont utilisé des surfaces de silicium microstructurées recouvertes de microcristaux de cellulose (le tout fonctionnalisé à l’aide d’un

fluoropolymère). Cette approche est largement utilisée sur les substrats textiles afin d'obtenir des tissus résistants à l'imprégnation d'huiles. Notamment, Leng et al. [LengShao2009] ont fonctionnalisé des fibres de coton à l'aide de nanoparticules de silice et de PFTS (perfluorodecyltrichlorosilane, polymère fluoré de faible énergie de surface), aboutissant à $\theta_0^* = 153^\circ$ avec l'hexadécane et un angle seuil d'inclinaison $\alpha = 9^\circ$ pour une goutte de $20 \mu L$. Plus récemment, A. Tuteja et al. ont présenté des surfaces superomniphobes obtenues par électrofilature de micro-billes hydrophobes sur un réseau de fibres d'acier [KotaLi2012]. Ces surfaces présentent à ce jour les meilleures performances en terme de non-mouillabilité (Angle de contact $\theta^* > 150^\circ$ et hystérésis quasiment nul pour des tensions de surface allant jusque 20.1 mN.m^{-1} (heptane)). Néanmoins, il n'est à ce jour pas évident qu'une double structuration de la surface permette d'améliorer les propriétés de mouillage. Par exemple, dans le cas de la surface mentionnée précédemment, les propriétés de mouillage (angles de contact et hystérésis) sont identiques sur la nano-structuration seule (micro-billes) et sur la double structuration (fibres + micro-billes).

Ainsi en général, l'utilisation d'une double structuration n'apparaît pas indispensable à l'amélioration des propriétés de mouillage. Cela peut cependant être utile afin d'améliorer la résistance mécanique de la surface. En cas d'abrasion par exemple, la présence d'une rugosité à l'échelle micrométrique limite l'endommagement des nanostructures [VerhoBower2011].

Les tableau 1.2, 1.3 et 1.4 présentent un récapitulatif des surfaces superomniphobes développées depuis 1999 consistant en une structuration à l'échelle micrométrique, nanométrique, ou micro-nanométrique, respectivement. Sont indiqués dans les différentes colonnes :

- L'auteur ainsi que l'année de publication.
- Le type de substrat utilisé.
- La méthode de fabrication ainsi que le type de fonctionnalisation.
- Les mesures effectuées : θ_0^* : angle de contact apparent statique, $\Delta \cos \theta^*$: hystérésis d'angle de contact, α (V) : angle seuil de glissement (V : volume de la goutte), Robustesse : mesure de la pression de transition entre les états Cassie et Wenzel.
- La plus faible tension de surface pour laquelle un état Cassie est obtenu (ainsi que le liquide correspondant). L'angle apparent statique θ_0^* et l'hystérésis $\Delta \cos \theta^*$ correspondants à ce liquide.

- Les propriétés optique / mécanique de la surface obtenue, à savoir Flexible (F) et / ou Transparente (T). Ainsi que la possibilité de déposer le coating par spray (S).

TABLE 1.2 – Etat de l’art des surfaces superomphobes micro-structurées.

Auteur (Année)	Substrat	Procédé	Mesures effectuées	Liquides utilisés	γ_{min} [$mN.m^{-1}$] (liquide) θ_0^* / $\Delta\theta^*$	F = Flexible T = Transpa- rent S = Spray
Tuteja (2007) [TutejaChoi2007, TutejaChoi2008] 	Silicium	DRIE ⁵ + PFDTs ⁶	θ_0^* , $\Delta\theta^*$, Robustesse (évaporation)	8 liquides	18.4 (hexane), $\theta_0^* \approx 150^\circ$, $\Delta\theta^* \approx 35^\circ$	Aucun
Aluja (2008) [AlujaTaylon2007] 	Silicium	DRIE + C_4F_8 ⁷	θ_a^* , Robustesse (électromouillage)	8 liquides	21.8 (éthanol), $\theta_a^* = 150^\circ$, $\Delta\theta^* = NC$	Aucun
Im (2010) [ImIm2010] 	PDMS ⁸	Photolithographie par diffusion + Moulage + FOTS ⁹	θ_0^* , Robustesse (impact)	EDI, méthanol	22.7 (méthanol), $\theta_0^* = 135^\circ$, $\Delta\theta^* = NC$	F - T
Zhao (2011) [ZhaoLaw2011] 	Silicium	DRIE + FOTS	θ_0^* , $\Delta\theta^*$, α	EDI, hexadécane	27.4 (hexadécane), $\theta_0^* = 145^\circ$, $\Delta\theta^* = 47^\circ$	Aucun

5. Deep Reactive Ion Etching (Méthode de gravure sèche du silicium)

6. 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltrichlorosilane

7. Octafluorocyclobutane

8. polydiméthylsiloxane

9. tridecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrooctyl trichlorosilane

TABLE 1.3 – Etat de l'art des surfaces superomniphobes nano-structurées.

Auteur (Année)	Substrat	Procédé	Mesures effectuées	Liquides utilisés	γ_{min} [$mN.m^{-1}$] (liquide) θ_0^* / $\Delta\theta^*$	F = Flexible T = Transpa- rent S = Spray
S. Shibuishi (1998) [Shibuishi et al., 1998]	Verre	Gravure chimique + F_{10} – MAP 10	θ_0^*	21 liquides	21.6 (octane), $\theta_0^* = 105^\circ$, $\Delta\theta^* = NC$	Aucun
D. Cao (2007) [Cao et al., 2007]	Verre	Gravure électro-chimique + FOTS	θ_0^* - $\Delta\theta^*$ (EDI) - α (EDI)	EDI, diéthylène glycol, hexadécane	27.5 (hexadécane), $\theta_0^* = 151^\circ$, $\Delta\theta^* = NC$	Aucun
J. Zimmer- man (2008) [Zimmerman et al., 2008]	Verre	Croissance de nanoflaments de cone par CVD + OTS ¹¹ / PFOTS ¹²	θ_0^* - α (EDI et diiodomethane)	EDI, diiodomethane, hexadécane	27.5 (hexadécane), $\theta_0^* = 140^\circ$, $\Delta\theta^* = NC$	Aucun
T. Darmanin (2009) [Darmanin et al., 2009]	Or Ou Darmanin	Dépôt électrochimique polymère fluoré	θ_0^* - $\Delta\theta^*$ (EDI) - α (EDI)	EDI, diiodomethane, hexadécane	27.6 (hexadécane), $\theta_0^* = 145^\circ$, $\Delta\theta^* = NC$	Aucun

10. fluorinated monoalkylphosphate ($n - CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2OP(5O)(OH)_2$)

11. octadecyl-trichlorosilane

12. 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane

A. Steele (2009) 	Steele 2008	Spray casting d'une solution contenant des particules de ZnO (50 nm) et un copolymère fluoré	$\theta_0^* - \Delta\theta^*$	EDI, Huile (DTE 11M, Mobil), Hexadécane	27.5 (hexadécane), $\theta_0^* = 154^\circ$, $\Delta\theta^* = 6^\circ$	F - T - S
S. M. M. Ramos (2009) 	Ramos 2009	Oxyde thermique + gravure ionique + gravure HF + PFOTS	$\theta_0^* - \Delta\theta^*$	8 liquides	18.0 (hexane), $\theta_0^* = 65^\circ$, $\Delta\theta^* = 11^\circ$	Aucun
Brunet (2010) 	Brunet 2010	Croissance CVD de nanofils + PFOTS	θ_0^* - Robustesse (impacts)	10 liquides	25.6 (eau :éthanol / 65% :35%), $\theta_0^* = 130^\circ$, $\Delta\theta^* = 1^\circ$	Aucun
Kumar (2010) 	Kumar 2010	Gravure RIE + Oxyde PECVD + FDTS	$\theta_0^* - \Delta\theta^*$	EDI, benzyl-alcohol	38 (benzyl-alcohol), $\theta_0^* = 151^\circ$, $\Delta\theta^* = 24^\circ$	Aucun
Liu (2010) 	Liu 2010	Gravure chimique + différentes fonctionnalisations	θ_0^* - Robustesse (impacts)	EDI, éthylène glycol, hexadécane	27.4 (hexadécane), $\theta_0^* = 140^\circ$, $\Delta\theta^* = NC$	Aucun
Yang (2010) 	Yang 2011	Pulvérisation de perfluoro-octanoate de cuivre	$\theta_0^* - \Delta\theta^* - \alpha$	7 liquides	25.3 (dodécane), $\theta_0^* = 150^\circ$, $\Delta\theta^* \approx 50^\circ$	T - F - S

13. Les Etats Cassie / Wenzel ne sont pas clairement identifiés, on a plutôt ici affaire à des états intermédiaires pour lesquels le liquide pénètre partiellement la nano-structuration

14. heptadeca fluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl trichlorosilane

Yang (2011)	Gravure chimique + acide perfluorooctanoïque	$\theta_0^* - \Delta\theta^* - \alpha$	8 liquides	23.8 (décane), $\theta_0^* = 151^\circ, \Delta\theta^* = 45^\circ$	Aucun
----------------	--	--	------------	---	-------

TABLE 1.4 – Etat de l’art des surfaces superomniphobes présentant une double structuration.

Auteur (Année)	Substrat	Procédé	Mesures effectuées	Liquides utilisés	γ_{min} [$mN.m^{-1}$] (liquide) θ_0^* / $\Delta\theta^*$	F = Flexible T = Transpa- rent S = Spray
Coulson (2000) ¹⁵	Woodward Coton	Dépôt Plasma d’un polymère fluoré	-	isopropanol, heptane	20.1 (heptane)	F - (T)
Ming (2007,2009) LengShao 	Hoefnagels Coton	Dépôt de nanoparticules de silicium + PFDTs	θ_0^* , α	EDL, huile de colza, hexadécane	27.4 (hexadécane), $\theta_0^* = 152^\circ$, $\Delta\theta^* = NC$	Aucun
Aulin (2009) ¹⁶	Yusuf Silicium	Gravure DRIE + nanocristaux de cellulose + FOTS	θ_0^* , $\Delta\theta^*$, α	huile de ricin, hexadécane, décane	23.8 (décane), $\theta_0^* = 107^\circ$, $\Delta\theta^* = 2^\circ$	Aucun
Tuteja (2012) 	Kotali d’acier	électrofilature de micro-billes hydrophobes	θ_0^* , $\Delta\theta^*$, α , Robustesse (pression hydrostatique)	7 liquides	20.1 (heptane), $\theta_a^* = 155^\circ$, $\Delta\theta^* = 4^\circ$	F

15. Cette étude se focalise sur le développement d’une méthode de dépôt plasma d’un polymère fluoré. Lorsque ce polymère est déposé sur du coton, une observation optique montre que des gouttes d’isopropanol ou d’hexadécane restent sphériques, cependant aucune caractérisation quantitative des angles de contact n’est présentée.

16. L’ajout d’une seconde structuration nanométrique n’améliore pas ici les performances, la mouillabilité du décane sur la surface micro-structurée (sans cellulose) étant $\theta_0^* = 133^\circ$ et $\Delta\theta^* = 1^\circ$.

D Terminologie

Comme nous avons pu le voir, il existe de nombreux types de surfaces dites superomniphobes. Toutes ces surfaces ne présentent pas les mêmes propriétés de mouillage ni le même potentiel applicatif. Il est difficile de réaliser un classement général de ces surfaces en terme de « performance ». En effet, la qualité d'une surface peut faire référence :

- à ses propriétés de mouillage (angles de contact, hystérésis, liquide de plus faible tension de surface maintenu en état Cassie, robustesse)
- à sa résistance mécanique (résistance à l'abrasion, durée dans le temps)
- à ses autres propriétés mécanique (flexibilité), optique (transparence), chimique (biocompatibilité, toxicité)...
- aux avantages, inconvénients et coût du procédé de fabrication (technologie salle blanche, dépôt par spray, possibilité d'obtenir des surfaces importantes...)

De manière générale, les surfaces sont classées suivant leurs propriétés de mouillage. C'est en l'occurrence à partir de ce critère que nous avons précédemment défini le terme de surface superomniphobe (surface permettant de maintenir un état Cassie avec des liquides de tension de surface $\gamma < 30 \text{ mN.m}^{-1}$, cf. section IV). Il faut noter cependant qu'à ce jour, la définition exacte du terme « superomniphobe » n'est pas unanime. Le tableau 1.5 récapitule par exemple quelques définitions données dans la littérature. Comme on peut le voir, ces définitions sont de manière générale plutôt vagues. Elles consistent en un critère sur l'angle de contact apparent θ^* et éventuellement sur l'hystérésis $\Delta\theta^*$. Ces critères devant être satisfait soit pour un certain type de liquide, soit pour « des liquides de faible tension de surface », ou encore pour « des huiles ».

TABLE 1.5 – Définitions données dans la littérature pour une surface superomniphobe.

Auteur (Année) [Référence]	Définition
Cao (2008) [CaoPrice2008]	$\theta_0^* > 150^\circ$ pour l'huile
Darmanin (2009) [DarmaninGuittard2009]	$\theta_0^* > 150^\circ$ pour l'hexadécane

Kumar (2010) [RajendraKumarMogensen2010]	$\theta_0^* > 150^\circ$ pour les huiles
Leng (2009) [LengShao2009]	$\theta_0^* > 150^\circ$ et faible hystérésis pour $\gamma < 35 \text{ mN/m}$
Steele (2008) [SteeleBayer2008]	$\theta_0^* > 150^\circ$ et $\Delta\theta^* < 10^\circ$ pour les huiles
Tuteja (2008) [TutejaChoi2008]	$\theta_0^* > 150^\circ$ et faible hystérésis pour les liquides de faible tension de surface tels que les alcanes

Le principal point de divergence concerne la prise en compte de la notion d'hystérésis dans la définition du terme « superomniphobe ». De manière générale, on peut distinguer dans la littérature deux points de vue (ces derniers sont également valables quant à la définition du terme superhydrophobe). D'une part, certains auteurs considèrent que le préfixe « super » doit faire référence aux surfaces présentant un hystérésis négligeable. Dans ce cas, les termes hydrophobe / omniphobe sont utilisés sur les surfaces présentant $\theta^* > 150^\circ$ mais avec un hystérésis non négligeable. D'autre auteurs considèrent que les termes hydrophobe / omniphobe doivent être conservés pour faire référence à des surfaces planes. Dans ce cas, les termes superhydrophobe / superomniphobe font référence à des surfaces structurées présentant $\theta^* > 150^\circ$, sans critère particulier sur l'hystérésis. Dans ce second cas, on ajoute alors parfois un adjectif faisant référence à l'hystérésis, tel que « sticky superomniphobic » (adhésion modérée ou importante) ou « slippery superomniphobic » (faible adhésion).

Le premier des deux points de vue ci-dessus considère plutôt l'hystérésis comme une propriété intrinsèque de la surface. Or, pour une surface superhydrophobe composée par exemple de micro-piliers de silicium, l'hystérésis peut être modulé via la densité des micro-piliers. Pour une surface superomniphobe, l'hystérésis ne dépendra non pas seulement de la densité des micro ou nano structures, mais également du liquide considéré. Ainsi, pour un type de surface donné, l'hystérésis peut être modulé par différents paramètres. Pour cette raison, on privilégiera dans notre étude le second point de vue en considérant l'hystérésis comme une propriété extrinsèque de la surface (il en est de même pour la robustesse).

Un second point concerne l'utilisation des termes « huile » ou « liquides de faible tension de surface ». Ces termes sont relativement vagues et on peut légitimement se demander à partir de quelle valeur de γ une surface peut-elle être considérée comme superomniphobe ? On peut par exemple définir une valeur seuil de γ pour laquelle les liquides

ne peuvent être maintenus en état Cassie sur une simple surface superhydrophobe. Cela correspond à la valeur seuil de γ pour laquelle l'angle de contact du liquide $\theta_r < \theta < \theta_a$ ne peut excéder 90° sur les matériaux de faible énergie de surface. On observe expérimentalement que cette valeur est d'environ 30 mN.m^{-1} (cf. Chapitre 2, section III-B). Pour cette raison on choisit cette valeur seuil afin de définir le terme « superomniphobe ».

Enfin, la majorité des définitions proposées se basent sur le critère $\theta^* > 150^\circ$ et non sur l'état de mouillage. En pratique, il est également possible, dans des cas particuliers, d'obtenir des angles apparents importants en état Wenzel. Les propriétés de non-mouillabilité sont alors perdues dans le sens où il n'existe plus d'interface composite sous la goutte et l'hystérésis devient très important (cf. effet « pétal de rose » [FengZhang2008]). Par conséquent, le critère essentiel est plutôt d'obtenir un état Cassie. Le fait que $\theta^* > 150^\circ$ n'est qu'une conséquence de cet état.

VI Avantages et inconvénients d'une nano ou micro structuration

A Nano-structures : des surfaces plus robustes

Au commencement de ce travail de thèse en 2009, plusieurs méthodes permettent d'obtenir un caractère superomniphobe par nanotexturation. L'utilisation de structures d'échelle nanométrique présente certains avantages. D'un point de vue technologique, le procédé de fabrication est généralement simple et ne nécessite pas d'étape de photolithographie. En particulier, il est possible, comme l'on montré les travaux de A. Steele, d'obtenir une surface nanostructurée superomniphobe par vaporisation, ce qui permet alors d'appliquer le dépôt sur des matériaux variés, éventuellement transparents et/ou flexibles [SteeleBayer2008]. Cela présente un avantage important ainsi qu'un fort potentiel en terme d'application et de transfert industriel.

Néanmoins, à une échelle nanométrique, il peut être difficile d'obtenir une structuration homogène et en particulier de maîtriser l'aspect ré-entrant de la géométrie. L'état de mouillage des liquides est alors parfois intermédiaire (entre les configurations Cassie et Wenzel). Par conséquent, lorsque γ diminue, le liquide pénètre partiellement les aspérités là où l'aspect ré-entrant est moins marqué [DufourPerry2012].

« Rose petal effect »

En pratique, il est possible dans des cas particulier d'obtenir des angles apparents importants en état Wenzel, et ce même pour des liquides de faible tension de surface. On obtient alors en même temps un fort hystérésis. Cette configuration est par exemple évoqué par W. Ming et al. pour une goutte d'hexadécane sur un textile superomniphobe [Hoefnagels2007] : « *When hexadecane is used as the probe liquid, its static contact angle is about 135° [...]. However, the droplet does not roll off of the textile* ». Cet effet peut être attribué à différents phénomènes.

D'une part, il est possible que les micro ou nanostructures limitent la propagation latérale du liquide. Dans ce cas lorsqu'une goutte est déposée, elle s'imprègne entre les structures et adopte un angle apparent d'avancée qui peut être relativement important. Cet état métastable n'est pas décrit par les modèles théoriques et nécessite une résolution numérique. Ce type de piégeage latéral de la ligne d'avancée de la goutte a été modélisé numériquement par M. Brinkmann et al. [SempredonHerminghaus2012], un exemple est représenté sur la figure 1.28. On peut voir notamment sur la figure 1.28-c que pour un liquide présentant un angle de Young $\theta_Y = 60^\circ$, le piégeage de la ligne d'avancée en état Wenzel peut mener à un angle $\theta_{W,a}^* = 110^\circ$. L'étude montre notamment que pour des structures denses et de fort rapport d'aspect, il est possible d'atteindre $\theta_{W,a}^* > 130^\circ$ lorsque $\theta_Y < 60^\circ$.

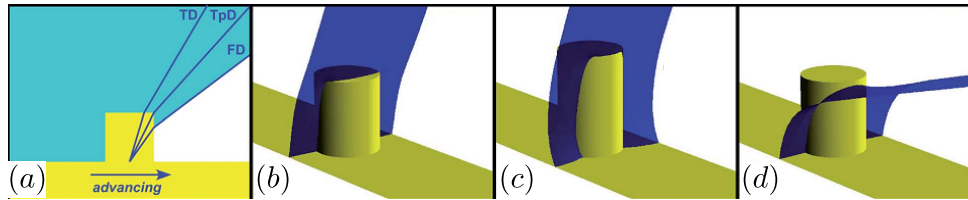


FIGURE 1.28 – Différentes configurations de piégeage de la ligne d'avancée pour une goutte en état Wenzel. L'interface se déplace de gauche à droite et les trois configurations sont représentées sur la figure (a). (b) $\theta_Y = 100^\circ \rightarrow \theta_{W,a}^* = 110^\circ$ (c) $\theta_Y = 60^\circ \rightarrow \theta_{W,a}^* = 110^\circ$ (d) $\theta_Y = 100^\circ \rightarrow \theta_{W,a}^* = 160^\circ$.

Ces surfaces peuvent être définies comme superomniphobes dans le sens où elles limitent la propagation latérale du liquide. Cette définition est différente de celle généralement considérée, où on considère la résistance à une propagation verticale du liquide (de l'état Cassie vers l'état Wenzel). Néanmoins, ce type de mécanisme peut également présenter un intérêt pour certaines applications qui visent à confiner latéralement des liquides sur une surface [JokinenSainiemi2011].

L'avantage en terme de fabrication ainsi que la faible dimension caractéristique des surface nano-structurées en font une bonne solution pour les applications liées aux propriétés d'auto-nettoyage [Jonsson2011, BhushanJung2009] ou à la réduction du frottement entre liquide et solide [JolyBiben2009]. Nous avons vu précédemment que la robustesse varie à l'inverse de la longueur caractéristique des structures. Par conséquent, une surface structurée à l'échelle nanométrique sera bien plus robuste qu'une surface micro-structurée si elle est soumise à un impact de goutte ou à une pression importante (par exemple si elle est implémentée dans un micro-canal ou dans un dispositif d'électromouillage [Jonsson2011]).

La figure 1.29 montre par exemple le rebond d'une goutte de tension de surface $\gamma = 33 \text{ mN.m}^{-1}$ sur une surface superomniphobe nano-structurée composée de nanofils de silicium obtenus par une croissance CVD (Chemical Vapor Deposition) [NhungNguyenBrunet2010, NhungPhD]. La pression hydrodynamique engendrée par l'impact est d'environ 1 kPa et ne provoque pas l'empalement du liquide malgré la densité extrêmement faible des structures (ici $\Phi_s < 0.1$).

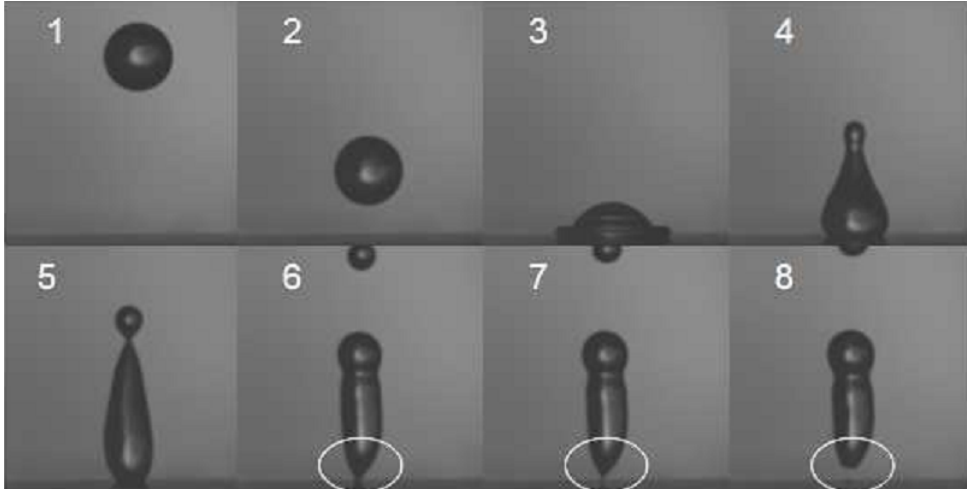


FIGURE 1.29 – Rebond d'une goutte composée d'un mélange eau - éthanol (70% / 30%, $\gamma = 33 \text{ mN.m}^{-1}$) sur une surface nanotexturée composée de nanofils de silicium. La vitesse d'impact est $v \approx 1.4 \text{ m.s}^{-1}$, et la pression engendrée $P \approx \frac{1}{2}\rho v^2 \approx 1 \text{ kPa}$ (densité $\rho \approx 0.951 \text{ g.cm}^{-3}$). Reproduit à partir de la référence [NhungPhD]

D'autre part, dans le cas où ces surfaces nanotexturées présentent un effet « Rose petal » elles peuvent être utilisées pour confiner des liquides [JokinenSainiemi2011] ou isoler des cellules [PiretGalopin2011]. Deux exemples sont représentés sur la figure 1.30.

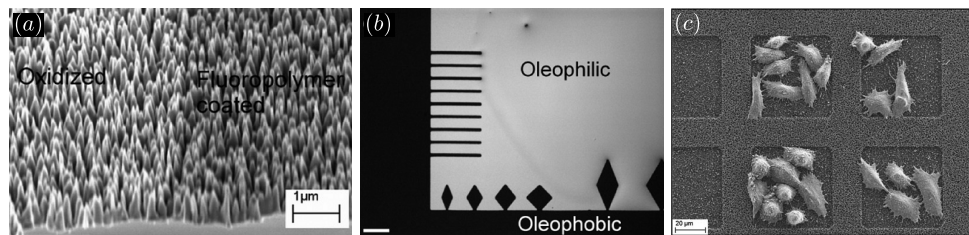


FIGURE 1.30 – (a) Nanostructures obtenues par gravure DRIE de silicium. Les structures sont fonctionnalisées afin de présenter un caractère mouillant à gauche et non-mouillant à droite. La partie mouillante favorise l'étalement du liquide (ici une huile) tandis que la partie non-mouillante permet d'empêcher la propagation latérale du liquide (effet « Rose petal ») [JokinenSainiemi2011] (b) Confinement d'une huile ($\gamma \approx 32 \text{ mN.m}^{-1}$) dans la zone mouillante. (c) Isolation de cellules CHO (Chinese hamster ovary) sur une surface de nanofils de silicium. Les zones superhydrophobes et les carrés superhydrophiles permettent respectivement d'empêcher et de favoriser l'adhésion des cellules (reproduit à partir de la référence [PiretGalopin2011]).

B Micro-structures : vers une meilleure compréhension du mouillage et des applications innovantes

Les structures micrométriques, de par leur échelle, offrent une robustesse plus faible et sont donc moins adaptées aux applications impliquant des pressions importantes. Cependant, les procédés de fabrication utilisés permettent de maîtriser précisément les paramètres géométriques, et en particulier d'obtenir un aspect ré-entrant homogène. Cette échelle de structuration est particulièrement utile afin de valider les modèles théoriques et comprendre les mécanismes physiques gouvernant l'interaction solide - surface (i.e. dépendance des angles de contact et de la robustesse vis à vis des paramètres géométriques).

D'autres part, on a vu émerger récemment plusieurs champs d'applications des surfaces super-hydro(-omni)phobes prenant avantage d'une structuration micro et non nanométrique. On peut citer en particulier les travaux de F. Angelis et al. consistant à combiner une ingénierie de surface superhydrophobe à une détection par plasmon de surface [AngelisF.GentileF.2011]. Comme le montre la figure 1.31, l'échelle micrométrique des piliers permet d'en faire des capteurs SERS (spectroscopie Raman exaltée en surface). La synergie entre superhydrophobicité et détection SERS permet alors de détecter des concentrations extrêmement faibles de molécules : jusque $10^{-18} \text{ mol.l}^{-1}$.

Une autre application récemment développée par A. Tuteja et al. consiste à combiner superomniphobicité et électromouillage sur diélectrique (EWOD) afin de séparer des émulsions eau - huile [KwonKota2012]. La surface consiste alors en une membrane de nylon (rayon des fibres d'environ $20 \text{ } \mu\text{m}$) fonctionnalisée d'une couche hydrophobe. Sous

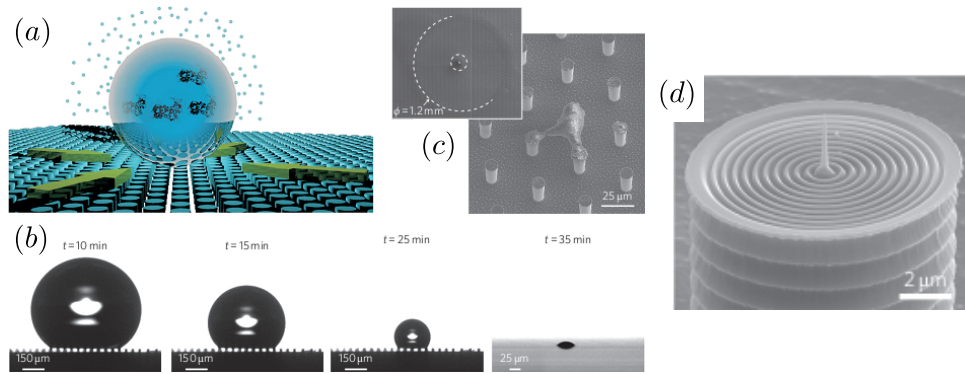


FIGURE 1.31 – (a) Schéma de l'évaporation d'une goutte sur une surface superhydrophobe. La faible interaction liquide - surface évite le dépôt de matériel biologique durant l'évaporation. (b) Suivi du mécanisme d'évaporation. (c) Image MEB montrant l'emprunte initiale de la goutte (diamètre 1.2 mm) et le dépôt final du matériel biologique sur quelques piliers. (d) structure plasmonique fabriquée sur le sommet des micro-piliers.

l'effet d'une force d'électromouillage, cette membrane laisse passer l'eau mais piège les gouttes d'huile (ici l'hexadécane) dont le diamètre est supérieur à l'espacement entre les fibres (environ $28 \mu\text{m}$). L'efficacité de séparation est alors supérieure à 99%. Cette étude prend avantage de la dimension micrométrique des fibres afin de permettre l'écoulement de l'eau sous l'effet de la pression hydrostatique (une membrane avec des pores nanométriques présenterait une résistance beaucoup plus importante à l'écoulement, nécessitant une forte source de pression externe.).

Enfin, l'utilisation combinée de micro et nano-structures permet d'effectuer des transitions réversibles entre différents états de mouillage (figure 1.32-a). Cette approche a été utilisée par l'équipe de H. A. Ras (Université de Aalto, Finlande) qui montre que ce type de surface permet de stocker des données (l'état de mouillage local permettant de coder un bit) ou de faire de l'affichage (figure 1.32-b). La réversibilité du phénomène réside dans le fait qu'une transition de mouillage s'effectue à l'échelle micrométrique mais pas nanométrique.

Comme le montre les exemples ci-dessus, l'échelle micrométrique laisse entrevoir d'autres applications, plus variées et innovantes, pour lesquelles la présence d'une structuration micrométrique est nécessaire. A noter que pour deux des trois applications présentées (couplage avec la plasmonique et réversibilité), les surfaces concernées sont superhydrophobes et non superomniphobes, ce qui limite leur utilisation à des liquides de forte tension de surface tel que l'eau. L'utilisation de structures ré-entrantes serait dans ces deux cas très favorable. En effet dans le cas de la plasmonique cela étendrait le domaine d'application de ce type d'analyse à une plus large gamme de liquides (fluides biologiques, solvants). D'autre part, dans le cas d'une perspective de stockage de données ou de système d'af-

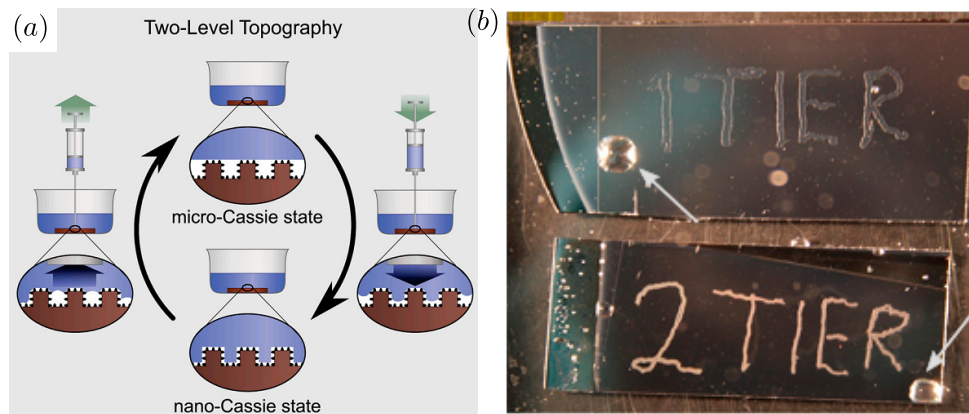


FIGURE 1.32 – (a) Transition entre différents états de mouillage sur une surface superhydrophobe micro et nano structurée. Lorsqu’une pression est appliquée, le liquide s’empale à l’échelle micrométrique mais pas nanométrique. Le piégeage de l’air dans les nanostructures rend possible la transition inverse quand une pression négative est appliquée (Cette transition inverse n’est pas possible dans le cas d’une structuration micrométrique uniquement). (b) Comparaison du contraste obtenu pour une structuration micro uniquement (en haut, non réversible) et une structuration micro-nano (en bas, réversible).

fichage, cela permettrait l’utilisation de liquides non volatils, dont la tension de surface peut être plus faible.

VII Objectifs de la thèse

Au démarrage de cette thèse en 2009, le nombre de surfaces à caractère superomniphobe disponibles dans la littérature est relativement faible (sept surfaces disponibles, dont deux structurées à l’échelle micrométrique, cf. tableau 1.2, 1.3 et 1.4).

D’une part, concernant les surfaces nano-structurées ou présentant une double structuration, la caractérisation des propriétés de mouillage est généralement incomplète (pas de mesure systématique d’hystérésis [ShibuichiYamamoto1998, CaoPrice2008, ZimmermannRabe2008, CoulsonWoodward2000] et/ou de robustesse [ShibuichiYamamoto1998, CaoPrice2008, ZimmermannRabe2008, CoulsonWoodward2000, Hoefnagels2007, AulinYun2009]). De plus, le nombre de liquides utilisés est relativement faible (en général 2 ou 3 liquides [CaoPrice2008, ZimmermannRabe2008, CoulsonWoodward2000, Hoefnagels2007, AulinYun2009]). L’utilisation de nano-structures ne permet généralement pas une bonne maîtrise de l’aspect ré-entrant de la géométrie. Par conséquent, on observe souvent un état de mouillage intermédiaire ou un effet « Rose petal » pour les liquides de

faible tension de surface (i.e. le liquide pénètre partiellement dans les aspérités, présentant un angle de contact apparent θ^* important mais une forte adhésion).

D'autre part, les surfaces micro-structurées développées par A. Tuteja et al. [**TutejaChoi2007**, **TutejaChoi2008**] et A. Ahuja et al. [**AhujaTaylor2007**] permettent une meilleure maîtrise de la géométrie et proposent des mesures plus systématiques (environ 8 liquides utilisés, mesures d'hystérésis et de robustesse). Cependant, ces surfaces sont développées via des technologies de microfabrication silicium relativement coûteuses et complexes qui limitent fortement le champ d'application de ces matériaux.

Enfin, malgré leurs propriétés de non mouillabilité, aucune de ces surfaces (micro ou nano structurées) ne présente à la fois un caractère flexible et transparent.

Ainsi le premier objectif de cette thèse consiste à développer un procédé de fabrication alternatif visant à obtenir des surfaces superomniphobes sur un substrat souple de type polymère. Cette volonté s'inscrit à la fois dans un contexte de développement durable via l'utilisation de matériaux de type polymère et s'intègre dans l'utilisation croissante de matériaux souples dans le domaine de la microélectronique et de la microfluidique.

Un second objectif consiste à caractériser les phénomènes de mouillage sur ces surfaces de manière exhaustive en mesurant à la fois les propriétés de non mouillabilité (Etat de mouillage, angles apparents statiques), d'adhésion (hystérésis) et de robustesse (transition de mouillage). Cette étude est menée en utilisant une large gamme de liquides et en faisant varier les paramètres géométriques des micro-structures. Le but de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes physiques ainsi qu'à une confrontation avec les modèles théoriques existants. On privilégie des structures micrométriques, permettant un bon contrôle de la géométrie.

Nous verrons en conclusion du second chapitre que les résultats de ces caractérisations macroscopiques du mouillage soulèvent certaines questions théoriques, notamment concernant le phénomène d'adhésion, ou hystérésis. Pour cette raison, un dernier objectif de ce travail de thèse se focalise sur l'étude des propriétés de mouillage à l'échelle micrométrique. Cette étude fait l'objet du chapitre 3.

Enfin, cette thèse vise également à explorer le potentiel des surfaces superomniphobes en terme d'applications innovantes. Dans cette optique, on s'intéresse dans le chapitre 3 à l'utilisation de ces surfaces afin de déposer de manière passive des micro-volumes de liquide.

VIII Conclusion du chapitre 1

Depuis les premières études relatives au mouillage de surfaces hétérogènes dans les années 1940, une multitude de surfaces à caractère superhydrophobe ont été développées. Cependant, de part leurs propriétés intrinsèques, ces surfaces limitent les applications actuelles à des liquides de tension de surface élevée tel que l'eau. Le développement de surfaces à caractère superomniphobe permet de lever cette restriction. Apparues dès 1998, ces surfaces ont connues un réel essor à partir de 2007 grâce à une meilleure compréhension des phénomènes physiques sous-jacents, et en particulier de l'importance d'une géométrie dite ré-entrante.

Aujourd'hui, plusieurs procédés de fabrication permettent d'obtenir ce type de surface via une structuration à l'échelle nanométrique. Cependant, les approches visant à obtenir des surfaces superomniphobes micro-structurées sont peu nombreuses et reposent sur des technologies de microfabrication silicium. Dans un contexte de développement durable, le développement de ces surfaces sur des matériaux alternatifs, et plus particulièrement des polymères, présenterait un avantage en terme de coût. Cela permettrait également d'allier les propriétés de non-mouillabilité à un caractère flexible et/ou transparent. De plus, l'utilisation de structures micrométriques offre la possibilité d'une meilleure compréhension physique du mouillage et ouvre la voie à des applications innovantes, ces dernières n'étant pas toujours compatibles avec une nano-structuration.

Pour ces raisons, le premier objectif de cette thèse a été de développer des méthodes de fabrication alternatives permettant d'obtenir des surfaces superomniphobes micro-structurées sur polymère, permettant ainsi de les rendre transparentes et flexibles. Les procédés de fabrication mis en place font l'objet du chapitre 2, ainsi que les caractérisations de mouillage (angles de contact, hystérésis, robustesse) et comparaisons avec les modèles théoriques.

Chapitre 2

Surfaces superomniphobes : microfabrication et propriétés de mouillage statiques

I Introduction

Ce chapitre présente dans un premier temps une méthode de microfabrication permettant d'obtenir des surfaces superomniphobes flexibles sur polymère via un procédé de moulage. Le procédé technologique est décliné de deux manières, permettant d'obtenir soit des surfaces entièrement réalisées en polymère, soit des surfaces composites polymère - nitrure de silicium.

On présente dans la partie III les différentes méthodes de mesure qui ont été utilisées pour caractériser les propriétés de mouillage de ces surfaces et leur résistance à l'imprégnation de gouttes (pénétration du liquide entre les micro-structures). Les résultats de mouillage statique font l'objet de la partie IV dans laquelle sont confrontés les avantages et inconvénients des deux types de surfaces utilisés.

La partie V se focalise sur les mesures d'adhésion. On compare notamment les résultats d'hystérésis obtenus au modèle de Cassie différentiel présenté dans le chapitre 1.

La dernière partie présente les résultats des mesures de robustesse obtenues par impact et évaporation de goutte. On rappellera les différents mécanismes pouvant provoquer l'empalement et on discutera de la corrélation entre les deux méthodes de mesure.

