



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE de LORRAINE - NANCY

École Nationale Supérieure des Mines de Nancy

École doctorale EMMA

T H È S E

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE de LORRAINE

en SCIENCE ET INGÉNIERIE DES MATÉRIAUX

présentée et soutenue publiquement

par

Mathias B

le 24 novembre 2006

Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par
PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique

Thèse dirigée par M. Thierry B

JURY

M. B	Jean-Philippe, Directeur de Recherche (CNRS)	Président
Mme P -E	Fabienne, Directeur de Recherche (CNRS)	Rapporteur
M. D	Jean, Directeur de Recherche (CNRS)	Rapporteur
M. R	Patrice, Chargé de Recherche (CNRS)	Examineur
M. P	Marc, Chef de Projet (CEA)	Examineur
M. G	Frédéric, Directeur de laboratoire (CEA)	Invité
M. B	Thierry, Directeur de Recherche (CNRS)	Directeur de thèse

Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS), CNRS, École des Mines de Nancy
Laboratoire des Composants Hybrides (LCH), CEA, Polygone Scientifique de Grenoble

© BORELLA M., CEA-LCH, CNRS-LSGS, 2006.

Tous droits réservés

Composé en respect des normes

AFNOR Z 41006 et AFNOR Z 44005

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou de ses ayants droits, ou ayants cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration.

À mes Parents

Avant-propos

Ces travaux de thèse de doctorat sont le fruit d'une collaboration de trois ans entre le *Laboratoire de Science et Génie des Surfaces* du CNRS (Nancy-54 France, UMR-7570) et le *Laboratoire des Composants Hybrides* du CEA (Grenoble-38 France, LITEN/DRT/DTNM). Ils ont été rendus possibles grâce à un financement interne au CEA, une bourse CFR et aux moyens techniques mis à disposition par les deux laboratoires. La thèse s'est déroulée sous la direction de Monsieur Thierry B , Directeur de Recherche au CNRS et les travaux ont été encadrés par Monsieur Marc P , Chef de Projet au CEA. Pendant ces trois années de recherche, de travail et de collaboration, il m'a été offert de côtoyer et de rencontrer un grand nombre de personnes. J'aimerais exprimer ici toute ma reconnaissance et ma gratitude envers tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail. Il est toujours difficile de choisir un ordre particulier pour ces remerciements, de fait, il est choisi ici de les présenter comme le dictent la convention et les habitudes pour ce genre d'exercice.

Je remercie donc en tout premier lieu Messieurs Jean-Philippe Bauer et Frédéric Gaillard pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif dans le cadre de ces travaux de thèse et avoir tout mis œuvre afin de définir un environnement de travail de grande qualité. Monsieur Frédéric Gaillard est un chercheur d'une grande expérience et une source intarissable d'idées nouvelles et originales. Travailler auprès de lui et apprendre de ses méthodes fût riche en expériences. Je profite aussi de ce moment pour exprimer toute mon admiration devant le travail de management effectué par Monsieur Didier Marsacq, aujourd'hui directeur du LITEN, qui, en collaboration avec Frédéric Gaillard, a apporté un souffle et un dynamisme nouveaux dans cette branche du CEA.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Monsieur Thierry Belmonte pour avoir accepté d'assurer la lourde tâche de direction de ces travaux de recherche. Malgré la distance géographique entre les deux laboratoires, M. Belmonte a constamment eu un œil bienveillant et critique sur le déroulement des travaux. Son avis, toujours empli d'un sage et pertinent recul, me fût des plus précieux. Son ouverture d'esprit et sa disponibilité pour des travaux au caractère technologique prononcé sont à souligner.

Je tiens ensuite à exprimer mon plus profond respect et mes plus sincères remerciements à Monsieur Marc Plissonnier pour son magnifique travail d'encadrement et d'accompagnement tout au long de ces trois années. Marc dispose de grandes qualités personnelles, toujours enclin à dispenser généreusement ses connaissances et ses véritables bons conseils. Marc est une personne digne d'une grande confiance avec qui il a été très agréable de travailler. Sa présence était de chaque instant, jamais avare de son précieux temps, et cela en me laissant toute l'autonomie et l'initiative nécessaires à une expérience de la recherche et du développement très formatrice tant sur le plan scientifique et technique que professionnel. Sa vision constamment pragmatique des différents faits et événements m'a été d'une grande aide dans les nombreux moments de doutes et d'incertitudes que peut rencontrer le jeune doctorant. Heureusement, ces sombres instants ont toujours précédé de grandes satisfactions ! Marc a toujours eu pour principal souci le bon déroulement des travaux ainsi que leur mise en valeur au sein de projets d'envergure et de transferts industriels. Je souhaite que mon avenir professionnel me réserve de rencontrer encore beaucoup de personnes avec lesquelles, comme Marc, le côtoiement apporte tant.

Je remercie ensuite sincèrement Madame Fabienne Poncin-Epaillard (CNRS, Laboratoire des Polymères Colloïdes et Interfaces) et Monsieur Jean Durand (CNRS, Institut Européen des Membranes) pour avoir accepté de juger ces travaux en qualité de rapporteur ainsi que Monsieur Patrice Raynaud (CNRS, Laboratoire de Génie Électrique de Toulouse) pour l'examen du manuscrit.

Je souhaite ensuite vivement remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'aboutissement de ce travail. Je commencerais par adresser toute ma sympathie à Monsieur Pascal Faucherand, le super technicien (c.-à-d. multi-fonctions et multi-tâches) du LCH. Ce fût un réel plaisir – partagé, enfin je crois. . . – d'apprendre et de progresser ensemble chaque jour face aux constants et toujours nouveaux problèmes techniques posés par les besoins sans cesse changeants d'un laboratoire en pleine évolution (voire mutation). Je remercie également tous les chercheurs et techniciens du laboratoire avec qui la collaboration fût des plus agréables et les échanges toujours fructueux. Je remercie en fait tout le personnel du laboratoire pour leur sympathie, leur jovialité et leur bienveillance. Parmi toutes ces personnes avec lesquelles j'ai pu travailler, je citerais et remercierais, sans ordre particulier, M. Steve Martin, jeune chercheur plein de fougue ; M. Pascal Tiquet, notre spécialiste du vieillissement des polymères et de la spectroscopie infrarouge ; M. Philippe Capron, chercheur dans le domaine des matériaux polymère ; M. Jean-Yves Laurent, spécialiste des micro-piles à combustible et grand technologue ; M. Emmanuel Damery qui travaille également sur les piles ; M^{me} Emmanuelle Rouvière, championne en nanotubes et nanofils ; M^{me} Jacqueline Bablet, super technicienne salle blanche et enfin M^{me} Isabelle Rougeaux, technicienne de choc avec qui le travail fût très agréable et fructueux.

Je remercie également tous les doctorants, post-doctorants, stagiaires et autres intéri-

maires du laboratoire (qui représentent une part importante de l’effectif. . . On le fait quand ce syndicat ?) qui m’ont accompagné durant ces trois années : Jennifer, Céline, Guillaume, Sami, Antoine, Christelle, Benjamin, Sophie, Mauricio et tous les autres. Je remercie tout particulièrement Alain Daniel, du LSGS, pour m’avoir aimablement prêté son réacteur pour une campagne d’expérimentations et j’en profite pour adresser ma sympathie à Cédric et Rodrigo.

Je tiens également à ne pas oublier les nombreuses personnes extérieures au laboratoire avec qui mes travaux m’ont amené à collaborer. Je remercie profondément M. Nicolas Glade du département d’optronique (LETI/DOPT) avec qui le travail fût très agréable et fructueux. Une grande partie du potentiel de ces travaux a été identifiée grâce aux siens dont une composante est présentée au chapitre 6. Je tiens également à remercier M^{me} Isabelle Chartier (LETI/DOPT) pour les mêmes raisons. Je remercie M. Yves Fouillet et M^{me} Christine Peponnet du département des technologies pour la biologie et la santé (LETI/DTBS) sans qui le transfert et la valorisation d’un des procédés issu de ces travaux n’aurait pas été possible. Merci aussi à Olivier Raccurt, Jessica Thery, Gaël Castellan et Florence Rivera, tous du DTBS.

