

Méthodologie d'essais pour une caractérisation tribologique de monocouches auto-assemblées

M. MOINE^a, X. ROIZARD^a, L. CARPENTIER^a, P.H. CORNUAULT^a, F. LALLEMAND^b, J.M. MELOT^b

a. Institut FEMTO-ST, Département Méc'Appli, Thème MAS, 26 chemin de l'épithaphe, 25000 BESANCON

b. Institut UTINAM, Equipe SRS, 16, route de Gray, 25000 BESANCON

Résumé :

L'auto-assemblage de monocouches ou SAM (Self-Assembled Monolayers) est une génération de fonctionnalisation de surface basée sur le greffage, par réaction chimique, d'un film de molécules organiques en surface. Cette méthode de modification physico-chimique de surface offre plusieurs avantages par rapport aux techniques de revêtement déjà existantes car elle est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre. En effet, la surface à revêtir, moyennant quelques précautions, est simplement plongée dans le milieu réactionnel et il est donc possible de fonctionnaliser une surface par cette méthode. Au vu de la difficulté d'appréhender les bienfaits et donc les utilisations futures de cette technique, nous avons mené une étude permettant de mettre en place une méthodologie permettant d'analyser des essais tribologiques, qui permettent de quantifier les différences de comportement en sollicitation de contact d'une surface fonctionnalisée par une SAM vis-à-vis de la surface de référence, non modifiée.

Abstract :

Self-assembled monolayer's or SAMs are made by surface functionalization. A chemical reaction, based on grafting, permits the deposition of a film of organic molecules on the surface. This method, which changes physical chemistry state of surface, offers several advantages over existing coating techniques because it is inexpensive and easy to implement. Indeed, the surface to be coated is simply immersed in the chemical environment (with some caution of course) and it is possible to functionalize surfaces by this method. To understand the difficulty and the benefits of the future uses of this technique, we develop a methodology to analyze the tribological tests, which quantify the behaviour in soliciting contact with a SAM surface functionalized versus an unmodified reference surface.

Mots clefs : SAM, tribologie, méthodologie d'essais

1 Introduction

De nombreuses études existent dans la littérature montrant le bénéfice que peut apporter l'auto greffage de monomères sur des surfaces [1,2]. Du point de vue protection contre la corrosion, cette technique est d'autant plus intéressante que le matériau est oxydable et que l'oxydation altère les propriétés recherchées. Les techniques utilisées pour juger de cette qualité sont de nos jours relativement bien maîtrisées et abondamment utilisées [3-6]: mesures de perte de masse, impédance électrochimique dans différents milieux, polarisation potentiodynamique afin de savoir si les couches contrôlent à la fois les réactions anodiques et cathodiques... De même, l'analyse des spectres XPS (X-ray photo-electron spectroscopy) permettent de caractériser la composition de la monocouche, notamment vis-à-vis de la présence ou non d'espèces spécifiques, libres ou non. Egalement la PM-IRAS (Polarization Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) est une technique établie pour caractériser l'organisation de la monocouche sur la surface, tout en s'affranchissant des diverses contaminations atmosphériques. Enfin il est possible de suivre la formation et l'organisation de la monocouche par infrarouge en mode ATR. Quelques études récentes permettent également de mieux comprendre comment augmenter la stabilité des mono couches dans le temps [7,8].

En revanche, les propriétés tribologiques de ces monocouches - comme toute propriété tribologique - ne sont pas une caractéristique intrinsèque. Les chercheurs parlent de propriétés « lubrifiantes » des monocouches, sans réelle quantification (par ex [12]). Leurs « bons » comportements sont étayés par des essais

comparatifs réalisés dans des conditions bien particulières, souvent liées aux possibilités du dispositif tribologique disponible. Bien que les propriétés lubrifiantes des SAM soient actuellement utilisées dans les *Micro ElectroMechanical Systems* (MEMS) [9], dans l'élaboration de nanostructures [10] ou pour certains connecteurs électriques [11], il est difficile d'utiliser les résultats tribologiques de la littérature car il n'existe pas de démarche uniforme de caractérisation.