En conclusion, on discutera les performances des surfaces réalisées en terme de non mouillabilité et de robustesse. Enfin, on évoquera les perspectives envisagées pour améliorer la méthode de fabrication et les performances de ces surfaces.

II Surfaces superomniphobes : Procédés de microfabrication

Durant cette thèse, deux types de surfaces superomniphobes ont été réalisées. Le matériau de base utilisé est le Polydiméthylsiloxane (PDMS), un polymère de la famille des siloxanes. La première approche consiste en un procédé de moulage de PDMS sur une double couche de résines structurées. On obtient dans ce cas des micro-structures entièrement réalisées en polymère. Ce type de surface présente l'avantage d'être simple à fabriquer car ne nécessitant qu'une seule étape de photolithographie.

La seconde approche permet d'obtenir des structures composées de PDMS et de nitrure de silicium. Au prix d'un procédé plus complexe, cette technique permet une meilleure modulation des dimensions (les diamètres de la base et de la partie supérieure de la structure peuvent être fixés indépendamment) ainsi qu'une meilleure résistance mécanique.

A Surfaces PDMS

Pour d'obtenir des structures homogènes en PDMS, un procédé de moulage a été utilisé. La structuration d'une double couche de résines photosensibles permet d'obtenir l'aspect ré-entrant nécessaire au caractère superomniphobe. Cette approche est inspirée d'une méthode de fabrication d'adhésif secs qui nécessite l'obtention de micro-structures de formes similaires [SameotoMenon2009]. Les principales étapes de fabrication sont représentées sur la figure 2.1 et listées ci-dessous :

1. Fabrication du moule en résines.
2. Moulage et démoulage du polymère.
3. Fonctionnalisation de surface.

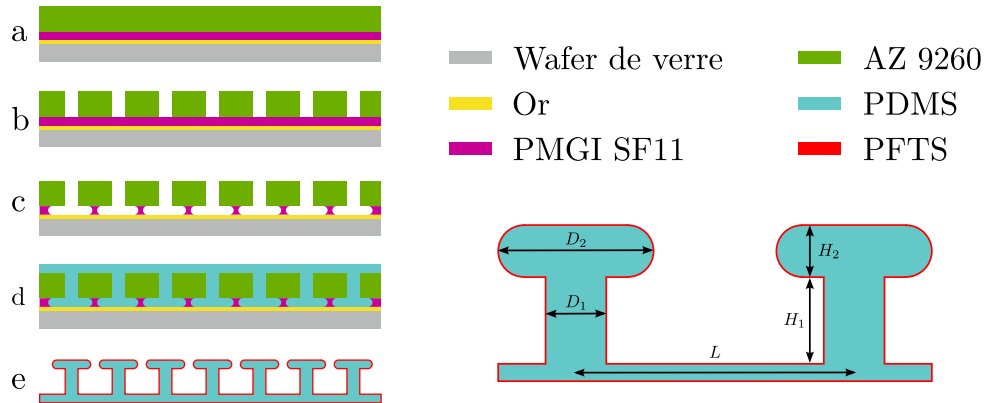


FIGURE 2.1 – Procédé de microfabrication pour l'obtention de micro-structures superomniphobes en PDMS : (a) Dépôt d'une couche d'or anti-adhésive et enduction centrifuge d'une double couche de résines photosensibles (b) Photolithographie de la résine épaisse (c) Sous-gravure de la PMGI (d) Moulage du PDMS (e) Fonctionnalisation de la surface.

1 Fabrication du moule

1.1 Préparation du substrat

On utilise comme support un substrat de verre d'épaisseur 200 μm . On procède à un premier nettoyage à l'acétone, suivi d'un rinçage à l'isopropanol et d'un séchage à l'azote. Un second nettoyage est effectué par plasma O₂ (Système plasma PICO) avec les paramètres présentés dans le tableau 2.1.

Gaz	Pression	Puissance	Temps
O ₂ / 30 sccm	0.4 mbar	100 W	3 min

TABLE 2.1 – Paramètres de nettoyage plasma du substrat de verre.

On dépose sur le substrat de verre une couche d'or de 200 nm, cette dernière permet de limiter l'adhésion du PDMS au substrat et ainsi de faciliter la phase de démoulage. L'or est déposé par pulvérisation cathodique avec une couche d'accroche de Titane (10 nm). Les paramètres de dépôt sont présentés dans le tableau 2.2.

Matériau	Gaz	Pression	Puissance	Temps
Titane	Ar / 30 sccm	0.4 mbar	250 W	20 s
Or	Ar / 30 sccm	0.4 mbar	250 W	70 s

TABLE 2.2 – Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique.

1.2 Structuration du bicouche de résines

On réalise ensuite le moule par structuration d'une double couche de résines (figure 2.1-(a-c)). Afin d'obtenir la géométrie ré-entrante, on définit dans un premier temps des ouvertures dans la couche supérieure (figure 2.1-b) puis on sous grave la couche inférieure (figure 2.1-c). Pour que ce procédé fonctionne, les résines doivent être sensibles à des longueurs d'onde ainsi qu'à des développeurs différents.

La première résine déposée est de type PMGI SF11 et est sensible aux développeurs à base de Tetramethylammonium hydroxide (TMAH). Cette résine est couramment utilisée dans les procédés de type lift-off, de ce fait elle présente une vitesse de dissolution relativement faible ($< 1 \mu\text{m}.\text{min}^{-1}$), ce qui permet un bon contrôle des distances de sous gravure. Pour la couche supérieure, on utilise une résine épaisse de type AZ 9260, sensible aux UV (365 - 405 nm) et aux développeurs à base d'hydroxyde de potassium (KOH).

Les deux résines sont déposées successivement par enduction centrifuge. Les épaisseurs d'AZ9260 et de PMGI sont respectivement fixées à 10 μm et 1.4 μm et définissent les dimensions H_1 et H_2 des micro-structures (figure 2.1). Les paramètres d'enduction et de recuit sont reportés dans le tableau 2.3.

Résine	Accélération	Vitesse	Temps	Recuit
PMGI SF11	1000 tr/min.s	1500 tr/min	45 s	7 min @170°C
AZ 9260	1000 tr/min.s	2000 tr/min	60 s	3 min @90°C

TABLE 2.3 – Paramètres d'enduction des couches de résine

On effectue ensuite une étape de photolithographie de la résine épaisse qui permet de définir l'espacement L entre les structures ainsi que la largeur de base D_1 (figure 2.1-b). L'exposition est effectuée sur un aligneur MA6/BA6 (Suss Microtech) avec une énergie de 800 mJ.cm^{-2} et on effectue un recuit de 3 min sur plaque chauffante à 90°C . Pour le développement, on utilise une solution d'AZ400K (Microchemical) diluée dans l'eau déionisée à un ratio volumique de 1 : 3.5. Le temps de développement est d'environ 10 minutes (avec trempage dans l'eau déionisée toutes les 30 secondes pour un bon contraste). On termine le moule par une sous gravure de la couche de PMGI afin de définir la largeur D_2 (figure 2.1-c). On utilise pour cela le développeur MF319 (Microposit) à base de TMAH pendant 5 minutes sans agitation afin de garantir un résultat homogène.

2 Moulage et démoulage du PDMS

Le PDMS est un matériau transparent, inerte, non toxique et bio-compatible, ce qui fait de lui un bon candidat pour de nombreuses applications relatives aux domaines de la microfluidique et des biomems.

Le polymère est composé d'une alternance d'atomes de Silicium et d'Oxygène ($[\text{Si} - \text{O}]_n$) avec deux groupements méthyl ($-\text{CH}_3$) attachés à chaque atome de Silicium. La figure 2.2 montre la structure chimique ainsi que la représentation spatiale d'une chaîne de PDMS. Lors de sa préparation, le polymère est mélangé avec son agent réticulant à un ratio massique de 10% puis dégazé pendant 30 minutes avant utilisation.

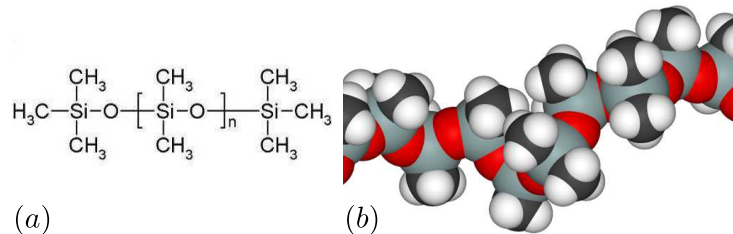


FIGURE 2.2 – (a) Structure chimique d'une chaîne de PDMS. (b) Représentation spatiale.

Le dépôt d'une couche épaisse de PDMS directement sur le moule, suivi d'un dégazage, ne permet généralement pas au polymère de remplir correctement les cavités. Afin

Polymère	Accélération	Vitesse	Temps
PDMS	500 tr/min.s	2000 tr/min	60 s

TABLE 2.4 – Paramètres d'enduction du PDMS

d'assurer une bonne pénétration du polymère dans le moule, il est nécessaire d'effectuer une première enduction par spin-coating suivi d'un dégazage pendant 30 minutes. Les paramètres d'enduction sont donnés dans le tableau 2.4. Cela permet au PDMS de bien se conformer aux motifs. On peut ensuite ajouter une couche plus épaisse qui fera office de support pour manipuler l'échantillon après démoulage. L'ensemble est recuit au four à 60°C pendant 3 h.

Le démoulage s'effectue en phase liquide par dissolution du bicouche de résine dans du Microposit Remover 1165 chauffé à 80°C pendant environ 4 h (ou à température ambiante pendant 10 à 15 h). Une fois libéré, l'échantillon est placé au four (1 h à 100°C) afin d'évaporer les restes de solvant.

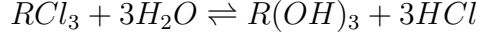
3 Fonctionalisation de surface

La dernière étape du procédé consiste à fonctionnaliser les structures via le dépôt d'une monocouche hydrophobe de perfluorodecyltrichlorosilane (PFTS). Le PFTS est une molécule appartenant aux organosilanes, de type $R-Si-(Cl)_3$. Elle comporte une partie silane $Si-(Cl)_3$ réagissant avec la surface et une partie organique R composée d'une chaîne carbonée. Dans le cas du PFTS, la chaîne carbonée est fluorée, de la forme $(CF_2)_{10}-CF_3$, le groupement CF_3 en fin de chaîne ayant la propriété d'être très hydrophobe.

Cette monocouche est déposée par évaporation sur les micro-structures préalablement oxydées. Les paramètres de plasma sont identiques à ceux présentés dans le tableau 2.1. Les échantillons sont ensuite placés dans un dessiccateur avec 50 μ L de PFTS à 10^{-2} mbar pendant 2 heures. Le processus de silanisation s'établit de la manière suivante :

(i) La surface de PDMS présente initialement des groupements méthyles ($-CH_3$) en surface. Un traitement plasma permet d'oxyder ces groupements : le carbone réagit avec l'oxygène pour former des composés volatiles (CO ou CO_2) et les groupes méthyles sont remplacés par des groupes hydroxyles ($-OH$), formant avec les atomes de silicium des groupes silanols ($-SiOH$). Les groupes silanols ainsi créés en surface permettent alors de greffer la monocouche de PFTS.

(ii) Une réaction d'hydrolyse des groupements silanes se produit suivant la réaction suivante :



S'ensuit la création de liaisons hydrogènes entre les silanols présents à la surface et les groupements silanols des molécules issues de l'hydrolyse.

(iii) La condensation permet la formation de liaisons siloxane $Si - O - Si$.

A noter que dans le cas de structures réalisées en PDMS, le greffage de cette monocouche n'est pas indispensable étant donné que le PDMS présente déjà une faible énergie de surface. Cependant avec un angle de contact statique pour l'eau d'environ 110° , le caractère hydrophobe du PFTS est légèrement meilleur comparé au PDMS (angle statique d'environ 100°).

4 Géométries réalisées

Différentes géométries ont été utilisées. Le diamètre de base D_1 ainsi que les épaisseurs H_1 et H_2 ont été gardés constants (figure 2.1) tandis que l'espacement L et le diamètre de la partie supérieure D_2 ont été modifiés afin d'obtenir différentes valeurs du paramètre Φ_s . On rappelle que Φ_s est la fraction surfacique de contact liquide - solide lorsque la goutte repose au sommet des structures. Pour les dimensions présentées sur la figure 2.1 on a $\Phi_s = \frac{\pi D_2^2}{4L^2}$. Les différents échantillons ainsi que leurs dimensions L et D_2 sont reportés dans le tableau 2.5. Un exemple de surface obtenue observée au microscope à balayage électronique est montré sur la figure 2.3.

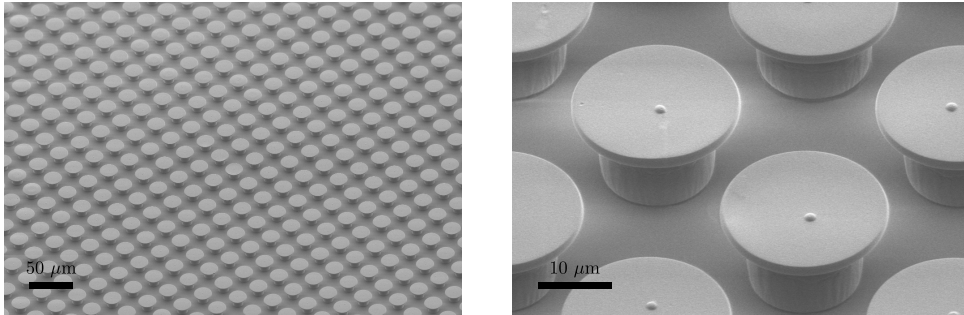


FIGURE 2.3 – Visualisation au microscope à balayage électronique des micro-structures PDMS obtenues.

Echantillon	L [μm]	D_2 [μm]	Φ_s
A	30	21	0.35
B	40	21	0.20
C	40	25	0.30
D	30	28	0.60
E	30	31	0.84

TABLE 2.5 – Propriétés géométriques des surfaces caractérisées.

5 Conclusion

Cette première approche présente l'avantage d'être relativement simple et rapide car elle ne nécessite qu'une seule étape de photolithographie suivie de gravures chimiques. L'utilisation d'un procédé de moulage offre de plus la possibilité de pouvoir remplacer le polymère (ici le PDMS) par un autre matériau suivant l'application envisagée.

Ce procédé présente néanmoins deux inconvénients. Le premier est la difficulté de maîtriser la sous gravure de la résine PMGI, et par conséquent le diamètre de la partie supérieure des structures qui n'est pas prédéfini. La sous gravure s'effectuant par diffusion des espèces dans les micro-cavités (figure 2.1-b), il est important de ne pas agiter durant le développement. Néanmoins, l'homogénéité sur une grande surface reste limitée.

D'autre part, on observe, suite au démoulage des micro-structures, un nombre de défauts non négligeable qui peuvent être :

(i) Des structures manquantes dues à une mauvaise pénétration du polymère dans le moule ou au détachement de la micro-structure si celle-ci accroche trop à la surface d'or.

(i) Des structures affaissées telles que le montre la figure 2.4. Ce phénomène peut s'expliquer par l'action des forces capillaires agissant sur la partie supérieure de la structure pendant le séchage de la surface. Cet effet peut néanmoins être atténué soit en diminuant le diamètre D_2 ou en augmentant la quantité d'agent réticulant dans le PDMS (Augmentation du module de Young du polymère).

Enfin, le contact prolongé du Remover avec le polymère lors de la phase de démoulage provoque une absorption de solvant dans le PDMS et il n'est pas toujours possible d'évaporer la totalité du produit absorbé. Bien que cela n'apparait pas avoir d'impact sur les propriétés de mouillage, ce phénomène d'absorption est un problème récurrent qui réapparaîtra lors de la caractérisation de ces surfaces avec des gouttes de solvants.

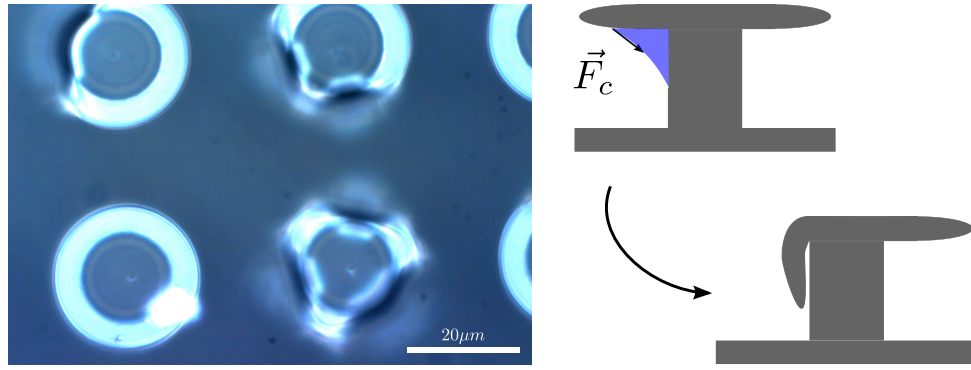


FIGURE 2.4 – Observation au microscope de l'affaissement d'une micro-structure. Ce phénomène est potentiellement du à la force capillaire $\vec{F}_c$ agissant sur la partie supérieure de la structure pendant le séchage de la surface.

B Surfaces PDMS - Nitrure

Cette seconde approche consiste à d'abord fabriquer la partie supérieure des structures dans du nitrure de silicium pour ensuite mouler la base en PDMS par dessus. On obtient alors une surface composée de piliers de PDMS, chaque pilier étant recouvert d'un disque de nitrure. Le choix du nitrure est justifié par sa nature chimique permettant à la fois une bonne adhésion au PDMS et une fonctionnalisation au PFTS (à noter qu'on peut également utiliser un oxyde). Les étapes de fabrication sont représentées sur la figure 2.5 et listées ci-dessous :

1. Fabrication des disques de nitrure de silicium
2. Fabrication du moule en résine.
3. Moulage et démoulage du PDMS.
4. Fonctionnalisation de surface.

Contrairement à la méthode précédente, ce procédé ne requiert pas de couche d'or mais l'utilisation d'une couche sacrificielle entre le support de verre et le nitrure afin de pouvoir libérer les structures.

1 Fabrication du moule

On utilise toujours comme support un substrat de verre d'épaisseur $200 \mu\text{m}$. Après une étape de nettoyage (cf. section 1), on dépose une couche sacrificielle de Molybdène

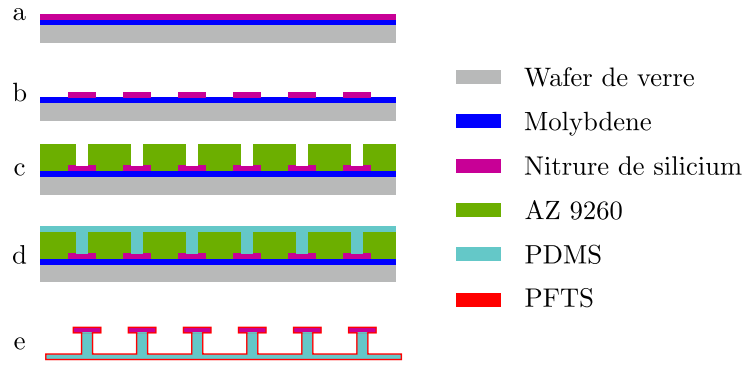


FIGURE 2.5 – Procédé de microfabrication pour l'obtention de micro-structures superomniphobes PDMS - nitrure : (a) Dépôt d'une couche sacrificielle de Molybdène puis d'une couche de nitrure de silicium (b) Etape de photolithographie et gravure du nitrure (c) Dépôt de la résine épaisse et seconde étape de photolithographie (d) Moulage du PDMS (e) Fonctionnalisation de la surface après démoulage.

(80 nm) par pulvérisation cathodique (PLASSYS MP450S). Le Molybdène fait office de couche sacrificielle et sa dissolution dans l'eau oxygénée permettra de libérer les structures. Les paramètres de dépôt sont donnés dans le tableau 2.6.

Matériau	Gaz	Pression	Courant	Temps
Mo	Ar / 150 sccm	25 mT	0.1 A	5 min

TABLE 2.6 – Paramètres de dépôt par pulvérisation cathodique DC d'une couche de 80 nm de Molybdène.

On ajoute ensuite 300 nm de nitrure de silicium par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, Bâti PlasmaLabSystem100, Oxford Instruments). Les paramètres de dépôt sont donnés dans le tableau 2.7.

Matériau	Gaz 1	Gaz 2	Gaz 3	Pression	Puissance	Temps
Si_xN_y	SiH_4 / 20 sccm	N_2 / 340 sccm	NH_3 / 20 sccm	1 T	10 W (HF)	20 min

TABLE 2.7 – Paramètres de dépôt par PECVD d'une couche de 300 nm de nitrure de silicium réalisé à $150^\circ C$.

On définit alors les disques de nitrure via une étape de photolithographie puis une gravure sèche (figure 2.5-b). On utilise une résine négative de type AZ 2070. Les paramètres d'enduction, d'exposition et de développement sont donnés dans le tableau 2.8. La gravure sèche du nitrure est réalisée à l'aide d'un bâti de gravure RIE OXFORD Plasmalab 80Plus avec les paramètres donnés dans le tableau 2.9. Suite à cette gravure la résine est dissoute dans du Microposit remover 1165.

Résine	Enduction	Recuit 1	Exposition	Recuit 2	Développement
AZ2070	2700/1000/30	90 s @110°C	110 mJ/cm ²	90 s @120°C	2 min @MIF326

TABLE 2.8 – Paramètres de photolithographie de la résine AZ 2070. Les paramètres d'enduction comportent trois valeurs qui sont l'accélération [tr/min.s], la vitesse [tr/min] et le temps [s].

Matériau	Gaz 1	Gaz 2	Pression	Puissance	Temps
Si_xN_y	CHF_3 / 40 sccm	CF_3 / 40 sccm	50 mT	200 W	12 min

TABLE 2.9 – Paramètres de gravure sèche du nitrure de silicium.

On dépose finalement la résine épaisse AZ 9260 dans laquelle on crée des ouvertures via une seconde étape de photolithographie. Les paramètres d'enduction, d'exposition et de développement sont identiques au procédé précédent (section 1).

2 Moulage, démoulage et fonctionnalisation

Une fois le moule obtenu, le PDMS est préparé, enduit et recuit de la même manière que précédemment (cf. section 2). Le démoulage se fait ensuite en deux étapes :

1. On grave d'abord la couche sacrificielle de Molybdène dans l'eau oxygénée pendant 12 h afin de séparer l'échantillon de son support de verre.
2. On dissout ensuite les résidus de résine présents entre les structures dans l'acétone.

Une fois libéré, l'échantillon est placé au four (1 h à 100°C) afin d'évaporer les restes de solvant. La fonctionnalisation au PFTS est faite de la même manière que pour les micro-structures homogènes (section 3).

3 Géométries réalisées

La hauteur des structures est toujours fixée à 10 μm et l'épaisseur du disque de nitrure à 300 nm. Le diamètre du disque est égale à 18 ou 22 μm et l'espacement L à 30 ou 40 μm . On obtient donc 4 surfaces pour lesquelles $\Phi_s = [0.16 ; 0.24 ; 0.28 ; 0.42]$. Un exemple de surface micro-structurée PDMS - nitrure est représenté sur la figure 2.6.

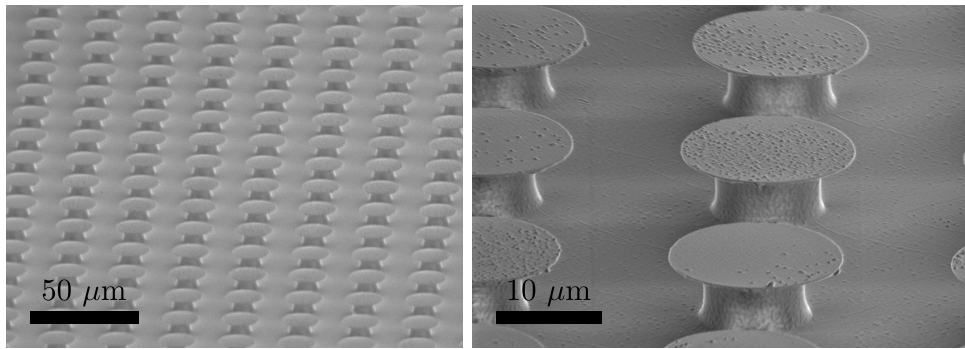


FIGURE 2.6 – Visualisation au microscope à balayage électronique des micro-structures PDMS - nitrure obtenues.

4 Conclusion

Ce second procédé de fabrication conduit à un plus faible nombre de défauts. Cette approche est cependant plus complexe d'un point de vue technologique. En particulier, elle nécessite deux étapes de photolithographie, avec un alignement précis des motifs ($\pm 1 \mu\text{m}$) à effectuer à travers une couche de résine relativement épaisse.

Les deux approches présentées permettent d'obtenir des micro-structures à géométrie ré-entrante, et ce sur un substrat flexible. Les surfaces ont été réalisées sur des substrats de diamètre 7.6 cm (3 pouces). Ces méthodes étant toujours basées sur des procédés de type « salle blanche », elles sont actuellement difficilement transférables à des surfaces d'aire plus importante. De plus, la destruction du moule lors de la libération des structures ne permet pas de réaliser plusieurs échantillons à la fois (Cela ne peut être envisagé que pour des structures simples de type piliers à flancs droits).

III Méthodes de caractérisation

A Liquides utilisés

Afin de caractériser les propriétés de mouillage des surfaces réalisées, différents liquides ont été utilisés. Dans un premier temps, les surfaces superomniphobes PDMS ont été caractérisées à l'aide de différents liquides purs dont les propriétés sont présentées dans le tableau 2.10. Les densités ρ sont extraites de la littérature et les tensions de surface γ ont été mesurées par la méthode de la goutte pendante avec une précision de $\pm 0.5 \text{ mN.m}^{-1}$

[Gennes2004]. Les angles de contact statique θ_0 , d'avancée θ_a et de reculée θ_r ont été mesurés sur une surface plane de PDMS fonctionalisée au PFTS (protocole de mesure décrit dans la section III-B).

Liquide	ρ [$kg.m^{-3}$]	γ [$mN.m^{-1}$]	k^{-1} [mm]	θ_0	θ_r	θ_a
Eau déionisée (EDI)	1000	72.8	2.7	112	99	120
Glycérol ($C_3H_8O_3$)	1261	64.0	2.3	109	93	112
Diiodomethane (CH_2I_2)	3325	50.8	1.2	78	59	92
BF_4^*	773	42.0	2.3	95	80	101
NTf_2^{**}	1430	32.0	1.5	82	78	86
hexadécane	773	27.5	1.9	72	61	81

TABLE 2.10 – Densités ρ , tensions de surface γ , longueur capillaire k^{-1} et angles de contact des différents liquides purs utilisés pour la caractérisation de surfaces superomniphobes PDMS. θ_0 , θ_r et θ_a correspondent aux angles mesurés sur une surface plane de PDMS fonctionalisée au PFTS. * BF_4 : 1-butyl-3 methylimidazolium tetrafluoroborate. ** NTf_2 : 1-butyl-3 methylimidazolium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide.

L'utilisation de liquides de différentes natures chimiques présente néanmoins certains inconvénients. D'une part, les fortes variations de densité induisent des erreurs lors de la mesure des angles de contact. En effet, lorsque la tension de surface diminue et que la densité augmente (par exemple pour le diiodométhane), la longueur capillaire du liquide $k^{-1} = \gamma^{\frac{1}{2}}.(\rho g)^{-\frac{1}{2}}$ décroît fortement et la gravité influence alors la mesure d'angle (la taille de la goutte n'est plus inférieure à la longueur capillaire). Cet effet est notable dans le cas du diiodométhane, du NTf_2 et de l'hexadécane, pour lesquels $k^{-1} < 2$ mm (cf. tableau 2.10), ce qui engendre une déformation non négligeable (cf. figure 2.12). Un second inconvénient est que l'utilisation de tels liquides limite les valeurs de γ atteignables en pratique.

Afin de remédier à ces limitations, il est possible d'utiliser des mélanges de deux liquides présentant des tensions de surfaces différentes, tels que l'eau ($\gamma = 72.8$ mN.m⁻¹) et un solvant ($\gamma < 30$ mN.m⁻¹). Ainsi pour la caractérisation des surfaces superomniphobes PDMS - Nitrure, on a préféré l'utilisation de mélanges eau - éthanol au lieu de liquides pures. On peut dans ce cas obtenir facilement une large gamme de tension de surface tout en évitant de fortes variations de densité et de viscosité. Cela permet une caractérisation plus fine des propriétés de mouillage en fonction des paramètres du liquide.

Dans un tel mélange, les molécules d'éthanol s'absorbent préférentiellement à l'interface liquide - air [Lundgren2002], ce qui résulte en une rapide diminution de la tension de surface et par conséquent des angles de contacts du mélange sur une surface plane de PFTS. L'évolution de la tension de surface en fonction du pourcentage massique d'éthanol a été mesurée par la méthode de la goutte pendante avec une précision de $\pm$

1 mN.m^{-1} . Les résultats obtenus sont comparés sur la figure 2.7 à ceux de la référence [Vazquez1995]. Les angles de contacts obtenus sur une surface plane de PFTS sont présentés sur la figure 2.8. En prenant l'angle statique θ_0 comme critère de mouillabilité, la limite mouillant - non mouillant est observée pour une tension de surface d'environ 46 mN.m^{-1} (soit environ 10 % d'éthanol).

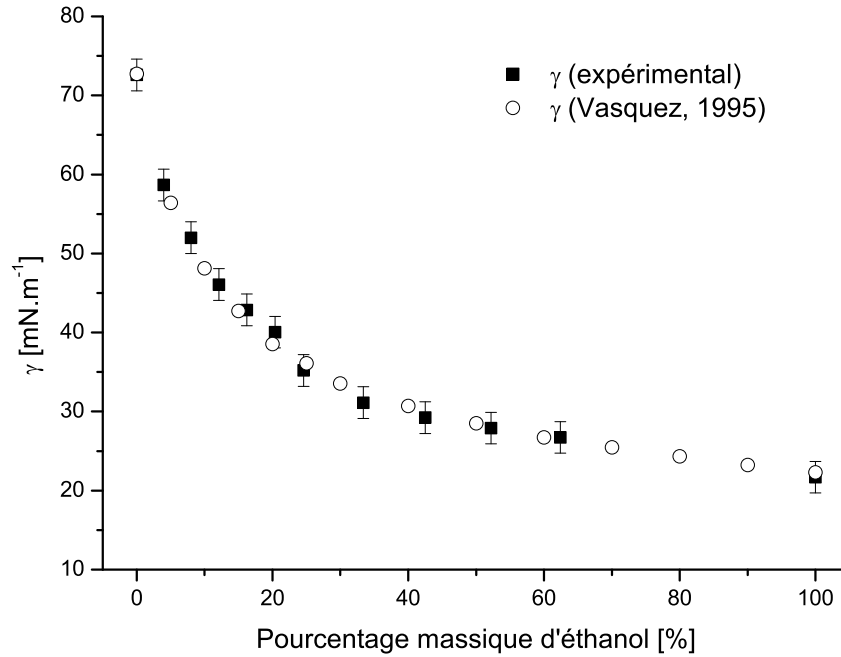


FIGURE 2.7 – Tensions de surfaces mesurées pour les mélanges eau - éthanol en fonction du pourcentage massique d'éthanol dans la solution. Les résultats sont comparés à ceux de la référence [Vazquez1995].

B Mesures d'angles de contact et d'hystérésis

Les mesures d'angles de contact ont été effectuées par l'intermédiaire d'un goniomètre (DSA100, Kruss GmH, Allemagne). Ce système est composé d'une table inclinable automatisée, une source de lumière, d'une caméra CCD (50 fps), d'un système de dosage ainsi que d'un logiciel d'acquisition et de mesure (figure 2.9).

*Angles de contacts **statiques***

Dans le chapitre 1, nous avons mentionné des angles de contact associés à des minimum d'énergie du système. A savoir d'une part l'angle de Young θ_Y pour une surface plane homogène, d'autre part les angles de Cassie θ_C^* et Wenzel θ_W^* pour une surface hétérogène. En pratique ces angles sont difficiles à mesurer. Lorsqu'une goutte est déposée sur une

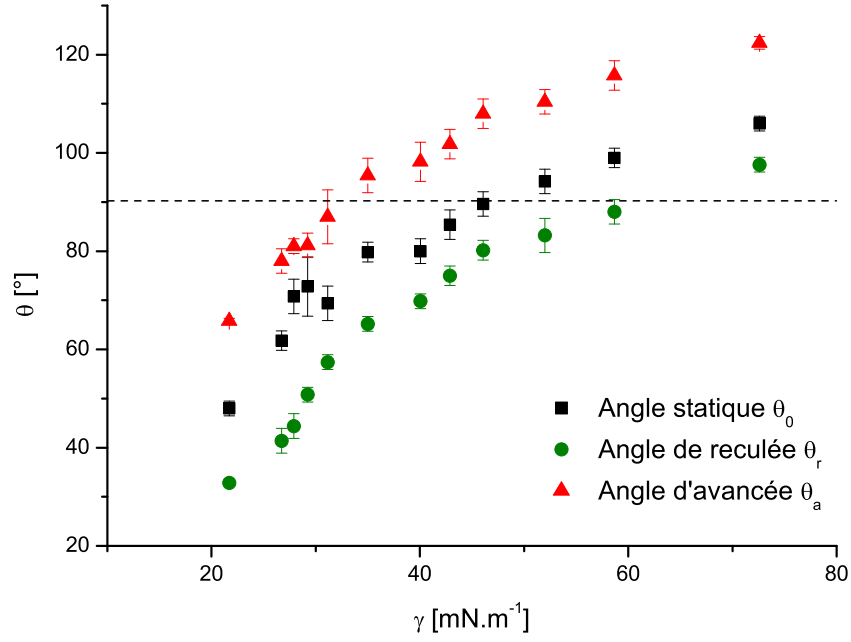


FIGURE 2.8 – Angles de contacts obtenus sur une surface plane de nitrure de silicium fonctionalisée au PFTS en fonction de la tension de surface du mélange eau - éthanol.

surface, on observe un angle dit **angle de contact statique** noté θ_0 (surface plane), ou **angle de contact apparent statique** noté θ_0^* (surface structurée). Ces angles sont compris entre les angles d'avancée et de reculée et sont dépendants de la manière dont est déposée la goutte. Ils ne sont pas forcément égaux aux angles d'équilibre thermodynamique du système (θ_Y , θ_W^* et θ_C^*). Pour se rapprocher de l'équilibre, on pourrait par exemple faire vibrer la goutte, ce qui peut cependant provoquer une transition de mouillage dans le cas d'une surface structurée [BormashenkoPogreb2007]. Pour cette raison, on se contentera lors des différentes caractérisations de rapporter les angles θ_0 et θ_0^* .

protocole de mesure

Le protocole de mesure est le suivant :

1. Une goutte de volume $V = 5 \mu\text{L}$ est déposée sur la surface à l'aide d'une pipette de précision (le volume est suffisamment faible pour négliger les effets de gravité).
2. L'angle de contact statique est mesuré (noté θ_0 pour une surface plane, θ_0^* pour une surface micro-structurée).
3. La table automatisée pivote de 0 à 90° à une vitesse de $1^\circ.\text{s}^{-1}$ et la déformation de la goutte est enregistrée toutes les 20 ms.

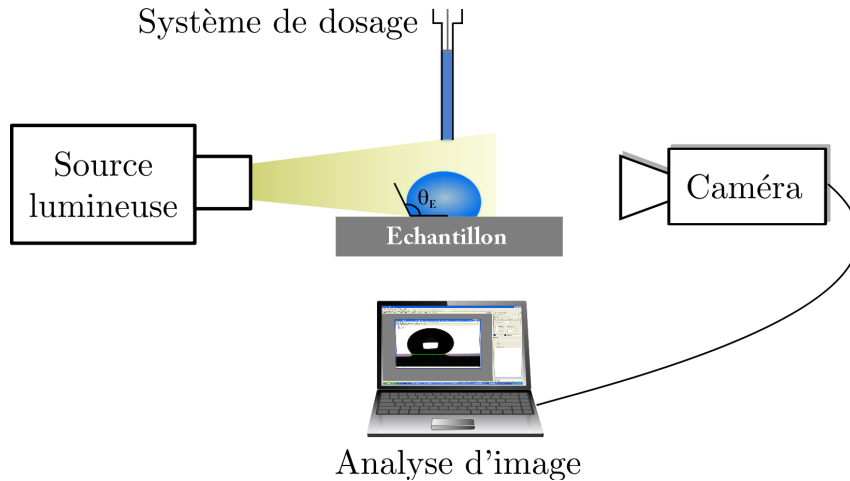


FIGURE 2.9 – Schéma du principe de fonctionnement d'un goniomètre. Une source lumineuse éclaire la goutte déposée sur le support inclinable. Une caméra enregistre la forme de la goutte. Un logiciel analyse le contour et détermine les angles de contact.

4. Les angles d'avancée et de reculée ($\theta_{a/r}$ ou $\theta_{a/r}^*$) sont mesurés au moment où les lignes d'avancée / reculée commencent à se déplacer.

On s'assure que le liquide présente un état Cassie via la présence de poches d'air sous la goutte. Les angles sont obtenus en approximant l'interface liquide - air au voisinage du point triple par une fonction polynomiale (figure 2.10). La pente de cette fonction au point triple permet alors de calculer l'angle avec une précision de $\pm 1^\circ$. Chaque résultat est moyenné sur 5 mesures effectuées à différents endroits de la surface.

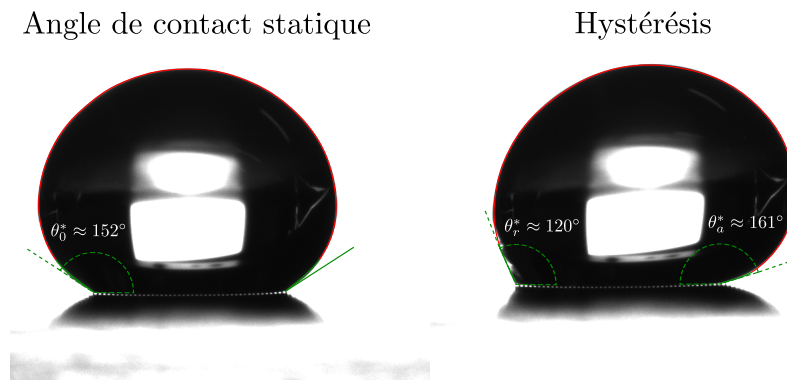


FIGURE 2.10 – Détermination des angles de contact : (a) L'angle apparent statique θ_0^* est mesuré juste après dépôt de la goutte sur la surface, (b) Les angles apparents d'avancée et de reculée $\theta_{a/r}^*$ sont mesurés lorsque la goutte commence à glisser (ici pour un angle d'inclinaison $\alpha \approx 15^\circ$). L'état Cassie se traduit via la présence de poches d'air emprisonnées sous la goutte. L'interface liquide - air est détectée (lignes rouges) et le profil au voisinage des points triples est corrélé à une fonction polynomiale. Les angles de contacts sont enfin mesurés via la dérivée de cette fonction au point triple.

C Mesures de robustesse

Les différentes méthodes de mesure de robustesse ont été présentées dans le chapitre 1. Parmi ces méthodes, la compression de gouttes ainsi que l'application d'une pression hydrostatique n'ont pas été utilisées car elles impliquent une aire de contact importante entre le liquide et la surface (et donc augmente la probabilité de rencontrer un défaut). La robustesse a donc été mesurée via les méthodes d'impact et d'évaporation. Il a été nécessaire de coupler ces deux approches pour les raisons suivantes :

- La pression capillaire induite lors de l'évaporation est limitée (certains liquides tel que l'eau peuvent ne pas effectuer de transition de mouillage). De plus cette méthode n'est pas applicable aux liquides non volatiles (ne s'évaporent pas) ni aux mélanges (dans ce cas la tension de surface varie au cours du temps si les composés présentent différents taux d'évaporation).
- L'impact de gouttes n'est pas adapté à la mesure de faibles pressions d'empalement. En effet pour les liquides de faible tension de surface, une faible hauteur d'impact (≈ 1 cm) génère déjà une pression de l'ordre de 100 Pa qui peut être supérieure à la pression critique.