Je remercie également M. Olivier Renaud et M^{me} Eugénie Martinez pour m’avoir permis de disposer de leur XPS et de profiter de leur expérience. Je remercie aussi M^{me} Evelyne Tabouret pour les mesures AFM et je lui souhaite une merveilleuse retraite. Merci à M. Emmanuel Nolot pour les mesures et les exploitations de réflectométrie X.

Merci également au personnel de la société SOPRA, notamment à M. Jean-Philippe Piel pour son accompagnement au cours de mon initiation aux techniques de l’ellipsométrie. Un petit clin d’œil à M. Gael Paquignon du service des basses températures (SBT) pour nos expérimentations sur la condensation cryogénique de la vapeur d’eau. Merci à M^{me} Christiane Guguen-Guillouzo et M^{me} Tifenn Le Charpentier de l’INSERM-Rennes et à M^{me} Nathalie Picollet-d’Hahan du département des sciences du vivant (DSV).

Merci à Marion pour sa patience et son soutien durant ces derniers mois bien remplis. . .

Je souhaiterais aussi remercier tout le personnel du centre de documentation du CEA-Grenoble pour son efficacité et sa disponibilité de chaque instant.

Enfin, j’adresse toute ma sympathie et ma reconnaissance aux principaux acteurs du groupe de discussion `fr.comp.text.tex`, aux membres de l’association *GUTenberg* et à tous les auteurs de modules qui assurent un travail formidable pour l’aide à l’utilisation et pour la diffusion d’informations autour de $\text{\LaTeX}$ et de son aptitude à composer des textes scientifiques d’une qualité exceptionnelle.

Encore merci à tous, surtout à ceux que j’aurais pu oublier.

Grenoble, septembre 2006.

Table des matières

Avant-propos	v
Liste des symboles	xiii
Liste des abréviations	xv
Introduction	17
I Moyens et méthodes	21
1 Synthèse de films minces par polymérisation plasma	23
1.1 Approche phénoménologique	24
1.2 Dispositif expérimental de dépôt	27
1.2.1 Le réacteur de dépôt	27
1.2.2 Le précurseur	29
1.2.3 Le protocole	31
1.3 Contexte scientifique et technologique	32
1.4 Objectifs	35
2 Caractérisation physico-chimique	37
2.1 Spectroscopie infrarouge	37
2.1.1 Principe	37
2.1.2 Appareillage et protocole	38
2.1.3 Identification des vibrations	40
2.2 Ellipsométrie spectroscopique	43
2.2.1 Principe	43
2.2.2 Appareillage et protocole	46
2.2.3 Modélisation des mesures	48
2.3 Angle de contact et énergie de surface	48

2.3.1	Principe	48
2.3.2	Appareillage et protocole	50
2.3.3	Calcul de l'énergie de surface	52
II	Films minces organosiliciés : synthèse et propriétés	55
3	Croissance des revêtements	57
3.1	Cinétiques et régimes de croissance	58
3.1.1	La puissance dissipée	58
3.1.2	Le débit de précurseur	63
3.1.3	Le paramètre composite	67
3.1.4	Régimes de croissance	69
3.2	Temps de traitement	72
3.2.1	Aspect homogène de la croissance	72
3.2.2	Suivi de la croissance en temps réel	75
3.2.3	Morphologie de croissance	82
3.3	Conclusions	85
4	Physico-chimie des matériaux et mécanismes de croissance	87
4.1	Propriétés physiques des dépôts	88
4.1.1	Composition chimique	88
4.1.2	Densité des films	91
4.1.3	Indices optiques des couches	94
4.2	Conformation : du plasma au dépôt	97
4.2.1	Du précurseur au film mince	97
4.2.2	Le spectre de référence	101
4.2.3	Analyse du plasma	104
4.2.4	Analyse de la phase solide	118
4.3	Environnement atomique	140
4.4	Relations entre propriétés physico-chimiques	144
4.5	Mécanismes de dépôt	146
4.5.1	Fragmentation	146
4.5.2	Combinaison	147
4.5.3	Réticulation	149
4.5.4	Bilan	151
4.6	Conclusions	152

5 Propriétés de surface	153
5.1 Énergie de surface	154
5.1.1 Domaine pour les matériaux étudiés	154
5.1.2 Facteurs déterminants	156
5.1.3 Stabilité	158
5.1.4 Conclusion	159
5.2 Ancrage de la ligne triple	160
5.2.1 Mise en évidence pour les polysiloxanes plasma	160
5.2.2 Énergie de surface et hystérésis de l'angle de contact	161
5.2.3 Sensibilité de l'hystérésis à la conformation du polymère	163
5.2.4 Conclusion	166
5.3 Post-traitement de surfaces hydrophobes	166
5.3.1 Principe	166
5.3.2 Énergie de surface	168
5.3.3 Modifications chimiques	169
5.3.4 Modifications physiques	175
5.3.5 Bilan	179
5.3.6 Conclusion	179
5.4 Conclusions	180
 III Fonctionnalisation de surface	 181
6 Localisation de substances	183
6.1 Espèces chimiques	183
6.2 Cultures cellulaires	187
6.2.1 Cultures localisées	187
6.2.2 Réponse aux besoins physiologiques	190
6.3 Conclusions	191
 7 Dispositifs d'électro-mouillage	 193
7.1 Procédé	194
7.2 Problématique	195
7.3 Intégration de la couche hydrophobe	196
7.4 Conclusions	198

Conclusions	201
Annexes	205
A Énergie de surface et mouillage	207
A.1 Origine physique et définitions	208
A.2 Notions de mouillage	210
A.2.1 Aspects statiques	210
A.2.2 Aspects dynamiques	212
A.2.3 Contrôle et modification	216
A.3 Interactions et énergie de surface	217
A.3.1 Les interactions électrodynamiques	217
A.3.2 Les interactions polaires	218
A.3.3 Bilan	219
B Synthèse de motifs par post-traitement	221
Bibliographie	225
Table des figures	245
Liste des tableaux	253
Liste des communications	255

Liste des symboles

Symbole	Signification	Unité	Symbole	Signification	Unité
A	Aire	m^2	P_u^s	Densité de puissance surfacique	$\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$
A	Absorbance	ua	P_u^v	Densité de puissance volumique	$\text{W}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\mathcal{A}$	Aire intégrée	ua	$\mathcal{R}$	Degré de réticulation	ua
c	Célérité de la lumière	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	R_a	Écart moyen de rugosité	nm
D_d	Débit de gaz de dilution d	sccm	R_q	Écart quadratique de rugosité	nm
D_{bull}	Débit de gaz de bullage	sccm	S	Étalement	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
d_{ie}	Distance inter-électrodes	mm	S	Entropie	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
D_p	Débit de précurseur	sccm	t	Temps	s
e	Épaisseur	nm	T	Température	K
$\vec{E}$	Champ électrique	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	T	Transmittance	ua
E_a	Énergie d'activation	$\text{J}\cdot\text{m}^{-3}$	U	Énergie interne	J
F	Énergie libre	J	V	Volume	m^3
F	Force	N	V_d	Vitesse de dépôt	$\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$
g	Accélération de la pesanteur	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$	V_{DC}	Tension d'auto-polarisation	V
G	Facteur géométrique	cm^{-2}	W	Travail	J
G	Énergie libre	J	Z	Charge transverse	C
G	Travail d'adhésion	J	α	Constante de force centrale d'interaction O-Si	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
n	Indice optique	–	β	Constante de force non centrale d'interaction O-Si	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
k	Coefficient d'absorption	–	γ	Constante de force coulombienne d'interaction Si-Si	$\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
m	Masse	kg	γ	Énergie de surface	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$
M	Masse molaire	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$			
P	Pression	Pa			
$\mathcal{P}_{cp}$	Paramètre composite plasma	$\text{W}\cdot\text{sccm}^{-1}$			
P_r	Proportion relative	%			
P_u	Puissance	W			