L'objet de cet article est de recenser les analyses tribologiques possibles issues d'un essai de frottement et de faire apparaître des critères quantitatifs permettant de comparer objectivement le comportement en sollicitation de contact d'une surface fonctionnalisée par une SAM.

Pour cela nous nous servons de surfaces modèles (Wafers de Silicium revêtus par PVD d'or) modifiées ou non par une SAM de dodécaneéthiol [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SH}$] et nous analyserons les données issues d'un essai tribologique usuel linéaire alternatif.

2 Démarche expérimentale

2.1 Modification de la surface

Les monocouches auto-assemblées de dodécaneéthiol ont été formées par immersion de l'électrode dans une solution contenant le surfactant. La pureté des substances utilisées pour former les monocouches auto-assemblées est un paramètre critique qu'il convient de contrôler soigneusement. La présence dans la solution d'immersion d'impuretés peut conduire à une compétition entre ces substances et la molécule choisie pour l'adsorption sur le substrat. Afin de contrôler l'auto-assemblage spontané d'une monocouche de surfactant, l'expérimentateur dispose de deux paramètres étroitement liés qui sont la concentration de la molécule cible en solution et le temps d'immersion. Afin d'obtenir une densité et un arrangement optimum de la monocouche, nous avons opté pour une concentration de 0.1M et un temps de modification de 20 heures bien que le phénomène d'absorption soit un phénomène très rapide et qu'une immersion de quelques minutes conduise à un taux de blocage de près de 90% [5]. La figure 1 suivante nous présente un spectre PM-IRAS de la monocouche de 2700 à 3100 cm^{-1} . Les valeurs obtenues des vibrations d'élongation expérimentales symétrique et asymétrique des groupements CH_2 sont très proches des valeurs référencées pour une monocouche de dodécaneéthiol parfaitement organisée [10]. Comme autre preuve que la surface a belle et bien été modifiée, le tableau 1 ci-dessous présente les mesures d'angles de gouttes effectuées sur les substrats modifiés et l'énergie de surface correspondante, qui correspond bien à ce qu'on retrouve dans la littérature [11]

liquides	Angle moyen (6 mesures pour chaque liquide)
Ethylene- glycol	78.2
Bromonaphtalène	62.3
Glycerol	99.3
Diiodomethane	65.9
Formamide	87.0

TAB. 1 - Valeurs d'angle de goutte donnant lieu à l'énergie de surface de notre couche d'or modifiée.