1 Impact de gouttes

Les mesures d'impact de gouttes ont été effectuées sur le goniomètre DSA100 (figure 2.9). Le système de dosage automatisé permet de régler la hauteur de lâché h . Le volume V de la goutte délivrée est fonction du diamètre de la seringue et de la tension de surface du liquide (la goutte tombe lorsque les forces capillaires ne compensent plus la gravité). On place en sortie de la seringue un capillaire de rayon $75 \mu\text{m}$ afin de générer des gouttes dont le volume est compris entre 2 et $3 \mu\text{L}$.¹

Les mesures d'impact ont été effectuées sur les surfaces superomniphobes PDMS présentées dans le tableau 2.5 avec trois liquides dont les propriétés sont indiquées dans le tableau 2.11.

1. L'égalité entre forces de gravité et capillaires s'écrit $\rho V_{max} g = 2\pi a \gamma$, V_{max} correspondant au volume de la goutte lors de son détachement et a au rayon de la seringue. Le volume maximal vaut donc $V_{max} = \frac{2\pi a \gamma}{\rho g} \approx 3.4 \mu\text{L}$ pour une tension de surface $\gamma \approx 60 \text{ mN.m}^{-1}$ et un rayon $a = 75 \mu\text{m}$ (capillaire de silice de diamètres interne et externe valant 75 et $150 \mu\text{m}$ respectivement). Sachant que lors de son détachement, une partie de la goutte reste accrochée au capillaire, on obtient des gouttes dont le volume est compris entre 2 et $3 \mu\text{L}$.

Liquide	γ [$mN.m^{-1}$]	ρ [$kg.m^{-3}$]
Eau déionisée	72.6	998.2
Eau / éthanol (20%)	40.0	968.1
Eau / éthanol (62%)	26.7	885.6

TABLE 2.11 – Liquides utilisés pour les mesures de robustesse par impact de goutte.

Suite à l'impact d'une goutte, une mesure d'hystérésis via l'inclinaison de la surface permet de déterminer s'il y a eu empalement ou non. Dans le cas où la transition Cassie $\rightarrow$ Wenzel n'a pas eu lieu, la goutte glisse tandis qu'elle reste piégée dans le cas contraire. Les résultats sont moyennés sur 5 mesures à différents endroits de la surface.

2 Évaporation de gouttes

Les mesures d'évaporation ne pouvant être effectuées qu'avec des liquides pures volatils, seuls l'eau déionisée et l'éthanol ont été utilisés. On place une goutte de liquide de 2 μL sur la surface et on enregistre son évaporation jusqu'à ce qu'elle s'empale sous l'effet de la pression capillaire. La mesure du rayon de courbure R_c juste avant la transition permet de remonter à la pression seuil via la relation de Laplace $\Delta P = \frac{2\gamma}{R_c}$.

IV Propriétés de mouillage des surfaces superomniphobes

Dans cette partie, on présente les résultats de mouillage des surfaces superomniphobes réalisées. On s'intéresse en premier lieu à leur capacité à maintenir un état de Cassie métastable avec les différents liquides testés. Ceci afin de mettre en évidence la tension de surface critique γ_c en deçà de laquelle les gouttes adoptent spontanément l'état Wenzel.

Il est important de noter qu'**une tension de surface critique γ_c doit être associée à une méthode de dépôt donnée**. En effet, plus les gouttes sont déposées délicatement sur la surface, plus on a de chance d'obtenir un état Cassie avec des tensions de surface faibles. Dans notre cas, les valeurs de γ_c données correspondent à un dépôt manuel à la pipette. Il est possible d'obtenir des valeurs de γ_c plus faibles via un dépôt automatisé plus délicat.

On discutera également dans cette partie de l'évolution des angles de contact apparents et de l'hystérésis en fonction des propriétés des liquides (tension de surface) et des paramètres géométriques de la surface (dimensions/densité des micro-structures).

Enfin, on met en évidence des avantages et inconvénients des deux types de surface réalisés en terme de non-mouillabilité.

A Surfaces PDMS

1 Angles de contact apparents et tension de surface critique

Le graphique de la figure 2.11 présente les angles de contact apparents statiques θ_0^* , d'avancée θ_a^* et de reculée θ_r^* mesurés pour les différents liquides purs (tableau 2.10) sur l'échantillon C ($\Phi_s = 0.30$, cf. tableau 2.5). Les images des différentes gouttes après dépôt sont représentées sur la figure 2.12. On rappelle que cette surface est entièrement composée de PDMS et est recouverte d'une monocouche de PFTS. L'obtention d'un état Cassie métastable est mis en évidence par l'apparition de poches d'air sous la goutte. Il en résulte des angles apparents statiques supérieurs à 130° non seulement pour les liquides de forte tension de surface tel que l'eau, mais également pour les liquides tels que le Diiodométhane, le Ntf_2 et l'hexadécane qui sont initialement mouillants sur la surface plane de PFTS ($\theta_0 = 78^\circ$, 82° et 72° respectivement, cf. tableau 2.10). Des résultats similaires (Etat Cassie et $\theta_0^* > 130^\circ$) sont obtenus pour tous les échantillons (A - E, cf. tableau 2.5) avec l'ensemble des liquides présentés dans le tableau 2.10. On peut donc définir ce type de surface comme superomniphobe avec une tension de surface critique $\gamma_c = 27.5 \text{ mN.m}^{-1}$ (pour une méthode de dépôt manuelle à la pipette).²

Les angles apparents d'avancée θ_a^* sont indépendants du liquide utilisé et restent environ égaux à 160° . Cette valeur constante est observée quelque soit la géométrie des micro-structures (échantillons A à D). Les angles apparents statiques θ_0^* apparaissent sensiblement plus proches de θ_a^* (pour une surface plane de PFTS, on observe plutôt de manière générale θ_0 à mi-chemin entre θ_r et θ_a , cf. tableau 2.10 et figure 2.8).

2. A noter qu'en pratique, il est possible d'obtenir un état Cassie avec des tensions de surfaces plus faible (par exemple pour l'éthanol, avec $\gamma = 22.4 \text{ mN.m}^{-1}$) en utilisant une méthode de dépôt automatisée plus délicate (cette approche sera utilisée pour les expériences d'évaporation, cf. section VI-A). Cependant dans le cas d'un dépôt à la pipette, l'obtention d'un état Cassie n'est pas reproductible et la goutte s'empale souvent spontanément. Cette transition spontanée peut être attribuée à la pression engendrée lors du dépôt de la goutte [KwonPaxson2011].

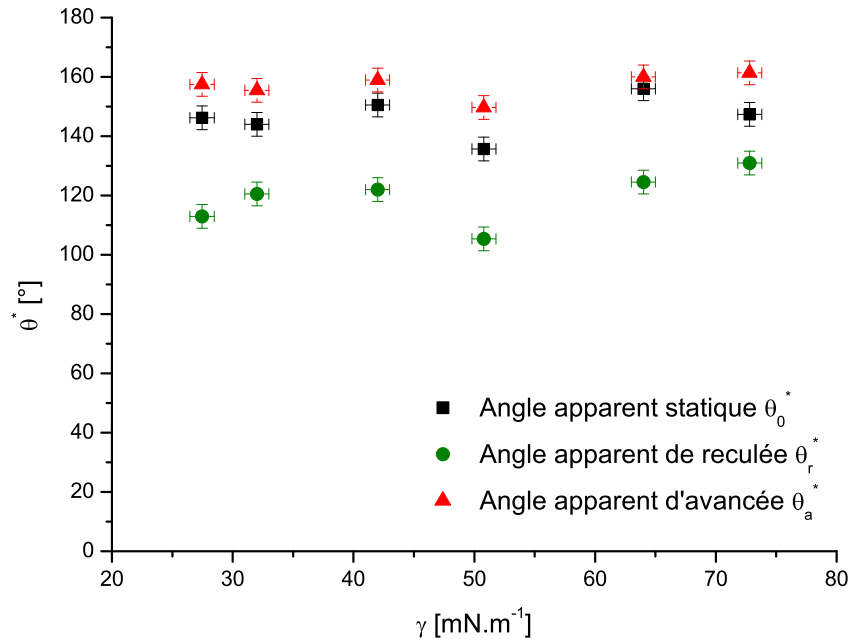


FIGURE 2.11 – Angles de contact apparents obtenus pour les différents liquides sur l'échantillon C.

L'angle apparent de reculée θ_r^* présente lui une évolution globalement décroissante lorsque γ diminue. Le maximum est de 140° pour l'eau et le minimum de 120° pour l'hexadécane. Il en résulte un hystérésis d'angle de contact croissant lorsque γ diminue, atteignant une valeur maximale $\theta_a^* - \theta_r^*$ de 40° pour l'hexadécane. On peut noter que l'augmentation de l'adhésion ($\propto (\cos \theta_r^* - \cos \theta_a^*)$) de la goutte sur la surface est principalement due à la diminution de θ_r^* , la ligne d'avancée présentant une résistance quasi-nulle ($\theta_a^* \approx 180^\circ \rightarrow \cos \theta_a^* \approx -1$).

On note toutefois sur la figure 2.11 que les angles mesurés pour le diiodométhane sont nettement plus faibles comparés aux autres liquides. Cela s'explique par sa densité importante ($\rho = 3325 \text{ kg.m}^{-3}$) qui diminue la longueur capillaire $k^{-1} \approx 1.2 \text{ mm}$. La déformation due à la gravité est donc accentuée et l'erreur sur les mesures d'angles plus importante.

2 Phénomène d'absorption

Lors de l'utilisation de liquides de faibles tensions de surface, on observe un gonflement et une déformation des surfaces superomniphobes réalisées en PDMS. Cet effet, du à l'absorption du liquide au sein du polymère [LeePark2003, DanglaGallaire2010], est

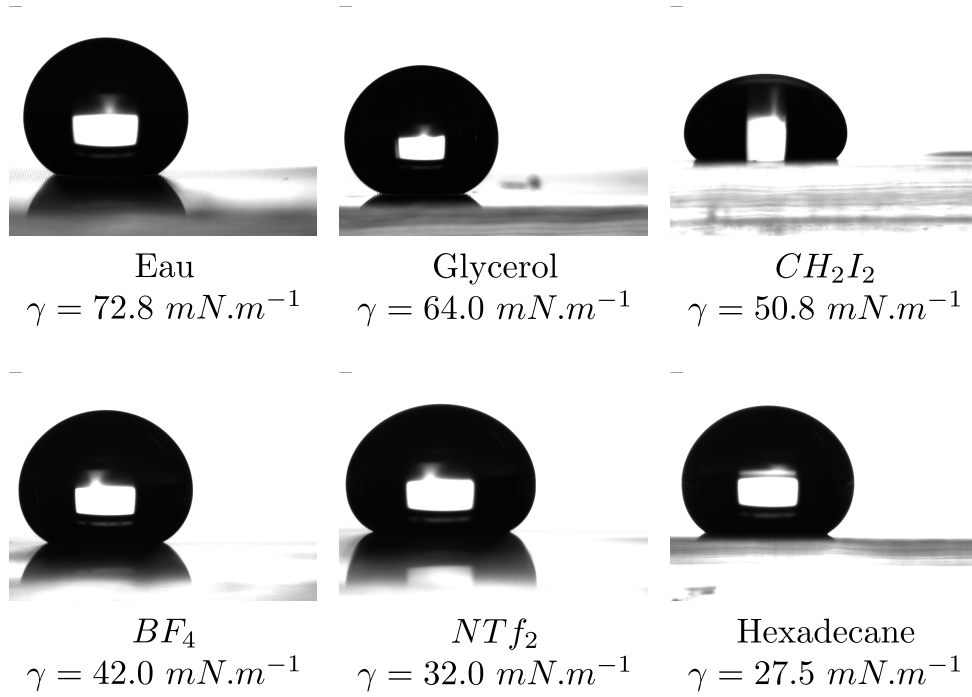


FIGURE 2.12 – Visualisation des angles apparents statiques pour les différents liquides sur l'échantillon C (gouttes de $5 \mu\text{L}$). Tous les liquides présentent un état Cassie. On notera la déformation du diiodométhane due à sa forte densité.

amplifié lorsque la goutte adopte un état Wenzel (pour l'éthanol par exemple), étant donné que la surface de contact liquide - solide est fortement augmentée.

On peut se demander si cet effet d'absorption est susceptible de provoquer une transition de mouillage. Ce n'est a priori pas le cas étant donné que le ratio d'absorption de l'hexadécane dans le PDMS (1.1435) est plus important que celui de l'éthanol ou du méthanol (respectivement 1.09 et 1.06). Comme l'hexadécane est maintenu en état Cassie et pas les autres liquides, l'effet d'absorption ne peut pas être tenu pour responsable de l'empalement spontané. Le fait de ne pas obtenir d'état Cassie avec l'éthanol ou le méthanol est donc bien lié à une instabilité de l'interface entre les structures.

Cet effet d'absorption présente l'un des inconvénients majeurs de ces surfaces superomniphobes entièrement réalisées en PDMS du fait de la déformation engendrée. Une solution pour éviter ce phénomène est proposée via le procédé technologique alternatif permettant d'éviter le contact entre le PDMS et le liquide.

B Surfaces PDMS - Nitrure

Ce second type de surface a été caractérisé à l'aide des mélanges eau - éthanol. La figure 2.13 montre les angles de contact apparents obtenus pour $\Phi_s = 0.16$ ($D_2 = 18 \mu\text{m}$ et $L = 40 \mu\text{m}$). De manière similaire aux surfaces précédentes, on observe un état Cassie avec des angles apparents statiques $\theta_0^* > 140^\circ$ pour γ allant jusqu'à 27 mN.m^{-1} , ce qui traduit de nouveau le caractère superomniphobe de la surface. Les liquides pour lesquels $\gamma < 27 \text{ mN.m}^{-1}$ tels que l'éthanol effectuent une transition spontanée vers l'état Wenzel lorsqu'ils sont déposés à la pipette.

L'angle apparent d'avancée atteint toujours une valeur d'environ 160° quelque soit le liquide ou la surface utilisée. Les angles apparents statiques θ_0^* sont de manière générale plus proche de l'angle d'avancée. L'angle apparent de reculée θ_r^* présente lui une évolution monotone, avec une valeur maximale de 140° pour l'eau et une valeur minimale de 120° pour le liquide de plus faible tension de surface. L'hystérésis sur ces surfaces n'est donc de nouveau pas négligeable avec un écart maximal $\theta_a^* - \theta_r^*$ de 40° .

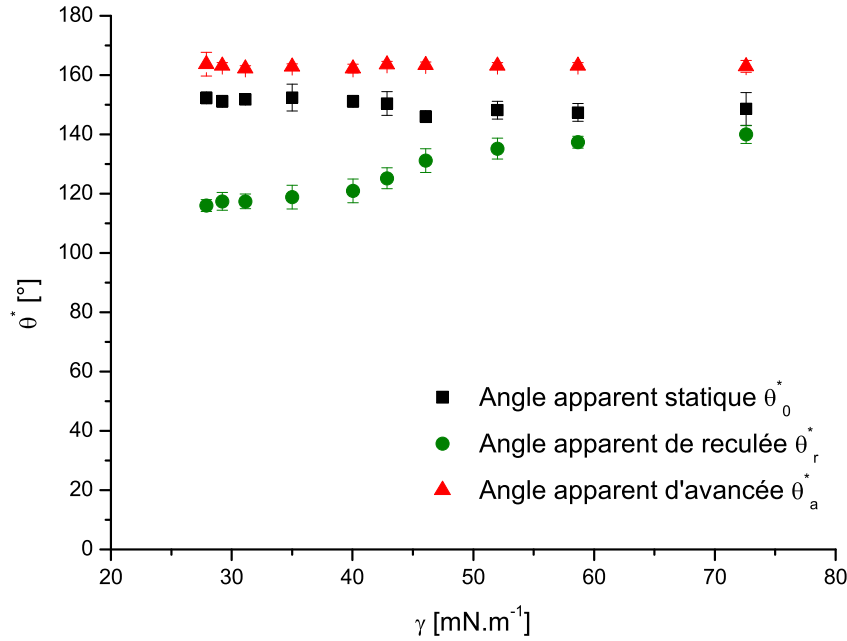


FIGURE 2.13 – Angles de contacts mesurés pour les différents mélanges eau - éthanol sur une surface superomniphobe PDMS - nitrure pour laquelle $\Phi_s = 0.16$ ($D_2 = 18 \mu\text{m}$ et $L = 40 \mu\text{m}$).

L'utilisation d'un matériau non poreux aux solvants permet ici de s'affranchir de l'effet d'absorption observé précédemment sur les structures en PDMS. De plus, l'utilisation des mélanges eau - éthanol permet d'obtenir une caractérisation plus fine de l'évolution des

angles de contact et ainsi une meilleure confrontation aux modèles théoriques, notamment concernant l'évolution de l'hystérésis (cf. section V).

C Discussion

Les surfaces caractérisées présentent toutes deux un caractère superomniphobe, avec des angles de contact apparents statiques supérieurs à 130° pour une large gamme de liquides. Pour un dépôt manuel de gouttes à la pipette, la tension de surface minimale au deçà de laquelle un état Cassie n'est pas atteint de manière reproductible est d'environ 26.7 mN.m^{-1} (mélange à 62% d'éthanol). Cette limite correspond à des liquides pour lesquels l'angle de contact sur une surface plane de PFTS est inférieur à 90° (72° pour l'hexadécane sur les surfaces PDMS, 62° pour le mélange à 62% d'éthanol sur les surfaces PDMS - Nitrure). Le caractère métastable de l'état Cassie obtenu peut donc bien être attribué à un piégeage de l'interface sur la partie inférieure des micro-structure ré-entrante.

Chacune des surfaces testées présente certains avantages et inconvénients. En premier lieu l'utilisation du PDMS pour former la totalité des micro-structures induit un problème d'absorption lorsque le polymère est mis en contact avec les liquides de faible tension de surface. Cela se traduit par un gonflement et une déformation de la surface, mais ne provoque pas a priori de transition de mouillage. On peut au contraire supposer que si ce gonflement est isotrope (ce qui reste à étudier), il aurait tendance à augmenter la surface de contact liquide - solide Φ_s , ce qui contribuerait plutôt à stabiliser l'état Cassie. Ce premier type de surface a néanmoins l'avantage d'être facile et rapide à fabriquer. D'autre part, les surfaces composées d'un pilier de PDMS et d'un disque de nitrure permettent de s'affranchir du phénomène d'absorption tout en restant flexibles et transparentes, au prix d'une méthode de fabrication plus complexe.

A noter que dans le cas de liquides de très faible tension de surface tel que l'éthanol, la transition spontanée vers l'état Wenzel ne signifie pas forcément qu'il n'existe pas pour ces liquides d'état Cassie métastable. En effet, la transition est dans ce cas due à la pression appliquée lors du dépôt de la goutte à la pipette. Cette pression peut être engendrée soit pas la compression de la goutte entre la surface et la pipette pendant le dépôt, ou alors par la brusque variation du centre de gravité de la goutte lorsque cette dernière se détache de la pipette [KwonPaxson2011].

Les liquides de très faible tension de surface ($\gamma < 27 \text{ mN.m}^{-1}$) n'ont pas pu être maintenu en état Cassie de manière reproductible via un dépôt à la pipette. Dans ce cas une transition spontanée s'effectue à cause de la pression engendrée lors du dépôt. Cette pression peut être engendrée soit par la compression de la goutte entre la surface et la pipette, soit par la brusque variation du centre de gravité de la goutte lorsqu'elle se détache [KwonPaxson2011].

Enfin, malgré des angles apparents θ^* importants, les surfaces caractérisées présentent un hystérésis non négligeable. Ceci est du aux densités de micro-structures non négligeables ($\Phi_s > 0.1$) qui engendre un piégeage de la ligne triple au niveau de la ligne de reculée. La partie suivante s'intéresse de plus près à ces variations d'hystérésis en fonction des propriétés de la surface (Φ_s) et du liquide (γ).

V Comparaison avec le modèle de Cassie différentiel

L'hystérésis d'angle de contact sur surfaces micro-structurées a été fortement étudié ces dernières années, et ce principalement sur des surfaces superhydrophobes. Il est aujourd'hui connu que même en état Cassie, une goutte peut présenter un hystérésis non négligeable du au piégeage de sa ligne de reculée sur les micro-structures [Pease1945, H.1964, Gennes1985, DrelichMiller1994, SwainLipowsky1998, ChenFadeev1999, Extrand2002, McHaleShirtcliffe2004, LiCai2006, Hey2007, Gao2007, GaoMcCarthy2007, Reyssat2009, Choi2009].

De manière générale, les études réalisées jusqu'ici se sont focalisées sur la relation entre l'hystérésis d'angle de contact et les paramètres de la surface (i.e. densité de structure / fraction surfacique de contact liquide - solide Φ_s). L'utilisation de surfaces à caractère superomniphobe permet d'aller plus loin en s'intéressant, pour une surface donnée, à la dépendance de l'hystérésis vis à vis des propriétés du liquide (i.e. évolution des angles apparents en fonction de γ ou $\theta_{a/r}$).

Un moyen de prédire l'hystérésis est d'utiliser le modèle de Cassie différentiel, présenté dans le chapitre 1. Pour rappel, cette approche permet de modéliser les états énergétiques métastables en considérant les surfaces d'interaction liquide - solide et liquide - gaz uniquement au voisinage de la ligne triple. Via l'introduction de deux paramètres $\Phi_{d,r}$ et $\Phi_{d,a}$, ce modèle prédit les angles apparents d'avancée et de reculée via les équations 2.1 et

2.2 :

$$\cos \theta_a^* = \Phi_{d,a} (1 + \cos \theta_a) - 1 \quad (2.1)$$

$$\cos \theta_r^* = \Phi_{d,r} (1 + \cos \theta_r) - 1 \quad (2.2)$$

L'obtention de $\theta_{a/r}^*$ nécessite de calculer les paramètres $\Phi_{d,a/r}$. Pour des micro-structures de section carrée, on peut montrer que théoriquement $\Phi_{d,a} = 0$ et $\Phi_{d,r} = \sqrt{\Phi_s}$ (ceci ayant été validé expérimentalement et via des simulations numériques [Choi2009, MognettiYeomans2010]).

Cependant, dans notre cas, les piliers présentent une section circulaire. Les relations $\Phi_{d,a/r} = f(\Phi_s)$ restent donc à établir. D'autre part, le modèle présuppose que la distorsion de la ligne de contact est indépendante du liquide utilisé (en d'autres termes, que $\Phi_{d,a/r}$ dépend uniquement de Φ_s , et pas de γ). Or, on sait que la distorsion d'une ligne de contact est intrinsèquement liée à son « élasticité », laquelle est représentée par la tension de surface γ du liquide (cf. élasticité de frange [JOANNYDEGENNES1984, Gennes2004]). Par conséquent, on pourrait plutôt s'attendre à une relation du type $\Phi_{d,a/r} = f(\Phi_s, \gamma)$. La capacité du modèle à décrire l'hystérésis pour une large gamme de liquides reste donc à vérifier.

Dans les sections suivantes, on se propose de comparer les résultats expérimentaux d'hystérésis au modèle de Cassie différentiel de la manière suivante :

1. Dans un premier temps, pour chaque surface, on représente les résultats expérimentaux sous la forme $\theta_a^* = f(\theta_a)$ et $\theta_r^* = f(\theta_r)$.
2. On ajuste les courbes correspondant aux équations 2.1 et 2.2 afin d'obtenir le couple $(\Phi_{d,r} ; \Phi_{d,a})$ correspondant à une surface (Φ_s) donnée.
3. On trace les relations $\Phi_{d,a} = f(\Phi_s)$ et $\Phi_{d,r} = f(\Phi_s)$ pour discuter de l'évolution de ces paramètres et de la validité du modèle.

A Surfaces PDMS

1 Résultats expérimentaux

Dans un premier temps, on compare les résultats d'hystérésis obtenus sur les surfaces superomniphobes PDMS au modèle de Cassie différentiel. Pour cela, on représente les relations $\Phi_{d,a} = f(\Phi_s)$ et $\Phi_{d,r} = f(\Phi_s)$ pour chaque surface. Un exemple est représenté sur la figure 2.14 pour la surface A ($\Phi_s = 0.35$, cf. tableau 2.5).

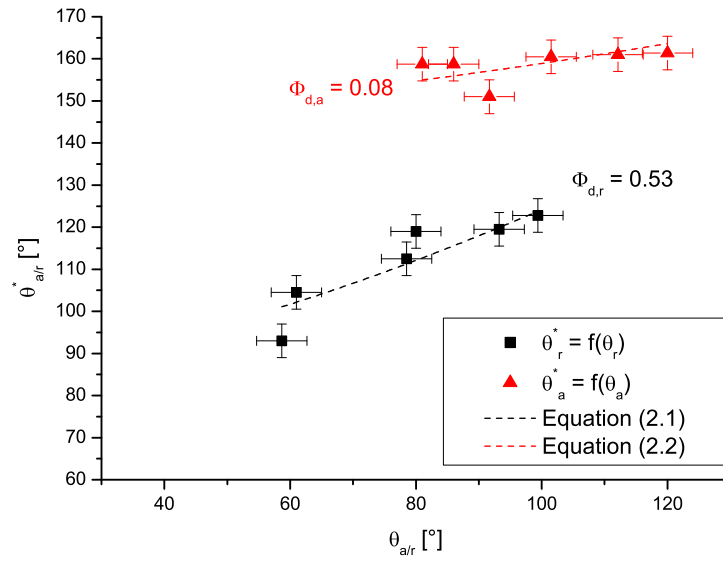


FIGURE 2.14 – Relation entre les angles apparents $\theta^*_{a/r}$ et les angles sur surface plane $\theta_{a/r}$ pour une surface PDMS superomniphobe (échantillon A : $\Phi_s = 0.35$). Les lignes pointillées correspondent aux ajustements des équations 2.1 et 2.2 permettant d'extraire les paramètres $\Phi_{d,a}$ et $\Phi_{d,r}$. On obtient ici $\Phi_{d,r} = 0.53$ et $\Phi_{d,a} = 0.08$ (les erreurs sont respectivement de 5.6 % et 12.5%, et les coefficients de détermination R^2 de 0.81 et 0.11).

A partir de ce graphique, on ajuste les équations 2.1 et 2.2 afin obtenir les valeurs $(\Phi_{d,r} ; \Phi_{d,a})$ associée à la surface. Dans le cas de la surface A, on obtient par exemple $\Phi_{d,r} = 0.53$ et $\Phi_{d,a} = 0.08$ pour $\Phi_s = 0.35$ (figure 2.14). En répétant cette opération pour les différentes géométries, on obtient un couple $\Phi_{d,a/r}$ associé à chaque valeur de Φ_s . On peut alors tracer le graphique de la figure 2.15 sur lequel est représentée l'évolution des deux paramètres différentiels avec la fraction surfacique Φ_s . Ces résultats sont discutés dans les deux paragraphes suivants.

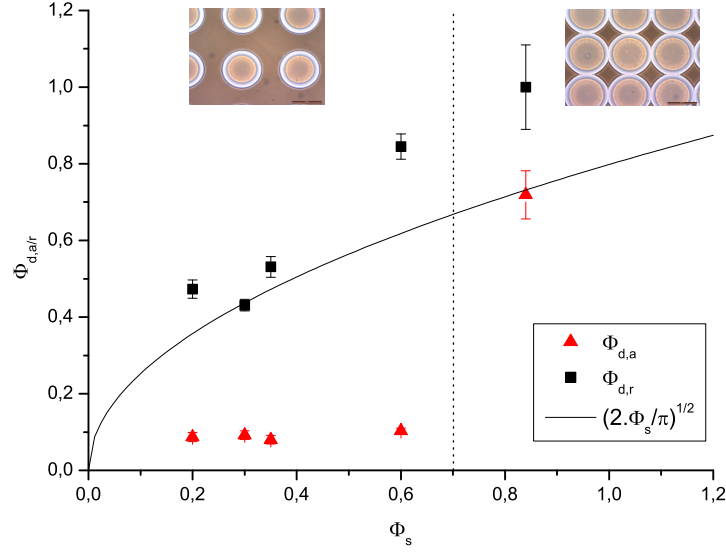


FIGURE 2.15 – Représentation des paramètres différentiels $\Phi_{d,a}$ et $\Phi_{d,r}$ en fonction du paramètre surfacique Φ_s . La courbe continue correspond à l'équation $\Phi_d = \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$. La courbe verticale pointillée délimite les structures isolées des structures connectées. Dans le second cas on observe une forte augmentation du paramètre $\Phi_{d,a}$.

2 $\Phi_{d,a}$ et angles apparents d'avancée

Nous avons vu dans le chapitre 1 que pour des structures de section carrée, on peut prédire théoriquement $\Phi_{d,a} = 0$, ce qui correspond à une ligne de contact avançant sur une surface uniquement composée d'air. Cette approche est toujours valable si on considère des structures de section circulaire séparées (figure 2.16). Sur la figure 2.15, on observe $\Phi_{d,a} \approx 0.01$ pour des micro-structures isolées ($\Phi_s < 0.7$). Lorsque les micro-structures sont connectées, on observe une forte augmentation de $\Phi_{d,a}$, qui vaut alors 0.72 pour $\Phi_s = 0.84$ (ce cas est discuté dans l'encadré « Ligne d'avancée sur des structures connectées »).

On peut ici s'interroger sur la différence entre les valeurs expérimentales et théorique de $\Phi_{d,a}$. L'obtention de $\Phi_{d,a} \approx 0.1$ provient du fait que les angles de contact mesurés expérimentalement sont d'environ 160° au lieu des 180° théoriques (correspondant à $\Phi_{d,a} = 0$). On peut attribuer cet écart à la difficulté de mesurer précisément les angles de contact lorsqu'ils approchent 180° , un problème récurrent lors de la caractérisation de surfaces fortement non mouillantes qui a notamment été discuté par C. W. Extrand et S. In Moon [ExtrandMoon2010]. En effet, lorsque $\theta^* \rightarrow 180^\circ$, il devient difficile de localiser avec précision le point triple, et donc de tracer correctement la tangente à l'interface. Cette difficulté est représentée sur la figure 2.17.

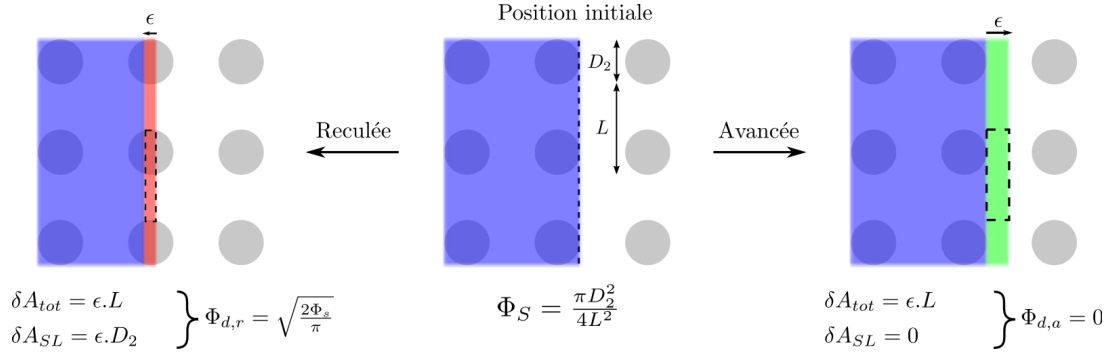


FIGURE 2.16 – Calcul des paramètres différentiels $\Phi_{d,a}$ et $\Phi_{d,r}$ pour des structures de section circulaire. Dans le cas où les structures sont séparées, on a $\Phi_{d,a} = 0$ (identique à des structures de section carrée). Concernant la ligne de reculée, on obtient ici la relation $\Phi_{d,r} = \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$.

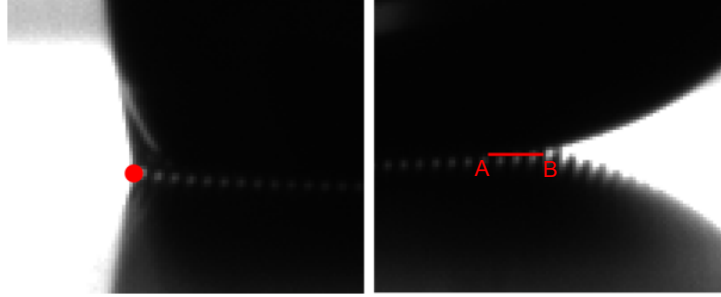


FIGURE 2.17 – Erreur de mesure due à l'incertitude sur la position du point triple lors d'une mesure d'hystérésis. Pour un angle de contact apparent modéré (à gauche) le point triple est facilement déterminé, ainsi l'erreur potentielle due à la position du point triple est faible (cas des angles apparents de reculée, généralement inférieurs à 150°). Lorsque l'angle s'approche de 180° (à droite) l'incertitude augmente. Dans ce cas, si on considère le point triple en A , on mesure $\theta^* \approx 180^\circ$. Tandis que si on considère le point triple en B , on obtient $\theta^* \approx 160^\circ$ (c'est généralement ce point qui est détecté lors d'un traitement logiciel). A noter que dans le cas d'un liquide de forte densité (i.e. de faible longueur capillaire), la déformation de la base de la goutte augmente encore l'erreur de mesure [ExtrandMoon2010] (c'est le cas du diiodométhane, pour lequel la valeur de θ_a^* mesurée est d'environ 150° , cf. figure 2.14).

On peut donc raisonnablement supposer que les angles apparents d'avancée réels sont d'environ 180° . Cette supposition est appuyée par le fait que les angles apparents d'avancée observés sont constants ($\theta_a^* \approx 160^\circ$ quelque soit le liquide, exception faite du diiodométhane, cf. figure 2.14). Or, d'après l'équation 2.2, θ_a^* constant ne peut être réalisé que pour une valeur de 180° .

« Ligne d'avancée sur des structures connectées »

On observe sur la figure 2.15 que pour l'échantillon E ($\Phi_s = 0.86$), le paramètre $\Phi_{d,a}$ augmente fortement ($\Phi_{d,a} = 0.72$). Cela s'explique par le fait que pour la surface considérée, les structures sont connectées. On peut alors s'interroger sur la valeur théorique de $\Phi_{d,a}$ dans une telle configuration. Pour des structures de diamètre D_2 et en définissant αD_2 comme la longueur sur laquelle se recoupent les structures (figure 2.18), on peut utiliser un raisonnement analogue aux précédents et obtenir la relation $\Phi_{d,a} = \alpha \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$. Dans le cas de l'échantillon E, α vaut environ $\frac{1}{3}$ (figure 2.18). On pourrait alors s'attendre à obtenir $\Phi_{d,a} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$. Ce n'est pas le cas expérimentalement, en effet sur la figure 2.15, $\Phi_{d,a}$ se trouve sur la courbe correspondant à $\sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$. Le modèle ne permet donc pas ici de prédire l'angle d'avancée dans cette configuration particulière.

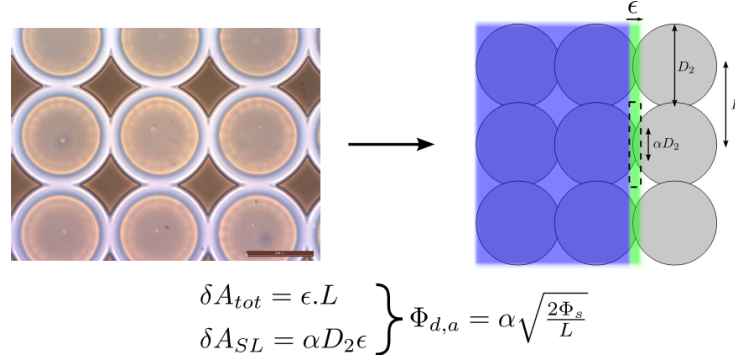


FIGURE 2.18 – Calcul du paramètre différentiel $\Phi_{d,a}$ dans le cas de structures connectées. En notant αD_2 la longueur sur laquelle les cercles se recoupent, on obtient $\Phi_{d,a} = \alpha \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$. Dans le cas de l'échantillon E ($\Phi_s = 0.86$), $\alpha \approx$.

3 $\Phi_{d,r}$ et angles apparents de reculée

Concernant le paramètre $\Phi_{d,r}$, l'utilisation de structures à section circulaire et non carrée doit a priori modifier la relation $\Phi_{d,r} = f(\Phi_s)$. En effet, pour une même valeur de Φ_s , une section circulaire présente un périmètre plus faible. La force de pincement potentielle pouvant s'exercer sur la ligne triple est donc diminuée. En utilisant une approche similaire à celle du chapitre 1 (Section III-E), on peut en effet montrer qu'on obtient théoriquement la relation $\Phi_{d,r} = \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$. Cette relation est représentée par une courbe continue sur la figure 2.15.

Les valeurs expérimentales de $\Phi_{d,r}$ obtenues apparaissent globalement au dessus de cette courbe théorique. Cela signifie que l'hystérésis observé est plus important que ne le prédit le modèle théorique. On observe notamment que l'écart entre les valeurs expérimentales et la courbe théorique augmente avec Φ_s .

On peut avancer deux hypothèses afin d'expliquer ce résultat :

1. Des erreurs sur les mesures d'angles dues à l'utilisation de liquides de différentes densités.
2. Une influence du phénomène d'absorption des liquide dans le polymère. Ceci pourrait notamment se traduire par un gonflement des structures (donc une augmentation de Φ_s).

Si on considère la deuxième hypothèse et un gonflement isotrope des structures (ce qui resterait à vérifier), l'augmentation de Φ_s pourrait être au maximum de l'ordre de 10% (ratio d'absorption moyen des solvants ≈ 1.1). On obtiendrait alors l'expression $\Phi_{d,r} = 1,1 \cdot \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$. La courbe théorique se rapprocherait alors légèrement des résultats expérimentaux, sans pour autant expliquer les fortes déviations pour $\Phi_s = 0.60$ et 0.84 .

Afin d'écarter ces hypothèses, la partie suivante présente les résultats d'hystérésis effectuées sur les surfaces superomniphobes PDMS - Nitrure à l'aide de mélanges eau - éthanol. L'utilisation des mélanges limite alors les erreurs en limitant les fortes variations de densité et de viscosité des liquides. D'autre part la présence d'un disque de nitrure sur le haut des structures élimine l'incertitude quant aux phénomènes d'absorptions.

B Surfaces PDMS - Nitrure

On s'intéresse maintenant aux résultats d'hystérésis obtenus sur les surfaces composites PDMS - nitrure à l'aide des mélanges eau - éthanol. Les résultats sont de nouveau comparés au modèle de Cassie différentiel via l'estimation des paramètres $\Phi_{d,a}$ et $\Phi_{d,r}$ pour les différentes valeurs de Φ_s . Comparé aux mesures précédentes effectuées sur les surfaces superomniphobes PDMS, l'utilisation d'un plus grand nombre de liquides permet ici de mieux capturer l'évolution des angles apparents $\theta_{a/r}^*$ en fonction des angles sur surface plane $\theta_{a/r}$.

1 Résultats expérimentaux

La figure 2.19 présente les valeurs expérimentales de θ_a^* et θ_r^* en fonction de θ_a et θ_r , respectivement.