γ^d	Composante dispersive	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	ν	Fréquence	Hz
γ^p	Composante polaire	$\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\tilde{\nu}$	Nombre d'onde	cm^{-1}
γ_r	Vibration de déformation asymétrique dans le plan	—	ν_{as}	Vibration d'élongation asymétrique	—
δ	Vibration de déformation symétrique dans le plan	—	ν_s	Vibration d'élongation symétrique	—
ε_0	Constante diélectrique du vide	—	ρ	Masse volumique	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ε	Constante diélectrique	—	τ	Vibration de déformation asymétrique hors du plan	—
θ_c	Angle de contact	$^\circ$	τ	Taux de dilution	%
θ_e	Température d'ébullition	K	τ	Taux de dissociation	%
θ_f	Température de fusion	K	Φ	Angle d'incidence	$^\circ$
θ_{SiOSi}	Angle de la liaison SiOSi	$^\circ$	ω	Vibration de déformation symétrique hors du plan	—
λ	Longueur d'onde	nm	ω	Fréquence angulaire de vibration	$\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$
μ	Potentiel chimique	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$			

Liste des abréviations

ADN Acide DésoxyriboNucléique

AFM *Atomic Force Microscopy*

AFNOR Association Française de NORmalisation

BF Basse Fréquence

c.-à-d. c'est-à-dire

CAS *Chemical Abstract Service*

CEA Commissariat à l'Énergie Atomique

CFR Contrat de Formation par la Recherche

CNRS Centre National de Recherche Scientifique

CVD *Chemical Vapour Deposition*

DMTSO Decaméthyltétrasiloxane

DOPT Département d'OPtronique

DRT Direction de la Recherche Technologique

DSV Département des Sciences du Vivant

DTBS Département des Technologies pour la Biologie et la Santé

DTNM Département des Technologies pour les NanoMatériaux

FTIR *Fourier Transform Infra Red*

HMDSO Hexaméthylidisiloxane

INSERM Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale

LCH Laboratoire des Composants Hybrides

LETI Laboratoire d'Électronique de Technologies de l'Information

LITEN Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies nouvelles et les Nano-matériaux

LO Longitudinal Optique

LSGS Laboratoire de Science et Génie des Surfaces

Me Méthyle

NIST *National Institute of Standards and Technology*

OMCTSO Octaméthylcyclotétrasiloxane

p. ex. par exemple

PDMS Polydiméthylsiloxane

PECVD *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*

RF Radio-Fréquence

TO Transversal Optique

u. a. unité arbitraire

UMR Unité Mixte de Recherche

UVO Ultra-Violet Ozone

XPS *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

Introduction

L notion de surface est à la fois très vaste et très précise selon les aspects que l'on considère. Dans la vie courante, les surfaces conditionnent presque entièrement la conceptualisation de notre environnement physique tant bien visuellement (forme, couleur, aspect. . .) que tactilement (texture, morphologie, chaleur. . .). Tout corps présentant un volume fini est nécessairement limité par une surface qui prend alors le sens de frontière.

Un corps placé dans un environnement donné interagit avec celui-ci au niveau de cette surface qui le délimite, cette interaction amène à considérer plus justement la notion d'interface (solide-gaz, solide-liquide, solide-solide, liquide-gaz, liquide-liquide). Il apparaît ainsi plus précisément l'aspect capital de cette notion car si la nature d'un solide conditionne très majoritairement ses propriétés de volume (poids, résistance mécanique. . .), ses propriétés physico-chimiques d'interaction avec l'environnement (contact, corrosion, réflexion, échanges. . .) sont régies par les caractéristiques de sa surface. Or, de par son origine de discontinuité (zone de transition), la surface présente des propriétés tout à fait particulières qu'il est nécessaire de connaître et de contrôler afin de protéger ou de renforcer le volume ou afin de la fonctionnaliser en vue d'une application particulière. C'est dans ce cadre de protection, de renforcement et de fonctionnalisation qu'interviennent les traitements et revêtements de surface.

Quasiment tous les objets manufacturés sont soumis à ce type de traitement : couche de décoration (couleurs, informations. . .), couche à fonctions physico-chimique (mouillabilité, biocompatibilité, isolation électrique. . .), couche de protection mécanique (abrasion, découpe. . .). De plus, il s'agit souvent d'obtenir une combinaison de ces propriétés. Il existe deux grandes classes de moyens pour protéger ou fonctionnaliser une surface : la modification de celle-ci (physique ou chimique) ou l'ajout d'un matériau en film mince présentant ou améliorant les propriétés recherchées. L'ensemble des technologies mises en œuvre dans ce domaine connaît un essor toujours grandissant depuis le début de l'ère industrielle. Historiquement, le premier domaine d'envergure fût la mécanique avec les traitements thermiques et thermochimiques de surface ainsi qu'avec les dépôts de couches dures ou anti-corrosives. Plus récemment, cet essor s'est fortement amplifié grâce aux technologies de la microélectronique qui utilisent une immense variété de matériaux très différents en couches minces

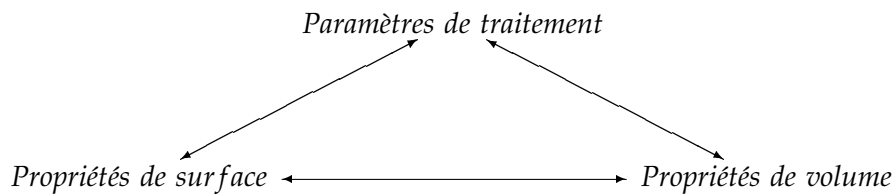
et ultra-minces. Cet essor a profité à tous les autres secteurs de pointe en répondant aux besoins de la complexité et de la diversité croissante des produits technologiques actuels. On dispose aujourd'hui d'une gamme importante et variée de moyens et de techniques pour modifier ou fonctionnaliser une surface (dépôts par voie liquide ou par voie sèche, dépôts électrolytiques, dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur, implantation ionique...).

Le présent travail se consacre à une technique particulière, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou *PECVD* (*Plasma Enhanced Chemical Deposition*), et à une catégorie de procédés particulière, la polymérisation plasma de composés organosiliciés. Le principe général consiste à disposer d'une phase gazeuse contenant les molécules et atomes susceptibles de réagir pour conduire à la formation d'un produit solide suite à une activation des réactions par plasma. C'est de par son principe même que se dégagent les aspects majeurs de cette technique. L'emploi d'un plasma dit « froid » permet le revêtement de tout type de substrats, même sensibles à la chaleur. Les propriétés du plasma vont conditionner les réactions en phase gazeuse (phase homogène) créant les espèces susceptibles de réagir à la surface du substrat (phase hétérogène). En agissant sur le plasma, il est donc possible de modifier ces réactions (qualitativement et quantitativement) et donc de contrôler la nature et les propriétés du matériau déposé. La technique permet de disposer d'un système où tous les paramètres opérationnels (pression de travail, puissance plasma, débit et nature des gaz, etc.) vont agir sur la croissance du matériau et permettre ainsi un contrôle très fin de son élaboration. L'objectif est de maîtriser ces paramètres pour contrôler la vaste gamme de matériaux que l'on peut ainsi obtenir ainsi que leurs propriétés. Cela induit une parfaite maîtrise et connaissance du procédé afin de pouvoir établir des liens entre les conditions expérimentales et les mécanismes de croissance puis entre les mécanismes de croissance et les propriétés physico-chimiques du matériau. Cet aspect est indispensable à l'obtention contrôlée de propriétés précises.

Ce procédé est utilisé ici avec comme objectif la fonctionnalisation de surface. L'objectif de ce travail est d'étudier le potentiel de la polymérisation plasma de composés organosiliciés pour une fonctionnalisation en termes d'énergie de surface. Cette énergie provient de la coordinence plus faible que présentent les atomes de surface par rapport à ceux du volume. Il en résulte une réorganisation locale et une grande réactivité de ces atomes. Cette énergie est toujours positive, cependant, la tendance naturelle d'un système sera de la minimiser en réduisant l'étendue de cette surface (tendance à la forme sphérique, reconstruction), en interagissant avec le milieu ambiant (couches d'adsorption, couches d'oxyde) ou en ségrégeant des éléments (atomes à faible énergie en surface). Cette approche énergétique conditionne de nombreux phénomènes dont il faut avoir la connaissance et le contrôle pour de nombreuses applications. Citons par exemple les problèmes d'adhérence et de collage lors de l'empilement de couches de différentes natures ou encore la notion de mouillage qui concerne les

problèmes de brasage ou d'application de peinture, les problèmes de micro-fluidique ou d'électromouillage où l'interaction entre le liquide et le solide est un paramètre de premier ordre qu'il faut absolument contrôler.