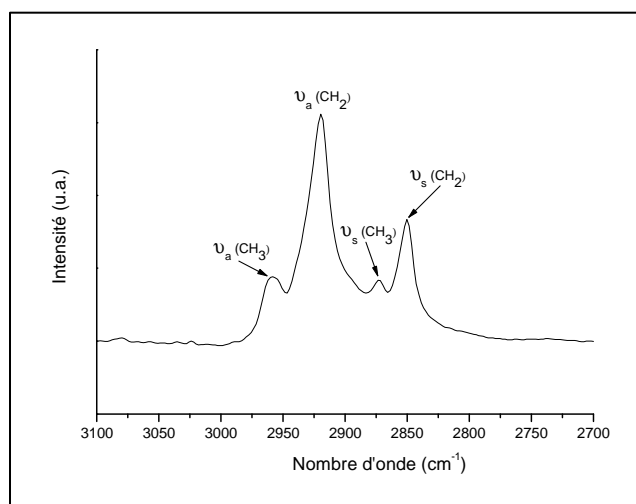


FIG.1- Spectre PM-IRAS de notre couche d'or modifiée

2.2 Essais tribologiques

Les essais sont effectués sur un microtribomètre linéaire alternatif (gamme de charge 0.2 ; 50 N) et un nanotribomètre linéaire alternatif (gamme de charge 100 μ N ; 0,1N). Les paramètres opératoires sont nombreux et peuvent concerner la nature et le diamètre du frotteur, la longueur et le nombre et la fréquence des cycles, la force normale appliquée sur la surface. Un des paramètres important à spécifier est la pression réelle de contact. Autant celle-ci est facile à déterminer lorsque le contact est plan, autant les contacts sphère/plan conduisent à des pressions évolutives au cours de l'essai. On peut cependant avoir une première idée de celle-ci en appliquant un calcul de Hertz issu des propriétés élastiques du frotteur et du substrat et de la géométrie du frotteur. La figure 3 présente l'évolution de la pression de contact au début de l'essai pour deux diamètres de frotteur : 4 mm en Si₃N₄ et 19 mm en 100 Cr6.

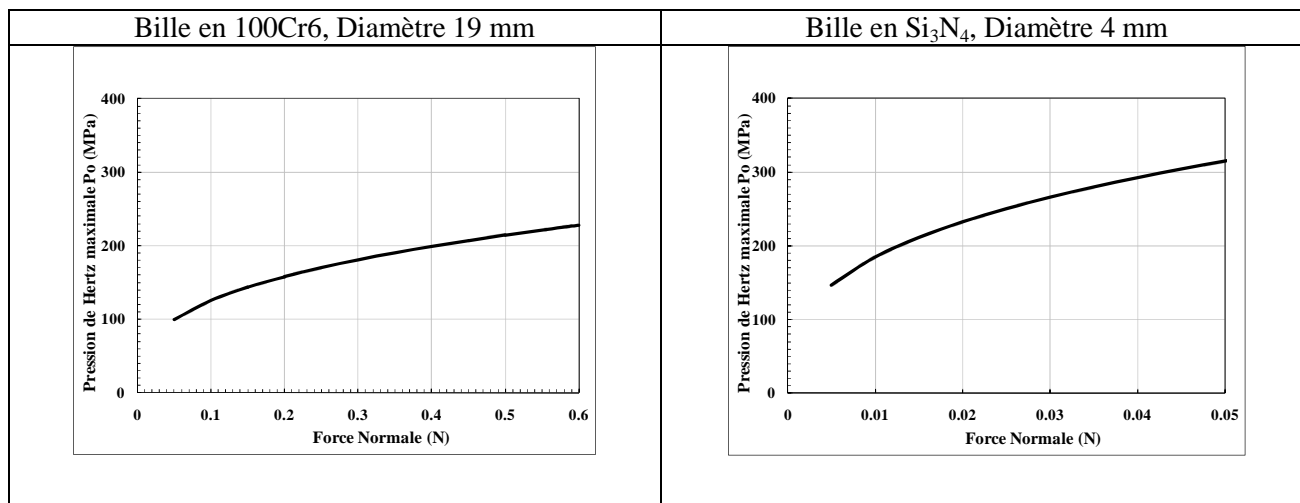


FIG.4 – Correspondance entre la pression réelle de contact maximale et la force normale appliquée pour deux natures et géométrie de frotteur particulières.

3 Résultats

Nous présentons, dans les figures 6 et 7, les résultats comparés entre une surface d'or non modifiée et une surface d'or modifiée par une SAM's de dodécane-thiol.

La figure 5 concerne un essai réalisé avec un frotteur en 100Cr6 de diamètre 19mm, appliquant une force normale de 0.5N. D'après la figure 4, la pression maximale correspondante est donc de 215MPa et donc une pression moyenne d'environ 140MPa. 6000 cycles de longueur 0.5 mm ont été réalisés. La figure 6 est issue d'un essai utilisant un frotteur de Si₃N₄ de 4mm de diamètre, composé de 100 cycles de 1mm de longueur. Les pressions dans ce dernier cas sont relativement proches : P₀=185 MPa, soit une pression moyenne de 125 MPa.

