

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministre de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université des frères Mentouri
Faculté des Sciences de la Technologie
Département d'Électronique

N° d'ordre : 173/DS/2017

Série :17/élect/2017

Thèse :

Présenté pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences en électronique

Option :

Microélectronique

Par :

M. Nouicer Ilyès dit Abdelouahab.

Thème :

Etude de l'effet de la composition d'une couche mince et de ses conditions d'élaboration par plasma froid à partir de vapeurs organosiliciées sur les propriétés de surface d'un film polymérique

Soutenu le : 07 / 09 / 2017

Devant le jury :

<u>Présidente:</u>	Mme S. Latreche	Prof. à l'université de Constantine
<u>Rapporteur:</u>	M. S. Sahli	Prof. à l'université de Constantine
<u>Examineur :</u>	M. A. Telia	Prof. à l'université de Constantine
<u>Examineur :</u>	M. M. Zaabat	Prof. à l'université de Oum Elbouaghi
<u>Examinatrice :</u>	Mme S. Bouhedja	Prof. à l'université de Constantine 3

Année universitaire : 2016 / 2017

Dédicaces

A mes parents.

A tous mes frères et mes sœurs.

A ma femme et mes fils Koussai et Louai.

A tous mes proches.

Remerciements

Ce travail a été réalisé en collaboration entre le Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation (LMI) de Constantine (Algérie) et le Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) du CNRS et de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (France).

Je remercie en premier lieu M. S. Sahli, Professeur à l'Université Frères Mentouri de Constantine et Directeur du Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour m'avoir accordé sa confiance pour mener à bien cette étude. Il m'a épaulé tout au long de ces années et il n'a cessé de ménager tous ses efforts pour la réalisation du cahier de charges de cette thèse. Les conseils qu'il m'a prodigué tout le long de la préparation de ma thèse m'ont initié à la recherche scientifique et m'ont fait apprécier ce domaine.

Je tiens tout particulièrement à remercier M. Patrice Raynaud directeur de recherche au CNRS pour son implication, son aide et ses conseils durant tout mon séjour au sein de son équipe de LAPLACE. Il a mis à ma disposition tous les moyens en sa possession pour rendre mon court séjour très fructueux et agréable surtout scientifiquement.

Je remercie Mme S. Lassoued Professeur à l'Université Frères Mentouri de Constantine pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse malgré ses multiples préoccupations. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Tous mes remerciements vont à Mme S. Bouhedja, Professeur à l'Université Salah Boubnider de Constantine, pour avoir manifesté son intérêt à ce travail en acceptant de faire partie de son jury.

Que M. M. Zaabat Professeur à l'Université Larbi Ben Mhidi d'Oum El Bouagui trouve l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir bien voulu participer au jury malgré ses multiples tâches au sein de son université et de son laboratoire de recherche.

Mes vifs remerciements à M. A. Telia, Professeur à l'Université Frères Mentouri de Constantine pour avoir bien voulu faire partie de ce jury. Malgré ses lourdes et pénibles tâches, il n'a ménagé aucun effort pour expertiser ce travail.

Je ne saurais oublier de remercier Dr. M. Kihel et Dr. Z.Ziari, Maitres de Conférences classe A, chercheurs au Laboratoire Microsystèmes et Instrumentation de l'Université Frères Mentouri de Constantine pour leur aide. Leur assistance dans plusieurs manipulations utilisées dans ce travail et les discussions enrichissantes que j'ai eu avec eux lors de diverses occasions ont permis l'avancement de ce travail dans les meilleures conditions.

Je remercie vivement Mélisa Brihoum doctorante au laboratoire LAPLACE qui a fait preuve de beaucoup de compréhension pour partager avec moi le réacteur plasma et me permettre de réaliser l'ensemble du travail réalisé dans le réacteur RCER durant mon cours stage au laboratoire LAPLACE.

Je remercie toutes les personnes du laboratoire LAPLACE qui m'ont aidé à un moment ou à un autre de cette thèse : Benoît Schlegel pour la coupe des échantillons de silicium, Benoit Lantin pour son assistance dans les diverses caractérisations physico-chimiques (mesures de l'angle de contact, MEB, FTIR, FTIR-ATR et profilo-métrie pour les essais de rugosité et les mesures de l'épaisseur) , Mme Christina Villeneuve-Faure pour son assistance dans les caractérisations par microscopie AFM, Cédric Trupin pour la maintenance du réacteur RCER.

Enfin, une pensée toute particulière à mes collègues du LMI pour leur aide et les moments agréables que nous avons passé ensemble ainsi qu'aux collègues du CDER pour leur soutien inconditionnel et leurs encouragements pour la finalisation de cette thèse.

Un grand remerciement à ceux que j'ai oubliés...

Sommaire

Sommaire	1
Liste des figures	6
Introduction Générale.....	12
Références	14
Chapitre I : Rappels et notions fondamentales sur	18
les plasmas et la mouillabilité	18
Introduction	19
I.1. Description d'un plasma froid	19
I.2. Grandeurs et paramètres fondamentaux caractéristiques d'un plasma	20
I.2.1 Densité des espèces chargées et degré d'ionisation	20
I.2.2. Longueur de Debye :	20
I.2.3 Le potentiel plasma V_p	21
I.2.4. Collisions dans un plasma faiblement ionisé	21
I.3. Classification des décharges plasmas froids	25
I.3.1. Décharges basses fréquences (BF)	25
I.3.2. Décharge radiofréquence (RF)	26
I.3.3. Décharge micro-onde (MW)	26
I.4. Formation d'une couche mince et de poudres dans une décharge plasma froid.....	26
I.4.1. Mécanismes intervenant dans la formation d'un dépôt par plasma froid.....	26
I.4.2. Applications des plasmas dans la modification de surface	28
I.5. Mouillabilité d'une surface	29
I.5.1. Type de mouillage d'une surface	29
I.5.2. Tensions interfaciales	30
I.5.3. Equation de Young-Dupré	31
I.5.4. Cas de la super-hydrophobicité	32

I.5.4.1. Super-hydrophobicité naturelle	32
I.5.4.2. Création de la super-hydrophobicité.....	34
I.6. Conclusion	38
I.7. Références.....	38
Chapitre II : Dispositifs, matériaux et détails expérimentaux.....	42
Introduction.....	43
II.1. Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration de couches minces.....	43
II.1.1. Réacteur PECVD basse fréquence.....	43
II.1.2. Réacteur plasma micro-onde multipolaire à Résonance Cyclotronique Electronique répartie (PMM-RCER)	46
II.1.2.1 Principe de la RCE	46
II.1.2.2. Bâti de dépôt.....	47
II.2. Bancs de caractérisations des dépôts élaborés.....	51
II.2.1. Profilométrie	51
II.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	53
II.2.3. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.....	55
II.2.3.1 Principe de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	55
II.2.3.2. Appareillage	58
II.2.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)	60
II.2.5. Dispositif de mesure de l'angle de contact	62
II.3. Substrats utilisés	63
II.3.1. Substrats de silicium	64
II.3.2. Substrats de polyimide.....	65
II.4. Précurseurs utilisé.....	66
II.5. Conclusion :.....	67
II.6. Références :	68
Chapitre III : Propriétés des dépôts organosiliciés élaborés par plasma BF et leurs effets sur les propriétés de surface de films de Polyimide.....	71
Introduction :.....	72

III.1. Paramètres expérimentaux utilisés pour le traitement des surfaces de polyimide	72
III.1.1 Précurseur utilisé	72
III.1.2. Conditions expérimentales utilisées pour la création du plasma de dépôt	73
III.2. Etude de la cinétique de croissance des couches minces	74
III.2.1. Effet de la pression dans l'enceinte sur la variation de l'épaisseur des couches minces en fonction du temps de dépôt.....	74
III.2.2. Processus de formation des poudres	77
III.3. Etude de la morphologie des dépôts.....	79
III.3.1. Observation par microscopie électronique à balayage	79
III.3.2. Etude de la rugosité des dépôts par profilométrie	81
III.4. Caractérisation par spectroscopie FTIR des couches minces élaborées	84
III.5. Effets des dépôts élaborés sur la mouillabilité de surface de films de Polyimide et de substrat de silicium.....	92
III.6. Conclusion.....	98
III.7. Références	99
Chapitre IV : Traitement de surface de substrats de Polyimide et silicium par plasma micro-onde dans un réacteur à résonance cyclotronique électronique répartie	104
Introduction	105
IV.1 Choix des conditions de traitement.....	105
IV.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR des couches minces déposées	106
IV.3.1. Influence du temps du post-traitement par mélange Ar/O ₂ sur une couche d'accrochage déposée à partir de vapeurs de HMDSO seules	108
IV.3.2. Influence du taux d'oxygène dans le mélange Ar/O ₂	109
IV.4. Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des couches minces déposées sur Polyimide	112
IV.5 Caractérisations des couches minces d'accrochage par microscopies.....	115
IV.5.1 Observations par microscopie MEB.....	115
IV.5.2. Observations par microscopie AFM des couches minces post-traitées	117
IV.6. Evolution de l'angle de contact en fonction du temps de traitement.....	120
IV.7. Conclusion	126

IV.8. Références	127
Conclusion générale	132
Production scientifique.....	136
Annexe	139

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Les quatre états possibles de la matière. 19

Figure I.2 : Classification fréquentielles des décharges plasmas (f_{pi} désigne la fréquence d'oscillation des ions et f_{pe} celle des électrons). 25

Figure I.3 : Différents processus pouvant amener au dépôt d'une couche mince. 27

Figure I.4 : Représentation de l'angle de contact d'une goutte d'un liquide sur une surface solide. 29

Figure I.5 : Surface super-hydrophile. 29

Figure I.7 : Surface hydrophobe. 30

Figure I.6 : Surface hydrophile. 30

Figure I.8 : Surface super- ydrophobe. 30

Figure I.10 : Représentation de la force de déplacement d'un liquide sur un solide. 31

Figure I.9 : Représentation de l'angle de contact et des tensions de surface 31

Figure I.11 : Déplacement infinitésimal d'une goutte de liquide 32

Figure I.12 : Images de certaines surfaces végétales superhydrophobes et leurs agrandissements correspondants obtenus par microscopie électroniques à balayage à haute résolution avec la valeur de l'angle de contact d'une goutte d'eau : (A) feuilles de lotus ; (B) feuilles d'Inde canna ; (C) feuilles de taro ; (D) face frontale de feuilles de perfoliate knotweed 33

Figure I.13 : Images microscopiques de surfaces d'organismes animaliers à caractère superhydrophobe : (a) ailes de papillon (b) pattes d'un gerridés (patineurs qui marcher sur l'eau), (c) structure à grande échelle de la peau d'un requin permettant la réduction de la résistance à l'eau 34

Figure I.14 : Modèle de Wenzel : état empalé ($\cos \theta_w = r_s \cos \theta$) 35

Figure I.15 : Modèle de Cassie-Baxter : état fakir. 36

Figure I.16 : Schéma du contact d'un liquide sur des surfaces 37

Figure II.1 : Schéma de l'enceinte de dépôt de couche mine par plasma BF 43

Figure II.2 : Schéma du principe de fonctionnement du générateur haute tension. 44

Figure II. 3 : Variation du gain du générateur réalisé en fonction de sa fréquence d'excitation. 45

Figure II. 4 : Trajectoire hélicoïdale d'un électron dans un champ magnétique statique et un champ électrique oscillant 46

Figure II. 5 : Photographie du réacteur PMM-RCER.....	48
Figure II. 6 : Schéma synoptique du groupe de pompage du réacteur	48
Figure II. 7 : Schéma du dispositif de contrôle de la hauteur du porte-substrat.	49
Figure II. 8 : Vue de dessus du schéma du réacteur RCER.....	50
Figure II. 9 : Photographie du profilomètre Alpha-Step IQ Profiler.	51
Figure II. 10 : Principe de fonctionnement du stylet du profilomètre	52
Figure II. 11 : Effet d'ombre à la frontière du masque utilisé.	52
Figure II. 12 : Etapes de la technique lift-off pour la création d'une marche dans la couche mince déposée pour mesurer son épaisseur.....	53
Figure II. 13 : Schéma illustrant les interactions produites entre un faisceau d'électrons primaires et la matière de l'échantillon.	54
Figure II. 14 : Microscope Electronique à balayage JEOL JSM 6060	55
Figure II. 15 : Modes de vibration des molécules.	57
Figure II. 16 : Modes d'élongations (a) élongation symétrique, (b) élongation asymétrique.	57
Figure II. 17 : Déformations angulaires dans le plan : (a) déformation symétrique dans le plan (cisaillement ou scissor), (b) déformation asymétrique dans le plan (rotation ou rocking).	57
Figure II. 18 : Déformations angulaires hors du plan : (a) déformation asymétrique hors du plan (torsion ou twisting), (b) déformation symétrique hors du plan (balancement ou wagging).....	58
Figure II. 19 : Spectromètre utilisé : (a) spectromètre Thermo Nicolet Avatar 360 et (b) spectromètre Bruker Vertex 70.	59
Figure II. 20 : Exemple d'images MEB haute résolution de deux types de sondes cantilever. (a): sonde pyramidale; (b): sonde conique	60
Figure II. 21 : Schéma du principe de fonctionnement de la mesure par l'AFM	61
Figure II. 22 : Les composants majeurs d'un AFM	61
Figure II. 23 : Microscope à force atomique utilisé avec sa table anti-vibration.	62
Figure II. 24 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'angle de contact.....	63
Figure II. 25 : Machine de découpe par pointe diamant (scriber) de l'AIME de Toulouse. ..	64
Figure II. 26 : Photo du bac de nettoyage par agitation à ultrasons.....	65
Figure II. 27 : Structures chimiques de Kapton (poly- (dianhydride pyromellitique-4,40-oxydianiline) ou PMDA-ODA)	65
Figure II. 28 : Formule tridimensionnelle de la molécule HMDSO. L'atome au centre est l'oxygène. Il est attaché à deux atomes de carbone, chacun est relié à trois méthyles.	66

Figure III. 1 : Variation de l'épaisseur des couches minces déposées en fonction de la durée du dépôt pour une pression de 0.2 et 0.4 mbar (Puissance : 50 W).	74
Figure III. 2 : Variation de l'épaisseur des couches minces déposées en fonction de la durée du dépôt pour une pression de 0.5 mbar (Puissance = 50 W).	75
Figure III. 3 : Variation du taux de croissance en fonction de la pression du précurseur dans l'enceinte (puissance de dépôt : 50 W, temps de dépôt : inférieur à 600 secondes).	76
Figure III. 4 : Taille (symboles ouverts) et densité (symboles pleins) des particules en fonction de la durée d'allumage du plasma.	79
Figure III. 5 : Images MEB d'un dépôt élaboré à 0.4 mbar, 50 W (t = 1800 s, agrandissement x1000).	80
Figure III. 6 : Images MEB des poudres déposées par PPHMDSO à une pression de 0.5 mbar pendant un temps de 1200 secondes	81
Figure III. 7 : Evolution de la rugosité de surface en fonction du temps de dépôt des couches minces déposées à une pression de 0.2 mbar. Ra représente la rugosité et Rq la moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation (mesurés par rapport à la ligne moyenne).	82
Figure III. 8 : Evolution de la rugosité de surface Ra et de la moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation Rq (mesurée par rapport à la ligne moyenne) en fonction du temps de dépôt des couches minces déposées à une pression de 0.5 mbar.	83
Figure III. 9 : Effet de l'épaisseur de dépôt sur les spectres infrarouge des couches minces déposées dans une pression de HMDSO dans la chambre de 0.2 mbar.	84
Figure III. 10 : Structure des dépôts sous forme de chaîne linéaire de type $\text{SiO}_x(\text{CH}_3)_y$	85
Figure III. 11 : Schéma du mécanisme chimique de dissociation de la molécule de HMDSO par plasma.	88
Figure III. 12 : Evolution de l'intensité des différentes liaisons chimiques dans les couches minces élaborées en fonction du temps de dépôt	89
Figure III. 13 : Spectres FTIR-ATR obtenus sur des films de Polyimide traités par des couches minces déposées à une pression de 0.4 mbar et différentes durées.	90
Figure III. 14 : Effet de l'épaisseur des dépôts élaborés à une de 0.5 mbar	91
Figure III. 15 : Effet du temps d'élaboration (épaisseur des dépôts) sur la variation de l'intensité des différents pics des spectres FTIR des dépôts élaborés à une pression	92

Figure III. 16 : Images de la forme d'une goutte d'eau placée sur des substrats non traités et traités par un dépôt élaboré par plasma à partir d'une pression de vapeurs de HMDSO de 0.2 mbar pendant une durée de 600 secondes : (A) sur Polyimide vierge ; (B) sur silicium vierge ; sur dépôts élaborés à partir de HMDSO sur Polyimide (C) ; sur substrats de silicium (D) .. 93

Figure III. 17 : Variation de l'angle de contact sur les substrats de silicium et Polyimide en fonction de la durée des dépôts de couches minces élaborées à partir de vapeurs de HMDSO à une pression de 0.2 mbar..... 94

Figure III. 18 : Variation de l'angle de contact mesuré sur des substrats de Polyimide traités par le dépôt dessus de couches minces déposées à 0.4 mbar en fonction de la durée des dépôts 95

Figure III. 19 : Photographies montrant la forme d'une goutte d'eau de 5 µl placée sur une surface recouverte par les poudres créées par plasma dans des vapeurs de HMDSO..... 96

Figure III. 20 : Variation en fonction du temps de dépôt de l'angle de contact sur les substrats de silicium et Polyimide recouvert par des couches minces déposées à une pression de 0.5 mbar de HMDSO..... 97

Figure IV. 1 : Spectre FTIR d'une couche d'accrochage déposée pendant 2 min sur silicium intrinsèque par plasma microonde créé dans des vapeurs de HMDSO seules..... 107

Figure IV. 2 : Effet de la durée d'un post-traitement par un plasma créé dans un mélange 97%Ar, 3% O₂ sur les spectres FTIR d'une couche mince d'accrochage déposée pendant 2 min à 500 W dans une pression de $13.33 \cdot 10^{-4}$ mbar de vapeurs de HMDSO. 108

Figure IV. 3 : Effet de la durée du post-traitement de la couche mince d'accrochage avec un plasma créé dans un mélange composé de 93% Ar, 7% sur l'évolution de l'intensité..... 109

Figure IV. 4 : Effet du taux d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ sur les spectres FTIR d'une couche mince d'accrochage déposée pendant 2 min à 500 W dans des vapeurs de HMDSO de $13.33 \cdot 10^{-4}$ mbar ; durée de post-traitement : (a) 10 et (b) 30 secondes..... 110

Figure IV. 5 : Effet de la durée du post-traitement avec un plasma créé dans le mélange 86% Ar, 14% O₂ sur l'épaisseur des couches minces d'accrochage. 111

Figure IV. 6 : Effet de la durée du post-traitement avec un plasma créé dans un mélange Ar/O₂ de films minces de polyimide recouverts avec une couche mince d'accrochage sur l'évolution des spectres FTIR-ATR ((a) : 97% Ar, 3% O₂, (b) : 86% Ar, 14% O₂). 112

Figure IV. 7 : Effet de la durée du post-traitement par le plasma créé dans le mélange Ar/O₂, sur l'évolution de la bande d'absorption FTIR-ATR liée à la vibration des groupements -OH ((a) : 97% Ar, 3% O₂, (b) : de 86% Ar, 14% O₂)..... 113

Figure IV. 8 : Effet du post-traitement par un plasma créé dans le mélange Ar/O₂ sur l'évolution des spectres FTIR-ATR des films minces de polyimide recouverts par la couche d'accrochage ((a) : 93% Ar, 7% O₂, (b) : 86% Ar, 14% O₂). 113

Figure IV. 9 : Effet de la durée du post-traitement de la couche d'accrochage par un plasma créé dans le mélange 93% Ar, 7% O₂. 114

Figure IV. 10 : Photos MEB de la couche d'accrochage traitée pendant 3 secondes par un plasma créé dans le mélange 97% Ar / 3% O₂ ((a) x750 ; (b) x9000 ; (c) x30000)..... 116

Figure IV. 11 : Photos MEB de dépôt de couches minces obtenues par R. Cozzolino et al. en partant de vapeurs de HMDSO seules (a) et en introduisant un taux d'oxygène de 90% dans le mélange précurseur O₂ / HMDSO..... 116

Figure IV. 12 : Micrographies AFM de la couche d'accrochage (HMDSO pure) non traitée, (PI à gauche et Si à droite). 117

Figure IV. 13 : Effet d'un post-traitement de 30 secondes par un plasma créé dans le mélange Ar/O₂ sur la morphologie des couches minces d'accrochage (sur substrats de PI à gauche et de Si à droite) : (a) couche d'accrochage traitée par plasma créé dans 97% Ar, 3% O₂, (b) couche d'accrochage traitée par plasma créé dans 86% Ar, 14% O₂. 118

Figure IV. 14 : Effet du taux d'oxygène dans le plasma de post-traitement sur la variation de la rugosité de la surface de couches minces d'accrochage déposées sur des substrats de PI et de Si (durée du post-traitement : 30 secondes)..... 119

Figure IV. 15 : Photographie de la forme d'une goutte d'eau déposées sur des substrats de silicium et de polyimide sans et avec traitement par une couche mince d'accrochage. (a) A : sur PI vierge ; B : sur silicium vierge..... 120

Figure IV. 16 : Photographies de la forme d'une goutte d'eau placée sur des couches d'accrochage déposées sur des substrats respectivement de polyimide et de silicium post-traitée pendant 15 secondes avec un plasma créé dans le mélange Ar/O₂ de composition 97% Ar/3% O₂ (A et B), 93% Ar/7% O₂ (C et D) et 86% Ar/14% O₂ (E et F)..... 122

Figure IV. 17 : Variation de l'angle de contact des postes traitement par mélange Ar/O₂ en fonction du temps du post-traitement. (Condition expérimentales : A- Ar/3%O₂, B- Ar/7% O₂, C- Ar/14% O₂, 480 W, t = variable de 1 à 30 sec). 123

Figure IV. 18 : Variation de l'angle de contact en fonction du taux d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ du plasma de post-traitement des couches minces d'accrochage..... 124

Introduction générale

Introduction Générale

La surface de tout matériau détermine en grande partie ses domaines d'applications et ses performances. Si le simple aspect visuel et esthétique est exigé dans certaines applications de décoration, l'état de surface d'un matériau à l'échelle microscopique ou nanométrique est en fait celui qui détermine les potentialités d'applications de ce matériau dans des domaines pouvant être parfois différents de ceux que lui permettent ses propriétés volumiques. A cet effet, des traitements de surface de matériaux sont développés depuis plusieurs décennies pour permettre l'amélioration de leurs performances dans leurs applications traditionnelles et/ou pour permettre l'extension de leur utilisation dans d'autres domaines industriels. De nombreuses techniques sont de nos jours utilisées pour le traitement de surfaces faisant appel à divers procédés tels que les processus mécaniques (par exemple le polissage et/ou l'abrasion), les processus thermiques (comme la projection par plasma) et les processus chimiques (comme la stimulation de réactions chimiques au niveau des surfaces). Parmi les traitements de surface les plus en vogue actuellement, les techniques plasmas sont sans doute les plus prometteuses et le plus respectueuses de l'environnement [1-8]. Ces techniques sont utilisées depuis longtemps pour modifier les propriétés physiques et chimiques de surfaces de certains matériaux tout en conservant leurs propriétés de volume [9, 10]. Dans une enceinte étanche dans laquelle a été introduit un gaz sous une pression contrôlée, l'application d'une décharge électrique convenablement choisie peut dans certaines conditions induire la dissociation d'une proportion des molécules de ce gaz amenant à la formation d'un mélange composé de différentes espèces telles que les électrons, les ions et des espèces neutres [11-14]. L'interaction de ces espèces avec la surface du matériau soumise au plasma, permet de réaliser un traitement de cette surface par son nettoyage, sa réticulation, l'ablation de certains de ses constituants chimiques ou le dépôt de couches minces. Ce traitement de surface induit alors la modification de certaines des propriétés de cette surface telles que sa mouillabilité [15-21], son pouvoir d'adhésion [22-27] et ses propriétés électrostatiques [28, 29]. Le travail mené dans cette thèse s'inscrit dans le cadre général des traitements de surfaces de matériaux par le dépôt dessus de couches minces. Il s'intéresse plus particulièrement à la modification de la mouillabilité de la surface de substrats organiques et de substrats inorganiques. Soulignons que le contrôle de la mouillabilité d'une surface qu'on définit par son caractère hydrophobe, hydrophile, superhydrophobe ou superhydrophile, constitue un enjeu important pour de nombreuses applications [30-36]. Dans notre travail, le traitement de surface se fera à travers le dépôt dessus par plasma froid d'une couche mince organosiliciée en partant de

vapeurs d'hexamethyldisiloxane (HMDSO). Nous étudierons l'effet des paramètres de dépôt, notamment la pression du gaz précurseur (en l'occurrence les vapeurs de HMDSO) et l'effet d'un post-traitement des couches minces élaborées, sur les propriétés de la couche mince obtenue et ainsi sur les propriétés de surface qu'elle confère au substrat sur lequel elle a été déposée. Pour l'étude des performances des dépôts de nos couches minces sur la modification de surface, nous avons utilisé deux réacteurs de plasmas dont les principes de fonctionnement sont très différents, l'un est à couplage capacitif et est excité avec une source basse fréquence alors que le deuxième est à résonance cyclotronique électronique (RCE) et est excité par une source microonde. Des substrats organiques sous forme de films minces de polyimide et de substrats inorganiques formés de plaquettes de silicium ont été utilisés et certaines des propriétés physico-chimiques des couches minces élaborées et des substrats traités ont été étudiées.

Pour présenter les principaux résultats que nous avons obtenus dans cette recherche et les conclusions que nous avons déduites, nous avons structuré le manuscrit de notre thèse en quatre chapitres.

Dans le premier chapitre nous présenterons quelques rappels essentiels sur les plasmas froids et leurs applications dans les traitements de surface de matériaux. Nous rappellerons les différents constituants d'un plasma et leurs interactions avec la surface d'un matériau et qui amènent à la croissance de couches minces dessus et/ou à la modification de l'état de surface. Nous terminerons par l'introduction du concept de la mouillabilité de surface de matériaux ; nous nous intéresserons plus particulièrement à l'hydrophobie et la super-hydrophobicité d'une surface.

Dans le second chapitre, nous décrirons les procédés expérimentaux utilisés dans ce travail pour l'élaboration de nos couches minces. Nous présenterons le réacteur plasma travaillant aux basses fréquences ainsi que le réacteur à résonance cyclotronique électronique répartie (RCER) que nous avons réalisé. Une description des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisés pour les caractérisations physico-chimiques des couches minces élaborées et recouvrant les substrats étudiés sera présentée.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des résultats relatifs aux dépôts de couches minces sur des substrats de polyimide et de silicium par l'utilisation d'un plasma basse fréquence. Nous étudierons plus particulièrement l'effet de la pression du gaz précurseur dans l'enceinte de dépôt sur la morphologie et la composition des couches minces élaborées recouvrant ces substrats. Nous insisterons sur les conditions de traitements permettant la création de poudres sur la surface de la couche mince en cours de croissance.

Des éléments de corrélation entre les analyses physico-chimiques, la topographie de surface et le caractère de mouillabilité des substrats ainsi traités seront suggérés.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons les résultats que nous avons obtenus en utilisant un réacteur RCER excité avec une source plasma microonde. Les caractéristiques physico-chimiques des couches minces élaborées dans ce réacteur sur des substrats de polyimide et de silicium seront présentées ainsi que l'effet de leur post-traitement par l'intermédiaire d'un plasma microonde créé dans un mélange d'argon et d'oxygène. Nous aborderons ensuite l'étude de l'effet de ces post-traitements sur la mouillabilité des substrats traités avec ces couches minces. Les résultats de l'influence du post-traitement sur l'épaisseur, la morphologie et les propriétés physico-chimiques des couches minces déposées par plasma micro-onde d'HMDSO seront présentés. Les propriétés physico-chimiques seront étudiées ainsi que des analyses sur la morphologie, l'état de surface et la micro/nanostructure. Les analyses de l'angle de contact et les propriétés chimiques et morphologiques des couches minces nous permettront de faire des corrélations dans le but de comprendre et de contrôler certaines propriétés des couches minces post-traitées et ainsi des substrats traités avec.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui fera le point sur l'ensemble de cette étude et résumera les principaux résultats que nous avons obtenus tout en mettant en évidence certaines orientations probables en terme de perspectives pouvant donner suite à ce travail.

Références

- [1] Ji, Y.-Y., Y.-C. Hong, S.-H. Lee, S.-D. Kim, and S.-S. Kim, Formation of superhydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization. *Surface and Coatings Technology*, 202 (22) (2008) 5663-5667.
- [2] Vautrin-UI, C., F. Roux, C. Boisse-Laporte, J.L. Pastol, and A. Chausse, Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection: influence of RF bias. *Journal of Materials Chemistry*, 12(8) (2002) 2318-2324.
- [3] Kalia, S., K. Thakur, A. Celli, M.A. Kiechel, and C.L. Schauer, Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer

- composites, textile industry and antimicrobial activities: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3) (2013) 97-112.
- [4] Da Silva, B., M. Zhang, G. Schelcher, L. Winter, C. Guyon, P. Tabeling, D. Bonn, and M. Tatoulian, Study of the Stability and Hydrophilicity of Plasma Modified Microfluidic Materials. *Plasma Processes and Polymers*, 14(3) (2017) 1-15.
- [5] Profili, J., O. Levasseur, A. Koronai, L. Stafford, and N. Gherardi, Deposition of nanocomposite coatings on wood using cold discharges at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 309 (2017) 729-737.
- [6] Liu, S., H. Zhou, H. Wang, Y. Zhao, H. Shao, Z. Xu, Z. Feng, D. Liu, and T. Lin, Argon Plasma Treatment of Fluorine Free Silane Coatings: A Facile, Environment Friendly Method to Prepare Durable, Superhydrophobic Fabrics. *Advanced Materials Interfaces*, (2017) 1-8.
- [7] Toro, R., P. Calandra, B. Cortese, T. de Caro, M. Brucale, A. Mezzi, F. Federici, and D. Caschera, Argon and hydrogen plasma influence on the protective properties of diamond-like carbon films as barrier coating. *Surfaces and Interfaces*, 6 (2017) 60-71.
- [8] Trimukhe, A.M., K.N. Pandiyaraj, A. Tripathi, J.S. Melo, and R.R. Deshmukh, Plasma Surface Modification of Biomaterials for Biomedical Applications, in *Advances in Biomaterials for Biomedical Applications*, (2017), Springer. p. 95-166.
- [9] Abbas, G., J. McLaughlin, and E. Harkin-Jones, A study of ta-C, aC: H and Si-a: C: H thin films on polymer substrates as a gas barrier. *Diamond and Related Materials*, 13(4) (2004) 1342-1345.
- [10] Tendero, C., C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, and P. Leprince, Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(1) (2006) 2-30.
- [11] Nagasawa, H., Y. Yamamoto, N. Tsuda, M. Kanezashi, T. Yoshioka, and T. Tsuru, Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of microporous silica membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 524 (2017) 644-651.
- [12] Enache, I., H. Caquineau, N. Gherardi, T. Paulmier, L. Maechler, and F. Massines, Transport Phenomena in an Atmospheric Pressure Townsend Discharge Fed by N₂/N₂O/HMDSO Mixtures. *Plasma Processes and Polymers*, 4(9) (2007) 806-814.
- [13] Magni, D., C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, and P. Fayet, Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption

- spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(1) (2001) 87.
- [14] Wavhal, D.S., J. Zhang, M.L. Steen, and E.R. Fisher, Investigation of gas phase species and deposition of SiO₂ films from HMDSO/O₂ plasmas. *Plasma Processes and Polymers*, 3(3) (2006) 276-287.
- [15] Hegemann, D., H. Brunner, and C. Oehr, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms*, 208 (2003) 281-286.
- [16] Hegemann, D., H. Brunner, and C. Oehr, Plasma treatment of polymers to generate stable, hydrophobic surfaces. *Plasmas and Polymers*, 6(4) (2001) 221-235.
- [17] Rombaldoni, F., R. Mossotti, A. Montarsolo, M.B. Songia, R. Innocenti, and G. Mazzuchetti, Thin film deposition by PECVD using HMDSO-O₂-Ar gas mixture on knitted wool fabrics in order to improve pilling resistance. *Fibers and Polymers*, 9(5) (2008) 566-573.
- [18] Zanini, S., C. Riccardi, M. Orlandi, and E. Grimoldi, Characterisation of SiO_xCyHz thin films deposited by low-temperature PECVD. *Vacuum*, 82(2) (2007) 290-293.
- [19] Bellel, A., S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, Z. Ziari, D. Eschaich, and G. Dennler, Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DECR reactor from HMDSO/O₂ mixtures. *Plasma Processes and Polymers*, 2(7) (2005) 586-594.
- [20] Zanini, S., C. Riccardi, M. Orlandi, P. Esena, M. Tontini, M. Milani, and V. Cassio, Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. *Surface and Coatings Technology*, 200(1) (2005). 953-957.
- [21] Nouicer, I., S. Sahli, M. Kihel, Z. Ziari, A. Bellel, and P. Raynaud, Superhydrophobic surface produced on polyimide and silicon by plasma enhanced chemical vapour deposition from hexamethyldisiloxane precursor. *International Journal of Nanotechnology*, 12(8-9) (2015) 597-607.
- [22] Gould, R.F., *Contact angle, wettability and adhesion*, 1964, Editeur: American Chemical Society,-
- [23] Favia, P. and R. d'Agostino, Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology*, 98(1-3) (1998) 1102-1106.
- [24] Webster, J.G., *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. Biomedical Instrumentation & Technology*, 36(5) (2002) 355.

- [25] Fennigkoh, L., Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. Biomedical Instrumentation & Technology, 36(5) (2002) 355-355.
- [26] Foest, R., M. Schmidt, and K. Becker, Microplasmas, an emerging field of low-temperature plasma science and technology. International Journal of Mass Spectrometry, 248(3) (2006) 87-102.
- [27] d'Agostino, R., Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, 1990, Editeur: ACADEMIC PRESS LIMITED,- ISBN 0-12-200430-2.
- [28] Ziari, Z., I. Nouicer, S. Sahli, S. Rebiai, A. Bellel, Y. Segui, and P. Raynaud, Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide. Vacuum, 93 (2013) 31-36.
- [29] Baklanov, M., K. Maex, and M. Green, Dielectric films for advanced microelectronics, 2007, Editeur: John Wiley & Sons,- 0470065419.
- [30] Lathe, S.S., H. Imai, V. Ganesan, and A.V. Rao, Porous superhydrophobic silica films by sol-gel process. Microporous and Mesoporous Materials, 130(1) (2010) 115-121.
- [31] Bhushan, B. and Y.C. Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. Progress in Materials Science, 56(1) (2011) 1-108.
- [32] Tian, H., T. Yang, and Y. Chen, Fabrication and characterization of superhydrophobic thin films based on TEOS/RF hybrid. Applied Surface Science, 255(7) (2009) 4289-4292.
- [33] Wen, X.-F., et al., Organic-inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol-gel derived materials in emulsion. Applied Surface Science, 258(3) (2011) 991-998.
- [34] Wang, X., B. Ding, J. Yu, and M. Wang, Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials. Nano today, 6(5) (2011) 510-530.
- [35] Palumbo, F., R. Di Mundo, D. Cappelluti, and R. d'Agostino, SuperHydrophobic and SuperHydrophilic Polycarbonate by Tailoring Chemistry and Nano-texture with Plasma Processing. Plasma Processes and Polymers, 8(2) (2011) 118-126.
- [36] Russell J. Crawford, E.P.I., Superhydrophobic Surfaces, 2015, Editeur: Elsevier Science, ISBN : 0128013311, 9780128013311.

Chapitre I : Rappels et notions fondamentales sur
les plasmas et la mouillabilité

Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons dans un premier temps quelques rappels essentiels sur les plasmas froids ainsi que quelques-unes de leurs utilisations dans les traitements de surface de matériaux. Nous rappellerons les différents constituants d'un plasma et leurs interactions avec la surface d'un matériau et qui amènent à la croissance de couches minces dessus et/ou à la modification de l'état de surface. Dans un second temps, nous introduirons le concept de la mouillabilité de surface de matériaux ; nous nous intéresserons à un état de surface hydrophobe et nous définirons l'état de super-hydrophobicité.

I.1. Description d'un plasma froid

Le terme plasma a été introduit par Irving Langmuir en 1922 pour désigner un gaz partiellement ionisé globalement neutre du point de vue électrique. Ce gaz qui constitue le quatrième état de la matière est en fait composé d'un ensemble d'électrons, d'ions, d'atomes excités, de radicaux, de fragments moléculaires s'il a été créé dans un gaz formé de molécules, de neutres (atomes et/ou molécules) en proportion dominante (surtout dans le cas des plasmas froids) et dans certains cas de radiations couvrant une large gamme de longueurs d'onde, notamment le visible et l'ultraviolet.

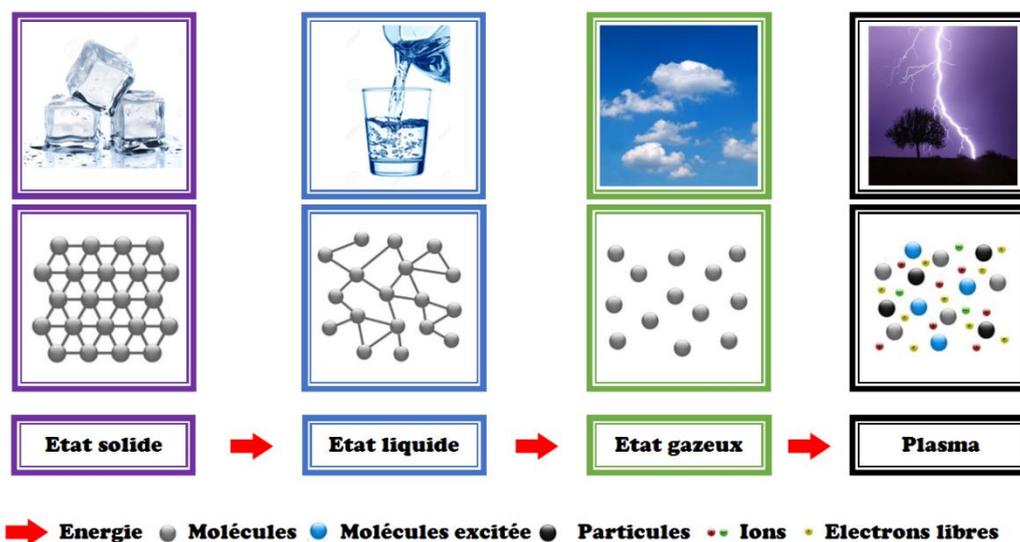


Figure I.1 : Les quatre états possibles de la matière.

L'état plasma est obtenu lorsqu'on apporte suffisamment d'énergie à un gaz. Cette énergie peut être de nature thermique, électrique ou photonique. Ainsi, l'état plasma constitue le quatrième état de la matière après l'état solide, l'état liquide et l'état gaz (figure.I.1).

I.2. Grandeurs et paramètres fondamentaux caractéristiques d'un plasma

Plusieurs paramètres fondamentaux et grandeurs peuvent caractériser un plasma. Dans le paragraphe suivant, nous citerons certains de ces paramètres et grandeurs en présentant quelques-unes de leurs caractéristiques.

I.2.1 Densité des espèces chargées et degré d'ionisation

L'ionisation amenant à la création du plasma se produit principalement suite aux collisions des électrons résiduels (appelés électrons primaires) présents initialement dans l'enceinte sous vide et fortement accélérés par l'excitation appliquée (d'où leur appellation « électrons chauds »), avec les neutres introduits dans l'enceinte du plasma. Ces collisions conduisent à la production d'électrons secondaires moins énergétiques (3 à 5 eV) que les électrons primaires et d'ions d'énergie encore plus faible (0.2 à 0.5 eV) [1] à cause de leur masse beaucoup plus importante que celle des électrons. On a ainsi dans le plasma des espèces chargées composées d'électrons de densité n_{ele} , d'ions de charges positives de densité n_{ion} et éventuellement d'ions de charges négatives de densité n_{neg} , en plus de neutres de densité n_n . Notons que la présence d'ions positifs et/ou négatifs dépend en fait de la nature du gaz où le plasma a été créé ; cependant, dans tous les cas la neutralité macroscopique du plasma doit être respectée et on a toujours la relation suivante qui doit être respectée :

$$n_{ion} = n_{ele} + n_{neg} \quad (I.1)$$

Le degré d'ionisation d'un plasma est défini par la quantité α exprimée par la relation :

$$\alpha = \frac{n_{ele}}{n_{ele} + n_n} = \frac{n_{neg}}{n_{neg} + n_n} \quad (I.2)$$

Le plasma est considéré faiblement ionisé si $\alpha < 10^{-4}$ et fortement ionisé si $\alpha > 10^{-4}$.

Rappelons que notre étude s'intéresse à l'utilisation de plasmas faiblement ionisés ($\alpha < 10^{-4}$), appelés également plasmas en hors équilibre thermodynamique, pour le dépôt de couches minces et la formation de poudres.

I.2.2. Longueur de Debye :

Comme nous l'avons signalé plus haut, une partie des constituants d'un plasma sont les électrons et les ions. Si nous avons un ion positif entouré par plusieurs électrons, des forces coulombiennes agissent sur la charge positive et les électrons de charge négative. Les mouvements aléatoires des électrons autour de l'ion forment un nuage qui produit un effet

d'écran vis-à-vis de la charge positive de l'ion. Ce nuage d'électrons correspond à la sphère de Debye dont le rayon est appelé « longueur de Debye ».

Le potentiel de la charge est écranté sur cette longueur dont la relation s'exprime par :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 T_e}{e^2 n_{e0}} \right)^{1/2} \quad (I.3)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide, T_e la température des électrons, e la charge électronique et n_{e0} la densité des électrons.

En remplaçant dans la relation I.3 les grandeurs constantes par leurs valeurs, on obtient une relation en unités pratiques qui s'écrit :

$$\lambda_D = 6.9 \sqrt{\frac{T_e(k)}{n_e}} = 743 \sqrt{\frac{T_e(ev)}{n_e}} \quad (I.4)$$

Par ailleurs, l'expression du potentiel dans la sphère de Debye est donnée par la relation:

$$V = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad (I.5)$$

où r est la distance séparant le point considéré de l'ion.

I.2.3 Le potentiel plasma V_p

Un plasma est caractérisé par un potentiel constant appelé potentiel plasma. Ce potentiel est positif par rapport aux parois de l'enceinte et sa valeur est la même partout dans le plasma du moment que ce dernier est homogène dans tout l'espace (l'enceinte) où il a été créé. Le potentiel plasma peut être déterminé expérimentalement à partir de la caractéristique courant-tension d'une sonde électrostatique de Langmuir. Il représente le point d'inflexion de cette caractéristique lors du passage de la branche électronique à la branche de saturation électronique [1].

I.2.4. Collisions dans un plasma faiblement ionisé

Dans un plasma électrique (ou décharge électrique), les collisions sont principalement initiées par les électrons primaires (ou plasmas chauds) fortement accélérés par le champ électrique appliqué, amenant à la création de diverses espèces du plasma (électrons secondaires, espèces excitées, espèces ionisées, radicaux, fragments

moléculaires, ...). Des collisions peuvent ensuite se produire entre ces électrons et les espèces du plasma et/ou entre les espèces même du plasma. Les collisions dans un plasma peuvent être classées en trois grands types :

- **Collisions élastiques :**

Dans une collision élastique, l'énergie cinétique des particules mis en jeu ainsi que leur quantité de mouvement sont conservées. Les électrons, vue leurs faible masse, acquièrent des vitesses (et par conséquent une énergie) très élevées, leurs permettant d'effectuer de multiples collisions avec les particules lourdes sans perte notable de leur énergie. Le nombre de ces collisions est beaucoup plus élevé que celui des collisions se produisant entre les particules lourdes.

- **Collisions inélastiques**

Dans une collision inélastique, il n'y a pas de conservation de l'énergie. Une partie de l'énergie cinétique de la particule incidente est en grande partie absorbée par la particule cible. De ce type de collisions il s'ensuit la création d'électrons secondaires, des excitations d'atomes et/ou molécules, des fragmentations de molécules, l'émission de radiations, etc [2].

- **Collisions superélastiques**

Ce sont des collisions faisant intervenir des processus « inverses » de ceux rencontrés dans les collisions inélastiques. Ces collisions se produisent entre des électrons et des particules plus lourdes. Une partie de l'énergie interne de la particule lourde est transférée vers l'électron sous forme d'énergie cinétique.

Signalons que lorsqu'il y a arrachement d'un (ou de plusieurs) électrons d'un atome d'un matériau suite à sa collision avec une autre particule (électrons ou autres), on parle alors de collisions ionisantes. Ce type de collisions est inélastique du fait qu'une partie de l'énergie de collision a été absorbée pour permettre l'arrachement de l'électron de son atome. Dans le **tableau I.1** nous avons reporté quelques exemples de collisions se produisant dans un gaz [2].

Processus de collision dans un gaz monoatomique		
Nom	Processus	Effet macroscopique
Collision élastique électron atome	$e, A \rightarrow e, A$	Mobilité électronique
Excitation par collision électronique	$e, A \rightarrow e, A^*$	Production de métastables
Ionisation directe par choc électronique	$e, A \rightarrow e, e, A^+$	Multiplication des électrons
Déexcitation (quenching)	$e, A^* \rightarrow e, A$	Destruction des métastables
Ionisation en deux étapes	$e, A^* \rightarrow e, e, A^+$	Multiplication des électrons
Interaction coulombienne	$e, A^+ \rightarrow e, A^+$	Diffusion ambipolaire
Recombinaison à trois corps e-e-ion	$e, e, A^+ \rightarrow e, A^*$	Plasmas fortement ionisés
Recombinaison radiative	$e, A^+ \rightarrow hv, A^*$	Plasmas fortement ionisés
Interaction coulombienne	$e, A_2^+ \rightarrow e, A_2^*$	Diffusion ambipolaire
Recombinaison dissociative	$e, A_2^+ \rightarrow A^*, A$	Plasmas fortement ionisés
Recombinaison à trois corps e-e-ion	$e, e, A_2^+ \rightarrow e, A_2^*$	Plasmas fortement ionisés
Collision élastique atome-atome	$A, A \rightarrow A, A$	Viscosité, conductivité thermique des gaz neutres
Collision élastique atome-métastable	$A^*, A \rightarrow A^*, A$	Diffusion des métastables
Réaction de Penning	$A^*, B \rightarrow e, A, B^+$	Ionisation dans les mélanges gazeux
Collision élastique ion-atome	$A^+, A \rightarrow A^+, A$	Mobilité ionique
Échange de charge résonnant	$A^+, A \rightarrow A, A^+$	Mobilité ionique
Formation de A_2^+ par collision à trois	$A^+, A, A \rightarrow A_2^+, A$	Production d'ions

corps		moléculaires
Réaction de Penning croisée	$A^*, A^* \rightarrow e, A^+, A$	Destruction des métastables
Ionisation associative	$A^*, A \rightarrow e, A^+$	Formation d'ions moléculaires

Processus supplémentaires dans un gaz diatomique		
Nom	Processus	Effet macroscopique
Excitation vibrationnelle	$e, A_2 \rightarrow e, A_2^v$	Élévation de la « température de vibration »
Dissociation par choc électronique	$e, A_2 \rightarrow e, A^*, A$	Production d'atomes
Ionisation dissociative	$e, A_2 \rightarrow e, e, A^+, A$	Production d'ions atomiques
Transfert de vibration	$A_2^v, A_2 \rightarrow A_2^v, A_2$	Relaxation de l'énergie de vibration

Processus supplémentaires dans un gaz électronégatif (par exemple O₂)		
Nom	Processus	Effet macroscopique
Attachement dissociatif	$e, A_2 \rightarrow A^-, A$	Production de A^-
Attachement à trois corps	$e, A_2, A_2 \rightarrow A_2^-, A_2$	Production de A_2^-
Détachement par choc électronique	$e, A^- \rightarrow e, e, A$	Destruction de A^-
Recombinaison ion-ion	$A_2^-, A_2^+ \rightarrow A_2, A_2$	Destruction de A_2^-

Tableau I.1 : Exemples de collisions inélastiques [2].

Par ailleurs, il faut signaler que les processus intervenant dans les collisions avec les neutres sont différents de ceux intervenant dans les collisions entre les particules chargées. En effet, dans ce dernier type de collisions, ce sont les interactions coulombiennes qui régissent les interactions alors que dans le cas de collisions avec les neutres, les forces d'interaction sont de courtes portées.

Les collisions inélastiques dans un plasma froid sont en grande partie responsables des modifications induites sur une surface par ce plasma. Ces modifications peuvent être du type dépôt d'une couche mince sur la surface, la gravure de cette dernière ou bien son activation.

I.3. Classification des décharges plasmas froids

Les décharges plasmas froids sont souvent classées suivant la fréquence f du signal électrique utilisé pour leur création. Ainsi, on rencontre des décharges plasmas continus (DC), des décharges basses fréquences (BF), des décharges radiofréquences (RF) et des décharges micro-ondes (MW).

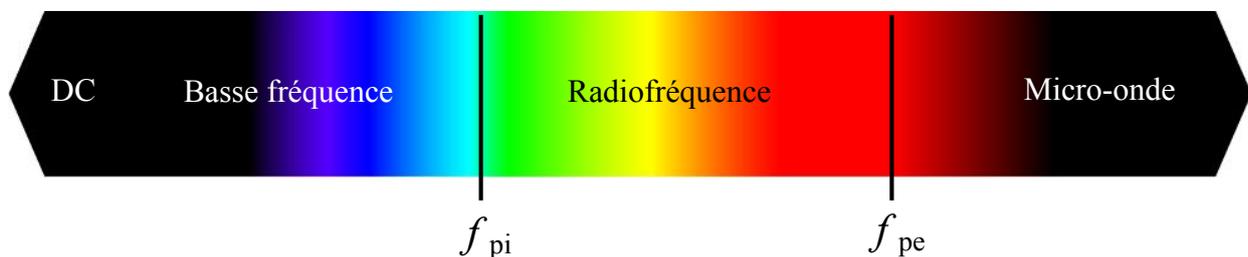


Figure I.2 : Classification fréquentielle des décharges plasmas (f_{pi} désigne la fréquence d'oscillation des ions et f_{pe} celle des électrons).

I.3.1. Décharges basses fréquences (BF)

La décharge basses fréquences (BF) appelée également décharge audiofréquences, correspond au cas où : $f < f_{pi} < f_{pe}$ ce qui délimite un domaine de fréquence variant de quelques centaines de Hz à quelques centaines de kHz. Dans ce cas, les ions suivent le signal et pourront en général traverser les gaines électrostatiques [3]. C'est le type de décharge que nous avons utilisé dans ce travail.

I.3.2. Décharge radiofréquence (RF)

La décharge RF, ou haute fréquence (HF), correspond au cas où $f_{pi} < f < f_{pe}$ ce qui définit un domaine de fréquences allant d'environ 1 MHz à une centaine de MHz. La fréquence utilisée couramment, notamment dans l'industrie est 13,56 MHz ; elle est fixée par la réglementation internationale des télécommunications.

A de telles fréquences, les ions ne peuvent pas suivre le champ électrique appliqué contrairement aux électrons qui oscillent à la fréquence d'excitation. Les ions répondront seulement à la moyenne temporelle du champ de la gaine. Il faut tenir compte du fait que f_{pi} est inversement proportionnelle à la masse de l'ion considéré, aussi les ions "légers" seront assez sensibles au champ RF alors que les ions "lourds" seront pratiquement "gelés» [3].

I.3.3. Décharge micro-onde (MW)

Ce type de décharge correspond à une fréquence d'excitation allant de quelques centaines de MHz à quelques GHz (généralement 2.45 GHz). Son comportement est équivalent à celui des décharges continues. Les ions sont soumis au champ moyen et ne répondent pratiquement pas aux variations instantanées du champ. Les décharges micro-ondes permettent, en général d'obtenir des plasmas de densités n_e de quelques 10^{11}cm^{-3} , plus élevées que dans les décharges BF ou RF [3]. Il existe différents systèmes de production de plasmas micro-ondes. Parmi ceux-ci, le système à résonance cyclotronique électronique répartie (RCER). Le plasma se produit en présence d'un champ magnétique statique B superposé au champ électrique de l'onde incidente [4].