Pour parvenir à cet objectif principal, il est nécessaire d'aborder le problème sous tous les aspects qu'il présente. L'objectif de ce travail est alors triple afin de satisfaire la boucle suivante :



Cette approche permet d'obtenir des informations sur les relations entre ces trois aspects et permettra, à terme, de disposer du contrôle total du procédé en terme d'élaboration des couches et de leurs propriétés.

Il est nécessaire de décrire les cinétiques de croissance en fonction des paramètres critiques du procédé et d'identifier les éventuels régimes de croissance. Une fois la cinétique décrite, il faut identifier son influence sur la physico-chimie des matériaux. Enfin, pour la gamme de propriétés physico-chimiques qu'il est possible d'obtenir, il faut évaluer dans quelle mesure elles contrôlent les propriétés spécifiques de surface et comment il est possible de les modifier.

Cette démarche va permettre d'obtenir une vision globale des potentialités du procédé étudié et fournira tous les moyens nécessaires à son contrôle, à son intégration et à son transfert. En effet, le contrôle du procédé nécessite la connaissance des relations entre paramètres d'élaboration et propriétés ; l'intégration des matériaux pour une propriété spécifique nécessite la connaissance et le contrôle des autres caractéristiques afin de répondre aux besoins intrinsèques à un dispositif donné ; le transfert d'un procédé nécessite la connaissance des paramètres déterminants ainsi que leur influence relative.

Pour parvenir à remplir ces objectifs, nous étudierons l'influence de paramètres intervenant sur la physique et la chimie du plasma comme les conditions électriques, la nature du gaz de dilution (neutre ou réactif) et la quantité de précurseur. L'objectif sera donc d'isoler les paramètres pertinents influant et contrôlant l'énergie de surface des matériaux considérés, de type polysiloxane (ou silicone), afin de contrôler le procédé d'élaboration en ce sens. Pour cela, on étudiera en détail les propriétés de films minces obtenus par PECVD à partir d'un précurseur organosilicié cyclique (parfois comparé à un précurseur linéaire) dans différentes conditions plasma. Les différents aspects de leur conformation et de leur

composition, dépendant des conditions d'élaboration, seront mis en relation avec les propriétés d'énergie de surface qu'ils confèrent au film mince.

Le document est découpé en trois parties distinctes dont le cœur se situe dans la seconde partie qui présente les travaux effectués pour répondre aux objectifs fixés. La première partie présente brièvement le cadre de travail et la troisième propose des illustrations concrètes des résultats par quelques exemples applicatifs.

La première partie du document traite des moyens et méthodes mis en œuvre pour remplir les objectifs. Il y est tout d'abord présenté brièvement, dans un premier chapitre, la technique de synthèse des films minces étudiés ainsi que le dispositif expérimental employé. Le second chapitre décrit les outils majeurs de caractérisation physico-chimique employés dans cette étude comme la spectroscopie infrarouge, l'ellipsométrie spectroscopique et la mesure d'angles de contact. Cette partie, qui ne peut être exhaustive,¹ n'a pour ambition que de présenter un contexte de travail. Les généralités indispensables à l'approche de problématiques d'énergie de surface et de mouillage sont regroupées en annexe A.

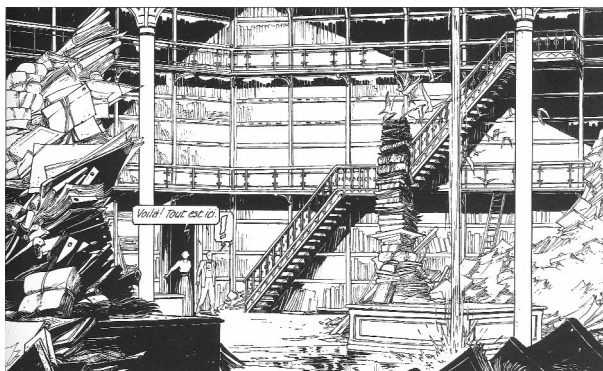
La seconde partie développe les travaux effectués en matière de contrôle de la synthèse des matériaux et de suivi de leurs propriétés. Le chapitre trois se consacre à l'étude de la croissance des films pour toute une gamme de conditions expérimentales. Le chapitre quatre est dédié à l'étude de la physico-chimie des dépôts et propose de montrer comment ces propriétés dépendent de la conformation des polymères plasma. Cette conformation étant déterminée par les processus en phase gazeuse, le chapitre présente également quelques éléments sur cet aspect. Le chapitre cinq s'applique à présenter les propriétés de surface des films minces et à étudier leur dépendance aux propriétés de volume. Il décrit également les moyens et mécanismes permettant de modifier ces propriétés de surface.

Enfin, la dernière partie expose quelques résultats applicatifs majeurs qui ont bénéficié de ces travaux de recherche. Le chapitre six présente des exemples de surfaces fonctionnalisées qui permettent la localisation, de manière très simple et très efficace, de nombreuses substances chimiques ou biologiques. Le chapitre sept montre l'intérêt de couches minces de polysiloxane plasma aux propriétés de surface contrôlées pour les dispositifs d'électromouillage.

¹Le document renvoie à des références bibliographiques spécialisées.

Première partie

Moyens et méthodes



Brüsel

F. S & B. P

© Casterman. Avec l'aimable autorisation des auteurs et des Éditions Casterman

Chapitre 1

Synthèse de films minces par polymérisation plasma

L est un procédé de préparation de matériaux, le plus souvent amorphes, sous forme de films minces et non une sorte de polymérisation. Ces matériaux obtenus par polymérisation plasma sont très différents des polymères conventionnels et constituent une nouvelle gamme de matériaux. La polymérisation plasma a été traitée comme une extension de la polymérisation en tant que concept et comme une nouvelle technologie de préparation de films minces d'un point de vue pratique. Il y a un fossé conceptuel entre ces deux approches qui handicape beaucoup la véritable compréhension de la polymérisation plasma et l'utilisation de cette technologie.

On sait depuis la fin du XIX^e siècle que des composés organiques dans un plasma de décharge forment un dépôt solide aux propriétés tout à fait particulières [1]. Ces dépôts étaient alors considérés comme d'indésirables produits de réaction et peu d'attention fut consacrée à leurs propriétés. Ce n'est qu'à partir des années 1960 que ce type de matériau formé dans un plasma est reconnu comme polymère et le procédé d'élaboration appelé « polymérisation plasma ». Durant ses premiers développements, la polymérisation plasma était considérée comme une méthode exotique de polymérisation. On la considère aujourd'hui comme un important procédé de formation de matériaux entièrement nouveaux. Ces matériaux formés par polymérisation plasma sont très différents des polymères conventionnels et des matériaux inorganiques ; ils se situent entre les deux. Cette technique n'est pas limitée à la formation de matériaux organiques car elle ouvre un large domaine de possibilités incluant les éléments métalliques et inorganiques.

1.1 Approche phénoménologique

Le principe général de la technique est celui du dépôt chimique en phase vapeur, la CVD (*Chemical Vapour Deposition*) : un précurseur gazeux est dissocié en espèces réactives transportées jusqu'au substrat et adsorbées à sa surface. Ces espèces adsorbées peuvent réagir entre elles ou avec les espèces présentes dans la phase gazeuse, ce qui conduit à la formation d'un produit solide sous forme d'un film mince [2]. Les énergies de dissociation des espèces et d'activation des réactions sont obtenues par apport thermique. En polymérisation plasma, le chauffage est au moins partiellement remplacé par l'utilisation d'un plasma¹ froid² de décharge³ qui permet, entre autres, des traitements à la température ambiante. On parle alors de PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

En PECVD, on utilise des plasmas dits « froids » car fortement hors d'équilibre thermodynamique. Ils sont obtenus par une décharge électrique ou par une induction magnétique dans un gaz à faible pression (généralement inférieure à 100 Pa). Ce sont des gaz partiellement ionisés contenant des ions, des neutres et des électrons [3–7]. Dans ces plasmas, le champ électrique confère aux électrons une énergie cinétique très élevée, de 1 à 10 eV. Les électrons entrent en collision avec les atomes et les molécules présents dans la phase gazeuse. Ces collisions sont de toute première importance et sont la singulière caractéristique de l'état plasma obtenu à partir d'un champ électrique. On peut les classer en cinq grandes catégories : les collisions élastiques (transfert d'énergie cinétique), les collisions inélastiques (changement d'état énergétique, passage à un état excité), les collisions super élastiques (transfert d'énergie interne en énergie cinétique, processus inverse de la collision inélastique), les collisions ionisantes (collision inélastique aboutissant à l'arrachement d'un électron, création d'un ion) et les collisions réactives (changement de nature chimique, dissociation ou recombinaison). Les ions et les neutres ont une énergie cinétique beaucoup plus faible que celle des électrons, environ 0,5 et 0,1 eV respectivement, ce qui est une autre caractéristique des plasmas froids.