Les figures repérées a et b résument les évolutions du coefficient de frottement, rapport entre les efforts tangentiels et normaux. La représentation sous forme de «buches de frottement» permet de détecter d'éventuels «accidents» le long de chacun des cycles tels que des amorces de grippages, visibles lorsque l'or n'est pas modifié, tandis que l'évolution du coefficient de frottement moyen par cycle donne un aperçu global du comportement tribologique. Ces représentations sont usuelles mais ne permettent pas de généraliser un comportement donné, même si ici, pour les conditions d'essais choisies, il est manifeste que la modification de la surface d'or par cette monocouche a un effet bénéfique en abaissant de manière notable le coefficient de frottement. Il est moins commun de représenter l'évolution de l'énergie moyenne cumulée dépensée au cours du frottement. Cette énergie peut être classiquement séparée en deux composantes : une composante adhésive, liée aux contraintes de cisaillement des jonctions formées, et une composante dite de labourage correspondant à l'énergie de déformation élasto-plastique de la surface. Ici, les analyses topographiques des traces de frottement après essai montrent que cette énergie de labourage est faible et

négligeable. Nous pouvons remarquer, et cela est vrai pour d'autres conditions de pressions, que le frottement durant le cycle est stable, que l'évolution du frottement au fil des cycles est constant et que l'énergie cumulée au cours de l'essai est faible lorsque le substrat d'or a été modifié par les monocouches de dodécaneéthiol. Les pentes entre les deux essais (figures 5 et 6) ne sont pas directement comparables car l'énergie cumulée dépend de la force de frottement et de la longueur de la piste de frottement. Dans le cas présenté ici, nous avons une force de frottement 50 fois plus petite mais une longueur de frottement 2 fois plus grande durant l'essai 2 (figure 6), donc un rapport 25 entre les deux types d'essais. Et en effet les pentes relevées dans le cas de l'or modifié avant destruction de la monocouche sont dans ce rapport (0.07mJ à comparer à 0.003mJ). On peut donc définir une énergie cumulée par cycle normalisée par la force normale appliquée et la longueur de frottement. En prenant comme référence $F_N=1N$ et $L=1m$, nous trouvons dans le tableau 2 les valeurs issues d'essais réalisés avec quatre conditions opératoires différentes. Il est remarquable de noter que cette valeur d'énergie moyenne cumulée normalisée semble bien être représentative de la surface testée en sollicitation de contact et ceci de manière indépendante des conditions opératoires. Evidemment ce critère a été calculé pour des conditions de contact stables, avant toute amorce de grippage.