I.4. Formation d'une couche mince et de poudres dans une décharge plasma froid

I.4.1. Mécanismes intervenant dans la formation d'un dépôt par plasma froid

Dans un réacteur à couplage capacitif où règne une pression partielle d'un gaz, la création d'un plasma se fait à travers l'application d'une tension électrique aux bornes de deux électrodes. Les électrons, vu leur faible masse, sont fortement accélérés par le champ électrique appliqué. Lorsqu'ils entrent en collision avec les molécules du gaz à l'intérieur de l'enceinte, plusieurs réactions peuvent être initiées. Comme le schématise la figure I.3, une dissociation et/ou une ionisation d'une partie de ces molécules ainsi que la formation de radicaux libres peuvent se produire, amenant alors soit à la croissance d'une couche mince soit à la formation de produits volatiles due à des réactions chimiques dans la phase gaz du

plasma et/ou l'ablation d'atomes ou molécules de la surface du substrat et/ou de la couche mince en cours de formation.

Une couche mince se forme souvent suite à une compétition entre un processus de dépôt et un processus de gravure, le premier processus étant le plus dominant. Les mécanismes amenant au dépôt d'une couche dans un réacteur de géométrie donnée sont complexes et restent très mal définis, notamment dans le cas des procédés PECVD (pour Plasma Enhanced CVD).

Ces mécanismes dépendent en fait de plusieurs paramètres tels que la nature du précurseur utilisé, sa pression partielle et la pression totale dans l'enceinte, la nature du signal électrique utilisé pour la création du plasma (sa fréquence et sa puissance), la structure et la morphologie de la surface du substrat ainsi que sa température [5]. Ainsi, H.-U. Poll et al [6], ont montré que la composition atomique et la structure chimique des couches minces sont déterminées par :

- la composition chimique réelle de la phase gazeuse,
- l'échange de gaz entre la phase plasma et la surface du substrat,
- les interactions énergétiques entre les espèces du plasma (ions, électrons, neutres excités métastables, UV-quanta) et la surface du substrat ainsi que la couche mince déposée.

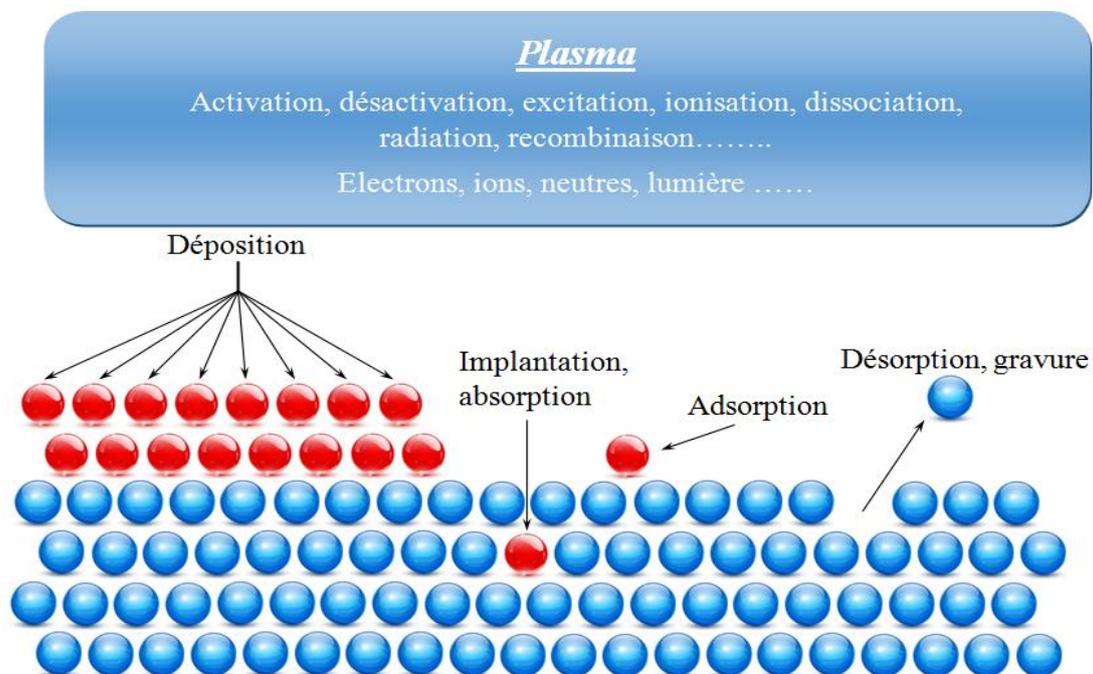


Figure I.3 : Différents processus pouvant amener au dépôt d'une couche mince.

Pour certaines conditions d'élaboration de la couche mince par plasma froid, des poudres peuvent se former durant le processus du dépôt. La formation de ces poudres provoque parfois des problèmes de contamination de la couche mince élaborée et/ou de l'enceinte utilisée pour son dépôt, ce qui constitue un grand handicap pour certaines applications des couches comme la microélectronique ou les barrières de diffusion [7]. A cet effet, la formation de poudres durant le processus de dépôt de couches minces par plasma a été longtemps considérée comme un handicap et on cherche souvent à l'éviter. De nombreux travaux de recherche ont été par conséquent consacrés à la compréhension et à l'explication des mécanismes de formation de ces poudres comme ceux menés par L. Boufendi et al [8], B.U Borer et al [7], S. Martin et al [9] et I. Enache et al [10]. Dans notre travail, nous avons plutôt cherché à favoriser la formation de ces poudres lors du dépôt de nos films minces par plasma froid et à déterminer leurs effets sur la modification de la mouillabilité d'une surface.

I.4.2. Applications des plasmas dans la modification de surface

La recherche dans le domaine des plasmas touche actuellement tous les domaines scientifiques et technologiques s'étendant de l'astrophysique, la fusion thermonucléaire et la propulsion spatiale en ce qui concerne les plasmas chauds (plasmas fortement ionisés ou plasmas en équilibre thermodynamique [11,12]), aux lasers, à l'élaboration et au traitement des matériaux en ce qui concerne les plasmas froids (plasmas faiblement ionisés ou plasmas en hors équilibre thermodynamique [5,12]). Le succès des applications des plasmas froids dans diverses technologies traditionnelles et de pointes, repose sur la réactivité chimique de leurs constituants et/ou leurs propriétés électriques et/ou thermiques (énergétiques). Ainsi, ces propriétés des espèces composant les plasmas permettent des applications dans les revêtements de surface, la destruction des déchets, les traitements de gaz, la synthèse chimique, l'usinage... etc. Une des applications des plasmas froids menée depuis plusieurs décennies est le traitement de surfaces de différents matériaux. En effet, les interactions entre ce matériau et son environnement sont gouvernées par ses propriétés de surface et ainsi, modifier et contrôler les propriétés de surface du matériau sans changer ses propriétés intrinsèques devient un enjeu majeur dans de nombreux secteurs d'activités. La modification de surface par plasma présente l'avantage de modifier la topographie et la chimie de surface de manière homogène sans altérer ses propriétés volumiques. Ces traitements peuvent être de type nettoyage, fonctionnalisation, activation ou gravure. La fonctionnalisation peut être une modification des propriétés de mouillabilité de la surface à travers le dépôt dessus d'une couche mince et/ou la création de sites actifs au niveau de la surface traitée. Dans le premier

cas (dépôt de couches minces), le plasma est créé dans des précurseurs réactifs alors que dans le deuxième cas (création uniquement de sites actifs), le plasma est créé dans un gaz inerte. Dans ce dernier cas, les liaisons chimiques que peuvent créer les espèces du plasma à la surface du matériau traitée permettent d'augmenter l'adhérence entre cette surface et un autre matériau alors que dans le premier cas, le traitement par plasma peut produire des couches minces nécessaires pour le revêtement d'autres matériaux.

I.5. Mouillabilité d'une surface

I.5.1. Type de mouillage d'une surface

Lorsqu'une goutte d'un liquide est déposée sur une surface plane d'un matériau solide, elle forme un angle de contact dont la valeur traduit le degré de mouillabilité de cette surface. Par définition, l'angle de contact est l'angle formé entre la surface plate du solide et la tangente à l'une des extrémités de la goutte du liquide déposée sur cette surface (figure I.4).

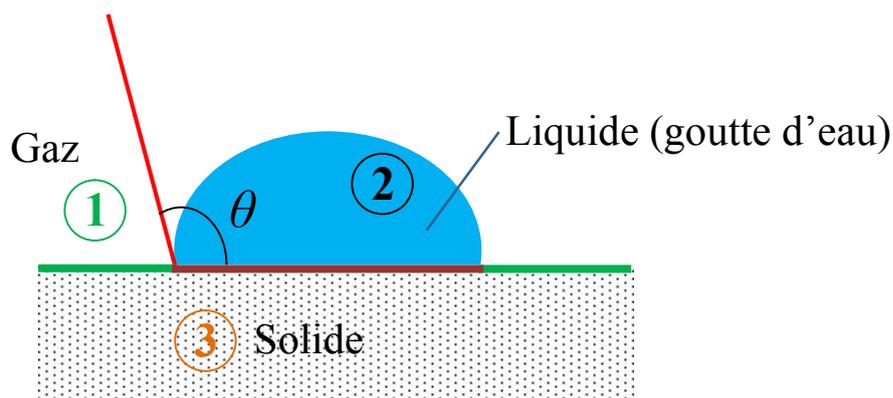


Figure I.4 : Représentation de l'angle de contact d'une goutte d'un liquide sur une surface solide.

Plusieurs cas de figures peuvent apparaître et ce, suivant la valeur de l'angle de contact que fait cette goutte du liquide déposée sur la surface du solide.

- $\theta = 0^\circ$: la goutte du liquide s'étale spontanément et complètement sur le solide, le mouillage est dit total (figure I.5). La surface est super-hydrophile.



Figure I.5 : Surface super-hydrophile.

- $0^\circ < \theta < 90^\circ$: la goutte s'étale partiellement sur la surface. Le mouillage est partiel et la surface est dite à caractère hydrophile (figure I.6).

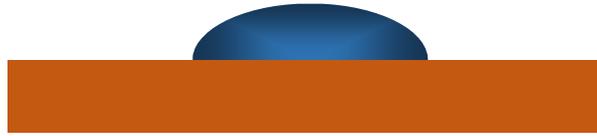


Figure I.6 : Surface hydrophile.

- $90^\circ < \theta < 150^\circ$: la goutte a une géométrie proche de celle d'une sphère aplatie à l'interface liquide–solide. Bien qu'il y a un mouillage partiel, la surface est dite à caractère hydrophobe (figure I.7).



Figure I.7 : Surface hydrophobe.

- $150^\circ < \theta < 180^\circ$: la goutte du liquide forme une sphère quasi parfaite à l'interface du solide. Le mouillage est nul et la surface a un caractère super-hydrophobe (figure I.8).

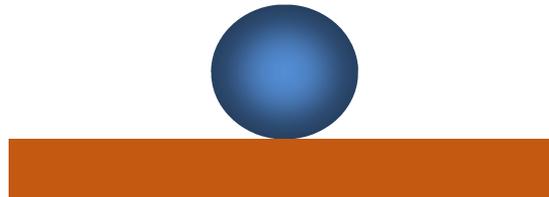


Figure I.8 : Surface super- hydrophobe.

I.5.2. Tensions interfaciales

L'analyse des transformations physiques et chimiques des premières couches atomiques de la surface (une épaisseur de l'ordre quelques angströms) ainsi que les interactions intermoléculaire entre un liquide, un solide et un gaz se fait à l'aide de la mesure de l'angle de contact. La valeur de l'angle de contact est en fait fixée par l'équilibre thermodynamique entre trois tensions interfaciales (figure I.9) :

- la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} ,
- la tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} (γ_S)
- la tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} (γ_L).

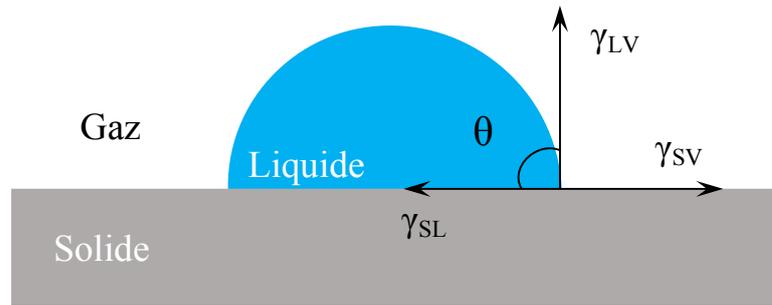


Figure I.9 : Représentation de l'angle de contact et des tensions de surface.

Ces tensions interfaciales sont dues aux interactions entre les molécules à l'intérieur du liquide de la goutte déposée sur la surface du solide et son environnement immédiat. La tension superficielle peut être définie comme étant une force par unité de longueur. Le déplacement entre le milieu liquide et le milieu solide (figure I.10) sur une distance dx nécessite une force F appliquée proportionnellement à la longueur l . Si on désigne par γ le coefficient de proportionnalité, l'unité de ce dernier dans le système international est le milli-Newton par mètre (mN/m) [13].

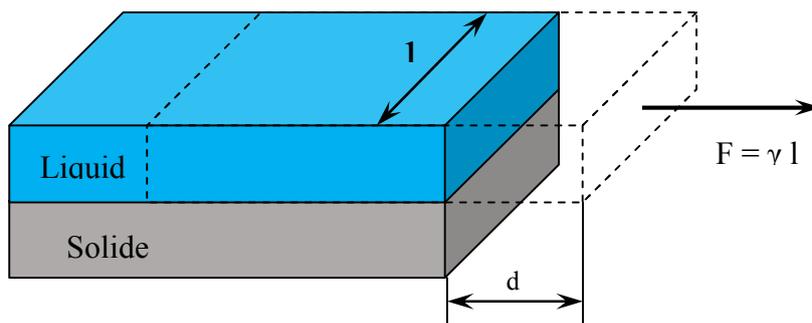


Figure I.10 : Représentation de la force de déplacement d'un liquide sur un solide.

1.5.3. Equation de Young-Dupré

De façon générale, dans un mouillage partiel, les tensions superficielles sont décrites par l'équation de Young. Le déplacement d'une ligne de contact de longueur l (figure I.11) est engendré par une variation d'énergie donnée par l'équation :

$$dE = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \times (l \, dx) + \gamma_{LV} \cos \theta \times (l \, dx) \quad (I.6)$$

Comme les déplacements infinitésimaux de la ligne de contact sont en fait accompagnés par une variation d'énergie dE négligeable [13], la relation de Young pour les faibles énergies (appelée également relation de Young-Dupré) reliant l'angle de contact aux tensions interfaciales s'écrit alors sous la forme :

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (I.7)$$

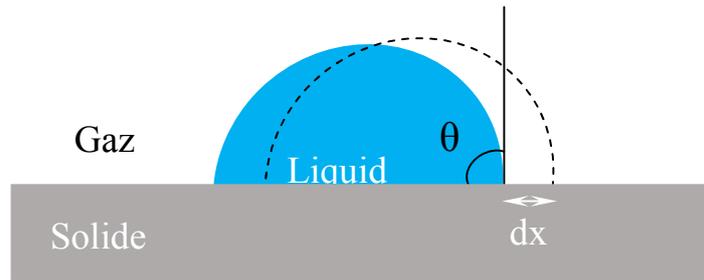


Figure I.11 : Déplacement infinitésimal d'une goutte de liquide [13].

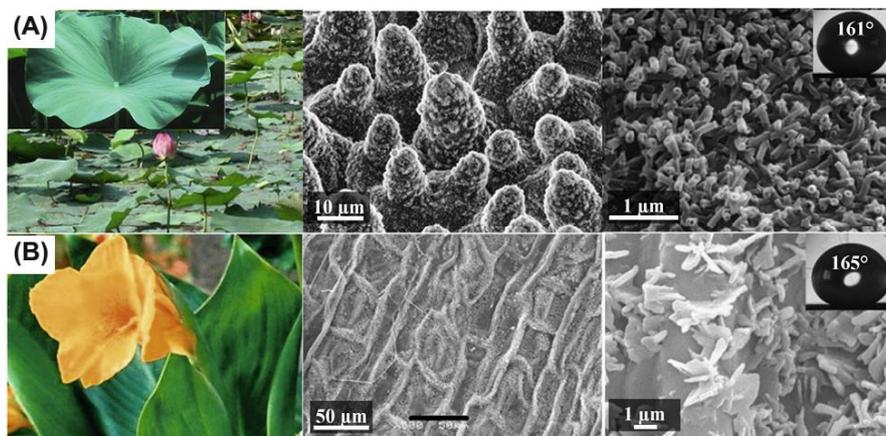
Notons qu'un autre paramètre S appelé paramètre d'étalement permet également de caractériser les situations de mouillage. Il est défini comme la différence d'énergie entre un substrat sec et un substrat mouillé par un film épais, le tout se trouvant dans une phase gazeuse (trois phases : solide, liquide et vapeur) :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (I.8)$$

- Si $S \geq 0$, le mouillage est total et la goutte s'étale complètement sur le solide.
- Si $S < 0$, le mouillage est partiel et la goutte présente un angle θ entre le solide la tangente à l'une des extrémités de la goutte.

I.5.4. Cas de la super-hydrophobicité

I.5.4.1. Super-hydrophobicité naturelle



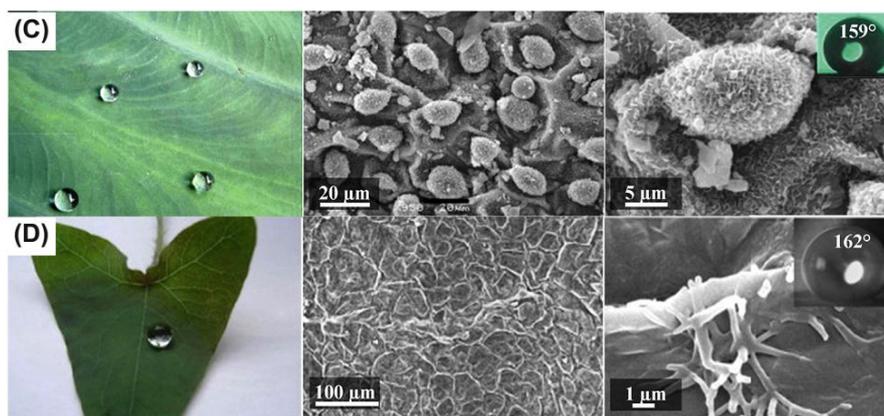


Figure I.12 :

Figure I.12 : Images de certaines surfaces végétales super-hydrophobes et leurs agrandissements correspondants obtenus par microscopie électronique à balayage à haute résolution avec la valeur de l'angle de contact d'une goutte d'eau : (A) feuilles de lotus ; (B) feuilles d'Inde canna ; (C) feuilles de taro ; (D) face frontale de feuilles de perfoliate knotweed [14].

La super-hydrophobicité d'une surface d'un solide est définie comme nous l'avions rappelé précédemment, par un angle de contact entre une goutte d'eau déminéralisée et cette surface dont la valeur est supérieure à 150 degrés. Cette propriété de surface se trouve dans des feuilles de quelques plantes telles que le *Brassica oleracea*, *Colocasia esculenta* et *Nelumbo nucifera* connu sous le nom de Lotus [15] (figure I.12). Cet effet a été rapporté pour la première fois sur la plante *Triticum* [16]. Après, Neinhuis et Barthlott [17] ont introduit l'archétype "effet lotus" en 1997 pour le caractère super-hydrophobe ; les surfaces d'origine naturelle possédant des propriétés super-hydrophobes ont ensuite commencé à attirer l'attention des scientifiques. Ce caractère est également observé sur certains animaux tels que les ailes de papillons, les gerridés (ou insectes patineurs sur l'eau), les plumes du canard et les oreilles d'éléphant [14,16]. Comme le montre les images obtenues par microscopie électronique à balayage (figures I.12 et I.13), cette propriété de superhydrophobicité caractérisant certaines surfaces d'origines végétales et animales est conférée beaucoup plus par les caractéristiques morphologiques à l'échelle microscopique de ces surfaces à l'échelle microscopique.

La morphologie microscopique de ces surfaces fait que la force de tension superficielle agissant sur la goutte du liquide déposée dessus tend à imposer une surface minimale, amenant à une géométrie sphérique de la goutte. Cependant, il faut signaler que la forme de la goutte est également dépendante du volume (et par conséquent du poids) de la goutte.

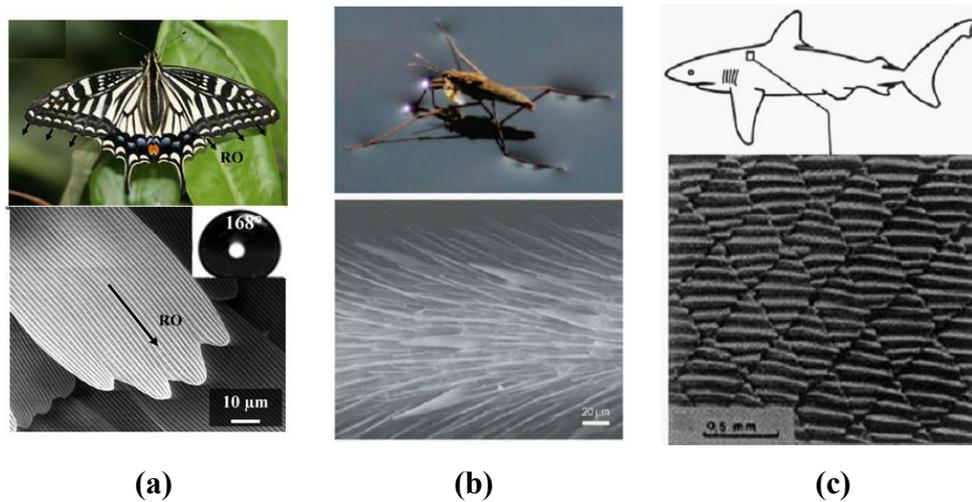


Figure 1.13 : Images microscopiques de surfaces d'organismes animaliers à caractère superhydrophobe : (a) ailes de papillon (b) pattes d'un gerridés (patineurs qui marcher sur l'eau), (c) structure à grande échelle de la peau d'un requin permettant la réduction de la résistance à l'eau [14,16].

En effet, la force de gravitation du corps imposée sur le liquide essaie d'aplatir la goutte sous son propre poids (si ce dernier est suffisamment important). La force du corps peut être négligée si la taille de la goutte de liquide est inférieure à la longueur du capillaire κ_c donnée par :

$$\kappa_c = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho g}} \quad (I.9)$$

où ρ est la densité du liquide et g la constante de l'accélération gravitationnelle.

La longueur capillaire pour l'eau dans des conditions ambiantes est d'environ 2.7 mm [14]. Lorsque la goutte du liquide est plus petite que cette longueur capillaire, l'effet gravitationnel est négligeable et peut être ignoré dans la prédiction de la forme d'équilibre de liquide. En d'autres termes, quand une petite goutte du liquide (diamètre $< \kappa_c$) est placée sur la surface d'un solide chimiquement et topographiquement homogène, c'est la tension de surface qui gouverne la forme de la goutte.

1.5.4.2. Création de la super-hydrophobicité

Depuis quelques décennies, les surfaces super-hydrophobes attirent une attention considérable dans de nombreuses applications industrielles [14-16,18-20]. La super-hydrophobie est traduite en langage « commerciale » entre autre par le terme

«impermeabilisation». La propriété d'impermeabilisation d'un matériau est assurée de premier abord par une surface homogène, lisse et fortement compacte. En réalité, peu de surfaces solides sont vraiment homogènes et certaines bien que relativement rugueuses, leur degré d'impermeabilisation reste néanmoins appréciable. La première tentative pour comprendre la corrélation entre la rugosité de surface et sa mouillabilité a été faite par Wenzel (1936) [14]. Il a remarqué que le caractère hydrophobe d'un matériau est amélioré par la présence de textures de surface. Il a attribué ce comportement à l'augmentation de la surface effective du fait que le liquide épouse parfaitement les contours des rugosités (figure I.14). Il a ensuite présenté un facteur de rugosité sans dimension, r_s , défini comme le rapport de la surface réelle sur sa surface nominale (apparente). En supposant que l'eau remplit de façon conforme la texture de la surface, la relation de Wenzel s'écrit :

$$\cos \theta_w = r_s \cos \theta \quad (\text{I.10})$$

où θ est l'angle de contact que ferait la goutte d'eau si on n'avait pas créé cette rugosité et θ_w l'angle de contact de l'eau apparente dans l'état avec rugosité que l'on appelle état Wenzel. Cette équation prédit que l'angle de contact de l'eau est supérieur à 90° sur une surface plane et peut encore être augmentée en rendant la surface du solide rugueux ($r_s > 1$). Pour des surfaces planes ($r_s = 1$), l'équation de Wenzel (équation I.10) donne l'équation de Young (équation I.7).

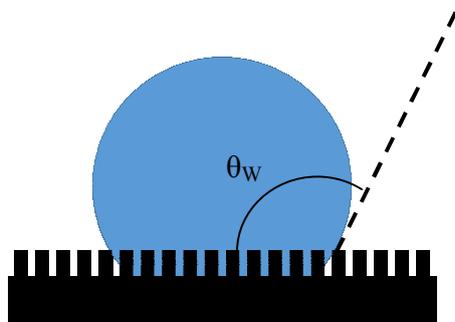


Figure I.14 : Modèle de Wenzel : état empalé ($\cos \theta_w = r_s \cos \theta$)

Une autre approche pour la compréhension de la super-hydrophobicité a été proposée par Cassie en 1944 [14]. Ce dernier suppose que le liquide n'est en contact qu'avec les aspérités (pointes) des rugosités de la surface dont le caractère initial est de type hydrophobe. La présence de ces aspérités crée en quelque sorte des « poches d'air » qui repoussent le liquide l'empêchant de s'infiltrer dans les vides se trouvant entre les aspérités. Ce piégeage de l'air va augmenter encore l'hydrophobie. L'effet des aspérités créées en surface (appelé

communément effet « Fakir ») accentue par conséquent le caractère hydrophobe de cette surface (figure I.15).

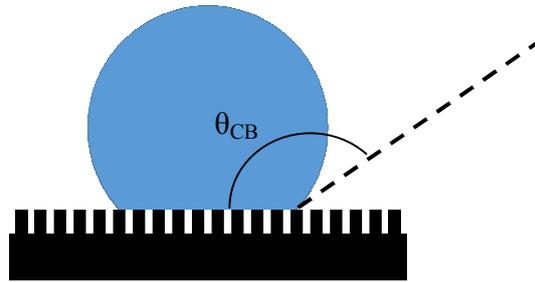


Figure I.15 : Modèle de Cassie-Baxter : état fakir.

La super-hydrophobie (valeur de l'angle de contact supérieure ou égale à 150 degrés) est atteinte lorsque le nombre d'aspérités est suffisant et elle est d'autant plus poussée que le nombre d'aspérités est plus important.

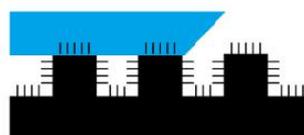
Si on désigne par f_s la fraction du solide qui est en contact avec le liquide dans la goutte, l'équation reliant l'angle de contact θ (angle de contact dans le cas de l'absence de rugosités) à l'angle θ_{CB} mesuré en présence de ces aspérités (ou angle de contact de l'eau apparente dans ce modèle), appelée équation ou loi de Cassie-Baxter, s'écrit sous la forme :

$$\cos \theta_{CB} = f_s \cos \theta - (1 - f_s) \quad (I.11)$$

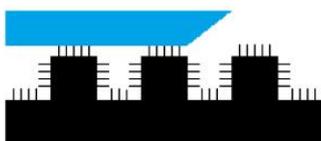
Une association et/ou combinaison de l'état Wenzel et de l'état Cassie-Baxter sur une surface naturellement hydrophobe permet d'obtenir différents états de figures et degrés de super-hydrophobie (figure I.16). La combinaison sur cette surface de rugosités microniques (état Wenzel) et de rugosités submicroniques (état Cassie-Baxter) conduit à la présence de structures multi-échelles. Cette présence rend difficile le remplissage de façon conforme la texture de la surface par le liquide de la goutte déposée et favorise le caractère de super-hydrophobie.



- Wenzel
- La goutte pénètre dans les aspérités nanométrique et micrométrique.



- Wenzel-Cassie-Baxter
- La goutte pénètre dans les aspérités nanométrique (Wenzel)
- La goutte repose sur les aspérités micrométrique (Cassie-Baxter)



- Cassie-Baxter
- Effet Lotus
- La goutte repose sur les aspérités nanométrique et micrométrique.



- Cassie-Baxter-Wenzel
- Effet Rose
- La goutte repose sur les aspérités nanométrique (Cassie-Baxter)
- La goutte pénètre dans les aspérités micrométrique (Wenzel)

Figure I.16 : Schéma du contact d'un liquide sur des surfaces de différentes texturations (surfaces multi-échelles) [16,22].

Artificiellement, trois voies sont explorées pour augmenter la propriété d'hydrophobie de surface : la modification de la composition chimique de la surface, la modification de sa rugosité et la modification de sa porosité.

Dans les matériaux polymères, les surfaces hydrophobes peuvent être obtenues en accentuant le caractère hydrocarboné ou le contenu fluoré de la surface [23,24] ou en augmentant la rugosité de la surface du matériau [25,26]. Stanton et al, ont obtenu à partir d'un polydiméthylsiloxane, deux valeurs d'angle de contact différentes en modifiant la rugosité de la surface : pour une surface lisse, la valeur de l'angle de contact était de $112,5^\circ$ et pour une surface rugueuse, elle atteint $153,5^\circ$ lorsque la valeur de la rugosité est de $2,7 \text{ nm}$ et $1380 \text{ nm} \pm 330$, respectivement [26].

Khorasani et al, ont élaboré une surface super-hydrophobe de polydiméthylsiloxane avec une valeur de l'angle de contact de 175° en produisant des films poreux à l'aide d'un procédé de gravure par laser au CO_2 pulsé [27]. De nombreux travaux ont utilisé des couches minces organosiliciées comme revêtements pour améliorer l'hydrophobie de surface de différents matériaux. Behnisch et al, ont augmenté la valeur de l'angle de contact de films de polymères biodégradables passant de 62° (films non traités) à 103° lorsque ces films ont été revêtus à

l'aide de couches minces déposées par plasma RF créés dans des molécules d'hexaméthylsiloxane [28].

Récemment, Lazauskas et al, ont obtenu le caractère de super-hydrophobie sur des couches minces élaborées sur des substrats de verre par un plasma d'arc de décharge (DC 25 kV). Ils ont utilisé comme précurseur l'hexaméthylsiloxane. Les propriétés des couches minces déposées sont nano-structurées et présentent une rugosité à double échelle avec des valeurs de l'angle de contact statique proches de 170°. Le substrat est placé à l'extérieur de la décharge d'arc dans un mode flottant où se trouve une petite zone de dépôt ; cependant, le contrôle de l'homogénéité de l'épaisseur reste médiocre avec cette méthode de dépôt et le précurseur (HMDSO) est placé dans une cuvette en quartz avec une petite ouverture placée à l'intérieur du réacteur, sans aucun système de contrôle de flux [29,30].

I.6. Conclusion

Dans ce premier chapitre nous avons présenté un rappel très succinct sur les plasmas et les réactions susceptibles de se produire dans une décharge. Nous avons ensuite rappelé quelques applications des plasmas froids et nous avons insisté sur les processus de modification de surfaces par ce procédé et sur le caractère de super-hydrophobicité.

I.7. Références

- [1] Maria Calafat, Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance Cyclotronique Electronique Répartie. Etude des nano-composites carbone-carbone et leurs applications. thèse de doctorat de l'université de Toulouse, France, 2008.
- [2] Pierre Fauchais, Gaz ionisés et plasmas, Université de Limoges-Faculté des sciences. 10/07/2000, technique de l'ingénieur.
- [3] Eric Bouvier, Etude de la nature de couches barrières à l'oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d'élaboration, thèse de doctorat, Laboratoire de Génie Electrique de Toulouse, 14 septembre 1999.
- [4] A. Bellel, Traitement de surface de polymère par décharge couronne et plasma. Thèse de doctorat, université de Constantine (2004).
- [5] Peter M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Third Edition (2009), ISBN-13: 978-0-8155-2031-3.

- [6] H.-U. Poll, J. Meichsner, M. Arzt, M. Friedrich, R. Rochotzki, Optical properties of plasma polymer films, *Surface and Coatings Technology*, 59 (1993) 365-370.
- [7] Beat Urs Borer, SiO_x Thin Film Deposition on Particles by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition in a Circulating Fluidized Bed Reactor, thèse de doctorat, 2005. Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- [8] L. Boufendi, A. Plain, J. Ph. Blondeau, A. Bouchoule, C. Laure, Measurements of particle size kinetics from nanometer to micrometer scale in a low pressure argonsilane radiofrequency discharge, *Appl. Phys. Lett.* 60 (2), (1992) 169-171.
- [9] Steve Martin, Mécanisme de croissance et propriétés de couches minces de silice hydrogénées réalisées par décharge luminescente à la pression atmosphérique en mélange silane, protoxyde d'azote, azote. Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2003.
- [10] Ionut Enache, Étude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend a pression atmosphérique en mélange HMDSO-N₂O-N₂ et SiH₄-N₂O-N₂, Thèse de doctorat, université de Toulouse, 2007.
- [11] P K Shukla, Introduction to Dusty Plasma Physics, ISBN 0 7503 0653 X, 2002.
- [12] Rax, J. M. (2005). Physique des plasmas: cours et applications. Editeur : Dunod., ISBN 2 10 0072501. 2005.
- [13] Murielle Bouteau, Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes, Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise, 2007.
- [14] Russell J. (2015). Crawford et Elena P. Ivanova, Superhydrophobic surfaces, ISBN: 978-0-12-801109-6. Editeur : Elsevier Science.
- [15] Sanjay S. Lathe, Hiroaki Imai, V. Ganesan, A. Venkateswara Rao, Porous superhydrophobic silica films by sol-gel process, *Microporous and Mesoporous Materials* 130 (2010) 115-121.
- [16] Bharat Bhushan, Yong Chae Jung, Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction, *Progress in Materials Science* 56 (2011) 1-108.
- [17] C. Neinhuis and W. Barthlott, Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces, *Annals of Botany*, 79, (1997) 667-677.
- [18] Hui Tian, Taisheng Yang, Yuqing Chen, Fabrication and characterization of superhydrophobic thin films based on TEOS/RF hybrid, *Applied Surface Science* 255 (2009) 4289-4292.

- [19] Xiu-Fang Wen, Kun Wang, Pi-Hui Pi, Jin-Xin Yang, Zhi-Qi Cai, Li-juan Zhang, Yu Qian, Zhuo-Ru Yang, Da-feng Zheng, Jiang Cheng, Organic–inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol-gel derived materials in emulsion, *Applied Surface Science* 258 (2011) 991-998.
- [20] Xianfeng Wang, Bin Ding, Jianyong Yu, Moran Wang, Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials, *Nano Today* (2011) 6, 510-530.
- [21] Lieberman, M. A., & Lichtenberg, A. J. (2005). Principles of plasma discharges and materials processing. Editeur : John Wiley & Sons. ISBN-13: 978-0471720010.
- [22] Mathilde Callies Reysat, Splendeur et misère de l'effet lotus, Thèse de doctorat de l'université Paris VI (2007).
- [23] M. Drabik, J. Kousala, Y. Pihosh, A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, A. Mackova, A. Boldyreva, J. Pesicka, Composite SiO_x = hydrocarbon plasma polymer films prepared by RF magnetron sputtering of SiO_2 and polyimide, *Vacuum* 81 (2007) 920 – 927.
- [24] Daniele C. Bastos, Anastácia E.F. Santos, Marta D. da Fonseca, Renata A. Simão, Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by SF_6 and HMDSO plasma treatment, *Carbohydrate Polymers* 91 (2013) 675–681.
- [25] Wenjing Zhang, Zheyin Yu, Zhuo Chen, Ming Li, Preparation of super-hydrophobic Cu/Ni coating with micro-nano hierarchical structure, *Materials Letters* 67 (2012) 327–330.
- [26] Morgan M. Stanton, Robert E. Ducker, John C. MacDonald, Christopher R. Lambert, W. Grant McGimpsey, Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012) 502–508.
- [27] M. T. Khorasani, H. Mirzadeh In Vitro Blood Compatibility of Modified PDMS Surfaces as Superhydrophobic and Superhydrophilic Materials *Journal of Applied Polymer Science*, 91, (2004) 2042–2047.
- [28] J. Behnisch, J. Tyczkowski, M. Gazicki, I. Pela, A. HolHinder, R. Ledzion, Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization, *Surface and Coatings Technology*, 98, (1998) 872-874.
- [29] Algirdas Lazauskas, Jonas Baltrusaitis, Viktoras Grigaliunas, Dalius Jucius, Asta Guobiene, Igoris Prosycevas, Pranas Narmontas, Characterization of Plasma Polymerized Hexamethyldisiloxane Films Prepared by Arc Discharge, *Plasma Chem Plasma Process*, 34, (2014) 271-285.

- [30] I. Nouicer, S. Sahli, M. Kihel and Z. Ziari, A. Bellel, P. Raynaud, Superhydrophobic surface produced on polyimide and silicon by plasma enhanced chemical vapour deposition from hexamethyldisiloxane precursor, *Int. J. Nanotechnol*, 12 (8/9), (2015), 597-607.

**Chapitre II : Dispositifs, matériaux et détails
expérimentaux.**

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrirons les procédés utilisés pour l'élaboration de nos dépôts, à savoir le réacteur PECVD basse fréquence et le réacteur Plasma Micro-onde Multipolaire excité par Résonance Cyclotronique Electronique Répartie (PMM-RCER). Une description des dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation des dépôts ainsi que les substrats étudiés et les précurseurs utilisés dans ce travail seront également présentées.

II.1. Dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration de couches minces

Généralement, un bâti d'élaboration de couches minces par plasma est composé de trois blocs de base : l'enceinte, le dispositif d'excitation et le système de pompage et d'alimentation en gaz. Pour l'élaboration de nos couches minces nous avons utilisé deux bâti complètement différents que nous décrirons dans ce qui suivra.

II.1.1. Réacteur PECVD basse fréquence

Pour le dépôt par plasma basse fréquence (BF) de couches minces ainsi que de poudres, nous avons utilisé un dispositif expérimental constitué d'un réacteur à couplage capacitif, d'un générateur de plasma basse fréquence que nous avons réalisé nous-même et d'un système de pompage et de mesure du vide.

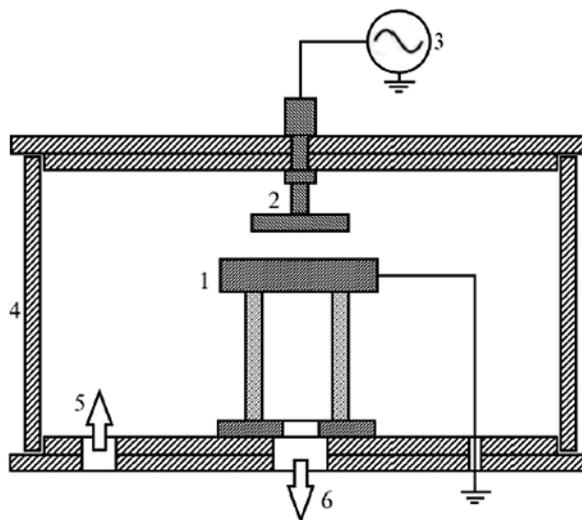


Figure II.1 : Schéma de l'enceinte de dépôt de couche mince par plasma BF [13].
1: électrode reliée à la masse; 2: électrode sous tension; 3: générateur de plasma BF; 4: manchon en Pyrex; 5: passage de gaz; 6: orifice de pompage.

La chambre de dépôt est formée d'un manchon en verre borosilicaté (Pyrex) de géométrie cylindrique de 300 mm de diamètre intérieur (diamètre extérieur 314 mm) et 300 mm de hauteur, fermé sur chacune de ses extrémités munies de joints Viton en L, par une platine en aluminium de diamètre 340 mm (figure II.1). La platine supérieure supporte une électrode en cuivre (diamètre 77 mm) reliée à la haute tension alors que la platine inférieure en aluminium supporte le porte substrat (diamètre 120 mm) qui forme l'électrode inférieure. La platine inférieure est également munie d'un passage pour la remise à l'air du réacteur grâce à l'utilisation d'une vanne, d'un passage de gaz connecté à une micro-vanne de dosage (vanne dix tours), de deux passages de courant et d'un orifice pour le pompage et la mesure du vide. La distance entre les deux électrodes planes a été fixée arbitrairement à 25 mm.

Le générateur d'excitation du plasma que nous avons réalisé permet de délivrer une tension alternative de fréquence variable de quelques centaines de Hz à quelques kHz. Nous l'avons réalisé en utilisant des composants électroniques et électriques disponibles sur le marché local. Le circuit électrique utilisé pour alimenter la décharge est représenté sur la figure II.2. Un signal carré délivré par un générateur de fonctions de type Philips attaque un étage d'amplification de puissance connecté à un étage haute tension.

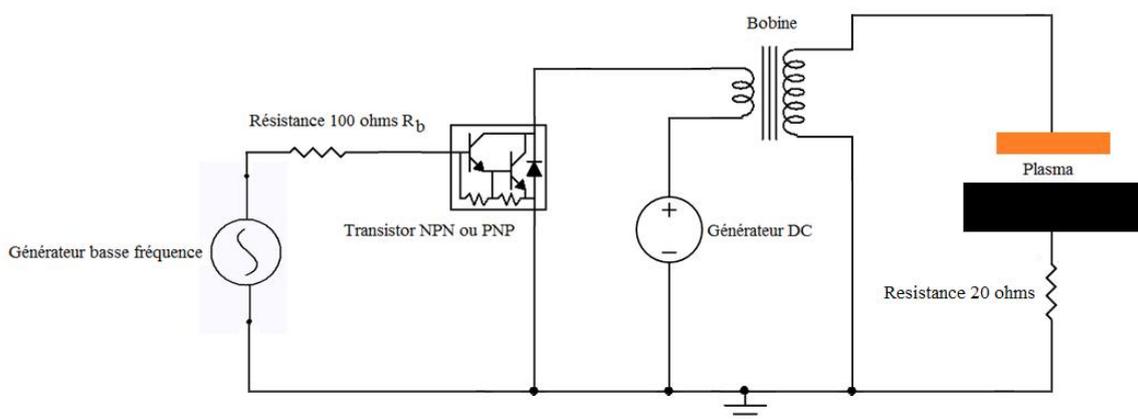


Figure II.2 : Schéma du principe de fonctionnement du générateur haute tension.

La fréquence du signal délivré par notre générateur varie de quelque centaines de Hz à quelques kHz alors que sa tension de sortie peut être variée jusqu'à 1 kV. La figure II.3 montre la variation du gain (tension d'entrée divisée par la tension de sortie $\frac{V_{out}}{V_{in}}$) de notre générateur en fonction de la fréquence du signal. Le maximum du gain correspond à la fréquence de résonance du générateur située aux alentours de 19 kHz.

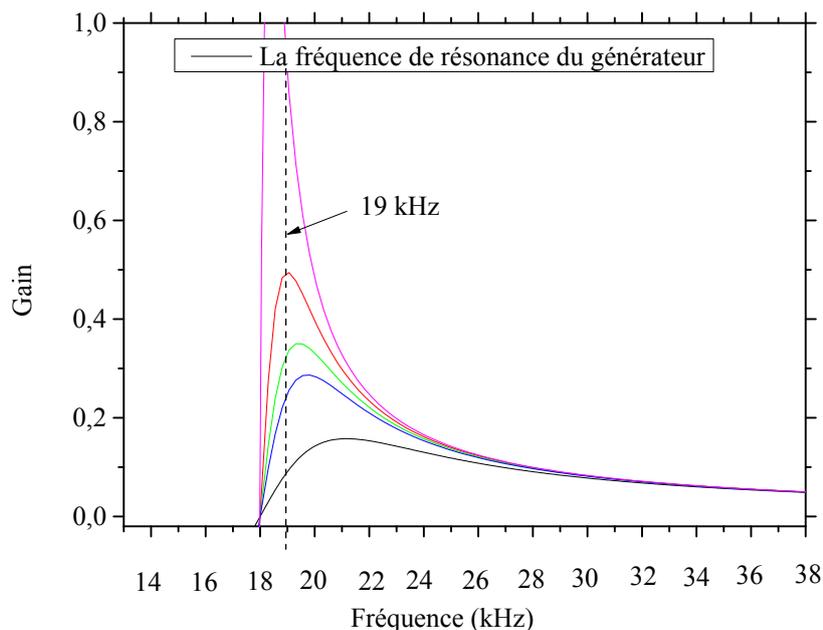


Figure II. 3 : Variation du gain du générateur réalisé en fonction de sa fréquence d'excitation à différentes tension d'entrées.

Pour l'élaboration de nos couches minces, nous avons fixé la fréquence d'excitation du plasma à 19 kHz. Le courant de décharge est mesuré à l'aide d'une résistance de 20Ω connectée entre la masse et l'électrode inférieure du réacteur et ce, à travers la mesure de la tension aux bornes de cette résistance et l'application de la loi d'Ohm.

Le vide dans le réacteur est obtenu grâce à une pompe primaire à palettes double étages de marque Adixen-Alcatel de vitesse de pompage de $15 \text{ m}^3/\text{h}$. Ce vide est contrôlé par l'intermédiaire d'une jauge thermique à résistance de type Pirani. Signalons que le vide préliminaire atteint avant l'introduction des gaz précurseurs est de l'ordre de quelques 10^{-2} mbar. Par ailleurs avant l'excitation du plasma, nous procédons à chaque fois à plusieurs purges du réacteur. Cette purge se fait par l'introduction du gaz précurseur dans la chambre de dépôt jusqu'à une pression légèrement supérieure à la pression de travail pendant environ une à deux minutes, nous fermons ensuite la ligne de gaz et nous laissons la pression descendre une nouvelle fois jusqu'à quelques 10^{-2} mbar. Bien qu'elle consomme une quantité importante de gaz précurseur, cette opération permet de minimiser les impuretés dans la chambre de dépôt et enrichie son atmosphère résiduelle en molécules du gaz précurseur.

II.1.2. Réacteur plasma micro-onde multipolaire à Résonance Cyclotronique Electronique répartie (PMM-RCER)

Pour l'étude de l'effet d'un plasma créé dans des vapeurs d'hexamethyldisiloxane et/ou différents gaz, sur les propriétés de surface de substrats de polyimide (PI) et de silicium (Si), nous avons utilisé un réacteur de plasma micro-onde multipolaire à résonance cyclotronique électronique répartie (PMM-RCER). Comparativement au réacteur de plasma BF décrit dans le paragraphe précédent, ce réacteur RCER du Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse permet de travailler aisément sous un vide plus poussé (quelques 10^{-3} à 10^{-1} mbar) et des puissances de décharge plasma plus importantes (quelques centaines de W). Le principe de fonctionnement de ce réacteur est basé sur le phénomène de la résonance cyclotronique électronique (RCE) décrit ci-après.

II.1.2.1 Principe de la RCE

Le principe d'excitation d'un plasma à résonance cyclotronique électronique (RCE) est basé sur le couplage d'une onde électromagnétique micro-onde et des électrons guidés autour des lignes d'un champ magnétique statique. Ainsi, les électrons présents dans le plasma subissent deux forces (figure II.4) :

- La force de Laplace :
$$\vec{F} = q \cdot \vec{v} \wedge \vec{B} \quad \text{II.1}$$

où \vec{v} est la vitesse de la particule qui leur confère une trajectoire hélicoïdale autour des lignes du champ magnétique statique.

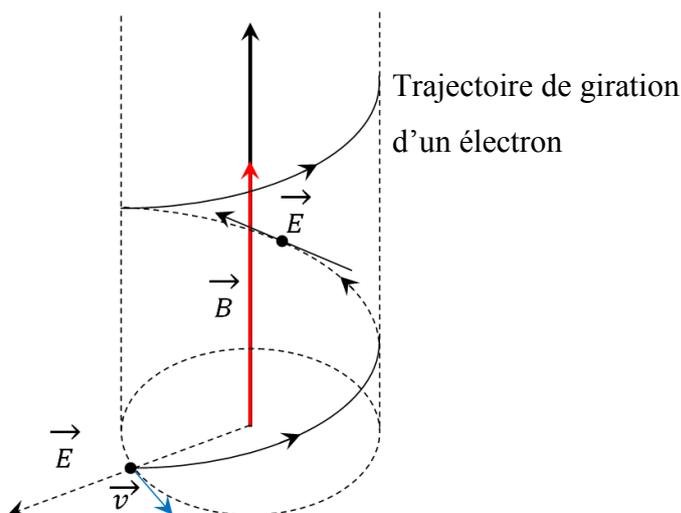


Figure II. 4 : Trajectoire hélicoïdale d'un électron dans un champ magnétique statique et un champ électrique oscillant [9,10,24].

- Une force électromotrice égale à : $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$ II.2

Cette force est due au champ électrique associé à l'onde électromagnétique ($\vec{E} \perp \vec{k}$) de fréquence f_{onde} . L'onde se propage dans la direction du vecteur unitaire \vec{k} .

Si on désigne par \vec{B} l'induction magnétique, q la charge de l'électron et m sa masse, la fréquence de giration des électrons s'écrit :

$$f_e = \frac{qB}{2\pi m} \quad \text{II.3}$$

Le phénomène de la résonance cyclotronique électronique se produit pour $f_e = f_{\text{onde}}$. Le phénomène de la RCE ne peut se faire qu'à très basse pression (de 0,5 mtorr ($6.66 \cdot 10^{-4}$ mbar) à 2,5 mtorr ($33.33 \cdot 10^{-4}$ mbar)) [8]. Pour ces pressions, le libre parcours moyen des électrons chauds et par conséquent leur durée de vie, sont relativement importants et surtout suffisants pour permettre des collisions multiples avec les atomes ou molécules neutres du gaz à ioniser. Le taux d'ionisation est alors plus important que celui rencontré dans des réacteurs BF. D'autre part, la faible pression favorise la diffusion des espèces neutres réactives vers le centre du réacteur [8].

II.1.2.2. Bâti de dépôt

Le bâti de dépôt de couches minces par RCE est représenté sur la photo de la figure II.5 L'enceinte principale du réacteur a été décrite dans plusieurs travaux [8,9]. Constituée d'un cylindre en acier inoxydable de 250 mm de diamètre intérieur et de 300 mm de hauteur, elle est munie de 8 aimants permanents en Samarium-Cobalt placés en contact intime sur les parois externes du réacteur et disposés d'une manière régulière avec des polarités alternées nord et sud. Ces aimants assurent le confinement magnétique et le champ requis au couplage RCE (875 Gauss à 2,45 GHz [8,9]). Des antennes microondes en acier inoxydable sous forme de tubes coaxiaux, sont placées sur la paroi interne de l'enceinte et sont disposées en regard de chaque aimant, parallèlement à ceux-ci. La zone RCE se situe devant les antennes, ce qui limite le bombardement des antennes par les espèces chargées et permet de diminuer la pollution métallique liée à leur éventuelle pulvérisation. Le signal microonde est injecté grâce à un générateur délivrant une puissance maximale de 2000 W à une fréquence de 2.45 GHz. L'onde est ensuite équi-répartie sur les huit antennes grâce à un répartiteur de puissance et une adaptation d'impédance manuelle (double stub) [9].



Figure II. 5 : Photographie du réacteur PMM-RCER.

Pour limiter l'élévation de la température des antennes et des parois du réacteur générée par la puissance micro-onde appliquée, on utilise un système de refroidissement par circulation d'eau dans les antennes même et dans les parois de l'enceinte du réacteur. Cette circulation permet de maintenir la température des antennes et des parois de la chambre aux alentours de 24°C. Le réacteur est connecté à un groupe de pompage qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de $1.33 \cdot 10^{-9}$ mbar dans l'enceinte. Le vide primaire est assuré par une pompe primaire à palette à double étages de type Alcatel (30 m³/h), et le vide secondaire est assuré par une pompe turbo-moléculaire de type Alcatel (500 l/s) connectées comme schématisé sur la figure II.6. La pression de travail lors du processus de dépôt des couches minces est de l'ordre de quelques mbar.

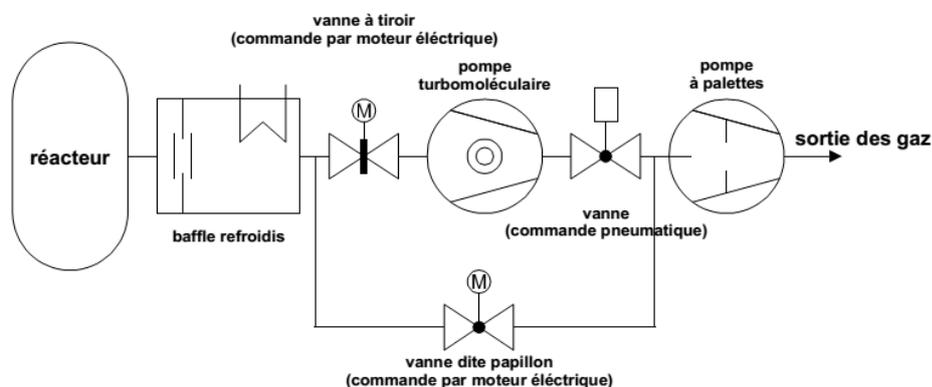


Figure II. 6 : Schéma synoptique du groupe de pompage du réacteur [9,10].