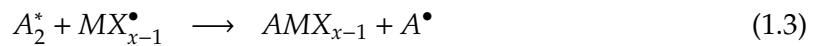
De cette très brève présentation des plasmas froids, ressort le premier avantage majeur du procédé de dépôt assisté par plasma. Les nombreuses collisions entre neutres et électrons génèrent une grande quantité et variété d'espèces réactives et de radicaux libres [8]. On parle alors de plasmas réactifs [9]. Ainsi, en introduisant dans le plasma des molécules contenant les éléments à déposer sur le substrat, le système disposera, à température ambiante, d'une grande variété d'espèces réactives et de radicaux hors d'équilibre thermodynamique. Par

¹4^e état de la matière. État à très haute énergie où les atomes sont totalement ou partiellement ionisés.

²Plasma faiblement ionisé et fortement hors d'équilibre thermodynamique.

³Obtenu par une décharge électrique.

ce procédé, il est donc possible de réaliser des traitements sur tout type de substrats tout en disposant d'un grand nombre de chemins réactionnels possibles et inédits [10, 11]. Prenons pour exemple le cas d'une espèce diatomique A_2 excitée par une collision inélastique avec un électron (**réaction 1.1**) et d'une espèce moléculaire MX_x dissociée par une collision réactive avec un autre électron (**réaction 1.2**). Il est alors envisageable que A_2^* et $MX_{x-1}^\bullet$ subissent une collision réactive pour former AMX_{x-1} (**réaction 1.3**).



Cette nouvelle espèce pourra bien sûr subir à son tour d'autres collisions et d'autres réactions que ce soit dans la phase gazeuse ou sur une surface. La première grande complexité vient donc du nombre de chemins réactionnels possibles qui sont démultipliés par la variété et la taille des molécules qu'il est possible d'introduire dans le plasma. Le système propose donc de très nombreux schémas différents pour les mécanismes conduisant à la formation d'un produit solide [12] et fait intervenir la chimie des ions, des neutres et des radicaux en phase gazeuse (phase homogène) et condensée (phase hétérogène). Ces mécanismes dépendront bien évidemment de la nature des particules constitutives du plasma mais aussi et surtout des paramètres opérationnels agissant sur le plasma [13]. Ceci est le second grand avantage du dépôt assisté par plasma : pour un procédé donné, il est possible de modifier et contrôler les différents chemins réactionnels en agissant sur les paramètres opérationnels de ce procédé. Ces actions auront pour conséquence d'aboutir à des mécanismes de croissance du produit solide différents et donc à des propriétés du matériau différentes. Ces paramètres opérationnels incluent :

- la fréquence du champ électrique
- le potentiel et l'intensité (c.-à-d. la puissance) du champ électrique
- le potentiel (le cas échéant) des électrodes
- la géométrie du réacteur
- la nature des gaz employés et leurs proportions relatives
- le débit gazeux
- la pression totale dans le réacteur
- la température

Tout l'art de l'homme du métier sera de contrôler les chemins réactionnels par la maîtrise de ces paramètres en vue de l'obtention contrôlée d'un matériau en film mince aux propriétés adaptées au besoin.

Pour qu'il y ait polymérisation, un précurseur contenant des atomes susceptibles de former des chaînes comme le carbone, le silicium ou le soufre est nécessaire. La polymérisa-

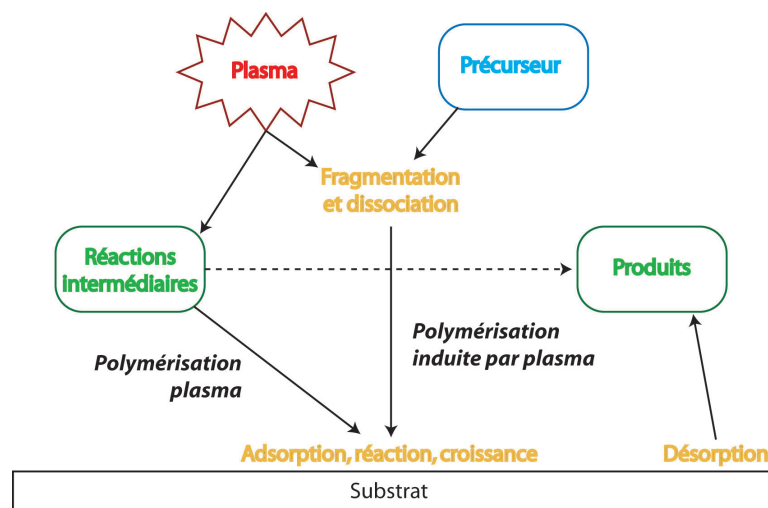


FIGURE 1.1 – Schéma de principe de la polymérisation plasma.

tion plasma est très différente de la polymérisation conventionnelle. Une polymérisation est la réaction de monomères activés sur eux-mêmes conduisant à la croissance d'une longue chaîne qui se répète, macromolécules filiformes orientées ou non. Lors d'une polymérisation plasma, il ne s'agit plus vraiment de monomères, cette notion s'arrêtant au précurseur. En effet, toutes les espèces créées dans le plasma participent à la réaction. Il s'agit de radicaux activés qui vont réagir entre eux à la surface du substrat ou dans le plasma principalement par des réactions de terminaison. Ainsi, on parle de *polymérisation plasma* et de *polymérisation induite par plasma* dans la mesure où le plasma génère des radicaux libres et des molécules contenant, par exemple, des liaisons carbone insaturées. La structure du monomère (précurseur) n'est donc pas conservée et le produit obtenu est extrêmement désordonné et très fortement réticulé. Les termes « monomère », « polymère » et « polymérisation » sont donc ici redéfinis pour ce type de procédé. Nous verrons cependant au cours de l'étude que nous arriverons aux frontières de cette approche avec notamment des mélanges à base d'oxygène où l'on retrouve dans certaines conditions un comportement de type polymérisation plasma qui évolue en fonction des paramètres du procédé vers la croissance de matériaux inorganiques à partir de radicaux dépourvus de tout composé carboné.

La **figure 1.1** présente le fonctionnement général de ces procédés. Les nombreuses collisions entre particules sont à l'origine de la synthèse de radicaux moléculaires ou d'espèces atomiques très réactives. Si ces radicaux moléculaires sont les précurseurs à l'origine de la croissance après adsorption (avec ou sans réaction), on parle de *polymérisation induite par plasma*. Cependant, la grande réactivité de ces espèces peut les conduire à réagir en phase gazeuse. Si les précurseurs de la croissance sont des composés issus de ces réactions, on parle alors de *polymérisation plasma*. Il n'existe pas de limite franche dans la pratique, les régimes

co-existent de manière plus ou moins prédominante. En effet, la croissance peut avoir pour origine des composés plus lourds que le précurseur, des oligomères issus de réactions en phase homogène ou des composés moins lourds que le précurseur issus de fragmentation ou de dissociation en phase homogène. Ces derniers peuvent eux aussi subir des réactions modifiant leur chimie. Enfin, tous ces précurseurs possibles ne sont pas forcément précurseurs de la croissance, cette dernière pouvant être le résultat de réactions hétérogènes, à la surface du substrat, entre ces espèces. On ne traitera pas ici plus en détail les différents aspects des phénomènes mis en jeu (physique et chimie des plasmas, thermodynamique et thermocinétique des réactions en phases homogène et hétérogène, influence des paramètres opérationnels). Ces aspects sont traités dans les excellents ouvrages de synthèse de H. Y - [12], H. B [10] et R. 'A [13]. Pour les aspects phénoménologiques relatifs au cas précis étudié ici, la bibliographie est citée au cours de l'étude.