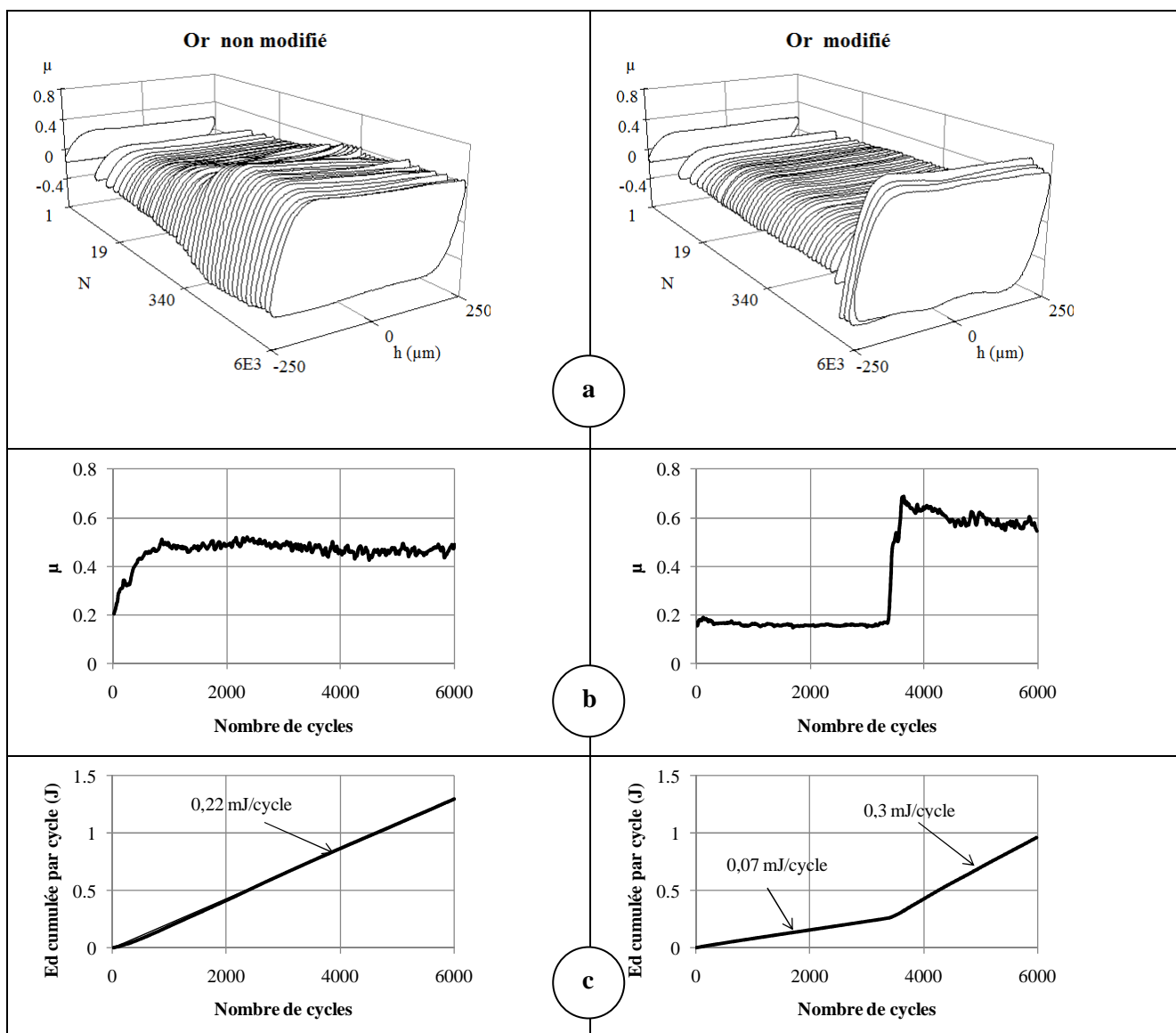


FIG.6 – Evolution, en fonction du nombre de cycles, pour une surface d'or pur ou modifiée par une SAM's de dodécaneéthiol : a – du coefficient de frottement le long des cycles ; b– du coefficient de frottement moyen par cycle ; c – de l'énergie moyenne dépensée dans le contact par cycle

Essai 1 : Frotteur en 100Cr6 ; Diamètre frotteur = 19 mm ; $F_N = 0.5N$.