Le porteur d'échantillon constitué d'un plateau cylindrique en acier inoxydable dont l'axe est confondu avec celui de l'enceinte, est placé dans la partie inférieure du réacteur (**figure II.7**). Le porte substrat est monté dans le réacteur grâce à l'utilisation d'un système pneumatique (vérin) commandé par un système de contrôle isolé électriquement du reste du dispositif. La température du porte substrat peut être réglée en faisant circuler à l'intérieur de ce dernier un fluide (une huile) dont la température est contrôlée par un bain thermostaté externe (température maximale : 180°C).

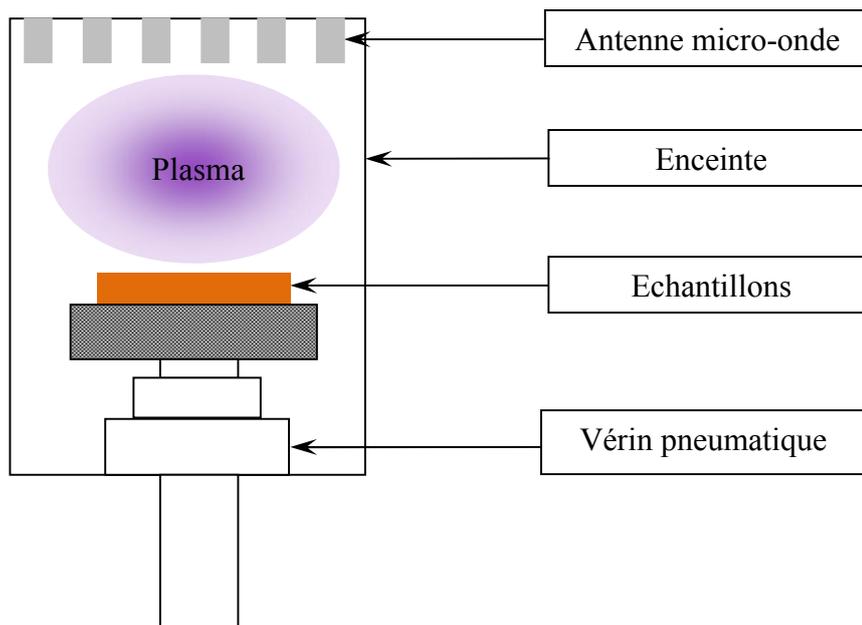


Figure II. 7 : Schéma du dispositif de contrôle de la hauteur du porte-substrat.

Nos échantillons de dimensions $10 \times 10 \text{ mm}^2$ sont placés sur un porte échantillon circulaire en acier inoxydable de 4 pouces de diamètre, formant l'extrémité de la canne de transfert. Cette dernière est équipée d'une pince mécanique qui maintient l'échantillon lors de son transfert dans le réacteur. Le sas de transfert est muni d'un groupe de pompage qui permet d'atteindre des gammes de pression similaires à celles existantes dans l'enceinte du réacteur ($\sim 1.33 \cdot 10^{-7}$ mbar). Rappelons que la pression dans le réacteur avant le processus de dépôt est toujours gardé égale aux alentours de $1.33 \cdot 10^{-7}$ mbar et les échantillons y sont introduits à travers une vanne tiroir qui isole la chambre de transfert du réacteur de dépôt.

L'injection des gaz dans l'enceinte se fait grâce à un injecteur annulaire permettant une répartition uniforme des gaz précurseurs. Le contrôle des débits des gaz injectés se fait grâce à des débitmètres massiques placés sur chaque ligne de gaz. Les gaz se mélangent en amont de

leur introduction dans le réacteur, via l'injecteur annulaire. L'injection des vapeurs du précurseur organosilicé est assurée d'une part par la pression de travail régnant dans l'enceinte (l'hexamethyldisiloxane s'évapore aux faibles valeurs de pression utilisée pour le dépôt) et également grâce au chauffage du conteneur et des lignes de gaz par un ruban chauffant (une trentaine de degrés) et ce, afin d'augmenter la pression de vapeur saturante et d'éviter une recondensation des vapeurs organosiliciées dans le circuit du gaz avant d'arriver à la chambre de dépôt.

La mesure de la pression de travail dans l'enceinte se fait grâce à l'utilisation d'une jauge capacitive Baratron, dont le domaine de pression s'étend de 1.10^{-1} Torr ($1.33 \cdot 10^{-4}$ mbar) à 1.10^{-5} Torr ($1.33 \cdot 10^{-8}$ mbar). Rappelons que le fonctionnement de ce type de jauge de vide est basé sur l'utilisation d'une membrane métallique dont la déformation est intimement liée à la valeur de la pression dans la chambre de dépôt et ce, indépendante du type de gaz utilisé.

L'aspect de la décharge plasma dans ce type de réacteur (réacteur RCE) présente plusieurs zones comme ceci est schématisé sur la figure II.8 [9] :

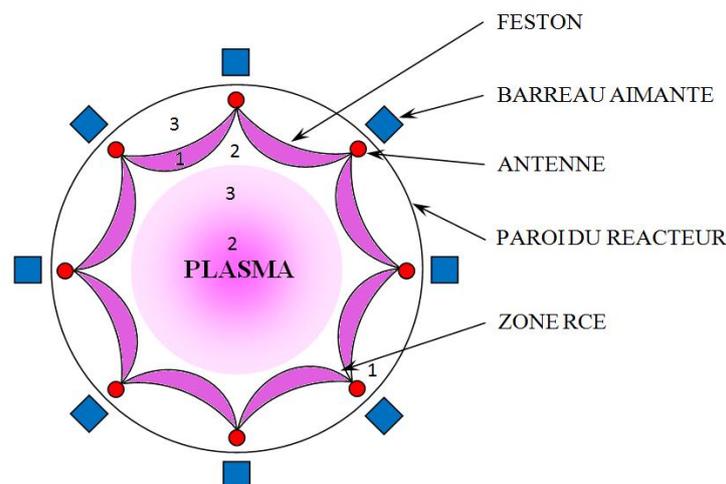


Figure II. 8: Vue de dessus du schéma du réacteur RCER et des régions caractéristiques du plasma [9,10,24,27].

- Zone 1 : zones de résonance cyclotronique électronique (zone RCE). Ces zones sont situées devant chaque antenne, dans la région où le champ magnétique est égal à 875 Gauss [8,9]. C'est dans cette zone que les électrons "chauds" sont créés [8].
- Zone 2 : Les festons, zones de fort champ magnétique piégeant les électrons chauds. Les processus d'excitation, d'ionisation et de dissociation des molécules de gaz se font majoritairement dans les festons, de par la présence des électrons chauds. Ceci explique la forte luminosité de ces régions.

- Zone 3 : La zone de plasma de diffusion vers laquelle diffusent les espèces neutres créées dans les festons. On trouve aussi dans cette zone des électrons secondaires de faible énergie, issus des réactions d'ionisation, et des ions. C'est une région globalement neutre où le champ magnétique est faible. Les particules chargées n'y subissent ni l'effet du champ électromagnétique, ni l'effet du champ magnétique.

II.2. Bancs de caractérisations des dépôts élaborés

Les principaux outils de diagnostic utilisés pour cette étude sont la profilométrie, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie à force atomique (AFM), la microscopie électronique à Balayage (MEB) et la technique de mesure de l'angle de contact.

II.2.1. Profilométrie

Les mesures d'épaisseur des couches déposées ont été faites en utilisant un profilomètre de type KLA-Tencor Alpha-step IQ surface profiler (figure II.9) de résolution verticale de 0.1 nm. Cet appareil permet de mesurer la rugosité (Root Mean Square RMS) et l'épaisseur des couches minces déposées grâce à un stylet d'un diamant conique avec un rayon de courbure de la pointe compris entre 2 et 5 μm . Lors d'une translation horizontale de la pointe sur l'échantillon, nous enregistrons les variations d'épaisseur et la rugosité de la surface en contact avec la pointe.

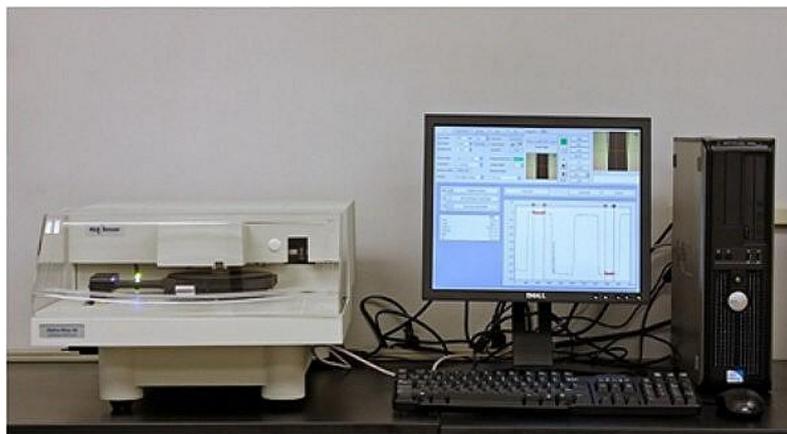


Figure II. 9 : Photographie du profilomètre Alpha-Step IQ Profiler de LAPLACE de Toulouse.

La mesure du déplacement vertical du stylet fait appel à un capteur inductif (figure II.10).

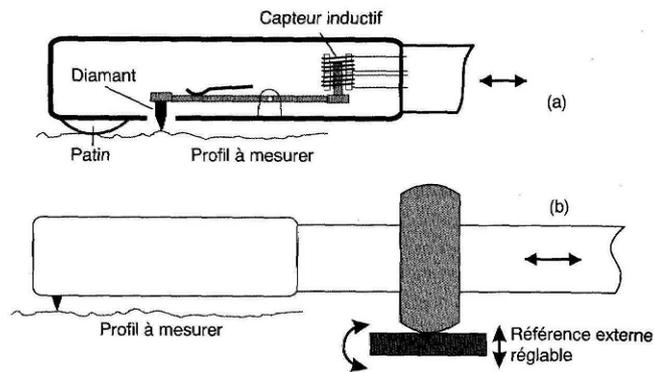


Figure II. 10 : Principe de fonctionnement du styilet du profilomètre [10,25].

Signalons que pour pouvoir mesurer l'épaisseur de la couche mince, il faut prévoir une différence de marche entre la partie sur laquelle la couche s'est formée et la partie vierge. Pour cela, avant le dépôt il est nécessaire de masquer une partie du substrat. Deux techniques sont généralement utilisées pour créer une marche en vue de mesurer l'épaisseur des couches minces par la méthode de profilométrie :

- Par le masquage d'une partie de l'échantillon par un ruban mince (dans notre cas, nous avons utilisé un ruban adhésif de Kapton). Pour éviter un effet d'ombre près du bord du masque utilisé (figure II.11), il faut choisir un masque avec une épaisseur la plus faible possible.

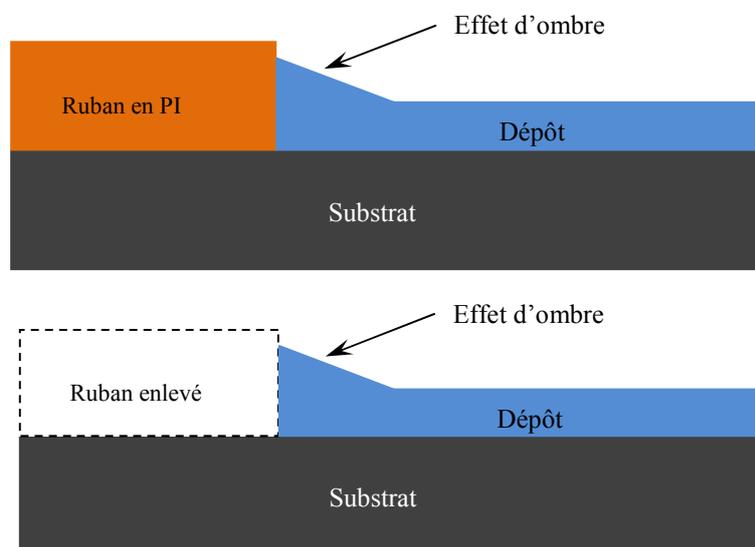


Figure II. 11 : Effet d'ombre à la frontière du masque utilisé.

- Par la création d'une marche par la technique du lift-off. Cette technique consiste à tracer une ligne (de largeur de l'ordre du millimètre ou plus) sur le substrat nu (avant

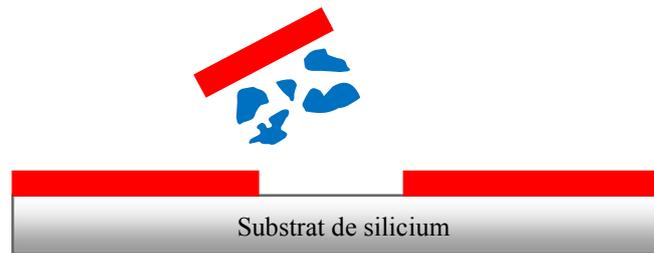
le dépôt) en utilisant un stylo feutre. Après le dépôt de la couche mince, le trait est enlevé en utilisant de l'acétone et en s'aidant d'une tige-coton. On obtient alors deux marches dans la couche mince. Les étapes amenant à la création de ces deux marches par cette technique sont représentées sur la *figure II.12*.



Le silicium est marqué par une trace de feutre.



Plasma de dépôt sur le silicium marqué.



La marque de feutre est dissoute par l'acétone



Création d'une marche très nette.

Figure II. 12: Etapes de la technique lift-off pour la création d'une marche dans la couche mince déposée pour mesurer son épaisseur.

II.2.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage (MEB) ou *scanning electron microscopy* (SEM) est basé sur le bombardement de la surface du matériau à caractériser par un fin faisceau d'électrons émis par un canon à électrons. Ce faisceau

d'électrons (appelé faisceau primaire) dont l'énergie est de quelques keV (5 à 50 keV [2,15]) est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques. Il balaie point par point et ligne par ligne successives la surface de l'échantillon à analyser. De cette interaction il en résulte l'émission de plusieurs types de particules tels que des électrons secondaires (électrons appartenant à l'échantillon bombardé), des électrons rétrodiffusés (électrons appartenant au faisceau primaire) qui après de multiples collisions dans le volume du matériau reviennent vers la surface du matériau (ces électrons sont également appelés électrons BSE pour Back Scattering Electron) et des électrons Auger. Si l'échantillon est suffisamment mince (quelques nanomètre d'épaisseur), on peut récolter des électrons transmis appartenant au faisceau primaire et qui ont réussi à traverser l'échantillon ; ces électrons ne sont pas exploités dans la microscopie électronique à balayage mais plutôt dans la microscopie électronique à transmissions (MET). Cette interaction peut également être accompagnée par l'émission de rayons X et de radiations lumineuses (figure II.13) [15,16]. Les électrons Auger sont de très faible énergie (quelques eV), les électrons secondaires ont une énergie légèrement plus élevée tout en restant néanmoins inférieure à 50 eV alors que les électrons rétrodiffusés peuvent avoir des énergies de plusieurs keV. Les électrons secondaires ainsi que les électrons rétrodiffusés émanent de chaque point de la zone bombardée sont récoltés par le détecteur des électrons secondaires et le détecteur des électrons rétrodiffusés respectivement qui les convertissent en des signaux électriques. L'ensemble de ces signaux permet de reconstruire la typographie et/ou la morphologie de l'échantillon et de fournir une image avec des précisions pouvant atteindre dans certains cas l'ordre du nanomètre. Notons que le rayonnement X émis lors de l'interaction du faisceau primaire avec la surface de

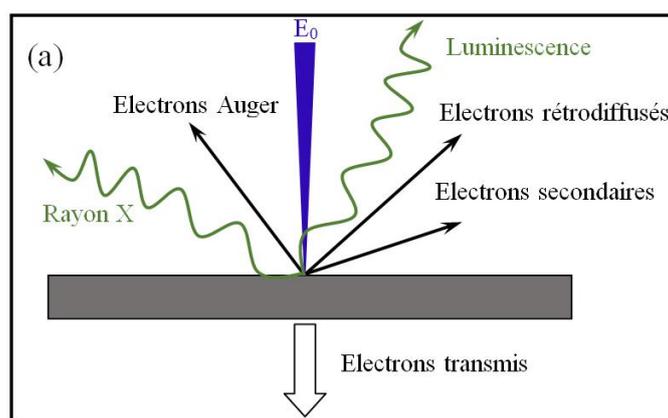


Figure II. 13 : Schéma illustrant les interactions produites entre un faisceau d'électrons primaires et la matière de l'échantillon.

l'échantillon peut être exploité pour faire de la microanalyse et ce, en associant au MEB un détecteur de dispersion d'énergie X. C'est la technique EDS (pour Energie Dispersive X-ray

Spectroscopy). Signalons que cette technique permet de faire des analyses semi-quantitatives du fait qu'elle ne permet pas la détection de l'hydrogène, du bore, du béryllium et du lithium si le détecteur des rayons X est dopé avec cet élément chimique [17,18].

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage à effet de champ de marque JEOL de type JSM 6060 (figure II.14) de LAPLACE de Toulouse. La chambre d'analyse de ce microscope a un diamètre de 32 mm et une hauteur d'environ 10 mm. Le vide à l'intérieur de la colonne peut varier de 10^{-4} ($1.33 \cdot 10^{-7}$ mbar) à 10^{-6} torr ($1.33 \cdot 10^{-9}$ mbar) alors que la tension d'accélération des électrons peut être variée de 0.5 à 30 kV, permettant d'atteindre une résolution 4 nm. La taille (définition) des photos de la zone observée d'un échantillon peut être variée de 640x480 à 1280 x 960 pixels.



Figure II. 14 : Microscope Electronique à balayage *JEOL JSM 6060*.

II.2.3. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

II.2.3.1 Principe de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR pour Fourier Transform of InfraRed) est une technique qui permet de collecter les données spectrales relatives aux liaisons chimiques présentes dans un matériau. Le principe de cette technique est basé sur l'exposition d'un matériau à analyser à un faisceau infrarouge dans le domaine de nombres d'ondes compris généralement entre 400 et 4000 cm^{-1} et l'enregistrement de la fraction de l'énergie de ce rayonnement électromagnétique absorbée par le matériau. Cette fraction de l'onde est absorbée lorsque son énergie est voisine de l'énergie de vibration de la liaison inter-

atome (c'est-à-dire lorsque sa fréquence est égale à la fréquence de vibration de la liaison interatomique). La fréquence de vibration à laquelle se produit l'absorption est une caractéristique intrinsèque de la liaison chimique, elle se trouve dans le domaine infrarouge et elle est fonction de la masse des atomes et de la constante de raideur de la liaison (en d'autres termes, de la force de liaison entre les atomes de la liaison considérée). Son expression pour un atome x relié à un atome y est donnée par la loi de Hooke dont l'expression s'écrit :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{k(M_x + M_y)}{M_x M_y}}$$

où :

- $\bar{\nu}$ est la fréquence ou nombre d'onde de la vibration (cm^{-1}).
- C la vitesse de la lumière.
- k la constante de raideur de la liaison (dyne.cm^{-1} , $1 \text{ dyne} = 10^{-4} \text{ N}$).
- M_x et M_y sont les masses (en gramme) des atomes x et y.

Le balayage des nombres d'onde du faisceau incident sur le matériau à caractériser dans tout le domaine $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ permet d'enregistrer le spectre infrarouge du matériau. Certaines liaisons chimiques présentes dans le matériau peuvent être mise en évidence par la présence dans le spectre de bandes d'absorption correspondant à leurs différents modes de vibrations. Cependant, toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption et la géométrie de la molécule ainsi que sa symétrie influent sur la présence de cette absorption. Seules les vibrations donnant lieu à une variation du moment dipolaire de la liaison sont visibles en infrarouge, le moment dipolaire étant lié à la différence d'électronégativité des atomes formant la liaison [8]. En fait trois catégories de mouvements de la molécule sont générés par l'onde électromagnétique : la rotation, la vibration et la translation ; cependant, seules les deux premières sont observables généralement sur un spectre infrarouge.

Les transitions rotationnelles correspondent à une rotation de la liaison autour d'un axe, sans déformation de l'angle. Des raies très rapprochées sont le résultat de ces transitions (parfois les enveloppes de ces raies forment des bandes).

Les vibrations sont classées en deux types : l'élongation (figure II.15-a) correspondant à une variation de la distance interatomique et la déformation angulaire (figure II.15-b) qui résulte de la variation de l'angle entre deux liaisons adjacentes.

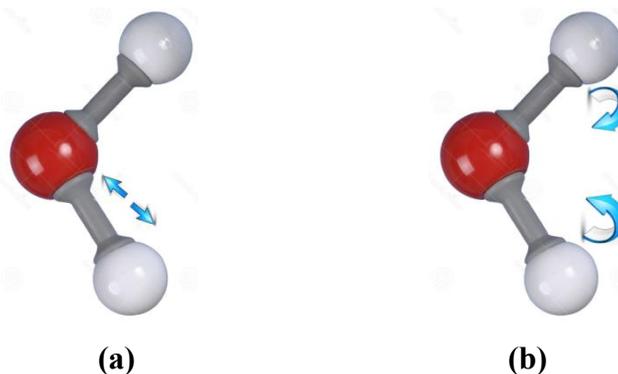


Figure II. 15 : Modes de vibration des molécules.
(a) Elongation (ou stretching). **(b)** Déformation angulaire (ou bending).

Ces deux modes de vibrations peuvent être symétriques ou asymétriques (figure II.16), mais aussi dans le plan ou hors plan (figure II. 17) pour les déformations angulaires, les deux étant susceptibles de se combiner (figure II.18) [8,27].

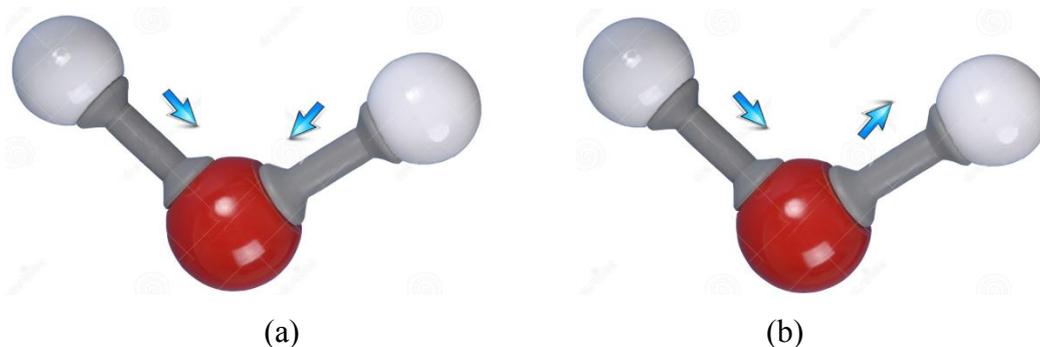


Figure II. 16 : Modes d'élongations (a) élongation symétrique, (b) élongation asymétrique.

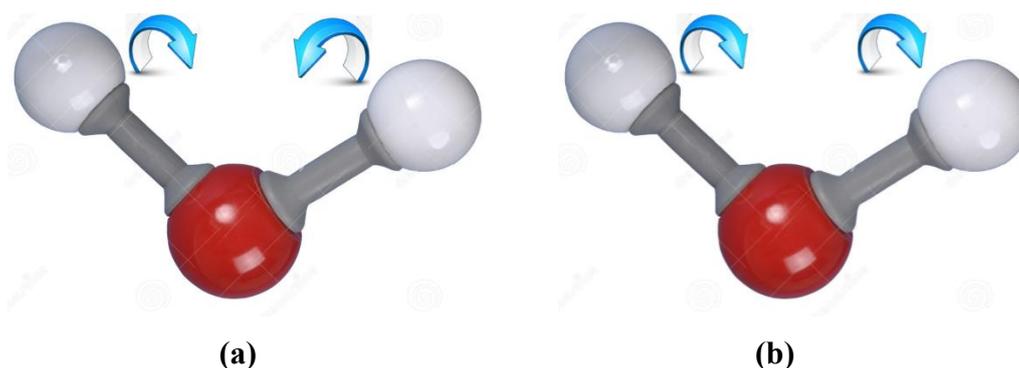


Figure II. 17 : Déformations angulaires dans le plan : **(a)** déformation symétrique dans le plan (cisaillement ou scissor), **(b)** déformation asymétrique dans le plan (rotation ou rocking).

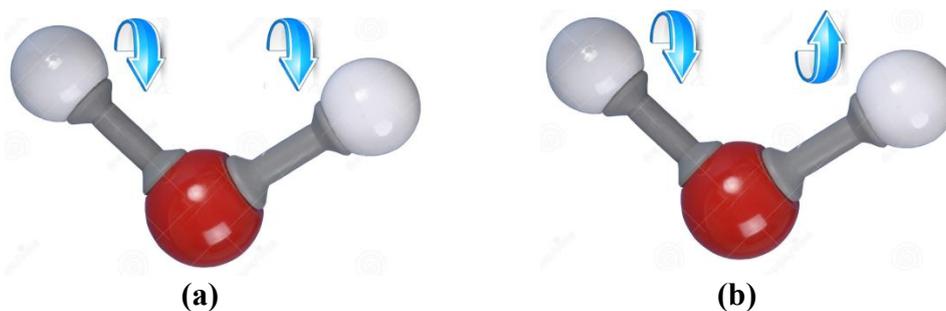


Figure II. 18 : Déformations angulaires hors du plan : **(a)** déformation asymétrique hors du plan (torsion ou twisting), **(b)** déformation symétrique hors du plan (balancement ou wagging).

II.2.3.2. Appareillage

Dans un spectromètre FTIR, un faisceau infrarouge est dirigé vers l'interféromètre de Michelson constitué d'une lame séparatrice, d'un miroir mobile et d'un miroir fixe. L'interféromètre module chaque longueur d'onde du faisceau incident à une fréquence différente. Le faisceau modulé est dirigé vers l'échantillon où les absorptions interviennent. Le détecteur va ensuite transformer le faisceau incident en signal électrique [25]. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. A l'aide d'une opération de transformée de Fourier, ce signal est converti en spectre infrarouge [8,25].

Pour la caractérisation de nos échantillons, nous avons utilisé deux spectromètres FTIR, un premier spectromètre de marque Thermo Fischer type Nicolet Avatar 360 du laboratoire Microsystèmes et Instrumentation (LMI) de l'Université Frères Mentouri de Constantine et un spectromètre de marque Bruker type Vertex 70 du laboratoire Plasmas et Conversion de l'Energie (LAPLACE) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse (figure II. 19).

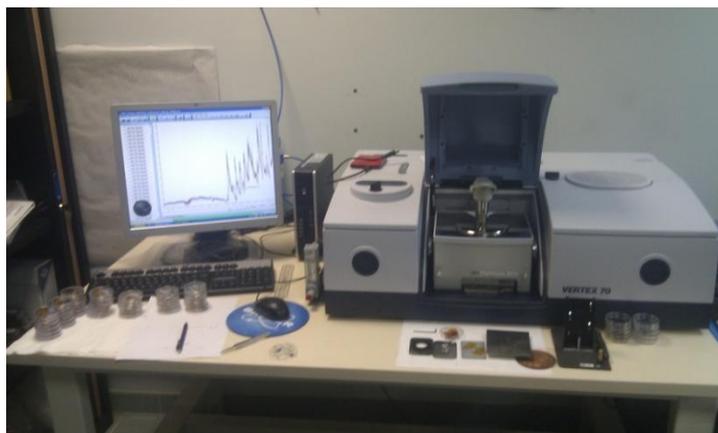
Ces deux spectromètres travaillent dans une gamme de nombres d'onde s'étalant de 400 à 4000 cm^{-1} , soit dans l'infrarouge moyen. Ils permettent l'analyse de couches minces sous atmosphère normale (spectromètre Nicolet Avatar 360) et/ou sous air sec contrôlé (spectromètre Vertex 70). Pour l'analyse de nos couches minces, nous avons utilisé une résolution de 4 cm^{-1} et une moyenne de 32 balayages.

L'acquisition des spectres infrarouges se fait après un temps minimum de 3 minutes après la fermeture de la chambre à échantillons du spectromètre. Cette durée est supposée suffisante pour stabiliser l'atmosphère dans cette chambre et surtout minimiser la concentration des polluants résiduels comme le CO_2 et les vapeurs de H_2O qui s'y introduit au moment de

l'ouverture du spectromètre pour placer les échantillons à caractériser. Signalons que le logiciel d'acquisition des spectres de mesures associé à chacun des deux spectromètres permet d'apporter une correction automatique de l'atmosphère et la soustrait automatiquement du spectre enregistré lors de la caractérisation de l'échantillon. Par ailleurs, un spectre relatif au substrat nu plongé dans l'atmosphère de la chambre d'analyse (background spectra) est enregistré avant la caractérisation de l'échantillon formé de la couche mince déposée sur ce même type de substrat (dans le cas des substrats de silicium, un morceau de silicium issu de la même plaquette et ayant subi les mêmes étapes de nettoyage que celui ayant servi de substrat pour le dépôt de la couche mince). Le but de cette opération est de permettre la soustraction des bandes parasites introduites par le substrat du silicium et l'environnement que traverse le faisceau infrarouge et de ne laisser que le spectre relatif à la couche mince seule.



(a)



(b)

Figure II. 19 : Spectromètre utilisé : (a) spectromètre Thermo Nicolet Avatar 360 et (b) spectromètre Bruker Vertex 70 de LAPLACE de Toulouse.

II.2.4. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) consiste à balayer point par point et par lignes successives une surface d'un matériau avec une pointe très fine se terminant par quelques atomes (figure II.20) et à construire une image topographique à travers les effets des interactions entre la surface et cette pointe.

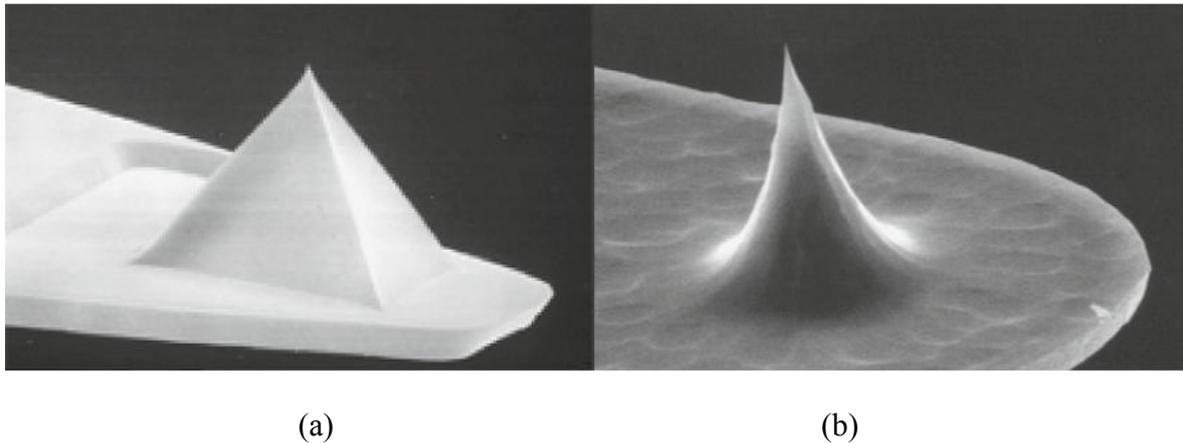


Figure II. 20 : Exemple d'images MEB haute résolution de deux types de sondes cantilever. (a): sonde pyramidale; (b): sonde conique [5].

Les atomes de cette pointe placée sur un levier (appelé cantilever) très fin et très flexible peuvent être attirés ou repoussés par les atomes de la surface. Notons que la pointe et le cantilever peuvent être constitués d'un même matériau ou de deux matériaux différents. L'effet de l'interaction pointe-surface est enregistré par l'intermédiaire de la déflexion de la lumière d'un laser tombant sur le dos du cantilever à travers un miroir. L'enregistrement de la déflexion du faisceau laser s'effectue grâce à l'utilisation de quatre quadrants d'une barrette de photodiodes (photodétecteur) (figure II.21).

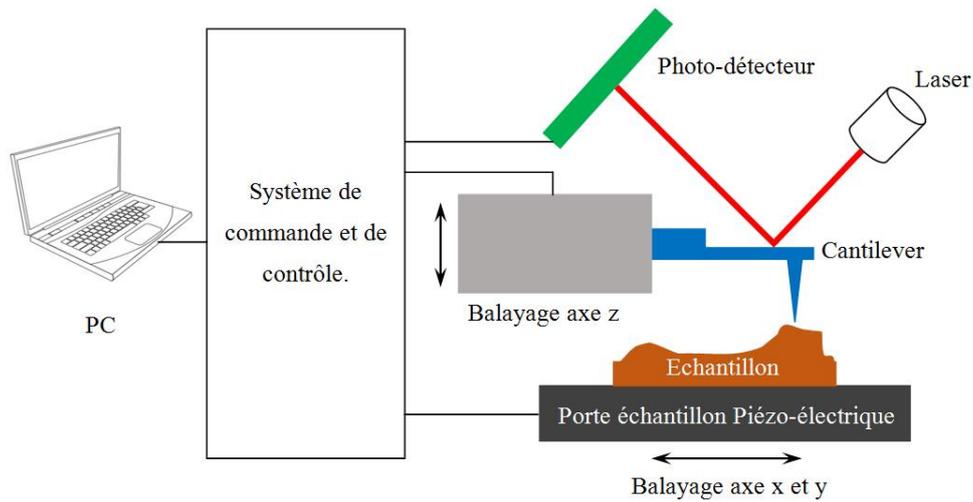


Figure II. 21 : Schéma du principe de fonctionnement de la mesure par l'AFM [19,20].

Les principaux composants de l'AFM sont le microscope, le laser, le cantilever avec la pointe appropriée, le miroir d'inclinaison, le cadran du photo-détecteurs, le capteur de force et les instruments de commande et d'enregistrement des signaux détectés. L'étage du microscope comprend le scanner utilisé pour observer l'échantillon, la pointe et permet le placement de la pointe AFM par rapport à l'échantillon avant de commencer la mesure (figure II.22). Nous trouvons également, le porte-échantillon et un capteur de force, pour maintenir et surveiller la pointe de l'AFM.

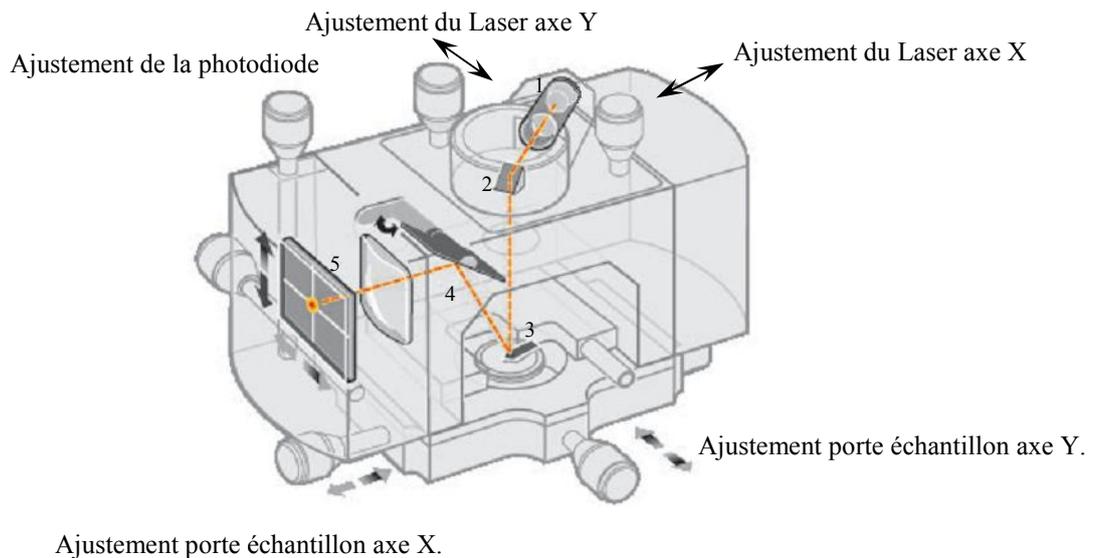


Figure II. 22 : Les composants majeurs d'un AFM [12].

1-Laser, 2- Miroir, 3- Cantilever, 4- Miroir d'inclinaison, 5- Photo-détecteur.

Signalons que vue la résolution nanométrique des mesures que permet une AFM, il est impératif de poser cet appareil sur une table anti-vibrations et ce, pour réduire le bruit et augmenter la résolution des images AFM obtenues.

Le microscope à force atomique que nous avons utilisé dans notre travail est de marque Bruker (figure II.23). Il appartient à la plateforme de caractérisation du laboratoire LAPLACE. Nous l'avons utilisé en mode « tapping » afin de visualiser la topographie tridimensionnelle de la surface d'un échantillon sans l'endommager.

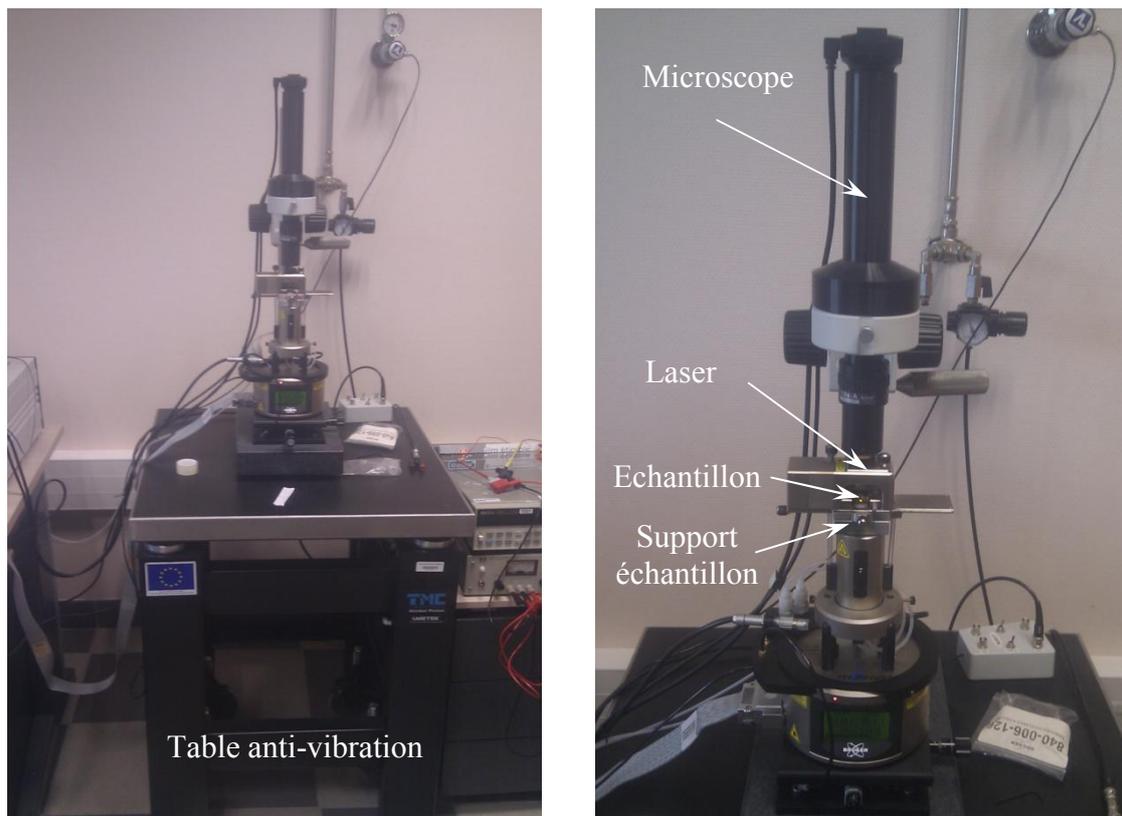


Figure II. 23 : Microscope à force atomique utilisé avec sa table anti-vibration de LAPLACE de Toulouse.

II.2.5. Dispositif de mesure de l'angle de contact

La technique de caractérisation par la mesure de l'angle de contact fournit des informations en ce qui concerne l'analyse de surface du matériau lié au mouillage, sur l'adhérence et l'absorption. Elle est utilisée pour détecter la présence de films, de revêtements ou des contaminants ayant une énergie de surface différente de celle du substrat. L'angle de contact est défini comme étant l'angle formé par les interfaces liquide-solide et liquide-liquide lorsque le liquide est mis en contact avec la surface du solide. Ceci est un paramètre important qui révèle les valeurs de la tension superficielle et de l'énergie de surface. Si la valeur de

l'angle de contact est supérieure à 90 degrés, le liquide forme des gouttelettes sur la surface du solide et si elle est inférieure, le liquide s'étale dessus. L'angle de contact tend vers zéro lorsque la goutte d'eau déposée forme un film mince sur la surface. Ce type de caractérisation est utile dans beaucoup de domaines d'applications telles que les industries des semi-conducteurs, de la chimie, des cosmétiques, des biomédicaux et des matières plastiques.

La figure II.24 représente l'un des dispositifs expérimentaux que nous avons utilisé pour la mesure de l'angle de contact. Il est composé d'une source lumineuse qui délivre une lumière blanche et d'un système de lentilles, équipé d'une caméra. L'échantillon est posé sur le porte échantillon de telle façon à ce que sa surface soit la plus plane possible. Grâce à un système de commande automatique de la microseringue, nous déposons ensuite une goutte d'un fluide (eau distillée ou un autre liquide convenablement choisie) sur la surface de notre substrat recouvert par le dépôt élaboré. Pour éliminer l'effet du poids de la goutte du liquide de test sur sa forme, nous avons fixé son volume à 5 μl . L'image de la goutte est capturée grâce à une caméra numérique et est enregistrée soit en une seule image ou comme une série d'images formant ainsi une séquence vidéo. L'image ou la vidéo sont stockées et traitées comme une base de données. Signalons que toutes les mesures de l'angle de contact ont été effectuées de manière statique et sous atmosphère ambiante.

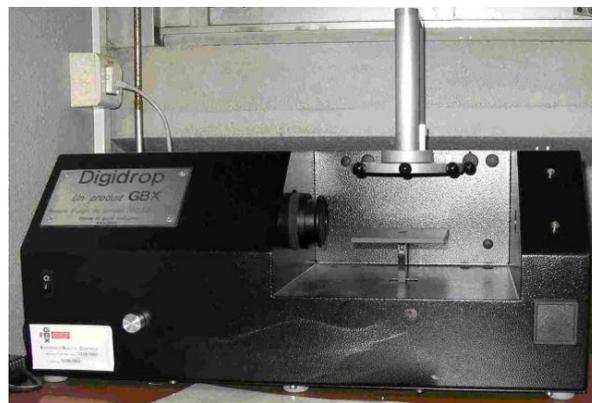


Figure II. 24 : Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de l'angle de contact de LAPLACE de Toulouse.

II.3. Substrats utilisés

Dans ce travail nous avons utilisé deux types de substrats : des plaquettes de silicium et des substrats de polyimide. Nous avons étudié l'effet du matériau que nous avons déposé dessus sur leur propriété de surface. Notons que les substrats de silicium ont servi principalement pour la caractérisation par spectroscopie FTIR.

II.3.1. Substrats de silicium

Les substrats de silicium ont été découpés dans des plaquettes de silicium intrinsèque de diamètre 4 pouces et d'épaisseur $525 \pm 25 \mu\text{m}$, d'orientation (100). La découpe de ces plaquettes a été faite en utilisant une machine de découpe par pointe diamant (scriber) de type Microace 3AV (figure II. 25) de l'Atelier Interuniversitaire de Microélectronique de Toulouse (AIME) pour les échantillons élaborés au LAPLACE et en utilisant un stylo diamanté pour les échantillons préparés au LMI. Les substrats de silicium ont été découpés en petits carrés de taille $10 \times 10 \text{ mm}^2$.



Figure II. 25 : Machine de découpe par pointe diamant (scriber) de l'AIME de Toulouse.

Dans le but d'éliminer toute pollution (oxyde natif, pollution atmosphérique, impuretés de surface lors de la fabrication du silicium...) qui peut s'accumuler sur la surface du silicium, les échantillons ont subi un nettoyage adéquat, et ce, selon le besoin d'utilisation, Ce nettoyage est fait également dans le but de dégraisser les substrats (pollution organique) et d'éliminer la couche d'oxyde natif. Il se fait suivant le protocole suivant :

1. Dégraissage : les échantillons sont plongés dans une solution d'acétone. L'ensemble est mis sous agitation ultrasonique (figure II.26) pendant 15 minutes.
2. Rinçage : les plaquettes sont par la suite rincées à l'eau désionisée courante pendant 15 minutes et toujours sous agitation ultrasonique.
3. Lavage : les plaquettes sont par la suite trempées dans une solution de méthanol pendant 15 minutes.
4. Rinçage : rinçage à l'eau désionisée courante pendant 15 minutes.
5. Séchage : les plaquettes sont finalement séchées dans de la vapeur d'alcool isopropylique pendant 15 minutes.

6. Stockage des échantillons dans des dessiccateurs prêts à être utilisés.



Figure II. 26 : Photo du bac de nettoyage par agitation à ultrasons.

Signalons que pour chaque dépôt nous disposons au moins deux plaquettes de silicium (en plus des substrats du polymère que nous décrirons dans le prochain paragraphe). L'une est destinée pour l'analyse physico-chimique et la morphologie de surface, qui sont des techniques non destructives (FTIR, AFM) alors que l'autre est destinée aux mesures de l'angle de contact.

II.3.2. Substrats de polyimide

Le polyimide utilisé est produit par DuPont de Nemours sous l'appellation Kapton. Comparés aux autres polymères, ce matériau possède des caractéristiques uniques, notamment une stabilité de la plupart de ses propriétés dans une large gamme de température s'étendant de -269 à 400°C.

Du point de vue chimique, les films de polyimide contiennent les liaisons chimiques de type C-C/C-H, C-O, C=O et C-N (figure II.27).

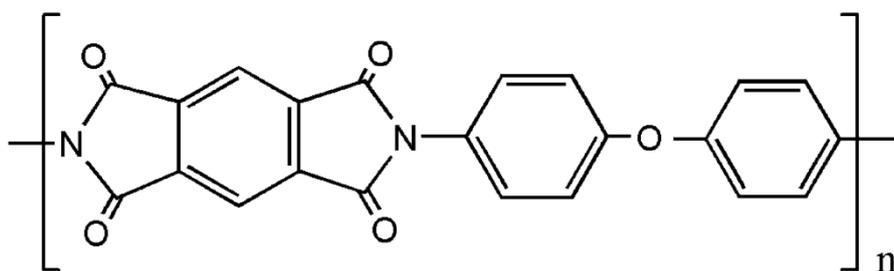


Figure II. 27 : Structures chimiques de Kapton (poly- (dianhydride pyromellitique-4,4'-oxydianiline) ou PMDA-ODA) [21-23,26].

Le Polyimide est utilisé dans l'industrie électronique comme matériau pour les supports de puces flexibles en raison de son faible coût et de ses nombreuses propriétés exceptionnelles telles que sa résistance aux basses et hautes températures (-269 à 400 °C), sa

résistance élevée à la traction (70-150 MPa) et sa rigidité diélectrique élevée (22 kV/mm) [ref 48-13]. Cependant, ce matériau est relativement hydrophile, ce qui constitue un handicap pour certaines applications nécessitant un caractère d'hydrophobie. Rappelons que dans notre travail, nous cherchons à donner un caractère plus hydrophobe ou plus hydrophile à la surface de ce matériau par son traitement par le dépôt dessus d'un matériau déposé par plasma à partir de molécules organosiliciées.

Les substrats à traiter ont été découpés dans une feuille de Kapton d'épaisseur 50 μm commercialisé par Goodfollow. Leur dimension varie suivant le type d'analyse à laquelle ils sont destinés.

II.4. Précurseurs utilisés

Le précurseur organique utilisé pour le dépôt de nos couches minces est l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO). De formule développée $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$ (figure II.28), cet organosilicié est sous forme liquide à température ambiante et à pression atmosphérique.

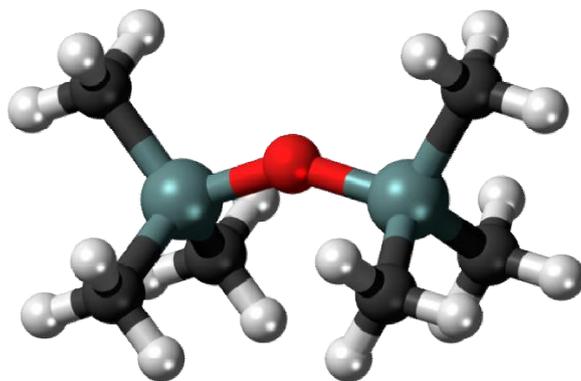


Figure II. 28 : Formule tridimensionnelle de la molécule HMDSO [4]. L'atome au centre est l'oxygène. Il est attaché à deux atomes de silicium, chacun est relié à trois méthyles.

Il s'évapore sous les pressions de travail (10^{-3} à quelques 10^{-1} mbar), ce qui évite l'utilisation d'un gaz vecteur pour le transporter jusque dans la chambre de dépôt. Cet organosilicié présente également plusieurs autres avantages comme une bonne stabilité chimique et un faible coût. Son ossature est formée de la liaison Si-O-Si de solidité importante, lui conférant sa bonne stabilité.

Dans le cas des dépôts par plasma BF, l'introduction de la vapeur de ce précurseur est contrôlée par l'intermédiaire d'une micro-vanne de dosage de gaz.

Dans le cas des couches minces élaborées dans le réacteur RCR, le récipient contenant le précurseur HMDSO sous forme liquide est placé dans un bain thermostaté à une température de 30°C, le monomère alimente sous forme gazeuse l'enceinte du réacteur avec un flux régulé à l'aide d'une vanne millimétrique. La pression partielle P_p du monomère dans le réacteur est mesurée à l'aide d'une jauge contrôlée par ordinateur. Dans ce réacteur, nous avons également utilisé des pressions partielles d'oxygène et d'argon pour le post-traitement des échantillons. Les débits de ces gaz sont contrôlés par des débitmètres massiques. Notons que le réglage de la pression partielle du gaz additif (O_2 , Ar) est effectué séparément. Les réglages étant terminés, l'ouverture d'entrée pour chaque gaz est effectuée afin d'obtenir le mélange gazeux choisi. Une minuterie est utilisée pour régler le temps de traitement.

II.5. Conclusion :

Au cours de ce deuxième chapitre nous avons présenté une description du réacteur plasma PECVD basse pression ainsi que le réacteur PMM-RCER (Plasma micro-onde multipolaire excité à la résonance cyclotronique électronique répartie). Le principe de fonctionnement du générateur haute tension AC/BF que nous avons réalisé pour l'excitation du plasma a été ensuite décrit. Dans la suite deuxième partie de ce chapitre, nous avons présenté une description du principe de fonctionnement des différents bancs de caractérisation de surface tels que le banc de la mesure de l'angle de contact, le banc de spectroscopie FTIR, du Microscope électronique à balayage ainsi que du Microscope à force atomique. Nous avons également décrit les étapes suivies pour le nettoyage et le découpage des substrats.

II.6. Références :

- [1] Peter M. Martin. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Functional Coatings. 2010. ISBN-13: 978-0-8155-2031-3.
- [2] A. Cornet, J.-P. Deville. Physique et ingénierie des surfaces (1998). ISBN : 2-86883-352-7.
- [3] Effect of Atomic Oxygen on Polymers. Journal of polymer science: PART A, 3, pp (1965) 2205-2214.
- [4] <http://www.wikiwand.com/fr/Hexaméthylsiloxane>. Date de consultation : 25/12/2016.
- [5] Atomic Force Microscopy in Process Engineering. Introduction to AFM for Improved Processes and Products-Butterworth-Heinemann (2009). ISBN-13: 978-1-85617-517-3
- [6] <http://www.alldatasheet.fr/datasheet-pdf/pdf/4783/MOTOROLA/MJ1000.html>. date de consultation : 25/12/2016.
- [7] Alban Sublet, Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium. Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne (2007).
- [8] Isabelle Savin de Larclause, dépôt organosilicié par plasma froid basse pression et pression atmosphérique sur substrats microstructures, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III (2008).
- [9] Aziz Zenasni, couches a faibles permittivités diélectriques élaborées par plasma micro-onde d'organosiliciés identification et étude des paramètres contrôlant la permittivité, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III (2003).
- [10] Raphael Cozzolino, Etude de couches minces organométalliques déposées par procédé plasma basse pression à partir de Zirconium Tert Butoxide : application aux traitements antireflets, thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III (2012).
- [11] Julien Buchoux, Nanotubes de carbone comme sondes en microscopie à force atomique : Nano-mécanique et étude à l'interface air-liquide de fluides complexes. Thèse de doctorat, École doctorale des sciences physiques et de l'ingénieur (2011).
- [12] http://www.cigs.unimo.it/CigsDownloads/labs/AFM2/manuali_lettura/MultiMode_Manual_RevB.pdf. Date de consultation : 25/01/2017.
- [13] I. Nouicer, S. Sahli, M. Kihel and Z. Ziari, A. Bellel, P. Raynaud, Superhydrophobic surface produced on polyimide and silicon by plasma enhanced chemical vapour deposition from hexamethyldisiloxane precursor. Int. J. Nanotechnol, 12-8/9, (2015) 597-607.