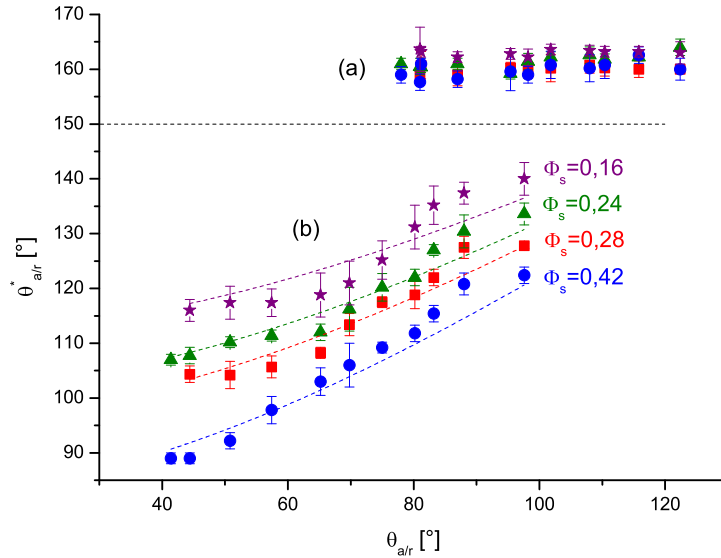


FIGURE 2.19 – Valeurs expérimentales de θ_a^* en fonction de θ_a (partie (a)) et θ_r^* en fonction de θ_r (partie (b)). Les résultats sont donnés pour les différentes surfaces PDMS - nitrure caractérisées ($\Phi_s = [0.16; 0.24; 0.28; 0.42]$). Les lignes pointillées correspondent aux régressions non-linéaires de l'équation 2.2 permettant d'extraire les paramètres $\Phi_{d,r}$ pour chaque valeur de Φ_s .

Comme précédemment, on utilise ce graphique pour extraire le couple $(\Phi_{d,r} ; \Phi_{d,a})$ correspondant à chaque valeur de Φ_s . Les résultats sont représentés sur la figure 2.20 et discutés ci-après.

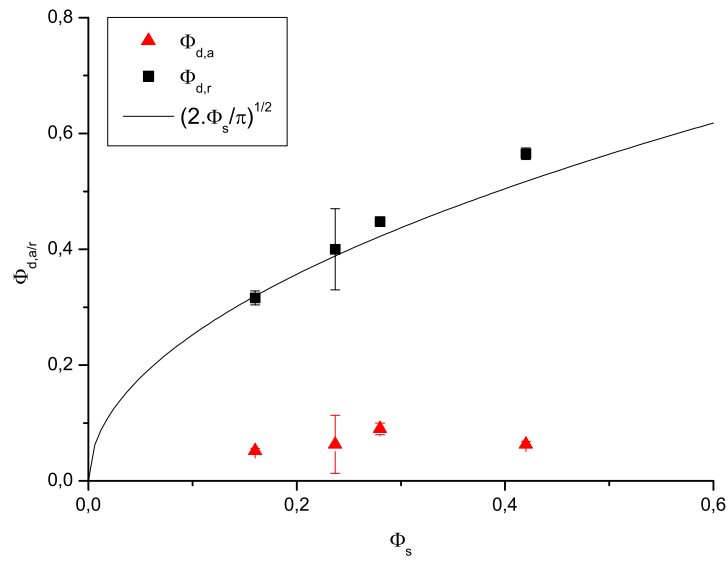


FIGURE 2.20 – Représentation des paramètres différentiels $\Phi_{d,a}$ et $\Phi_{d,r}$ en fonction du paramètre surfacique Φ_s pour les surfaces superomniphobes PDMS - Nitrure caractérisées avec les mélanges eau - éthanol. La courbe continue correspond à l'équation $\Phi_d = \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$.

2 $\Phi_{d,a}$ et angles apparents d'avancée

Comme pour les surfaces précédentes, les angles apparents d'avancée apparaissent constant avec $\theta_a^* \approx 160^\circ$ (figure 2.19). Ils ne dépendent ni du liquide utilisé, ni de la densité de micro-structures Φ_s . Il en résulte des valeurs de $\Phi_{d,a}$ comprises entre 0.05 et 0.09, en bon accord avec la théorie si on considère toujours l'écart du aux erreurs de mesure lorsque $\theta_a^* \rightarrow 180^\circ$.

3 $\Phi_{d,r}$ et angles apparents de reculée

Concernant les angles apparents de reculée, les valeurs de $\Phi_{d,r}$ obtenues sont cette fois beaucoup plus proche du modèle théorique qui prédit $\Phi_{d,r} \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}}$ (courbe continue sur la figure 2.20). Ce résultat soutient les hypothèses avancées quant aux résultats obtenus sur les surfaces PDMS (influence du phénomène d'absorption ou des liquides de nature différente).

Toutefois, si on se focalise sur la relation $\theta_r^* = f(\theta_r)$ (figure 2.19-b)), on remarque que l'évolution des angles apparait plus complexe que ne le décrit l'équation de Cassie différentielle (lignes discontinues). En effet, l'équation 2.2 capture toujours l'évolution globale de θ_r^* , mais au plus Φ_s diminue, au plus on observe des variations importantes

autour de la courbe théorique (le coefficient de détermination R^2 des courbes ajustées varie de 0.95 pour $\Phi_s = 0.42$ à 0.86 pour $\Phi_s = 0.16$). On voit notamment apparaître un effet de saturation de l'angle de reculée (l'effet apparait clairement pour $\Phi_s = 0.16$ à partir de $\theta_r = 60^\circ$). Ce phénomène ne s'explique pas via le modèle actuel et nécessite l'utilisation d'une autre approche qui fera l'objet du chapitre 3.

VI Mesures de robustesse

Dans la dernière partie de ce chapitre, on s'intéresse à la robustesse des surfaces superomniphobes développées. Dans le chapitre 1, nous avons rappelé les principaux mécanismes d'empalement pouvant provoquer une transition de mouillage. Nous avons présenté les lois d'échelle ainsi que les expressions analytiques reliant les pressions seuils de transition aux paramètres du liquide et de la surface. On confronte ici les résultats obtenus via deux méthodes de mesure qui sont l'impact et l'évaporation de gouttelettes.

On rappelle qu'une transition de mouillage peut s'effectuer via deux mécanismes distincts. Le premier mécanisme, dit **empalement par affaissement**, correspond à une pression de transition P_a^* qui suit la loi d'échelle $P_a^* \propto \frac{\gamma h}{l^2}$. h est la hauteur des structures (dans notre cas $h \approx H_1$ si on considère que l'interface est piégée sur la partie inférieure de la géométrie ré-entrante), et l est l'espacement maximal entre les structures (pour les dimensions définies dans la section II-A, on a $l = \sqrt{2} - D_2$). L'expression théorique exacte de P_a^* est donnée par l'équation 2.3. r est le rayon de la partie supérieure des structures ($r = D_2/2$) et $\delta\theta_c$ est l'angle d'affaissement critique (calculé numériquement à partir de h et l). Le second mécanisme, dit **empalement par glissement**, correspond à une pression P_g^* qui, pour des structures à géométrie ré-entrante, suit la loi d'échelle $P_g^* \propto \frac{\gamma \sin \theta_a}{l}$. L'expression analytique de P_g^* est donnée par l'équation 2.4. En pratique, une transition de mouillage s'effectue lorsque la plus faible des deux pressions P_a^* ou P_g^* est atteinte.

$$P_a^* = \frac{2\Phi_s}{1 - \Phi_s} \frac{\gamma}{r} \sin \delta\theta_c \quad (2.3)$$

$$P_g^* = \frac{2\Phi_s}{1 - \Phi_s} \frac{\gamma}{r} \sin \theta_a \quad (2.4)$$

A Résultats obtenus par évaporation

Le liquide utilisé pour les expériences d'évaporation est de l'éthanol ($\gamma = 22.4 \text{ mN.m}^{-1}$). Ce liquide de très faible tension de surface n'a pas été utilisé lors des mesures présentées précédemment (angles de contact, hystérésis) car il est difficile d'obtenir un état Cassie de manière reproductible lors d'un dépôt manuel à la pipette (la pression engendrée lors du dépôt étant souvent suffisante pour provoquer une transition de mouillage). Ainsi pour ces expériences d'évaporation, les gouttelettes d'éthanol sont déposées plus délicatement via le protocole suivant :

1. Une goutte pendante est générée à la sortie d'un capillaire de diamètre $75 \text{ } \mu\text{m}$ connecté sur le système de dosage automatisé du goniomètre DSA100.
2. La goutte est mise délicatement en contact avec la surface (on évite de compresser le liquide entre la surface et le capillaire)
3. On laisse ensuite le liquide s'évaporer afin que le détachement du capillaire s'effectue sans générer de fortes oscillations ou une surpression due à la variation brusque du centre de gravité de la goutte.
4. Lorsque la transition de mouillage est observée, on mesure le rayon de courbure de la goutte R_c^* , ce qui permet d'obtenir la pression de transition notée $P_{exp}^* = \frac{2\gamma}{R_c^*}$.

Les expériences d'évaporation ont également été réalisées avec des gouttes d'eau. Cependant, dans ce cas, on n'observe pas de transition de mouillage, le liquide terminant son évaporation sur le haut des micro-structures (la pression maximale engendrée en fin d'évaporation est d'environ 2 kPa).

Les dimensions des structures utilisées sont indiquées dans le tableau 2.12. Pour toutes les géométries considérées, $P_a^* < P_g^*$, la transition doit donc se produire suivant le mécanisme d'empalement par affaissement. Afin d'obtenir P_a^* , on calcul numériquement l'angle seuil $\delta\theta_c$ en résolvant l'équation $2h \sin \delta\theta_c = l(1 - \cos \delta\theta_c)$. Les valeurs de $\delta\theta_c$, P_a^* et P_b^* sont indiquées dans le tableau 2.12.

La figure 2.21 représente les valeurs expérimentales P_{exp}^* obtenues (triangles) en fonction de $\frac{\gamma h}{l^2}$. Sont également représentées sur cette figure les valeurs théoriques P_a^* (carrés) indiquées dans le tableau 2.12.

h [μm]	r [μm]	l [μm]	Φ_s	$\delta\theta_c$ [$^\circ$]	P_a^*	P_g^*
8	7.2	25.5	0.10	41.6	458	628
8	9.2	21.6	0.16	45.4	667	854
10	11.2	17.6	0.24	60.6	1100	1152
8	7.4	15.1	0.19	60.4	1216	1276
8	9.7	10.7	0.33	65.0	1969	1982

TABLE 2.12 – Paramètres géométriques et fraction surfacique de contact liquide - solide Φ_s des surfaces utilisées pour l'évaporation de gouttelettes d'éthanol. $\delta\theta_c$ est l'angle critique déterminant l'empalement par affaissement, il est obtenu via la résolution numérique de l'équation $2h \sin \delta\theta_c = l(1 - \cos \delta\theta_c)$. P_a^* et P_g^* sont calculés à partir des équations 2.3 et 2.4 respectivement. On a ici pour toutes les surfaces $P_a^* < P_g^*$. Le mécanisme d'empalement par affaissement sera donc dominant.

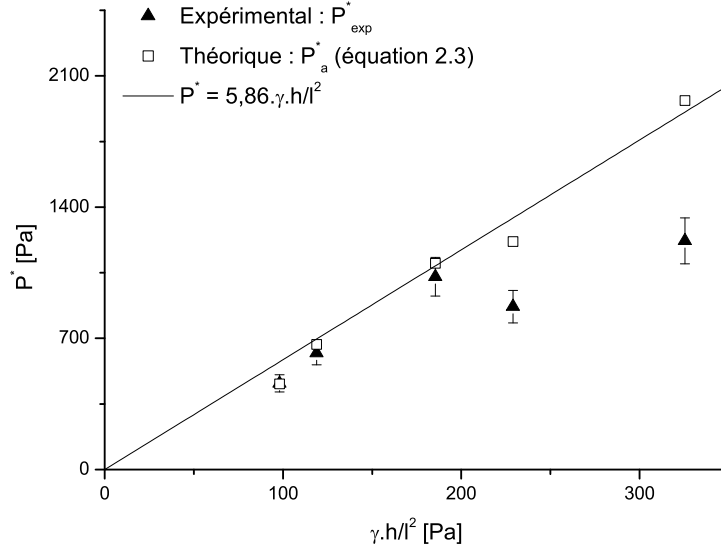


FIGURE 2.21 – Pressions seuil d'empalement obtenues via l'évaporation de gouttes d'éthanol sur les surfaces superomniphobes PDMS - nitrure. Les valeurs expérimentales et théoriques (équation 2.3) de P^* (triangles et carrés, respectivement) sont représentées en fonction de $\frac{\gamma h}{l^2}$. La régression linéaire donne un coefficient multiplicateur d'environ 6 (droite continue)

Pour des structures relativement diluées ($0.10 < \Phi_s < 0.19$, soit $\gamma h/l^2 < 200$ Pa), on observe une bonne cohérence entre les valeurs expérimentales P_{exp}^* et théoriques P_a^* . Les deux valeurs évoluent bien linéairement vis à vis de la loi d'échelle $P^* \propto \frac{\gamma h}{l^2}$, avec un coefficient multiplicateur environ égal à 6 (droite sur la figure 2.21). A noter que de précédentes études ont également mis en évidence une évolution linéaire vis à vis de cette loi d'échelle. D'une part via l'évaporation de gouttes d'eau sur des surfaces superhydrophobes [Reyssat2007], et d'autre part via l'évaporation de gouttes d'octane sur des surfaces superomniphobes (micro-structures silicium) [TutejaChoi2008]. Dans ces précédents travaux les coefficients déterminés par rapport à la loi d'échelle $\frac{\gamma h}{l^2}$ sont respectivement

de 2 et 2.7.³ Les surfaces caractérisées ici apparaissent donc légèrement plus robustes comparé à ces études précédentes. Il n'y a cependant a priori pas d'explication simple à ce phénomène, si ce n'est une différence quant aux protocoles de mesures, aux conditions environnementales ou aux propriétés des surfaces (matériaux, procédés de fabrication...).

Pour des structures plus rapprochées ($\Phi_s > 0.19$, soit $\frac{\gamma h}{l^2} > 200 \text{ Pa}$), l'écart entre P_{exp}^* et P_a^* est plus important (figure 2.21). Cette divergence n'est actuellement pas expliquée.

B Résultats obtenus par impact

Dans un second temps, la robustesse des surfaces a été évaluée par la méthode d'impact de gouttes. Cette méthode présente deux avantages par rapport à l'évaporation : (i) la possibilité d'utiliser des mélanges afin d'obtenir des résultats sur une plus large gamme de tensions de surfaces et (ii) la possibilité de sonder des pressions plus importantes (en particulier, il n'a pas été possible précédemment de forcer l'empalement de l'eau par évaporation).

Lorsqu'une goutte est impactée sur la surface, on considère en général qu'une pression dynamique $P_D = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2$ est engendrée [Reyssat2007, BartoloBouamrène2006]. On considère donc dans un premier temps la pression seuil de transition mesurée P_{exp}^* comme la pression dynamique maximale pour laquelle la goutte reste en état Cassie : $P_{exp}^* = P_D^* = \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v_{max}^2$. La vitesse v_{max} de la goutte au moment de l'impact est donnée par la loi de chute libre et vaut $v_{max} = \sqrt{2gh_{max}}$, h_{max} étant la hauteur maximale de lâché. On peut donc écrire $P_{exp}^* = \rho gh_{max}$ et ainsi calculer directement la pression à partir de la hauteur de chute.

Trois liquides ont été utilisés : l'eau déionisée ($\gamma = 72.6 \text{ mN.m}^{-1}$) et deux mélanges eau-éthanol (20% d'éthanol, $\gamma = 40.0 \text{ mN.m}^{-1}$ et 62% d'éthanol, $\gamma = 27.7 \text{ mN.m}^{-1}$). Les dimensions des micro-structures sont indiquées dans le tableau 2.13. On a toujours $P_a^* < P_g^*$, la transition doit donc se produire suivant le mécanisme d'empalement par affaissement.

3. Pour les travaux de M. Reyssat, le rayon d'empalement de la goutte suit une loi $R \approx l^2/h$, soit $P = \frac{2\gamma}{R} = 2\frac{\gamma h}{l^2}$. Concernant les travaux de A. Tuteja *et al.*, les données de pression seuil ont été analysées pour les géométries présentant un rapport $\frac{h}{l \sin \theta_a} < 1$ et $0 < \frac{\gamma h}{l^2} < 100 \text{ Pa}$ (Rapport d'aspect similaire à nos géométries). L'évolution de la pression d'empalement avec la loi d'échelle $\frac{\gamma h}{l^2}$ met alors en évidence un coefficient ≈ 2.7 .

h [μm]	r [μm]	l [μm]	Φ_s	$\delta\theta_c$ [$^\circ$]	P_a^* (eau)	P_g^* (eau)
8	7.2	25.5	0.10	41.6	1530	2305
8	9.0	21.6	0.16	45.4	2233	3134
10	11.2	17.6	0.24	60.6	3681	4224
8	7.4	15.1	0.19	60.4	4067	4679
10	13.7	12.5	0.37	69.0	5816	6230
8	9.7	10.7	0.33	69.4	6805	7269
10	11.3	7.4	0.44	90.0	10297	10297

TABLE 2.13 – Paramètres géométriques et fraction surfacique de contact liquide - solide Φ_s des surfaces utilisées pour les expériences d'impact de gouttes. $\delta\theta_c$ est l'angle critique déterminant l'empalement par affaissement, il est obtenu via la résolution numérique de l'équation $2h \sin \delta\theta_c = l(1 - \cos \delta\theta_c)$. P_a^* et P_g^* sont calculés pour de l'eau ($\gamma = 72.8 \text{ mN.m}^{-1}$, $\theta_a = 120^\circ$) à partir des équations 2.3 et 2.4 respectivement. Pour l'eau on a $P_a^* \leq P_g^*$, le mécanisme d'empalement par affaissement sera dominant (il en est de même pour les deux autres liquides utilisés).

La figure 2.22 présente les pressions seuil obtenues en fonction de Φ_s . On observe clairement que la robustesse de la surface augmente avec la tension de surface γ du liquide utilisé et la densité de structures Φ_s . Cependant, les pressions obtenues sont en ordre de grandeur bien plus faible que les valeurs théoriques. Par exemple pour l'eau, on a $100 \text{ Pa} < P_{exp}^* < 800 \text{ Pa}$ alors que $1500 \text{ Pa} < P_a^* < 10000 \text{ Pa}$ (tableau 2.13).

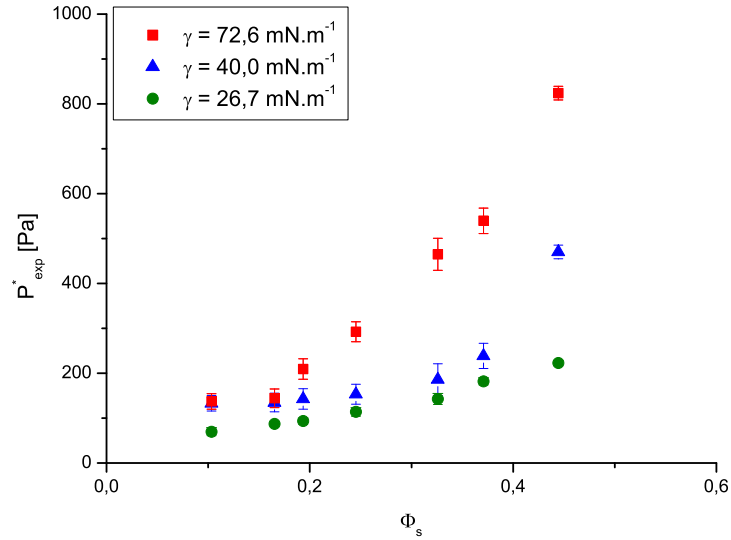


FIGURE 2.22 – Résultats d'impacts de gouttelettes sur surfaces superomniphobes pour trois liquides et sept géométries différentes. Représentation de $P_{exp}^* = \rho g h_{max}$ en fonction de Φ_s .

La figure 2.23 présente les valeurs de P_{exp}^* en fonction de la loi d'échelle $\frac{\gamma h}{l^2}$.

On observe globalement un comportement linéaire. Cependant la régression donne ici un coefficient multiplicateur de 0.44, soit $P_{exp}^* = 0.44 \cdot \frac{\gamma h}{l^2}$, ce qui est un ordre de grandeur

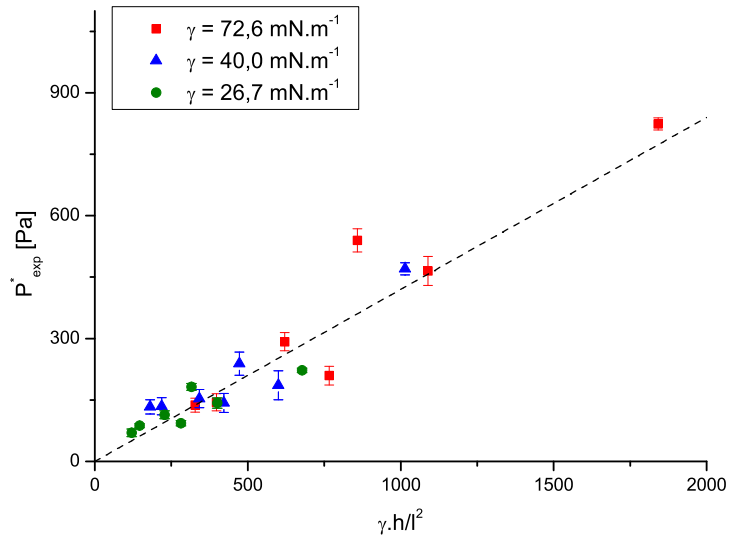


FIGURE 2.23 – Résultats d’impacts de gouttelettes. Représentation de P^*_{exp} en fonction de $\frac{\gamma h}{l^2}$ pour les différents liquides utilisés. La régression linéaire donne un coefficient de 0.42.

plus faible que pour les résultats obtenus en évaporation. A noter qu’un comportement linéaire avec un coefficient de 0.05 avait été obtenu dans une étude précédente concernant l’impact de gouttes d’eau sur des surfaces superhydrophobes [Reyssat2007], sans cependant être expliqué.

Ainsi, pour des géométries similaires, les surfaces superomniphobes apparaissent beaucoup moins robustes lorsqu’elles sont soumises à des impacts de gouttes (pression dynamique), que lorsqu’elles sont soumises à une augmentation quasi-statique de pression (évaporation).

C Discussion

On observe une différence notable quant aux pressions seuils mesurées en fonction de la méthode utilisée (impact ou d’évaporation de gouttes). En particulier lors des expériences d’impact, il n’a pas été possible d’obtenir une goutte d’éthanol en état Cassie, même pour des hauteurs de lâché de quelques millimètres. Or, nous avons vu que l’état Cassie d’une goutte d’éthanol pouvait supporter des pressions jusque 1200 Pa en évaporation. Ces résultats remettent donc en question la corrélation entre expériences d’évaporation et d’impact.

Concernant la méthode par évaporation, la corrélation entre courbure locale et macroscopique de l’interface liquide sur surfaces micro-structurées a été clairement démontrée

[**MoulinetBartolo2007**, **RathgenMugele2010**], il apparait donc difficile de remettre en cause cette technique.

Concernant l'impact de gouttelettes, nous avons jusqu'ici considéré que la pression appliquée correspond à une pression dynamique $P_D = \frac{1}{2}\rho v^2 \approx \rho gh$ (pression considérée lors d'études antérieures d'impact sur des surfaces superhydrophobes [**Reyssat2007**, **BartoloBouamrène2006**]). Au premier abord, cette expression peut paraître relativement simple au vue de la complexité des phénomènes dynamiques intervenants lors d'un impact de goutte. Plus récemment, d'autres études ont considéré le phénomène d'impact en tenant compte d'une autre pression liée à l'effet « coup de bélier » (ou « Water-Hammer ») [**DengVaranasi2009**, **KwakLee2011**, **KwonLee2012**]. Cet effet est lié à la brusque variation de vitesse d'un liquide forcé de s'arrêter ou de changer de direction. Il en résulte une surpression et la génération d'une onde au sein de ce liquide. Ce phénomène est par exemple observé lors d'une brusque variation de débit d'un liquide s'écoulant à l'intérieur d'une canalisation (lorsqu'une valve est fermée brusquement dans un système hydraulique).

La section suivante discute plus en détail de l'origine des différentes pressions générées lors d'un impact. On s'intéressera en particulier à l'expression de la pression liée au « coup de bélier » et à sa dépendance vis à vis des propriétés de la surface.

D Pression de Water-Hammer : origine et expression

1 Aspects théoriques

L'impact d'une goutte de liquide sur une surface plane ou structurée est un phénomène complexe. Pour mieux comprendre l'origine des différentes pressions considérées, revenons dans un premier temps à l'équation de Navier-Stokes. Si on considère le liquide comme incompressible, la loi de conservation du moment est donnée par l'équation 2.5.

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho \vec{g} \quad (2.5)$$

$\vec{v}$ est le vecteur vitesse, p la pression, μ la viscosité dynamique et g l'accélération gravitationnelle. Si on néglige les effets visqueux (terme $\mu \nabla^2 \vec{v}$) et la gravité ($\rho \vec{g}$), cette équation se simplifie et on obtient :

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \cdot \vec{v} = -\nabla p \quad (2.6)$$

Le premier terme de gauche est le terme d'inertie instationnaire dû à la variation temporelle de la vitesse. C'est ce terme qui est à l'origine de la pression de Water-Hammer qu'on notera P_{WH} . Cette pression est donnée par l'équation 2.7 [Engel1955, DengVaranasi2009, KwonPaxson2011] où ρ est la densité du liquide, C_s la vitesse du son dans ce liquide ($C_s = 1435 \text{ m.s}^{-1}$ dans l'eau à 20°C), et v la vitesse d'impact. L'expression de P_{WH} fait également intervenir un paramètre k qui dépend de la forme de la goutte, du type de collision ainsi que des propriétés de la surface.⁴

$$P_{WH} = k \rho C_s v \quad (2.7)$$

Le second terme de l'équation 2.6 est le terme d'inertie de convection (transport de la quantité de mouvement par l'écoulement). Ce dernier est à l'origine de la pression dynamique $P_D = \frac{1}{2} \rho v^2$.⁵

Étant donné que P_{WH} dépend de C_s , cette pression peut vite devenir très importante par rapport à la pression dynamique P_D . On a par exemple $P_{WH}/P_D = 2kC_s/v \approx 300k$ pour $C_s = 1500 \text{ m.s}^{-1}$ et $v = 0.1 \text{ m.s}^{-1}$. Cependant, le ratio entre les deux pressions dépend du paramètre k . Si on fait l'analogie avec l'arrêt brusque d'un liquide dans une conduite, la pression P_{WH} générée dépend fortement du temps de fermeture de la vanne hydraulique. En fonction du temps de fermeture, P_{WH} peut varier de plusieurs ordres de grandeur. On peut donc s'attendre à un comportement similaire pour notre système : une goutte atteignant la surface à grande vitesse devrait générer une pression plus forte ($k \rightarrow 1$, $P_{WH} \rightarrow \rho C_s v$), tandis que pour une goutte tombant d'une faible hauteur, on devrait avoir $k \ll 1$.

4. On peut faire le lien entre le terme d'inertie instationnaire et l'expression de P_{WH} en écrivant la loi d'échelle $\frac{P_{WH}}{L} \approx \rho \frac{v}{\Delta t}$, soit $P_{WH} \propto \rho \frac{L}{\Delta t} v$. L est une longueur caractéristique du système et Δt le temps caractéristique de la brusque variation de vitesse. Une estimation de Δt requiert l'étude de la propagation de l'onde de choc dans le liquide. Cette onde étant de nature acoustique, on considère le temps caractéristique $\Delta t = l/C_s$, l étant la longueur d'onde des oscillations acoustiques et C_s la vitesse du son dans le liquide considéré. En substituant Δt , on obtient une pression de Water-Hammer $P_{WH} \propto \rho C_s v$.

5. On peut réécrire $\rho \frac{1}{2} \vec{\nabla} \cdot v^2 = -\nabla p$ et obtenir l'équation aux dimensions $\frac{P_D}{L} \approx \frac{1}{2} \rho \frac{v^2}{L}$, soit $P_D \propto \frac{1}{2} \rho v^2$

Ainsi, contrairement à la pression dynamique qui ne dépend que de ρ et v , la pression de Water-Hammer est plus difficile à estimer. Comme discuté ci-dessus, cette dernière dépend non seulement de la vitesse d'impact, mais on peut aussi supposer qu'elle dépend des propriétés de la surface. En effet, moins il y a de solide sous la goutte, plus l'onde de choc aura tendance à être atténuée. P_{WH} dépend également du volume de la goutte (plus exactement du rayon de courbure de l'interface liquide - gaz au moment de l'impact [Engel1955]). En conclusion, on peut s'attendre à une expression du type $P_{WH} = k(v, \Phi_s, V)\rho C_s v$, ce qui rend le problème beaucoup plus complexe.

2 Travaux antérieurs

Pour un impact sur une surface plane homogène, O.G. Engel montre qu'on peut théoriquement s'attendre à un coefficient $k \approx 0.2$ [Engel1955]. En ce qui concerne les surfaces hétérogènes, des expériences d'impact sur surfaces superhydrophobes ont été précédemment réalisées par Deng et al. [DengVaranasi2009] et Kwon et al. [KwonLee2012] en considérant $k = 0.2$ et $k = 0.003$, respectivement. Dans le premier cas, les auteurs considèrent que la valeur de k est inchangée par rapport à un impact sur surface plane. Dans le second cas, k est déterminé empiriquement, cependant la méthode de détermination n'est pas précisée. D'autre part, A. Patankar et al. [KwonPaxson2011] ont étudié la pression induite lors du dépôt d'une goutte sur une surface structurée (pression due à la variation brusque du centre de gravité quand la goutte se détache de la pipette). Cette étude met en évidence un coefficient $k \approx 0.001$. Les études sus-mentionnées n'évoquent cependant pas la dépendance potentielle de k vis à vis de la surface utilisée (densité des micro-structures) ou de la vitesse d'impact.

Par la suite, S. Dash et al. [Dash2012] ont étudié la dépendance de k vis à vis des propriétés de la surface (en supposant $k = k(\Phi_s)$, mais indépendant de v). En particulier, ces derniers ont observé une évolution linéaire du coefficient k avec la pression capillaire maximale supportée par la surface (dans notre cas P_a^* ou P_g^* , suivant le rapport d'aspect des structures).

3 Dépendance de la pression de Water-Hammer vis à vis des propriétés de la surface

On se propose ici d'utiliser l'approche de S. Dash et al. [**Dash2012**] afin d'étudier la dépendance de la pression de Water-Hammer vis à vis des propriétés géométriques de la surface.

On peut obtenir k en écrivant l'équilibre des pressions au seuil de la transition (équation 2.8). On considère maintenant que la pression appliquée lors d'un impact est la somme des pressions dynamique et de Water-Hammer : $P_{exp} = P_D + P_{WH}$. Au moment de la transition ($v = v_{max}$), on a donc $P_{exp}^* = P_D^* + P_{WH}^* = \frac{1}{2}\rho v_{max}^2 + k\rho C_s v_{max}$. D'autre part, pour nos structures, la surface peut théoriquement supporter une pression capillaire maximale P_a^* .

En égalisant P_{exp}^* et P_a^* , on obtient l'équation 2.8.

$$P_a^* = P_D^* + P_{WH}^* \quad (2.8)$$

Ensuite, en substituant l'expression de P_{WH}^* , on peut exprimer k via l'équation 2.9

$$k = \frac{P_a^* - P_D^*}{\rho C_s v_{max}} \quad (2.9)$$

La figure 2.24 représente les valeurs de k obtenues en fonction de P_a^* pour les trois liquides utilisés durant les expériences d'impact. On représente également les résultats obtenus par Wu et al. [**Wu2011**] (cercles ouverts) issus d'impacts de gouttes d'eau sur des surfaces superhydrophobes, ainsi que ceux de S. Dash et al. [**Dash2012**]. Si on considère les résultats issus de ces deux travaux, on observe l'évolution linéaire décrite dans la référence [**Dash2012**], avec une pente $\approx 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ (droite rouge continue). Nos résultats, obtenus par impact sur surfaces superomniphobes, mettent en évidence des coefficients k légèrement plus élevés. Cependant, k reste semblable en ordre de grandeur. Cela confirme que la pression de Water-Hammer engendrée lors d'un impact est nettement plus faible sur une surface micro-structurée que sur une surface plane, avec globalement ici $0.001 < k < 0.004$.

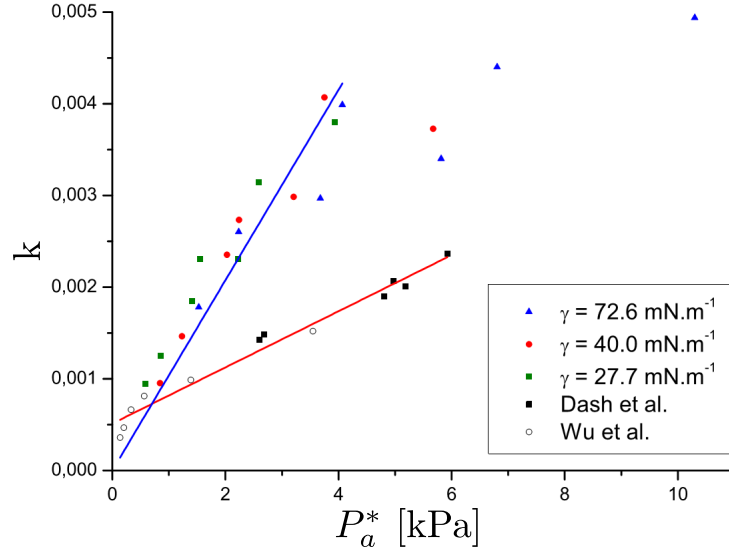


FIGURE 2.24 – Évolution du paramètre k en fonction de la pression capillaire P_a^* de la surface. Les triangles bleus, cercles rouges et carrés verts correspondent aux trois liquides utilisés, de tension de surface $\gamma = 72.6, 40.0$ et 27.7 mN.m^{-1} respectivement. La régression linéaire (ligne bleue) donne une pente $\approx 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$. Les cercles blancs et carrés noirs correspondent aux expériences de Wu et al. et Dash et al., avec une pente $\approx 3,1 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$ (ligne rouge).

Concernant nos résultats, si on effectue une régression linéaire pour $P_a^* < 4 \text{ kPa}$, k évolue linéairement vis à vis de P_a^* , avec une pente $\approx 8,3 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1}$. Pour $P_a^* > 4 \text{ kPa}$, k ne semble plus évoluer linéairement. Cela est cohérent si on considère que pour $P_a^* \rightarrow \infty$, k doit tendre vers une valeur constante (cas d'une surface plane). Pour $P_a^* \rightarrow 0$, on observe globalement que $k \rightarrow 0$. Cela est cohérent si on considère que pour $P_a^* \rightarrow 0$ ($\Phi_s \rightarrow 0$), il n'y a quasiment plus de solide sous la goutte pour créer une onde de choc ($P_{WH} \rightarrow 0$).

Il resterait actuellement à comprendre de quoi fixe la pente de la relation $k = f(P_a^*)$, cette pente étant différente entre nos résultats et ceux de S. Dash et al. (figure 2.24). À ce stade, une meilleure compréhension de ces phénomènes requiert une étude plus approfondie. En particulier, il est important de noter que l'approche présentée ici et utilisée dans la référence [Dash2012] admet certaines hypothèses qu'il serait nécessaire de vérifier avant d'aller plus loin dans l'analyse de tels résultats.

- D'une part, l'estimation de k repose sur l'utilisation de la pression capillaire P_a^* , qui est la pression théorique maximale que peut supporter la surface. Nous avons vu lors des expériences d'évaporation que cette pression prédit bien la transition pour de faibles densités de micro-structures, mais qu'une divergence est observée pour des structures plus concentrées (section VI-A, figure 2.21). Ainsi, on peut logiquement supposer que plus P_a^* augmente, plus on sous-estime k .

- D'autre part, dans une telle étude où on s'intéresse à la dépendance de k vis à vis des propriétés de la surface, on suppose que k ne dépend pas de la vitesse d'impact. Si on prend en compte la relation $k = k(v)$, k devient une fonction de deux variables ($k = k(P_a^*, v)$) et on ne peut plus représenter simplement les résultats à l'aire d'un graphique tel que sur la figure 2.24 (car sur cette figure, chaque valeur de P_a^* correspond à une vitesse d'impact v_{max} différente).

E Conclusion

En conclusion, les mesures de robustesse effectuées sur surfaces superomniphobes ont permis de quantifier la stabilité de l'état Cassie vis à vis de liquides de faible tension de surface. Les pressions atteintes via l'évaporation de gouttes d'éthanol sont de quelques centaines de Pascal. Cela est du même ordre de grandeur que les pressions atteintes pour l'eau sur des surfaces superhydrophobes présentant des structures de dimensions similaires. L'aspect ré-entrant de la géométrie est donc efficace afin de maintenir les liquides mouillants en état Cassie.

De part le faible rapport d'aspect des structures, la transition de mouillage semble induite par le contact entre l'interface liquide sous la goutte et la partie inférieure de la surface. Les pressions seuils devraient pouvoir être améliorées en augmentant la hauteur des structures et ainsi éviter ce premier mode de transition. Cependant, cela nécessite la fabrication de structures de fort rapport d'aspect, avec notamment des hauteurs $h > 50 \mu m$, ce qui est plus difficile à réaliser avec les procédés de fabrication par moulage utilisés.

Nous avons observé une incohérence entre les pressions seuil mesurées par évaporation et celles mesurées par impact de goutte. L'explication la plus plausible de ce désaccord réside en l'utilisation de la pression hydrodynamique dans les expériences d'impact, en négligeant la pression de Water-Hammer P_{WH} . On peut actuellement conclure que cette pression joue un rôle non négligeable dans le phénomène d'impact. L'étude confirme que P_{WH} semble évoluer linéairement avec la robustesse de la surface (i.e. pression capillaire P_a^*). Cette conclusion peut toutefois sembler prématurée dans le sens où on néglige ici la dépendance de P_{WH} vis à vis de la vitesse d'impact. Ces résultats ouvrent néanmoins la voie à des études plus approfondies de ce phénomène, autant d'un point de vue expérimental que théorique.

Enfin, on peut se questionner quant au potentiel applicatif de ces surfaces par rapport aux pressions seuils observées. En évaporation, nous avons observé une robustesse de quelques dizaines de millibars pour l'eau (pas de transition) et de quelques millibars pour des liquides de faible énergie de surface (i.e. quelques centaines de Pascal pour l'éthanol par exemple). Ces pressions restent relativement faibles par rapport à celles utilisées dans les dispositifs microfluidiques (typiquement entre quelques dizaines et plusieurs centaines de millibars), ou générées lors d'un impact de goutte à haute vitesse (jusque 9 m.s^{-1} environ pour une goutte de pluie, soit une pression dynamique $> 100\text{ mbars}$). Cependant, nous nous sommes limités dans cette étude à des structures de taille caractéristique supérieure à $10\text{ }\mu\text{m}$, ce qui limite fortement leur robustesse (cette dernière étant inversement proportionnelle à cette dimension caractéristique). En divisant d'un facteur 10 la taille de nos structures (ce qui reste possible via les procédés développés), on peut espérer atteindre des pressions seuils de l'ordre de 100 mbar pour des liquides de type alcool. Des pressions supérieures nécessiteraient le développement d'autres procédés impliquant une structuration nanométrique à l'aspect ré-entrant contrôlé, ce qui paraît à ce jour plus difficile. Néanmoins, l'obtention d'un état Cassie vis à vis de liquides de faible tension de surface, même avec une robustesse modérée, présente un certain potentiel pour d'autres applications n'impliquant pas de fortes pressions. On peut citer par exemple les applications qui consistent à laisser une goutte s'évaporer en état Cassie, permettant de concentrer une solution pour une analyse [AngelisF.GentileF.2011], ou de faire de l'assemblage fluide [Alvaro2012]. Nous verrons également une autre application dans le chapitre 3 qui consiste à utiliser l'état Cassie pour déposer des nano-volumes de liquide via le démoillage d'une surface micro-structurée, et ce sans impliquer de forte pressions internes.