Les dépôts ainsi obtenus présentent des caractéristiques générales intéressantes : adhésion au substrat généralement élevée, stabilité chimique et mécanique, effet barrière important. De plus, il est très facile d'obtenir des couches à gradient de propriétés chimiques ou physiques en modifiant les paramètres du procédé au cours du cycle de dépôt.

1.2 Dispositif expérimental de dépôt

1.2.1 Le réacteur de dépôt

Le réacteur de dépôt a été spécialement conçu par nos soins dans le cadre de la thèse et pour les besoins des travaux de thèse. Il est représenté de manière schématique sur la **figure 1.2**. Il est composé d'une enceinte cylindrique de 400 mm de diamètre en acier inoxydable (Z2 CND 17.12) munie d'une double paroi afin de permettre la thermalisation du réacteur. L'enceinte est pourvue de différents piquages pour toutes les fonctions standard : hublot de visualisation, bride de pompage, remise à la pression atmosphérique, pompage, mesures ellipsométriques, mesures de pression et injection des gaz. L'introduction des échantillons se fait par le dessus grâce à une bride sur charnière. L'enceinte a été réalisée à façon par MECA 2000. La mise sous vide est assurée par un groupe de pompage sec (pompe primaire et roots) Alcatel 601 d'une capacité de $600 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et permettant d'atteindre un vide limite de 1 Pa. La régulation du pompage est assurée par une vanne de laminage automatique VAT. L'introduction des gaz est contrôlée par des débitmètres massiques MKS. La pression est mesurée par des jauges capacitatives MKS de type Baratron® de 1 mbar, 10 mbar et 1 bar.

Le plasma est généré par une décharge capacitive diode symétrique. L'électrode porte-substrat est en aluminium (2017-A) et mesure 250 mm de diamètre. L'électrode supérieure

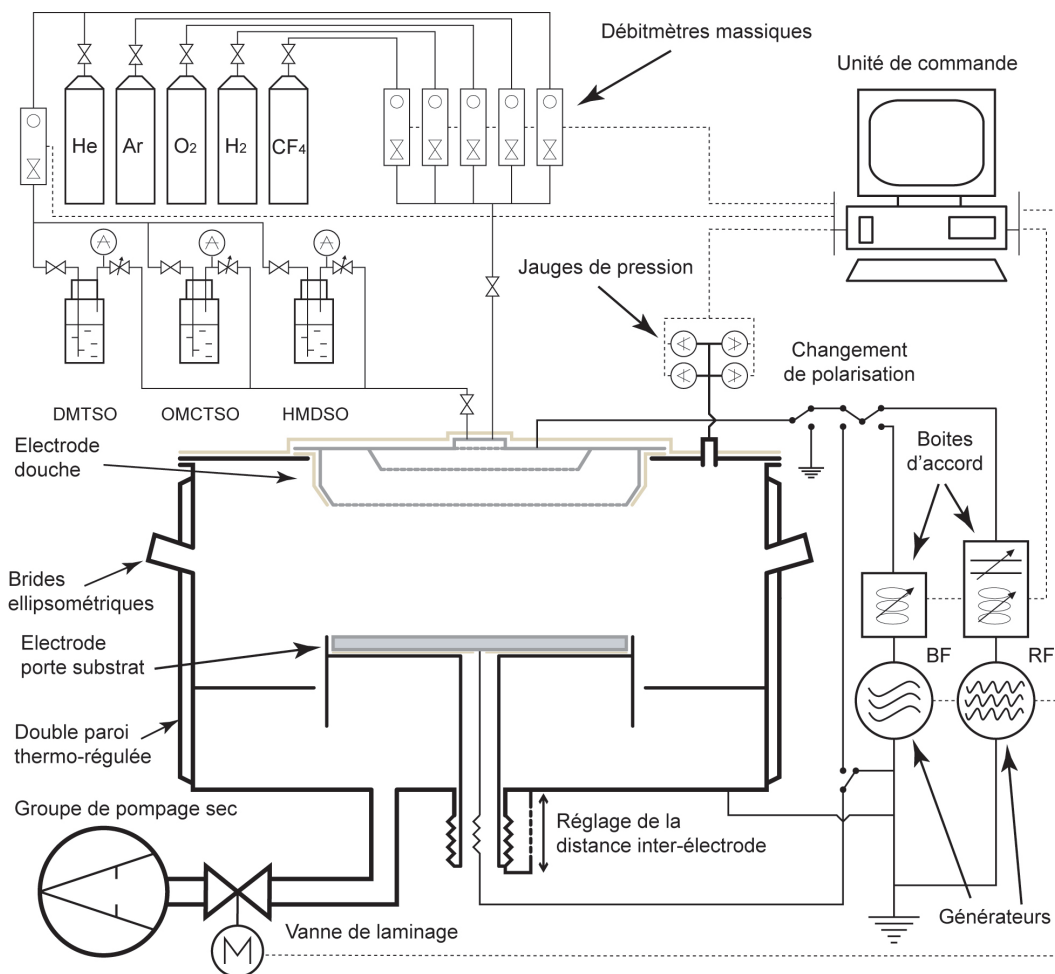


FIGURE 1.2 – Représentation schématique du réacteur de dépôt PECVD.

est de type « douche » afin de permettre un mélange des gaz et un écoulement optimaux. Cette électrode est également en aluminium et mesure 250 mm de diamètre. L'installation est équipée de deux types de générateur de décharge électrique : un générateur basse fréquence (40 – 400 kHz) RFPP d'une puissance de 3 kW et un générateur radio-fréquence (13,56 MHz) Dressler Cesar 1310 d'une puissance de 1 kW. La condition d'accord est obtenue grâce à une boîte d'accord manuelle dans le cas du générateur basse fréquence et grâce à une boîte d'accord automatique dans le cas du générateur radio-fréquence.

Le montage électrique permet de polariser indépendamment l'électrode porte-substrat et l'électrode-douche et de relier l'électrode non polarisée à la masse. De plus, la distance inter-électrode peut être ajustée de 5 à 70 mm au moyen d'une vis micrométrique.

Les précurseurs liquides sont maintenus en température dans des pots de bullage à l'hélium. Ils sont injectés en phase vapeur grâce à leur tension de vapeur à la température

CAS : 556-67-2

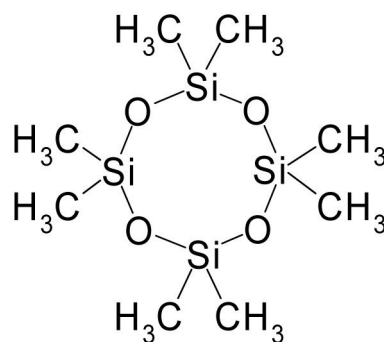
 $M = 296,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\rho = 956 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ $\theta_e = 448 \text{ K}$ $\theta_f = 290 \text{ K}$ 

FIGURE 1.3 – Représentation schématique de la molécule OMCTSO et propriétés physiques.

de maintien. Le flux d'hélium permet de favoriser leur transport et d'atteindre rapidement un régime permanent. La pression dans le bulleur est ajustée grâce à une vanne micro-métrique de laminage en sortie de bulleur. Une jauge de pression capacitive MKS de type microBaratron[®] permet de mesurer la pression dans le bulleur.

Tous les équipements de l'installation sont contrôlés via un logiciel informatique élaboré sous LabViewTM pour nos besoins. Le logiciel permet, entre autres, l'exécution de tâches de manière automatique et l'enregistrement de tous les paramètres au cours des différentes opérations.

1.2.2 Le précurseur

Cette étude est presque exclusivement dédiée au dépôt *PECVD* à partir d'un précurseur organosilicié à caractère cyclique, l'octaméthylcyclotétrasiloxane. L'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTSO ou D4), $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{O}_4\text{Si}_4$, est une molécule organosiliciée qui a la particularité de présenter un cycle composé de quatre groupements $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2-$ (**figure 1.3**). Il est à l'état liquide à température ambiante. Ce précurseur provient dans cette étude de la société Aldrich et présente une pureté supérieure à 98%.