- [14] Peter Eaton, Atomic Force Microscopy, 2010- ISBN 978-0-19-957045-4 (Hbk.). Editeur : Oxford University Press.
- [15] François Mathis, Croissance et propriétés des couches d'oxydation et des patines à la surface d'alliages cuivreux d'intérêt archéologique ou artistique, thèse de doctorat, Université Paris Sud - Paris XI (2005).
- [16] Joseph I. Goldstein, Practical scanning electron microscopy, Electron and Ion Microprobe Analysis, ISBN: 13: 978-1-4613-4424-7. Editeur : Springer Science & Business Media.
- [17] Meriem Benslimane, Etude structurale des composés à base d'étain et de complexes organométalliques au cobalt et au manganèse, Magister. Université Mentouri Constantine.
- [18] Marie Choël, Analyse quantitative des particules atmosphériques par microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie d'émission X, thèse de doctorat, université du Littoral Côte d'Opale (2005).
- [19] Jaroslaw Drelich and Kash L. Mittal. Atomic force microscopy in adhesion studies (2005). ISBN 90 6764 434 X. Editeur : CRC Press.
- [20] Luc Laperrière, Gunther Reinhart CIRP Encyclopedia of Production Engineering (2014). ISBN 978-3-642-20616-0. Editeur : Springer Publishing Company, Incorporated.
- [21] K.L. Mittal. Polyimides and Other High-Temperature Polymers : Synthesis, Characterization and Applications Volume 3 (2005). ISBN : 13: 978-9-04-742411-6 (eBook - PDF). Editeur : CRC Press.
- [22] K. L. Mittal. Polyimides Synthesis, Characterization, and Applications Volumes 1 & 2. New York. (1984). ISBN 978-1-4615-7639-6. Editeur : Plenum Press.
- [23] Sombel Diahm. Etude du Comportement sous Haute Température de Matériaux Polyimides en Vue de la Passivation de Composants de Puissance à Semi-Conducteur Grand Gap. thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2007).
- [24] Maria Calafat. Formation de poudres dans des décharges d'acétylène en Plasma Micro-onde Multipolaire excité à la Résonance Cyclotronique Electronique Répartie. Etude des nanocomposites carbone-carbone et leurs applications. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2008).
- [25] Ionut Enache. Etude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend a pression atmosphérique en mélange HMDSO-N₂O-N₂ ET SiH₄-N₂O-N₂. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2008).
- [26] Samir Zelmat. Etude des propriétés électriques d'un matériau polyimide à haute température : Application à la passivation des composants de puissance en carbure de silicium. Thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier (2006).

[27] Slim, A. Procédé de dépôt et transition vers un plasma poudreux en plasma microonde multipolaire excité à la résonance cyclotronique électronique répartie de méthane (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier (2011)).

**Chapitre III : Propriétés des dépôts organosiliciés élaborés
par plasma BF et leurs effets sur les propriétés de surface
de films de Polyimide.**

Introduction :

La modification de surfaces des polymères est particulièrement importante pour améliorer certaines de leurs propriétés telles que l'adhésion, l'imprimabilité, la biocompatibilité et la mouillabilité. En comparaison avec d'autres procédés de modification de surfaces des polymères telles que les traitements chimiques et /ou mécaniques, l'exposition à des rayonnements (UV, faisceaux d'ions,...) et l'exposition aux flammes, la modification de surfaces par plasma à basse pression apparaît comme l'un des plus efficaces et des plus puissants. En effet, ce procédé permet l'obtention de la majorité des effets que permettent d'obtenir les techniques citées plus haut, ce qui le rend très attractive et économique tout en étant relativement respectueux de l'environnement. L'exposition d'une surface à un plasma permet de réaliser quatre effets notables : (1) le nettoyage, (2) l'ablation (ou gravure) ; (3) la réticulation et (4) la fonctionnalisation chimique de cette surface. Selon la nature de l'atmosphère dans laquelle a été créé le plasma et les paramètres utilisés pour son excitation, ces effets peuvent coexister ensemble ou séparément (certains effets peuvent être prédominants par rapport aux autres) [1].

Ce chapitre est consacré à l'étude physico-chimiques de dépôts de couches minces élaborées par plasma basse fréquence à partir de vapeurs organosiliciées et plus particulièrement leur morphologie de surfaces et sa dépendance vis-à-vis des conditions de dépôt.

III.1. Paramètres expérimentaux utilisés pour le traitement des surfaces de polyimide

III.1.1 Précurseur utilisé

Comme précurseur de départ, nous avons utilisé des vapeurs d'hexamethyldisiloxane (HMDSO). Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, cette molécule de formule chimique réduite $C_6H_{18}Si_2O$ a comme ossature la liaison Si-O-Si, chaque silicium étant attaché à trois méthyles. Ce précurseur est très utilisé pour le dépôt par plasma froid de couches minces à basse température et constitue avec l'hexamethyldisilazane (HMDSN) et le tetraethoxysilane (TEOS) les produits organosiliciés les plus prospectés pour le dépôt de couches minces de type SiO_x . Ces trois produits organosiliciés sont liquides sous les conditions de température et pression normales. Ils sont stables, faciles à stocker et ne demandent pas de précautions particulières lors de leur manipulation, tout en ayant des coûts relativement réduits [2, 3]. Signalons néanmoins que leur tension de vapeur saturante est différente, le TEOS ayant la plus élevée.

III.1.2. Conditions expérimentales utilisées pour la création du plasma de dépôt

Pour l'élaboration de nos couches minces par plasma BF, nous avons utilisé des substrats sous forme de films de Polyimide et des substrats de silicium découpés d'une plaquette de 4 pouces. Certaines des caractéristiques chimiques, physiques et géométriques de ces substrats ont été rappelées dans le chapitre II. Les conditions de dépôts utilisées sont reportées sur le **tableau III.1**. La distance inter électrode a été choisie d'une manière arbitraire égale à 25 mm alors que la pression dans l'enceinte a été choisie de manière à avoir une décharge plasma stable permettant le dépôt désiré.

Paramètres expérimentaux	
Fréquence	12.5 et 19 kHz.
Distance inter – électrodes	25 mm
Nature de couplage	capacitif
Puissance de décharge	50 W
Pression de travail	0.2 à 0.5 mbar
Durée de dépôt	30 secondes à 30 minutes

Tableau III.1 : Paramètres expérimentaux utilisés pour les dépôts des couches minces organosiliciées par plasma froid.

L'introduction du précurseur (HMDSO) dans l'enceinte ne se fait qu'après que nous y atteignons une pression d'environ 10^{-2} mbar et après trois purges avec des vapeurs de HMDSO de 1 à 2 minutes chacune, à une pression égale à au moins la pression de travail. Cette opération permet de minimiser la concentration des impuretés dans le gaz résiduel dans la chambre avant l'enclenchement du plasma dans les molécules du précurseur. Le précurseur est transporté dans la chambre de dépôt sans l'utilisation de gaz vecteur et sa pression est contrôlée grâce à l'utilisation d'une micro-vanne de dosage de gaz.

Rappelons que comme dans toutes les techniques chimiques, la formation de nos couches minces se fait selon plusieurs étapes dont les plus importantes sont [1, 4] :

- Transport des molécules organosiliciées dans le réacteur.
- Production de radicaux carbonés (CH_x , $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z\text{H}_t$, SiC_xH_y , $\text{SiOC}_x\text{H}_y\dots$) sous l'effet de l'excitation plasma.

- Réactions en phase gazeuse.
- Diffusion sur le substrat des espèces introduites dans le réacteur et/ou produites par l'excitation plasma.
- Réaction en surface (déposition de radicaux en surface ...).

III.2. Etude de la cinétique de croissance des couches minces

III.2.1. Effet de la pression dans l'enceinte sur la variation de l'épaisseur des couches minces en fonction du temps de dépôt

Sur la figure III.1 nous avons reporté la variation de l'épaisseur des couches minces en fonction de la durée de leur dépôt pour une pression de HMDSO dans l'enceinte de 0.2 et 0.4 mbar. Rappelons que dans notre travail de magister [5], nous avons déjà abordé l'étude de couches minces élaborées à une pression de 2.10^{-1} mbar et les résultats présentés dans ce paragraphe en rapporte quelques-uns avec cependant leurs discussions plus poussées. La variation de la cinétique de croissance est quasi linéaire sur tout le domaine de la durée de dépôt explorée (0 – 1000 secondes). Cette allure de variation de l'épaisseur des couches minces en fonction de la durée de leur dépôt est similaire à celle rapportée dans les travaux de M.R Yang et al [6] ainsi que dans ceux rapportés par H. Kinoshita et al [7] sur des films minces déposés par plasma RF (13,56 MHz) à partir de vapeurs de tetraethylorthosilicate (TMOS) et de mélange TEOS/O₂ respectivement.

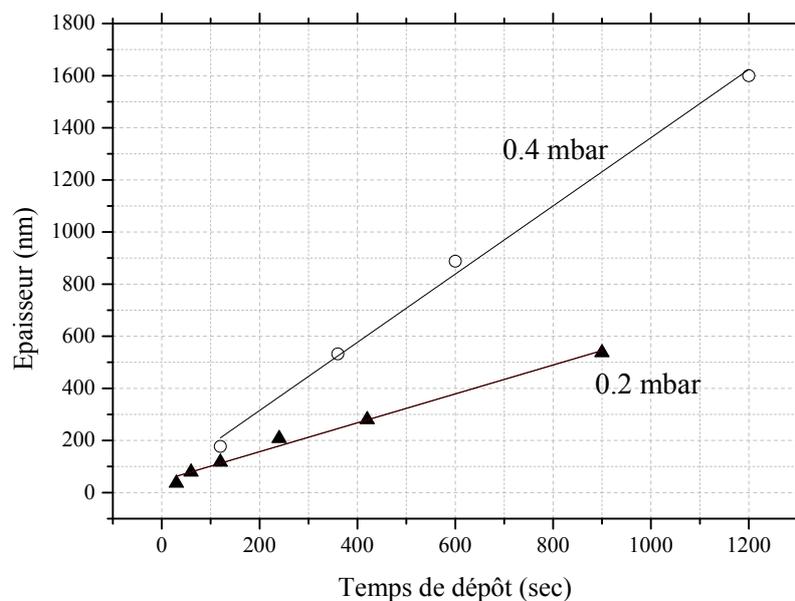


Figure III. 1 : Variation de l'épaisseur des couches minces déposées en fonction de la durée du dépôt pour une pression de 0.2 (Puissance : 50 W) et 0.4 mbar (Puissance : 10 W).

La linéarité de l'épaisseur avec le temps de dépôt est également retrouvée pour les dépôts élaborés à une pression de 0.4 mbar (figure III.1) [8] et 0.5 mbar (figure III.2). Cependant, pour cette dernière valeur de pression, la linéarité de l'épaisseur des couches minces en fonction du temps de dépôt est retrouvée pour des durées de dépôt ne dépassant pas 600 secondes. Par ailleurs, nous remarquons que le taux de croissance des couches minces augmente avec l'augmentation de la pression du précurseur dans l'enceinte. Dans le domaine de la durée de dépôt 0- 600 s, de 0.53 nm/s pour des couches minces déposées à cette dernière valeur de pression, la vitesse de croissance augmente à près de 1.48 nm/s pour une pression de 0.4 mbar [8] et atteint environ 1.7 nm/s pour des pressions de 0.5 mbar (figure III.2). M.R Yang et al [6] ont également trouvé une variation du taux de croissance des couches minces en fonction de la durée de dépôt similaire à celle de nos dépôts élaborés entre 0.2 et 0.4 mbar. Cette allure de variation du taux de croissance de nos couches minces avec l'augmentation de la pression (figure III.3) peut être attribuée à une plus grande concentration des molécules réactives dans la chambre de dépôt lorsque la pression augmente et ainsi, à une plus grande probabilité pour que ces espèces puissent participer à la formation des dépôts sur la surface du substrat [6].

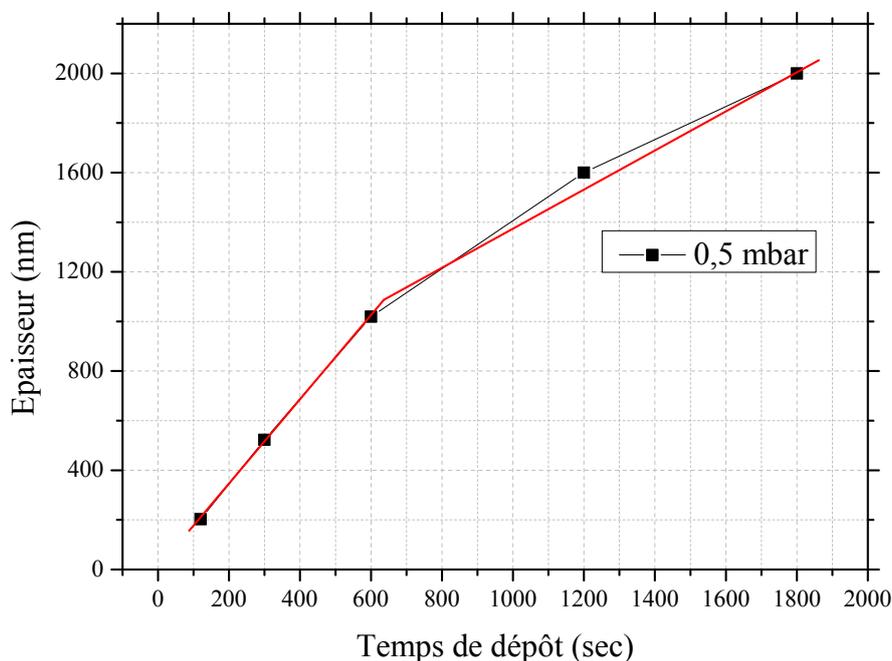


Figure III. 2 : Variation de l'épaisseur des couches minces déposées en fonction de la durée du dépôt pour une pression de 0.5 mbar (Puissance = 50 W).

Signalons néanmoins que dans un processus de dépôt de couches minces par PECVD sous vide, une augmentation de la pression partielle du précurseur n'est pas toujours accompagnée par une augmentation de la cinétique de croissance. En effet, une augmentation excessive de

la pression dans l'enceinte de dépôt augmenterait inexorablement la probabilité de chocs entre les particules présentes dans cette enceinte, ce qui diminuerait l'énergie des espèces devant participer à la création du plasma et notamment les particules devant participer à la formation du dépôt. Ceci amènerait alors à une plus faible fragmentation de la molécule du précurseur et par conséquent à une diminution de la vitesse de croissance de la couche mince en cours de formation [9]. La variation du taux de croissance en fonction de la pression dans l'enceinte représentée sur la courbe de la figure III.3 montre que ceci est vérifié pour nos couches minces. En effet, nous remarquons que le taux de croissance des couches minces que nous avons élaborées varie rapidement pour les faibles pressions du précurseur et tend à atteindre une saturation vers les valeurs de pressions plus importantes. Signalons que du fait que la décharge plasma devient relativement moins stable pour des pressions supérieures à 0.5 mbar, nous n'avons pu aller au-delà de cette valeur de pression.

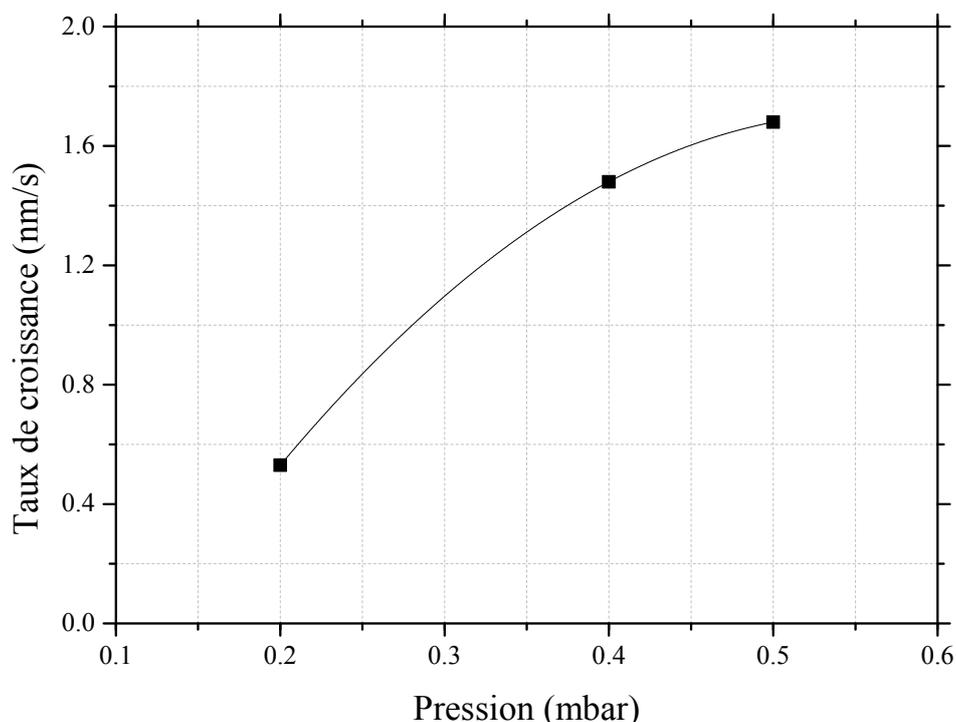


Figure III. 3 : Variation du taux de croissance en fonction de la pression du précurseur dans l'enceinte (puissance de dépôt : 50 W, temps de dépôt : inférieur à 600 secondes).

Notons que les valeurs de la vitesse de croissance que nous avons obtenues pour des pressions de 0.5 mbar (1.7 nm/s) sont proches de celles trouvées par H.-U. Poll et al [10] (environ 2 nm/s) dans leur travaux sur le dépôt de couches minces élaborées à une pression de 1.5 mbar et une puissance de 30 W.

Sur un autre volet, nous remarquons que pour une pression de 0.5 mbar, la variation de l'épaisseur des couches minces déposées en fonction de la durée de dépôt présente deux pentes différentes : une croissance rapide pour des temps inférieurs à 600 secondes (atteignant comme nous l'avons présenté précédemment une valeur d'environ 1.7 nm/s) suivie d'une croissance moins prononcée au-delà de cette durée de dépôt (de l'ordre de 0.85 nm/s). Ce changement de la pente de croissance des couches minces au-delà de 600 s pour les dépôts élaborés à 0.5 mbar montre l'existence d'un mécanisme de formation des dépôts différent de celui observé pour des dépôts de plus faibles durées. En effet, pour une pression de 0.5 mbar, lorsque la durée du dépôt dépasse 600 secondes, nous commençons à observer à l'œil nu la formation sur la surface de la couche mince déjà déposée une poudre blanche. Cette poudre est d'autant plus visible que le temps de dépôt est plus important. Une observation à l'œil nu montre que la surface des couches minces déposées à des pressions inférieures à 0.4 mbar est lisse avec un aspect relativement brillant. Par contre, celle des couches minces déposées à 0.4 mbar et pour des temps de dépôt relativement importants (supérieurs à 600 secondes) présente un aspect mat d'une couleur tendant vers le blanc et avec parfois la présence de quelques poudres visibles à l'œil nu parsemées d'une manière aléatoire sur surface de la couche mince.

III.2.2. Processus de formation des poudres

Nous avons signalé plus haut la présence de poudres blanches sur la surface des couches minces déposées à des pressions de 0.5 mbar et des temps de dépôt supérieurs à 600 secondes. Ces poudres absentes dans les couches minces déposées à 0.2 mbar, commencent à croître, quoique d'une manière très faible, pour des pressions de 0.4 mbar. Ceci montre que le mécanisme de formation des poudres dans nos couches minces dépend d'une manière directe des conditions de création du plasma, notamment la durée du dépôt et la pression dans l'enceinte et par conséquent, de la concentration des molécules du précurseur dans l'enceinte et de la densité de puissance plasma transmise à ces molécules. La variation de la pression de HMDSO dans la chambre plasma correspond à une variation de la concentration totale des particules du gaz précurseur, ce qui modifie le temps de résidence de ces dernières dans l'enceinte et ainsi leur durée d'interaction avec la surface du substrat et/ou de la surface des couches minces en cours de formation. Les mécanismes rentrant dans la formation des poudres dans les couches minces déposées par plasma sont complexes et restent peu expliqués et ce, à cause essentiellement des difficultés expérimentales dans leur détection et leur suivi durant le processus de dépôt. Certains travaux de recherches ont néanmoins montré et mis en

évidence que le processus de formation de particules dans un plasma est un processus de croissance à plusieurs étapes [2, 11]. C'est un processus complexe, lié directement à la réactivité des molécules produites au sein de la phase gazeuse. En général, on admet que la formation des poudres se fait suite d'abord à un processus de nucléation [11]. Cette nucléation commence par l'agrégation d'atomes et/ou de fragments moléculaires entre eux, amenant au départ à la formation de nanoparticules dans la phase gaz du plasma et/ou sur les électrodes. Lorsque la taille des nanoparticules devient suffisamment importante dans la phase gaz, on parle alors de macro-particules ayant des tailles micrométriques. Si cette formation se fait dans la phase gazeuse et/ou sur l'électrode supérieure, sous l'effet de leur poids, ces microparticules tombent sur le substrat sous forme de poudres pour couvrir la couche mince homogène qui s'était formée durant le processus de nucléation et de croissance de ces poudres. Une autre hypothèse possible de formation des poudres serait une croissance directement sur le substrat suite à un début de nucléation dans la phase gazeuse et suivi ensuite d'un processus de grossissement des nanoparticules tombées sur la surface du substrat, par l'agrégation d'autres atomes et/ou fragments de molécules sur ces nanoparticules pour atteindre des dimensions micrométriques. A. A. Howling et al [12-13] ont suggéré que la formation de particules solides en phase gazeuse peut être décomposée en trois phases :

- 1- Création d'ions dans le plasma suite aux collisions des neutres avec des électrons de haute énergie. La création de ces ions augmente la probabilité de leur recombinaison avec des radicaux créés dans la phase gaz du plasma. Les agrégats obtenus de cette recombinaison peuvent être alternativement positifs, négatifs ou neutres.
- 2- Si ces agrégats sont chargés, d'autres processus de recombinaison entre eux peuvent se produire (les fluctuations des signes de charge les empêchent de se repousser totalement les uns les autres). On assiste alors à une sorte de coalescence entre ces agrégats. Des recombinaisons entre un agrégat chargé et un autre radical peuvent également se produire. Ces associations entre les agrégats chargés ainsi que celles entre les agrégats chargés et d'autres radicaux des molécules organosiliciées du précurseur amènent alors à un grossissement de la particule. Certains travaux utilisent le mot coagulation des particules pour parler d'un tel processus [11].
- 3- Si les particules en phase gaz deviennent électriquement neutres et/ou lorsque leur poids (la taille) devient suffisamment important (leur taille atteint une taille critique), elles tombent sur la surface du substrat pour recouvrir la couche mince relativement homogène en cours de formation.

La charge électrique des particules a un effet sur l'efficacité du processus de piégeage des poudres dans le plasma et ainsi sur la dynamique des poudres alors que le temps de dépôt a un effet sur la taille des poudres. Ceci est illustré sur la figure III.4 proposé par Hollenstein et al [11] pour représenter la taille des poudres et leur densité en fonction de la durée d'excitation du plasma [2, 15].

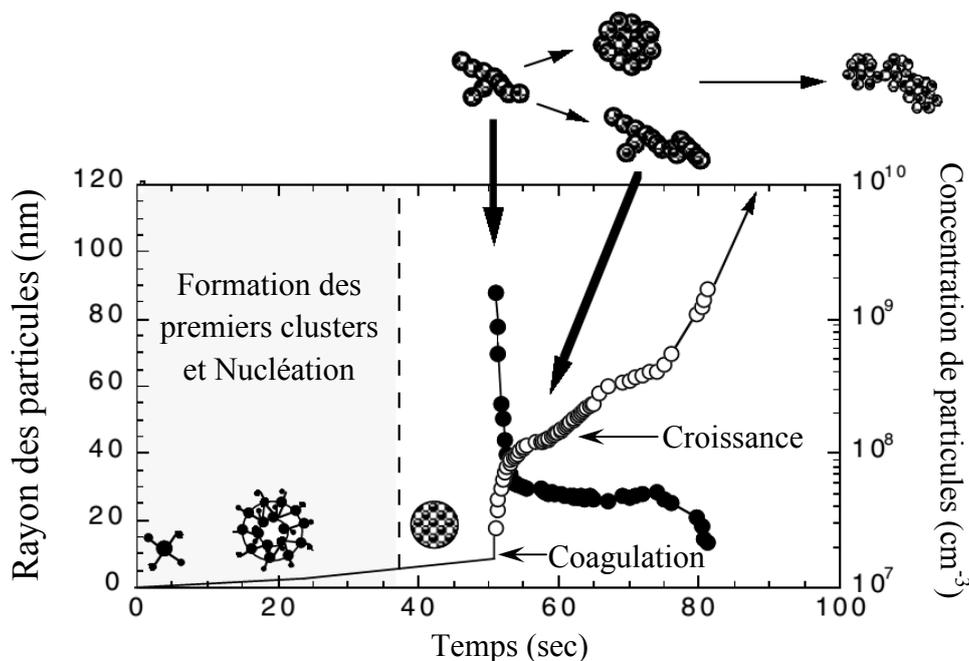


Figure III. 4 : Taille (symboles ouverts) et densité (symboles pleins) des particules en fonction de la durée d'allumage du plasma [2, 11, 15].

III.3. Etude de la morphologie des dépôts

III.3.1. Observation par microscopie électronique à balayage

Les observations par microscopie électronique à balayage ont montré que les films déposés à des pressions de 0.2 mbar sont lisses et homogènes sans aucune présence de poudres. Ceci a été également trouvé pour des dépôts élaborés à 0.4 mbar. Cependant comme le montre les images de la figure III.5, lorsque le temps de dépôt atteint 30 min, nous commençons à déceler la présence de poudres en faible proportion.

Ces poudres sont parsemées d'une manière aléatoire sur la surface de la couche mince déposée. Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'aspect de la surface des couches minces n'est plus brillant mais tend à être mat. Ce changement d'aspect de la surface du dépôt s'explique par la présence de ces poudres, quoique en faible quantité.

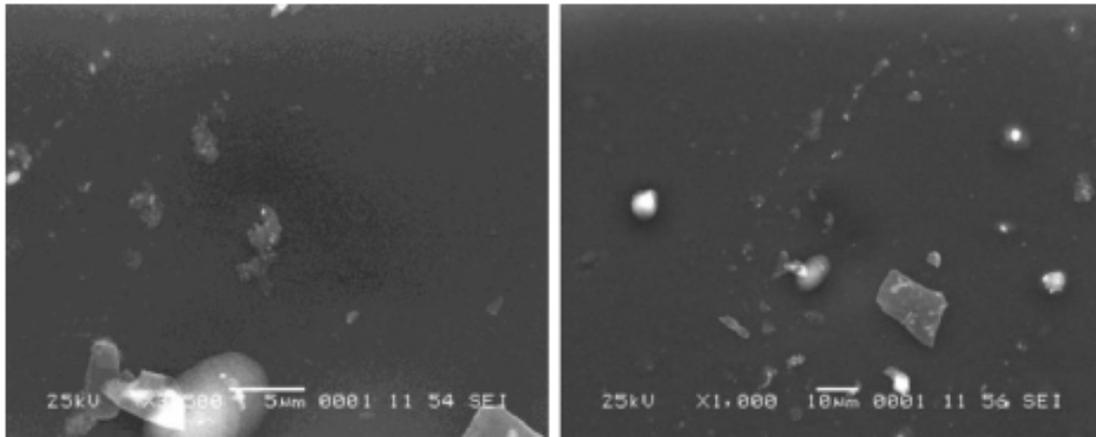


Figure III. 5 : Images MEB d'un dépôt élaboré à 0.4 mbar, 50 W ($t= 1800$ s, agrandissement $\times 1000$) [8].

Lorsque nous augmentons la pression du précurseur dans le réacteur à 0.5 mbar et lorsque le temps de dépôt dépasse 600 secondes, nous commençons à observer une plus grande concentration de poudres sur la surface de la couche mince organosiliciée déposée et l'aspect de la surface du dépôt devient mat et de couleur blanche. La figure III.6 représente des images MEB avec un agrandissement de $\times 110$ et $\times 1000$ relatives à un dépôt pendant 1200 secondes élaboré avec une pression de vapeurs de HMDSO de 0.5 mbar.

Ces micrographies montrent que des poudres couvrent complètement la surface de la couche mince déposée sur le substrat étudié (substrats de Polyimide et substrats de silicium). Ces poudres ont des tailles différentes variant d'environ 250 nm jusqu'aux alentours de 1.5 μm et sont réparties d'une manière homogène sur toute la surface du substrat. C. Petit-Etienne et al [9] dans leur travaux sur des couches minces déposées par plasma BF (fréquence de 60 kHz) ont également remarqué la présence de poudres sur la surface de leur dépôt de taille proche de celle que nous avons trouvé dans notre travail. Ils ont remarqué par ailleurs que l'augmentation du temps de dépôt à des valeurs supérieures à 30 minutes n'est pas accompagnée par une augmentation de l'épaisseur mais plutôt par l'apparition de particules de taille de l'ordre de 1 μm [16]. Les couches minces que nous avons déposées à une pression de 0.2 mbar sont très lisses et denses en comparaison avec les couches minces déposées à une pression de 0.5 mbar. Dans ce dernier cas, nous avons une croissance du type mixte c'est-à-dire 2 D et 3 D [17] du fait qu'il y a une formation de poudres sur la surface. Pour une pression de 0.2 mbar, la croissance du dépôt est plutôt bidimensionnel (2D) ; le dépôt est plus homogène (de type couche par couche) et la couche mince obtenue est plus dense [18].

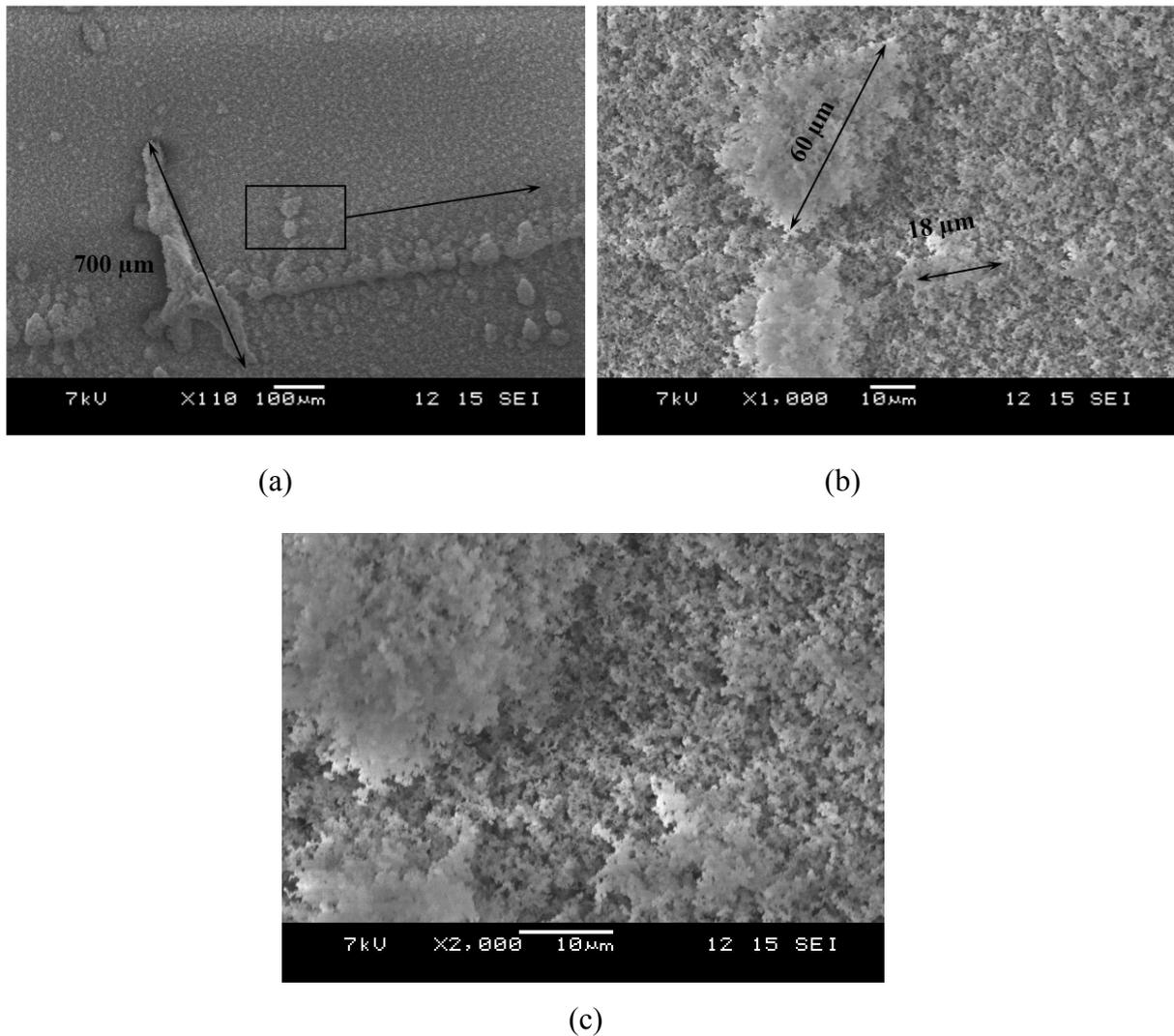


Figure III. 6 : Images MEB des poudres déposées par PPHMDSO à une pression de 0.5 mbar pendant un temps de 1200 secondes (agrandissement : (a) x110, (b) x 1000 ; (c) x 2000) [19].

III.3.2. Etude de la rugosité des dépôts par profilométrie

La rugosité de la surface des dépôts a été étudiée en utilisant un profilomètre de type KLA-Tencor Alpha-step IQ surface profiler. Sur la figure III.7 nous avons représenté la variation de la rugosité des dépôts en fonction du temps d'excitation du plasma créé dans les vapeurs de HMDSO à une pression de 0.2 mbar. Nous remarquons que la rugosité Ra de ces couches minces varie de 2.2 à 4.2 nm. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées par A.J. Choudhury et al [20] sur des couches minces déposées par plasma RF à partir de molécules de HMDSO avec des puissances de décharge variant de 20 à 140 W. Elles sont néanmoins plus importantes que celles trouvées par Yeo et al, (Ra de 0.14 nm) sur des

couches minces déposées par plasma RF à partir de vapeurs de HMDSO sous une pression de 0.66 mabr sur des substrats de verre et un temps de dépôt de 10 min [21].

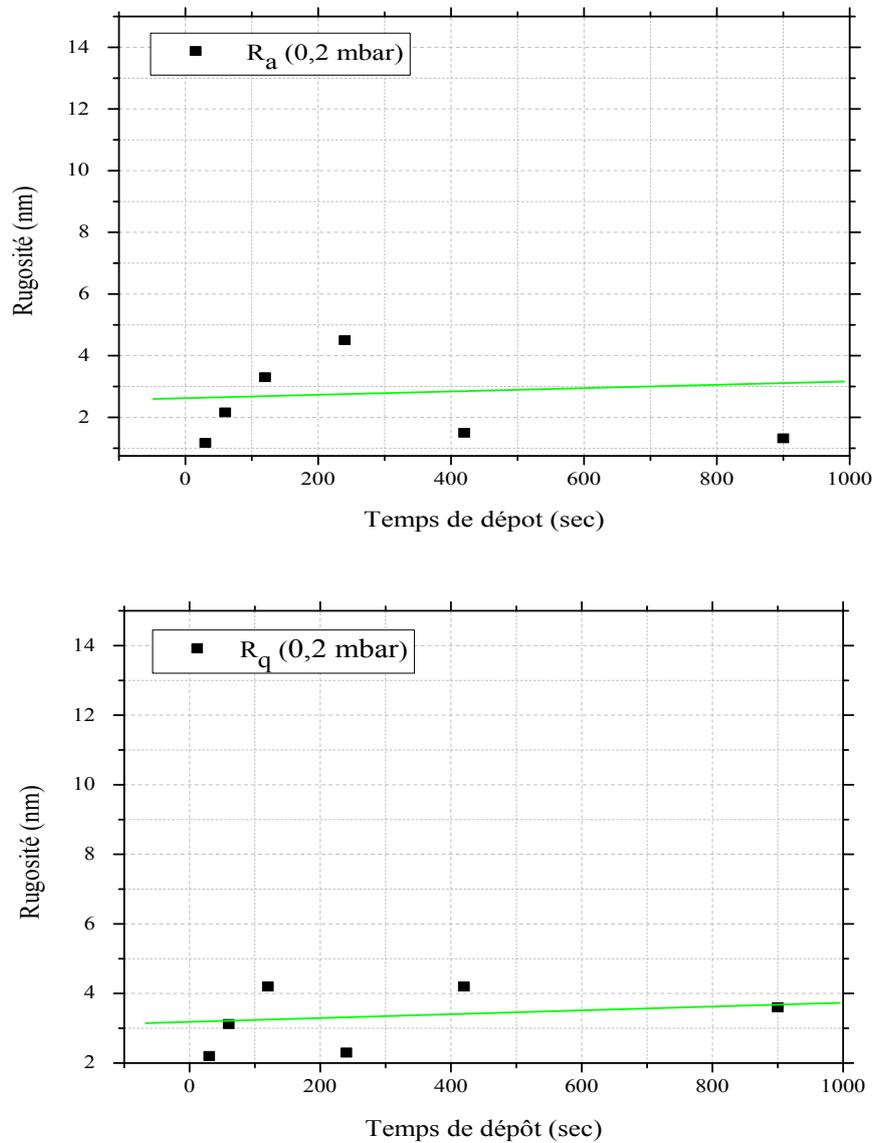


Figure III. 7 : Evolution de la rugosité de surface en fonction du temps de dépôt des couches minces déposées à une pression de 0.2 mbar. Ra représente la rugosité et Rq la moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation (mesurés par rapport à la ligne moyenne).

Lorsque les dépôts ont été élaborés à des pressions de 0.5 mbar, la présence de poudres sur leur surface leur confère une rugosité plus importante. Comme le montre les courbes de la figure III.8, cette rugosité augmente avec l'augmentation du temps de dépôt. D'environ 60 nm pour des temps de dépôt de 120 secondes, la rugosité augmente à environ 90 nm pour des temps de dépôt de 1800 secondes. Cette augmentation de la rugosité en fonction

de la durée de dépôt est causée par l'augmentation des tailles des poudres déposées sur la surface du substrat suite à une agglomération plus importante des nanoparticules entre elles lorsque le temps de dépôt est plus élevé, amenant alors à des tailles de poudres plus importantes et ainsi à une rugosité plus prononcée.

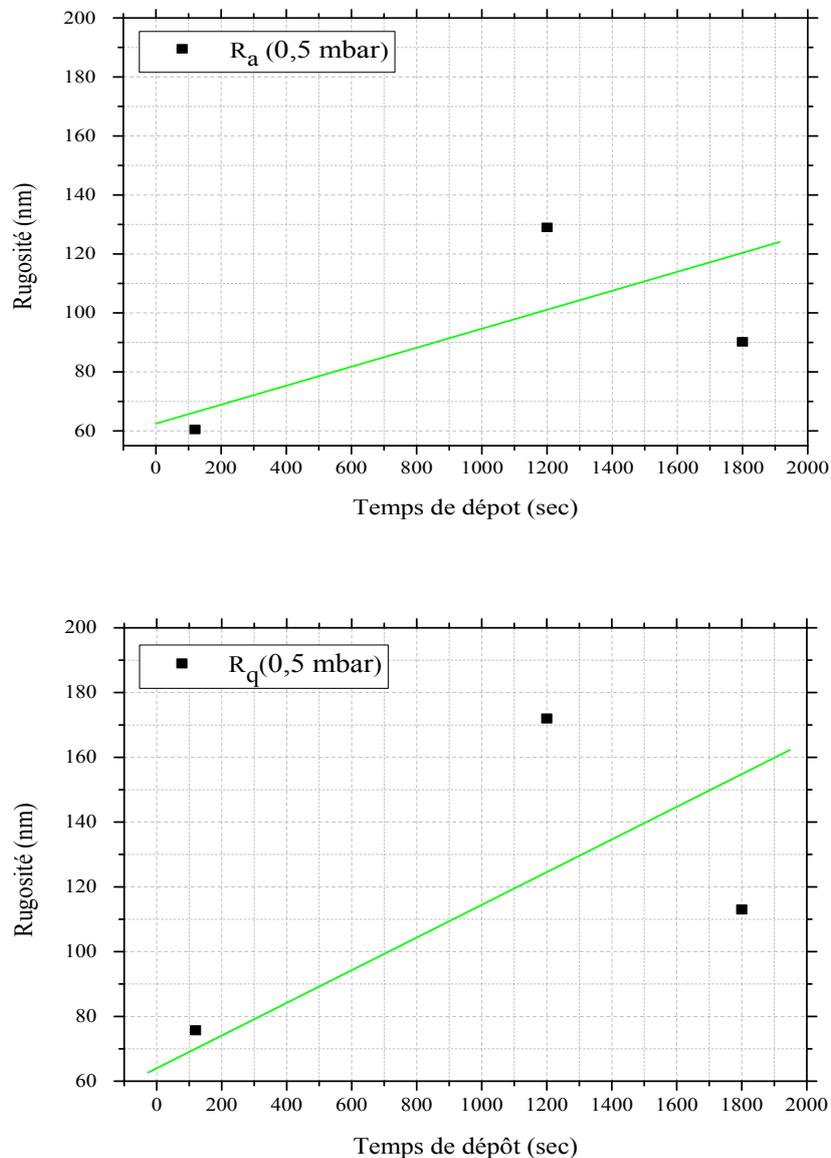


Figure III. 8 : Evolution de la rugosité de surface R_a et de la moyenne quadratique des écarts de hauteur sur la longueur d'évaluation R_q (mesurée par rapport à la ligne moyenne) en fonction du temps de dépôt des couches minces déposées à une pression de 0.5 mbar.

La présence d'une rugosité d'environ 60 nm à la surface des dépôts élaborés à 120 secondes montre en fait que la formation des poudres commence à des temps de dépôt inférieurs au temps du début du ralentissement de la vitesse de croissance que nous avons déterminée plus haut aux alentours de 600 secondes (**figure III.2**). La croissance avant ce

seuil est dominée par un processus surfacique (2D) amenant à une augmentation de l'épaisseur de la couche mince alors qu'au-delà de ce seuil, c'est la croissance tridimensionnel (3D), c'est-à-dire la formation de microparticules, qui domine le processus de formation des dépôts.

III.4. Caractérisation par spectroscopie FTIR des couches minces élaborées

Sur la figure III.9 nous avons reporté les spectres FTIR normalisés à l'épaisseur obtenus sur des couches minces déposées sur des substrats de silicium intrinsèque. A part la durée du dépôt qui a été variée (et par conséquent l'épaisseur des couches minces), tous les autres paramètres d'élaboration des couches minces ont été gardés constants. Les pics caractéristiques traditionnellement trouvés dans les couches minces déposées par plasma à partir de vapeurs de HMDSO sont retrouvés sur nos spectres. Leur attribution a été faite en se référant à plusieurs travaux publiés dans la littérature spécialisée [10, 22-35].

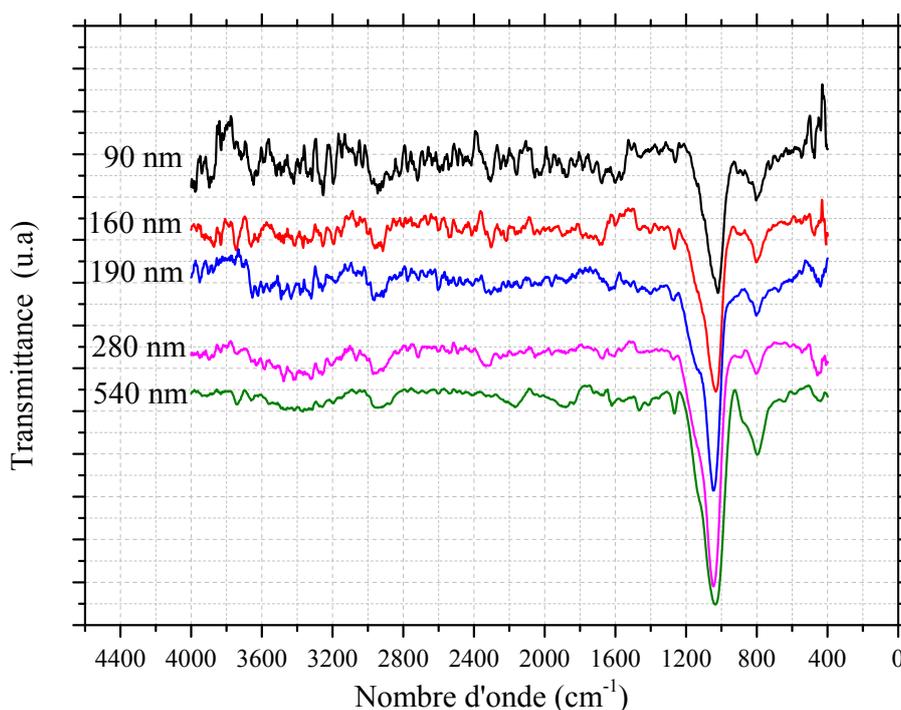


Figure III. 9 : Effet de l'épaisseur de dépôt sur les spectres infrarouge des couches minces déposées dans une pression de HMDSO dans la chambre de 0.2 mbar.

Le pic d'absorption le plus intense situé entre 1030 et 1080 cm^{-1} est affecté à la vibration d'élongation asymétrique Si-O-Si. Cette évolution des spectres FTIR en fonction de l'épaisseur des couches minces déposées (ou de la durée de dépôt) et la prédominance de l'intensité du pic de vibration de la liaison Si-O-Si en comparaison avec celle des autres pics de vibration relatifs aux autres liaisons chimiques présentes dans la couche mince, s'explique

par le fait que la liaison Si-O-Si est très forte et constitue l'ossature de la molécule de HMDSO. Le pic situé à 840 cm^{-1} est attribuée à la vibration de liaison Si-(CH₃)₃. La présence de cette vibration montre que des bouts de chaînes de la molécule du monomère sont gardés dans la couche mince déposée alors que certains ont été fragmentés par la puissance électrique transmise au plasma et ont conduit à la formation de groupements de type Si-(CH₃)₂. La présence de ce dernier groupement est révélée par le pic de vibration situé à environ 800 cm^{-1} . Notons que ce pic pourrait également être attribué à la vibration de la liaison Si-O qui en l'occurrence a un mode de vibration (rotation) dans la gamme $430\text{-}460\text{ cm}^{-1}$. Le pic de vibration apparaissant entre $1250\text{ et }1270\text{ cm}^{-1}$ est attribué à la vibration de déformation de la liaison Si-CH₃. Les pics dans la bande située entre $2960\text{ et }2900\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement aux vibrations de l'étirement symétrique et asymétrique des groupes CH_x (x = 1, 2, 3). Une bande entre $2100\text{ et }2200\text{ cm}^{-1}$ est affectée au mode de vibration d'étirement de la liaison Si-H ; la large bande entre $3200\text{ et }3700\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration des groupes Si-OH (silanol) et OH. Nous avons reporté sur le **tableau III.2** la liste des pics de vibrations généralement détectés dans les couches minces organosiliciées déposées par plasma à partir de vapeurs de HMDSO ainsi que leurs attributions possibles.

La caractérisation par spectroscopie FTIR a révélé la présence dans nos dépôts de liaisons qui n'existent pas dans la molécule du gaz précurseur comme la liaison Si-H, la liaison Si(CH₃)_n et la liaison OH. Ceci montre que la molécule a été significativement fragmentée par les espèces du plasma, amenant à une réorganisation des liaisons entre les atomes et/ou les groupements de la molécule du précurseur en de nouvelles liaisons. Toutefois, la présence des groupements Si(CH₃)₃ (les bouts de chaînes) et les groupements Si(CH₃)₂ suggèrent la présence d'une structure sous forme de chaîne linéaire de type SiO_x(CH₃)_y, comme le montre la figure III.10.

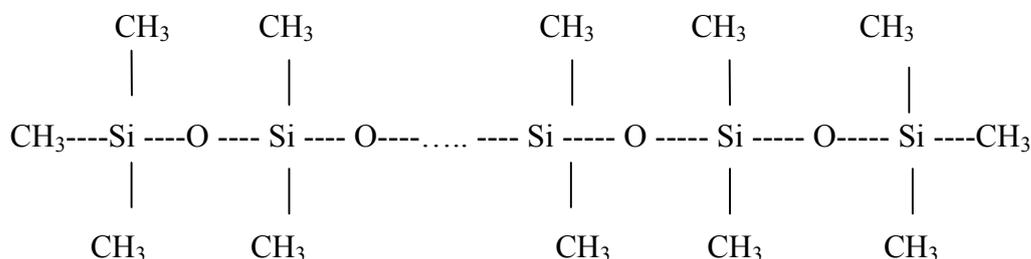


Figure III. 10 : Structure des dépôts sous forme de chaîne linéaire de type SiO_x(CH₃)_y.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Groupement attribué	vibration
3000-3700		OH	
2960		CH dans CH ₃	Etirement asymétrique
2900		CH dans CH ₂	Etirement asymétrique
2820		CH ₃ dans Si-O-CH ₃	Etirement asymétrique
2341		C-O du CO ₂ dans l'air	
2250-2100		SiH	Etirement (stretching)
1735-1715		C=O	Etirement
1440		CH dans SiCH ₃	Déformation (bending)
1410		CH dans SiCH ₃	Déformation asymétrique
1410-1380		CH ₂ dans SiCH=CH ₂	Déformation
1280-1250		CH dans SiCH ₃	Déformation symétrique
1150-1000	1080	Si-O-Si	Etirement asymétrique
	1030	Si-O-C / Si-O-Si	
950-800		SiH	Déformation
910-830		SiO dans SiOH	Etirement
855 et 800		CH ₃ dans Si(CH ₃) ₂	Rotation plane (rocking)
840 et 765		CH ₃ dans Si(CH ₃) ₃	Rotation plane
765		CH ₃ dans SiCH ₃	Rotation plane
850-800		Si-O-C dans SiOCH ₃	Etirement symétrique
800		Si-O-Si	Déformation
450		Si-O-Si	Rotation plane

Tableau III.2 : Attributions des pics IR pour des dépôts plasmas à partir de vapeurs de HMDSO.

Avec ces chaînes coexistent divers groupements tels que les liaisons Si-H et les groupements hydroxyles OH. Les groupements OH dans les couches minces peuvent provenir de la dissociation de la molécule par le plasma et des réactions entre ses atomes et/ou entre ses atomes et les atomes d'oxygène du gaz résiduel dans l'enceinte. Une absorption de la vapeur d'eau après la remise à l'air des échantillons et durant leur stockage peut également être à l'origine de la présence des groupements -OH. D'une manière simplifiée, les spectres FTIR semblent indiquer que ces dépôts possèdent une structure polymérique pouvant s'écrire sous la forme SiO_xC_yH_z [10, 22, 25, 26, 30-31, 33]

Raynaud et al [22] ont étudié le mécanisme de dissociation de la molécule de HMDSO par un plasma micro-ondes basse pression et ce, par spectroscopie FTIR de la phase gaz. Ils ont révélé que pour les faibles puissances, la molécule de HMDSO est faiblement dissociée alors que pour des puissances plus fortes, sa dissociation est beaucoup plus importante et les espèces résultantes sont de plus petite taille. H.U. Poll et al [10], ont montré que les fragments instables issus de la dissociation de la molécule de HMDSO sont consommés par la croissance des couches minces ou par la production de nouveaux gaz stables. Magni et al [36] ont suggéré que la voie la plus probable pour la dissociation de la molécule de HMDSO par un plasma radiofréquence basse pression commence d'abord par l'abstraction des groupements CH_3 amenant alors à la production d'un radical $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_5$. Par ailleurs, les liaisons Si-O et Si-C pourraient être brisées par impact électronique.