VII Conclusion du chapitre 2

Nous avons étudié dans ce chapitre les propriétés de mouillage de deux types de surfaces superomniphobes réalisées à base de polymère. Le premier procédé de fabrication permet d'obtenir des surfaces entièrement composées de PDMS. Cette approche, qui consiste en la fabrication d'un moule via la structuration d'une double couche de résines, présente l'avantage d'être simple à réaliser. De plus, cette méthode offre la perspective de pouvoir changer de matériau pour obtenir des structures similaires à base d'autres polymères ou de plastique.

Le second procédé technologique permet d'obtenir des surfaces composites à base de PDMS et de nitrure de silicium. Dans ce cas, la partie supérieure de la structure est fabriquée indépendamment de sa base. Dans le cadre de notre étude, cette approche permet d'éviter le contact direct entre le PDMS, matériau poreux, et les liquides utilisés (ces derniers ayant tendance à s'imbiber dans le matériau). Bien que plus complexe d'un point de vue technologique, cette approche offre des perspectives intéressantes. Elle permettrait par exemple de façonner des structures plus complexes en modifiant la forme de la partie en nitrure, indépendamment de la forme de la base en PDMS. D'autre part, cette approche offre la possibilité d'apporter des fonctionnalités supplémentaires aux micro-structures via l'implémentation de parties actives au sein du disque supérieur (tel que démontré par F. Angelis et al. en combinant surfaces superhydrophobes et capteurs plasmoniques [AngelisF.GentileF.2011], cf. chapitre 1, section VI-B).

A noter qu'en parallèle de ces travaux de thèse, des surfaces similaires ont été développées par deux autres groupes de recherche. D'une part, L. Im et al. [ImIm2010] ont utilisé une technique de lithographie par diffusion afin d'obtenir un moule en résine présentant un aspect ré-entrant (figure 2.25-a). L'avantage de cette méthode est que le polymère (PDMS) peut être répliqué sans détruire le moule. Cela est cependant possible au détriment d'un aspect ré-entrant moins prononcé (les structures présentent une forme trapézoïdale, cf. figure 2.25-b). Il n'est alors pas possible de fixer la hauteur de la micro-structure indépendamment de son aspect ré-entrant (pour un diamètre donné, plus la structure est haute, plus la pente du trapèze est faible), ce qui devrait en théorie limiter la robustesse. Ces travaux présentent des mesures d'angles de contact apparents statiques avec de l'eau et du méthanol, ainsi qu'une expérience d'impact avec une goutte d'eau. Cependant, une étude systématique de la robustesse ou de l'hystérésis n'est pas présentée. Un second procédé de fabrication, développé par S. Kim et al. [KimCheung2009], permet d'obtenir les structures présentées sur la figure 2.25-c à base de polyuréthane (polymère organique). Un moule est fabriqué à partir d'un substrat de silicium de type SOI (silicon-on-insulator) via une gravure profonde (DRIE). Les structures sont libérées via la gravure totale du substrat au difluorure de xénon (XeF_2). Cette approche permet d'obtenir des structures de très fort rapport d'aspect, cependant le procédé est nettement plus coûteux (utilisations de substrats SOI qui sont détruits en fin de procédé) et complexe (photolithographie, gravures DRIE puis XeF_2), comparé à la fabrication d'un moule en résines.

Ces différents procédés restent néanmoins basés sur des technologies de type « Salle blanche », nécessitant une ou plusieurs étapes de photolithographie. De plus, il est en général nécessaire de détruire le moule afin de libérer les structures, à cause de leur aspect

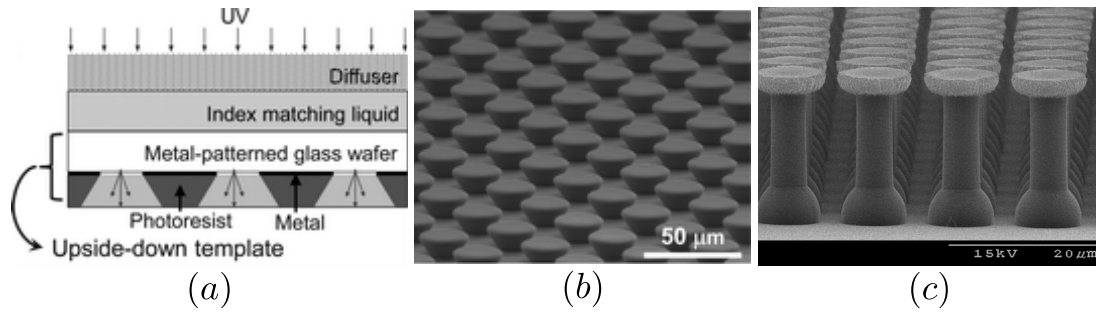


FIGURE 2.25 – (a-b) Procédé de fabrication développée par L. Im et al. [ImIm2010] consistant en la fabrication d'un moule via une étape de photolithographie par diffusion. (b) Structures en polyuréthane obtenues par S. Kim et al. [KimCheung2009] à partir d'un moule de silicium (SOI).

ré-entrant. Par conséquent, il est à ce stade délicat d'envisager un transfert industriel dans le cadre d'applications nécessitant des surfaces d'aire importante. Cet aspect n'est cependant pas un inconvénient majeur pour d'autres applications en microfluidique ou dans le domaine des biocapteurs, où les dispositifs requièrent des surfaces d'aire moins importante (la valeur ajoutée apportée par la surface non-mouillante est alors plus importante que le coût ou la facilité de fabrication) [AngelisF.GentileF.2011, Alvaro2012, HattonAizenberg2012].

Concernant les propriétés de mouillage, les deux types de surfaces permettent d'atteindre de manière reproductible un état Cassie avec des liquides de tension de surface supérieure à 27 mN.m^{-1} . Pour des liquides de tension de surface plus faible tel que l'éthanol ($\gamma = 22.4 \text{ mN.m}^{-1}$), l'état Cassie peut également être obtenu, cependant ce dernier est moins stable et un dépôt à la pipette suffit généralement à induire une transition de mouillage.

En terme de robustesse, les surfaces testées offrent une bonne résistance à l'imprégnation dans le cas d'une augmentation quasi-statique de pression dans la goutte (i.e. expériences d'évaporation). La robustesse s'avère cependant moins importante quant aux expériences d'impact de gouttes, phénomène qui mettrait a priori en jeu des pressions nettement plus importantes dues à l'onde de choc engendrée lors de l'impact (effet « coup de bélier »). Les mécanismes sous-jacents induisant la transition de mouillage sur ces surfaces restent encore à étudier de manière plus approfondie. En particulier, des structures présentant un rapport d'aspect plus important, ainsi qu'un moyen de mesurer quantitativement la pression appliquée en impact, permettraient une meilleure compréhension de ces phénomènes.

Un dernier point qui a attiré notre attention durant ces caractérisations de mouillage concerne l'évolution de l'hystérésis d'angle de contact. Les surfaces PDMS ont présenté un hystérésis plus fort que ne le prédit le modèle de Cassie différentiel. Nous avons attribué ce phénomène à l'absorption des liquides au sein du polymère, cependant cette hypothèse reste à confirmer. Les résultats obtenus sur les surfaces PDMS - nitrure apparaissent en meilleur accord avec le modèle. Pour les réseaux plus dilués de micro-structures ($\Phi_s < 0.2$), on observe cependant un éloignement des mesures expérimentales par rapport aux courbes théoriques, avec en particulier une saturation de l'hystérésis pour les liquides de faible tension de surface. Un tel comportement n'est actuellement pas décrit par les approches classiques, et reste donc à justifier d'un point de vue théorique.

Afin d'aller plus loin dans l'étude du mouillage sur ces surfaces structurées, et en particulier pour mieux comprendre les mécanismes d'adhésion, le chapitre 3 se concentre sur les propriétés de mouillage à l'échelle microscopique.

Chapitre 3

Hystérésis d'angle de contact et dynamique de la ligne triple

I Introduction

Dans le chapitre 2, nous avons présenté les procédés de microfabrication des surfaces superomniphobes ainsi que différentes caractérisations de mouillage classiques. Ces résultats ont confirmé l'intérêt d'utiliser une géométrie ré-entrante afin d'obtenir un caractère non mouillant robuste vis à vis de liquides présentant une faible énergie de surface.

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux mécanismes du mouillage à plus petite échelle, et en particulier aux phénomènes se produisant au niveau de la ligne triple. Cette approche est en partie motivée par les résultats du chapitre 2 relatifs aux mesures d'hystérésis. Ces résultats ont mis en évidence la limite du modèle actuel (Cassie différentiel) qui adopte une approche 2D sans tenir compte de la déformation complexe (3D) de l'interface à l'échelle micrométrique.

Dans une première partie, on reconsidère le phénomène d'hystérésis d'angle de contact sur les surfaces superomniphobes en utilisant une approche différente. En premier lieu, on s'intéresse à la déformation de l'interface liquide - air occasionnée par une micro-structure à l'arrière de la goutte. Une nouvelle méthode d'investigation par microscopie à balayage électronique (MEB) permet de mettre en évidence la formation de micro ponts capillaires entre la goutte et les structures. Par la suite, nous montrons qu'une analyse des modes d'instabilité de ces micro ponts liquides permet d'expliquer qualitativement le phénomène de saturation mis en évidence dans le chapitre 2.

La seconde partie de ce chapitre se focalise sur le dé mouillage des surfaces superomniphobes. Les observations MEB révèlent la présence de nano volumes de liquide sur les micro-structures. Ces dépôts sont induits par la rupture des ponts capillaires susmentionnés. On s'intéressera notamment à la relation entre le volume des dépôts observés et la dynamique de la ligne triple, ceci dans le but d'expliquer l'apparition de dépôts homogènes ou hétérogènes suivant la vitesse de dé mouillage.

Pour clore ce chapitre, on discutera de la relation entre l'hystérésis d'angle de contact et le dépôt de nanovolumes. En terme de perspectives, on mettra en évidence les paramètres géométriques à optimiser afin d'accentuer l'un ou l'autre de ces phénomènes suivant les applications envisagées.

II Une autre approche de l'hystérésis

Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'utilisation d'un modèle « classique » (i.e. modèle de Cassie différentiel) ne permet pas totalement d'expliquer l'évolution de l'hystérésis d'angle de contact en fonction du liquide utilisé. Plus particulièrement, nous avons mis en évidence un phénomène de saturation dont l'origine reste à justifier.

Les divergences observées peuvent s'expliquer de part la relative simplicité des approches précédentes. Ces modèles (i.e. Wenzel, Cassie, Pease, Cassie différentiel) relient les angles de contact apparents aux fractions surfaciques (ou linéiques) de contact liquide - solide sous la goutte (ou au voisinage de la ligne triple). Pour cela, ils considèrent une ligne de contact fictive dans le plan de la surface,¹ le long de laquelle les angles de contacts $\theta_{Y/a/r}$ sont moyennés. Ces modèles ne considèrent pas la déformation complexe de l'interface engendrée par son accroche sur les micro-structures. De plus, dans le cas d'une étude avec plusieurs liquides, une question importante concerne la dépendance de la déformation vis à vis du liquide utilisé.

L'étude présentée ici analyse les mécanismes du mouillage d'un point de vue différent. Elle est basée sur une approche introduite en 1984 par Pierre Gilles de Gennes [**JOANNYDEGENNES1984, Gennes1985**]. Cette approche consiste à étudier la déformation de la goutte induite par un défaut unique, puis à relier cette déformation micrométrique à l'hystérésis. Les principaux intérêts sont (i) de tenir compte de la déformation 3D de l'interface engendrée par un défaut à l'arrière de la goutte, et (ii) de considérer la dépendance de cette déformation vis vis du liquide utilisé.

Dans les sections suivantes, on s'intéresse dans un premier temps au type de déformation de la surface liquide provoquée par une micro-structure. Pour cela, on s'appuie sur des observations MEB de gouttes de polymère réticulées (section II-A). Dans un second temps, on propose une description analytique de la déformation qui s'apparente à la formation de ponts liquides entre les structures et la goutte (section II-B). Dans la section II-C, on relie l'énergie stockée dans la déformation microscopique à l'hystérésis d'angle de contact macroscopique. Enfin, on montre que les ponts liquides présentent deux modes d'instabilités, l'un dépendant uniquement des paramètres géométriques de la surface, l'autre dépendant des propriétés du liquide (section II-D). A partir de cette

1. Dans le cas d'une goutte reposant sur des micro-piliers, il n'y a physiquement pas de ligne triple continue à l'arrière de la goutte (car il n'y a pas de ligne triple entre les piliers). Le système est en réalité composé d'une multitude de lignes triples présente sur le contour de chaque structure.

analyse, on justifie qualitativement le phénomène de saturation observé dans le chapitre 2 (II-E).

A Déformation de la ligne de contact

On s'intéresse dans un premier temps à un défaut isolé et on considère la déformation de l'interface liquide - air engendrée par ce défaut. Cette approche a été introduite par P. G. de Gennes [JOANNYDEGENNES1984] et reprise dans une étude plus récente par M. Reyssat et D. Quéré [Reyssat2009]. Ces premiers travaux considèrent une déformation de l'interface liquide dans le sens du déplacement de la goutte avec la formation d'une « queue » entre la goutte et le défaut (figure 3.1-a). D'autres travaux supposent plutôt une déformation perpendiculaire au déplacement, apparentée à la formation d'un pont liquide entre le défaut et la goutte (figure 3.1-b). Ce point de vue a notamment été avancé par J. Krumpfer et al. suite à l'observation de micro-gouttes résiduelles sur le haut de micro-piliers. Ces dépôts témoigneraient de la rupture d'un pont liquide (figure 3.1-c) et supposeraient plutôt une déformation verticale de l'interface liquide [KrumpferBian2011]. Néanmoins dans ces études le mode de déformation reste une hypothèse, la forme exacte de l'interface sur une micro-structure ainsi que la manière dont le liquide se détache n'ayant pas été imagées.

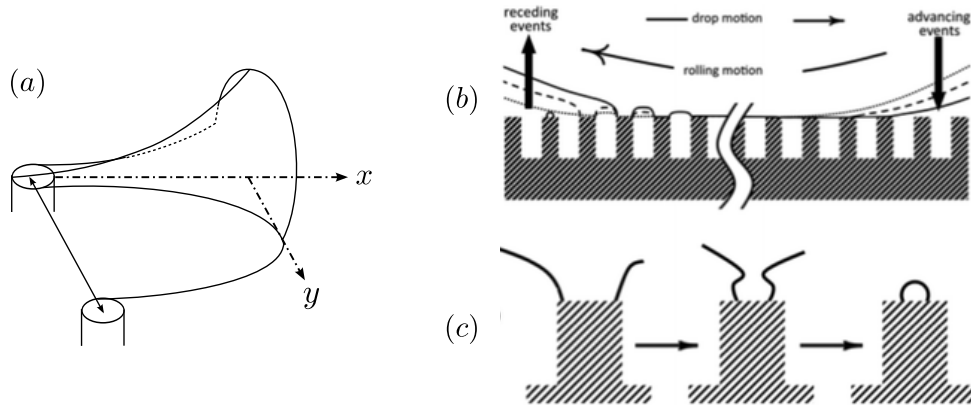


FIGURE 3.1 – Différents points de vue proposés quant à la déformation de l'interface liquide engendrée par un défaut. (a) Déformation dans le sens du déplacement, similaire à celle engendrée par un défaut chimique sur une surface plane [JOANNYDEGENNES1984]. Cette déformation est plutôt associée à un mouvement de glissement de la goutte. (b) Déformation perpendiculaire au déplacement, associée à un mouvement de rotation au niveau de la ligne de reculée. (c) La présence de micro-gouttes sur le haut des piliers suite au démouillage de la surface témoigne de la rupture d'un pont capillaire, et donc d'une déformation verticale.

Le premier objectif de cette étude a donc été d'étudier le mode de déformation local de l'interface. Pour cela, des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées sur des gouttes de polymère réticulées sous UV (NOA 89, Norland Optical Product). Les propriétés de ce liquide sont résumées dans le tableau 3.1. A noter que la tension de surface étant relativement faible $\gamma \approx 40 \text{ mN.m}^{-1}$, l'utilisation de surfaces superomniphobes est nécessaire afin d'effectuer de telles observations. Afin d'observer la déformation, une goutte de $8 \text{ }\mu\text{L}$ est déposée sur la surface qui est inclinée jusqu'à la limite de glissement. La goutte est ensuite durcie via l'exposition à une lumière blanche pendant 2 heures et observée au MEB.

Liquide	$\rho \text{ [kg.m}^{-3}\text{]}$	$\gamma \text{ [mN.m}^{-1}\text{]}$	θ_0	θ_r	θ_a
NOA 89	1231	40.0	81	62	95

TABLE 3.1 – Densité ρ , tension de surface γ et angles de contact sur PFTS de la NOA 89.

On considèrera dans toute la partie II un comportement quasi-statique du liquide. A chaque instant, le système est à l'équilibre et la pression dans la goutte est homogène. Par conséquent, la courbure de l'interface liquide - gaz est constante. De plus, pour une goutte de quelques micro-litres, le rayon de courbure $R \approx \text{mm}$ est très grand par rapport à la dimension caractéristique des micro-structures $\lambda \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$. Pour cette raison, on peut approximer l'interface liquide- gaz par une **surface de courbure nulle**.

La figure 3.2-a montre la déformation engendrée par un défaut. Cette déformation apparaît à première vue comme un mécanisme plutôt vertical, impliquant la formation d'un pont liquide entre la goutte et la micro-structure. L'interface est initialement contrainte sur le contour de la structure, on peut alors supposer que le pont liquide créé se déforme jusqu'à se rompre par instabilité capillaire.

Sur la figure 3.2-b, on observe le dessous de la goutte après que cette dernière ait été retirée de la surface (à noter qu'une grande partie des micro-structures est arrachée de la surface lors de cette étape). Sous la goutte, l'interface liquide - gaz est plane, satisfaisant la condition de courbure nulle.

Si on compare les figure 3.2-a et 3.2-b, on note que les ponts liquides créés à la périphérie de la goutte ne sont pas à symétrie de révolution. Au niveau de la partie extérieur de la goutte, on se rapproche d'un pont liquide vertical (figure 3.2-a et flèches 1 sur la figure 3.2-b), cependant l'interface liquide - gaz devient quasiment plane au niveau de la partie intérieur (flèches 2 sur la figure 3.2-b). On ne se trouve donc pas exactement dans le cas de la figure 3.1-(a) (déformation horizontale - dans le sens du déplacement), ni dans

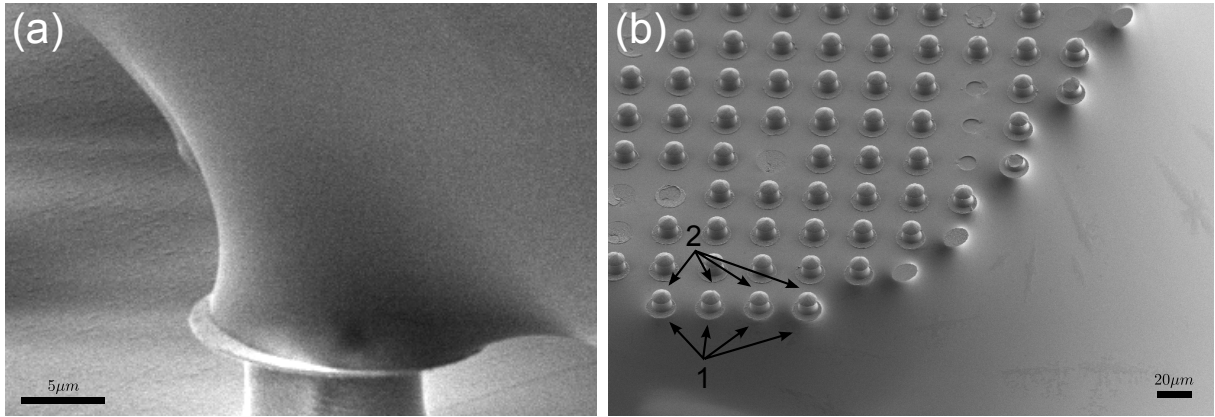


FIGURE 3.2 – Observation au microscope électronique d’une goutte de NOA déposée sur une surface superomniphobe PDMS - nitrure inclinée. (a) Formation d’un micro pont capillaire entre la microstructure et la goutte au niveau de la ligne de reculée (b) Observation du dessous de la goutte après avoir retiré cette dernière de la surface. Sous la goutte, l’interface liquide - gaz est plane, satisfaisant la condition de courbure nulle.

le cas de la figure 3.1-(b-c) (déformation purement verticale), mais plutôt dans un cas intermédiaire.

A partir de ces observations, la section suivante propose un modèle analytique pour la déformation de la surface engendrée par le défaut.

B Description analytique

La position de la ligne de reculée et la déformation de l’interface sont représentées schématiquement dans le diagramme de la figure 3.3-a. Le schéma *a* représente une vue de dessus de la surface avec la position de la ligne de reculée. La surface consiste en un réseau de micro-structures de rayon b et d’espacement centre à centre p .

Suivant la section $A - -A'$ (figure 3.3-b), on distingue l’angle apparent θ^* (mesuré macroscopiquement) d’un angle local $\tilde{\theta}$ (mesuré à l’échelle d’un défaut). Étant donné que l’interface liquide est contrainte sur le périmètre du défaut, $\tilde{\theta}$ peut prendre les valeurs comprises entre $\pi + \theta_a$ et θ_r . Toujours suivant la section $A - -A'$, l’interface joignant deux défauts successifs peut être considérée comme plane, satisfaisant la condition de courbure nulle sous la goutte. Ainsi lorsqu’on parcourt le contour de la structure (courbe C sur la figure 3.3-a), l’angle $\tilde{\theta}$ soit varier de manière continue, atteignant un minimum $\tilde{\theta}_{min}$ du côté extérieur de la goutte, et un maximum $\approx \pi$ du côté intérieur.

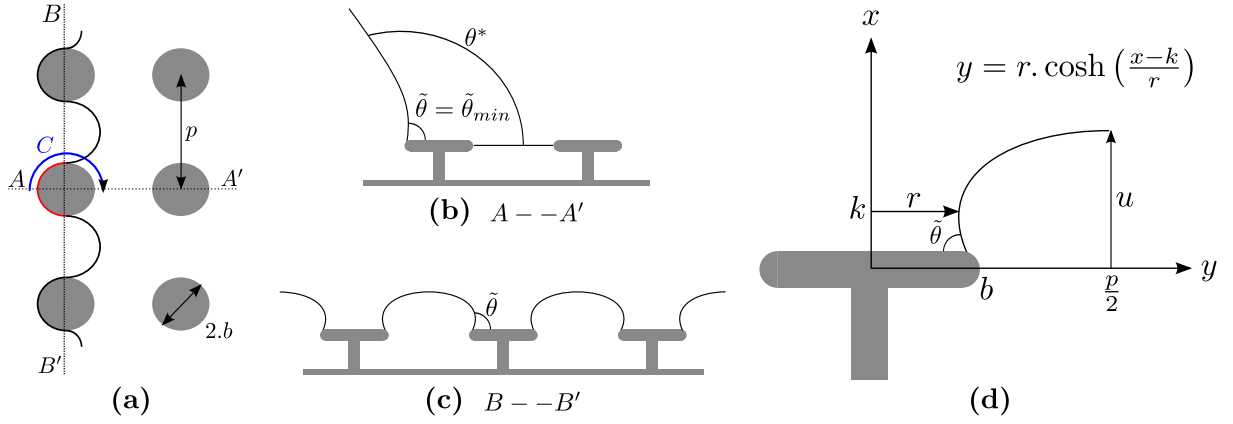


FIGURE 3.3 – (a) Vue de dessus : position de la ligne de reculée sur le réseau de microstructures. (b) Coupe A–A' : sous la goutte, l'interface liquide - gaz est plane, satisfaisant la condition de courbure nulle. Au niveau de la ligne de contact, on distingue un angle apparent θ^* et un angle local $\tilde{\theta}$. Ce dernier est formé par l'interface liquide par rapport à l'horizontale et varie sur le contour de la structure. (c) Coupe B–B' : la distorsion de l'interface le long de la ligne de contact crée également une courbure dans ce plan. (d) Forme générale d'une chaînette satisfaisant la condition de courbure nulle et un angle local $\tilde{\theta}$ en $y = b$.

Considérant maintenant la section $B - -B'$ (figure 3.3-c), l'interface joignant deux défauts n'est pas plane car elle doit compenser la distorsion. En particulier, un angle $\tilde{\theta}_{min} < \tilde{\theta} < \pi$ est formé par rapport à l'horizontale (on a parcouru la moitié de la courbe C , figure 3.3-a).

La difficulté de modéliser fidèlement la déformation engendrée au dessus d'une structure réside dans le fait que l'angle local $\tilde{\theta}$ varie de manière continue sur le contour de la structure. Ne connaissant pas a priori le type d'évolution de $\tilde{\theta}$ le long du contour (linéaire, quadratique,...), on fait l'approximation suivante : on considère $\tilde{\theta}$ constant sur la partie extérieure du défaut (ligne rouge sur le schéma 3.3-a), et $\tilde{\theta} = \pi$ le long du contour intérieur.²

A partir de cette hypothèse, l'interface liquide - air contrainte sur la partie extérieure du défaut correspond donc à une surface de courbure nulle vérifiant une condition aux limites d'angle de contact $\tilde{\theta}$ sur le contour du défaut. Pour des défauts de forme circulaire, la solution consiste en une caténoïde, obtenue par révolution d'une courbe appelée chaînette [Reyssat2009]. La forme générale d'une chaînette est représentée sur la figure

2. Il est difficile à ce stade d'estimer l'erreur induite par cette approximation. Une perspective serait de calculer numériquement la déformation via un logiciel de simulation par éléments finis, afin d'étudier la variation de $\tilde{\theta}$ le long du contour.

3.3-d et correspond à l'équation 3.1.

$$y = r \cdot \cosh \left(\frac{x - k}{r} \right) \quad (3.1)$$

Les paramètres k et r correspondent respectivement au centre de la chaînette ($y(x = k) = r$) et au rayon de gorge. Ils sont obtenus via la résolution numérique des conditions aux limites $y(0) = b$ et $y'(0) = \tan(\tilde{\theta} - \frac{\pi}{2})$. L'étirement du pont liquide u est obtenu entre deux défauts pour $y = \frac{p}{2}$ (figure 3.3-d). En inversant l'équation 3.1 on obtient $u(\tilde{\theta}) = u(r, k) = k + r \cdot \arg \cosh(\frac{p}{2r})$. Deux exemples de résolutions numériques sont montrés sur la figure 3.4 (calculs effectués à l'aide du logiciel Maple). A noter que $\tilde{\theta} = 90^\circ$ correspond à $k = 0$ et $r = b$ (cas particulier d'un pont capillaire centré sur le défaut, figure 3.4 à gauche).

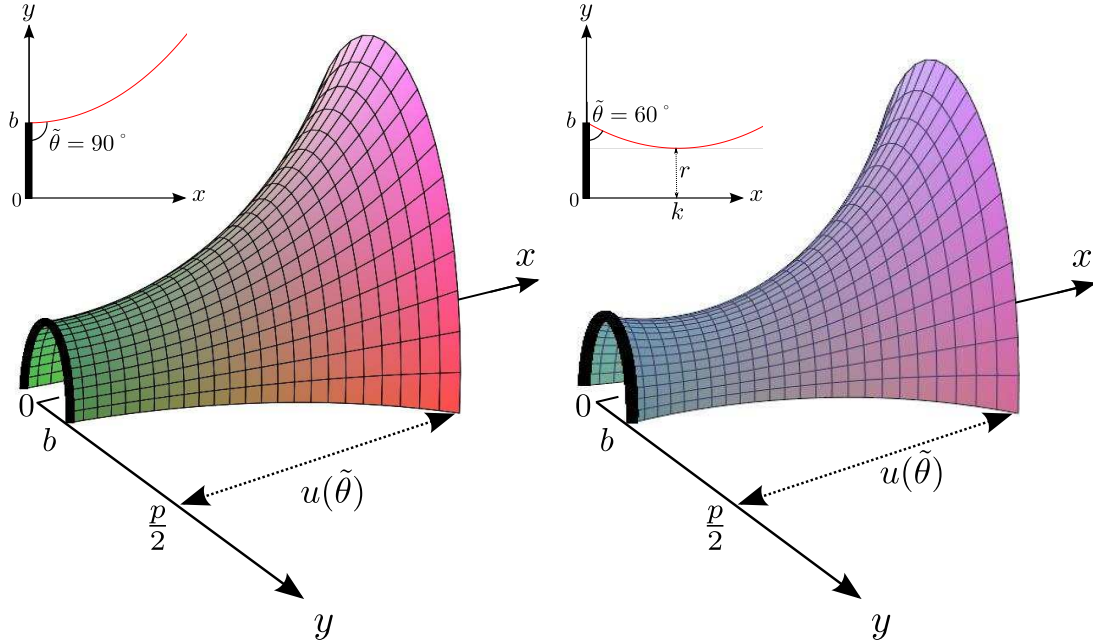


FIGURE 3.4 – Déformation de l'interface obtenue pour un angle $\tilde{\theta} = 90^\circ$ (gauche) et $\tilde{\theta} = 60^\circ$ (droite). Pour $\tilde{\theta} = 90^\circ$, la distorsion locale est modélisée par une caténoïde centrée sur le défaut (ligne noire) et le rayon de gorge est égal au rayon du défaut b . D'autre part si $\tilde{\theta} \neq 90^\circ$, le centre de la caténoïde est décalé et $r \neq b$.

La déformation de l'interface générée par un défaut unique stocke un excès d'énergie capillaire. Cette énergie, noté E_d , est égale à l'aire A de la déformation multipliée par la tension de surface γ du liquide. Plus le pont liquide s'étire, plus cette énergie augmente. Cet excès d'énergie est la principale contribution au phénomène d'hystérésis. La section suivante montre comment E_d est relié à $\Delta \cos \theta^*$.

C Relation entre la déformation locale et l'hystérésis

A partir de l'énergie contenue dans la déformation de la ligne de reculée, on peut remonter à l'hystérésis d'angle de contact macroscopique $\Delta \cos \theta^*$. D'un point de vue microscopique, l'énergie dissipée par unité de longueur lors d'un déplacement Δx de la goutte est donnée par l'équation 3.2.

$$E = \frac{\Delta x}{p^2} (E_a + E_r + E_d) \quad (3.2)$$

E_a est l'énergie correspondant au mouillage des défauts par la ligne d'avancée (en bleu sur la figure 3.5) et E_r l'énergie correspondant au démouillage des défauts par la ligne de reculée (en rouge sur la figure 3.5). E_d est l'énergie maximale stockée dans la déformation résultant de la distorsion de la ligne de reculée (flèche sur la figure 3.5-c). Cela correspond à l'extension maximale du pont capillaire liquide créé entre le défaut et la goutte.

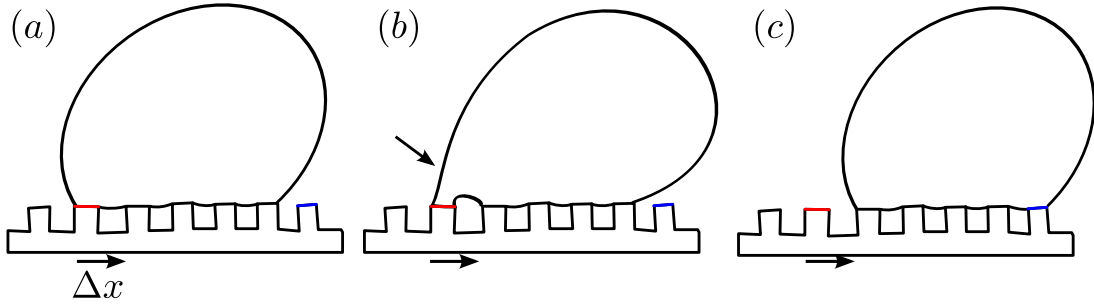


FIGURE 3.5 – Variation d'énergie du système lors d'un déplacement Δx de la goutte en état Cassie. L'énergie dissipée E correspond aux énergies de mouillage / démouillage des défauts (respectivement en rouge et bleu), ainsi qu'à l'énergie due à la formation d'un pont liquide à l'arrière de la goutte.

On suppose ici qu'il n'y a pas de distorsion de la ligne d'avancée. En effet θ_a^* étant proche de 180° pour ce type de surface, l'interface liquide - air à l'avant de la goutte descend simplement sur la ligne de défauts suivante (figure 3.5-b). De plus, il est généralement admis que le mouillage / démouillage de la partie supérieure des défauts se compense [Patankar2010, Reyssat2009], ce qui se traduit par $E_a + E_r \approx 0$.³ Dans ce cas $E \approx \frac{\Delta x}{p^2} E_d$. Cela signifie que l'hystérésis est principalement causé par la distorsion de la ligne de reculée. Cette approximation n'est valable que si $|E_a + E_r| \ll E_d$, en d'autres termes si la distorsion est suffisamment importante, ce qui est le cas de nos structures.

3. Les énergies dissipées dues au mouillage / démouillage des structures sont $E_a = -\pi b^2 (\gamma_{ls} - \gamma - \gamma_{lg}) = \gamma \pi b^2 (1 + \cos \theta_a)$. D'autre part, $E_r = -\pi b^2 (\gamma + \gamma_{lg} - \gamma_{ls}) = -\gamma \pi b^2 (1 + \cos \theta_r)$. Soit $E_a + E_r = -\gamma \pi b^2 (\cos \theta_r - \cos \theta_a) = -\gamma \pi b^2 \Delta \cos \theta$.

On considère maintenant cette même énergie d'un point de vue macroscopique. La goutte est alors définie par ses angles apparents d'avancée et de reculée θ_a^* et θ_r^* . Le travail des forces de tension de surface lors du déplacement de la goutte est $\delta W = \gamma (\cos \theta_r^* - \cos \theta_a^*) \Delta x = \gamma \Delta \cos \theta^* \Delta x$. En égalisant $\delta W = E$ on obtient l'équation 3.3.

$$\gamma \Delta \cos \theta^* = \frac{E_d}{p^2} \quad (3.3)$$

E_d correspond à l'énergie maximale stockée dans la déformation. On peut donc écrire $E_d = \gamma \cdot A_{max}$, avec A_{max} l'aire maximale du pont liquide avant qu'il ne se rompt. En substituant E_d dans l'équation 3.3 on obtient l'équation 3.4 qui relie l'hystérésis à A_{max} de la déformation.

$$\Delta \cos \theta^* = \frac{A_{max}}{p^2} \quad (3.4)$$

La dernière étape consiste alors à calculer A_{max} . Pour cela, il est nécessaire de déterminer à quel moment le pont capillaire se déstabilise.

D Modes d'instabilité des micro-ponts liquides

Nous avons jusqu'ici relié l'hystérésis à l'espacement p et à l'aire A_{max} du pont capillaire formé sur un défaut à l'arrière de la goutte. On cherche maintenant à évaluer la valeur de A_{max} , correspondant à l'instant où le pont liquide se déstabilise pour se rompre.

Premier mode d'instabilité

On simule numériquement l'allongement du pont capillaire en considérant que l'angle à sa base vaut initialement $\tilde{\theta} = 80^\circ$, cette angle diminuant progressivement jusque $\tilde{\theta} = 10^\circ$ par pas de 1° . Pour chaque valeur de $\tilde{\theta}$, on calcule l'aire $A(\tilde{\theta})$ correspondante. $A(\tilde{\theta})$ est obtenue en calculant l'aire de la caténoïde pour $0 < y < \frac{p}{2}$, ce qui correspond à l'intégrale 3.5.

$$A = \int_0^\pi \int_0^{\frac{p}{2}} \left(y \cdot \sqrt{1 + x'(y)^2} \right) dy \cdot d\theta \quad (3.5)$$

La figure 3.6-a montre l'évolution de l'aire normalisée A/p^2 en fonction de l'angle formé par le liquide sur le défaut $\tilde{\theta}$ (Pour $\tilde{\theta}$ variant de 80° à 10° , la courbe est parcourue de droite à gauche). Le calcul est réalisé pour une surface de paramètres géométriques $b = 9\mu m$ et $p = 40\mu m$ ($\Phi_s = 0.16$).

Lorsque $\tilde{\theta}$ diminue (i.e. le pont capillaire s'étire), A/p^2 commence par augmenter jusqu'à atteindre un maximum en $\tilde{\theta} = \tilde{\theta}_t = 48^\circ$. Ce résultat met en évidence un **premier mode d'instabilité**, assimilable à une instabilité de Rayleigh. Le pont capillaire ne peut pas s'étirer au delà de $A_{max} = A(\tilde{\theta}_t)$ (il ne peut pas se rétracter alors que la force macroscopique s'exerçant sur la goutte augmente). Il est important de noter que **cette instabilité ne dépend que des paramètres de la surface** (b et p).

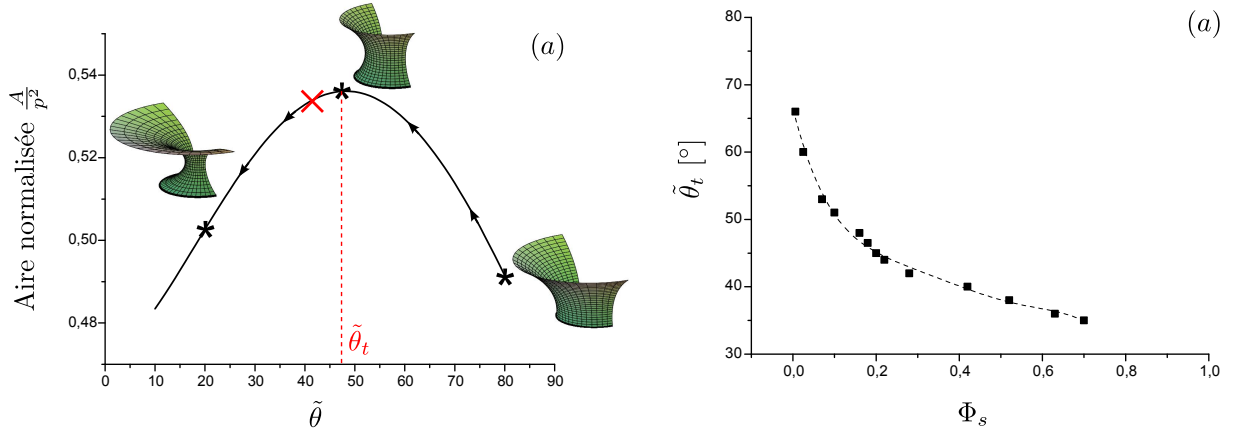


FIGURE 3.6 – (a) Évolution de l'aire normalisée A/p^2 en fonction de l'angle local $\tilde{\theta}$ pour $b = 9\mu m$ et $p = 40\mu m$ ($\Phi_s = 0.16$). Un étirement maximal du pont capillaire est obtenu pour $\tilde{\theta}_t = 48^\circ$. Le graphique (b) montre l'évolution de $\tilde{\theta}_t$ en fonction de Φ_s . Plus les structures sont diluées, plus l'angle seuil $\tilde{\theta}_t$ augmente. Au contraire, pour des structures denses ($\Phi_s \rightarrow 1$), $\tilde{\theta}_t$ semble tendre vers 0.