L'octaméthylcyclotétrasiloxane est une substance de classe 3 à toxicité aiguë. Il faut éviter toute inhalation, ingestion, tout contact avec la peau ou les yeux. C'est un produit inflammable produisant des fumées toxiques lors sa combustion. C'est également un polluant pour les milieux aquatiques.

Les paramètres de la loi d'Antoine donnés par la base NIST [14] (National Institute of Standards and Technology) d'après R. C. O [15] sont reportés ci-dessous (**équation**

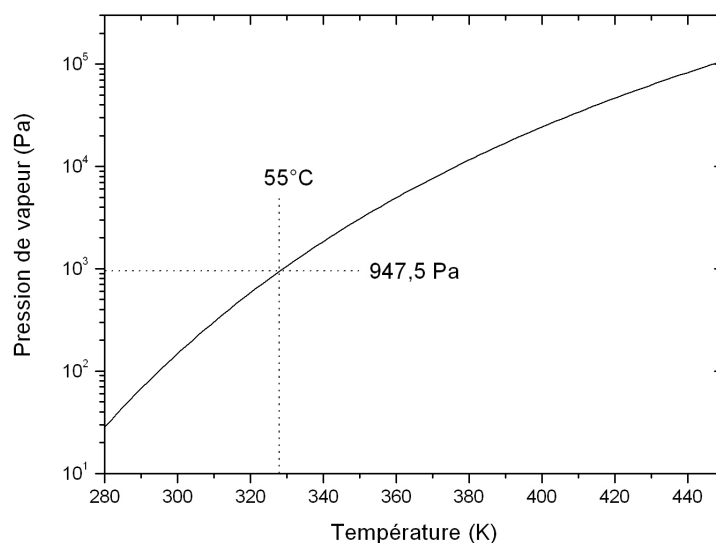


FIGURE 1.4 – Pression de vapeur de l'OMCTSO en fonction de la température.

1.4). La pression de vapeur saturante en fonction de la température est représentée sur la **figure 1.4**. Pour tous les matériaux élaborés dans cette étude, le précurseur est maintenu à 55° C.

$$\log P_v = 9,088 - \frac{1469,89}{T - 87,516} \quad (1.4)$$

Avec :

P_v , Pression de vapeur en Pascals

T , Température en Kelvins

Nous utilisons également un précurseur linéaire, le décaméthyltétrasiloxane (DMTSO, $C_{10}H_{30}O_4Si_4$) dont les résultats expérimentaux en polymérisation plasma ne sont pas présentés ici mais parfois utilisés à titre de comparaison. L'hexaméthylidisiloxane (HMDSO, $C_6H_{18}OSi_2$) nous a servi à valider le comportement du réacteur lors de sa mise en fonctionnement (grande quantité de données expérimentales disponibles dans la littérature). Ce précurseur nous sert également quotidiennement à la synthèse à basse température de silice pour différents dispositifs réalisés au laboratoire. Le DMTSO et l'HMDSO sont respectivement maintenus à 65° C et 45° C dans les bulleurs.

Débit de précurseur Si l'on écrit un bilan de matière pour le précurseur au niveau du bulleur pour un système en régime parfaitement établi, sans accumulation ni création, on

obtient :

$$D_p = D^s \cdot \rho_p^s \quad (1.5)$$

Où ρ_p^s est la fraction molaire en précurseur du flux D^s sortant du bulleur. Le flux sortant étant simplement la somme du flux de précurseur évaporé et du flux de gaz de bullage, on peut écrire :

$$D_p = (D_{bull} + D_p) \cdot \rho_p^s \quad (1.6)$$

Si l'on fait l'hypothèse que dans le bulleur $\rho_p = \frac{P_v}{P_{tot}}$ (gaz parfaits et pression partielle en précurseur égale à sa pression de vapeur saturante), alors en régime parfaitement établi $\rho_p^s = \rho_p$ et l'on peut écrire :

$$D_p = \frac{P_v}{P_{tot} - P_v} D_{bull} \quad (1.7)$$

Ainsi, la connaissance de la tension de vapeur P_v et de la pression dans le bulleur P_{tot} permet d'estimer le débit de précurseur. On peut donc modifier aisément ce débit en ajustant le débit de bullage et la pression dans le bulleur. Cette dernière est réglée par une vanne de laminage micrométrique étranglant l'orifice de sortie des gaz. Nous avons effectué des mesures de débit qui permettent de valider les estimations faites par ce calcul. Au cours de l'étude, tous les débits sont exprimés en « sccm » pour *Standard Cubic Centimeter per Minute* qui traduit la notion de débit volumique en conditions normales de température et de pression. Cette unité permet de comparer aisément les flux, quelle que soit la pression de travail du procédé.

1.2.3 Le protocole

Les substrats utilisés pour cette étude sont des tranches de silicium monocristallin (*wafer*) polis sur une face, de type P (bore), [100], fournis par MEMC. Les tranches ont un diamètre de 100 mm (épaisseur 525 μm) ou de 200 mm (épaisseur 725 μm). Pour les campagnes d'étude, ils sont découpés en morceaux 5 cm^2 de surface. Pour les mesures d'absorption infrarouge, les substrats sont des disques de KBr de 15 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur fournis par Thermo Electron. Nous avons utilisé un seul et même lot pour toute l'étude de manière à bénéficier d'une densité identique de défauts et d'impuretés.

L'enceinte est maintenue à température constante (55°C) via une circulation thermo-régulée de fluide (huile siliconée) dans la double paroi. Après disposition des substrats sur l'électrode, le réacteur est mis sous vide et maintenu au vide limite (1 Pa) quelques minutes. Les échantillons sont ensuite nettoyés et préparés au dépôt par une exposition de

2 min à un plasma basse fréquence argon-oxygène en polarisant l'électrode porte-substrat. Les conditions sont les suivantes : 400 sccm d'argon, 100 sccm d'oxygène, pression dans l'enceinte régulée à 50 Pa, puissance dissipée de 200 W et distance inter-électrode de 20 mm.

Le réacteur est de nouveau maintenu au vide limite quelques minutes. Le gaz de bullage est ensuite introduit dans le bulleur à la consigne désirée puis le bulleur est ouvert. La pression dans le bulleur est ajustée par la vanne de laminage afin d'obtenir le débit en gaz de précurseur désiré. Le gaz de dilution est introduit dans l'enceinte. La pression dans l'enceinte est ajustée grâce à la vanne de laminage entre le réacteur et le groupe de pompage. Lorsque la pression est stable, le système est maintenu ainsi quelques dizaines de secondes.

La décharge électrique est ensuite établie. Tous les résultats présentés ici concernent une décharge radio-fréquence où l'électrode-douche (électrode supérieure) est polarisée. La décharge est contrôlée en puissance de consigne. Cette consigne est appliquée directement (pas de palier). L'accord est réalisé via un circuit automatique (sondes du circuit d'accord reliées au générateur) dont les positions des capacités variables auront été préalablement réglées au plus proche de l'accord parfait par le biais d'une expérience préalable au dépôt. Ainsi, l'accord est obtenu presque instantanément. Pour tous les procédés présentés ici, la puissance réfléchie n'excède jamais 0,6% de la consigne. Lorsque le temps de dépôt est écoulé, la décharge est stoppée.

Tous les gaz sont coupés et le réacteur est remis au vide limite. La remise à la pression atmosphérique s'effectue avec de l'argon. Les échantillons sont sortis puis stockés dans des boîtes en polystyrène ou dans des Fluoroware® pour les wafers complets.

Lorsque les éléments du réacteur supportent plus de 1 ou 2 μm de dépôt, celui-ci est nettoyé au moyen d'une gravure plasma à base d'un mélange de tétrafluorure de carbone (CF_4) et d'oxygène. Les conditions sont les suivantes : 300 sccm de CF_4 , 600 sccm d'oxygène, pression dans l'enceinte régulée à 50 Pa, distance inter-électrode de 20 mm et puissance basse fréquence appliquée à l'électrode supérieure puis inférieure de 300 W pendant un temps qui est fonction de l'épaisseur à graver. Cette procédure est très efficace mais présente l'inconvénient majeur de polluer le réacteur avec du fluor. Pour limiter ce problème, avant chaque dépôt, une couche de 150 nm de polysiloxane plasma très réticulé est déposée. Cette procédure permet de ne plus détecter de fluor en XPS à la surface des dépôts réalisés par la suite.