La dissociation de la molécule de HMDSO par un plasma à pression atmosphérique a été étudiée par Sonnenfeld et al. [37]. Ces auteurs ont utilisé pour cela une décharge à barrière diélectrique en régime filamentaire et ont proposé deux voies de dissociation de la molécule. La voie dominante consiste à casser la liaison Si-C et à former des radicaux de taille relativement importante. Ces radicaux peuvent ensuite aller à la surface ou se recombiner. L'autre voie possible consiste à casser la liaison Si-O et former des radicaux siliciés de plus petite taille pouvant à leur tour aller à la surface ou se recombiner. Ces deux voies sont représentées sur la figure III.11. Signalons que Massines et al ont remarqué l'absence de la formation de poudres dans un plasma atmosphérique créé dans des vapeurs de HMDSO ; ils ont expliqué ceci par la faible réactivité de la molécule de HMDSO et par le fait que les radicaux obtenus suite à la dissociation de HMDSO sont plus réactifs avec la surface qu'avec les autres radicaux en phase gaz [38]. Foest et al dans leurs études sur le dépôt de films minces organosiliciés à partir de molécules de HMDSO dans une décharge luminescente à pression atmosphérique en présence d'hélium ont conclu que les deux types d'espèces pouvant jouer le rôle de précurseur dans les processus de dépôt, sont les radicaux et les ions mais ils n'ont pas pu identifier l'espèce dominante participant au dépôt en soulignant toutefois que celle-ci dépend des conditions expérimentales [39].

Les travaux rappelés ci-dessus montrent que les mécanismes chimiques de dissociation de la molécule de HMDSO sont loin d'être maîtrisés. Ils dépendent fortement

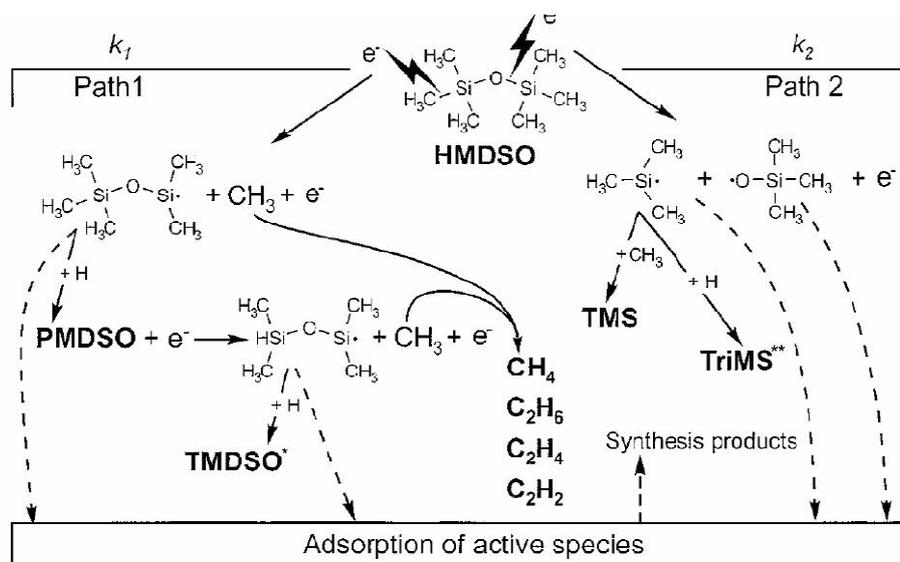


Figure III. 11: Schéma du mécanisme chimique de dissociation de la molécule de HMDSO par plasma [2].

des conditions expérimentales et quelle que soit la pression, l'abstraction du groupement CH_3 est l'étape initiale la plus probable de la dissociation de la molécule de HMDSO étant donné la faible énergie de la liaison Si-C [2]. Nous remarquons par ailleurs que les couches minces que nous avons déposées à 0.2 mbar présentent des spectres ayant approximativement la même allure. Seule une légère augmentation de l'intensité du pic de la vibration Si-O-Si située dans la gamme $1030\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ et de celle de la liaison Si-(CH_3)₂ située aux alentours de 800 cm^{-1} est enregistrée lorsque la durée du dépôt augmente (figure III.12). Par conséquent, il apparaît qu'une fois que l'interface substrat-couche mince déposée s'est formée, l'épaisseur n'a pas d'influence significative sur la composition des dépôts élaborés. L'épaisseur de cette interface est difficile à déterminer avec les moyens expérimentaux dont nous disposons.

Néanmoins comme le montre les spectres FTIR-ATR relatifs à des couches minces que nous avons élaborées à une pression de 0.4 mbar sur des films de polyimide de 50 microns d'épaisseur (Figure III.12), les vibrations des liaisons chimiques de la surface de ce substrat ne deviennent négligeables que si l'épaisseur de la couche mince organosiliciée déposée dépasse plus d'une centaines de nm [8]. Rappelons que la spectroscopie FTIR-ATR permet de caractériser les liaisons chimiques de la surface de l'échantillon jusqu'à une profondeur de l'ordre du micromètre.

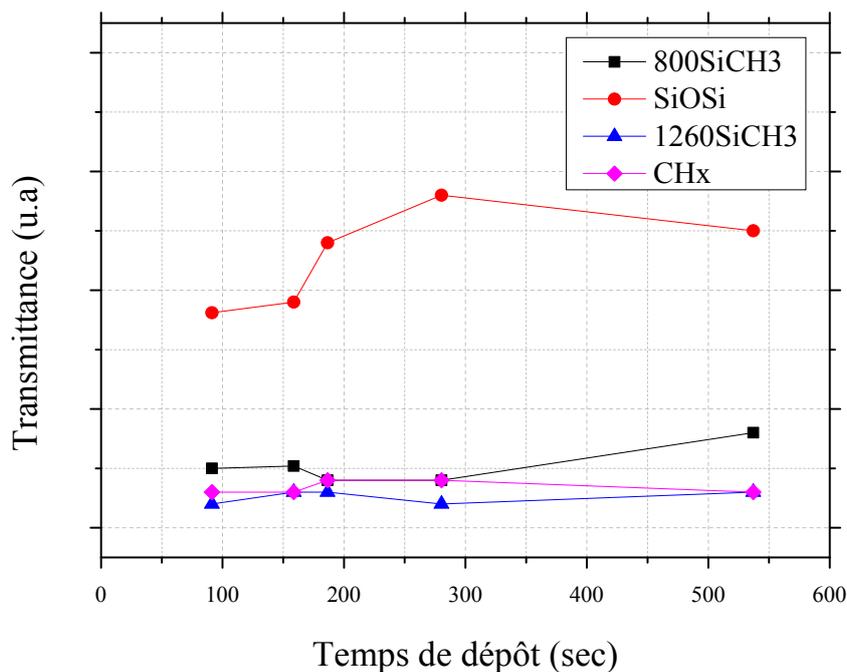


Figure III. 12 : Evolution de l'intensité des différentes liaisons chimiques dans les couches minces élaborées en fonction du temps de dépôt

Sur la figure III.13 nous avons reporté le spectre FTIR-ATR de la surface du substrat de Polyimide vierge utilisé ainsi que ceux de films de Polyimide traités par des couches minces organosiliciées dont nous avons varié la durée de dépôt et ainsi l'épaisseur. Sur le spectre FTIR-ATR relatif aux films de Polyimide nus, nous remarquons la présence de tous les éléments chimiques constituant le Polyimide telles que les liaisons C-N, N-H, C=C et C=O. Le **tableau III.3** reporte l'attribution des principaux pics détectés dans un film de polyimide traité par un dépôt élaboré par plasma à partir de vapeurs de HMDSO. Plus la durée du dépôt augmente (et donc l'épaisseur de la couche mince organosiliciée déposée augmente), plus l'intensité des pics de ces liaisons diminue. Pour des couches élaborées à des durées supérieures à 6 min (épaisseur de l'ordre de 530 nm), de nouveaux pics commencent à apparaître. Ces pics sont relatifs à des liaisons chimiques dans la couche mince élaborée. A partir de 20 min (épaisseur de la couche mince dans la gamme 1600-2600 nm), les pics de vibration apparaissant sur les spectres FTIR-ATR sont dans leur quasi-totalité relatifs aux vibrations des liaisons chimiques dans la couche mince même. Nous retrouvons ainsi le pic le plus intense correspondant à la vibration de la liaison Si-O-Si (aux alentours de 1040 cm^{-1}), le pic situé aux alentours de 1260 cm^{-1} attribué à la vibration de la liaison Si-CH₃ et les pics relatifs aux vibrations dans les groupements Si-(CH₃)₃ et Si-(CH₃)₂ dans la gamme de nombres d'onde $800\text{-}845\text{ cm}^{-1}$.

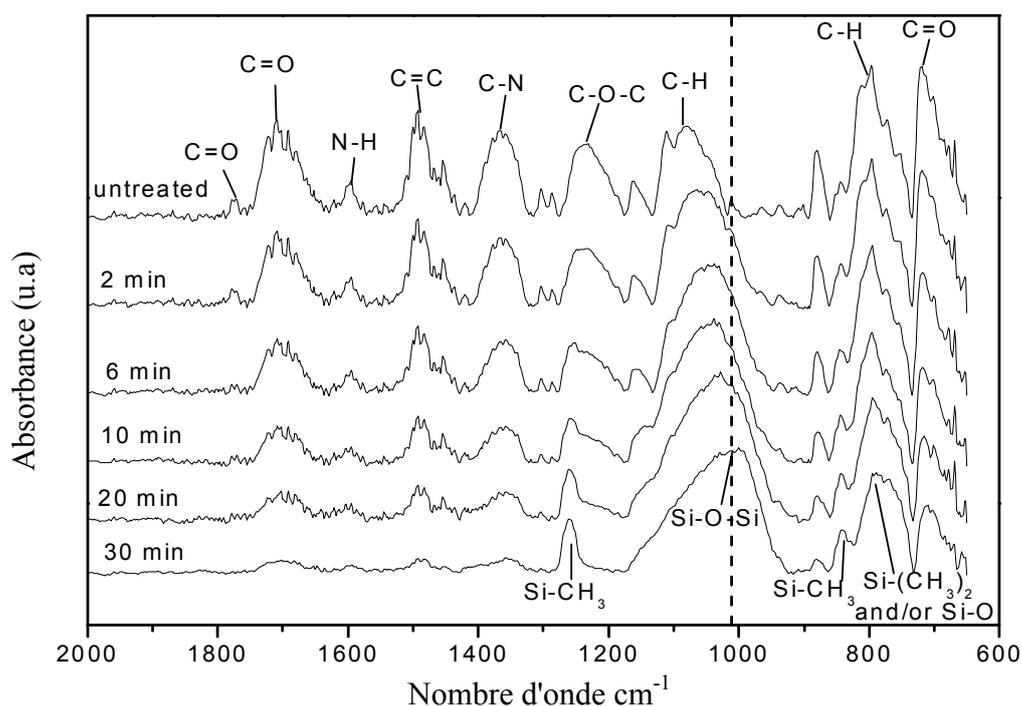


Figure III. 13: Spectres FTIR-ATR obtenus sur des films de Polyimide traités par des couches minces déposées à une pression de 0.4 mbar et différentes durées [8].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe attribué	Type de vibration
1780	C=O	
1770	C=C	Etirement (stretching)
1730	C-N in imide	
1720	C=O	
1650	O=C-N (liaisons avec l'amide)	
1500	C=C in C ₆ H ₅	Etirement (stretching)
1260	CH ₃	Etirement symétrique et asymétrique
1200 et 1380	N-H	
1000-1150	Si-O-Si	Etirement asymétrique
1100	C-N	stretching in cyclic imide groupe
840-850	Si- CH ₃	

Tableau III.3 : Attribution des pics FTIR-ATR à la surface d'un film de Polyimide traité par un dépôt élaboré par plasma à partir de vapeurs de HMDSO.

Sur la figure III.14 nous avons reporté les spectres FTIR de dépôts organosiliciés élaborés à une pression de 0.5 mbar et différentes durées d'excitation du plasma BF sur du silicium intrinsèque. Ces spectres ont été normalisés à l'épaisseur des couches minces. Bien que la présence de poudres sur la surface des dépôts élaborés rend la mesure de l'épaisseur par profilométrie délicate et entache la précision de mesure (une erreur proche de la valeur de la rugosité déterminée dans le paragraphe plus haut peut exister), néanmoins cette normalisation permet de mieux représenter l'effet de la durée de dépôt (et en l'occurrence l'épaisseur du dépôt) sur la composition de ce dernier.

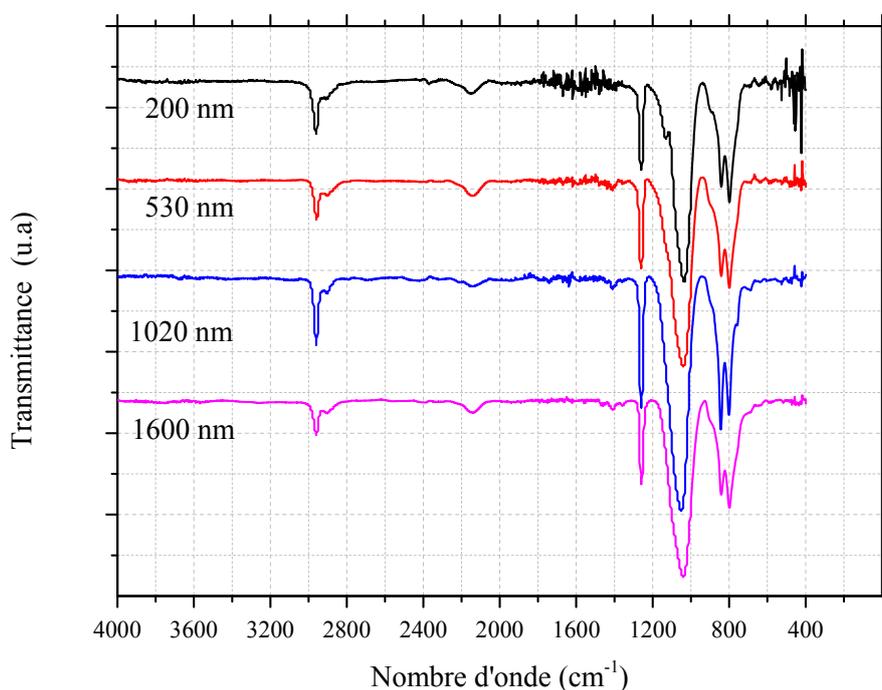


Figure III. 14 : Effet de l'épaisseur des dépôts élaborés à une de 0.5 mbar sur leurs spectres FTIR.

Il apparaît clairement que dans la gamme d'épaisseur 200-1600 nm, les spectres FTIR enregistrés ne présentent pas de différence significative, du moins en ce qui concerne la composition chimique des dépôts. Nous remarquons que la présence de poudres dans des concentrations importantes sur la surface des dépôts n'induit aucun changement significatif sur l'allure des spectres et les liaisons chimiques présentes dans les dépôts. Ainsi, tous les pics principaux caractéristiques des couches minces élaborées pour des pressions inférieures sont retrouvés comme le pic dominant situé aux alentours de $1030-1080\text{ cm}^{-1}$ (vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si), les pics liés au groupements CH_x (aux environs de 1260 , 840 et 800 cm^{-1}), Ceci est mieux illustré sur la **figure III.15** représentant la variation de l'intensité des différents pics de vibration en fonction de la durée de dépôt. Nous remarquons

que dans la gamme temporelle explorée, les différents pics détectés par spectroscopie FTIR ne présentent pas de dépendance significative avec la durée de dépôt.

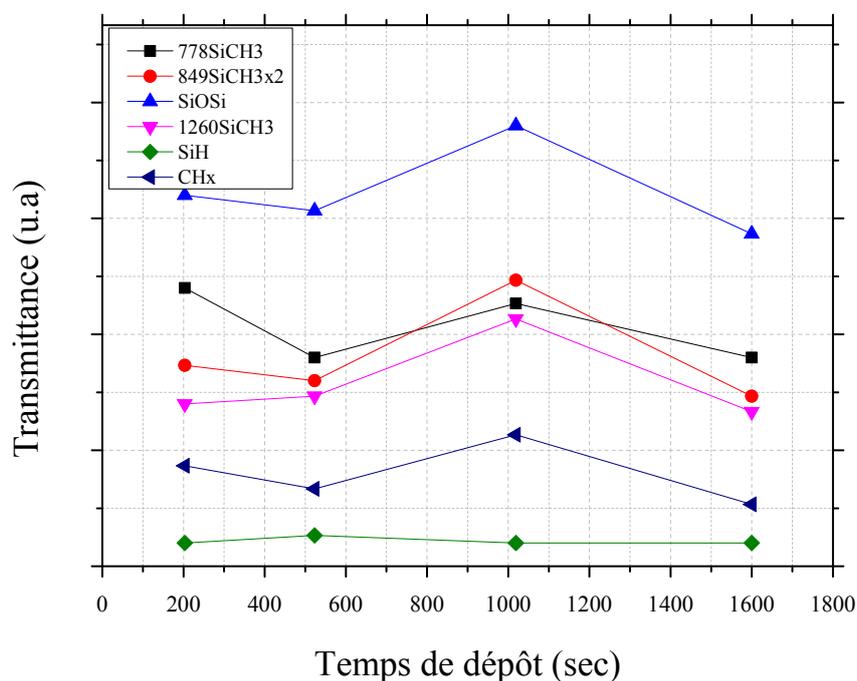


Figure III. 15 : Effet du temps d'élaboration (épaisseur des dépôts) sur la variation de l'intensité des différents pics des spectres FTIR des dépôts élaborés à une pression de 0.5 mbar.

III.5. Effets des dépôts élaborés sur la mouillabilité de surface de films de Polyimide et de substrat de silicium

L'effet des dépôts organosiliciés sur la mouillabilité de la surface de deux type de substrats (silicium et Polyimide) a été étudié à travers la mesure de l'angle de contact que fait une goutte d'eau déminéralisée de volume 5 μ l sur la surface du substrat considéré recouvert par ce dépôt. La figure III.16 montre la forme de cette goutte d'eau placée sur l'échantillon de polyimide et de silicium avant, après le traitement par un dépôt élaboré par plasma créé dans des vapeurs de HMDSO à une pression de 0.2 mbar. Nous remarquons que pour les deux types de substrats, la forme de la goutte change notablement après le traitement par la couche mince organosiliciée. Les deux substrats étudiés ont un certain caractère hydrophile, plus prononcé pour le substrat de silicium.

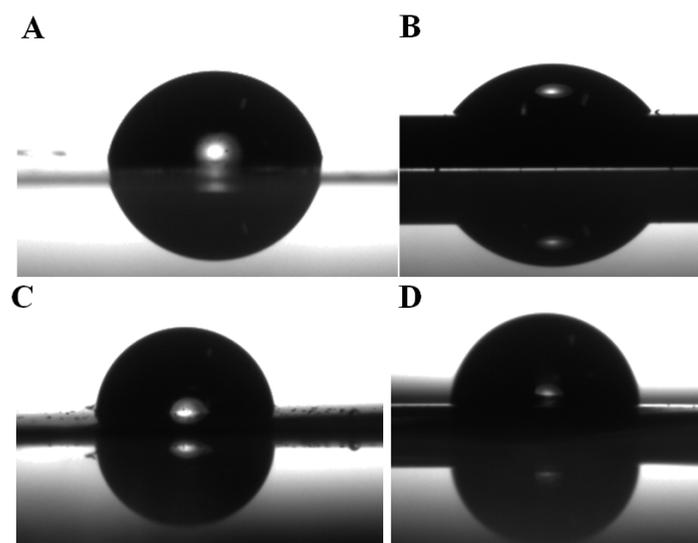


Figure III. 16 : Images de la forme d'une goutte d'eau placée sur des substrats non traités et traités par un dépôt élaboré par plasma à partir d'une pression de vapeurs de HMDSO de 0.2 mbar pendant une durée de 600 secondes : (A) sur Polyimide vierge ; (B) sur silicium vierge ; sur dépôts élaborés à partir de HMDSO sur Polyimide (C) ; sur substrats de silicium (D) .

Sur la figure III.17 nous avons reporté la variation de l'angle de contact en fonction de la durée du dépôt (épaisseur) élaboré à partir des molécules de HMDSO. L'angle de contact augmente rapidement dès les premiers instants du dépôt, passant de 64° et 45° pour des substrats de Polyimide et de silicium non traités, respectivement, à environ 84° pour les deux substrats traités pendant plus de 200 secondes. Comme la surface des couches minces déposées à une pression de 0.2 mbar est pratiquement lisse et leur rugosité de surface n'est pas affectée par la variation du temps de dépôt, cette augmentation de l'angle de contact à environ 84° est principalement due à l'augmentation révélée par l'analyse FTIR, de la concentration de groupes C-H_x sur la surface des substrats. L'angle de contact pour les deux types de substrats atteint une même valeur de saturation (84°), ce qui montre qu'une fois que la couche est suffisamment épaisse (supérieure à environ 100 nm), l'effet d'interface devient fortement atténué et ce sont plutôt les propriétés de la couche mince organosiliciée déposée qui contrôlent la mouillabilité du substrat traité. Par ailleurs, cette saturation révèle que l'augmentation du temps de dépôt n'a pas d'effet notable sur la composition des couches minces déposées, notamment en termes de groupements chimiques agissant sur la mouillabilité. Cette assertion est confirmée par les résultats de la caractérisation FTIR montrant que les spectres infrarouges des couches minces sont sensiblement similaires indépendamment de leur épaisseur, si ce n'est une légère augmentation des groupements de type CH_x (figures III.9 et III.11) connue par leur caractère hydrophobe [8, 19].

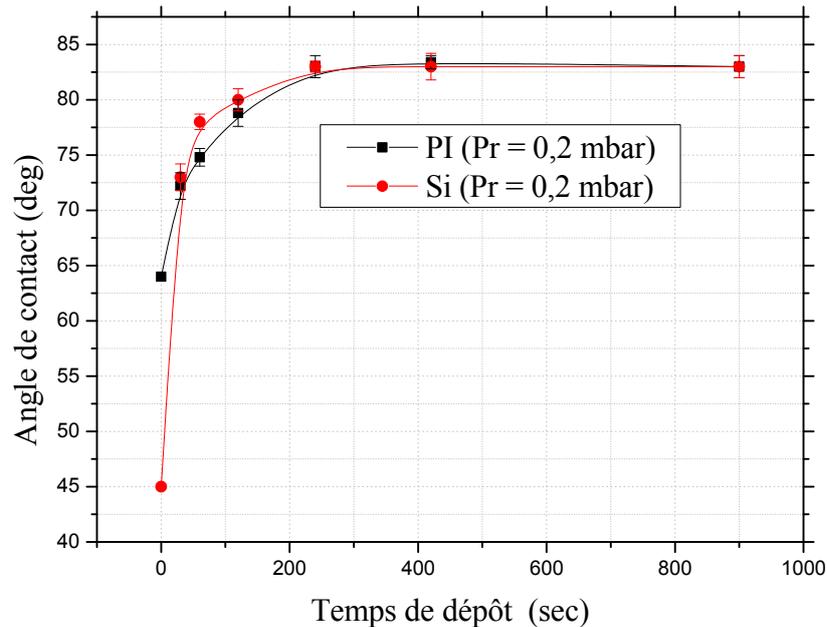


Figure III. 17 : Variation de l'angle de contact sur les substrats de silicium et Polyimide en fonction de la durée des dépôts de couches minces élaborées à partir de vapeurs de HMDSO à une pression de 0.2 mbar.

Ces résultats sont proches de ceux trouvés par Moon et al sur une surface de dioxyde de silicium (SiO_2) recouvert par de couches minces déposées par plasma radiofréquence de puissance 10 W dans une pression de 0.6 mbar de vapeurs de HMDSO [40]. De 46° mesuré sur la surface de SiO_2 non traitée, ces auteurs ont trouvé que l'angle de contact augmente jusqu'à 84° sur la surface de SiO_2 traitée par la couche mince déposée à partir de molécules de HMDSO. Yeo et al [21] ont mesuré une valeur de l'angle de contact de 90° sur des substrats de verre recouverts de couches minces déposées par plasma radiofréquence à partir de vapeurs HMDSO à une pression de 0.66 mbar.

Sur la figure III.18 nous avons représenté la variation de l'angle de contact mesuré sur un film de Polyimide en fonction de la durée des dépôts élaborés à une pression de 0.4 mbar. L'angle de contact atteint également une valeur de l'ordre de 84° pour une durée de dépôt d'environ 200 secondes, il augmente à 110° pour une durée de 600 secondes et se stabilise aux alentours de 115° pour une durée du dépôt au-delà de 1200 secondes conférant ainsi à la surface du substrat de Polyimide un caractère nettement hydrophobe.

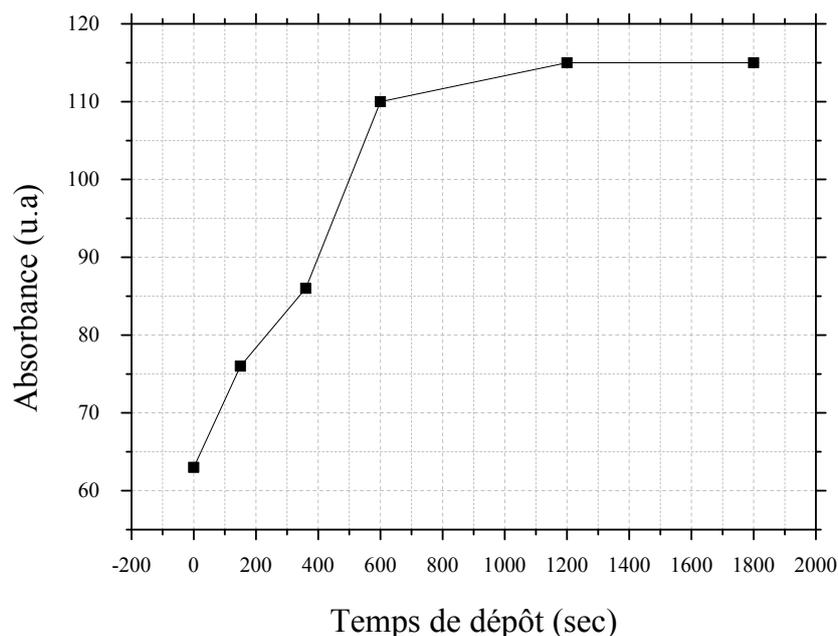
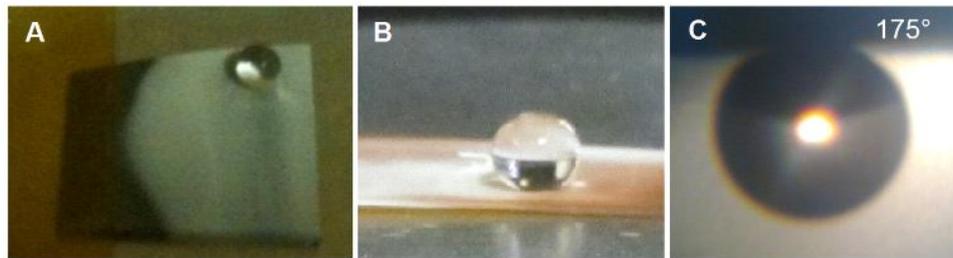


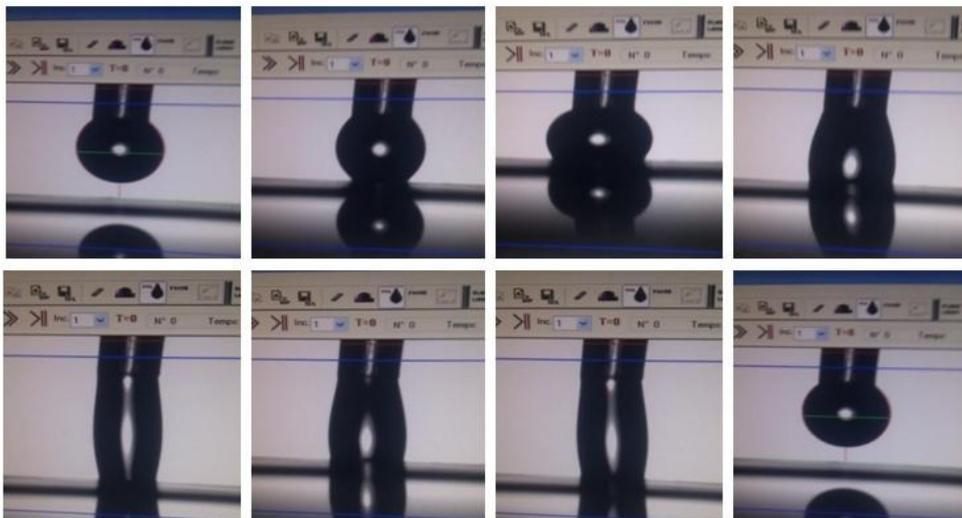
Figure III. 18 : Variation de l'angle de contact mesuré sur des substrats de Polyimide traités par le dépôt dessus de couches minces déposées à 0.4 mbar en fonction de la durée des dépôts [8].

Cette valeur de l'angle de contact de 115 degrés obtenue pour des épaisseurs de l'ordre de 1700 nm (soit une augmentation de près de 37% par rapport à la saturation atteinte pour des couches minces élaborées à 0.2 mbar (84°)) s'explique beaucoup plus par un changement de la morphologie de la surface du dépôt élaboré sur les substrats de polyimide. En effet, nous avons signalé précédemment que l'augmentation de la durée des dépôts élaborés à 0.4 mbar, induit beaucoup plus un changement de l'aspect de leur surface visible à l'œil nu (aspect mat tendant vers une couleur blanche) sans modification notable de leur composition. Les spectres FTIR-ATR ont révélé que l'allure des spectres relatifs aux dépôts réalisés durant un temps de 1800 secondes est similaire à celle des dépôts élaborés à 0.2 mbar. Par ailleurs, les observations MEB ont révélé pour des temps de dépôt de l'ordre de 1800 secondes, l'apparition de poudres de petites tailles et de faible concentration, parsemées d'une manière aléatoire. L'aspect mat de la surface des dépôts est probablement dû à une surface rugueuse causée par la présence de nano-poudres, quoique de faibles concentration mais qui permettent de passer d'une surface de Polyimide à caractère hydrophile à une surface à caractère hydrophobe. L'effet des poudres sur l'amélioration de l'hydrophobie des surfaces de films de Polyimide est encore plus significatif lorsque les dépôts ont été élaborés à une pression de 0.5 mbar. Les gouttelettes d'eau ont une forme sphérique parfaite (figure III.19 (a)) ; parfois, les gouttelettes ne peuvent pas être déposées sur la surface traitée et restent

attachées à la micro-seringue comme ceci est illustré sur la **figure III.19 (b)** montrant ainsi un caractère de super-hydrophobie des substrats de Polyimide et de silicium traités par ces dépôts.



(a)



(b)

Figure III. 19 : Photographies montrant la forme d'une goutte d'eau de 5 µl placée sur une surface recouverte par les poudres créées par plasma dans des vapeurs de HMDSO.

(a) : (A) substrat de Si, (B) et (C) substrat de PI.

(b) : Images d'un dépôt automatique d'une gouttelette déposée sur la surface traitée, montrant l'attachement de la goutte d'eau à la micro-seringue.

L'évolution de la valeur de l'angle de contact en fonction de la durée des dépôts élaborés à une pression de 0.5 mbar représentée sur la figure III.20 montre que pour un temps de dépôt supérieur à 120 secondes, l'angle de contact atteint une valeur d'environ 175 °. Cette valeur de l'angle de contact est supérieure de près de 110% par rapport à celle obtenue sur les dépôts élaborés à 0.2 mbar. Elle est légèrement supérieure à celle obtenue par Lazauskas et al. (169 °) sur des couches minces de PPHMDSO déposées par décharge d'arc [41].

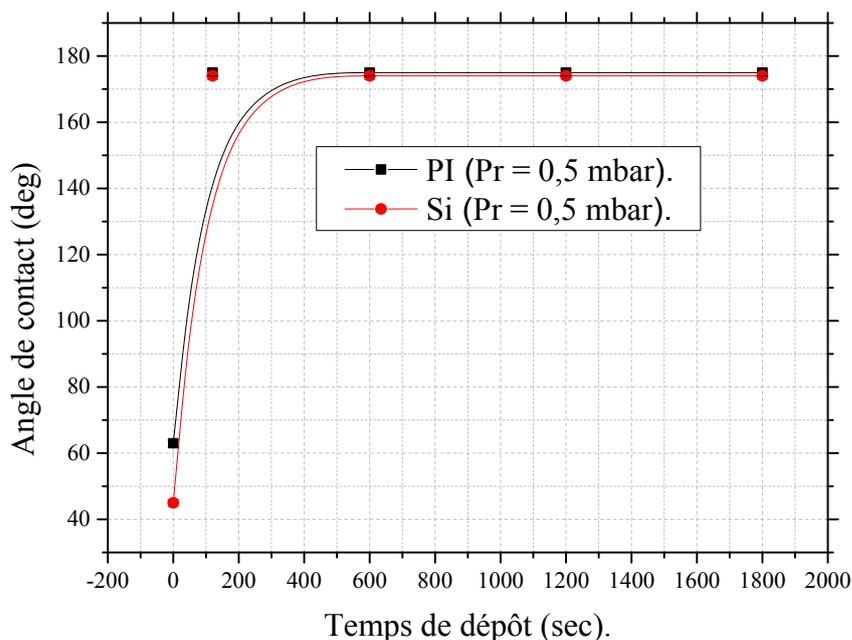


Figure III. 20 : Variation en fonction du temps de dépôt de l'angle de contact sur les substrats de silicium et Polyimide recouvert par des couches minces déposées à une pression de 0.5 mbar de HMDSO.

Le caractère organique prononcé des dépôts élaborés à une pression de 0.5 mbar contribue certainement à l'amélioration de l'hydrophobie des substrats traités par ces dépôts, sans toutefois, comme nous l'avons montré pour les couches minces élaborées à une pression de 0.2 mbar, dépasser un angle de 84°. Par ailleurs, les résultats de l'analyse par spectroscopie FTIR sur les dépôts élaborés à une pression de 0.5 mbar montrent que la composition chimique des dépôts n'est pas affectée par l'augmentation de leur épaisseur (figures III.14 et III.15). Il est par conséquent manifeste que la super-hydrophobicité obtenue sur les surfaces que nous avons traitées avec des dépôts élaborés à 0.5 mbar est conférée principalement par la croissance de poudres en grande concentration révélée par les observations MEB (figure III.6) et par la rugosité importante de leur surface (de l'ordre de 60 nm dès les premiers secondes de dépôt et atteignant plus de 100 nm pour les longues durées de dépôt (figure III.8). Cependant, s'il est bien connu que la rugosité de surface a un effet non négligeable sur l'angle de contact [42-44], une fois que des valeurs importantes d'angle de contact ont été atteintes, elle ne peut y contribuer sur sa modification que faiblement. En effet, Lazauskas et al [41] ont montré qu'une couche mince de PPHMDSO déposée par arc à partir de vapeurs de HMDO et ayant une rugosité 18 nm présente un angle de contact de 167°, une rugosité de 74 nm (soit une augmentation de près de 400%) n'affecte l'angle de contact que de 2° passant à 169°. Kylián et al [45] ont mesuré sur des revêtements à base de nanoparticules recouvertes de couches

minces fluocarbonées déposées par plasma des valeurs de l'angle de contact proches de ce que nous avons obtenues dans notre travail. Ils ont également établi qu'une saturation de l'angle de contact est atteinte pour des rugosités entre 60 et 100 nm. Dans notre cas, la valeur de saturation de l'angle de contact est atteinte pour une valeur de rugosité d'environ 60 nm. Il apparaît ainsi que nos résultats sont en bon accord avec ceux publiés dans la littérature [46].

III.6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que le dépôt de couches minces élaborées par plasma à partir de vapeurs de HMDSO permet d'améliorer considérablement le caractère hydrophobe des substrats traités avec. Le caractère organique, notamment la présence de groupements de type CH_x dans les dépôts élaborés, permet d'atteindre un angle de contact de 84° sur les surfaces traitées. Nous avons montré qu'une augmentation de la pression du gaz précurseur dans l'enceinte de dépôt de 0.2 à 0.5 mbar permet la formation de poudres sur les couches minces déposées. Ces poudres induisent la présence d'une rugosité sur le dépôt et amènent à l'obtention d'une super-hydrophobie des substrats de Polyimide et de silicium traités.

III.7. Références

- [1] Martin, P.M., Handbook of deposition technologies for films and coatings: science, applications and technology, 2009, Editeur: William Andrew,- 0815520328.
- [2] Enache, I., Etude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend à pression atmosphérique en mélange HMDSO-N₂O-N₂ et SiH₄-N₂O-N₂, 2007, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier,
- [3] Porras, F.B.i., Functional properties and applications of plasma polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) thin films, 2015, Thèse de doctorat, Université de Barcelona, Física Aplicada i Òptica
- [4] Yasuda, H., Plasma Polymerization, 1985, Editeur: Harcourt Brace Jovanovich - ISBN 0-12-768760-2.
- [5] Nouicer, I.d.A., Etude de l'effet des paramètres de dépôt d'une couche mince déposée sur un film de polyimide sur sa mouillabilité, 2010, Thèse de doctorat, Université de Constantine,
- [6] Mu-Rong Yang, K.-S.C., Shao-Ta Hsu, Tzong-Zeng Wu, Fabrication and characteristics of SiO_x films by plasma chemical vapor deposition of tetramethylorthosilicate. Surface and Coatings Technology, 123 (2000) 204–209.
- [7] Haruhisa Kinoshita, N.O., Influence of plasma heating of wafer substrates on SiO₂ deposition rate in a TEOS/O₂ high-density plasma CVD system. Vacuum, 74 (2004) 99 – 104.
- [8] Z. Ziari, I.Nouicer, S. Sahli, S. Rebiai, A. Bellel, Y. Segui, P. Raynaud, Chemical and electrical properties of HMD SO plasma coated polyimide. Vacuum, 93 (2013) 31-36.
- [9] Petit-Etienne, C., Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur de l'acier: application aux propriétés anticorrosion, 2007, Thèse de doctorat, Chimie ParisTech,
- [10] H.-U. Poll, J.M., M. Arzt, M. Friedrich, R. Rochotzki and E. KreyBig, Optical properties of plasma polymer films. Surface and Coatings Technology, 59 (1993) 365-370.
- [11] Hollenstein, C., The physics and chemistry of dusty plasmas. Plasma Phys. Control. Fusion, 42 (2000) 93-104.

- [12] A. A. Howling, J.L.D., and Ch. Hollenstein, Negative ion mass spectra and particulate formation in radio frequency silane plasma deposition experiments. *Applied Physics Letters*, 62 (1993) 1341.
- [13] A A Howling, L.S., J-L Dorier and Ch Hollenstein, Negative hydrogenatedsilicon ion clusters as particle precursors insilane plasma deposition experiments. *J. Phys. D: Appl. Phys*, 26 (1993) 1003-1006.
- [14] Kroesen, G., J. Den Boer, L. Boufendi, F. Vivet, M. Khouli, A. Bouchoule, and F. De Hoog, In situ infrared absorption spectroscopy of dusty plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(2) (1996). 546-549.
- [15] Sublet, A., Caractérisation de décharges à barrières diélectriques atmosphériques et sub-atmosphériques et application à la déposition de couches d'oxyde de silicium, 2007, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne .
- [16] Berndt, J., E. Kovačević, I. Stefanović, O. Stepanović, S.H. Hong, L. Boufendi, and J. Winter, Some aspects of reactive complex plasmas. *Contributions to Plasma Physics*, 49(3) (2009) 107-133.
- [17] Jubault, M., Étude de la formation et du rôle des nanoparticules dans l'élaboration de couches minces d'oxyde d'étain par PECVD, 2009, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI,
- [18] Cozzolino, R., Etude de couches minces organométalliques déposées par procédé plasma basse pression à partir de zirconium tert butoxide: application aux traitements antireflets, 2012, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier,
- [19] Nouicer, I., S. Sahli, M. Kihel, Z. Ziari, A. Bellel, and P. Raynaud, Superhydrophobic surface produced on polyimide and silicon by plasma enhanced chemical vapour deposition from hexamethyldisiloxane precursor. *International Journal of Nanotechnology*, 12(8-9) (2015) 597-607.
- [20] Choudhury, A., S. Barve, J. Chutia, A. Pal, R. Kishore, M. Pande, and D. Patil, RF-PACVD of water repellent and protective HMDSO coatings on bell metal surfaces: Correlation between discharge parameters and film properties. *Applied Surface Science*, 257(20) (2011) 8469-8477.
- [21] Yeo, S., T. Kwon, C. Choi, H. Park, J.W. Hyun, and D. Jung, The patterned hydrophilic surfaces of glass slides to be applicable for the construction of protein chips. *Current Applied Physics*, 6(2) (2006) 267-270.

- [22] Raynaud, P., B. Despax, Y. Segui, and H. Caquineau, FTIR plasma phase analysis of hexamethyldisiloxane discharge in microwave multipolar plasma at different electrical powers. *Plasma Processes and Polymers*, 2(1) (2005) 45-52.
- [23] Yang, M.-R., K.-S. Chen, S.-T. Hsu, and T.-Z. Wu, Fabrication and characteristics of SiO_x films by plasma chemical vapor deposition of tetramethylorthosilicate. *Surface and Coatings Technology*, 123(2) (2000) 204-209.
- [24] Hsiao, C.-R., C.-W. Lin, C.-M. Chou, C.-J. Chung, and J.-L. He, Surface modification of blood-contacting biomaterials by plasma-polymerized superhydrophobic films using hexamethyldisiloxane and tetrafluoromethane as precursors. *Applied Surface Science*, 346 (2015) 50-56.
- [25] Vendemiatti, C., R.S. Hosokawa, R. Rangel, J. Bortoleto, N. Cruz, and E.C. Rangel, Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO_x C₁Y₁H₂Z films. *Surface and Coatings Technology*, 275 (2015) 32-40.
- [26] Purohit, V., E. Mielczarski, J.A. Mielczarski, and L. Akesso, Evidence of coexistence of micro and nanoporosity of organo-silica polymeric films deposited on silicon by plasma deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 141(2) (2013) 602-612.
- [27] Pulikollu, R.V., S.R. Higgins, and S.M. Mukhopadhyay, Model nucleation and growth studies of nanoscale oxide coatings suitable for modification of microcellular and nano-structured carbon. *Surface and Coatings Technology*, 203(1) (2008) 65-72.
- [28] Landreau, X., C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, C. Le Niniven, N. Lory, and P. Tristant, Effects of the substrate temperature on the deposition of thin SiO_x films by atmospheric pressure microwave plasma torch (TIA). *Surface and Coatings Technology*, 205 (2011) S335-S341.
- [29] Alexandrov, S.E., N. McSparran, and M.L. Hitchman, Remote AP-PECVD of Silicon Dioxide Films from Hexamethyldisiloxane (HMDSO). *Chemical Vapor Deposition*, 11(11/12) (2005) 481-490.
- [30] Petit-Etienne, C., M. Tatoulian, I. Mabile, E. Sutter, and F. Arefi-Khonsari, Deposition of SiO_x-Like Thin Films from a Mixture of HMDSO and Oxygen by Low Pressure and DBD Discharges to Improve the Corrosion Behaviour of Steel. *Plasma Processes and Polymers*, Vol 4, Issue Supplement S1 (2007) S562–S567.
- [31] Roth, C., G. Oberbossel, E. Buitrago, R. Heuberger, and P. Rudolf von Rohr, Nanoparticle synthesis and growth in a continuous plasma reactor from organosilicon precursors. *Plasma Processes and Polymers*, 9(2) (2012) 119-134.

- [32] Top, M., S. Schönfeld, J. Fahlteich, S. Bunk, T. Kühnel, S. Straach, and J.T. De Hosson, Hollow-cathode activated PECVD for the high-rate deposition of permeation barrier films. *Surface and Coatings Technology*, 314 (2017) 155-159.
- [33] Santos, N.M., T.M. Gonçalves, J. de Amorim, C.M. Freire, J.R. Bortoleto, S.F. Durrant, R.P. Ribeiro, N.C. Cruz, and E.C. Rangel, Effect of the plasma excitation power on the properties of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ films deposited on AISI 304 steel. *Surface and Coatings Technology*, 311 (2017) 127-137.
- [34] Jiaojiao, L., Y. Qianghua, X. CHANG, W. Yong, Y. Guiqin, and D. Chenzhong, Deposition of organosilicone thin film from hexamethyldisiloxane (HMDSO) with 50 kHz/33 MHz dual-frequency atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Science and Technology*, 19(4) (2017) 045505.
- [35] Nagasawa, H., Y. Yamamoto, N. Tsuda, M. Kanezashi, T. Yoshioka, and T. Tsuru, Atmospheric-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition of microporous silica membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 524 (2017) 644-651.
- [36] Magni, D., C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, and P. Fayet, Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34(1) (2001) 87.
- [37] Sonnenfeld, A., T. Tun, L. Zajíčková, K. Kozlov, H.-E. Wagner, J. Behnke, and R. Hippler, Deposition process based on organosilicon precursors in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure—a comparison. *Plasmas and polymers*, 6(4) (2001) 237-266.
- [38] Massines, F., N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge. *Surface and Coatings Technology*, 200(5) (2005) 1855-1861.
- [39] Foest, R., F. Adler, F. Sigenege, and M. Schmidt, Study of an atmospheric pressure glow discharge (APG) for thin film deposition. *Surface and Coatings Technology*, 163 (2003) 323-330.
- [40] Moon, M.R., E. Nam, J. Woo, S. Lee, K. Park, D. Jung, H. Kim, and H.-J. Lee, Effects of surface treatments using PECVD-grown hexamethyldisiloxane on the performance of organic thin-film transistor. *Thin Solid Films*, 517(14) (2009) 4161-4164.

- [41] Lazauskas, A., J. Baltrusaitis, V. Grigaliūnas, D. Jucius, A. Guobienė, I. Prosyčėvas, and P. Narmontas, Characterization of plasma polymerized hexamethyldisiloxane films prepared by arc discharge. *Plasma chemistry and plasma processing*, 34(2) (2014) 271-285.
- [42] Sanjay, S.L., B.G. Annaso, S.M. Chavan, and S.V. Rajiv, Recent progress in preparation of superhydrophobic surfaces: a review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, Vol.2 No.2(2012) 76-94.
- [43] Mittal, A.C.a.K.L., *Superhydrophobic Surfaces*, 2009, Editeur: CRC Press , Taylor & Francis Group,- 13: 978-9-00-419333-8.
- [44] Russell J. Crawford, E.P.I., *Superhydrophobic Surfaces*, 2015, Editeur: Elsevier Science,- 0128013311, 9780128013311.
- [45] Kylián, O., M. Petr, A. Serov, P. Solař, O. Polonskyi, J. Hanuš, A. Choukourov, and H. Biederman, Hydrophobic and super-hydrophobic coatings based on nanoparticles overcoated by fluorocarbon plasma polymer. *Vacuum*, 100 (2014) 57-60.
- [46] Hadjadj, A., A. Beorchia, P.R. i Cabarrocas, and L. Boufendi, Temperature improvement of the optical and electrical properties of hydrogenated nanostructured silicon thin films. *Thin Solid Films*, 403 (2002) 139-143.

**Chapitre IV : Traitement de surface de substrats de
Polyimide et silicium par plasma micro-onde dans un
réacteur à résonance cyclotronique électronique répartie**

Introduction

Dans ce chapitre, nous étudierons l'effet du dépôt de couches minces d'accrochage de types $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ élaborées à des pressions de l'ordre de quelques mbar dans un réacteur à résonance cyclotronique électronique répartie (RCER), sur la mouillabilité de substrats de type organique et de type inorganique, identiques à ceux étudiés dans le chapitre précédent. Nous exposerons ces substrats préalablement traités par le dépôt dessus de couches minces élaborées dans ce même réacteur à partir de vapeurs de HMDSO à des post-traitements par des décharges plasmas créées dans un mélange composé d'oxygène et d'argon. Nous étudierons ensuite les effets de ces post-traitements sur la mouillabilité de ces substrats. Des caractérisations physico-chimiques par microscopie électronique à balayage, par microscopie à force atomique, par profilométrie, par spectroscopie infrarouge et par la mesure de l'angle de contact seront menées sur la surface de ces substrats avant et après leur traitement par le dépôt dessus d'une couche mince d'accrochage et leur post-traitement dans un plasma créé dans le mélange O_2/Ar .

Les résultats que nous espérons déduire de ces caractérisations permettront la compréhension des mécanismes responsables de la modification de la mouillabilité de surface des substrats de polyimide et de silicium traités par le dépôt dessus d'une couche mince organosiliciée.

IV.1 Choix des conditions de traitement

Les dépôts des couches minces par plasma microonde dans le réacteur RCER ont été élaborés pendant 2 minutes en utilisant des vapeurs de HMDSO à une pression de $13.33 \cdot 10^{-4}$ mbar (débit de 20 sccm), une puissance de décharge microonde de 500 W et une température du substrat placé à une hauteur de 35 mm, de 20°C. Signalons que la valeur de la puissance de la décharge plasma a été fixée en se référant à des travaux précédents menés dans ce réacteur [1]. Ces travaux ont révélé que pour les faibles puissances (de 25 à 200 W), les spectres FTIR des dépôts montrent une faible consommation de la molécule de synthèse avec la présence des bandes des liaisons SiOH à 3450 cm^{-1} et à 930 cm^{-1} et une contribution importante des radicaux à la croissance du dépôt et à la terminaison des chaînes polymériques. Lorsque la puissance du plasma augmente, la concentration du précurseur dans le plasma diminue (HMDSO résiduel). Aux fortes valeurs de puissances ($\geq 400 \text{ W}$), la molécule de HMDSO est totalement consommée suite sa fragmentation poussée ; de nouveaux radicaux sont formés et contribuent à la croissance du dépôt et à l'augmentation de la longueur des chaînes Siloxanes. Sur un autre volet, des puissances de l'ordre de 450 à 500 W permettent l'obtention des valeurs de vitesse de dépôt plus importantes [1].

Juste après leur déposition, nous avons fait subir à ces couches minces un post-traitement dans le même réacteur en utilisant un plasma microonde créé dans un mélange d'oxygène et d'argon de différente composition (3 % O₂/97 % Ar, 7 % O₂/93 % Ar et 14 % O₂/86 Ar %) à une pression de 21.31 10⁻⁴ mbar. La puissance de décharge plasma du post-traitement de ces couches minces (que nous appellerons dans la suite « couches minces d'accrochage ») a été fixée à 480 W alors que sa durée a été variée jusqu'à 30 secondes. La surface du substrat a été exposée au plasma dans sa totalité tout le temps de la décharge. Nous avons étudié l'influence du temps du post-traitement, du débit d'argon et d'oxygène et du post-traitement par le plasma créé dans le mélange Ar/O₂ sur la mouillabilité des substrats de Polyimide et de silicium.

IV.2. Caractérisation par spectroscopie FTIR des couches minces déposées

Sur la figure IV.1 est représenté le spectre infrarouge enregistré sur une couche mince déposée pendant deux minutes à partir d'un plasma créé à une puissance microonde de 500 W dans une pression de vapeurs de HMDSO de 13.33 10⁻⁴ mbar.

Ce spectre montre la présence de pics de vibrations que nous avons déjà retrouvés sur les couches minces élaborées dans un réacteur basse fréquence (chapitre III) et dont l'attribution a été faite en nous référant à différents travaux [2-11]. Ainsi, dans la bande 800-850 cm⁻¹ apparaissent deux pics bien distincts, le premier aux alentours de 800 cm⁻¹ est attribué à la liaison Si-(CH₃)₂ alors que le deuxième aux environs de 840 cm⁻¹ est attribué à l'élongation asymétrique de CH₃ dans le groupement Si-(CH₃)₃. La bande d'absorption entre 1000 et 1200 cm⁻¹ possède un double pic, le premier à 1036 cm⁻¹ est unanimement attribué à la vibration de la liaison Si-O-Si alors que celui à 1134 cm⁻¹ est attribué par plusieurs auteurs à la vibration de la liaison Si-O-C [12], d'autres travaux [4, 13] l'attribuent à l'existence d'une très longue chaîne de siloxane dans la couche déposée.