Second mode d'instabilité

D'autre part, le pont capillaire peut se déstabiliser si l'angle à sa base atteint θ_r (angle de reculée du liquide), ce qui correspond à un **second mode d'instabilité**. La déformation maximale correspond alors à une aire $A_{max} = A(\tilde{\theta} = \theta_r)$. **Ce mode d'instabilité dépend du liquide utilisé** (car il dépend de θ_r).

E Saturation de l'hystérésis

Dans la section précédente, nous avons mis en évidence deux modes d'instabilités menant à la rupture du micro pont liquide. Ces modes font intervenir deux angles distincts : $\tilde{\theta}_t$ et θ_r . Le premier mécanisme dépend des paramètres géométriques de la surface (b et p) tandis que le second dépend du liquide utilisé. Afin de comprendre comment évolue l'hystérésis en fonction du liquide utilisé, et notamment justifier l'apparition d'un effet de saturation, on s'intéresse ci dessous aux cas $\theta_r > \tilde{\theta}_t$ et $\theta_r < \tilde{\theta}_t$.

Cas $\theta_r > \tilde{\theta}_t$

Le premier cas de figure est celui où l'angle de reculée du liquide θ_r est supérieur à l'angle seuil $\tilde{\theta}_t$. Dans ce cas, lorsque le pont capillaire s'étire, θ_r est atteint **avant** $\tilde{\theta}_t$. L'énergie maximale stockée dans la déformation est alors donnée par $E_{d,max} = \gamma * A_{max} = \gamma * A(\theta_r)$. Cela correspond à un hystérésis $\Delta \cos \theta^* = \frac{A(\theta_r)}{p^2}$.

Considérant alors une surface donnée (p constant). Lorsque la tension de surface du liquide diminue, θ_r diminue, et donc $A(\theta_r)$ augmente. Comme $\Delta \cos \theta^*$ est proportionnel à $A(\theta_r)$, **l'hystérésis augmente lorsque γ (i.e. θ_r) diminue**.

Cas $\theta_r < \tilde{\theta}_t$

Le second cas considère $\theta_r < \tilde{\theta}_t$. Lorsque le pont capillaire s'étire, l'angle seuil $\tilde{\theta}_t$ est atteint en premier. La rupture est donc dominée par le premier mode d'instabilité, intrinsèque à la surface. L'énergie maximale stockée est dans ce cas $E_{d,max} = \gamma * A_{max} = \gamma * A(\tilde{\theta}_t)$ et correspond à un hystérésis $\Delta \cos \theta^* = \frac{A(\tilde{\theta}_t)}{p^2}$. Ici $A_{max} = A(\tilde{\theta}_t)$ est **constant** pour une surface donnée, cette valeur ne dépend pas du liquide. On obtient donc finalement un **hystérésis constant quelque soit le liquide utilisé pour lequel $\theta_r < \tilde{\theta}_t$** .

La figure 3.6-b représente la variation de l'angle seuil $\tilde{\theta}_t$ avec le paramètre Φ_s . On observe que lorsque Φ_s tend vers 0, $\tilde{\theta}_t$ augmente. Cela signifie que pour $\Phi_s \rightarrow 0$, la gamme de liquide présentant un hystérésis identique augmente. D'autre part, dans ce cas $\theta_r^* \rightarrow \theta_a^* \rightarrow 180^\circ$ (la surface est essentiellement constituée d'air). Cette limite est cohérente avec l'idée que si l'on considère une goutte reposant sur un coussin d'air, ses angles de contact valent 180° et l'hystérésis est nul quelque soit le liquide considéré.

Dans le cas où $\Phi_s \rightarrow 1$, l'angle seuil $\tilde{\theta}_t$ semble tendre vers 0. Ceci est cohérent avec le fait que sur une surface plane homogène, l'angle de reculée d'un liquide diminue avec γ sans présenter d'effet de saturation.

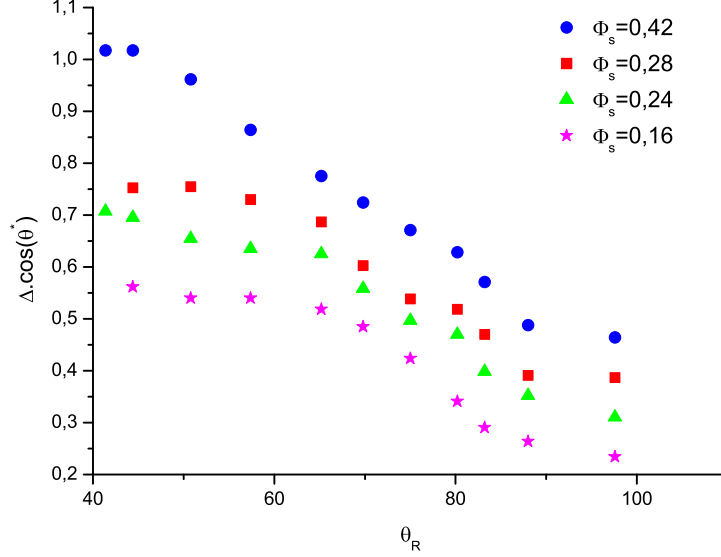


FIGURE 3.7 – Variation de l'hystérésis d'angle de contact en fonction de l'angle de reculée θ_r pour différentes densités de micro-structures.

On peut comparer cette analyse aux résultats expérimentaux en représentant $\Delta \cos \theta^*$ fonction de θ_r sur la figure 3.7. Le degré de variation de l'hystérésis diminue avec Φ_s . On observe que lorsque la densité de défauts diminue, la saturation apparaît pour un angle plus important, ce qui est en accord avec l'analyse précédente $\tilde{\theta}_t(\Phi_s)$. Dans le cas $\Phi_s = 0,16$, l'analyse numérique prédit $\tilde{\theta} \approx 50^\circ$, on observe expérimentalement sur la figure 3.7 une saturation pour $\tilde{\theta} \approx 60^\circ$. L'accord est relativement correct au vu de l'approximation faite quant à la forme de la déformation.

F Conclusion

Cette étude nous a permis dans un premier temps de mettre en évidence la déformation de la goutte engendrée par son accroche sur les micro-structures. Cette déformation peut être assimilée à la formation de micro ponts capillaires contraints sur le contour des micro-structures. Un premier mode d'instabilité, assimilable à une instabilité de Rayleigh, ne dépend que de la surface considérée et implique un angle seuil $\tilde{\theta}_t$. Le second mode d'instabilité implique l'angle de reculée du liquide θ_r . Lorsque ce second mode est dominant ($\theta_r > \tilde{\theta}_t$), on montre que l'hystérésis d'angle de contact augmente quand la tension de

surface du liquide diminue. D'autre part, lorsque le premier mode est impliqué ($\theta_r < \tilde{\theta}_t$), l'hystérésis est indépendant du liquide, ce qui explique l'apparition d'une saturation.

Les approximations considérées dans cette analyse (en particulier concernant la modélisation de la déformation, section II-B) ne permettent pas actuellement d'aboutir à une comparaison quantitative des résultats théoriques et expérimentaux. Pour aller plus loin, il serait nécessaire de modéliser la déformation par une fonction de courbure nulle plus complexe (prenant en compte la variation de l'angle $\tilde{\theta}$ sur le contour du défaut).

III Dynamique de la ligne triple et dépôt de micro gouttes

Nous avons considéré dans la première partie de ce chapitre la déformation de la goutte d'un point de vue quasi-statique, ce qui permet de relier l'énergie capillaire à l'hystérésis d'angle de contact tout en négligeant les effets dynamiques. Dans cette seconde partie de chapitre, on s'intéresse à la dynamique de la ligne de contact lors du détachement de la goutte des micro-piliers.

Nous avons vu jusqu'ici qu'il était possible de modéliser la déformation locale sur un défaut par un micro pont capillaire et nous avons considéré la déformation maximale de ce dernier afin de relier l'énergie stockée à l'hystérésis. On peut alors se demander ce qu'il advient de ce pont capillaire dès lors qu'il a atteint son étirement maximal. Deux cas de figure se présentent alors :

- (i) On peut imaginer que l'interface liquide - vapeur se détache du contour de la structure et glisse jusqu'au démouillage complet du défaut (figure 3.8-a1).
- (ii) On peut imaginer que cette interface reste piégée et que le pont capillaire se brise, laissant derrière lui un dépôt de liquide sur le défaut (figure 3.8-a2).

Jusqu'à aujourd'hui, plusieurs études ont considéré le second mécanisme comme plus plausible. Néanmoins, la présence de micro-gouttes n'a été directement observée que très récemment. Ce mécanisme a été évoqué en premier lieu par Bikerman qui en 1950 décrivait des « rubans » liquides s'étirant pour finalement se rompre [**Bikerman1950**]. Cette hypothèse est ensuite évoquée en 2003 par N. A. Patankar [**Patankar2003**] et plus récemment par Li et al. [**LiMa2010**] qui ont observé par caméra rapide une « ligne noire » suite au rebond d'une goutte sur une surface superhydrophobe. La présence de

cette ligne a été attribuée à « *un dépôt liquide laissé sur les micro-piliers* » dû à la rupture de ponts capillaires (figure 3.8-c).

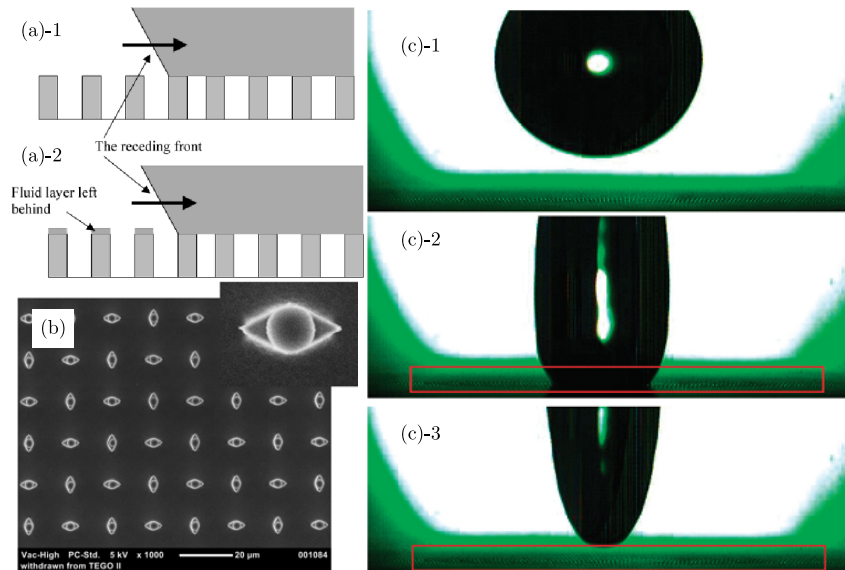


FIGURE 3.8 – (a) Deux cas de figure envisagés quant au démouillage de micro-structures par une goutte de liquide en état Cassie [Patankar2003] : (a1) l’interface glisse sur le pilier avant de se détacher ou (a2) le liquide se détache en laissant un dépôt sur le pilier. (b) Mise en évidence de la présence de micro gouttes via l’utilisation d’un liquide ionique non volatile sur une surface superhydrophobe [KrumpferBian2011]. (c) Rebond d’une goutte d’eau sur une surface superhydrophobe, mettant en évidence une trace de liquide sur la surface attribuée à un dépôt sur les piliers [LiMa2010].

La présence de ces micro-gouttes n’est formellement mise en évidence qu’en 2011 par J. Krumpfer via le démouillage d’un liquide ionique sur une surface superhydrophobe (figure 3.8-b) [KrumpferBian2011].

Par la suite, ce mécanisme a été utilisé à plusieurs reprises afin de positionner des particules sur le haut de micro-piliers. Notamment, Krumpfer et al. ont montré qu’il était possible de former des micro-cristaux via l’évaporation de micro-gouttes de chlorure de sodium [KrumpferMcCarthy2011] (figure 3.9). D’autre part, Su et al. ont utilisé la même méthode afin d’obtenir des agrégats de protéine, de particules de polystyrène ou d’or sur des micro-piliers [SuWang2011] (figure 3.10).

Cependant, aucun de ces travaux ne discute l’aspect dynamique de la rupture des ponts liquides ni la question du volume des micro-gouttes déposées. De plus, ces études mettent en évidence des dépôts homogènes de liquide sur l’ensemble des piliers (gouttes ou particules présentant le même volume et la même position sur le haut du pilier). Or,

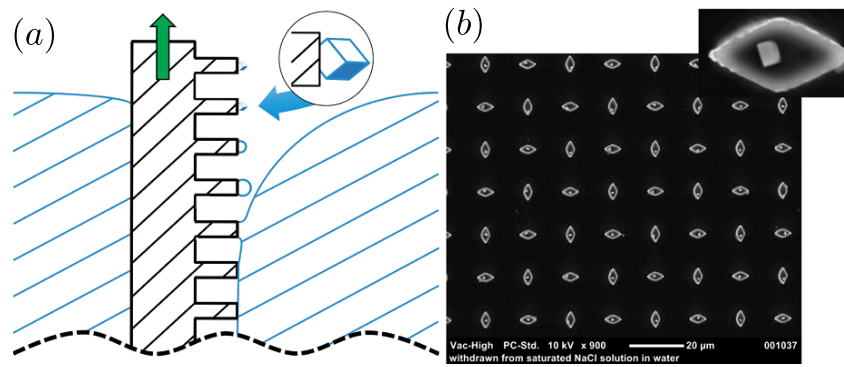


FIGURE 3.9 – (a) Démouillage d’une surface superhydrophobe dans une solution de NaCl. L’angle de reculée est supérieur à 150° . Des micro-gouttes sont formées via la rupture des ponts capillaires entre le haut des piliers et le liquide. L’évaporation de ces gouttes induit la cristallisation du NaCl. (b) Observation MEB des cristaux de NaCl obtenus.

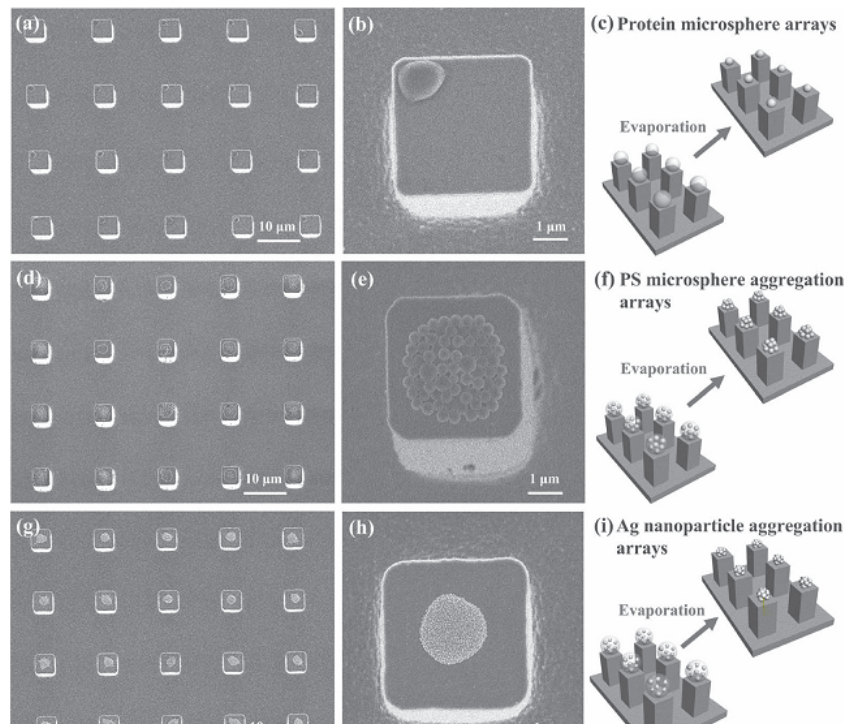


FIGURE 3.10 – Observation MEB d’agrégats de (a-c) protéines, (d-f) micro-sphères de polystyrène et (g-i) de nanoparticules d’or.

il est tout à fait possible comme nous allons le montrer d’obtenir des dépôts hétérogènes lors du démouillage d’une surface micro-structurée.

A Mise en évidence de dépôts hétérogènes

On souhaite dans un premier temps mettre en évidence la possibilité d'obtenir des dépôts hétérogènes via le démouillage d'une goutte en état Cassie sur des microstructures. A cette fin, on effectue deux expériences impliquant l'évaporation et le glissement de gouttes sur une surface structurée superomniphobe.

La première expérience consiste à déposer sur une surface superomniphobe une goutte d'eau chargée en particules de $1\ \mu\text{m}$ (Fluoro-Max red fluorescent polymer microspheres, Thermo scientific). La goutte présente initialement un état Cassie et on la laisse s'évaporer complètement ($T = 20^\circ$, humidité de 50%) afin d'observer a posteriori les dépôts de particules obtenus sur les piliers. Le résultat est présenté sur la figure 3.11-a.

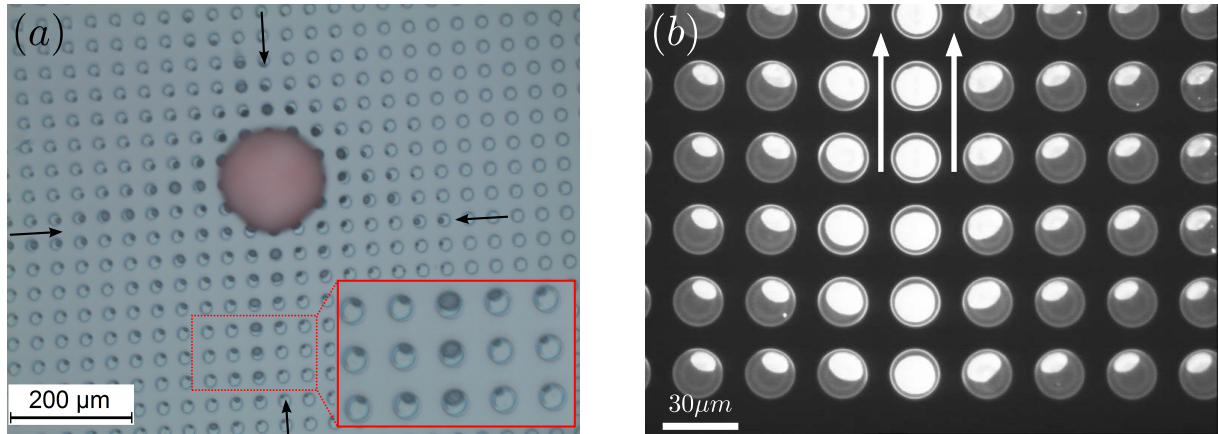


FIGURE 3.11 – (a) Dépôt obtenu sur une surface superomniphobe en PDMS suite à l'évaporation d'une goutte de $8\ \mu\text{L}$ contenant des particules fluorescentes de $1\ \mu\text{m}$. (b) Dépôt de protéines (BSA) résultant du glissement d'une goutte sur cette même surface (les flèches indiquent la direction de glissement). Dans les deux cas, les dépôts sont orientés vers la direction de démouillage et montrent une distribution de volume non uniforme.

La majorité des particules est concentrée dans une région centrale d'un diamètre d'environ $200\ \mu\text{m}$. Cela traduit la transition Cassie - Wenzel qui intervient en fin d'évaporation lorsque la pression capillaire dans la goutte est trop forte. Une fois le liquide empalé, la ligne de contact est piégée et l'évaporation se termine à rayon de base constant [BartoloBouamrine2006, Tsai2010]

On s'intéresse ici plus particulièrement à la présence de petites quantités de particules sur le haut des piliers, en dehors du dépôt central (le début d'évaporation s'effectuant en état Cassie, il n'y a pas de particule entre les piliers). On observe de manière générale une augmentation de la taille des dépôts au fur et à mesure qu'on se rapproche du centre d'évaporation. Cette hétérogénéité radiale peut facilement être expliquée par l'augmen-

tation de la concentration en particule avec l'évaporation de l'eau. Plus étonnamment, on observe une hétérogénéité angulaire autour du dépôt central. En effet, des quantités plus importantes de particules sont observées aux endroits où la ligne de contact recule perpendiculairement aux axes principaux du réseau (représentés par des flèches sur la figure 3.11-a).

Une seconde expérience consiste, en utilisant la même surface, à faire glisser lentement une goutte d'eau chargée de protéines fluorescentes. La surface est inclinée jusqu'à initier le glissement de la goutte, et les dépôts sont observés à posteriori par microscopie à fluorescence. La figure 3.11-b représente la distribution de protéines observée le long de la trace de la goutte correspondant au début du glissement. A noter que cette approche est similaire au démouillage initié par dip-coating utilisé par Krumpfer et al. [KrumpferMcCarthy2011] pour la formation de micro-cristaux. De nouveau, on observe de fortes variations quant à la taille des dépôts, avec en particulier une quantité de protéines beaucoup plus importante sur les piliers se situant au centre de la trainée (dans ce cas le dépôt recouvre la quasi-totalité de la microstructure).

Dans les deux cas étudiés ci-dessus, les particules ou protéines sont déposées sur les structures durant le démouillage de la surface d'une goutte en état Cassie. Contrairement aux travaux précédents [KrumpferBian2011, KrumpferMcCarthy2011, SuWang2011], on remarque que les dépôts ne sont généralement pas centrés sur les piliers mais toujours orientés suivant la direction de démouillage. De plus, on note dans les deux cas de fortes hétérogénéités qui n'ont pas été mentionnées précédemment.

La principale différence par rapport aux travaux précédents [KrumpferBian2011, KrumpferMcCarthy2011, SuWang2011] réside dans la vitesse de démouillage qui est ici relativement faible. En effet, dans l'expérience de Krumpfer, et al. le liquide est retiré de la surface manuellement, ce qui induit une vitesse de ligne de contact $v > 1 \text{ cm.s}^{-1}$. Dans le cas d'une goutte s'évaporant, v est plus faible ($v < 1 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}$), de même qu'en début de glissement ($v \approx 10 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}$). Cela suggère que la vitesse de démouillage influence fortement la distribution des dépôts et que les hétérogénéités apparaîtraient seulement pour de faibles valeurs de v .

Concernant la distribution des particules / protéines observée sur la figure 3.11, il semble que la quantité de matière déposée sur les piliers soit gouvernée par l'orientation de la ligne de reculée du liquide par rapport aux axes du réseau (les dépôts plus importants apparaissent globalement là où la ligne recule perpendiculairement au réseau).

Ce phénomène suggère donc un mécanisme hydrodynamique, dans lequel la dynamique de la ligne de reculée gouverne la distribution des dépôts. Pour mieux comprendre ce phénomène, il est donc nécessaire d'obtenir des informations précises sur la dynamique de la ligne de contact ainsi que sur la dynamique de rupture des ponts liquides à l'échelle micrométrique.

B Mécanisme de rupture des micro-ponts capillaires

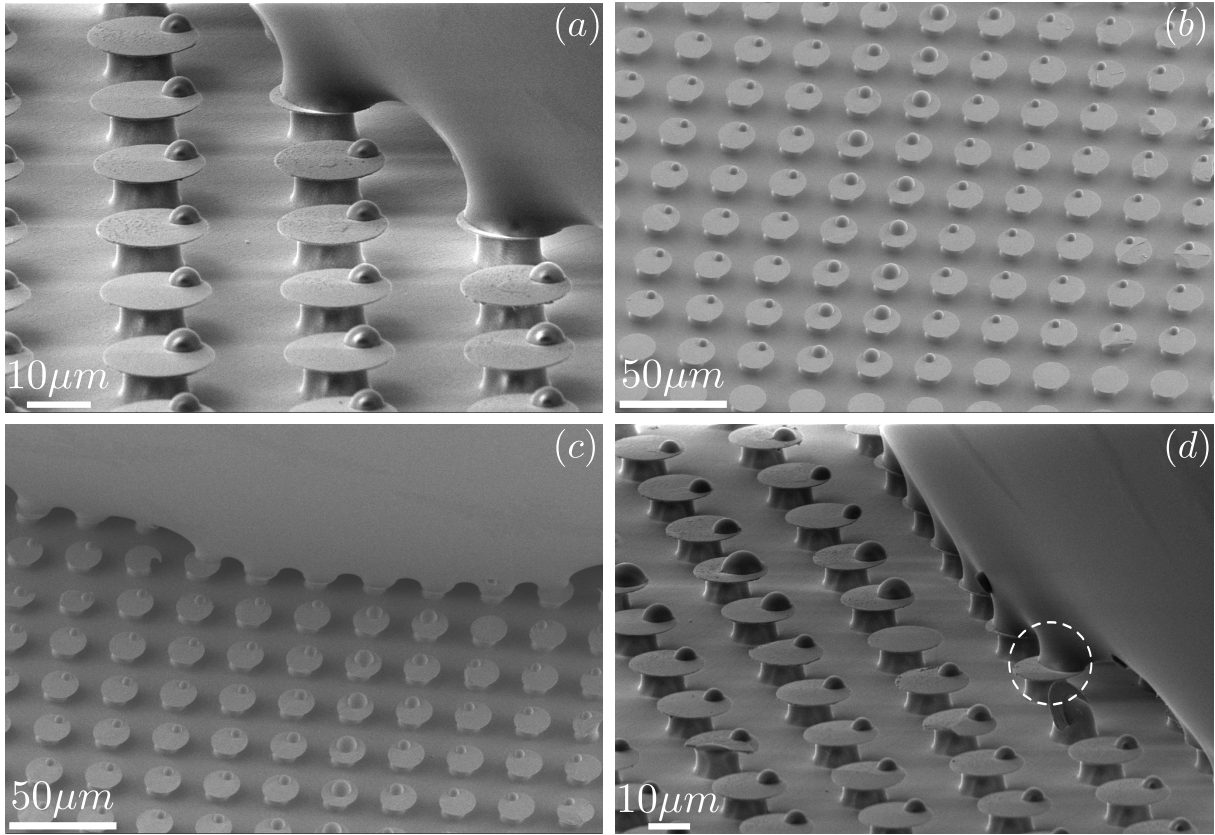


FIGURE 3.12 – Visualisation par microscopie électronique de gouttes de NOA recuites sur une surface superomniphobe inclinée. L'espacement centre à centre entre les structures est de $30 \mu m$ et leur diamètre est de $18 \mu m$, ce qui correspond à une fraction de surface $\Phi_s = 0.28$. (a) Au niveau de la ligne de reculée, des micro-ponts capillaires se forment entre la goutte et le haut des structures. La rupture de ces ponts liquide résulte en un dépôt de gouttes micrométriques sur les structures. (b-c) Sur les piliers situés au centre de la trainée, le volume des dépôts apparaît clairement plus important. Enfin l'image (d) met en évidence le glissement d'un pont liquide sur la partie supérieure de la structure, précédant la rupture de l'interface (cette étape correspond au schéma 3.13-c). Le facteur de zoom est (a) 1190X, (b-c) 389X et (d) 790X

La déformation de la ligne de reculée a de nouveau été observée via la réticulation de gouttes de NOA sur des surfaces superomniphobes PDMS - nitrure. Une goutte de 8

μL est déposée sur la surface qui est inclinée jusqu'à initier le glissement de la goutte. Le glissement se fait dans un premier temps à vitesse très lente, la ligne de reculée parcourant moins d'une rangée de piliers par seconde ($v < 30\mu\text{m.s}^{-1}$). Une fois que la goutte s'est déplacée sur une dizaine de rangées, on diminue l'angle d'inclinaison pour stopper le glissement. La NOA est ensuite réticulée via l'exposition à une lumière blanche pendant 2 h avant d'être analysée par microscopie électronique.

Les figures 3.12-a et 3.12-d mettent en évidence la déformation de l'interface au niveau de la ligne de reculée. Sur la figure 3.12-d, on peut observer la position d'un pont capillaire qui a commencé à glisser sur la microstructure avant de se rompre (cercle pointillé). Cette observation illustre le mécanisme de pincement - glissement de l'interface sur les microstructures durant le déplacement de la ligne de reculée. Sur la trainée de la goutte, on observe les dépôts liquides sur le sommet des structures résultant de la rupture des ponts capillaires. La position angulaire de ces dépôts est toujours corrélée à la direction de démouillage car elle correspond à la position du pont liquide avant rupture. En observant la distribution des dépôts sur la figure 3.12-(b-d), on observe de nouveau de fortes hétérogénéités en fonction de la position le long de la ligne de reculée. De grosses gouttes sont obtenues sur la colonne centrale, correspondant au centre de la trainée, alors que des gouttes de taille plus petite sont présentes de part et d'autre.

Le mécanisme de rupture des ponts capillaires est schématisé sur la figure 3.13. On considère ici que le pont capillaire se déstabilise lorsque l'angle à sa base atteint θ_r (figure 3.13-(a-b)). Cela correspond au second mode d'instabilité discuté dans la section II. En effet, pour un angle de reculée $\theta_r = 62^\circ$ et une densité de structures $\Phi_s = 0.28$, on observe sur la figure 3.7 de la section II-E que la saturation n'est pas atteinte, et que par conséquent le second mécanisme d'instabilité doit être dominant (on se trouve dans le cas $\theta_r > \tilde{\theta}_t$).

Une fois que l'interface liquide a atteint le point d'instabilité, un phénomène dynamique se met en place. Cela implique un potentiel glissement de l'interface sur le haut de la structure sur une longueur δ à une vitesse v_s (cette vitesse n'étant a priori pas constante) (figure 3.13-c). Finalement, le pont capillaire se rompt (figure 3.13-d), ce qui résulte en un dépôt de liquide sur le défaut (figure 3.13-e). Cet aspect dynamique est important car il détermine le volume de liquide déposé sur chaque structure, et par conséquent, la quantité de matière dans le cas d'une goutte chargée en particule. A noter que lorsque le détachement du pont liquide est initié, on ne peut plus rigoureusement se placer dans l'approximation quasi-statique pour modéliser la forme du pont capillaire.

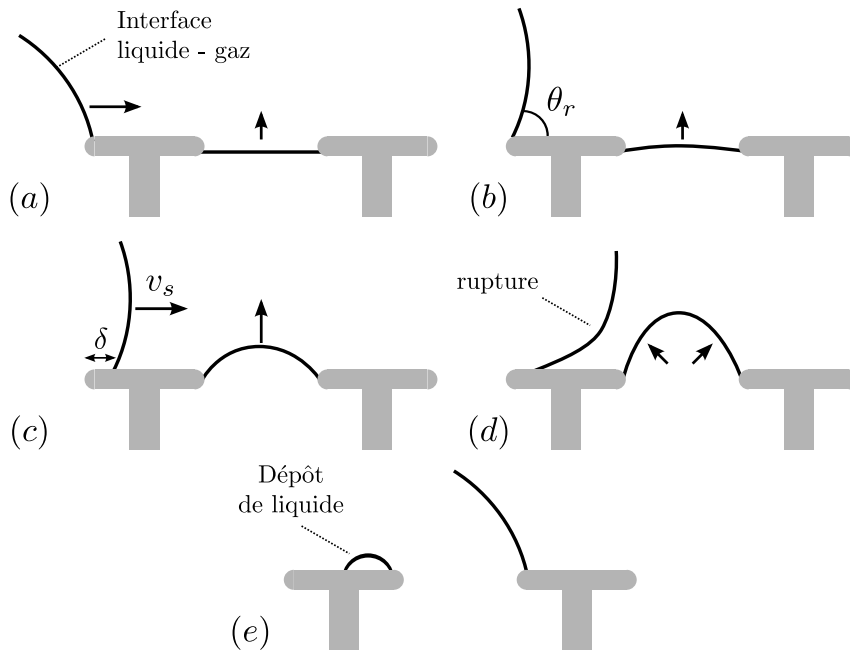


FIGURE 3.13 – Représentation schématique du mécanisme de détachement des micro-ponts capillaires : (a) configuration initiale. (b) Déformation de l'interface liquide - gaz jusqu'à l'obtention d'une instabilité capillaire (atteinte de l'angle de recul sur le contour de la structure). (c) l'interface se détache du contour de la structure et glisse sur une distance δ jusqu'à rupture du pont liquide. (d) Un faible volume de liquide est déposé sur le défaut et le mécanisme recommence sur la structure suivante.

Dans une étude concernant des ponts capillaires millimétriques, Vagharchakian et al. ont comparé le volume déposé à la vitesse de rupture suite à la rupture d'un pont liquide [VagharchakianRestagno2009]. Ils ont notamment mis en évidence que plus la vitesse de rupture augmente, plus le volume de liquide résultant de la rupture est important. Physiquement, on peut prévoir un comportement similaire dans le cas de ponts capillaires micrométriques, bien que l'aspect dynamique soit plus difficile à quantifier à cette échelle. Dans la partie suivante, on s'intéresse donc à la dynamique de la ligne triple afin de corréler la vitesse de rupture des ponts liquides au volume des gouttes déposées.

C Dynamique de la ligne de contact

Dans le but d'étudier la dynamique de rupture des micro-ponts capillaires ainsi que la distribution de micro-gouttes qui en résulte, une visualisation du déplacement de la ligne de contact a été effectuée sur un microscope inverse. Le glissement de gouttes a ici été préféré à l'évaporation car cette seconde méthode présente plusieurs inconvénients : (i) elle ne permet pas l'utilisation de liquides non volatiles tels que la NOA ou le glycerol et

(ii) elle ajoute un effet de concentration lors de l'utilisation de gouttes d'eau chargées en particules.

1 Protocole expérimental

Afin d'initier une faible vitesse de glissement, la surface est inclinée jusqu'à atteindre l'angle α critique pour lequel la goutte commence à se déplacer lentement (l'angle est ensuite maintenu constant durant l'expérience). Les liquides utilisés sont du glycérol, de l'eau déionisée et de l'eau chargée en particules fluorescentes de $1\ \mu\text{m}$ (Fluoro-Max red fluorescent polymer microspheres, Thermo scientific). Les propriétés physiques (viscosité η , tension de surface γ , densité ρ et angles de contact sur une surface de PFTS) sont données dans le tableau 3.2.

TABLE 3.2 – Propriétés des différents liquides utilisés

Liquide	ρ (km.m ⁻³)	η (Pa.s)	γ (N.m ⁻¹)	$\theta_r(\pm 2^\circ)$	$\theta_a(\pm 2^\circ)$
Eau DI	1000	10^{-3}	0.072	98	122
Eau DI + μP	1000	10^{-3}	0.036	52	94
Glycerol	1261	1.412	0.064	93	112
NOA 72	1231	0.155	0.040	62	95

La plus faible vitesse de glissement atteinte est de $20\ \mu\text{m.s}^{-1}$ pour le glycérol et $5\ \text{mm.s}^{-1}$ pour l'eau. Dans les deux cas, le nombre capillaire $Ca = \frac{\eta v}{\gamma}$ est de l'ordre de 10^{-4} . A noter que les vitesses de glissement sont suffisamment importantes pour négliger l'évaporation mais suffisamment faibles pour observer des dépôts hétérogènes (au delà d'une vitesse seuil, les dépôts deviennent homogènes sur l'ensemble des piliers).

Les expériences sont réalisées sur un microscope inverse (Olympus IX71). Le déplacement de la ligne de contact est enregistré à l'aide d'une caméra CCD (Hamamatsu C11440, enregistrement pendant 10 minutes à un taux de 11 fps). Des visualisations à l'aide d'une caméra à image rapide ont également été effectuées (Caméra Photron SA3).

Les surfaces utilisées sont des surfaces superomniphobes PDMS - nitrure. Les microstructures consistent en des piliers de PDMS de largeur $10\ \mu\text{m}$ recouverts d'un disque de nitrure de diamètre $18\ \mu\text{m}$. La hauteur et l'espacement centre à centre sont respectivement de $10\ \mu\text{m}$ et $40\ \mu\text{m}$. A noter que l'utilisation de surfaces superomniphobes est nécessaire pour maintenir un état Cassie avec de l'eau fortement chargée en microparticule, pour laquelle la tension de surface diminue considérablement (environ $36\ \text{mN.m}^{-1}$). Toutes

les mesures ont été réalisées en atmosphère contrôlée (Température $T_A = 20^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$; Taux d'humidité relatif $\text{RH} = 45\% \pm 2\%$).

Le montage expérimental est représenté schématiquement sur la figure 3.14. Parallèlement à l'acquisition de la dynamique de la ligne triple, on analyse la distribution des dépôts le long de la trainée de la goutte (cet aspect fait l'objet de la section D). Un traitement d'image à l'aide du logiciel Matlab permet de reconstruire la ligne de contact comme le montre la figure 3.14-c (la goutte se déplace suivant l'axe x , la ligne de contact extraite est représentée par une ligne blanche).

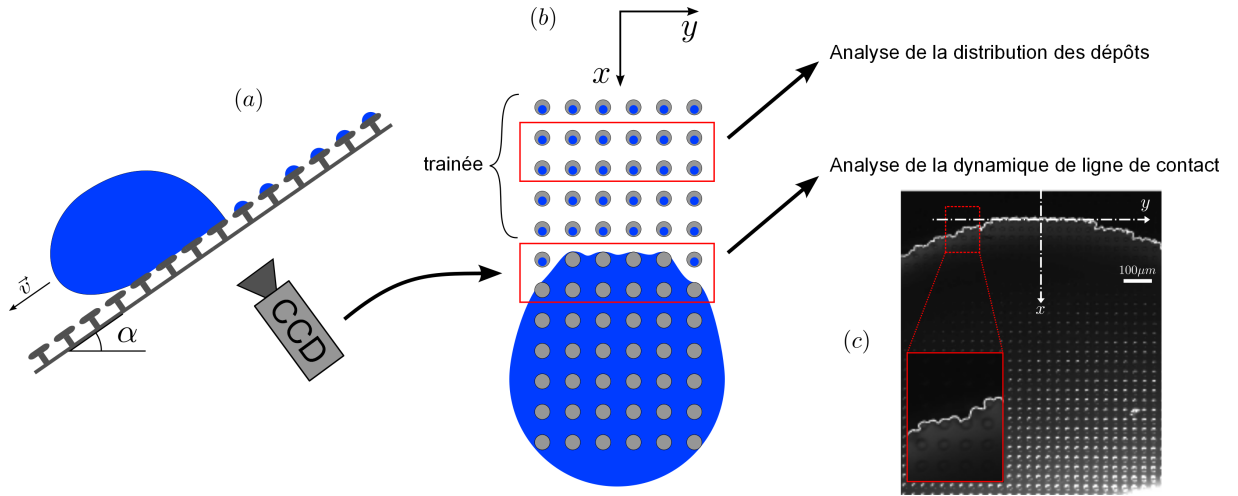


FIGURE 3.14 – Expérience permettant d'étudier la dynamique du dépôt de micro-gouttes via le démouillage d'une surface superomniphobe. (a) Le substrat est incliné d'un angle α jusqu'à initier le glissement de la goutte, une caméra CCD enregistre la dynamique de la ligne de reculée. (b) Durant le glissement du liquide, on s'intéresse à deux choses : (i) la distribution des dépôts le long de la trainée de la goutte (cf. section D), et (ii) la dynamique de la ligne triple. (c) A partir des images de la caméra, on extrait la position de la ligne de reculée (traitement Matlab basé sur le gradient d'intensité lumineuse présent à la ligne triple). On peut alors analyser la séquence suivant laquelle la goutte se détache des structures.