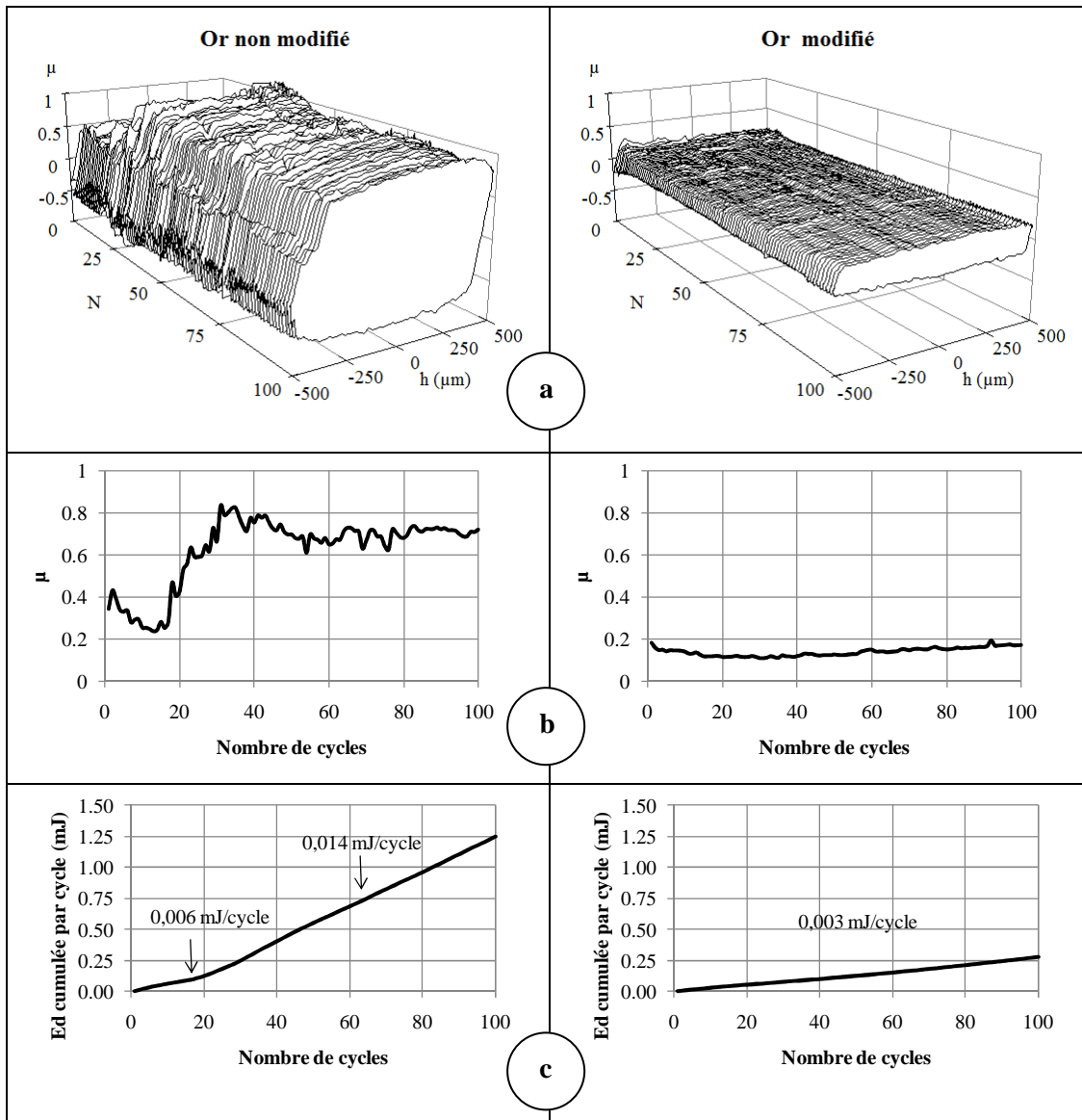


FIG.7 – Evolution, en fonction du nombre de cycles, pour une surface d’or pur ou modifiée par une SAM de dodécanehtiol : a – du coefficient de frottement le long des cycles ; b– du coefficient de frottement moyen par cycle ; c – de l’énergie moyenne dépensée dans le contact par cycle

Essai 2 : Frotteur en Si₃N₄ ; Diamètre frotteur = 4 mm ; F_N = 10 mN.

Conditions d’essais				Energie moyenne cumulée par cycle normalisée (J)	
Nature frotteur	Diamètre frotteur	Force normale	Long. cycle frottement	Substrat d’or non modifié	Substrat d’or modifié
Si ₃ N ₄	19 mm	0.5N	0.5mm	0.880	0.280
Si ₃ N ₄	4 mm	0.01N	1 mm	0.990	0.300
100Cr6	19 mm	0.5N	0.5mm	1.080	0.280
100Cr6	19 mm	0.2N	0.5mm	1.050	0.260

TAB2 : Energie moyenne cumulée par cycle normalisée par la force normale et la longueur de la piste de frottement pour différentes conditions d’essais.