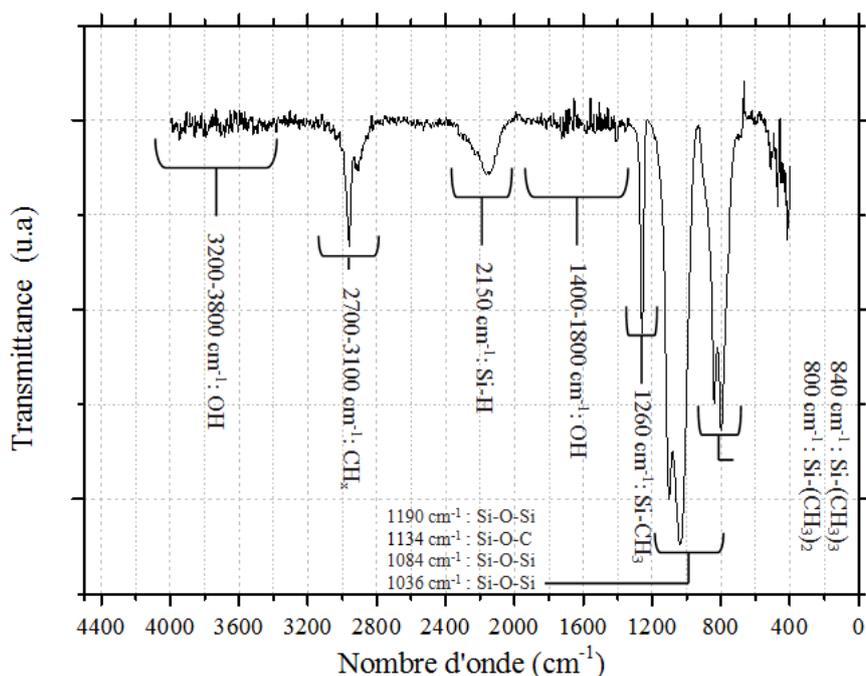


Figure IV. 1 : Spectre FTIR d'une couche d'accrochage déposée pendant 2 min sur silicium intrinsèque par plasma microonde créé dans des vapeurs de HMDSO seules.

Wang et al [14] ainsi que Casserly et al [7] ont déconvolué cette bande d'absorption en quatre pics différents : un pic situé à 1190 cm⁻¹ attribué à la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si, et /ou de la liaison Si-O-C, un pic situé à 1134 cm⁻¹ attribué à la vibration d'élongation de la liaison Si-O-Si un pic situé à 1090 cm⁻¹ attribué à l'étirement de la liaison Si-O-Si reliée aux groupements CH ou -OH et un pic situé à 1036 cm⁻¹ attribué à l'étirement de la liaison Si-O-Si formant l'ossature de la molécule.

Un pic à 1263 cm⁻¹ est attribué à l'élongation de la liaison Si-CH₃ dans la molécule Si(CH₃)_n (n= 1, 2 ou 3). La bande entre 2800 et 3000 cm⁻¹ correspond aux liaisons d'étirement symétrique (CH₃), d'étirement asymétrique (CH₃) et d'étirement symétrique (CH₂) [1]. L'analyse par spectroscopie FTIR suggère que ces dépôts élaborés par plasma microonde dans le réacteur RCER possèdent une structure de type polymère similaire à ceux des dépôts élaborés par plasma basse fréquence présentés dans le chapitre III. Leur formule approché peut être de la forme SiO_xC_yH_z [1-5, 7-13, 15, 16], proche de la structure chimique du PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) [3].

IV.3.1. Influence du temps du post-traitement par mélange Ar/O₂ sur une couche d'accrochage déposée à partir de vapeurs de HMDSO seules

Sur la figure IV.2 nous avons représenté les spectres FTIR de couches minces avant et après leur post-traitement par un plasma créé dans le mélange Ar/O₂ pendant différentes durées.

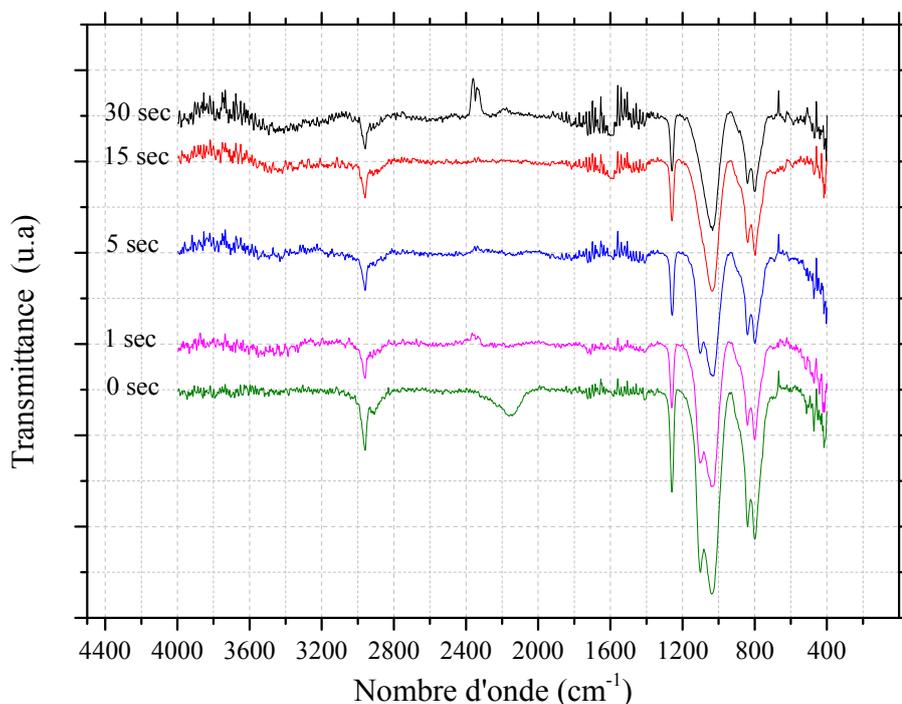


Figure IV. 2 : Effet de la durée d'un post-traitement par un plasma créé dans un mélange 97%Ar, 3% O₂ sur les spectres FTIR d'une couche mince d'accrochage déposée pendant 2 min à 500 W dans une pression de $13.33 \cdot 10^{-4}$ mbar de vapeurs de HMDSO.

Ce post-traitement induit une diminution des groupements organiques notamment celle révélée par le pic relatif à la liaison Si-O-C situé aux alentours de 1134 cm^{-1} et le pic relatif à la vibration d'étirement de la liaison Si-H apparaissant aux alentours de $2100\text{-}2200 \text{ cm}^{-1}$. Ce dernier pic disparaît complètement dès les premiers instants (1 seconde) d'exposition de la couche d'accrochage au plasma créé dans le mélange Ar/O₂ alors que le pic relatif à la vibration de la liaison Si-O-C diminue pour disparaître lorsque la durée du traitement est supérieure à 10 secondes. Cette différence entre l'évolution de ces deux pics avec la durée du post-traitement suggère que l'énergie de la liaison Si-H est relativement faible en comparaison avec celle de la liaison Si-O-C. Signalons que pour des durées de traitement inférieures à 2 secondes, une diminution rapide de l'intensité de quasiment tous les autres pics de vibration du spectre (Fig. IV.3) est observée, accompagnée par l'apparition

d'une bande située aux alentours de $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ et attribuée à la présence de groupements hydroxyles (-OH). Au-delà de 2 secondes de post-traitement, on observe une saturation de cette diminution de l'intensité pour certains pics de vibration ou au contraire une légère augmentation de leur intensité. Ainsi, l'intensité du pic relatif à la vibration de la liaison Si-O-Si tend à augmenter sensiblement lorsque la durée du post-traitement augmente. En ce qui concerne l'intensité de la bande liée à la vibration des groupements hydroxyles, elle augmente durant les premières secondes du post-traitement puis tend lentement à se stabiliser. La présence des groupements -OH suite au post-traitement de la couche mince d'accrochage par le plasma créé dans le mélange Ar/O₂ peut être liée à la disparition des liaisons Si-H, l'hydrogène étant consommé par les atomes d'oxygène du post-traitement pour former des groupements hydroxyles.

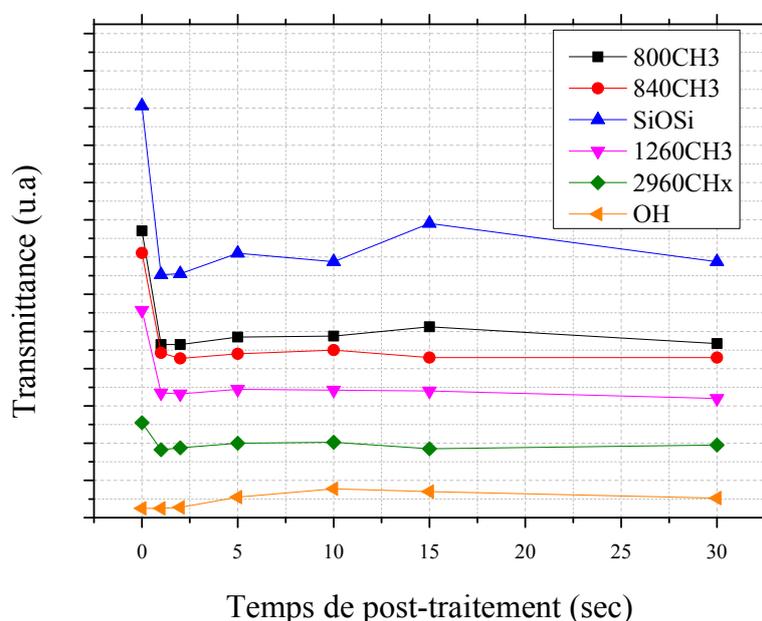
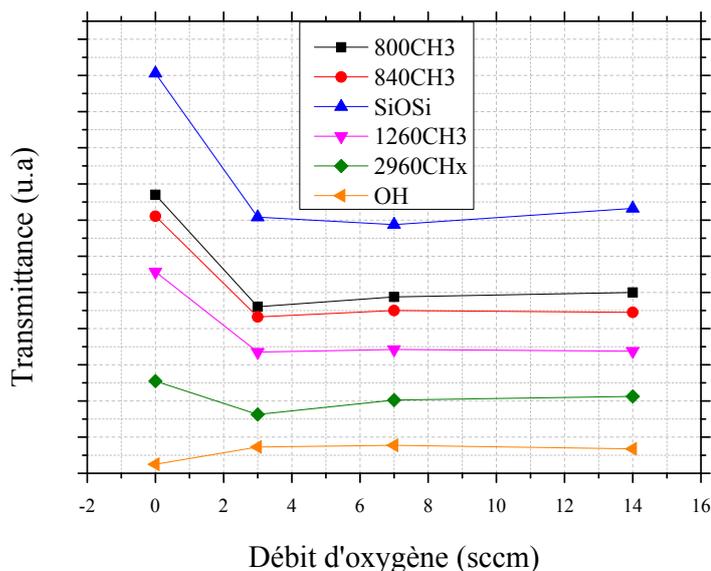


Figure IV. 3 : Effet de la durée du post-traitement de la couche mince d'accrochage avec un plasma créé dans un mélange composé de 93% Ar, 7% sur l'évolution de l'intensité des différents pics FTIR.

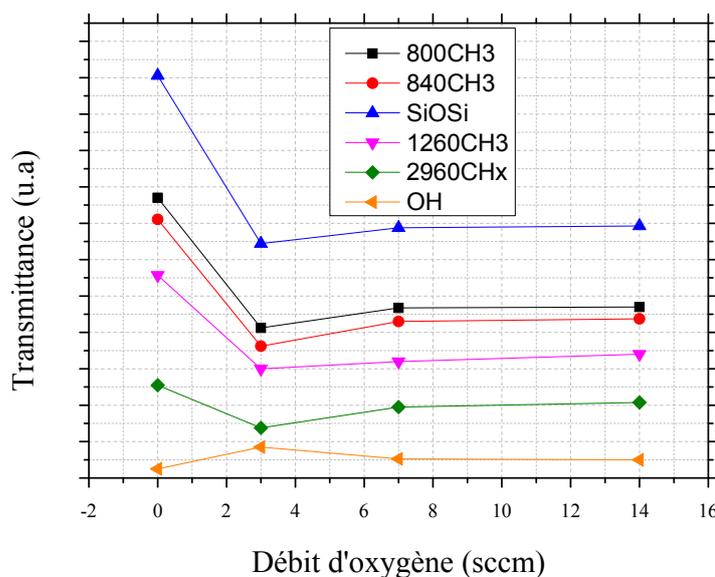
IV.3.2. Influence du taux d'oxygène dans le mélange Ar/O₂

Sur la figure IV.4 nous avons reporté l'effet de la variation du taux d'oxygène dans le mélange gazeux Ar/O₂ sur l'évolution des intensités des pics de vibration de différentes liaisons chimiques révélées par la spectroscopie FTIR. Nous remarquons que le traitement des couches minces d'accrochage par un plasma créé dans le mélange composé de 3% O₂ et 97% Ar induit une diminution prononcée de tous les groupements organiques présents dans la couche mince ainsi que de celle correspondant à la liaison Si-O-Si et ce, dès les premiers

instants du traitement. Cette diminution se stabilise au-delà de 3% d'oxygène avec cependant une tendance vers une légère augmentation concernant le pic de la vibration de la liaison Si-O-Si. L'intensité de la bande de la vibration des groupements hydroxyles augmente lorsque la proportion d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ augmente et tend à se stabiliser au-delà de 3% d'oxygène. Cette évolution de l'intensité des pics de vibrations des différentes liaisons chimiques présentes dans la couche mince est retrouvée pour des temps de traitement plus longs (Figure IV.4 (b)).



(a)



(b)

Figure IV. 4 : Effet du taux d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ sur les spectres FTIR d'une couche mince d'accrochage déposée pendant 2 min à 500 W dans des vapeurs de HMDSO de $13.33 \cdot 10^{-4}$ mbar ; durée de post-traitement : (a) 10 et (b) 30 secondes.

Cette évolution des spectres FTIR de la couche mince d'accrochage en fonction de la durée du post-traitement par le plasma créé dans le mélange Ar/O₂ et de la composition de ce mélange peut être expliquée par la présence de deux effets :

- un effet chimique faisant intervenir un processus d'ablation par les atomes et/ou les ions d'oxygène et ce, à travers la recombinaison de ce dernier avec certains éléments chimiques présents dans la couche d'accrochage, amenant à la formation d'espèces volatiles tels que les groupements de type CO₂ et H₂O.
- un effet physique dû à un processus de pulvérisation de la couche d'accrochage par les espèces énergétiques du plasma, notamment les ions d'argon. Ces espèces fortement accélérées pulvérisent une partie de la couche d'accrochage.

La consommation et/ou la pulvérisation de certains éléments chimiques de la couche d'accrochage devrait se traduire par une légère diminution de son épaisseur comme ceci est illustré sur les histogrammes de la figure IV.5. pour un post-traitement avec un plasma créé dans le mélange 86% Ar, 14% O₂.

Une diminution de l'épaisseur de la couche d'accrochage ne dépassant pas 2% a été enregistrée pour une durée du post-traitement de 1 seconde et atteignant près de 15% lorsque cette durée est de 30 secondes. Toutefois, avec les seules techniques d'analyses que nous avons utilisées, il reste difficile de déterminer lequel de ces deux effets est le plus prépondérant.

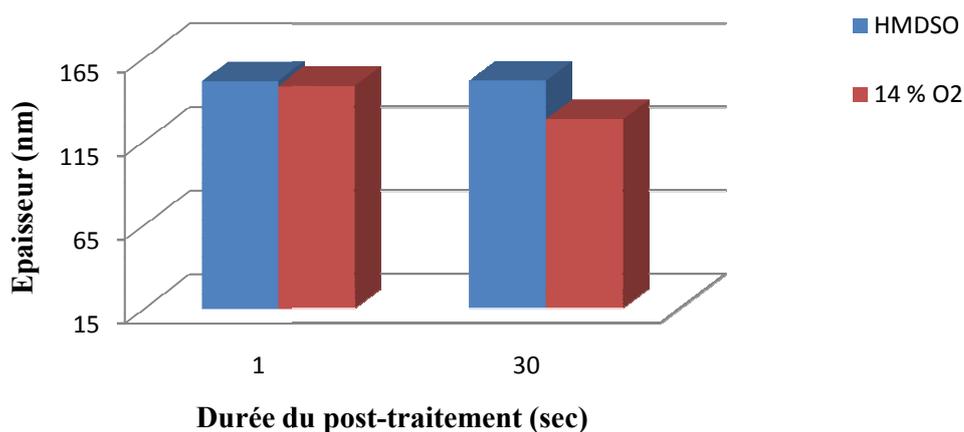


Figure IV. 5 : Effet de la durée du post-traitement avec un plasma créé dans le mélange 86% Ar, 14% O₂ sur l'épaisseur des couches minces d'accrochage.

Ce résultats est en bon accord avec les résultats du travail effectué par M.I. Butrón-García et al qui ont trouvé qu'un post- traitement de films de PDMS pendant une durée de 120

secondes par un plasma créé dans 93% Ar/3% O₂ induit une perte de leur poids de 0.040 mg/cm² à cause d'un phénomène de gravure [17]. Par ailleurs, le processus de post traitement peut également fonctionnaliser la surface par l'incorporation de groupements polaires.

IV.4. Caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des couches minces déposées sur Polyimide

La figure IV.6 représente les spectres FTIR-ATR obtenus sur des surfaces de films de Polyimide recouvertes d'une couche mince d'accrochage déposée pendant 2 min à 500 W dans des vapeurs de HMDSO de $13.33 \cdot 10^{-4}$ mbar, avant et après son post-traitement par un plasma créé dans le mélange Ar/O₂ de concentration 97% Ar, 3% O₂ et 86%Ar, 14%O₂ pendant différentes durées (1 à 30 secondes).

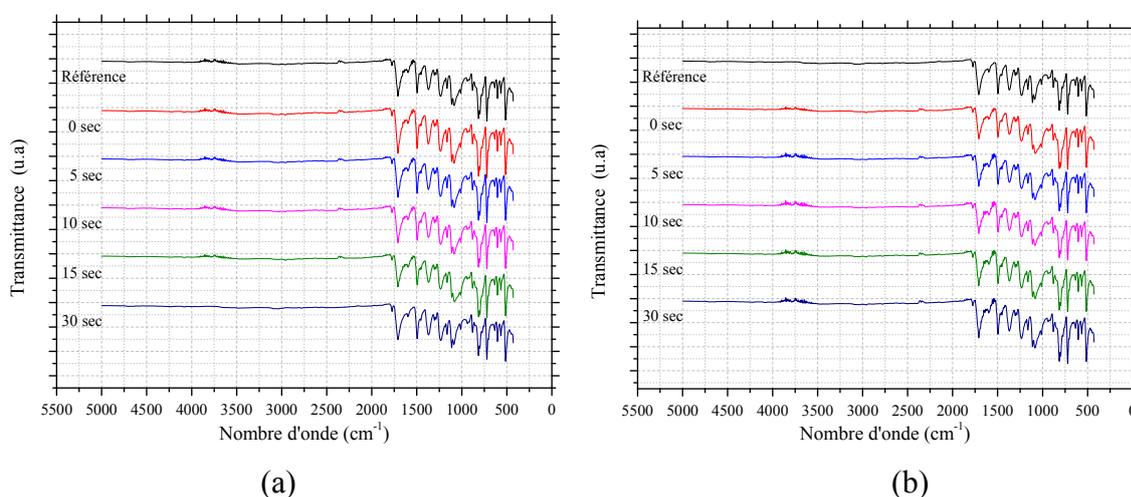


Figure IV. 6 : Effet de la durée du post-traitement avec un plasma créé dans un mélange Ar/O₂ de films minces de polyimide recouverts avec une couche mince d'accrochage sur l'évolution des spectres FTIR-ATR ((a) : 97% Ar, 3% O₂, (b) : 86% Ar, 14% O₂).

Nous remarquons qu'en plus de la présence de pics de vibration de liaisons chimiques relatives à la couche mince d'accrochage et que nous avons présenté précédemment, la présence de pics de vibrations relatives au substrat. Ainsi, aux environs de 1780 et 1720 cm⁻¹ apparaît l'élongation du groupement carbonyle C = O, à 1502 et 1370 cm⁻¹ apparaissent les vibrations C = C dans C₆H₅ et C-N dans l'imide, respectivement. Nous retrouvons également la présence de la vibration d'élongation aromatique de la liaison C = C à environ 1500 cm⁻¹ [18] et autour de 1100 cm⁻¹ apparaît un pic correspondant à la vibration [(OC)₂NC] dans l'imide. Trois pics de vibrations du groupement hydroxyle absents dans les films vierges de Polyimide, apparaissent lorsque ces derniers sont traités par le dépôt dessus de la couche

mince d'accrochage (O-H dans H₂O [17-20] à 3230 et 3650 cm⁻¹ ainsi que OH dans Si-OH isolé à 3450 cm⁻¹) (figure IV.7).

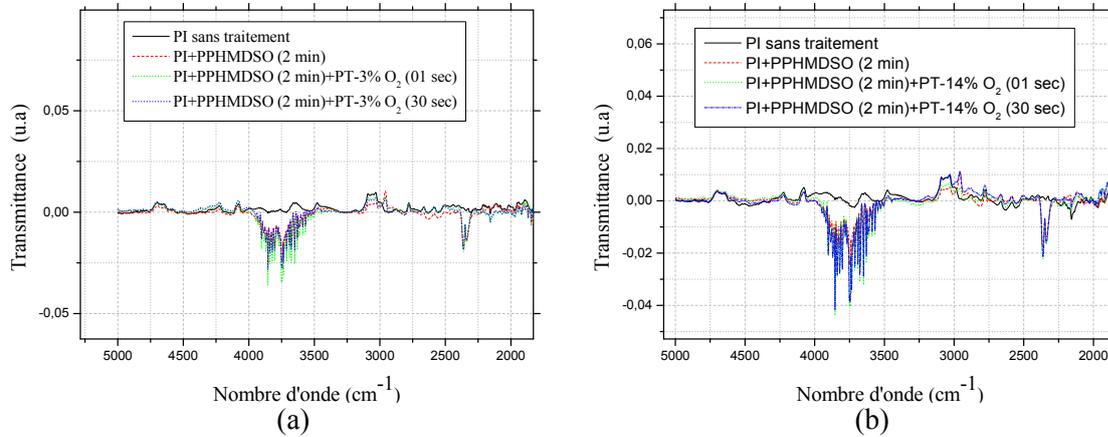


Figure IV. 7 : Effet de la durée du post-traitement par le plasma créé dans le mélange Ar/O₂, sur l'évolution de la bande d'absorption FTIR-ATR liée à la vibration des groupements -OH ((a) : 97% Ar, 3% O₂, (b) : de 86% Ar, 14% O₂).

La durée du post-traitement semble avoir un léger effet sur l'évolution de l'intensité de certains pics de vibration décelés par la spectroscopie FTIR-ATR (figure IV.8). Ainsi, comme ceci est illustré sur la figure IV.9 représentant l'évolution de l'intensité de certains pics de vibration en fonction de la durée du post-traitement, nous remarquons une légère augmentation de l'intensité des pics des liaisons C=O (carbonyle), Si-O-Si et C=C en plus de l'apparition de groupements hydroxyles représentés sur la figure IV.7.

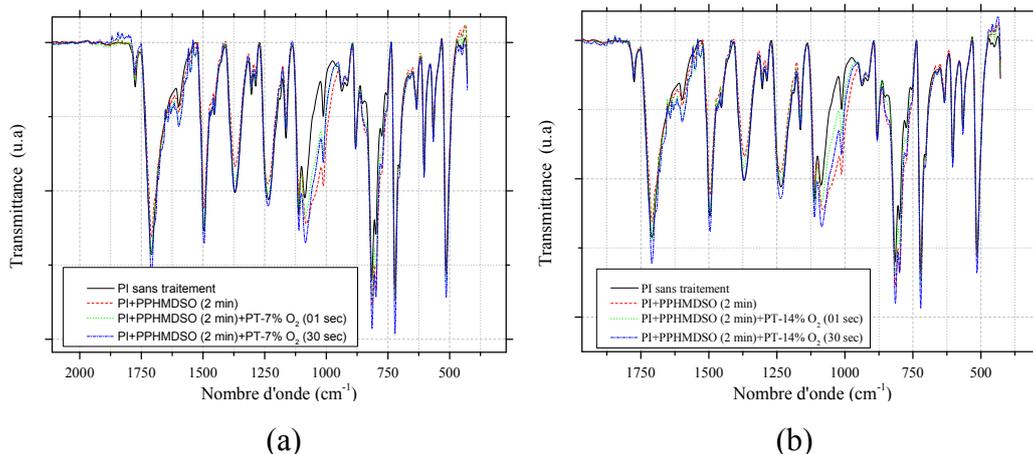


Figure IV. 8 : Effet du post-traitement par un plasma créé dans le mélange Ar/O₂ sur l'évolution des spectres FTIR-ATR des films minces de Polyimide recouverts par la couche d'accrochage ((a) : 93% Ar, 7% O₂, (b) : 86% Ar, 14% O₂).

L'augmentation de l'intensité des pics relatifs aux liaisons avec l'oxygène (C=O, Si-O-Si et -OH) montre que le plasma de post-traitement induit une oxydation de la surface de la couche d'accrochage suite à son interaction avec l'oxygène atomique créé dans le plasma. Cette interaction conduirait à une gravure de la couche d'accrochage comme nous l'avons mentionné ci-haut, ce qui explique l'augmentation de l'intensité des pics de vibration des groupements de type C=C et [(OC)₂NC] dans l'imide suite à une pénétration plus profonde du faisceau IR dans le volume du film de Polyimide.

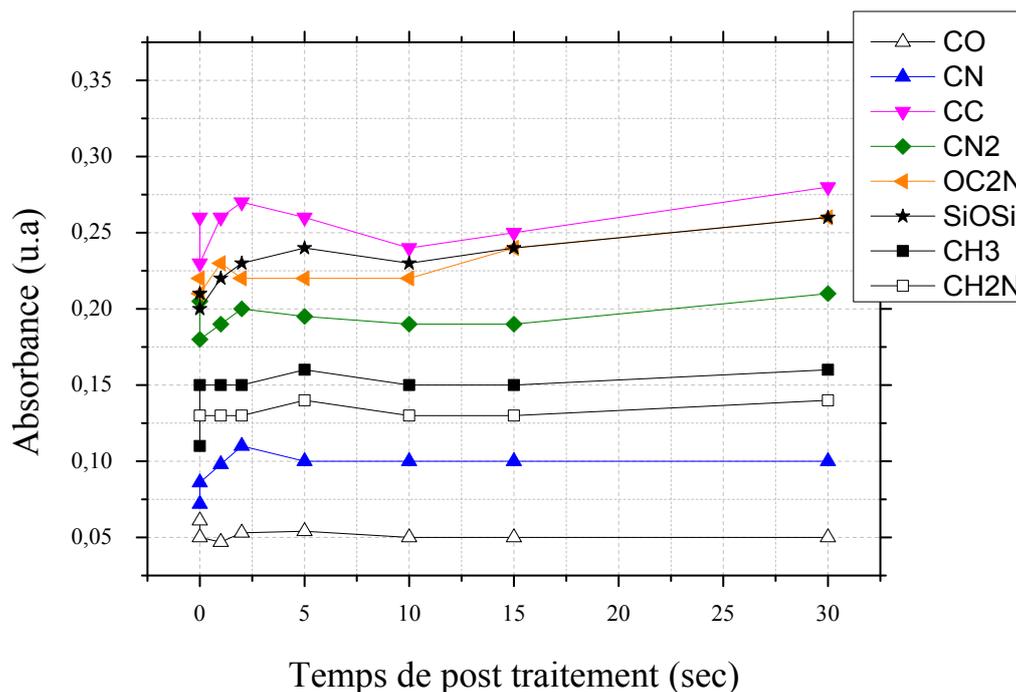


Figure IV. 9 : Effet de la durée du post-traitement de la couche d'accrochage par un plasma créé dans le mélange 93% Ar, 7% O₂.

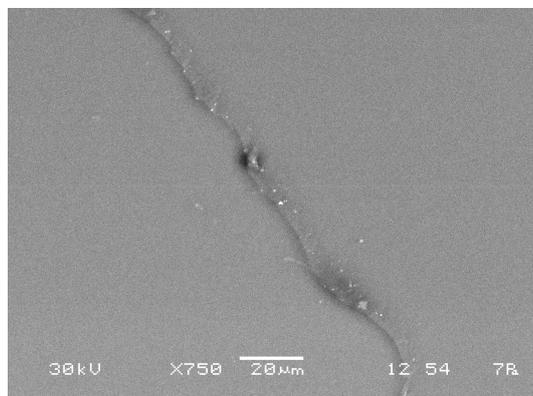
Signalons que M.I.Butrón-García et al ont révélé que le traitement du PDMS par un plasma RF créé dans un mélange composé de 93% Ar et 7% O₂, produit une gravure au niveau de la surface et augmente son degré d'oxydation tout en réduisant la teneur en carbone [17]. Plusieurs autres travaux de recherche ont également montré que les couches minces de type polydiméthylsiloxane (PDMS) s'enrichissent en groupements silanol (Si-OH) après leur exposition à des plasmas d'oxygène au détriment de leur teneur en groupements méthyle - (CH₃) [21]. Par ailleurs, les travaux de H. Hillborg et al [22] sur l'effet de l'exposition de la surface de films de PDMS à une décharge corona ont révélé la formation de groupements hydroxyle (R-OH) et lorsque la durée de cette exposition est importante, il y a une formation d'une couche épaisse superficielle de 10 nm riche en silice.

IV.5 Caractérisations des couches minces d'accrochage par microscopies

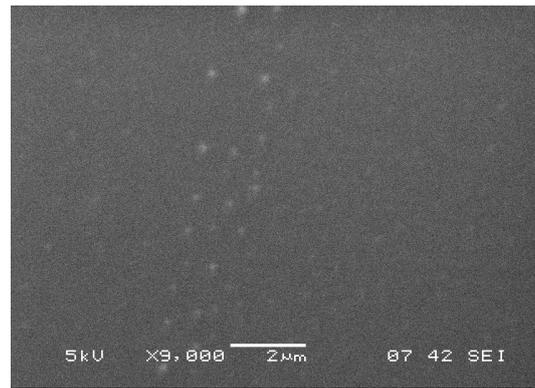
IV.5.1 Observations par microscopie MEB

La figure IV.10 représente trois clichés MEB avec des agrandissements différents (x750, x9000, x30000), relatifs à la surface d'une couche mince déposée dans le réacteur RCER avec une puissance plasma microonde de 500 W créée durant 2 minutes dans une pression de vapeurs de HMDSO de $13.33 \cdot 10^{-4}$ mbar et ayant subi un post-traitement avec un plasma créé dans un mélange composé de 93% Ar/3% O₂ pendant 3 sec. Il apparaît que la surface des couches minces est relativement lisse avec cependant la présence de quelques particules parsemées sur sa surface. Un grossissement x 30000 montre que la taille de ces dernières n'est pas homogène et varie de quelques centaines de nanomètres (250 nm) à 1,5 micron. Camille Petit-Etienne et al ont observé la présence de particules similaires en taille sur des couches minces qu'ils avaient déposées par plasma basse fréquence (60 kHz) à partir de vapeurs de HMDSO. Ils ont par ailleurs remarqué que pour un temps de dépôt fixe, une augmentation de la puissance de la décharge plasma de 20 W à 30 W induit le dépôt d'une couche mince plus lisse et plus épaisse [4].

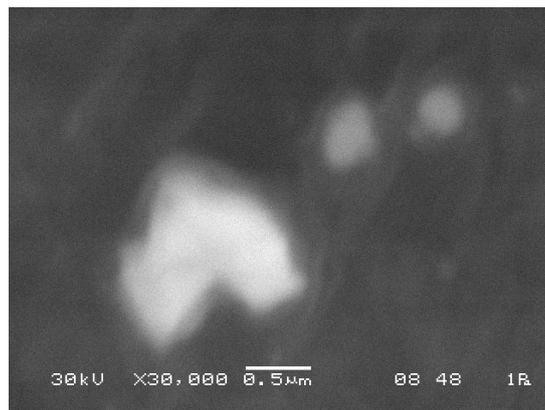
R. Cozzolino et al. ont révélé que la surface des couches minces déposées à partir de vapeurs de HMDSO seules est plus rugueuse que celle des couches minces déposées en mélangeant les vapeurs de HMDSO à une pression partielle d'oxygène (figure IV.11). Ces dernières couches minces sont plus denses et sans structuration apparente. Ils ont expliqué cette différence par un mode de croissance tridimensionnel sous forme d'ilots (island-like film) dans le cas des dépôts avec des vapeurs de HMDSO seules et par une croissance plus homogène de type couche par couche dans le cas de l'introduction de l'oxygène dans le précurseur de départ [23].



(a)



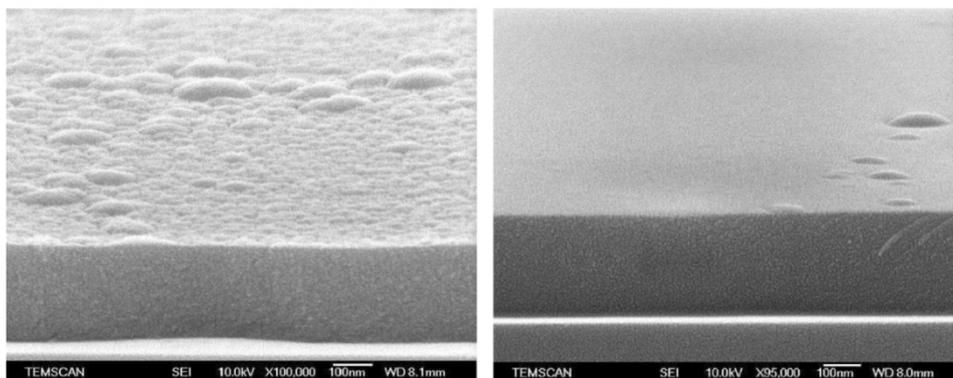
(b)



(c)

Figure IV. 10 : Photos MEB de la couche d'accrochage traitée pendant 3 secondes par un plasma créé dans le mélange 97% Ar / 3% O₂ ((a) x750 ; (b) x9000 ; (c) x30000).

Cette différence de structuration peut aussi être corrélée à une augmentation de la densité ionique dans un plasma riche en oxygène, l'énergie apportée par les ions augmente la mobilité des espèces, ce qui tend à limiter la nano-structuration du dépôt [24].



(a)

(b)

Figure IV. 11 : Photos MEB de dépôt de couches minces obtenues par R. Cozzolino et al. en partant de vapeurs de HMDSO seules (a) et en introduisant un taux d'oxygène de 90% dans le mélange précurseur O₂ / HMDSO [23].

Dennler et al [25] ont également déposé par plasma micro-onde de puissance 400 W créé dans une pression de $26.66 \cdot 10^{-4}$ mbar d'un mélange HMDSO/O₂ dans une proportion 1:9, des couches minces sur des substrats de Polyimide de 50 μm d'épaisseur. Ces couches minces ont été ensuite traitées par un plasma micro-onde d'oxygène pendant 5 minutes. Les photos MEB des surfaces de certaines couches minces montrent une structure en forme d'îlots.

IV.5.2. Observations par microscopie AFM des couches minces post-traitées

Sur la figure IV.12 nous avons reporté les images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) de la surface de couches minces d'accrochage déposées dans ce réacteur sur des substrats en silicium et des substrats en Polyimide. Bien que d'aspect visuel très lisse, l'observation AFM révèle en réalité une surface relativement rugueuse formée de microparticules avec quelques poudres de couleur blanche dont la taille et la dispersion sont faites d'une manière aléatoire (figure IV.12).

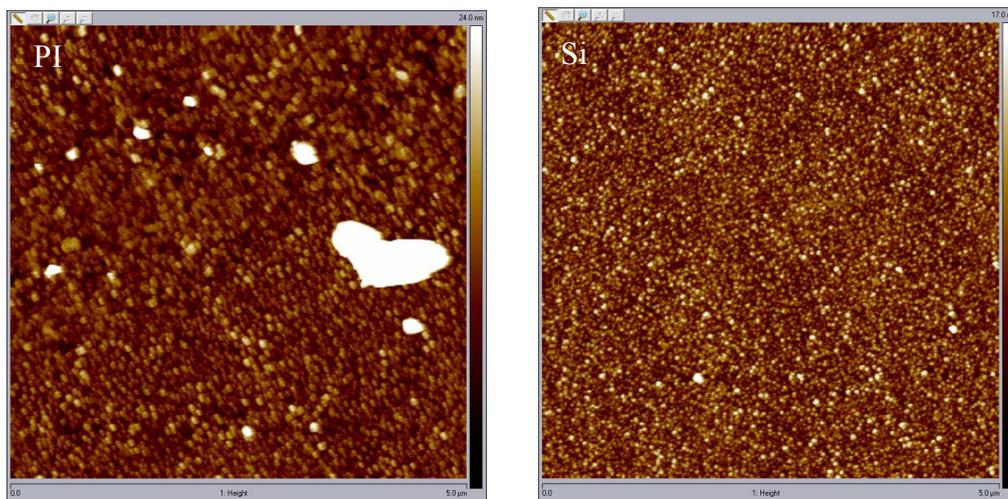


Figure IV. 12 : Micrographies AFM de la couche d'accrochage (HMDSO pure) non traitée, (PI à gauche et Si à droite).

Un post-traitement de ces surfaces par un plasma créé dans 93% Ar, 3% O₂ pendant 3 secondes réduit la taille de ces microparticules (figure IV.13.(a)) et des sillons semblent apparaître sur la surface sans que toutefois les quelques poudres présentes ne disparaissent. Une augmentation jusqu'à 14% du taux d'oxygène dans le mélange gazeux Ar/O₂ (86% Ar, 14% O₂) accroît davantage cette diminution de la taille des microparticules constituant la surface de la couche mince déposée (figure IV.13 (b)).

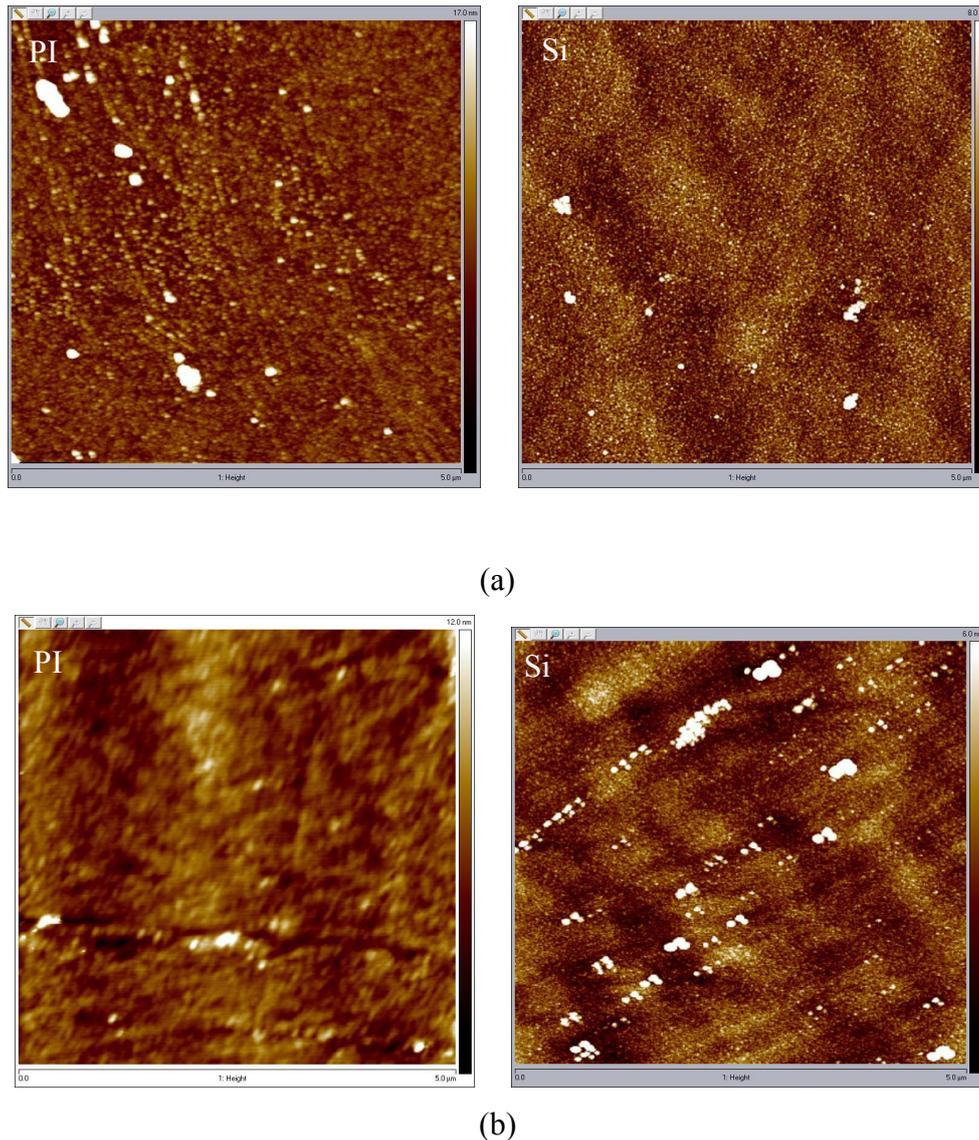


Figure IV. 13 : Effet d'un post-traitement de 30 secondes par un plasma créé dans le mélange Ar/O₂ sur la morphologie des couches minces d'accrochage (sur substrats de PI à gauche et de Si à droite) : (a) couche d'accrochage traitée par plasma créé dans 97% Ar, 3% O₂, (b) couche d'accrochage traitée par plasma créé dans 86% Ar, 14% O₂.

Sur la figure IV.14 nous avons reporté la variation de la rugosité de la surface des couches minces d'accrochage avant et après leur post-traitement par le plasma créé dans le mélange Ar/O₂. La valeur de la rugosité moyenne Ra trouvée pour les couches minces déposées sur substrat de Polyimide et n'ayant subies aucun post-traitement (Ra = 3.8 nm) est légèrement plus élevée que celle trouvée pour les couches minces déposées par plasma BF avec une pression de 0.2 mbar de vapeurs de HMDSO (Ra aux alentours de 3 nm). Elle diminue sensiblement lorsque le plasma de post-traitement est plus riche en oxygène, passant de 3.8 nm pour l'échantillon non traité à 1.26 nm après un post-traitement avec le plasma créé dans le mélange 97% Ar, 3% O₂ et à 0.921 nm dans celui créé en utilisant le mélange 86% Ar,

14% O₂. Dans le cas de substrats en silicium, de 1.6 nm mesurée sur des couches minces d'accrochage n'ayant subie aucun post-traitement, la rugosité Ra chute à une valeur de 0.757 nm lorsque le post-traitement de ces couches a été réalisé en utilisant un plasma créé dans le mélange 97% Ar, 3% O₂ et à 0.739 nm si le plasma du post-traitement a été créé dans le mélange 86% Ar, 14% O₂.

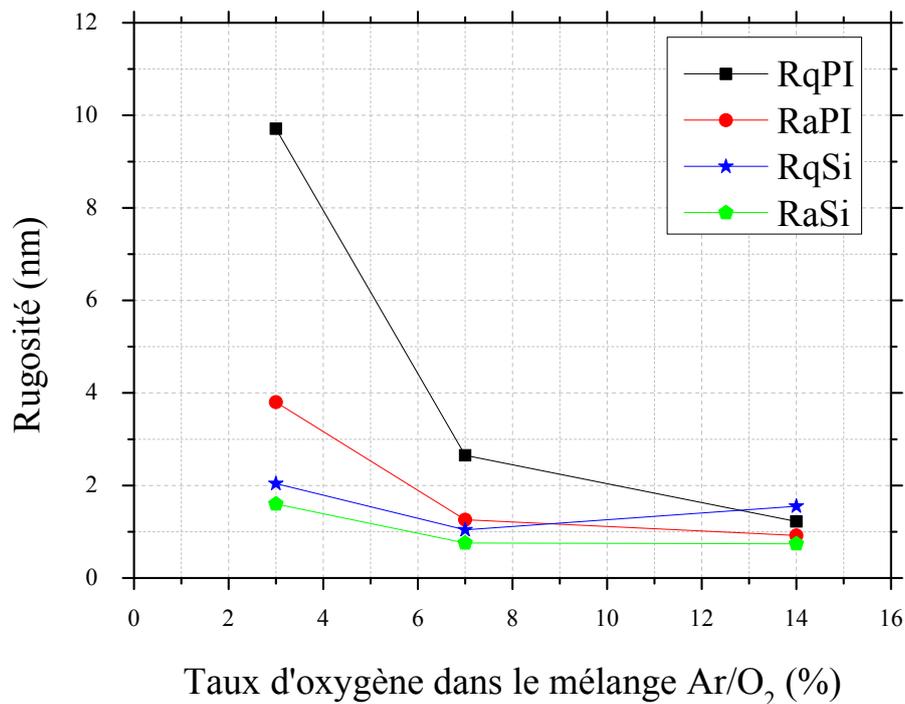


Figure IV. 14 : Effet du taux d'oxygène dans le plasma de post-traitement sur la variation de la rugosité de la surface de couches minces d'accrochage déposées sur des substrats de PI et de Si (durée du post-traitement : 30 secondes).

Cette réduction de la taille des microparticules et de la rugosité de la surface des couches d'accrochage lorsque le taux d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ augmente peut s'expliquer par un effet combiné d'oxydation et d'ablation amenant à une gravure des couches minces favorisé par la présence de l'oxygène atomique créé dans le plasma. María Isabel Butrón-García et al ont trouvé des résultats similaires sur le PDMS (rappelons que nos couches minces élaborées à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane seules ont une structure révélée par la caractérisation FTIR, proche de celle du PDMS). Ils ont montré une ablation au niveau de la surface du matériau post-traité avec un plasma créé dans le mélange 93% O₂, 7% Ar avec la présence de nano-fissures sur la surface des échantillons étudiés. Ils ont relié cet effet du plasma de post-traitement à un processus d'oxydation combiné à un effet d'ablation de la surface du PDMS [17]. H.T Kim et al [8] ainsi que Cleuson de Menezes Atayde et al

[26] ont également trouvé des résultats similaires aux nôtres sur la surface de PDMS exposée à un plasma créé dans de l'oxygène. Ils ont expliqué l'amélioration de la rugosité de la surface du PDMS suite à son traitement par ce plasma d'oxygène par l'existence d'un processus de gravure peu profonde qui se produit pendant le traitement. Notons cependant que Cleuson de Menezes Atayde et al, ont remarqué que la rugosité du film traité par un plasma RF pendant des temps assez longs peut induire une légère augmentation de la rugosité de surface et ont expliqué ce comportement par un effet dû à une gravure ionique réactive (RIE pour Reactive Ion Etching) qui présente des caractéristiques de croissance d'oxyde rapide à la surface [26]. Tserepi et al, sur des études relatives à l'effet d'un traitement de la surface du PDMS par un plasma créé dans l'oxygène (600 W, -100 V de polarisation, 2 min), ont montré que cette exposition de la surface du PDMS à l'oxygène atomique conduit à la formation d'une couche mince de silice (SiO_x -like ou silica-like film) d'épaisseur d'environ 5 nm de surface ayant une rugosité de 1 nm. La présence de cette couche mince oxydée peut expliquer l'augmentation quelque fois observée de l'épaisseur des surfaces post-traitées [27].

IV.6. Evolution de l'angle de contact en fonction du temps de traitement

La figure IV.15 (a) représente des photos de gouttes d'eau déminéralisée de volume 5 μl déposées sur la surface de substrats de Polyimide ou de silicium n'ayant subi aucun traitement au préalable. Comme nous l'avons déjà mentionné dans me chapitre III, la valeur de l'angle de contact est de l'ordre de 64° pour le film de Polyimide et d'environ 43° pour le silicium. En réalité, cette dernière valeur est égale à celle de l'oxyde natif sur la plaquette de silicium. Le traitement de ces substrats par le dépôt dessus d'une couche mince d'accrochage élaborée par plasma microonde de puissance 500 W créé dans une pression totale de $13.33 \cdot 10^{-4}$ mbar de vapeurs de HMDSO pendant une durée de 120 secondes, induit une augmentation de la valeur de l'angle de contact à environ 98° et 103° , pour un substrat de silicium et un substrat de Polyimide, respectivement (figure IV.15 (b)).

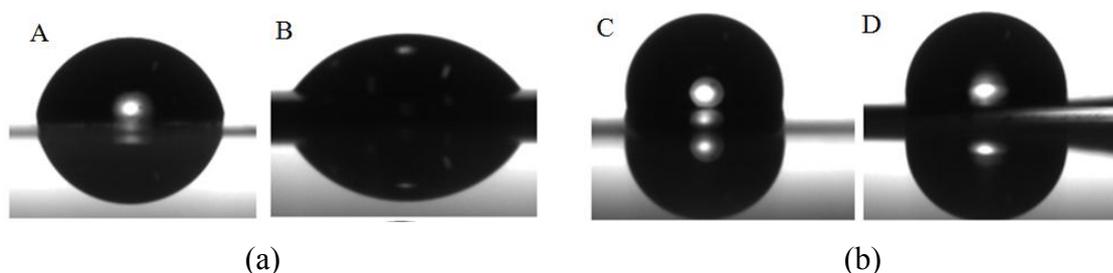


Figure IV. 15 : Photographie de la forme d'une goutte d'eau déposées sur des substrats de silicium et de polyimide sans et avec traitement par une couche mince d'accrochage. (a) A : sur PI vierge ; B : sur silicium vierge ; C : sur PI traité par le couche mince d'accrochage ; D : sur silicium traité par le couche mince d'accrochage

La différence de près de 5° entre les valeurs des angles de contact mesurées sur des couches minces élaborées sur des substrats de silicium et ceux sur des substrats en Polyimide peut être expliquée par la différence de la rugosité des surfaces des couches minces déposées dessus. Par ailleurs, ces valeurs de l'angle de contact sur sont plus élevées que celles mesurées par Yeo et al [28] sur des couches minces déposées par plasma radiofréquence à partir d'une pression de vapeurs HMDSO de 0.66 mbar (angle de contact de 90 °), celles trouvées par Moon et al [29] et celles caractérisant nos couches minces déposées par plasma BF avec une pression de vapeurs de HMDSO de 0.2 mbar (angle de contact de 84°). Elles sont par contre plus faibles que celles correspondant aux couches minces déposées par plasma BF avec une pression de 0.4 mbar du gaz précurseur (entre 110° et 115°) et que nous avons présentées dans le précédent chapitre. La caractérisation par spectroscopie FTIR a révélé que du moment que leurs épaisseurs sont suffisamment importantes pour masquer les effets liés à la composition chimique des substrats, les couches minces élaborées à partir de vapeurs de HMDSO seules que ce soit dans le réacteur à excitation BF ou dans le réacteur à excitation microonde, présentent des compositions quasi-similaires. Par conséquent, nous pouvons avancer que cette différence enregistrée entre les valeurs des angles de contact (103° dans le cas de substrats de Polyimide traités dans le réacteur RCER et environ 110° dans le cas de ceux traités dans le réacteur BF) peut être reliée en grande partie à la différence de rugosité de la surface des échantillons (R_a égale à 3.8 et 3 nm respectivement).

Les photos de la figure IV.16 montrent l'évolution de la forme de la goutte d'eau de volume 5 μ l déposées sur des substrats recouverts avec une couche mince d'accrochage ayant été exposée à un plasma de post-traitement créé dans le mélange Ar/O₂ de différentes teneurs en oxygène. Il apparaît que plus le mélange du gaz précurseur est riche en oxygène, plus la forme de la goutte est aplatie. Cette dépendance de l'étalement de la goutte en fonction des conditions du post-traitement de la surface sur laquelle elle a été posée est reportée sur la figure IV.17 pour un substrat de Polyimide et un substrat de silicium recouverts par une couche d'accrochage. Sur la durée de post-traitement explorée (0-30 secondes), un traitement avec un faible taux d'oxygène (3%) n'a pas un effet significatif sur la variation de l'angle de contact alors que pour un taux d'oxygène plus important cet effet est plus prononcé (figure IV.17).

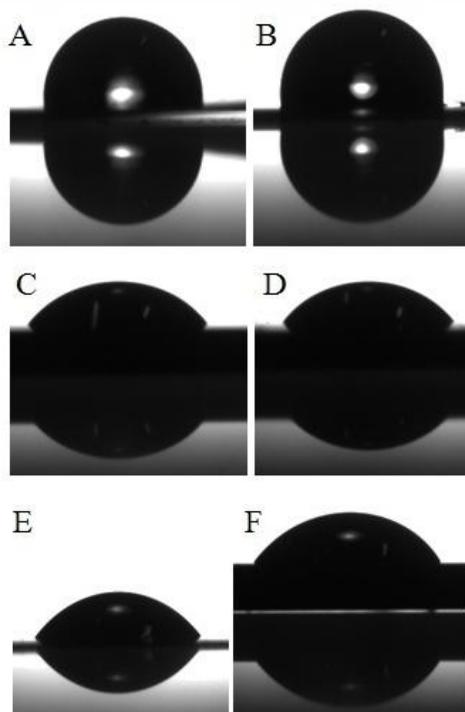


Figure IV. 16 : Photographies de la forme d'une goutte d'eau placée sur des couches d'accrochage déposées sur des substrats respectivement de Polyimide et de silicium post-traitée pendant 15 secondes avec un plasma créé dans le mélange Ar/O₂ de composition 97% Ar/3% O₂ (A et B), 93% Ar/7% O₂ (C et D) et 86% Ar/14% O₂ (E et F).