2 Résultats

On s'intéresse ici à la dynamique de la ligne de reculée pendant le glissement de la goutte. Il s'est avéré durant les mesures que la distribution des dépôts est fortement influencée par l'angle Φ formé entre l'axe de déplacement de la goutte et les axes principaux du réseau. Pour cette raison deux cas ont été étudiés (figure 3.15-a) :

- Le premier cas considère que la goutte glisse suivant l'axe x . Ce cas correspond à $\Phi = 0$ et est représenté sur la figure 3.15-b1.
- Le second cas considère que la goutte glisse en diagonale. Cela correspond à $\Phi = \pi/4$ et est représenté sur la figure 3.15-b2.

Dans les deux cas, on peut séparer la ligne de reculée en trois parties :

- (1) Un front de reculée principal (ligne rouge).
- (2) Deux fronts secondaires (lignes bleues). Pour un réseau carré, ces fronts sont orientés à 45° par rapport à la direction de glissement.
- (3) Deux zones de transition qui connectent le front principal aux fronts secondaires.

Chacun de ces fronts peut parcourir le réseau de pilier soit suivant les axes principaux (x ou y) ou alors en diagonale, ce qui est représenté respectivement par des lignes continues ou pointillées sur les figures 3.15-b1 et -b2. A noter que la présence de fronts multiples résulte du fait que la ligne de contact circulaire est forcée de s'adapter au réseau carré (La ligne de contact minimise son énergie en minimisant sa longueur, et donc en créant un maximum de connexions droites entre les défauts).

Lorsque la goutte se déplace, on observe un détachement séquentiel de la ligne de contact, ce qui se traduit par une variation périodique de la longueur des différents fronts. On analyse dans un premier temps la séquence de détachement se déroulant le long du front principal lorsque la goutte glisse suivant l'axe x (cas de la figure 3.15-b1).

Un exemple de résultat obtenu est représenté sur la figure 3.16. On suit la position x de la ligne de contact pour 6 colonnes de structures (correspondant à 6 valeurs de y , représentées par des flèches sur la figure 3.16-a). Pour chaque valeur de y , l'évolution de la position x de la ligne se décompose en 3 phases : (i) dans un premier temps la ligne est piégée sur le bord de la structure (« *pincement* ») ; (ii) ensuite on observe une diminution linéaire de x : l'interface liquide - gaz glisse sur le sommet de la structure (indiqué « *glissement* » dans l'insert de la figure 3.16-b) ; (iii) enfin, la ligne saute brusquement sur la rangée suivante de micro-structures (« *détachement* »).

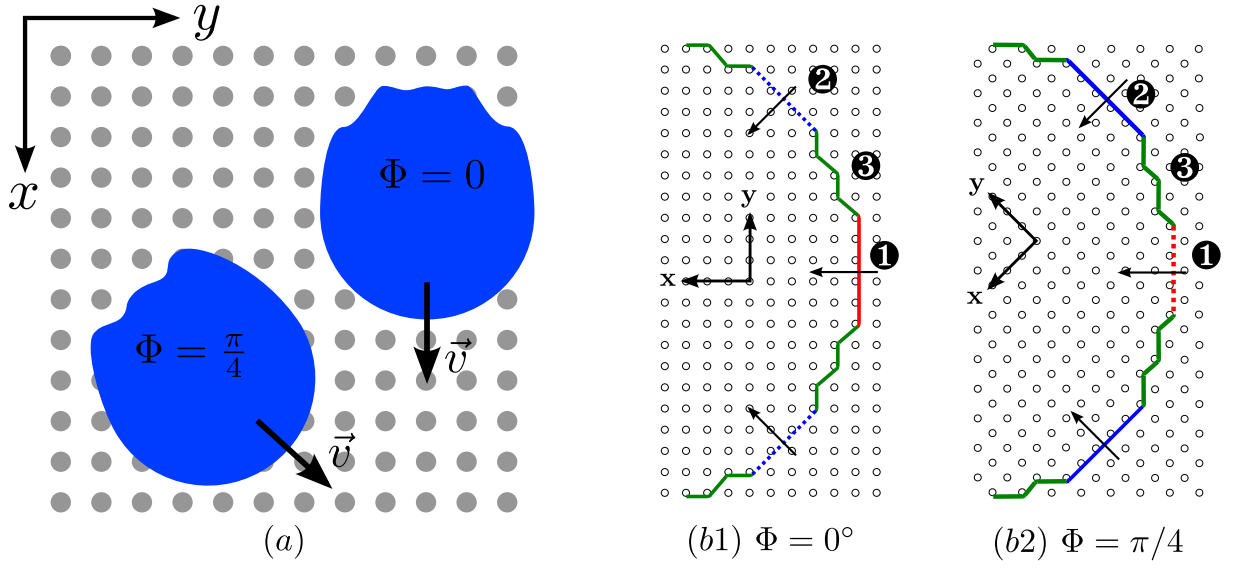


FIGURE 3.15 – (a) Différentes orientations possibles de la goutte par rapport aux axes du réseau de micro-structures. On s'intéresse aux cas où la direction de glissement forme un angle $\Phi = 0$ ou $\Phi = \frac{\pi}{4}$ par rapport aux axes du réseau. (b) Représentation schématique de la déformation de la ligne de reculée : (rouge) front principal, (bleu) fronts secondaires et (vert) zones de transition. Les flèches indiquent la direction locale de déplacement de la ligne de contact. Les lignes continues et pointillées correspondent à des déplacements suivant les axes du réseau ou en diagonale, respectivement.

On observe une séquence de détachement qui commence sur les structures les plus excentrées ($y = 76 \mu m$ puis $y = 46 \mu m$). Dans l'insert de la figure 3.16-b, on note clairement le phénomène de glissement de la ligne de contact sur la structure avant le décrochage. Pour les deux premiers détachements, la vitesse de glissement notée v_s reste à peu près constante $\approx 0.4 \mu m.s^{-1}$. Le front principal de la ligne de reculée repose alors sur quatre structures. Le glissement sur les deux structures suivantes (en $y = -76 \mu m$ et $y = 15 \mu m$) se fait à une vitesse légèrement plus importante ($v_s \approx 0.6 \mu m.s^{-1}$ et $\approx 1 \mu m.s^{-1}$, lignes bleue et jaune sur la figure 3.16-b). Finalement, lorsque la ligne se détache des deux dernières structures en $y = -15 \mu m$ and $y = -46 \mu m$ (lignes rose et cyan respectivement), la vitesse de glissement v_s apparaît beaucoup plus importante et la transition n'est plus observable. Ainsi sur ces deux dernières structures, la ligne de contact glisse peu et la rupture du pont capillaire intervient alors que l'interface est toujours piégée sur le contour du défaut.

Ces observations mettent en évidence qu'au niveau du front principal de reculée, **les micro-ponts capillaires se détachent plus rapidement lorsque la ligne de contact se dépiège des derniers défauts** (i.e. lorsque la longueur du front principal n'est plus que de quelques périodes).

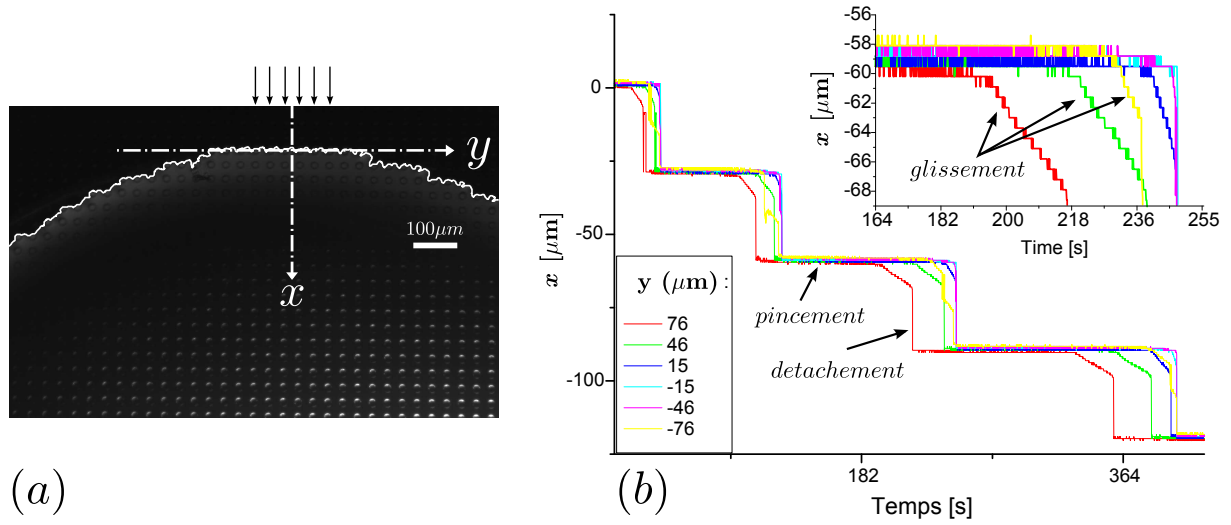


FIGURE 3.16 – (a) On s'intéresse ici à l'évolution de la position $x(t)$ de la ligne de reculée (front principal) sur 6 colonnes de structures (correspondant à 6 valeurs de y , représentées par des flèches). (b) Évolution de $x(t)$. Pour chaque valeur de y , le déplacement cyclique de la ligne se décompose en 3 phases : *pincement*, *glissement* et *détachement*.

Ce phénomène a été confirmé via une visualisation par caméra à image rapide de la séquence de dépiégeage sur les dernières structures. Cette séquence est représentée sur la figure 3.17 (visualisation à 2000 frames par seconde). Sur le graphique de la même figure, on représente l'évolution de la distance de glissement δ en fonction du temps pour les 4 dernières structures retenant la ligne triple (les structures sont numérotées de 1 à 4 suivant leur ordre de détachement).

Le détachement du premier défaut est principalement caractérisé par un phénomène de glissement avec une vitesse $v_s \approx 25 \mu\text{m.s}^{-1}$, la rupture intervient pour $\delta \approx 15 \mu\text{m}$, ce qui aboutit donc à un faible dépôt de liquide. En particulier, l'image *B* montre que juste avant la rupture, le pont liquide a quasiment démouillé la structure. Le détachement des structures 2 et 3 se fait à une vitesse légèrement plus importante ($30 \mu\text{m.s}^{-1} < v_s < 50 \mu\text{m.s}^{-1}$). Enfin, pour le dernier défaut (n° 4), on observe clairement qu'il n'y a pas de glissement de l'interface, le pont capillaire est rompu alors qu'il recouvre toujours en grande partie la structure (image *D* de la figure 3.17). Par conséquent, ce dernier évènement résulte en un dépôt important de liquide.

Cette analyse suggère que lors du déplacement de la goutte, une séquence de détachement accélérée se produit localement le long du front principal de la ligne de reculée. La rupture des micro-ponts capillaires sur les dernières structures est plus rapide. Cela se traduit par une longueur de glissement δ plus faible et par conséquent un dépôt de liquide plus important.

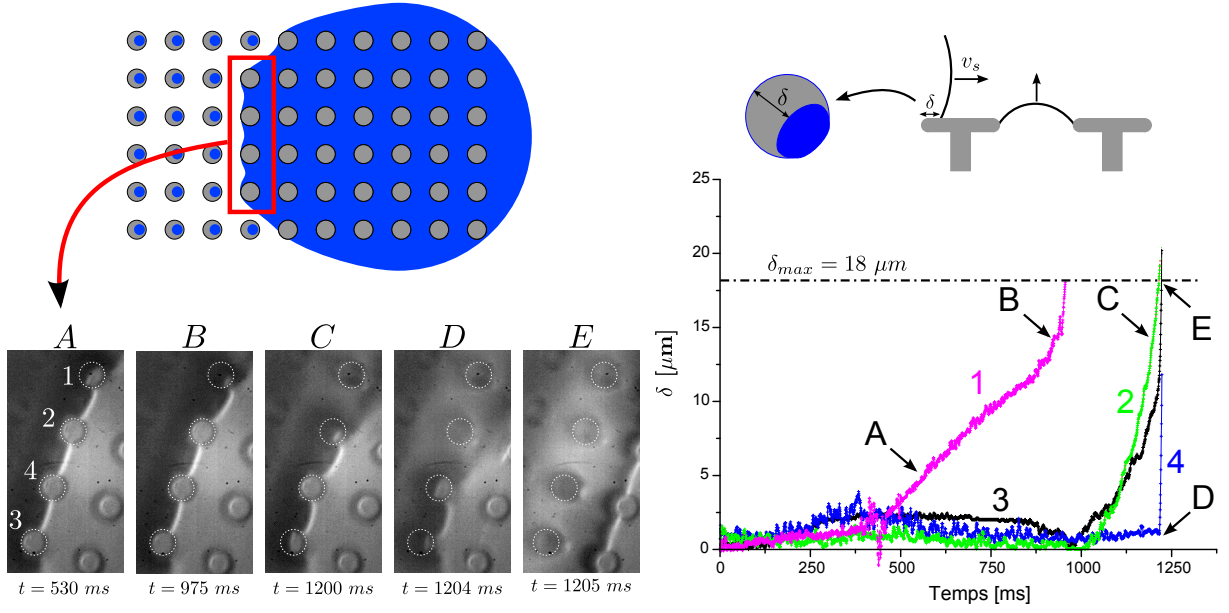


FIGURE 3.17 – Visualisation par caméra rapide (Photron SA3, 2000 fps) de la séquence de détachement accélérée se déroulant le long du front principal de reculée (pour $\Phi = 0$). Le graphique représente l'évolution de la distance de glissement δ en fonction du temps pour les 4 dernières structures piégeant la ligne de contact. Les structures sont numérotées de 1 à 4 suivant l'ordre de dé-piégeage (cf. capture d'écran A).

Toujours pour une goutte se déplaçant suivant les axes principaux du réseau, l'analyse de la séquence de détachement le long des fronts secondaires (figure 3.15-b2) met en évidence un mécanisme similaire. Ainsi, on peut s'attendre à ce que la distribution des dépôts le long de la trainée de la goutte présente trois maxima locaux. Chacun de ces maxima correspondant à un front (primaire ou secondaire). Par analogie, on peut prévoir un phénomène similaire dans le cas d'une goutte se déplaçant avec un angle $\Phi = \frac{\pi}{4}$. En effet dans ce cas la ligne de reculée se décompose également en 3 fronts, ce qui devrait mener à 3 maxima des dépôts le long de la trainée.

Dans le but de vérifier cette hypothèse, la partie suivante se concentre sur l'analyse des distributions obtenues le long de la trainée de la goutte.

D Analyse de la distribution des dépôts

Cette partie analyse les distributions résultant du glissement de gouttes d'eau chargées en microparticules et de glycérol. Un traitement d'image permet de moyenner l'aire des dépôts $\langle A \rangle$ le long de la trainée. Cette valeur est normalisée par rapport à la surface d'une structure A_p . $\langle A/A_p \rangle$ est ensuite représenté en fonction de la distance Y par

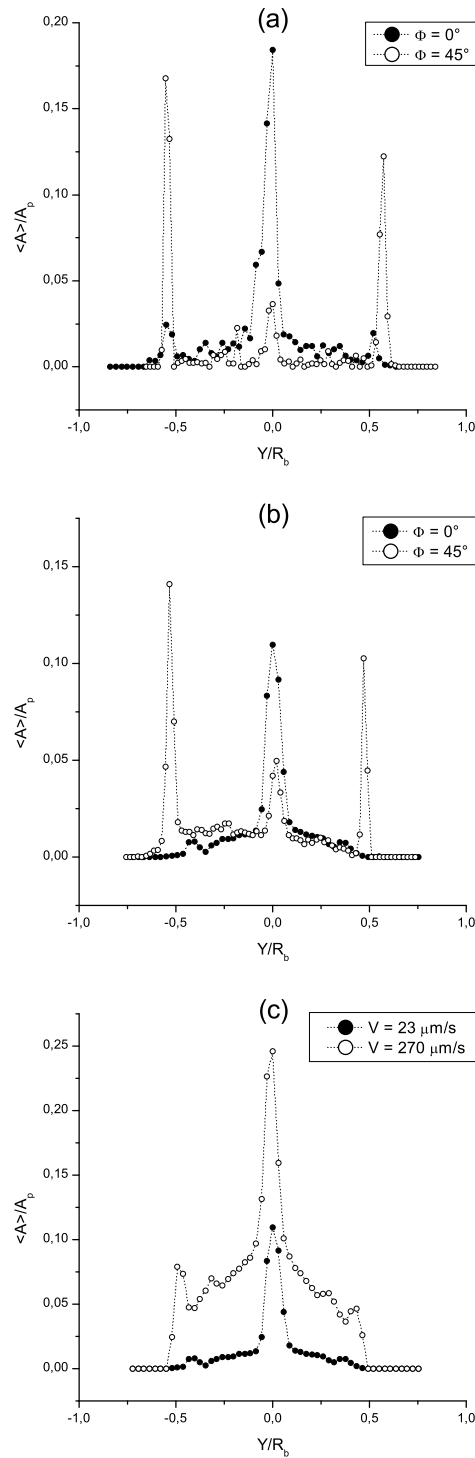


FIGURE 3.18 – Distributions obtenues pour différentes directions et vitesses de glissement : (a) Gouttes d'eau chargée avec des particules fluorescentes de $1\text{ }\mu\text{m}$, $v \approx 5\text{ mm.s}^{-1}$. (b) Gouttes de glycerol, $v \approx 23\text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$ et différentes orientations. (c) Gouttes de glycerol, $\Phi = 0$ et différentes vitesses (cercles fermés : $v = 23\text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$, cercles ouverts : $v \approx 270\text{ }\mu\text{m.s}^{-1}$).

rapport au centre de la trainée, laquelle distance est normalisée avec le rayon de base initial de la goutte R_b .

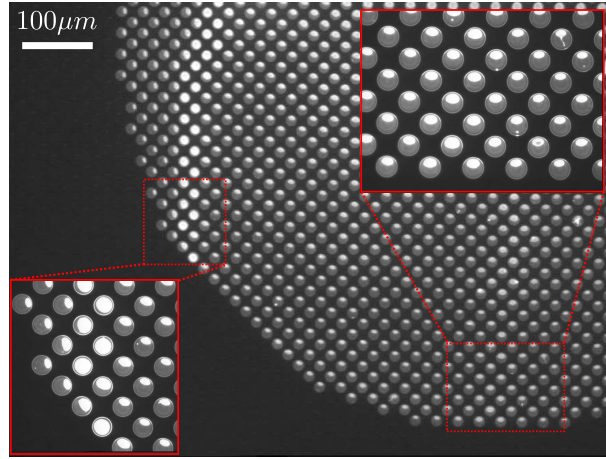


FIGURE 3.19 – Distribution obtenue à partir du glissement d’une goutte d’eau chargée en protéines pour $\Phi = \pi/4$. Un dépôt maximal est observée sur le côté de la trainée et correspond au phénomène de détachement accéléré se déroulant le long d’un front secondaire.

On compare tout d’abord les distributions obtenues pour différentes orientations Φ de la goutte par rapport au réseau. Les résultats sont représentés dans la figure 3.18-a et 3.18-b pour l’eau et le glycerol, respectivement. Les vitesses de glissement sont environ égales à 5 mm.s^{-1} pour l’eau et $20 \text{ } \mu\text{m.s}^{-1}$ pour le glycerol. Comme suggéré précédemment, la distribution présente toujours trois extrema locaux, quelque soit le liquide utilisé ou l’orientation, ce qui confirme notre analyse des phénomènes de détachement le long de la ligne de reculée. Cependant, on observe que l’amplitude des trois maxima n’est pas identique. De plus, on observe une différence suivant la direction Φ de la goutte par rapport au réseau :

- D’une part, pour $\Phi = 0^\circ$, un maximum global est observé au centre de la trainée et deux pics secondaires apparaissent de chaque côté.⁴
- D’autre part, quand $\Phi = \pi/4$, deux extrema principaux sont observés sur les côtés de la trainée, tandis qu’un pic secondaire est observé au centre. Ce cas est mis en évidence sur la figure 3.19 avec une goutte d’eau chargée en protéines fluorescentes.

De manière générale, les plus importants dépôts (maxima principaux) correspondent à la situation où les fronts de reculée se déplacent suivant les axes principaux du réseau (direction (1) sur la figure 3.15-(b1) et direction (2) sur la figure 3.15-(b2)). En effet, pour

4. Également mis en évidence dans la section III-A, figure 3.11-b pour une goutte d’eau chargée en protéines fluorescentes (BSA).

$\Phi = 0^\circ$, seul le front principal se déplace suivant un axe principal (l'axe x , figure 3.15-b1). Cela résulte en un maximum principal au centre de la trainée (figure 3.18-(a-b), cercles fermés). D'autre part, pour $\Phi = \pi/4$, le réseau est parcouru suivant ses axes principaux par les deux fronts secondaires. Cela se traduit par deux maxima symétriques sur les bords de la trainée (figure 3.18-(a-b), cercles ouverts).

Pour résumer, on interprète la présence d'extrema dans la distribution des volumes des dépôts de la manière suivante : le long de ces lignes préférentielles de dépôt, la rupture des micro-ponts capillaires s'effectue alors que la ligne de contact est piégée sur seulement quelques structures. Ainsi, la concentration des forces capillaires sur un ou quelques piliers conduit à une dynamique de rupture plus rapide. Comme le montre la figure 3.17, la ligne de contact n'a alors pas le temps de glisser sur les micro-structures avant que le pont liquide ne se brise. Cela se traduit par le dépôt de micro-gouttes dont le diamètre est quasiment égal à celui des structures. Cette interprétation est renforcée par les mesures de Vagharchakian et al., [VagharchakianRestagno2009] pour lesquelles l'augmentation de la vitesse de rupture d'un pont capillaire sur une surface plane tend à augmenter le volume de liquide résiduel.

Finalement, l'influence de la vitesse de glissement sur la distribution des dépôts est mise en évidence sur la figure 3.18-c. Cette dernière compare les distributions obtenues avec des gouttes de glycerol pour lesquelles les vitesses de glissement sont de 23 et 270 $\mu\text{m.s}^{-1}$ ($\text{Ca} = 5.10^{-4}$ et 5.10^{-3} respectivement).⁵ Les trois extrema sont présents dans les deux cas. Cependant, le volume global de liquide laissé sur les structures augmente avec la vitesse. Ici encore, les résultats sont cohérents avec les mesures de Vagharchakian et al. [VagharchakianRestagno2009] Si on augmente encore la vitesse de la ligne de contact, on obtient des dépôts importants et homogènes sur l'ensemble des micro-structures. Ce cas est représenté sur la figure 3.20 : on laisse glisser la goutte lentement sur la surface ($v \approx 20 \mu\text{m.s}^{-1}$), puis on la retire à l'aide d'une pipette. On observe alors clairement une transition entre des dépôts hétérogènes et des dépôts homogènes.

IV Perspectives

A partir des deux études présentées dans ce chapitre, on peut légitimement se poser la question de la relation entre hystérésis et dépôt de nano-volumes. Par exemple, est-il possible pour une surface de présenter un fort hystérésis sans pour autant laisser un dépôt

5. On augmente la vitesse de glissement en augmentant l'angle d'inclinaison de la surface

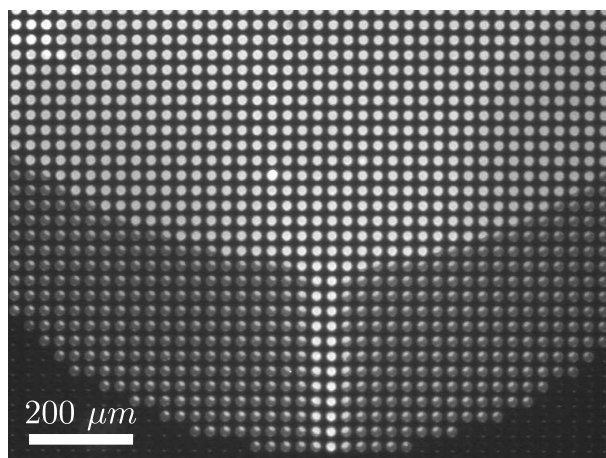


FIGURE 3.20 – Transition entre dépôts hétérogènes et dépôts homogènes : la goutte commence à glisser à faible vitesse ($v \approx 20 \mu m.s^{-1}$) puis est brusquement retirée de la surface à l'aide d'une pipette ($v > mm.s^{-1}$).

sur les structures ? Ou inversement peut-on minimiser l'hystérésis tout en déposant une quantité souhaitée de matière sur les structures ? On peut également réfléchir, à partir de ce que nous avons appris, aux éventuels critères géométriques qui permettraient de moduler ces deux phénomènes.

A Influence de la courbure des micro-structures

Le point commun des deux mécanismes réside dans la dynamique de rupture des ponts capillaires à l'échelle d'une structure. Au premier abord, les études effectuées montrent que l'hystérésis a tendance à augmenter avec la quantité de liquide déposée. C'est le cas en effet vis à vis du paramètre Φ_s : si on augmente (diminue) la densité de micro-structures sous la goutte, on augmente (diminue) à la fois l'hystérésis et la taille des micro-gouttes.

Cependant, pour des dimensions latérales fixées (diamètre et espacement des structures), un autre moyen de moduler les deux phénomènes serait de modifier la courbure des structures tel que schématisé sur la figure 3.21.

Dans le cas d'une courbure positive tel que représenté sur le schéma (a), l'interface liquide atteint rapidement l'angle de reculée θ_r sur flanc du piliers, se qui initie la rétraction du pont capillaire plus tôt que sur un pilier présentant un sommet plat. Lorsque la force exercée sur le liquide augmente, l'étirement du pont capillaire est donc compensé par le déplacement de la ligne triple. Lorsque la force de tension de surface devient insuffisante, le pont liquide se rompt, laissant ici une goutte sur le sommet de la structure

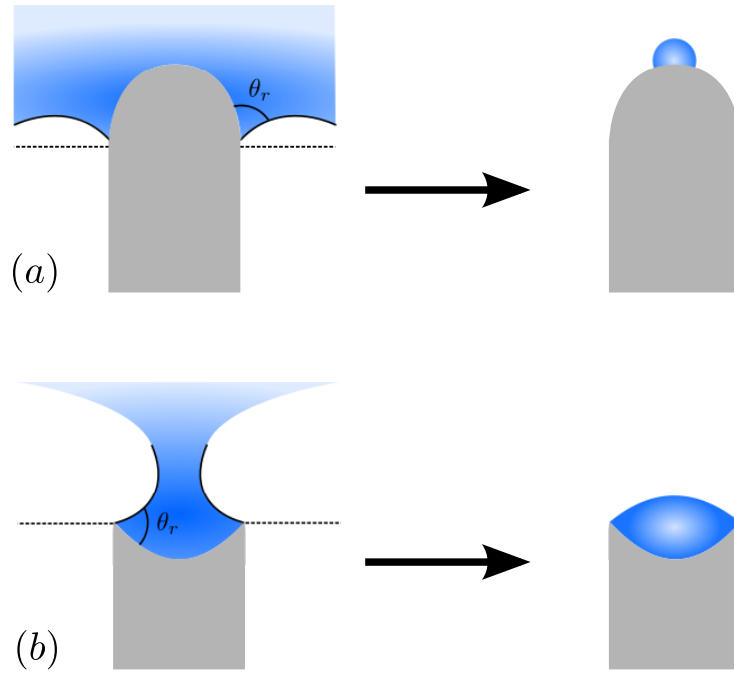


FIGURE 3.21 – Influence supposée de la courbure des micro-piliers sur l’hystérésis et le dépôt de micro-gouttes. (a) Si on considère une courbure positive, l’angle de reculée θ_r sera atteint relativement tôt lors de la formation du pont capillaire. On évite alors un pincement prolongé de la ligne triple sur le contour de la structure, et par conséquent on peut s’attendre à une diminution de l’hystérésis. Une fois l’angle θ_r atteint, l’interface démouille la structure et la rupture du pont capillaire laisse une goutte de faible volume. (b) Dans le cas d’une courbure inverse, l’interface aura tendance à rester piégée plus longtemps. En particulier, on peut s’attendre à ce que l’instabilité soit dominée par l’angle $\tilde{\theta}_t$ et à ce qu’une goutte de volume plus important soit obtenue.

(goutte de volume plus ou moins important suivant la vitesse de rupture, comme nous l’avons vu précédemment). Une telle géométrie aurait donc à priori tendance à minimiser l’hystérésis d’angle de contact ainsi que la quantité de liquide déposée par pilier.

Si on considère une courbure négative tel que représenté sur le schéma (b) de la figure 3.21, la ligne de contact aura tendance à rester piégée beaucoup plus longtemps avant d’atteindre localement l’angle de reculée θ_r . La rupture s’effectuera ici plus probablement via l’instabilité intrinsèque du pont capillaire. Par conséquent, on peut s’attendre à un hystérésis plus important que sur un pilier plat ou à courbure positive. On peut également supposer que la saturation interviendra plus tôt. Quant au volume de liquide déposé, il devrait dans ce cas être proportionnel à la taille de la cavité présentée par la structure.

Ainsi l’étude de l’influence de la courbure des structures présente des perspectives intéressantes afin de moduler l’hystérésis d’angle de contact ainsi que le volume de liquide

déposé. Néanmoins, la maîtrise de telles géométries reste relativement difficile d'un point de vue technologique, d'autant plus si elles doivent être couplées à un aspect ré-entrant.

B Géométries plus complexes

Pour aller plus loin, on peut imaginer des structures plus complexes permettant d'obtenir une forte adhésion (hystérésis) tout en minimisant la quantité de liquide déposé. Un exemple est présenté sur la figure 3.22. Dans ce cas, le liquide ne pénètre pas le centre du pilier. L'interface inférieure du pont capillaire est plane, satisfaisant la condition de courbure nulle. Lorsque le pont liquide s'étire, l'instabilité intervient de la même manière que sur un pilier plat. Cependant lors de la phase de détachement, le liquide ne peut glisser que le long de la couronne solide, ce qui empêche le dépôt d'un volume important de liquide. Lorsque la largeur de la couronne diminue ($a_1 \rightarrow a_2$), le dépôt devrait théoriquement diminuer. D'autre part, le périmètre de la structure restant inchangé, l'hystérésis devrait être constant. Ainsi ce type de géométrie permet de fixer indépendamment l'adhésion et la quantité de liquide piégée.

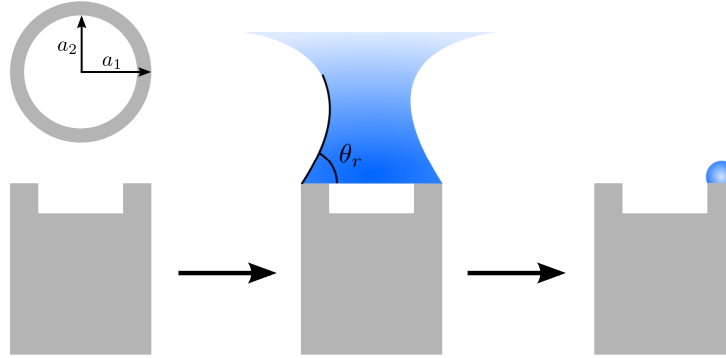


FIGURE 3.22 – Mécanisme de détachement du liquide sur un micro-pilier creux. On considère ici que le liquide ne pénètre pas le centre du pilier, l'interface inférieure du pont capillaire est donc plane (condition de courbure nulle). Lorsque le pont liquide s'étire, l'instabilité intervient de la même manière que sur un pilier plat. Cependant, lors de la phase de détachement, le liquide ne peut glisser que le long de la couronne solide, ce qui empêche le dépôt d'un volume important de liquide.

Afin de valider cette hypothèse, des tests ont été effectués sur des micro-piliers creusés en silicium tel que représenté sur la figure 3.23. Ces piliers présentent un rayon extérieur $a_1 = 20 \mu m$, un rayon intérieur $a_2 = 12 \mu m$ et un espacement $p = 30 \mu m$. La fraction de contact liquide solide sous la goutte est ici $\Phi_s = \frac{\pi(a_1^2 - a_2^2)}{p^2} \approx 0.22$.

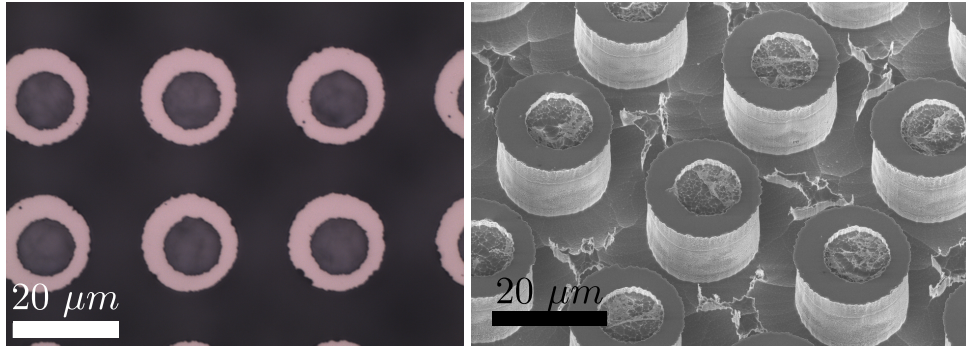


FIGURE 3.23 – Observation des micro-piliers creux par microscopie optique et microscopie à balayage électronique.

Les angles de contacts apparents mesurés sur cette surface sont donnés dans le tableau 3.3 pour des gouttes d'eau et de glycerol. A noter que ces structures ne présentant pas d'aspect ré-entrant, les mesures ne peuvent être effectuées qu'avec des liquides de forte tension de surface.

TABLE 3.3 – Angles de contacts mesurés sur des micro-piliers creux avec de l'eau et du glycerol.

Liquide	γ (mN.m ⁻¹)	$\theta_r(\pm 2^\circ)$	$\theta_a(\pm 2^\circ)$	$\theta_r^*(\pm 2^\circ)$	$\theta_a^*(\pm 2^\circ)$
Eau	72.6	98	122	125	155
Glycerol	64.0	93	112	117	156

Tout d'abord, on peut montrer que sur ce type de structure, l'hystérésis ne peut être décrit précisément par le modèle de Cassie différentiel (3.6), avec $\Phi_{d,r} = \sqrt{\frac{2\Phi_s}{\pi}} \approx 0.37$.

$$\cos \theta_r^* = \Phi_{d,r} (1 + \cos \theta_r) - 1 \quad (3.6)$$

Cette équation prédit pour l'eau $\theta_r^* = 134^\circ$ et pour le glycerol $\theta_r^* = 130^\circ$, ce qui surestime nettement les angles de reculée.

D'autre part, considérons maintenant que le détachement du liquide des structures s'effectue via la formation d'un pont capillaire. De ce point de vue, ces piliers creusés devraient se comporter de la même manière que des piliers plats dont la fraction surfacique vaudrait $\Phi_s^{plat} = \frac{\pi a_1^2}{p^2} \approx 0.35$. En utilisant de nouveau l'équation 3.6, on obtient alors pour l'eau $\theta_r^* = 126^\circ$ et pour le glycerol $\theta_r^* = 123^\circ$, valeurs plus proches des résultats expérimentaux. Cela suggère que le mécanisme d'adhésion sur ce type de géométrie est similaire à celui se produisant sur de simples piliers plats.

On observe une nouvelle fois la limite des modèles qui se focalisent sur les surfaces d'interaction sans prendre en compte l'aspect tridimensionnel du détachement via la formation de ponts capillaires.

Nous avons jusqu'ici montré que la présence d'un creux au centre du micro-pilier ne modifie pas le phénomène d'hystérésis. On peut ensuite s'intéresser au volume de liquide déposé sur de telles structures suite au démouillage de la surface. La présence des micro-gouttes est mise en évidence via le démouillage d'une goutte de glycérol et représentée sur la figure 3.24. Comme supposé sur la figure 3.22, la micro-goutte est confinée sur la couronne externe de la structure, ce qui traduit le fait que le liquide ne pénètre pas la cavité. Il est donc potentiellement possible de faire varier le volume déposé en modifiant la largeur de cette couronne, sans pour autant impacter l'hystérésis.

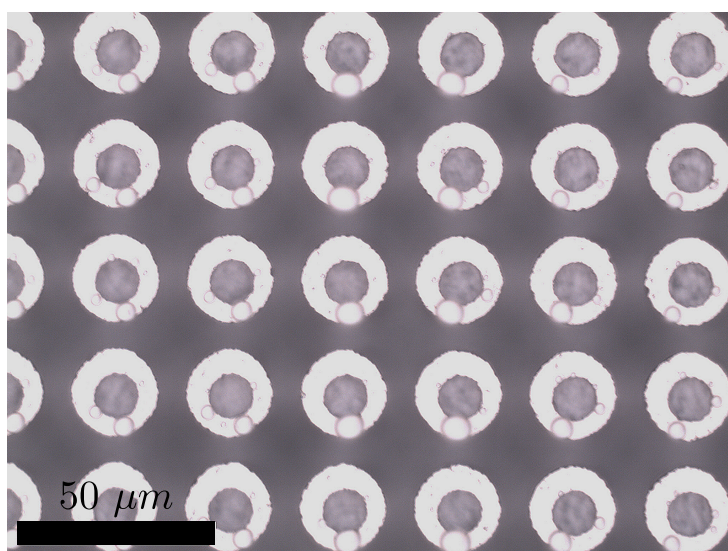


FIGURE 3.24 – Nano-volumes déposés sur les micro-piliers creux suite au démouillage d'une goutte de glycerol. Les gouttes sont ici confinées sur la couronne externe de la structure car le liquide ne pénètre pas la cavité.

V Conclusion du chapitre 3

Tout au long de ce chapitre, les phénomènes de mouillage sur surfaces micro-structurées ont été étudiés via une approche alternative qui consiste à analyser la formation et la rupture des micro-ponts capillaires formés entre la goutte et les micro-structures.

Concernant l'hystérésis d'angle de contact, cette approche permet d'aller plus loin que les modèles classiques étant donné qu'elle prend en compte la déformation complexe de

l'interface liquide engendrée par les micro-structures et de ce fait permet d'expliquer l'effet de saturation observé dans le chapitre 2. Cette approche est actuellement limitée à une description qualitative du phénomène, principalement à cause des approximations considérées quant à la forme de la déformation. On peut cependant envisager une modélisation numérique plus complexe via des simulations par éléments finis.

Cette approche s'est également révélée indispensable afin d'expliquer le phénomène de dépôt de nano-volume durant le démouillage des surfaces. Nous avons mis en évidence pour la première fois la possibilité d'obtenir des dépôts hétérogènes en utilisant une faible vitesse de démouillage. Ces dépôts sont fortement corrélés à la dynamique de la ligne triple et peuvent être dans une certaine mesure contrôlés via l'organisation du réseau de micro-structures. Cette approche offre une alternative intéressante quand au dépôt de biomatériaux de manière passive et contrôlée.

Conclusion générale

Cette thèse a pour premier objectif le développement de surfaces à caractère superomniphobe sur substrat de type polymère. Le second objectif est de caractériser les propriétés de mouillage de ces surfaces, comparer les résultats avec les modèles théoriques existants et aboutir à une meilleure compréhension des phénomènes physiques sous-jacents.

Dans le premier chapitre, nous avons posé les bases théoriques du mouillage sur surfaces homogènes et hétérogènes. Nous avons mis en évidence les limitations intrinsèques des surfaces superhydrophobes et comment ces limitations peuvent être surmontées via l'utilisation d'une micro ou nano structuration ré-entrante. Cette géométrie particulière permet de généraliser l'effet de non mouillabilité à des liquides de faible tension de surface (huiles, alcools, ...), et ainsi aboutir à des surfaces dites superomniphobes. L'état de l'art relatif à ces surfaces met en évidence deux types de matériaux : ceux texturés à l'échelle nanométrique et ceux micro-structurés. Chacune de ces approches présente ses propres avantages et inconvénients du point de vue des performances obtenues et du potentiel applicatif. Dans le cadre de cette thèse, le choix a été fait de se diriger vers des surfaces structurées à l'échelle micrométrique. La première raison est que cette échelle de structuration permet une bonne maîtrise des géométries, et par conséquent de s'appuyer sur les différents modèles théoriques présents dans la littérature. D'autre part, les surfaces micro-structurées présentent un plus fort potentiel en terme d'applications innovantes, comme nous avons pu le voir dans la dernière partie du chapitre 1.