4 Conclusions

A travers un exemple concret – fonctionnalisation de surface par des SAM - nous avons cherché à établir un critère permettant de quantifier de manière globale le comportement tribologique des surfaces ainsi modifiées. Bien que les caractéristiques tribologiques ne soient pas des propriétés intrinsèques des surfaces, il apparaît cependant que l'énergie dépensée dans le contact, normalisée par les efforts normaux et la longueur de glissement, puisse être un critère quantitatif, global, permettant de mieux appréhender le comportement d'une surface en sollicitation de contact. Nous avons confronté ce critère aux évolutions du coefficient de frottement moyen au fil des cycles ainsi qu'à son évolution au cours du cycle. Il faut noter cependant que nous n'avons pas pris en compte les dégradations de surface qui en découlent même si dans le cas présenté, plus les critères liés au coefficient de frottement et/ou à l'énergie dépensée dans le contact sont faibles, moins les phénomènes de transfert sur le frotteur sont importants, conduisant à des comportements stables tant que la monocouche subsiste sur la surface.

C'est pourquoi nos efforts vont à présent se porter sur le couplage énergie dépensée dans le contact / modifications des surfaces.

References

- [1] Denayer J., Comparative study of copper surface treatment with Self-Assembled Monolayers of aliphatic thiol, dithiol and dithiocarboxylic acid, *Journal of Electroanalytic Chemistry*, Vol. 637, pp. 43-49, 2010.
- [2] Chi-Ming Yam and al., Labelling and binding of poly-(L-lysine) to functionalised gold surfaces. Combined FT-IRRAS and XPS characterisation, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* Vol. 21, pp 317-327,
- [3] Appa Rao B.V., Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper, *corrosion science*, Vol. 51, n° 6, pp 1441-1452, 2009.
- [4] Hintze P.E., Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane self-assembled monolayers on aluminium, *International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Vol. 51, n° 8-9, USA, 2009.
- [5] Appa Rao B.V., Corrosion protection of copper by self-assembled monolayers, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 16, pp. 25-31, 2009.
- [5] Patois T., Microtribological and corrosion behaviors of 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecanethiol self-assembled films on coppers surfaces, *Surface and coatings Technology*, Vol. 205, pp. 2511-2517, 2010.
- [6] D.-F. Yang, M. Morin, Chronoamperometric study of the reductive desorption of alkanethiol self-assembled monolayers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 441, pp 173-181, 1998.
- [7] Cortes E., Enhanced Stability of Thiolate Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Nanostructured Gold Substrates, *Langmuir*, Vol. 25, n°10, pp 5661-5666, 2009.
- [8] I. Thom, M. Buck, Electrochemical stability of self-assembled monolayers of biphenyl based thiols studied by cyclic voltammetry and second harmonic generation, *Surface Science*, Vol 581, pp 33-46, 2005.
- [9] Rymuza Z., Control tribological and mechanical properties of MEMS surface. Part 1 : critical review, *Microsystem Technologies*, Vol. 5, pp 173-180, 1999.
- [10] Augulis R., Atomic force microscopy of self-assembled nanostructures of TPPS₄ on SAM substrate, *Solid State Phenomena*, Vols 97-98, pp 195-200, 2005.
- [11] Noel S., Self-assembled monolayers of alkanethiols on nickel surfaces for low level electrical contact applications, *Proceedings of the forty-third IEEE Holm Conference on Electrical Contact*, pp 212-218, Philadelphia USA, 1997.
- [10] Fonder G., Alkanethiol-oxidized copper interface: The critical influence of concentration, *Journal of Colloid and Interface Science* 326 (2), pp. 333-338, 2008.
- [11] Hyo-Sok A., Effect of molecular structure of self-assembled monolayers on their tribological behaviors in nano- and microscales, *Wear*, Vol. 255, pp 819-825, 2003.
- [12] Masabumi Masuko, Hiroya Miyamoto, Akihito Suzuki, Tribological characteristics of self-assembled monolayer with siloxane bonding to Si surface, *Tribology International*, Vol. 40, pp 1587-1596, 2007.