Par ailleurs, la diminution de l'angle de contact est plus rapide lorsque le taux d'oxygène dans le mélange précurseur dans lequel a été créé le plasma de post-traitement est plus important. Pour un taux d'oxygène de 7%, l'angle de contact atteint une quasi-saturation après 15 secondes de traitement alors que pour un taux d'oxygène de 14%, l'angle de contact atteint sa valeur de saturation (environ 40°) après seulement 7 secondes du début du post-traitement.

La diminution de l'angle de contact est plus prononcée lorsque le taux d'oxygène est important. Ainsi, comme le montre la figure IV.18 relative à un film de Polyimide traité par une couche mince d'accrochage, pour une durée de post-traitement de 5 secondes de la couche mince d'accrochage, une variation du taux d'oxygène dans le domaine 0-14% induit une diminution de plus de 50% de la valeur de l'angle de contact, passant de la valeur de 103° à 51°. Lorsque cette durée est de 30 secondes, cette diminution de l'angle de contact atteint 61% passant de 103° à une valeur de saturation de 40°. Cette dernière valeur de l'angle de contact traduit un caractère de mouillabilité proche d'un caractère de super-hydrophilie et peut être expliquée par la morphologie de la surface du substrat traité par la couche d'accrochage et/ou par la composition chimique de cette dernière.

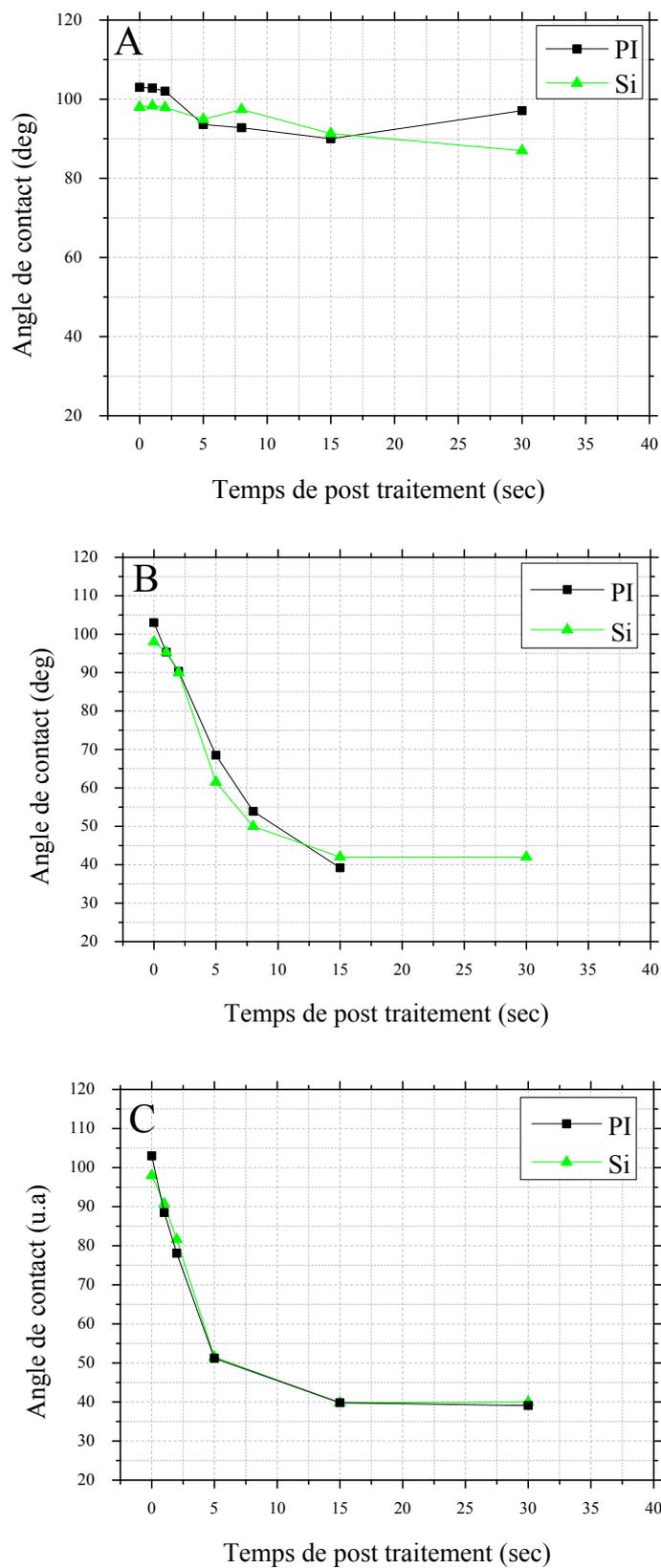


Figure IV. 17 : Variation de l'angle de contact des postes traitement par mélange Ar/O₂ en fonction du temps du post-traitement. (Condition expérimentales : A- Ar/3%O₂, B- Ar/7% O₂, C- Ar/14% O₂, 480 W, t = variable de 1 à 30 sec).

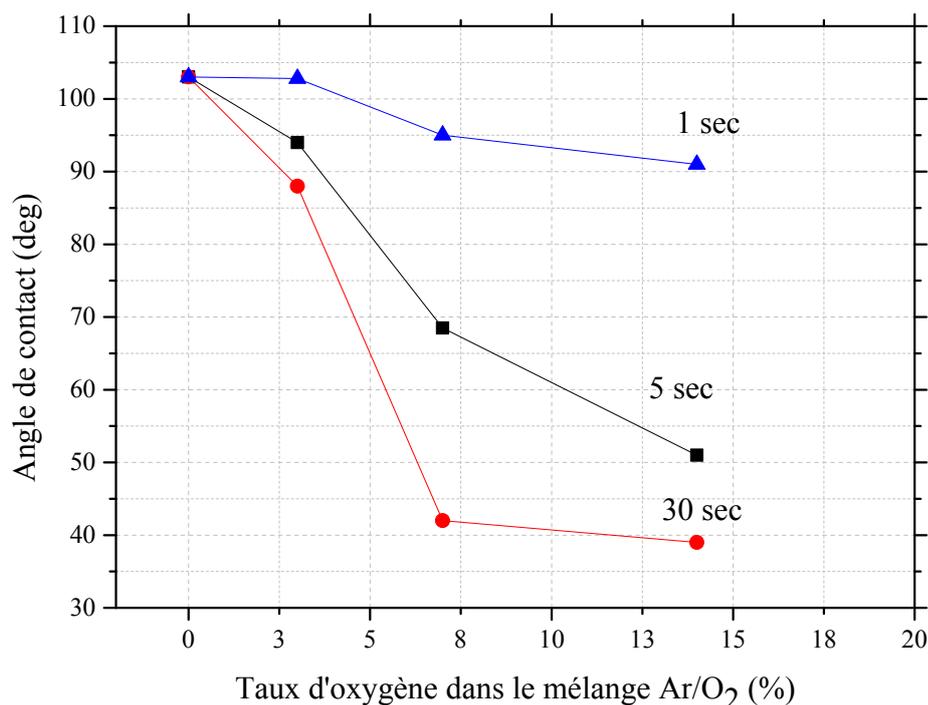


Figure IV. 18 : Variation de l'angle de contact en fonction du taux d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ du plasma de post-traitement des couches minces d'accrochage.

La caractérisation par la microscopie à force atomique (AFM) des échantillons traités par une couche mince d'accrochage déposée à partir de vapeurs de HMDSO seules dans le réacteur RCER a montré que l'exposition de cette dernière à un plasma microonde créé dans le mélange Ar/O₂ induit une modification de sa rugosité. Celle-ci passe dans le cas de substrats de Polyimide, de 3.8 nm (échantillon non traité) à 1.26 nm pour un post-traitement avec le plasma créé dans le mélange 97% Ar, 3% O₂ et à 0.921 nm pour celui réalisé en utilisant le mélange 86% Ar, 14% O₂, soit une diminution de la rugosité de près de 67% et 76% respectivement, amenant à des surfaces plus lisses. Cependant, cette variation de la rugosité induite par l'exposition de la couche d'accrochage au plasma créé dans le mélange Ar/O₂ ne peut expliquer à elle seule la variation de la valeur de l'angle de contact. En effet, par exemple pour les échantillons de Polyimide post-traités avec un plasma ayant une teneur en oxygène de 3%, l'angle de contact ne diminue que de l'ordre de 5%, valeur beaucoup plus faible que celle relative à la variation de la rugosité (67%). Il semble par conséquent que c'est l'effet de la composition chimique de la surface qui joue le rôle le plus prépondérant sur le caractère d'hydrophobie induit par le post-traitement avec une atmosphère riche en oxygène. Comme la couche d'accrochage déposée sur les deux types de substrats a un caractère

hydrophobe comme nous l'avons mentionné plus haut ainsi que dans le troisième chapitre, son dépôt a favorisé l'augmentation de l'angle de contact, atteignant 103° pour les substrats de Polyimide et 98° pour les substrats de silicium. L'exposition de cette couche mince d'accrochage à un plasma oxygéné a induit une oxydation de sa surface et l'apparition de groupements à caractère hydrophile comme ceci a été révélé par l'analyse par spectroscopie FTIR. En effet, nous avons montré que l'augmentation de la concentration de l'oxygène dans le mélange Ar/O₂ permet d'augmenter la concentration des groupements polaires de type C=O, -OH, Si-O et de diminuer les concentrations des groupements apolaires comme : Si-CH₃, Si-(CH₃)₂, CH_x. Plus le taux d'oxygène dans le gaz précurseur du plasma de post-traitement est important, plus la création de ces groupements est rapide, ce qui explique la variation de l'angle de contact en fonction de la durée du post-traitement. Cependant, une fois que la surface prend sa composition finale, la valeur de l'angle de contact atteint une valeur de saturation d'environ 40° . Cette valeur caractérise un matériau de type SiO_x [30], ce qui est très plausible dans notre cas du fait que les groupements organiques diminuent dans le matériau au profit d'un enrichissement en groupements inorganiques de type Si-O. Francesc Benítez i Porras et al [31], ont montré que le post-traitement de couches minces de PPHMDSO par un plasma d'oxygène peut réaliser une oxydation partielle au niveau de la surface, ce qui modifie les propriétés fonctionnelles d'une manière avantageuse pour certaines applications telle que la dureté et la mouillabilité. Le traitement par plasma d'oxygène produit une forte modification de la stœchiométrie des couches minces de PPHMDSO déposées et peut mener à un épuisement complet de la teneur en carbone des couches minces post-traitées, du moins sur le 50-100 premiers nm. Ils ont conclu que l'augmentation du temps de post-traitement induit :

- une gravure des groupements organiques et une formation des ponts Si-O-Si et des groupements polaires de type silanols. Ceci amène à une augmentation des groupements polaires et une diminution des groupements apolaires, ce qui permet de diminuer l'angle de contact.
- la rugosité causée par le bombardement des ions au niveau de la surface permet également de diminuer l'angle de contact.

Les résultats de ces travaux sont en bon accord avec nos résultats en ce qui concerne l'effet de la composition chimique de la surface sur l'évolution de la mouillabilité et semble en contradiction en ce qui concerne l'effet de la rugosité (dans notre cas, la mouillabilité augmente avec la diminution de la rugosité). Nous avons néanmoins souligné que si l'effet de

la rugosité existe, dans notre cas c'est l'effet de la composition de la surface qui contrôle en grande partie la mouillabilité des films de silicium et de Polyimide traités par la couche d'accrochage. Plus le débit d'oxygène dans le mélange Ar/O₂ augmente, plus le degré d'oxydation est important amenant à une augmentation de la concentration des groupements polaires (C = O, OH) et la diminution de la concentration des groupements apolaires (Si-CH₃, Si-(CH₃)₂, CHx) sur la surface des couches minces d'accrochage. Les études de María Isabel Butrón-García et al [17], concernant le traitement de la surface du PDMS par une décharge RF (13.56 MHz) à couplage capacitif dans le mélange Ar/O₂ ont montré une diminution de l'angle de contact dû à la diminution de la teneur en carbone accompagnée d'une augmentation du pourcentage d'oxygène et une diminution de la rugosité de 33 nm pour un PDMS non traité et de 26 nm pour un PDMS traité. Des résultats similaires ont été également trouvés par Jennifer L. Fritz et Michael j. Owen et al [32] sur le traitement par plasma de surfaces du PDMS par un plasma RF d'oxygène.

IV.7. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les effets de différents paramètres opératoires du plasma microonde de dépôt des couches minces d'accrochage et du plasma de post-traitement de ces dernières dans le réacteur RCER, sur la composition chimique, la morphologie des couches minces d'accrochage, leur rugosité et leur mouillabilité. Nous avons obtenu des couches minces de type PDMS (de type SiO_xC_yH_z), relativement lisses avec quelques nanoparticules trouvées sur leur surface. La composition chimique des couches minces post-traitées varie selon les paramètres du post-traitement. La présence du carbone et d'oxygène dans la couche mince d'accrochage sont deux facteurs essentiels et nécessaires pour pouvoir modifier la mouillabilité de surface.

IV.8. Références

- [1] Anand, V., S. Ghosh, M. Ghosh, G.M. Rao, R. Railkar, and R. Dighe, Surface modification of PDMS using atmospheric glow discharge polymerization of tetrafluoroethane for immobilization of biomolecules. *Applied Surface Science*, 257(20) (2011) 8378-8384.
- [2] Ji, Y.-Y., Y.-C. Hong, S.-H. Lee, S.-D. Kim, and S.-S. Kim, Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization. *Surface and Coatings Technology*, 202(22) (2008) 5663-5667.
- [3] Petit-Etienne, C., Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur de l'acier: application aux propriétés anticorrosion, 2007, Thèse de doctorat, Chimie ParisTech,
- [4] Yang, M.-R., K.-S. Chen, S.-T. Hsu, and T.-Z. Wu, Fabrication and characteristics of SiO_x films by plasma chemical vapor deposition of tetramethylorthosilicate. *Surface and Coatings Technology*, 123(2) (2000) 204-209.
- [5] Goujon, M., T. Belmonte, and G. Henrion, OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma. *Surface and Coatings Technology*, 188 (2004) 756-761.
- [6] Goran Nikolic, Fourier transforms-New analytical approaches and FTIR strategies, 2011, Editeur: InTech, Croatia,- ISBN 978-953-307-232-6.
- [7] Casserly, T.B. and K.K. Gleason, Chemical vapor deposition of organosilicon thin films from methylmethoxysilanes. *Plasma Processes and Polymers*, 2(9) (2005) 679-687.
- [8] Kim, H.T. and O.C. Jeong, PDMS surface modification using atmospheric pressure plasma. *Microelectronic Engineering*, 88(8) (2011) 2281-2285.
- [9] Taibi, M., S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, and M. Drillon, Layered nickel hydroxide salts: synthesis, characterization and magnetic behaviour in relation to the basal spacing. *Journal of Materials Chemistry*, 12(11) (2002) 3238-3244.
- [10] Zanini, S., C. Riccardi, M. Orlandi, V. Fornara, M.P. Colombini, D.I. Donato, S. Legnaioli, and V. Palleschi, Wood coated with plasma-polymer for water repellence. *Wood science and technology*, 42(2) (2008) 149.

- [11] Raynaud, P., B. Despax, Y. Segui, and H. Caquineau, FTIR plasma phase analysis of hexamethyldisiloxane discharge in microwave multipolar plasma at different electrical powers. *Plasma Processes and Polymers*, 2(1) (2005) 45-52.
- [12] Vassallo, E., A. Cremona, F. Ghezzi, F. Delleria, L. Laguardia, G. Ambrosone, and U. Coscia, Structural and optical properties of amorphous hydrogenated silicon carbonitride films produced by PECVD. *Applied Surface Science*, 252(22) (2006) 7993-8000.
- [13] Nouicer, I., S. Sahli, M. Kihel, Z. Ziari, A. Bellel, and P. Raynaud, Superhydrophobic surface produced on polyimide and silicon by plasma enhanced chemical vapour deposition from hexamethyldisiloxane precursor. *International Journal of Nanotechnology*, 12(8-9) (2015) 597-607.
- [14] Wang, C., Z. Shen, and J. Zheng, Thermal cure study of a low-k methyl silsesquioxane for intermetal dielectric application by FT-IR spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 54(2) (2000) 209-213.
- [15] Vendemiatti, C., R.S. Hosokawa, R. Rangel, J. Bortoleto, N. Cruz, and E.C. Rangel, Wettability and surface microstructure of polyamide 6 coated with SiO₂/C₁₈H₃₇NH₂ films. *Surface and Coatings Technology*, 275 (2015) 32-40.
- [16] Hegemann, D., B. Nisol, S. Watson, and M.R. Wertheimer, Energy Conversion Efficiency in Low-and Atmospheric-Pressure Plasma Polymerization Processes, Part II: HMDSO. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37 (2016) 1-15.
- [17] Butrón-García, M.I., J.A. Jofre-Reche, and J.M. Martín-Martínez, Use of statistical design of experiments in the optimization of Ar–O₂ low-pressure plasma treatment conditions of polydimethylsiloxane (PDMS) for increasing polarity and adhesion, and inhibiting hydrophobic recovery. *Applied Surface Science*, 332 (2015) 1-11.
- [18] Severin, D., W. Ensinger, R. Neumann, C. Trautmann, G. Walter, I. Alig, and S. Dudkin, Degradation of polyimide under irradiation with swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 236 (1) (2005) 456-460.
- [19] Adhi, K.P., R.L. Owings, T.A. Railkar, W. Brown, and A. Malshe, Chemical modifications in femtosecond ultraviolet (248 nm) excimer laser radiation-processed polyimide. *Applied Surface Science*, 225(1) (2004) 324-331.
- [20] Barshilia, H.C., A. Ananth, N. Gupta, and C. Anandan, Superhydrophobic nanostructured Kapton® surfaces fabricated through Ar⁺/O₂ plasma treatment:

- Effects of different environments on wetting behaviour. *Applied Surface Science*, 268 (2013) 464-471.
- [21] Cho, S.C., Y.C. Hong, S.G. Cho, Y.Y. Ji, C.S. Han, and H.S. Uhm, Surface modification of polyimide films, filter papers, and cotton clothes by HMDSO/toluene plasma at low pressure and its wettability. *Current Applied Physics*, 9(6) (2009) 1223-1226.
- [22] Hillborg, H. and U. Gedde, Hydrophobicity recovery of polydimethylsiloxane after exposure to corona discharges. *Polymer*, 39(10) (1998) 1991-1998.
- [23] Cozzolino, R., Etude de couches minces organométalliques déposées par procédé plasma basse pression à partir de zirconium tert butoxide: application aux traitements antireflets, 2012, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier,
- [24] de Larclause, I.S., Dépôt organosilicic par plasma froid basse pression et pression atmosphérique sur substrats microstructurés, 2008, Thèse de doctorat,
- [25] Dennler, G., A. Houdayer, P. Raynaud, I. Ségué, Y. Ségué, and M. Wertheimer, Growth modes of SiO_x films deposited by evaporation and plasma-enhanced chemical vapor deposition on polymeric substrates. *Plasmas and polymers*, 8(1) (2003) 43-59.
- [26] de Menezes Atayde, C., Highly stable hydrophilic surfaces of PDMS thin layer obtained by UV radiation and oxygen plasma treatments. *physica status solidi (c)*, 7(2) (2010) 189-192.
- [27] Tserepi, A., M. Vlachopoulou, and E. Gogolides, Nanotexturing of poly (dimethylsiloxane) in plasmas for creating robust super-hydrophobic surfaces. *Nanotechnology*, 17(15) (2006) 3977.
- [28] Yeo, S., T. Kwon, C. Choi, H. Park, J.W. Hyun, and D. Jung, The patterned hydrophilic surfaces of glass slides to be applicable for the construction of protein chips. *Current Applied Physics*, 6(2) (2006) 267-270.
- [29] Moon, M.R., E. Nam, J. Woo, S. Lee, K. Park, D. Jung, H. Kim, and H.-J. Lee, Effects of surface treatments using PECVD-grown hexamethyldisiloxane on the performance of organic thin-film transistor. *Thin Solid Films*, 517(14) (2009) 4161-4164.
- [30] Bellel, A., S. Sahli, Z. Ziari, P. Raynaud, Y. Segui, and D. Escaich, Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers. *Surface and Coatings Technology*, 201(1) (2006) 129-135.

- [31] Porras, F.B.i., Functional properties and applications of plasma polymerized hexamethyldisiloxane (ppHMDSO) thin films, 2015, Thèse de doctorat, Université de Barcelone, Espagne,
- [32] Fritz, J.L. and M.J. Owen, Hydrophobic recovery of plasma-treated polydimethylsiloxane. *The Journal of Adhesion*, 54(1-4) (1995) 33-45.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse est l'étude des potentialités de couches minces élaborées par plasmas froids à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane, dans la modification de la mouillabilité de surfaces de films de Polyimide et de substrats de silicium. Les couches minces ont été déposées en utilisant deux réacteurs de plasma différents : le premier est un réacteur à couplage capacitif permettant la création d'un plasma excité par un signal électrique basse fréquence alors que le deuxième est un réacteur à couplage RCE (résonance cyclotronique électronique) excité par un signal électrique microonde.

En utilisant le réacteur à couplage capacitif permettant de travailler à des pressions s'étendant de quelques 10^{-2} à quelques mbar, nous avons démontré que la variation de la pression de vapeurs du produit organosilicié dans la chambre de dépôt n'a pas d'influence notable sur la composition du dépôt élaboré. Cependant, des caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB) et par profilométrie ont révélé que la morphologie de la surface de la couche mince déposée est fortement influencée par la variation de la pression du précurseur dans le réacteur. Ainsi, pour une valeur de pression de l'ordre de 0.2 mbar, les couches minces sont lisses et homogènes alors que pour une pression égale à 0.5 mbar, les couches minces sont recouvertes de poudres sur toute leur surface. Cette présence de poudres induit une différence significative de la rugosité de surface des couches minces élaborées passant de près de 3nm pour des dépôts réalisés à une pression de 0.2 mbar à près de 100 nm lorsque la pression des vapeurs d'hexamethyldisiloxane dans le réacteur atteint 0.5 mbar. Cette différence dans les valeurs de rugosité des surfaces des couches minces élaborées lorsque la pression du précurseur change, induit une modification importante de la surface des substrats de Polyimide et de silicium recouverts par ces couches minces. D'un caractère relativement hydrophile, ces substrats acquièrent un caractère hydrophobe lorsque les dépôts ont été élaborés à 0.2 mbar et un caractère hautement hydrophobe lorsque la pression d'élaboration atteint une valeur de 0.4 mbar pour passer à un caractère de superhydrophobie lorsqu'elle atteint 0.5 mbar. Pour cette dernière valeur de pression du précurseur, l'angle de contact sur les deux substrats traités atteint une valeur d'environ 175° après seulement 120 secondes de la durée de dépôt et reste constant à cette valeur au-delà de ce temps de dépôt.

Les résultats de caractérisations physico-chimiques obtenus par spectroscopie FTIR, par observation MEB et par mesure profilométrique montrent que cette modification de la mouillabilité est due principalement à un changement de la morphologie des couches minces.

Les traitements effectués dans le réacteur à couplage RCE travaillant à des valeurs de pressions beaucoup plus basses que celles pouvant être atteintes dans le réacteur à couplage capacitif, ont montré que les couches minces élaborées à partir du même précurseur (vapeurs de HMDSO) sont de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ avec une surface lisse et homogène. Elles permettent la modification de la mouillabilité des substrats de Polyimide et de silicium d'un caractère hydrophile à un caractère nettement hydrophobe avec un angle de contact d'environ 98° (rugosité de 1.6 nm) pour des substrats de silicium traités et avec un angle d'environ 103° (rugosité de 3.8 nm) pour des films de Polyimide traités. La caractérisation par spectroscopie FTIR-ATR des substrats de Polyimide et de silicium traités par le dépôt dessus de couches minces organosiliciées a révélé que cette amélioration de l'hydrophobie des substrats est due principalement à la composition de ces couches minces riches en groupements apolaires tels que Si-CH_3 , $\text{Si-(CH}_3)_2$ et CH_x . La différence de rugosité entre les substrats de silicium et les films de Polyimide traités explique la légère différence des angles de contact trouvée entre ces deux types de substrats.

Un post-traitement des films de Polyimide et des substrats de silicium recouverts par les couches minces organosiliciées à travers leur exposition pendant au maximum 30 secondes à un plasma créé dans un mélange d'argon et d'oxygène, modifie considérablement leur mouillabilité. Plus le taux d'oxygène dans le mélange gazeux et la durée du post-traitement augmentent, plus la valeur de l'angle de contact diminue jusqu'à atteindre une valeur de saturation proche de 40° . Cette diminution importante de la valeur de l'angle de contact lorsque le taux d'oxygène dans le mélange du gaz utilisé pour le post-traitement augmente est causée par une augmentation du taux d'oxydation des surfaces exposées au plasma. En effet, les analyses par spectroscopie FTIR ont montré que plus le débit d'oxygène augmente dans le mélange Ar/O_2 , plus on enregistre une augmentation de la concentration des groupements polaires ($\text{C}=\text{O}$, OH) et une diminution de la concentration des groupements apolaires (Si-CH_3 , $\text{Si-(CH}_3)_2$, CH_x). Cette évolution des groupements chimiques dans la composition des couches minces déposées n'est pas accompagnée par une variation importante de leur épaisseur, ce qui permet de conclure que le processus de post-traitement ne grave pas d'une manière significative la surface mais plutôt la fonctionnalise par la formation dessus de plus de groupements polaires. Par ailleurs, les mesures de rugosité ont montré que celle-ci enregistre une diminution importante, passant de la valeur de 3.8 nm pour les films de Polyimide traités avec une couche mince organosiliciée (1.6 nm pour les substrats de silicium traités) à 0.92 nm pour ces mêmes films ayant subi un post-traitement de 30 secondes avec un plasma créé dans un mélange composé de 86% Ar et 14% O_2 . Il apparaît

ainsi que la combinaison d'une modification chimique de la composition de la surface des substrats et de sa topographie favorise la mouillabilité des substrats étudiés suite à l'augmentation de groupements oxydés rentrant dans leur composition et la diminution de la rugosité de leur surface.

Le traitement des substrats de Polyimide et de silicium par un plasma créé dans des vapeurs d'hexamethyldisiloxane en utilisant un réacteur à couplage capacitif ou un réacteur à couplage inductif, montre que nous pouvons faire varier la mouillabilité de ses matériaux d'un caractère fortement hydrophile à un caractère carrément super-hydrophobe en faisant varier simplement des paramètres du plasma. Ce dernier caractère obtenu lorsque nous élaborons des poudres sur la surface des substrats demande plus de développement et ouvre de nouvelles perspectives dans l'application des dépôts par plasma à partir de l'hexamethyldisiloxane, notamment des applications tel que la micro-fluidique. Cependant, des études doivent être menées sur le contrôle de la formation des poudres, sur leur adhésion sur les substrats traités ainsi que sur leur tenue à la vieillesse et aux agressions environnementales.

Production scientifique

Production scientifique

1. Publications Internationales :

1. Z. Ziari, S. Sahli, **I. Nouicer**, A. Bellel, “ Study on the surface properties of HMDSO/O₂ plasma treated polyethylene terephthalate ”, GLOBAL JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, Volume 2, Issue 2, 206-212, 2011.
2. Z. Ziari, **I. Nouicer**, S. Sahli, S. Rebiai, A. Bellel, Y. Segui, P. Raynaud, “ Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide ”, Vacuum 93 (2013) 31-36.
3. **I. Nouicer**, S. Sahli, M. Kihel and Z. Ziari, “ Superhydrophobic surface produced on polyimide and silicon by plasma enhanced chemical vapour deposition from hexamethyldisiloxane precursor ”, Int. J. Nanotechnol., Vol. 12, Nos. 8/9, 2015. DOI: 10.1504/IJNT.2015.068881.
4. Sabah Menia, Hammou Tebibel, Fatiha Lassouane, Abdallah Khellaf, **Ilyes Nouicer**, “Hydrogen production by methanol aqueous electrolysis using photovoltaic energy: Algerian potential”, international journal of hydrogen energy Volume 42, Issue 13, 30 March 2017, Pages 8661-8669

2. Publications nationales :

1. **I. Nouicer**, S.Sahli, Z.Ziari, A. Bellel, “ Polyimide surface treatment by plasma deposition of organosilcon nano-thin layers ”, First International Conference on Renewable Energies and Nanotechnology impact on Medicine and Ecology ICREN 2013, conference Proceedings, Constantine, Algérie, February 16-17 2013, page 167-173, ISSN-1111-5041.

2. Communications Internationales :

1. Z. Ziari, S.Sahli, **I. Nouicer**, “ Study on the surface properties of HMDSO/O₂ plasma treated polyethylene terephthalate” , International conference en nano-materials and renewable energies ICNMRE, 5-8 july 2010, Safi - Marocco.
2. **I. Nouicer**, S.Sahli, Z. Ziari, “ Improvement of the Polyimide Films Hydrophobic Character by Plasma Deposited Organosilicon Nanolayers Coating ” , Proceedings of Nanoscale Science & Technology, 17-19 March, 2012, Tunisia, pp 112 edited by Prof. Dr. Michael J. Schöning and Prof. Dr. Adnane Abdelghani.
3. M. Kihel, R. Clergereaux, M. Calafat, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, **I. Nouicer**, “Relaxation Effect in the Nano-composites Films Deposited by Plasma Microwave from Acetylene ” , Proceedings of Nanoscale Science & Technology, 17-19 March, 2012, Tunisia, pp 134 edited by Prof. Dr. Michael J. Schöning and Prof. Dr. Adnane Abdelghani.
4. **I. Nouicer**, S.Sahli, M. Kihel, Z. Ziari, A. Bellel, P. Raynaud, B. Lantin, “ Nano-powder elaborated by plasma enhanced chemical vapor deposition from Hexamethyldisiloxane precursor ” , Proceedings of Nanoscale Science & Technology, 24 to 26 April, 2014, Hammamet, Tunisia, pp 152-154, edited by Prof. Dr. Adnane Abdelghani.
5. B. Kaghouche, F. Mansor, **I. Nouicer**, “ Study and simulation of electrical parameters for biomedical ISFET sensor ” , Proceedings of Nanoscale Science & Technology, 24 to 26 April, 2014, Hammamet, Tunisia.
6. S. Menia, F. Lassouane, Y. Bakouri, **I. Nouicer**, H Tebibel, A. Khellaf, “ Production d’hydrogene par le cycle hybride du soufre ”, Proceedings of International Symposium on Sustainable Hydrogen ISSH2’2016, October 05-06, 2016, Algiers, Algeria.
7. H Tebibel, **I. Nouicer**, S. Menia, A. Khellaf, “ Comparative performance of a grid connected PV system for hydrogen production using water, methanol and sulfure electrolysis ”, Proceedings of International Symposium on Sustainable Hydrogen ISSH2’2016, October 05-06 2016, Algiers, Algeria.
8. M. Kihel, S. Sahli, **I. Nouicer**, P. Raynaud, I. Segui, “ Electrical Properties of SiOx Like Films Deposited From TMS/O₂ Mixture By Low Pressure Microwave Plasma ”,

Proceedings of NANOSMAT-2013, September 22-25, 2013, Granada Exhibition & Congress Centre, Granada, Spain.

9. **I.Nouicer**, S.Sahli, M. Kihel, S.Merahi, A. Bellel, B. Kaghouche, P. Raynaud, Y. Segui, “Elaboration of superhydrophobic organosilicon thin films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition ”, Proceedings of 4th International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress & Exhibition Lykia, April 24-27, 2014, Oludeniz, Turkey.

3. Communications nationales :

1. **I.Nouicer**, S.Sahli, Z. Ziari, “ Polyimide surface treatment by plasma deposition of organosilicon nano-thin layers ” , First International Conference on Renewable Energies and Nanotechnology impact on Medicine and Ecology, February 16-17, 2013, University of Constantine, Algeria.
2. **I. Nouicer**, S.Sahli, M. Kihel, “ Modification de la mouillabilité d’un film de polymère par plasmas froids ”, deuxième journée des laboratoires de recherche et des jeunes chercheurs, 24 mai 2012, Université de Constantine, Algérie.

Annexe



Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide



Z. Ziari^{a,*}, I. Nouicer^a, S. Sahli^a, S. Rebiai^a, A. Bellel^b, Y. Segui^c, P. Raynaud^c

^a Université Mentouri de Constantine, Laboratoire de Microsystèmes et Instrumentation (LMI), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Constantine, Algeria

^b Université Mentouri de Constantine, Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour, Applications Médicales (LEME_{AMED}), Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Constantine, Algeria

^c Université de Toulouse, Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), CNRS, INPT, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 September 2011

Received in revised form

6 December 2012

Accepted 29 December 2012

Keywords:

Surface potential decay

Polyimide film

Hydrophobicity

HMDSO

FTIR-ATR

Cold plasma

ABSTRACT

In this work, surface properties of polyimide (PI) films coated by thin layers deposited from pure hexamethyldisiloxane (HMDSO) vapours in low frequency powered plasma reactor have been investigated. The polymer thin layers were elaborated at different plasma treatment times. The surface characterization of the coated PI film is performed using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), refractive index, scanning electron microscopy (SEM), water droplet contact angle measurements and surface potential decay. The high carbon content revealed by ATR-FTIR analysis makes the coated surface PI films more hydrophobic. The water contact angle increased from 63° for untreated film to 115° after 10 min of HMDSO plasma coating. The coated PI surfaces were found to stay practically unchanged following storage of the samples in ambient conditions, indicating stable hydrophobic surface treatments. The increase of the refractive index indicates less porous structure. Scanning electron microscopy images showed a homogenous coating without crack. Surface potential evolution after corona charge deposition showed the retention of deposited charges at the surface of coated PI film. Correlation between these different analysis techniques results has been discussed.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In many polymer applications, hydrophobicity and barrier properties are of great interest in recent years. These applications include packaging films, electrical cables, textiles, non-woven materials, flat panel displays and corrosion protection [1–3]. Aromatic polyimides (PI) have been used today in many applications because of their good physicochemical and electrical properties, including high mechanical strength, low dielectric constant and good thermal stability and chemical resistance [4]. However, applications of PI are often limited by their hydrophilic character [5], which represents a serious problem in many industrial applications. In order to improve the hydrophobicity and other related surface properties, plasma technology for surface modification of polymers has been used. Compared with conventional chemical treatments using solvents and organic reagents, which may cause environmental and health problems, cold plasma treatment is an environmentally friendly process used to create good quality

deposit without affecting the good properties of the bulk [3,6]. This process has the advantage of providing a uniform modification of the surface region, yielding more stable hydrophobic properties [2,3,7,8].

Plasma polymerization of HMDSO (ppHMDSO) has been used to improve the water repellency and barrier properties of polymers. Most of the previous studies were focused on the deposition of thin layers from HMDSO on polyethylene terephthalate (PET) substrates in order to reduce the permeation rate of gases and vapours through polymers [2,7]. Other polymeric substrates, such as polyimides, polypropylene (PP) and polycarbonate (PC) have also been investigated [3,9,10]. Until now, physico-chemical properties of deposited thin layers from HMDSO on PI substrate have been the main focus of studies but only few authors have concerned with the surface electrical properties of the deposit in addition to the structural properties [3]. The surface potential decay method was used to measure the surface potential previously charged by corona discharge using a non contacting electrostatic probe. This method was largely used for the characterization of charge ability of electrets [11], which are widely applied in electric-acoustic transducers, biomedicine, electrostatic power-generators and other useful properties [11,12]. For example, Rychkov et al. [13] have reported

* Corresponding author. Tel./fax: +213 31 81 90 10.

E-mail address: zziari_zahira@yahoo.fr (Z. Ziari).

that the chemically modified surface of polytetrafluoroethylene (PTFE) and low density polyethylene (LDPE) films leads to considerable improvement of the electrets properties. The understanding of surface charges transport phenomena in polymer material can be related to the following factors: porosity of the thin layers, their specific surface and their apparent density [14].

In this context, we have used plasma polymerization of pure HMDSO in low frequency plasma reactor for PI surface modifications. The plasma polymer thin layers were elaborated at different plasma treatment times (from 2 to 30 min). The physico-chemical and surface electrical properties of the deposited layers have been studied using attenuated total reflectance Fourier transform infrared ATR-FTIR spectroscopy, refractive index, scanning electron microscopy (SEM), water droplet contact angle measurements and surface potential decay. The obtained results show that plasma polymerization of pure HMDSO greatly enhance the hydrophobicity of the PI film. In addition, the hydrophobicity of the coating was correlated with the surface charge retention stability (surface potential decay).

2. Experimental details

Thin layers were deposited by plasma enhanced chemical vapour deposition technique (PECVD) using pure HMDSO as liquid precursor. The deposition was carried out in a capacitively coupled plasma reactor composed of Pyrex cylinder (360 mm height and 310 mm diameter) powered with low frequency generator (19 kHz). Schematic view of the plasma reactor used for HMDSO thin layers deposition is shown in Fig. 1. The plasma reactor consisted of a pair of parallel symmetrical electrodes (12 cm diameter) separated by a distance of 25 mm, a primary pump vacuum system and a monomer inlet system. Substrates were placed on the grounded lower electrode and the reactor chamber was pumped down to 10^{-2} mbar. A constant partial pressure of HMDSO vapour was adjusted to 0.4 mbar and injected to the reactor without any carrier gas. In order to investigate their effects on the chemical and surface electrical properties of the elaborated layers, treatment times have been varied between 2 and 30 min, while the discharge power has been fixed at 10 W. The plasma polymerized thin layers were deposited simultaneously on PI films and intrinsic silicon wafers for thickness and refractive index measurements. All the experiments were performed at room temperature.

The treated material is 50 μm PI film (PI; Kapton-HN[®] of Goodfellow). Before coating procedure, PI substrates were cleaned

with demineralised water then dried immediately with dry air to eliminate surface contaminant.

Chemical structure and composition of deposited thin layers were characterized by means of FTIR spectroscopy using a Thermo Nicolet Avatar 360 spectrometer equipped with zinc selenide (ZnSe) crystal prism (incidence angle of 45°), in the horizontal attenuated total reflectance (HATR) mode. All analyses were performed with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans.

The thickness of the coatings was measured using a Tencor profilometer and a microspot beam spectroscopic ellipsometer (Sopra GES5) with an incident angle of 75.6° (silicon Brewster angle). The layer thickness and the refractive index were deduced from ellipsometric data using the Forouhi Bloomer model [15].

To characterize the evolution of the surface morphological feature of the coated film, scanning electron microscopy (JEOL JMS-6060 LV) has been used.

The hydrophobicity of the thin layers is evaluated by water contact angle. The contact angles with distilled water were measured using a 5 μl water drop. Contact angle measurements before and after HMDSO plasma coating were performed using an optical system permitting the visualisation of the drop image. The drop image was recorded by a numerical camera then transmitted to a computer workstation to calculate the contact angle value. The reported values are the means of three measurements recorded for each sample. The typical standard deviations due to experimental error were estimated as being approximately 5%. All water contact angle measurements were carried out at ambient conditions where temperature and relative humidity are kept approximately constant.

The untreated and coated PI films have been charged by negative corona discharge (Fig. 2). The point to grid configuration has been used to uniform the distribution of the charges and to control the surface potential. The corona tip and the metallic grid were connected to a dc high voltage variable up to 10 kV and 3 kV, respectively. All PI samples have been charged with the same charging conditions (corona tip voltage of 6 kV, grid voltage of 2 kV, tip-sample distance of 10 mm, grid-sample distance of 5 mm and charging time of 30 s). After corona charging, the sample was immediately transferred in a controlled manner under a Monroe vibrating probe (Monroe 1017 AS). The probe is connected to an electrostatic voltmeter (Monroe 244A-2 model), which measures the surface potential in the $\pm 3\text{ kV}$ range. The distance between the probe and the free surface of the sample was kept to 2 mm. The measurements were carried out without contacting the surface

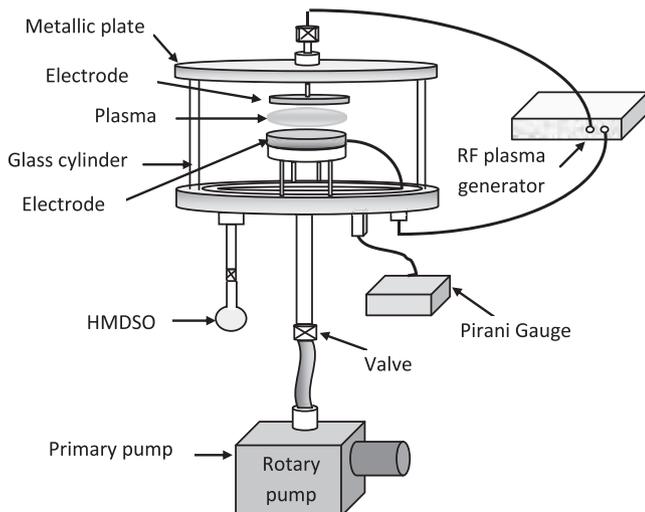


Fig. 1. Schematic view of the plasma reactor.

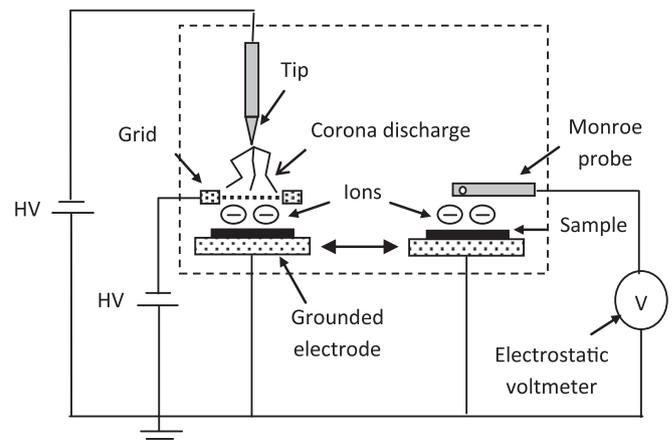


Fig. 2. Experimental set up used for dc corona charging and surface potential measurements.

being studied (the measuring probe is set to the potential of the charged surface according to the vibrating capacitance principle). The electrostatic voltmeter (Monroe 244A-2 model) measures the surface potential within a relative error of 0.1% at almost any probe to surface spacing. The measured potential was monitored by an electrometer (Keithley, model 6517A), connected to a PC. All experiments were carried out in a climatic chamber at room temperature and relative humidity varying from 35 to 45%.

3. Results and discussion

Fig. 3 shows the ATR-FTIR spectra recorded for ppHMDSO films deposited on PI substrates at different treatment times. During polymerization, the discharge power and the total pressure were kept constant equal to 10 W and 0.4 mbar, respectively. For untreated PI, typical characteristics of IR absorption bands (aromatic macromolecule) are summarized in Table 1 with the corresponding wave-numbers [16–21]. The peaks at around 1775, 1718, 1370 and 720 cm^{-1} indicate the presence of polar imides groups (C=O) which are hydrophilic in nature. After HMDSO plasma coating, ATR-FTIR spectra (Fig. 3) show the apparition of new absorption peaks. The presence of a stronger absorption band in the 900–1200 cm^{-1} range is assigned to the Si–O–Si asymmetric stretching mode and/or Si–O–C. Other typical absorption bands corresponding to the Si-CH₃ rocking vibration around 840 cm^{-1} and Si-CH₃ symmetrical bending mode around 1260 cm^{-1} are clearly observed. The absorption band at 800 cm^{-1} can be assigned to Si–O–Si bending mode, to Si–C stretching and to CH₃ rocking in Si-(CH₃)₂ [2,7]. ATR-FTIR analysis revealed that the increase in treatment time is followed by the decrease of absorption bands intensities related to PI substrate, especially imides groups (1775, 1718, 1370 and 720 cm^{-1}). However, ATR-FTIR spectra indicate an increase of the Si-CH₃ bands intensities (located at 1260, 840 and 800 cm^{-1}) and the Si–O–Si (Si–O–C) bands intensities at 900–1200 cm^{-1} , related to ppHMDSO film. These results indicate an increase of the carbon content in the chemical structure of the thicker deposited layers. The decrease of polar groups related to PI substrates and the increase of organic groups related to ppHMDSO can be assigned to the increase of the thin layer thickness and the reaction mechanism between PI surface and chemical species produced in HMDSO plasma [9]. The layer thickness measured on intrinsic silicon substrate increases linearly with increasing treatment time with

Table 1
Characteristics IR absorption peaks of polyimide [16–21].

Wavenumbers (cm^{-1})	Assignments
1775	C=O symmetric stretching
1718	C=O asymmetric stretching
1600	N–H stretching vibration
1500	C=C stretching mode
1370	C–N stretching
1240	C–O–C asymmetric stretching
1100	C–H in plane bending mode
800	C–H out of plane bending mode
720	C=O out of plane bending mode

a growth rate of about 1.48 nm/s. For 30 min of coating time, the deposited film thickness reached approximately 2670 nm. ATR-FTIR spectra show also that the peak position of the Si–O–Si asymmetric stretching mode shifts slightly towards lower binding wavenumber as the treatment time increases (Fig. 3). The frequency shift of the Si–O–Si stretching mode peak position in ATR-FTIR spectra is related to the change of bonding characteristics, such as bond angle and length [22,23]. Lower is the wavenumber smaller is the angle of the Si–O–Si bonds. The Si–O–Si peak recorded for treatment time of 20 min has been deconvoluted into three peaks centred at 1141, 1075 and 1023 cm^{-1} using Gaussian fitting (Fig. 4), corresponding to Si–O–Si cage like structure with a bond angle of approximately 150°, Si–O–Si oxide network structure with a bond angle of 144° (stoichiometric SiO₂) and Si–O–Si suboxide structure with a bond angle of less than 144°, respectively [22]. The weak peak at around 1106 cm^{-1} is attributed to the C–H in plane bending mode of the PI substrate which is detected by ATR-FTIR due to the penetration depth of about 6 μm for ZnSe ATR crystal. Fig. 4 shows the existence of high percentage of suboxide structure (73.2% of the total area under the Si–O–Si band) and smaller fraction of cage structure (6.8% of the total area under the Si–O–Si band) in the ppHMDSO coated PI film. These results indicate a chemical structure close to polydimethylsiloxane (PDMS). In addition, an increase of the full width at half-maximum (FWHM) of the Si–O–Si asymmetric stretching band with treatment time is observed, indicating probably an increase of the disorder within the structure of the

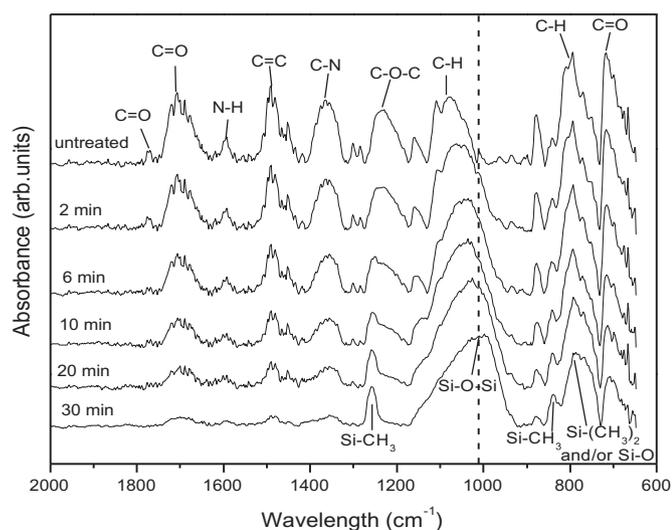


Fig. 3. FTIR-ATR spectra of uncoated and ppHMDSO coated PI films for different treatment times.

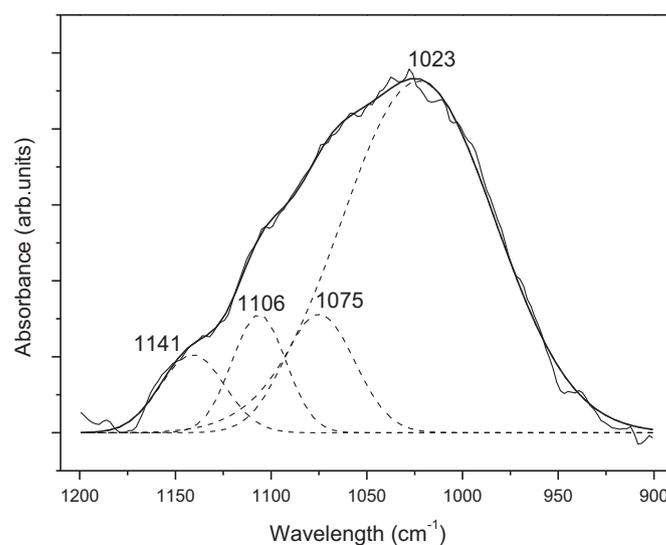


Fig. 4. Deconvolution of the Si–O–Si asymmetric stretching band for treatment time of 20 min.

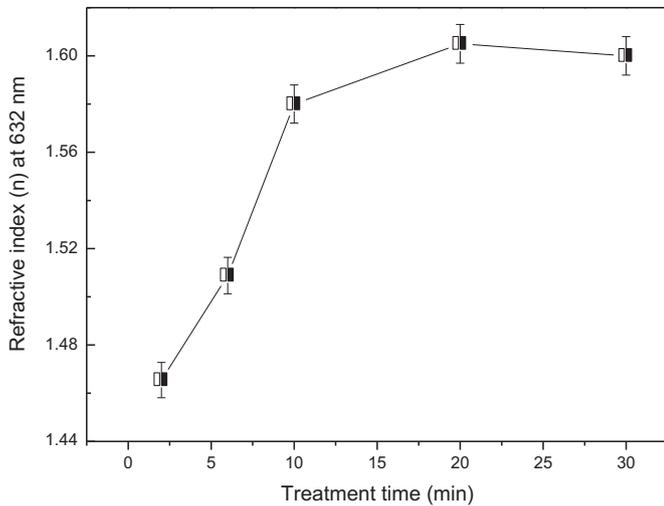


Fig. 5. Variation of refractive index as a function of treatment time.

deposited layers [24], which increases the insulating property of the polymer.

Fig. 5 shows the evolution of the refractive index as a function of the treatment time (the refractive index was measured at 632 nm). The refractive index value increases from 1.46 to 1.6 when the treatment time increases from 2 to 30 min. Generally, the change in the refractive index depends on various factors such as density, composition and film bonding. The deconvolution of the Si–O–Si asymmetric stretching band shows the existence of high percentage of suboxide structure and smaller fraction of cage structure. It is reported that the cage environment of Si–O–Si can produce a nanoporous structure, resulting in a lower film density [25,26]. The results indicate that the loss of cage structure could be indicative of film densification, which correlates with the increase of refractive index.

SEM image of thin layer elaborated at 30 min (Fig. 6) shows homogenous coating without crack marks. Often small dusty like particles appeared on the surface, which may be attributed to powder generated during plasma discharge. When plasma treatment increases more than 30 min, the PI surfaces were completely covered with white powders. Therefore, plasma treatment less than 30 min was considered as the best experimental condition without visual deposition of white powders.

Contact angle measurements have been carried out to evaluate the film hydrophobicity. Fig. 7 illustrates the variation of the water contact angle with the treatment time measured immediately after plasma coating. The evolution shows that the water contact angle

increases significantly with increasing treatment time. The contact angle increases from 63° for untreated PI to about 115° after 10 min of treatment, then remains nearly unchanged for treatment times longer than 10 min. The increase of water contact angle induces a decrease in the adhesion work. This latter decreases with increasing treatment time: from 105.85 mJ/m² for untreated PI, adhesion work decreases to about 42.03 mJ/m² after 10 min of HMDSO plasma coating. The decrease in adhesion work is related to the organic nature of the deposited thin layers as indicated by ATR-FTIR analysis (increase in the number of hydrophobic groups present on the HMDSO coated PI surface). The increase of water contact from 63° for untreated PI to high saturated value of about 115° indicates the increase in the hydrophobic nature of the coated film which makes the substrate more water repellent. The organic groups (Si–CH₃, Si–O–C and Si–C) present in the layers structure make the films surface more hydrophobic. This observation indicates that ppHMDSO improve significantly the hydrophobic property of the coated PI films. The stability of the water contact angle to approximately 115° for thicker coating may be explained by stabilization of film chemical structure (saturation of the organic groups at the surface). Before 10 min of coating time, ATR-FTIR spectra showed the formation of organosilicon layer with varying chemical structure. Beyond 10 min of deposition time, ATR-FTIR spectra showed the apparition of Si–CH₃, Si–O–Si and Si–C groups related to HMDSO molecules with about the same intensity, indicating the chemical stabilization of the deposited layers. The obtained values of the contact angle for thicker coating (115°) were close to that found for synthesized PDMS (118°) [27]. The PDMS structure was confirmed by the ATR-FTIR analysis where the thicker layer contains more proportion of Si–CH₃ and the position of the Si–O–Si asymmetric stretching peak is located around 1023 cm⁻¹ (bond angle of 120°).