Dans le second chapitre, nous avons présenté les deux procédés technologiques développés. Ces derniers permettent d'obtenir des micro-structures ré-entrantes en PDMS, ou composées de PDMS et de nitrure de silicium. Le premier procédé présente l'avantage d'être relativement simple, cependant nous avons pu constater que le contact direct entre le polymère et les liquides de faible énergie de surface induit des effets d'absorption défavorables (augmentation de l'hystérésis et déformation du substrat). D'autre part, les structures composées de PDMS et de nitrure de silicium présentent une meilleure ré-

sistance mécanique et évitent un contact direct PDMS - liquide. Cependant, ce second procédé de fabrication est nettement plus complexe.

Nous avons ensuite présenté différentes caractérisations des propriétés de mouillage des surfaces réalisées. Une tension de surface limite d'environ 27 mN.m^{-1} a été mise en évidence, en deçà de laquelle il devient difficile d'obtenir de manière reproductible un état Cassie (pour des gouttes millimétriques déposées à la pipette). Concernant les propriétés d'adhésion (hystérésis), les résultats ont été comparés au modèle de Cassie différentiel. Ce modèle permet globalement de décrire l'évolution de l'hystérésis sur les géométries testées. Cependant, nous avons observé une divergence dans le cas de surfaces présentant une faible densité de structures, avec en particulier l'apparition d'un effet de saturation. Enfin, des mesures de robustesse (transitions entre les états Cassie et Wenzel) ont été effectuées via deux méthodes qui sont l'évaporation et l'impact de gouttes. Les résultats obtenus par évaporation apparaissent en bon accord avec la théorie. Cependant, la robustesse des surfaces est apparue beaucoup plus faible vis à vis d'impacts de gouttes, et en désaccord avec les prédictions théoriques. A ce stade, l'hypothèse la plus plausible qui pourrait expliquer ces résultats consiste à tenir compte de la pression de Water-Hammer, induisant la compression du liquide par une onde de choc.

Dans le chapitre 3, une approche alternative au phénomène d'hystérésis a été présentée. Cette approche, basée sur les travaux antérieurs de P.G. de Gennes et D. Quéré, considère la formation de micro ponts liquides entre la goutte et les micro-structures. L'énergie stockée dans ces déformations millimétriques peut être reliée à l'hystérésis d'angle de contact macroscopique. Nous avons mis en évidence deux modes d'instabilité pouvant mener à la rupture de ces ponts liquides. L'un de ces modes n'étant pas dépendant des propriétés du liquide, nous avons montré que ce point de vue peut justifier qualitativement l'apparition du phénomène de saturation observé au chapitre 2. Nous nous sommes enfin intéressés à l'aspect dynamique du démouillage des surfaces superomniphobes. Suite au glissement d'une goutte, nous avons observé le dépôt de nano-volumes de liquide sur les micro-structures. Ces dépôts présentent des hétérogénéités qu'il a été possible d'expliquer via l'analyse de la dynamique du démouillage.

Les perspectives de ce travail de thèse sont nombreuses. Tout d'abord, d'un point de vue technologique, une alternative possible consisterait à utiliser la première approche (fabrication d'un moule sur une double couche de résines photosensibles) en modifiant le type de polymère utilisé. Cela permettrait de conserver un procédé simple tout en évitant les problèmes d'absorption propres au PDMS. L'approche PDMS - nitrure présente elle aussi un certain intérêt. En particulier, elle permettrait d'obtenir des formes plus

complexes avec une bonne résolution (nous nous sommes ici limité à des structures de section circulaire). A noter que les approches présentées ici restent basées sur une ou plusieurs étapes de photolithographie, ce qui n'est pas facilement transférable à de plus grandes surfaces. Afin d'aboutir à d'une méthode de fabrication de structures ré-entrantes micrométriques, transférable à plus grande échelle, il serait préférable de se diriger vers d'autres techniques telles que le moulage par injection, l'emboutissage à chaud, le roll-to-roll, etc. (la possibilité d'obtenir un aspect ré-entrant via ces technique reste cependant à étudier). Une autre approche possible consisterait à s'inspirer des procédés utilisés pour la fabrication d'adhésifs secs, impliquant des géométries similaires [SameotoMenon2010, MurphyAksak2009].

Une seconde perspective concerne l'étude de la robustesse des surfaces réalisées. Nous avons observé un désaccord entre les mesures par évaporation et par impact de gouttes (en considérant dans le second cas la pression de Bernoulli). Afin d'expliquer ce désaccord, l'hypothèse la plus plausible serait de prendre en compte une autre pression intervenant durant l'impact : la pression de Water Hammer. Cette pression est cependant difficile à estimer car elle met en jeu des phénomènes dynamiques complexes (génération d'une onde et compression du liquide suite à un choc hydraulique) et semble a priori dépendre des propriétés de la surface (la pression dynamique elle ne dépend que de la densité et vitesse d'impact de la goutte). Ces résultats requièrent des études plus approfondies visant à quantifier la dépendance de la pression de Water-Hammer vis à vis des propriétés la surface. Une telle étude peut également ouvrir la voie à des applications potentielles dans l'hypothèse où une surface micro-structurée permettrait de minimiser les chocs hydrauliques.

Le modèle proposé dans le chapitre 3 quant à la saturation de l'hystérésis reste à être validé via l'obtention de résultats théoriques quantitatifs. A ce stade, la modélisation des micro ponts liquides reste élémentaire. Pour aller plus loin, il faudrait soit modéliser la déformation via une description mathématique plus complexe, ou alors numériquement via un logiciel de calcul par éléments finis.

Concernant la relation entre hystérésis et dépôt de micro-gouttes, une première étude sur des piliers creux montre qu'il est possible d'influencer séparément ces deux phénomènes via l'utilisation de structures plus complexes. Un future objectif serait d'optimiser la géométrie des structures afin d'aboutir à une ingénierie de l'hystérésis, et à une meilleure maîtrise des dépôts engendrés lors du dé-mouillage.

Annexe A

Annexes

I Minimisation de l'énergie de Gibbs

A Cas d'une surface plane

On rappelle l'expression de l'énergie de Gibbs G d'un système composé de trois phases (liquide, solide et gaz) :

$$G = \gamma \cdot A + \gamma_{sl} \cdot A_{sl} + \gamma_{sg} \cdot A_{sg} \quad (\text{A.1})$$

avec :

- σ la tension interfaciale liquide - gaz
- A la surface de contact liquide - gaz.
- σ_{sl} la tension interfaciale solide - liquide
- A_{sl} la surface de contact solide - liquide.
- σ_{sg} la tension interfaciale solide - gaz
- A_{sg} la surface de contact solide - gaz.

Les aires de contact entre les différentes phases dépendent :

- du volume V de la goutte.
- de l'angle de contact θ .
- de la structuration de la surface.

Les états stables(ou métastables) de la goutte sur une surface donnée correspondent aux minima de cette énergie G .

Dans le cas d'une surface plane, la minimisation de l'énergie de Gibbs du système doit aboutir à l'équation de Young (figure A.1-a) :

$$\gamma_{sl} - \gamma_{sg} + \gamma \cos \theta_Y = 0 \quad (\text{A.2})$$

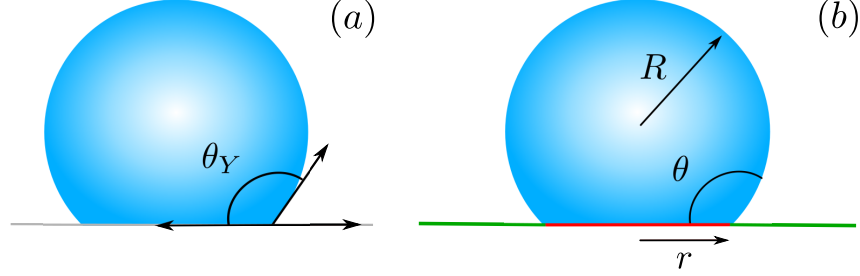


FIGURE A.1 – Goutte sur une surface plane : (a) Relation de Young. (b) Aires de contact : A est la surface de contact liquide - gaz (surface de la calotte sphérique) , A_{sl} est la surface de contact solide - liquide (en rouge) et A_{sg} la surface de contact solide - gaz (en vert).

On peut écrire l'expression des trois surfaces A , A_{sl} et A_{sg} en fonction du rayon de la goutte R , du rayon de la base r et de l'angle de contact θ (figure A.1-b) :

$$A = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi-\theta} R^2 \sin \theta \, d\phi \, d\theta = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \quad (\text{A.3})$$

$$A_{sl} = \pi r^2 = \pi R^2 \sin^2 \theta \quad (\text{A.4})$$

$$A_{sg} = A_{tot} - A_{sl} \quad (\text{A.5})$$

Par substitution dans l'équation A.1, on obtient l'énergie :

$$\begin{aligned} G &= A_{sl}(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + A\gamma + A_{tot}\gamma_{sg} \\ &= \pi R^2 \sin^2 \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \gamma + A_{tot} \gamma_{sg} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Le rayon de la goutte R dépend de θ , via la relation suivante :

$$R^2 = \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{-\frac{2}{3}} = V^* F^{-\frac{2}{3}} \quad (\text{A.7})$$

Pour trouver l'angle de contact correspondant à l'état stable du système, on cherche le minimum de G par rapport à θ . Pour cela on cherche la valeur de θ qui annule la dérivée première de $G(\theta)$.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G}{\partial \theta} &= \pi R^2(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} (\sin^2 \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + 2(1 - \cos \theta) \gamma) \\
&\quad + \pi \frac{\partial R^2(\theta)}{\partial \theta} (\sin^2 \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + 2(1 - \cos \theta) \gamma) + \frac{\partial}{\partial \theta} (A_{tot} \gamma_{sg}) \\
&= 2\pi V^* F^{-\frac{2}{3}} \sin \theta (\cos \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + \gamma) \\
&\quad + \pi V^* (-2 \sin^3 \theta) F^{-\frac{5}{3}} (\sin^2 \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + 2(1 - \cos \theta) \gamma) \\
&= 2\pi V^* F^{-\frac{5}{3}} \sin \theta \left[F(\cos \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + \gamma) - \sin^2 \theta (\sin^2 \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + 2\gamma(1 - \cos \theta)) \right]
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Pour $\frac{\partial G}{\partial \theta} = 0$, on peut simplifier par $(2\pi V^* F^{-\frac{5}{3}} \sin \theta)$ si $\theta \neq 0$ ou 180 , ce qui donne :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial G}{\partial \theta} = 0 &= F(\cos \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + \gamma) - \sin^2 \theta (\sin^2 \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + 2\gamma(1 - \cos \theta)) \\
&= (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) \left[2 \cos \theta - 3 \cos^2 \theta + \cos^4 \theta - \sin^4 \theta \right] \\
&\quad + \gamma \left[2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta - 2 \sin^2 \theta + 2 \cos \theta - 2 \cos^3 \theta \right] \\
&= (2 \cos \theta - \cos^2 \theta - 1) \left[(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + \gamma \cos \theta \right]
\end{aligned} \tag{A.9}$$

On retrouve finalement en simplifiant par $(2 \cos \theta - \cos^2 \theta - 1)$ (Toujours pour $\theta \neq 0$ ou 180) :

$$\frac{\partial G}{\partial \theta} = \gamma_{sl} - \gamma_{sg} + \gamma \cos \theta = 0 \tag{A.10}$$

L'équation A.10 correspond bien à la relation de Young (équation A.2). On remarquera que l'angle correspondant au minimum de G est bien indépendant du volume de la goutte. De plus la dérivée première de $G(\theta)$ n'admet qu'un minimum global, donc dans le cas d'une surface plane le système ne présente qu'un état stable, et pas d'états métastables (autres minimum locaux de $\frac{\partial G}{\partial \theta}$).

A partir de cette relation on peut simplifier l'expression de G en substituant $(\gamma_{sl} - \gamma_{sg})$ dans l'équation A.6 et obtenir ainsi l'expression de $G_{min}(\theta_Y)$:

$$\begin{aligned}
 G_{min}(\theta_Y) &= \pi R^2 \sin^2 \theta (\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + 2\pi R^2 (1 - \cos \theta) \gamma + A_{tot} \gamma_{sg} \\
 &= \pi R^2 \gamma \left[2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta \right] + A_{tot} \gamma_{sg} \\
 &= \pi R^2 \gamma F + A_{tot} \gamma_{sg}
 \end{aligned} \tag{A.11}$$

B Cas d'une surface structurée

Dans le cas d'une surface texturée, on distingue l'angle de contact apparent θ^* de l'angle de Young θ_Y . Ce dernier est toujours vérifié localement, alors que θ^* varie en fonction de la structuration de la surface.

Il est ici nécessaire d'introduire des paramètres permettant d'exprimer les aires de contact entre les différentes phases. On définit ces paramètres pour une unité de surface (figure A.2-b) :

- Φ_s est la fraction de l'interface liquide-air occultée par la texture, dans le plan de la ligne de contact, elle varie selon l'empalement de la goutte et la structuration de la surface.
- $r_\Phi \cdot \Phi_s$ correspond à la surface réelle de contact liquide-solide. r_Φ est donc la rugosité de la partie mouillée de la texture.

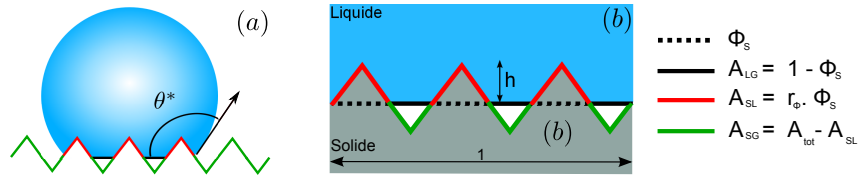


FIGURE A.2 – Goutte sur une surface texturée : (a) angle de contact apparent θ^* . (b) paramètres Φ_s et r_Φ , fonctions de h , permettant de définir les différentes surfaces de contact.

Ces deux paramètres sont fonction de l'empalement h de la goutte sur les micro-structures, on peut distinguer trois cas :

- $\frac{h}{z_{max}} = 0$: dans ce cas la goutte ne s'empale pas, on a $\Phi_s = 0$.

- $0 < \frac{h}{z_{max}} < 1$: r_Φ et Φ_s sont des fonctions de h , on observe une interface composite correspondant à un état Cassie.
- $\frac{h}{z_{max}} = 1$: dans ce cas la goutte est complètement empalée, on a $\Phi_s = 1$ et $r_\Phi = r$, r étant la rugosité de la surface. Ce second cas correspond à un état Wenzel.

A partir des deux paramètres r_Φ et Φ_s , on peut calculer les différentes aires de contact (figure A.2-b) :

$$\begin{aligned} A &= 2\pi R^2(1 - \cos \theta^*) + \pi R^2 \sin^2 \theta^* (1 - \Phi_s) \\ A_{sl} &= \pi R^2 r_\Phi \Phi_s \sin^2 \theta^* \\ A_{sg} &= A_{tot} - A_{sl} \end{aligned}$$

A noter que ce modèle considère une interface liquide - vapeur plane sous la goutte, ce qui valable lorsque R est grand devant la dimension caractéristique des microstructures (La courbure due à la pression capillaire est alors négligeable).

L'énergie de Gibbs dans le cas de la surface texturée est donnée par :

$$G = A_{sl}(\gamma_{sl} - \gamma_{sg}) + A\gamma + A_{tot}\gamma_{sg}$$

En introduisant la relation de Young (Equation A.2) et les expressions des différentes aires, elle devient :

$$\begin{aligned} G &= \gamma \left[A - A_{sl} \cos \theta_Y \right] + A_{tot}\gamma_{sg} \\ &= \gamma \pi R^2 \left[2 - 2 \cos \theta^* - \Omega \sin^2 \theta^* \right] \left[A - A_{sl} \cos \theta_Y \right] \end{aligned}$$

Avec :

$$R^2 = \left(\frac{3V}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)^{-\frac{2}{3}} = V^* F^{-\frac{2}{3}}$$

$$\Omega = r_\Phi \Phi_s \cos \theta_Y + \Phi_s - 1$$

Il n'est pas possible ici de trouver les minima de G de façon analytique comme nous l'avons fait précédemment pour une surface plane car r_Φ et Φ_s sont des fonctions plus ou moins complexes de h . On calcule donc ces deux valeurs de manière numérique puis on les utilise pour calculer la valeur de l'énergie $G(h, \theta^*)$ et trouver ses minima. Suivant la géométrie considérée, G ne présentera pas qu'un minimum global mais également des minima locaux correspondant à des états métastables. On peut, selon la géométrie de la surface et la valeur de θ_Y , obtenir un état stable du type Wenzel et un état métastable du type Cassie, ou alors un état de Cassie stable et un état de Wenzel métastable. A la limite de ces deux cas de figure, il existe un angle seuil θ_Y^s , pour lequel on obtient deux états de même énergie.

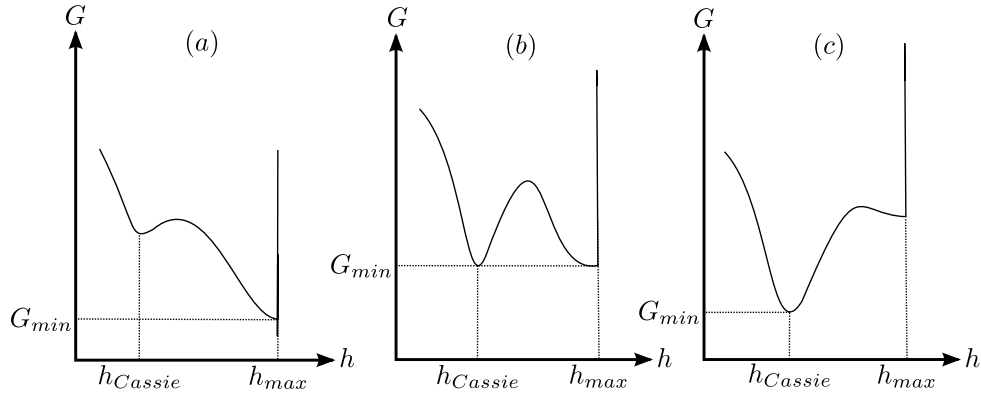


FIGURE A.3 – Différents diagramme d'énergie suivant l'angle de Young : (a) $\theta_Y < \theta_Y^s$, (b) $\theta_Y = \theta_Y^s$, (c) $\theta_Y > \theta_Y^s$

Une fois l'angle θ_Y^s connu on peut prédire le comportement de la surface :

- Pour $\theta_Y < \theta_Y^s$, on obtient un état Wenzel stable et un état Cassie métastable (figure A.3-a).
- Pour $\theta_Y = \theta_Y^s$, on obtient deux états stables de même énergie (figure A.3-b).
- Pour $\theta_Y > \theta_Y^s$, on obtient un état Cassie stable et un état Wenzel métastable (figure A.3-c).

1 Exemple

On considère par exemple une structure de type champignon, de hauteur $10\ \mu m$, d'espacement (centre à centre) $25\ \mu m$ (figure A.4) et pour un angle $\theta_Y = 80^\circ$. Les graphiques de la figure A.5 représentent les valeurs de r_Φ et Φ_s en fonction de l'empalement h de la goutte sur la surface.

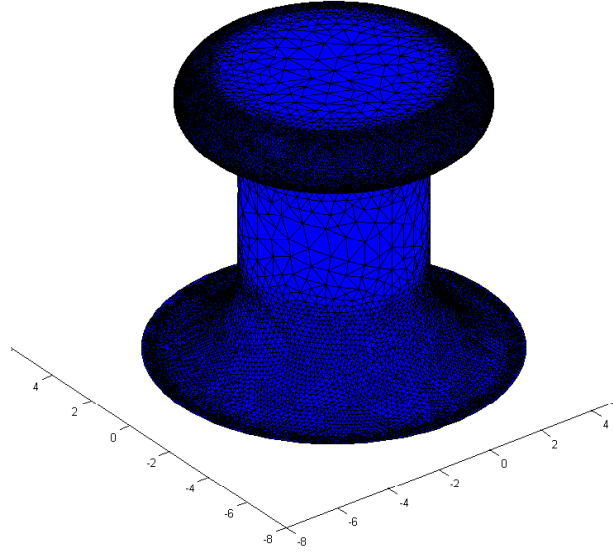


FIGURE A.4 – Structure simulée (modélisation de la géométrie sous COMSOL Multiphysique).

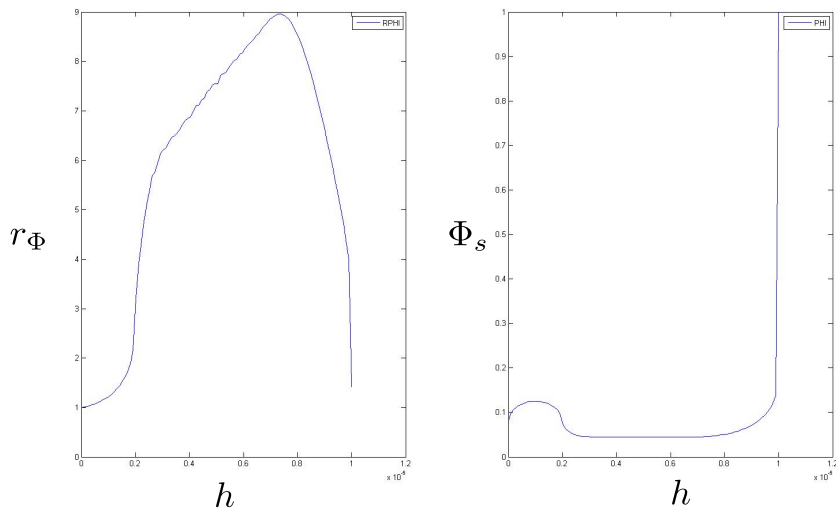


FIGURE A.5 – Valeurs de r_Φ et Φ_s en fonction de h .

A partir des valeurs calculées, on calcule $G(h, \theta^*)$. Sur la figure A.6, on observe un minimum global de l'énergie pour $h = 10\ \mu m$ (empalement total de la goutte) et $\theta^* = 75.8^\circ$.

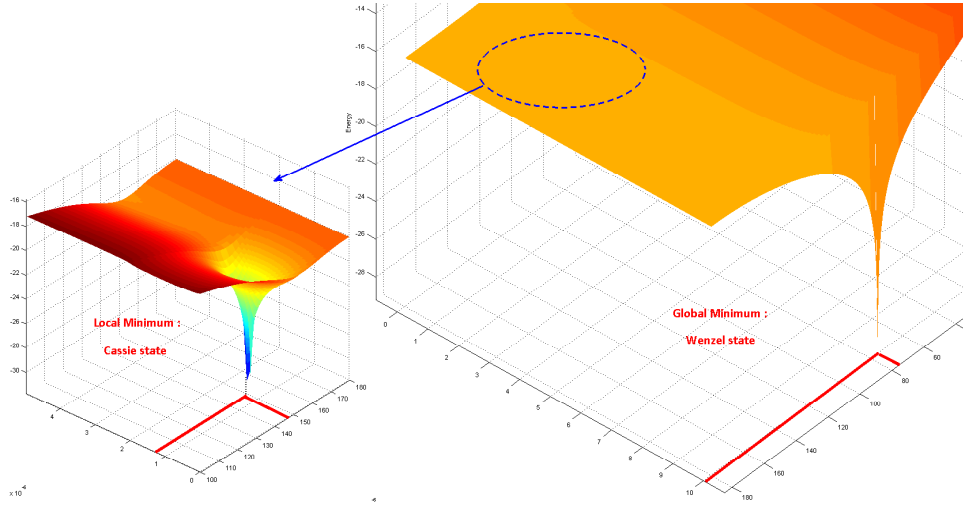


FIGURE A.6 – Energie du système : le minimum global correspond à l'état Wenzel et le minimum local à l'état Cassie métastable.

Ce premier minimum correspond à l'état Wenzel, qui est le plus stable énergétiquement. On peut comparer l'angle apparent obtenu à celui donné par l'équation de Wenzel :

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_Y \quad (\text{A.12})$$

Où r est la rugosité de la surface lorsque la goutte est empalée, soit $r = r_\Phi(h_{max}) \cdot \Phi_s(h_{max}) = 1.4135$ pour la structure considérée. On trouve $\theta_W = 75.8^\circ$, ce qui correspond bien à la valeur de θ^* trouvée pour le minimum global d'énergie.

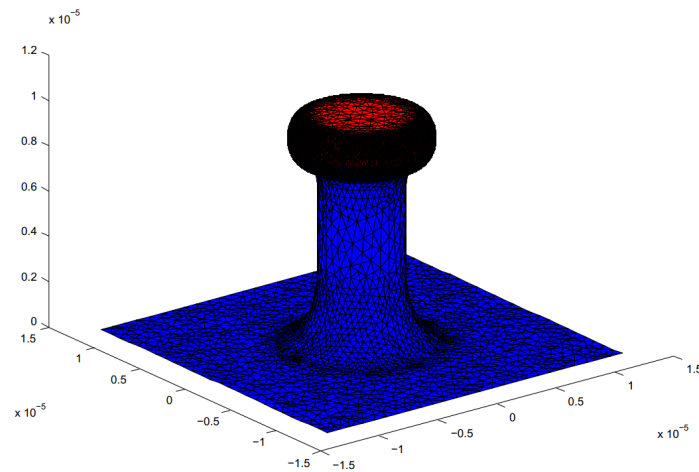


FIGURE A.7 – Empalement de la goutte correspondant à l'état de Cassie métastable : surface en contact avec le liquide en rouge, surface en contact avec le gaz en bleu.

Cependant si on agrandit la fenêtre pour $0 < h < 5\mu m$ et $100^\circ < \theta^* < 180^\circ$, on trouve un minimum local en $h = 1,21\mu m$ et $\theta^* = 147.9^\circ$: c'est l'état de Cassie métastable. On peut, comme pour l'état Wenzel, comparer ce résultat avec l'équation de Cassie Baxter qui s'écrit :

$$\cos(\theta_{CB}^*) = r_\Phi \Phi_s \cos(\theta_Y) + \Phi_s - 1 \quad (A.13)$$

Dans notre cas on obtient $\cos(\theta_{CB}^*) = r_\Phi(h = 1.21)\Phi_s(h = 1.21)\cos(\theta_Y) + \Phi_s(h = 1.21) - 1$ avec $\Phi_s(h = 1.21) = 0.1245$ et $r_\Phi(h = 1.21) = 1.3147$ (valeurs issues du calcul numérique) On trouve $\cos(\theta_{CB}^*) = 147.9^\circ$, ce qui correspond bien à la valeur donnée par le minimum local de G .

L'empalement correspondant à cet état métastable est indiqué sur la figure A.7.

2 Calcul analytique

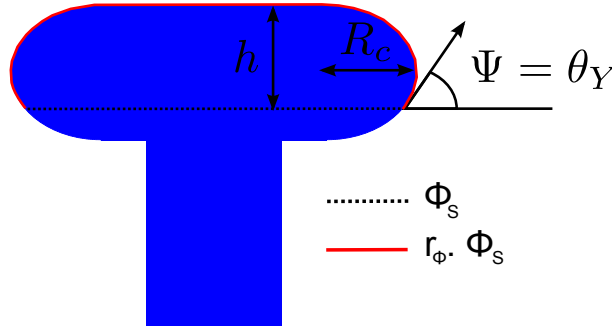


FIGURE A.8 – Si on considère l'état Cassie, l'angle Ψ de la surface doit coïncider avec θ_Y

On peut obtenir la profondeur d'empalement de l'état métastable ainsi que la valeur de h et θ^* plus simplement dans le cas d'une géométrie simple, grâce à l'étude de la courbure de la structure (étude de l'angle Ψ).

Par exemple si on considère une courbure circulaire : dans l'exemple précédent la tête du champignon a un rayon de courbure sur le bord $R_c = 1\mu m$

On obtient facilement la pente Ψ de la surface en fonction de h et R_c :

$$\Psi(h, R_c) = \arccos\left(\frac{h}{R_c} - 1\right) \quad \text{soit :} \quad (\text{A.14})$$

$$h = R_c(1 + \cos \Psi) \quad (\text{A.15})$$

Si on considère l'interface liquide-gaz plane, et en sachant que, pour un état Cassie, l'angle de contact local doit correspondre à l'angle de Young θ_Y , alors on doit obtenir $\Psi = \theta_Y$ (Figure A.8), ce qui nous donne $h = R_c(1 + \cos \theta_Y) = 1.17\mu m$. Ce résultat est plus précis et plus rapide que le calcul numérique précédent (on avait trouvé $h = 1.21\mu m$), mais nécessite d'établir une relation analytique entre Ψ et h .

Connaissant la valeur de h , on peut calculer les valeurs de Φ_s et r_Φ correspondantes (figure A.8). A noter qu'il n'est pas indispensable de calculer h car Φ_s et r_Φ sont fonction de $\Psi = \theta_Y$.

$$\Phi_s = \frac{\pi(W + R(\sin(\Psi) - 1))^2}{\Sigma}$$

$$\Phi_s r_\Phi = \frac{\pi(W + R(\pi - \Psi - 1))^2}{\Sigma}$$

Avec $\Psi = \theta_Y$, $2W$ correspond à la largeur de la "tête" de la structure, $2D$ à l'espace-ment centre à centre entre deux structures adjacentes, et Σ est l'aire de la cellule unitaire : $\Sigma = (W + D)^2$ pour un arrangement régulier des structures de période $W + D$ suivant les deux directions du plan Ox et Oy .

Dans le cas de la mesure précédente, on a $R_c = 1\mu m$, $2W = 10\mu m$, $\Psi = \theta_Y = 80^\circ$ et $\Sigma = 25\mu m \cdot 25\mu m$, ce qui nous donne $\Phi_s = 0.1249$ et $\Phi_s r_\Phi = 0.1659$

Enfin en utilisant la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos(\theta_{CB}^*) = r_\Phi \Phi_s \cos(\theta_Y) + \Phi_s - 1$$

$$\text{On trouve} \quad \theta_{CB}^* = 147.8^\circ$$

On retrouve l'angle apparent de 147.8° obtenu précédemment avec la méthode numérique. Cette méthode analytique est donc plus efficace lorsque l'on connaît la géométrie exacte, et en particulier le rayon de courbure de la microstructure.

II Calcul de pression seuil

Si on considère une surface superomniphobe composée de microstructures à géométrie ré-entrante, la transition Cassie - Wenzel peut intervenir via deux mécanismes distinct. Ces mécanismes ainsi que les dimensions des structures sont représentés sur la figures A.9.

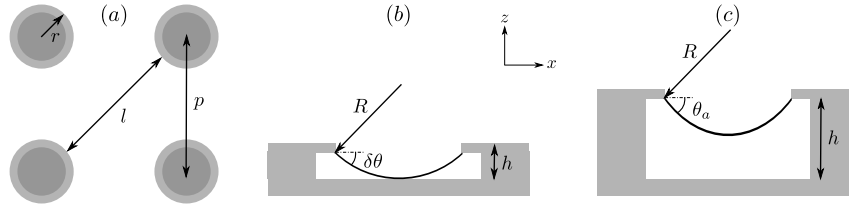


FIGURE A.9 – (a) Dimensions des microstructures. (b) Premier mécanisme pouvant induire une transition Cassie - Wenzel (*empalement par affaissement*) (c) Second mécanisme (*empalement par glissement*).

A Empalement par affaissement

On considère un réseau carré de micro-piliers à section circulaire. Le rayon des structures est noté r , leur espacement centre à centre p et leur hauteur h . La pression de transition est dans ce cas notée P_a^* .

1 Loi d'échelle

On considère la déformation de l'interface liquide - air sous la goutte entre deux structures adjacentes (figure A.9). $l = \sqrt{2}p - 2r$ est la distance bord à bord entre ces deux structures. Si on note R le rayon de courbure de l'interface, une approche géométrique simple en 2D permet d'écrire les deux relations suivantes :

$$R \cos \delta\theta = R - h \quad (\text{A.16})$$

$$R \sin \delta\theta = l/2 \quad (\text{A.17})$$

$\delta\theta$ étant l'angle formé entre l'interface et l'horizontale. Dans le cas où $\delta\theta$ est faible (c'est le cas de nos surfaces étant donné que le rapport d'aspect des structures est relativement faible $0.3 < h/l < 0.8$), un développement limité au second ordre permet de réécrire ces équations sous la forme :

$$h = \delta\theta^2/(2R) \quad (\text{A.18})$$

$$\delta\theta \approx l/(2R) \quad (\text{A.19})$$

On peut alors écrire à partir de ces équations $R \approx \frac{l^2}{8h}$. Comme $P_a^* = \frac{\gamma}{R}$ on obtient $P_a^* \approx 8 \frac{\gamma h}{l^2}$, soit la loi d'échelle $P_a^* \propto \frac{\gamma h}{l^2}$

Cette approche 2D ne permet cependant pas d'obtenir une approche quantitative de P_a^* . En effet les structures sont ici supposées infinies dans la direction y (figure A.9-b). Par conséquent, le coefficient 8 donné ci-dessus surestime la valeur théorique de P_a^* . Une estimation plus précise peut être obtenue en calculant le bilan des forces agissant sur une cellule élémentaire de la surface [**BartoloBouamrène2006**].

2 Bilan des forces

Le bilan des forces appliqué à une cellule du réseau s'écrit :

$$PA = \gamma L \sin \delta\theta \quad (\text{A.20})$$

A est la surface de liquide libre sur laquelle s'exerce la pression interne du liquide P . L est la longueur de ligne de contact et $\gamma \sin \delta\theta$ la force de tension de surface par unité de longueur, avec $\delta\theta$ l'angle forcé par l'interface au point s'accroche par rapport à

l'horizontale. Dans le cas de notre géométrie on a $A = p^2 - \pi r^2$ et $L = 2\pi r$, la relation entre P et $\sin \delta\theta$ peut donc s'écrire :

$$P = \frac{2\Phi_s}{1 - \Phi_s} \frac{\gamma}{r} \sin \delta\theta \quad (\text{A.21})$$

Avec $\Phi_s = \frac{\pi r^2}{p^2}$ la fraction de contact solide - liquide sous la goutte.

Concernant le premier mécanisme de transition, l'interface touche la partie inférieure de la surface pour un angle $\delta\theta = \delta\theta_c$ est l'angle pour lequel . On peut estimer cette angle comme précédemment en utilisant des développements limités. On obtient dans ce cas $\sin \delta\theta_c \approx \frac{4h}{l}$. Pour une meilleure précision on peut également résoudre numériquement l'équation $2h \sin \delta\theta_c = l(1 - \cos \delta\theta_c)$.

B Empalement par glissement

1 Loi d'échelle

Pour des micro-structures présentant un rapport d'aspect suffisamment important, la transition s'effectue lorsque l'angle $\delta\theta$ atteint localement sa valeur maximale, soit $\delta\theta = \theta_a$. Dans ce cas le rayon de courbure R de l'interface est simplement donné par la relation $R = \frac{l}{2 \sin \theta_a}$. La pression seuil, ici notée P_2 , est donc pour le système 2D $P_g^* = \frac{\gamma}{R} = 2 \frac{\gamma \sin \theta_a}{l}$. On obtient bien une loi d'échelle du type $P_g^* \propto \frac{\gamma \sin \theta_a}{l}$.

2 Bilan des forces

Dans l'équation obtenue via le bilan des forces (équation A.21), on substitue $\delta\theta$ par θ_a , soit :

$$P_g^* = \frac{2\Phi_s}{1 - \Phi_s} \frac{\gamma}{r} \sin \theta_a \quad (\text{A.22})$$

Résumé Sur une surface superhydrophobe, les gouttes d'eau rebondissent ou roulent grâce au piégeage de poches d'air entre des micro ou nano structures (état « Fakir »). Cependant, cette même surface est inefficace vis à vis d'une goutte d'alcool qui s'imprègne spontanément dans les aspérités. Afin d'étendre l'effet superhydrophobe à une large gamme de liquides, il est nécessaire de fabriquer des micro-structures présentant une géométrie dite « ré-entrante ». Ces surfaces sont alors dites superomniphobes. Le premier objectif de ce travail de thèse consiste à développer de telles surfaces sur un substrat de type polymère. Le second objectif est d'étudier les propriétés de mouillage de ces matériaux aux échelles macro et microscopiques. Nous présentons tout d'abord deux procédés de microfabrication permettant d'obtenir des surfaces superomniphobes à base de polymère (PDMS), ou des structures composites à base de polymère et de nitrure de silicium. Dans un second temps, nous nous intéressons à la stabilité de l'état Fakir via des expériences d'impact et d'évaporation de gouttes de différents liquides. Nous étudions ensuite les propriétés d'adhésion (hystérésis d'angle de contact) en fonction des paramètres géométriques des micro-structures. Les résultats mettent en évidence un effet de saturation non décrit par les modèles théoriques existants. Afin de contribuer à la compréhension des mécanismes physiques responsables de ce phénomène, nous avons conçu une série d'expériences permettant d'imager la déformation de l'interface liquide sur ces surfaces superomniphobes. Les mesures montrent la formation de micro ponts liquides durant le démouillage de la surface. Nous montrons alors que l'analyse des modes d'instabilité de ces ponts liquides permet de justifier qualitativement la saturation observée. Ces expériences permettent également de mettre en évidence le dépôt de nano-volumes de liquide sur les structures suite au démouillage de la surface. L'hétérogénéité de ces dépôts est corrélée à la dynamique de la ligne triple durant le démouillage. Ce phénomène présente des perspectives intéressantes pour le dépôt contrôlé et passif de colloïdes ou biomatériaux.

Mots-clés : microfluidique, superomniphobe, superhydrophobe, mouillage, microfabrication.

Abstract On a superhydrophobic surface, water drops rebound and roll off due to trapping of air pockets between micro or nano structures (« Fakir » state). However, the same surface is inefficient toward alcohol drops which spontaneously spread in the asperities. In order to extend the superhydrophobic effect to a wide range of liquids, it is necessary to design micro-structures with a « re-entrant » geometry. These surfaces are then called superomniphobic. The first objective of this thesis consists in developing such surfaces on a polymer substrate. The second objective is to study the wetting properties of these materials at the macro and micro scales. We first present two microfabrication processes enabling to obtain superomniphobic surfaces made of polymer (PDMS), or composite structures made of polymer and silicon nitride. In a second time, we focus on the Fakir state stability through impact and evaporation experiments, using drops of different liquids. We then study the adhesion properties (contact angle hysteresis) as a function of micro-structures geometrical parameters. The results point out a saturation effect which is not described by actual models. In order to better understand the underlying physical mechanisms responsible for this phenomenon, we performed a set of experiments enabling to visualize the liquid interface deformation on these superomniphobic surfaces. Measurements show that dewetting occurs through the formation of micro capillary bridges. By analyzing the instability modes of these liquid bridges, we show that it is possible to qualitatively demonstrate the observed saturation effect. The experiments also point out the presence of nano-scale liquid volumes on the micro-structures resulting from de-wetting of the surface. The heterogeneities of these deposits is correlated to the triple line dynamic occurring during the de-wetting process. The phenomenon presents interesting perspectives for the controlled and passive deposition of colloids or bio-materials.

Keywords : microfluidic •, superomniphobic, superhydrophobic, wetting, microfabrication.