Ageing of hydrophobic surface after plasma treatment is a great matter of concerns in practical applications of polymers. Water contact angle measurements were repeated over time to observe any possible ageing effect on the hydrophobicity properties of the films. The films were stored in ambient conditions. Fig. 8 shows the evolution of the water contact angles measured after storage time of 30 days. The results show that the contact angle is found to stay practically unchanged following storage of the samples in air indicating that ppHMDSO plasma coating yield a stable hydrophobic surface treatment.

In order to correlate the structural properties of the deposited layer with surface electrical ones, surface potential decay after negative corona charging has been recorded. The relation between the initial surface potential V_0 and the treatment time for negatively charged sample is plotted in Fig. 9 (the value of the surface potential corresponds to the absolute value). With increasing treatment time from 0 to 30 min, the initial surface potential was

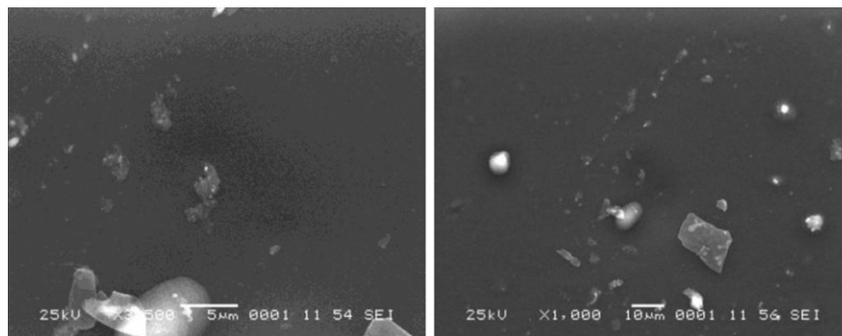


Fig. 6. SEM image of the coating for 30 min of treatment time.

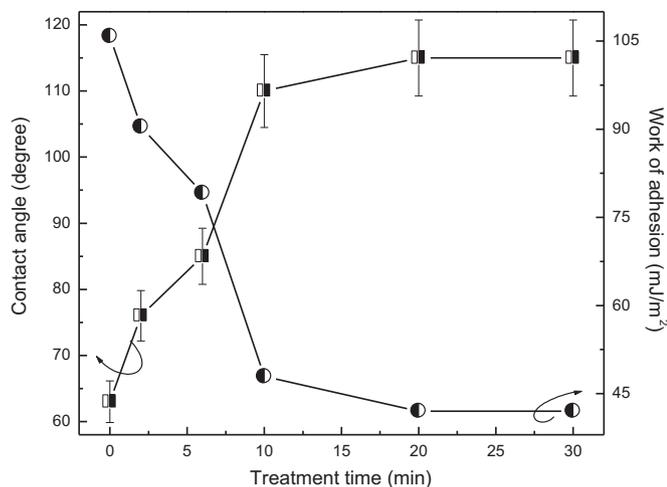


Fig. 7. Variation of water contact angle and adhesion work of PI film as a function of treatment time.

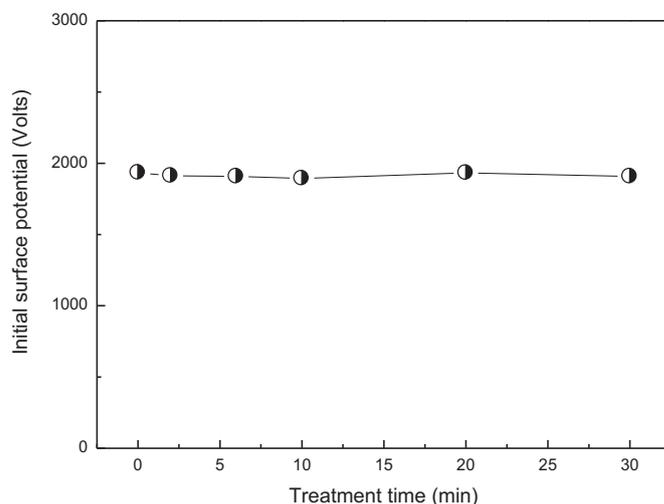


Fig. 9. Relation between the initial surface potential and the treatment time.

not subjected to remarkable change (the initial surface potential varies in the range of 1890–1930 V under the investigated treatment time). To give a better description and an effective evaluation of surface potential decay, the parameter D_r is introduced as follows: $D_r = ((V_0 - V_t)/V_0) \times 100$ (%), where V_t is the surface potential measured after 2400 s. The surface potential decay rate D_r as a function of treatment time at initial surface potential V_0 of -1910 ± 20 V is shown in Fig. 10. It can be noticed that the surface potential decay is strongly influenced by the treatment time, which greatly influences the charge stability at the coating charged surface. In case of virgin PI, surface potential decay was explained by the partial injection of the deposited charges inside bulk under the effect of the electrical field created by the charges themselves [28,29]. The material may have fast initial charge decay due to charge release from shallow traps, but does not discharge completely due to charge retention in deep traps. Fig. 10 shows that the surface potential decay of coated PI is slower than recorded on untreated PI after negative corona charging leading to charge stability at the surface of the coated PI. Varying deposition time, it is noticed that the rate of surface potential decay decreases from 38%

to about 29% when the deposition time was varied from 2 to 10 min of treatment time, then the decay rate remains nearly unchanged even for longer time. This result shows that a higher treatment time resulted in better charge stability due the presence of non-polar groups. It is reported that non-polar groups generate a deep traps that readily support the charge storage stability [30]. According to Ignatova et al. [14], the low surface potential decay was related to the following factors: low thin layers porosity, low specific surface energy and high apparent density. The increase of refractive index in addition to water contact angle increase (low surface energy) correlates well with surface potential decay variation. Furthermore, ATR-FTIR analysis revealed also an increase of layer disorder structure with increasing deposition time, which results in the increase of thin layer insulating property and the decrease of surface potential decay rate. From these observations, we may conclude that the physico-chemical properties of the deposited layer are in good agreement with their electrical properties. The deposition of plasma polymer films on PI substrates is a promoting way to enhance the electrets properties of this material.

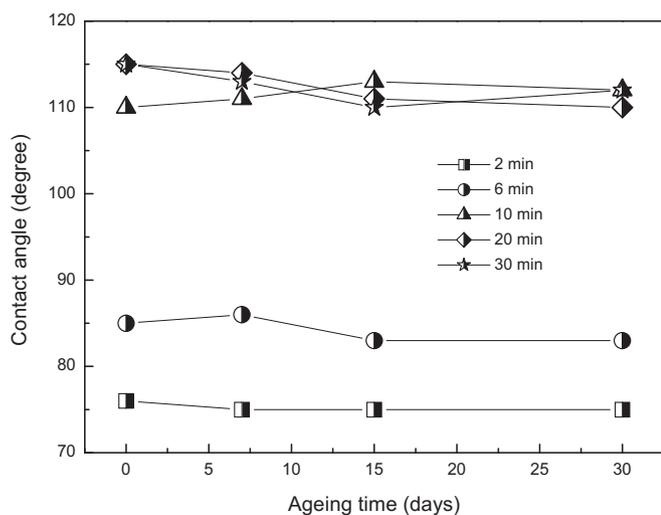


Fig. 8. Water contact angle of PI film with different treatment times as a function of ageing time.

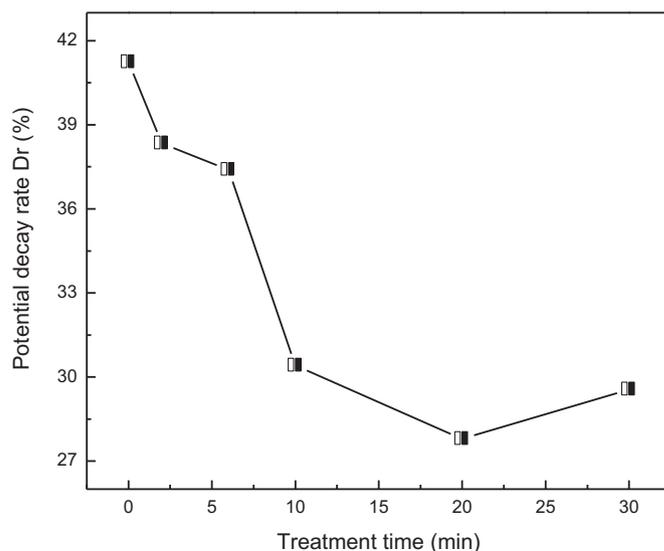


Fig. 10. Surface potential decay rate variation with the treatment time.

4. Conclusions

Plasma polymer thin layers were deposited from pure HMDSO on polyimide substrate for repellence property enhancement and charge storage stability. ATR-FTIR results showed the presence of Si-CH₃, Si-O-Si and Si-C in the chemical structure of the deposited thin layer is responsible for hydrophobicity improvement and enhancement of the electrets properties. The measured contact angle increases significantly with thin layer thickness making the coated substrate more water repellent. The wavenumber (corresponding to the Si-O-Si asymmetric stretching) shifts towards lower binding energy with increasing discharge duration. This behaviour indicates the existence of a larger fraction of a suboxide structure in the deposited films. The increase of the refractive index value of the deposited films with the increase of the treatment time is mainly due to the increase in layer density. The increase of FWHM related to Si-O-Si band with treatment time indicates an increase of the structure disorder which increases the insulating property of the deposited layer. Measurements of surface potential decay on coated PI film showed an increase of charge retention with the increase of treatment time due to low specific surface energy and high apparent density of the elaborated coating. The increase of thin layer density and the decrease of surface energy are in good agreement with the variation of surface potential decay rate.

Acknowledgement

This work was supported by the Algerian-French cooperation.

References

- [1] Sigurdsson S, Shishoo R. *J Appl Polym Sci* 1997;66:1591.
- [2] Zanini S, Riccardi C, Orlandi M, Esena P, Tontini M, Milani M, et al. *Surf Coat Technol* 2005;200:953.
- [3] Cho SC, Hong YC, Cho SG, Ji YY, Han CS, Uhm HS. *Curr Appl Phys* 2009;9:1223.
- [4] Ghosh MK, Mittal KL. *Polyimides fundamentals and application*. New York: Marcel Dekker; 1996 [Chapter 24].
- [5] Kaneko K, Ozaki T, Nakane E, Mizutani T. Conference on electrical insulation and dielectric phenomena. In: *IEEE 2005 Annual report*; 2005. p. 657.
- [6] Xue L, Li J, Fu J, Han Y. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects* 2009;338:15.
- [7] Ji YY, Chang HK, Hong YC, Lee SH. *Curr Appl Phys* 2009;9:253.
- [8] Teshima K, Sugimura H, Inoue Y, Takai O, Takano A. *Appl Surf Sci* 2005; 244:619.
- [9] Sarmadi AM, Ying TH, Denes F. *Eur Polym J* 1995;31:847.
- [10] Hegemann D, Vohrer U, Oehr C, Riedel R. *Surf Coat Technol* 1999;116–119: 1033.
- [11] Chen Z, Lv Z, Zhang J. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul* 2008;15:915.
- [12] 3rd ed. In: Sessler GM, editor. *Electrets*, vol. 1. Morgan Hill, CA: Laplacian Press; 1998.
- [13] Rychkov D, Kuznetsov A, Rychkov A. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul* 2011;18:8.
- [14] Ignatova M, Yovcheva T, Viraneva A, Mekishev G, Manolova N, Rashkov I. *Eur Polym J* 2008;44:1962.
- [15] Forouhi AR, Bloomer I. *Phys Rev B* 1988;38:1865.
- [16] Hamciuc E, Hamciuc C, Cazacu M, Ignat M, Zarnescu G. *Eur Polym J* 2009; 45:182.
- [17] Li H, Liu G, Liu B, Chen W, Chen S. *Mater Lett* 2007;61:1507.
- [18] Choukourou A, Hanus J, Kousal J, Grinevich A, Pihosh Y, Slavinska D, et al. *Vacuum* 2006;80:923.
- [19] Naddaf M, Balasubramanian C, Alegaonkar PS, Bhoraskar VN, Mandle AB, Ganeshan V, et al. *Nucl Instrum Methods B* 2004;222:135.
- [20] Qin Z, Zhang J, Zhou H, Song Y, He T. *Nucl Instrum Methods B* 2000;170:406.
- [21] Iida K, Chen YH, Nakamura S, Sawa G. Conference on electrical insulation and dielectric phenomena. In: *IEEE 1994 Annual report*. Arlington, TX, USA; 1994. p. 731.
- [22] Grill A, Neumayer DA. *J Appl Phys* 2003;94:6697.
- [23] Supiot P, Vivien C, Granier A, Bousquet A, Mackova A, Escaich D, et al. *Plasma Process Polym* 2006;3:100.
- [24] Zanini S, Riccardi C, Orlandi M, Grimoldi E. *Vacuum* 2008;82:290.
- [25] Kim SY. *Trans Electr Electron Mater* 2012;13:69.
- [26] Grill A. In: Baklanov M, Green M, Maex K, editors. *Dielectric films for advanced microelectronics*. New York: Wiley; 2007 [Chapter 1].
- [27] Morent R, Geyter ND, Vlierberghe SV, Dubruel P, Leys C, Gengembre L, et al. *Prog Org Coat* 2009;64:304.
- [28] Aragonese A, Mudarra M, Belana J, Diego JA. *Polymer* 2008;49:2440.
- [29] Ziari Z, Sahli S, Bellel A, Segui Y, Raynaud P. *IEEE Trans Dielectr Electr Insul* 2011;18:1408.
- [30] Xu Z, Zhang L, Chen G. *J Phys D: Appl Phys* 2007;40:7085.

Superhydrophobic surface produced on polyimide and silicon by plasma enhanced chemical vapour deposition from hexamethyldisiloxane precursor

I. Nouicer, S. Sahli*, M. Kihel and Z. Ziari

University Constantine 1,
Laboratory of Microsystems and Instrumentation,
Faculty of Technologies Sciences,
25017 Constantine, Algeria
Fax: +213 31 819 010
Email: ilyes.nouicer@gmail.com
Email: s.sahli@umc.edu.dz
Email: kihel_mouloud@hotmail.com
Email: zziari_zahira@yahoo.fr
*Corresponding author.

A. Bellel

University Constantine 1,
Laboratoire d'Etude des Matériaux Electroniques pour
Applications Médicales (LEMEAMED),
Faculty of Technologies Sciences,
25017 Constantine, Algeria
Email: azzedine.bellel@gmail.com

P. Raynaud

Universités de Toulouse – Laboratoire Plasma
et Conversion d'Energie (LAPLACE) – CNRS,
Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne,
31062 Toulouse cedex, France
Email: patrice.raynaud@laplace.univ-tlse.fr

Abstract: Plasma polymerisation of hexamethyldisiloxane (PPHMDSO) has been used to deposit micro- and nanostructured thin layers on silicon and polyimide substrates, using low-pressure and low-frequency plasma discharge. The effects of plasma chamber pressure and deposition time on film characteristics have been studied. Thickness, surface properties and chemical structure of the deposited thin layers were analysed by means of profilometer, scanning electron microscopy (SEM), static contact angle and Fourier transform infrared spectroscopy measurements. For some deposition parameters, nanopowders of different concentrations and size were observed on the elaborated thin layer surface. Fourier transform infrared spectroscopy analysis has revealed thin layers with chemical formula close to $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, with more organic character when the chamber pressure and the deposition time were increased. Water contact angle (WCA) measurements show that

increasing deposition pressure and deposition time lead to the growth of a superhydrophobic surface on both polyimide and silicon substrates, owing to the increase in the nanopowders concentration over the coated surface.

Keywords: HMDSO; plasma polymerisation; nanopowders; FTIR; SEM; contact angle; superhydrophobicity.

Reference to this paper should be made as follows: Nouicer, I., Sahli, S., Kihel, M., Ziari, Z., Bellel, A. and Raynaud, P. (2015) 'Superhydrophobic surface produced on polyimide and silicon by plasma enhanced chemical vapour deposition from hexamethyldisiloxane precursor', *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. 12, Nos. 8/9, pp.597–607.

Biographical notes: Ilyès Nouicer received his MS in Microelectronic from Electronics Department, Constantine 1 University, Constantine, Algeria, in 2010. Currently, he is a PhD student working on polymer treatment and organosilicon thin films deposition by cold plasma.

Salah Sahli received his BS in Engineering Physics from the University of Constantine (Algeria) in 1982. He received his PhD in Microelectronic from Paul Sabatier University, Toulouse (France), in 1986. From 1987 to 1998, he worked as an Assistant Professor with the Electronic Institute of Constantine University. Currently and since 1999, he is a Professor at the Faculty of Technology Sciences of Constantine 1 University (called before 'Mentouri University'). His research interests are focused on the applications of cold plasmas for thin films deposition and polymer surface treatment and for life sciences and biomedical applications.

Mouloud Kihel received his PhD in Microelectronic Systems and Materials from Constantine 1 University (Algeria) in 2010. His current research interests include nanopowder, plasma and electrical properties of hydrocarbons thin films.

Zehira Ziari received her MS and PhD in Microelectronic from the Department of Electronics of Constantine 1 University, Algeria, in 2001 and 2008, respectively. Her current research interests include surface treatments of polymers by electric discharge and surface potential measurements.

Azzedine Bellel received his MSc in Microelectronic Microprocessor and Computer Engineering from Surrey University (UK) in 1986 and PhD from Constantine University in 2004. His field of interest is in chemical sensors based on quartz crystal microbalance.

Patrice Raynaud received his PhD in Plasma Physics from the University Joseph Fourier of Grenoble, France, in 1991. His current research interests include physics and physico-chemistry of microwave/RF plasma processes, low-pressure and low-temperature plasmas, thin film synthesis from organosilicon and organometallic precursors.

This paper is a revised and expanded version of a paper entitled 'Nano-powder deposited on polyimide and silicon surface by PECVD deposition technique from HMDSO precursor' presented at *Nanotech MEET Tunisia, Conference and Exhibitions*, Tunisia, 24–26 April, 2014.

1 Introduction

Since a few decades, superhydrophobic surfaces attract considerable attention in many industrial applications [1–4]. Usually, a surface is considered to have a superhydrophobic character when its water contact angle (WCA) is greater than 150° . This surface property is found in some plant leaves such as the *Brassica oleracea*, *Colocasia esculenta* and *Nelumbo nucifera* known under the name Lotus [1] (for that, the name ‘lotus effect’ is given to the superhydrophobicity character). It is also found in some animals such as the pond skaters, duck feathers and elephant ear [5]. Artificially, three ways are explored to increase the surface hydrophobicity property: the modification of the chemical composition, the modification of the surface roughness and the modification of the surface porosity. In polymer materials, hydrophobic surfaces can be obtained by increasing the surface hydrocarbon or fluorinated content [6,7] or by increasing the material surface roughness [8,9]. Stanton et al. have obtained on polydimethylsiloxane two different WCAs by changing the surface roughness: for a smooth surface, the WCA was 112.5° , and for rough surface, it reached 153.5° with root mean square roughness of $2.7 \text{ nm} \pm 0.7$ and $1380 \text{ nm} \pm 330$, respectively [9]. Khorasani et al. have elaborated superhydrophobic polydimethylsiloxane surface with a WCA of 175° by producing porous films using CO_2 pulsed laser etching method [10]. Many works have used organosilicon thin layers coatings to improve the hydrophobicity of different materials surface. Behnisch et al. have increased the WCA of biodegradable polymers foils from 62° (uncoated films) to 103° when these films were coated by using thin layers deposited by RF plasma from hexamethyldisiloxane (HMDSO) [11]. Recently, Lazauskas et al. have obtained superhydrophobic character on plasma polymerised hexamethyldisiloxane (PPHMDSO) thin layers deposited by DC (25 kV) arc discharge on a soda–lime–silica float glass [12]. However, the electrodes geometry and their little size (rod-shaped graphite anode and cathode of 3 mm in diameter) used in their deposition technique and the need to place the substrate outside the arc discharge in a floating mode lead to a small area of the deposition thin layer and to a less control of its homogeneity. On the other hand, the HMDSO precursor was put in an open small quartz cuvette placed inside the reactor, without any flow control system. In our deposition process, the electrodes have a diameter of about 120 mm allowing then a more important deposition area; the substrates are placed on the grounded electrode and the precursor is introduced into the reactor using a microneedle valve; thus, the drawbacks met in the arc discharge process are avoided. In a previous work on polyimide (PI) surface coated with thin layers deposited by low-frequency plasma from HMDSO vapours, we have reached a WCA value of about 115° [13]. This pronounced WCA value has been measured on thin layers deposited at a chamber pressure of 40 Pa and time deposition ranging between 20 min and 30 min. Beyond 30 min, white nanopowders start to appear on the elaborated coating. The presence of these nanopowders was considered in the former study as undesirable and we have focused our interest on the study of the wettability of the only thin layers without any significant presence of nanopowders.

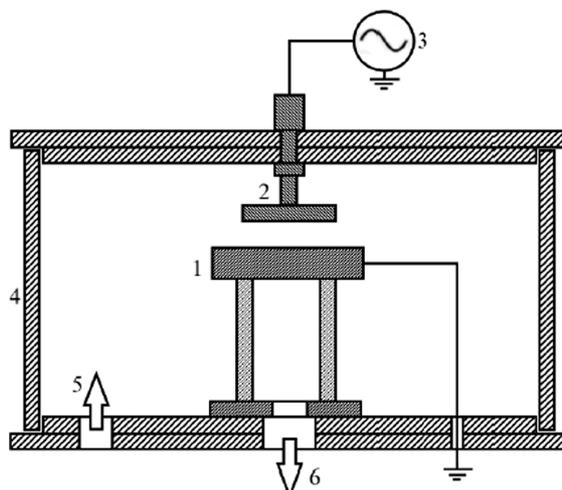
In this work, we have grown nanopowders during the thin layer deposition process and a special attention was devoted to their effect on the water-repellent character of the coated polyimide and silicon substrates. We have carried out some investigations on the effect of the nanopowders on the hydrophobicity improvement of the coated substrates surface. Thin layers without and with nanopowders were deposited and characterised by means of scanning electron microscopy (SEM) observations, Fourier

Transform InfraRed (FTIR) spectroscopy analysis, profiler meter and contact angle techniques measurements.

2 Experimental details

The plasma polymerised hexamethyldisiloxane thin layers were deposited on PI substrates using a homemade low-frequency (19kHz) capacitively coupled plasma reactor. The reactor consisted of a cylindrical chamber equipped with two circular electrodes spaced by about 3 cm (Figure 1). In each deposition experiment, high resistivity *n*-type silicon square shape ($2 \times 2 \text{ cm}^2$) substrates were placed on the lower electrode with PI (Kapton® HN from Goodfellow) thin films of 50 μm thickness, cut into rectangular shape ($6.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$). Before any deposition process, the substrates were cleaned and dried using a nitrogen gas jet.

Figure 1 Schematic drawing of the plasma chamber



1: grounded electrode; 2: powered electrode; 3: low frequency power; 4: Pyrex cylinder; 5: HMDSO inlet; 6: to pumping unit.

The reactor was pumped down lower than 1 Pa with an Alcatel rotary pump. Using a monomer inlet system with a microneedle valve, vapours of HMDSO were introduced without any gas vector. The pressure in the reactor was monitored with a Pirani gauge. During the deposition process, the plasma discharge power was fixed to 50 W and the monomer partial pressure was adjusted to 20 or 50 Pa. The deposition time was varied from 30 to 1800 s. All experiments were performed at room temperature.

Silicon substrates have been used for layers thickness and roughness measurements (using a KLA-Tencor Alpha-step IQ surface profiler), for surface morphology observations by SEM (using a JEOL JMS-6060 LV Scanning Electron Microscopy) and for FTIR spectroscopy analysis using a Thermo Nicolet Avatar 360 spectrometer. FTIR spectra were acquired in absorbance mode in the $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ range with a resolution of 4 cm^{-1} . The wettability of the coatings was evaluated by contact angle measurements on both silicon and polyimide substrates, using a contact angle goniometer

(GBX Digidrop system). Droplets of deionised water of 5 μl were dripped onto the treated surfaces. The droplet image was recorded by a digital camera, and then transmitted to a computer to calculate the contact angle. All contact angle measurements were achieved at atmospheric pressure and room temperature, and averaged from five measurements at different locations.

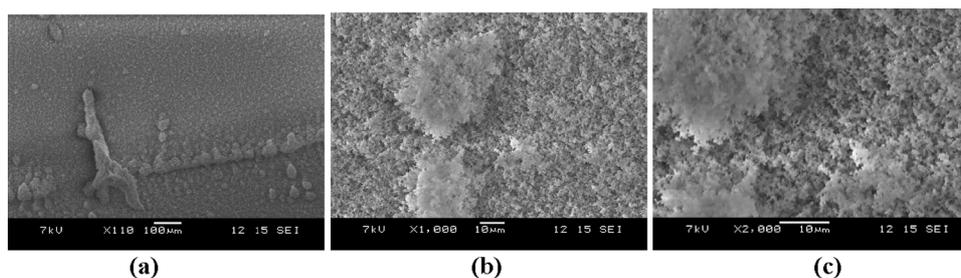
3 Results and discussion

3.1 SEM observations

The surface morphology of the PPHMDSO deposited thin layers was found dependent on the partial pressure of the precursor. Layers deposited with a pressure between 10 and 30 Pa have a homogeneous surface without the presence of nanopowders, whereas the layer surface deposited at 40 Pa remains homogeneous until 1800 s; beyond this deposition time value, white nanopowders covering the substrate surface were observed [13]. At a pressure of 50 Pa, these white nanopowders were observed on the coated substrate surface for a time deposition starting of about 120 s. Figure 2 shows the SEM micrographs of nanopowders produced by HMDSO plasma polymerisation for a deposition time of 1200 s. Agglomerated large microstructures consisting of primary nanoparticles randomly distributed on the substrate surface are observed.

The primary nanoparticles of about 0.5–1 μm agglomerate in different sizes (reaching about 60 μm) without having well-defined shapes (Figure 2(b)). The growth of the nanopowders is sustained by the increase of the pressure in the deposition chamber; when the pressure is increased in the deposition chamber, collisions between the plasma species and the clusters or the monomer fragments present in the reactor are more pronounced, leading to the agglomeration of primary particles and the formation of island-like structure [14].

Figure 2 SEM images of deposited nanopowders on both PI and silicon substrates, nominal magnification, (a) x110; (b) x1000 and (c) x2000



3.2 Fourier transform infrared analysis

The absorption IR spectra of the PPHMDSO layers deposited at 20 Pa on high resistivity silicon substrates are reported in Figure 3 for different deposition time, varying from 30 to 900 s. The assignment of the vibration peaks was made by referring to several works [14–17]. The most intense absorption peak located between 1000 cm^{-1} and 1150 cm^{-1} is assigned to the Si-O-Si asymmetric stretching vibration. The peak situated around 800 cm^{-1} corresponds to both Si-(CH₃)₂ and Si-O vibration groups. The peak

located at 840 cm^{-1} is assigned to $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ vibration bond; between 1250 cm^{-1} and 1270 cm^{-1} is situated the peak attributed to $\text{Si}-\text{CH}_3$ bending vibrations. Peaks in the $2960\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ range correspond, respectively, to the vibrations of symmetrical and asymmetrical stretching of CH_x ($x = 1, 2, 3$) groups. The peak between 2100 cm^{-1} and 2200 cm^{-1} is assigned to $\text{Si}-\text{H}$ stretching vibration mode and the large band between 3200 cm^{-1} and 3700 cm^{-1} is allocated to the vibration of $\text{Si}-\text{OH}$ and OH groups. The presence of bonds absent in the monomer spectra (like OH , $\text{Si}-\text{OH}$, $\text{Si}-\text{H}_x$ ($x = 1, 2$), $\text{Si}-(\text{CH}_2)_n$) is due to the higher fragmentation of the monomer by the plasma species. The formation of OH may be due to moisture absorption from ambient air during the samples storage. The FTIR absorption spectra suggest the formation of polymeric material with a chemical formula close to $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$. Spectra represented in Figure 3 show that an increase of the deposition time is accompanied with an increase of organic bonds peaks intensity (such as $\text{C}-\text{H}_x$ and $\text{Si}-\text{CH}_3$).

Figure 3 Effect of the deposition time on the FTIR absorption spectra of thin layers deposited at a chamber pressure of 20 Pa (see online version for colours)

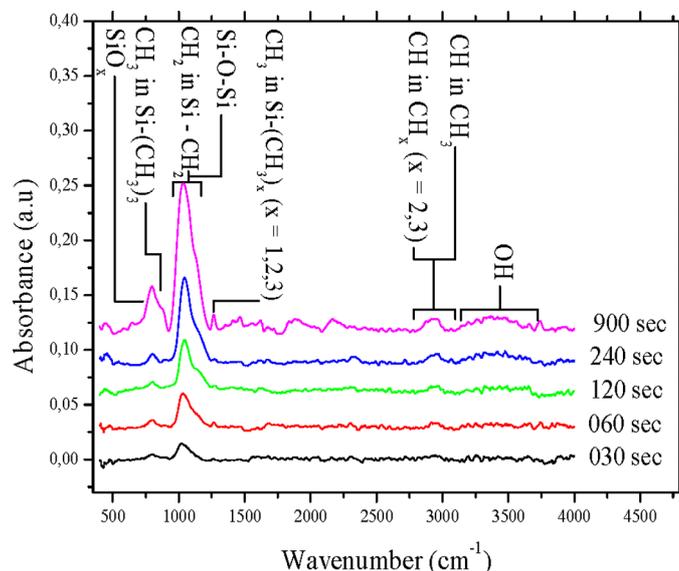
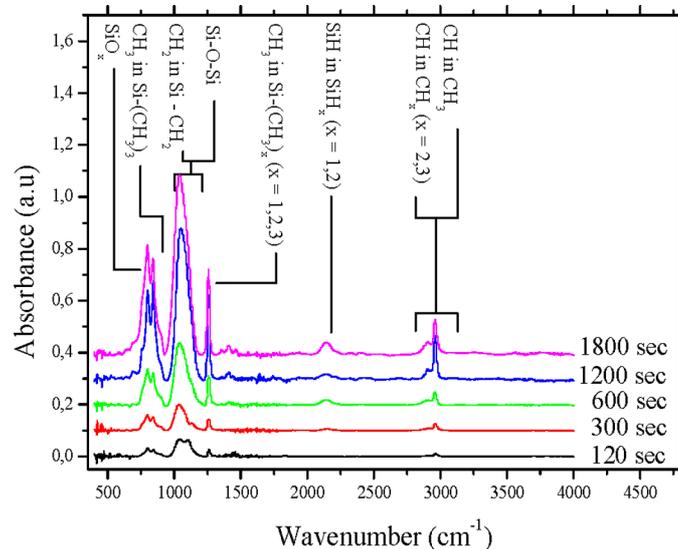


Figure 4 shows the absorption infrared spectra recorded on plasma polymerised HMDSO thin layers deposited at 50 Pa for different deposition time. Almost all vibration peaks recorded on these layers are present on the spectra of the thin layers deposited at a pressure of 20 Pa.

However, it appears clearly that the thin layers deposited at 50 Pa exhibit more organic bands and more intense peaks located at about 800 , 840 and 1260 cm^{-1} , respectively. The surface area of the absorption bands associated with the $\text{C}-\text{H}$ bonds of CH_x ($x = 1, 2, 3$), $\text{Si}-\text{C}$ and $\text{Si}-\text{H}$ increases with the increase of the deposition time.

Figure 4 Effect of the deposition time on the FTIR absorption spectra of thin layers deposited at a chamber pressure of 50 Pa (see online version for colours)

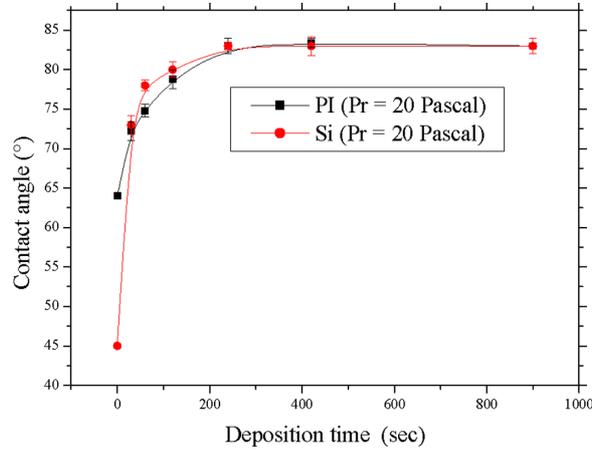


3.3 Contact angle and roughness measurements

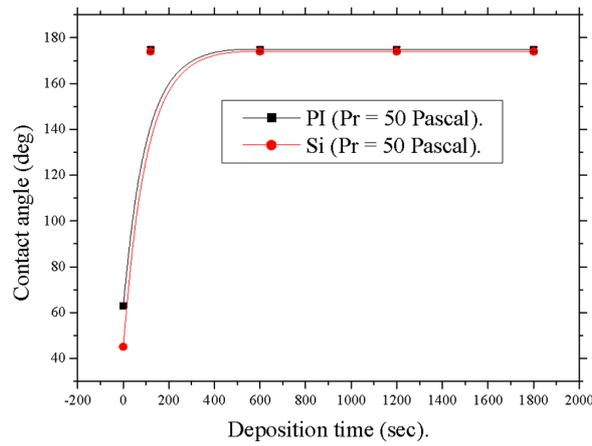
Figure 5 illustrates the variation of the contact angle as a function of time deposition of PPHMDSO thin layers deposited at a pressure of 20 Pa on silicon and polyimide substrates (Figure 5(a)). The contact angle increases quickly during the first three minutes of the deposition process, passing from 64° and 45° for untreated polyimide and silicon substrates, respectively, to approximately 84° for both substrates treated during more than 200 s. For a higher deposition time, a quasi-saturation of the contact angle value is reached. This saturation is due in great part to the structure of the deposited thin layers, which seems, according to the FTIR analysis, more organic when the deposition time increases. These results are close to those found by Moon et al. on SiO_2 surface coated with thin layers deposited from HMDSO vapours by radio frequency plasma glow discharge of 10 watts and a chamber pressure of about 66 Pa [15]: from 46° measured on untreated SiO_2 surface, the contact angle increases to 84° on HMDSO coated SiO_2 surface. Yeo et al. [18] have measured a contact angle value of 90° on glass substrates coated by thin layers deposited by radio frequency plasma glow discharge from HMDSO vapours at a pressure of 66 Pa.

The improvement of the hydrophobicity of the PI and silicon substrates is more pronounced when the HMDSO plasma is created at a chamber pressure of 50 Pa. The water droplets have a perfect spherical shape (Figure 6(a)); sometimes, the droplet cannot be dripped on the treated surface and remains attached to the micro-syringe as it is illustrated in Figure 6(b). For a deposition time greater than 120s, the contact angle reached a value of about 175° (Figure 5(b)). This value is higher than that we have obtained in a previous work on PPHMDSO coating deposited at a pressure of 40 Pa using the same reactor [13].

Figure 5 Variation of the contact angle on silicon and polyimide substrates coated by PPHMSO thin layers deposited at a chamber pressure of 20 Pa (a) and 50 Pa (b) as a function of the deposition time (see online version for colours)

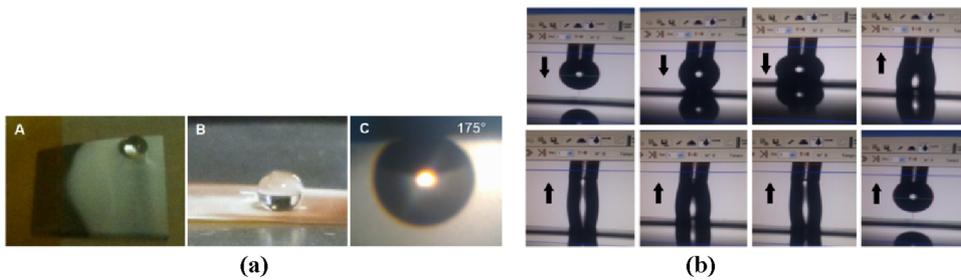


(a)



(b)

Figure 6 (a) Images of shapes and contact angles of 5 μ l water drop placed on a surface covered with PPHMSO powder (A): Si substrate, (B) and (C): PI substrates. (b) Images of an automatically deposition of droplet on treated surface shows the attachment of droplet to the micro-syringe (see online version for colours)

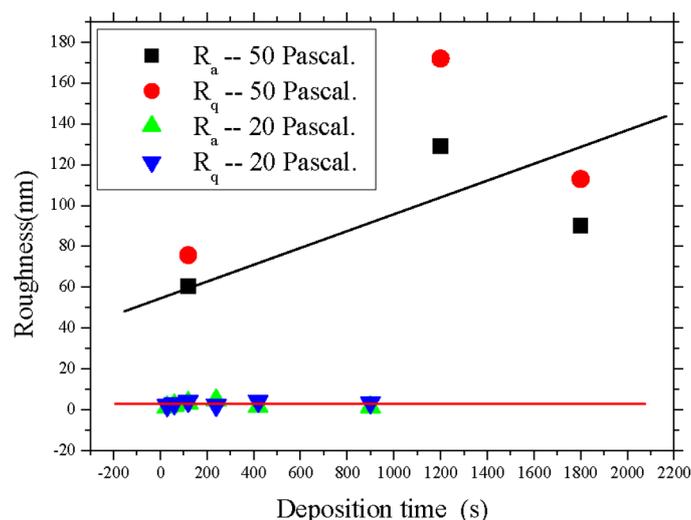


(a)

(b)

It appears then that the presence of the nanopowders covering the substrate surface provides a superhydrophobicity character to the coating. Although the samples were stored in air ambient conditions, this character is preserved for a long time. The values of the contact angle measured after 347 days is found to stay practically unchanged, showing no ageing effect on the superhydrophobicity of the coating. Figure 7 represents the surface roughness variation as a function of the deposition time. The surface of the layers deposited at a pressure of 20 Pa (without the presence of nanopowders) is practically smooth and their surface roughness is not affected by the deposition time variation. This behaviour suggests then that the increase in the contact angle value to about 84° (Figure 5(a)) is mainly due to the increase in C-H_x groups' concentration on the substrates surface. For a deposition time of 120 s, the coating roughness increases from 3.3 nm measured on the thin layers deposited at a pressure of 20 Pa to 60.1 nm for layers deposited at a pressure of 50 Pa. The roughness reached a value of 90 nm at a deposition time of 1800 s, owing to the increase in the size of the agglomerated particles.

Figure 7 Evolution of the surface roughness as function of the deposition time of thin layers deposited at pressure of 20 and 50 Pa (R_a is the arithmetic average of the absolute values of the surface height deviations measured from the mean plane; it represents the roughness; R_q is the root mean square average of height deviations taken from the mean data plane) (see online version for colours)



Although the pronounced organic character of the deposited layers at a pressure of 50 Pa contributes to the hydrophobicity improvement, however their superhydrophobicity is mainly conferred by the growth of the nanopowders [12,19]. The observed nanoparticles induce a significant increase in surface roughness, leading to high contact angle values. For roughness value greater than 60 nm, the deposited thin layers have a superhydrophobic surface, with a contact angle value reaching 175° . This WCA value is little greater than that obtained by Lazauskas et al. (169°) on PPHMDSO thin layers deposited by arc discharge [12]. Kylián et al. have measured on coatings based on nanoparticles overcoated by fluorocarbon plasma polymer WCA values close to that measured in our work. They have established that the surface roughness has a strong effect on the contact angle [19]; however, a saturation of the WCA values was reached

for a roughness value between 60 nm and 100 nm. This behaviour has also been observed by Lazauskas et al. where a WCA of 169° was reached and changes of only 2° (from 167° to 169°) when the roughness increased from 18 nm to 74 nm (a roughness augmentation of about 400%). In our case, the WCA saturation value is reached for a roughness value of about 60 nm. Our results concerning the effect of the roughness on the WCA values are in good agreement with the conclusions of these recently published works [12,19].

4 Conclusion

PPHMDSO thin layers have been deposited on polyimide films and silicon substrates surface from hexamethyldisiloxane vapours using PECVD technique. The observed water repellency of the PPHMDSO thin layers was strongly influenced by the variation of their chemical composition and surface roughness. FTIR analysis reveals that an increase in the deposition time leads to the formation at a chamber pressure of 20 Pa of thin layers with a more organic character. These thin layers coating induce an increase in the contact angle value of the treated substrates, passing from 64° for untreated polyimide and 45° for untreated silicon substrates to 84° and 83° for treated PI and Si substrates, respectively. The surface roughness is not affected by the increase in the deposition time, suggesting that the increase in the contact angle is due to the presence of water-repellent chemical groups like C-H bonds. The increase in the plasma pressure from 20 Pa to 50 Pa leads to the formation of nanopowders on PI and Si substrates surface and to a significant increase in the organic character of the deposited coating. The concentration and size of these nanopowders are dependent on the deposition time and their presence increases significantly the surface roughness of the coated substrates. A superhydrophobic character is obtained on PI films and Si substrates surface coated at a pressure of 50 Pa. The contact angle on the both coated substrates is about 175° after only 120 s of the deposition time and remains constant beyond this deposition time value.

Acknowledgement

The authors are grateful to Benoit Lantin, coordinator of the instrumentation platform of LAPLACE laboratory, Paul Sabatier University, Toulouse, France, for his help and assistance in the samples analysis.

References

- 1 Latthe, S.S., Imai, H., Ganesan, V. and Venkateswara Rao, A. (2010) 'Porous superhydrophobic silica films by sol-gel process', *Microporous Mesoporous Mater.*, Vol. 130, pp.115–121.
- 2 Hui, T., Yang, T.S. and Chen, Y.Q. (2009) 'Fabrication and characterization of superhydrophobic thin films based on TEOS/RF hybrid', *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 255, pp.4289–4292.

- 3 Wen, X-F., Wang, K., Pi, P-H., Yang, J-X., Cai, Z-Q., Zhang, L-J., Qian, Y., Yang, Z-R., Zheng, D.F. and Cheng, J. (2011) 'Organic-inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol-gel derived materials in emulsion', *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 258, pp.991-998.
- 4 Wang, X.F., Ding, B., Yu, J.Y. and Wang, M. (2011) 'Engineering biomimetic superhydrophobic surfaces of electrospun nanomaterials', *Nano Today*, Vol. 6, pp.510-530.
- 5 Bhushan, B. and Jung, Y.C. (2011) 'Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction', *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 56, pp.1-108.
- 6 Drabik, M., Kousal, J., Pihosh, Y., Choukourov, A., Biederman, H., Slavinska, D., Mackova, A., Boldyreva, A. and Pesicka, J. (2007) 'Composite SiO_x/hydrocarbon plasma polymer films prepared by RF magnetron sputtering of SiO₂ and polyimide', *Vacuum*, Vol. 81, pp.920-927.
- 7 Bastos, D.C., Santos, A.E.F., da Fonseca, M.D. and Simao, R.A. (2013) 'Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by SF₆ and HMDSO plasma treatment', *Carbohydr. Polym.*, Vol. 91, pp.675-681.
- 8 Zhang, W.J., Yu, Z.Y., Chen, Z. and Li, M. (2012) 'Preparation of super-hydrophobic Cu/Ni coating with micro-nano hierarchical structure', *Mater. Lett.*, Vol. 67, pp.327-330.
- 9 Stanton, M.M., Ducker, R.E., MacDonald, J.C., Lambert, C.R. and Grant McGimpsey, W. (2012) 'Super-hydrophobic, highly adhesive, polydimethylsiloxane (PDMS) surfaces', *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 367, pp.502-508.
- 10 Khorosani, M.T. and Mirzadeh, H. (2004) 'In vitro blood compatibility of modified PDMS surfaces as superhydrophobic and superhydrophilic materials', *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 91, pp.2042-2047.
- 11 Behnisch, J., Tyczkowski, J., Gazicki, M., Pela, I., HolHinder, A. and Ledzion, R. (1998) 'Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization', *Surf. Coat. Technol.*, Vol. 98, pp.872-874.
- 12 Lazauskas, A., Baltrusaitis, J., Grigaliunas, V., Jucius, D., Guobiene, A., Prosycevas, I. and Narmontas, P. (2014) 'Characterization of plasma polymerized hexamethyldisiloxane films prepared by arc discharge', *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 34, pp.271-285.
- 13 Ziari, Z., Nouicer, I., Sahli, S., Rebiai, S., Bellel, A., Segui, Y. and Raynaud, P. (2013) 'Chemical and electrical properties of HMDSO plasma coated polyimide', *Vacuum*, Vol. 93, pp.31-36.
- 14 Roth, C., Oberbassel, G., Buitrago, E., Heuberger, R. and Rudolf von Rohr, P. (2012) 'Nanoparticle synthesis and growth in a continuous plasma reactor from organosilicon precursors', *Plasma Processes Polym.*, Vol. 9, pp.119-134.
- 15 Moon, M.R., Nam, E.K., Woo, J.Y., Lee, S.W., Park, K., Jung, D.G., Kim, H. and Lee, H-J. (2009) 'Effects of surface treatments using PECVD-grown hexamethyldisiloxane on the performance of organic thin-film transistor', *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp.4161-4164.
- 16 Bellel, A., Sahli, S., Raynaud, P., Segui, Y., Ziari, Z., Eschaich, D. and Dennler, G. (2005) 'Improvement of the polyimide surface wettability using SiO_x films deposited in a DECR reactor from HMDSO/O₂ mixtures', *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 2, pp.586-594.
- 17 Sahli, S., Segui, Y., Djouadi, M.A., Hadj-Moussa, S., Mansour, F. and Aida, M.S. (1993) 'Properties of plasma-polysiloxane deposited by PECVD', *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 33, Nos. 1-2, pp.106-109.
- 18 Yeo, S., Kwon, T., Choi, C.R., Park, H.Y., Hyun, J.W. and Jung, D.G. (2006) 'The patterned hydrophilic surfaces of glass slides to be applicable for the construction of protein chips', *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 6, pp.267-270.
- 19 Kylian, O., Petr, M., Serov, A., Solar, P., Polonskyi, O., Hanus, J., Choukourov, A. and Biederman, H. (2014) 'Hydrophobic and super-hydrophobic coating based on nanoparticles overcoated by fluorocarbon plasma polymer', *Vacuum*, Vol. 100, pp.57-60.

عنوان الأطروحة :

دراسة تأثير تكوين طبقة رقيقة و شروط إعدادها بالبلازما الباردة من أبخرة سيليكو عضوية على خصائص سطح شريحة من البوليمر.

الملخص :

تم استخدام بلمرة البلازما سداسي الميثيل ثنائي أكسجين سيليكون لوضع طبقات رقيقة على شرائح السيليكون والبوليميد من نوع $SiO_xC_yH_z$ ، وذلك باستخدام تقريغ بلازما تحت ضغط منخفض وبترددات منخفضة والميكروويف. وتمت دراسة آثار الضغط في غرفة البلازما ونسبة الأوكسجين في الخليط Ar / O_2 ووقت المعالجة وبعد المعالجة على خصائص الأفلام. وقد تم تحليل سمك، والخصائص السطحية والكيميائية بنية الأغشية الرقيقة الموضوعة باستعمال الأجهزة التالية : *profilometry*، المجهر الإلكتروني (SEM)، زاوية الاتصال الثابتة وتحويل فورييه الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) و (FTIR-ATR). في التردد المنخفض وبالنسبة لبعض شروط الوضع ، لوحظت مساحيق نانومترية بتركيزات وأحجام مختلفة على الأسطح المعالجة. وأظهر تحليل FTIR بأن الصيغة الكيميائية من نوع $SiO_xC_yH_z$ (قريب من الـ PDMS)، ذات طابع أكثر العضوية عندما يتم زيادة ضغط الغرفة و/ أو وقت الوضع. قياسات زاوية الاتصال مع قطرة من الماء منزوع الأيونات تظهر أن ارتفاع ضغط ووقت الوضع يؤديان إلى نمو طبقة رقيقة مع *superhydrophobe* على شرائح البوليميد و السيليكون ويرجع ذلك إلى زيادة في تركيز المساحيق النانومترية على الأسطح المعالجة. باستخدام مفاعل RCER بتردد الميكروويف، تم إعداد طبقات رقيقة مماثلة لتلك التي أعدت ببلازما تحت تردد منخفض على ركائز من البوليميد والسيليكون. ما بعد المعالجة لطبقات الربط الرقيقة باستعمال بلازما الميكروويف في خليط Ar / O_2 يظهر أن كلما ارتفعت نسبة الأوكسجين في الخليط O_2 / Ar ومدة ما بعد المعالجة، كلما تناقصت زاوية الاتصال بسرعة، وهذا بسبب انخفاض في خشونة سطح هذه الطبقات الرقيقة (التي كشفنا عنها بجهاز AFM) وخصوصا الأوكسدة المتقدمة لسطحها (كما هو موضح من قبل في FTIR).

الكلمات الرئيسية :

HMDSO ، البوليميد ، معالجة السطح ، البلال ، *super-hydrophobie* ، المساحيق النانومترية ، PECVD ، RCER ، FTIR ، MEB ، AFM.

Title : Composition effect study of thin layer and its elaboration conditions by cold plasma from organosilicon vapors on surface properties of polymeric films.

Abstract :

Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane (PPHMDSO) was used to deposit $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ thin films on silicon and polyimide substrates, using low-frequency plasma and microwave plasma discharge at low pressure. The effects of plasma chamber pressure, oxygen rate in Ar/O_2 mixture, treatment time and post-treatment on the films characteristics were studied. The thickness, surface properties and chemical structure of the deposited thin films were analyzed using profilometer measurements, scanning electron microscopy (SEM), static contact angle and infrared spectroscopy (FTIR and FTIR-ATR). At low frequencies and for certain deposition parameters, nano-powders of different concentrations and sizes were observed on the deposited thin films surface. The FTIR analysis revealed that the chemical formula of the deposited layers is close to $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ one, with more organic character when chamber pressure and/or deposition time were increased. Water contact angle measurements show that the increase in the deposition pressure and deposition time leads to the growth on the polyimide and silicon substrates of thin layers with super-hydrophobic surface due to the increase in the concentration of the nano-powders on the treated surfaces. Plasmas created in HMDSO vapours using a microwave frequency plasma in ECR reactor leads to the deposition of similar PPHMDSO thin layer on polyimide and silicon surfaces. A post-treatment of these coating layers using a microwave plasma created in Ar/O_2 mixtures shows that the increase of oxygen rate in this mixture and the increase in the post-treatment time induces a significant decrease of the contact angle because of a decrease in the layers roughness (revealed by AFM characterization) and mainly, because of a more surface oxidation of the thin layers (revealed by FTIR analyzes).

Keywords : HMDSO, Polyimide, surface treatment, wettability, super-hydrophobic, nano-powder, PECVD, RCER, FTIR, SEM, AFM.

Titre : Etude de l'effet de la composition d'une couche mince et ses conditions d'élaboration par plasma froid à partir de vapeurs organosiliciées sur les propriétés de surface d'un film polymérique.

Résumé en français :

La polymérisation par plasma de l'hexaméthylidisiloxane (PPHMDSO) a été utilisée pour déposer des couches minces de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ sur des substrats de silicium et de polyimide, en utilisant à basse pression des décharges plasmas basses fréquences et micro-ondes. Les effets de la pression de la chambre plasma, le taux d'oxygène dans le mélange Ar/O_2 et le temps du traitement et post-traitement sur les caractéristiques des films ont été étudiés. L'épaisseur, les propriétés de surface et la structure chimique des couches minces déposées ont été analysées au moyen de mesures par profilométrie, microscopie électronique à balayage (MEB), l'angle de contact statique et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR et FTIR-ATR). A basse fréquence et pour certains paramètres de dépôt, des nano-poudres de concentrations et de tailles différentes ont été observées sur la surface des couches minces élaborées. L'analyse FTIR a révélé une formule chimique de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (proche du PDMS), avec un caractère plus organique lorsque la pression de la chambre et/ou le temps de dépôt ont été augmentés. Les mesures de l'angle de contact avec une goutte d'eau déminéralisée montrent que l'augmentation de la pression de dépôt et du temps de dépôt conduit à la croissance d'une couche mince de surface super-hydrophobe sur les substrats de polyimide et de silicium en raison de l'augmentation de la concentration des nano-poudres sur les surfaces traitées. En utilisant un réacteur microonde à couplage RCER, des couches minces similaires à celles déposées par plasma BF ont été élaborées sur les substrats de polyimide et de silicium. Le post-traitement de ces couches minces d'accrochage par un plasma microonde créé dans un mélange Ar/O_2 montre que plus le taux d'oxygène dans le mélange Ar/O_2 et la durée du post-traitement augmentent, plus l'angle de contact diminue rapidement et ce, à cause d'une diminution de la rugosité de la surface de ces couches minces (révélée par la caractérisation AFM) et surtout à l'oxydation avancée de leur surface (révélée par analyse FTIR).

Mot clé : HMDSO, Polyimide, traitement de surface, mouillabilité, super-hydrophobie, nano-poudre, PECVD, RCER, FTIR, MEB, AFM.