1.3 Contexte scientifique et technologique

Afin de ne pas surcharger inutilement le document et pour des commodités de lecture, le choix fait ici est d'introduire l'état de l'art au cours de la discussion, en fonction des besoins et en citant les travaux de référence sur les thèmes abordés. Il apparaît cependant nécessaire de donner quelques éléments de base afin de bien comprendre les enjeux scientifiques et

technologiques de ces travaux, déjà décrits en introduction, qui se situent à la frontière de deux spécialités : la synthèse de matériaux en films minces par procédé plasma et le contrôle des propriétés de surface en vue de la fonctionnalisation des surfaces pour une application spécifique.

La polymérisation plasma suscite un intérêt grandissant depuis les trente dernières années de par ses multiples avantages et potentialités. Aussi, un très grand nombre de travaux scientifiques lui sont chaque année consacrés. Ceci est également vrai pour le cas des procédés à base de molécules d'organosiliciés. Pour ce cas spécifique, il existe une très grande quantité de travaux de référence basés sur l'étude des molécules d'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) et de tétraéthoxysilane (TEOS). Cela s'explique par leur facilité de mise en oeuvre et leur emploi important dans divers procédés industriels. Un secteur d'application d'envergure de ces molécules est la microélectronique, secteur qui est à l'origine des développements importants qu'ont connu les procédés plasma à partir d'organosiliciés pour la synthèse de silice à température ambiante et la synthèse de matériaux à très faible constante diélectrique.⁴ Pour ce dernier cas, les limites du possible ont été atteintes avec l'emploi des molécules « historiques » comme le TEOS ou l'HMDSO utilisés purs ou en mélange avec différents gaz. Depuis quelques années, la recherche s'intéresse à l'emploi de molécules susceptibles de permettre le dépôt de couches minces à très faible masse volumique. Pour cela, l'idée est d'étudier les potentialités de molécules présentant naturellement d'importantes quantités de vide dans leur structure. C'est ainsi que l'intérêt pour des organosiliciés de type cyclique, les cyclosiloxanes ou de type cage, les silesquioxanes s'intensifie aujourd'hui bien que ces précurseurs soient connus depuis longtemps. L'intérêt que présentent ces molécules pour les applications citées est aujourd'hui démontré, l'ensemble des travaux de recherche à ce sujet (beaucoup moins abondant que pour les molécules plus utilisées industriellement) est traité et utilisé aux **chapitres 3 et 4**.

La majorité de ces matériaux à bases d'organosiliciés (cyclosiloxanes ou silesquioxanes) à très faible permittivité (constante diélectrique comprise entre 1,6 et 2,2) sont employés sous formes de résines étalées sur les dispositifs puis réticulées thermiquement [16]. Ces performances sont obtenues grâce à l'incorporation de vide dans la structure du matériaux en favorisant la préservation de la structure de type cage du précurseur et en favorisant les processus d'oligomérisation [17, 18]. Cependant, la forte intégrabilité et le haut potentiel de la PECVD conduit à favoriser le choix de ce procédé pour l'élaboration de tels matériaux [19]. La solution la plus prometteuse pour ce procédé est la synthèse à partir de mélanges d'organosiliciés cycliques et d'hydrocarbures de type C_nH_m , appelés porogènes. Les porogènes permettent d'ajouter au vide structurel des pores dans la couche déposée grâce à un post-traitement. Comme décrit à la **section 1.1**, la maîtrise de ces propriétés spécifiques

⁴Les « low-k », les « SiOC » ou encore « silice dopée au carbone ».

1 passe par le contrôle du procédé de dépôt, l'identification des principaux mécanismes de croissance et de leur influence sur la conformation du matériau obtenu. Pour les procédés CVD à base d'organosiliciés cycliques, les travaux les plus aboutis sont ceux de A. G [20, 21] et H. G. P L [22]. Ces travaux établissent clairement la potentialité du procédé pour obtenir des matériaux où la structure de type cage est préservée ou favorisée en privilégiant les mécanismes d'oligomérisation. Ils comparent différentes méthodes de dépôt et de post-traitement et étudient l'influence de la proportion de porogène dans le mélange gazeux. Enfin, ils présentent une analyse poussée de la conformation des matériaux obtenus qui servira de base dans cette étude.

Pour plus d'information sur l'influence des paramètres opérationnels sur la croissance de ces couches à partir de ce type de précurseur, il faut se référer aux travaux de S. R [23, 24]. Ces travaux concernent l'étude comparative de différents précurseurs, utilisés purs, pour la synthèse de membranes de séparation gazeuse. Il est montré comment la puissance plasma et le débit en gaz de précurseur permettent la synthèse de matériaux très différents allant de polymères ayant des taux de réticulation contrôlé à la silice sans ajout d'oxygène ! Les différentes conformations obtenues pour chaque type de matériau sont clairement identifiées en fonction des paramètres de dépôt.

Dans la même idée, V. R a mis en évidence les relations entre la fragmentation du monomère en phase gazeuse et la conformation du polymère obtenu [25].

Sur ces bases récentes, les travaux présentés dans ce manuscrit visent à approfondir l'étude des matériaux obtenus à partir d'un plasma d'octaméthylcyclotétrasiloxane en s'intéressant notamment à l'influence de la nature du gaz de dilution. Nous chercherons à identifier les aspects majeurs de la croissance (mécanismes et cinétique) et l'influence de la nature du gaz de dilution sur ceux-ci en fonction de paramètres opérationnels choisis. Il sera alors intéressant de connaître l'évolution des propriétés des matériaux ainsi obtenus et d'identifier alors les compromis technologiques qu'il est possible de résoudre comme par exemple la compétition entre la préservation du caractère cyclique et le taux de réticulation.

Les dépôts plasma d'organosiliciés sont depuis longtemps étudiés pour leurs propriétés de mouillage. Ils sont naturellement hydrophobes et le procédé de dépôt permet un contrôle fin de leur mouillabilité notamment par le contrôle du niveau d'oxydation dans la couche comme l'ont montré D. H [26] et bien d'autres auteurs dans le cas de l'HMDSO. Nous étudierons ici le comportement en mouillabilité des matériaux obtenus à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane pour différentes conformations. Nous chercherons également à savoir si la nature cyclique du précurseur peut avoir une influence sur la propriété particulière du mouillage qu'est l'hystérésis de l'angle de contact.⁵ En effet,

⁵Voir section A.2.2 page 212.

si la capacité qu'offrent les polydiméthylsiloxanes d'obtenir des surfaces à faible hystérésis de mouillage tout en étant moyennement hydrophobes a été observée [27, 28], il n'existe pas de travaux étudiant l'éventuelle influence de la conformation des polysiloxanes plasma sur cette propriété particulière.

La modification de surfaces par procédé plasma est un domaine de grand intérêt pour de nombreuses applications et notamment en mouillabilité. Un très grand nombre de travaux existe sur cette technique et ses possibilités pour un nombre important de matériaux différents. Nous chercherons à savoir dans cette étude ce qu'il en est pour les matériaux obtenus à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane en comparant un traitement par plasma d'hélium et un traitement ultra-violet sous atmosphère ambiante.

1.4 Objectifs

Les revêtements en couches minces à partir de précurseurs organosiliciés par *PECVD* sont aujourd'hui courants et présents dans un nombre croissant de domaines d'application [29–37] (optique, mécanique, protection chimique, nano-systèmes, microélectronique. . .) dans le cadre de la fonctionnalisation des surfaces en raison de leur très fort potentiel d'innovation et de leur caractère propre : innocuité environnementale et faible consommation de matière. Il existe un très large choix de précurseurs permettant d'obtenir une multitude de matériaux que l'on nomme polymères plasma car réalisés à l'aide d'un plasma.

Ces travaux ne s'articulent donc pas spécifiquement autour de la compréhension du procédé à partir d'organosiliciés mais se proposent d'étudier les potentialités de l'emploi d'un précurseur cyclique dans le cadre de la fonctionnalisation de surface comme nous l'avons vu en introduction. L'objectif de ces travaux comprend alors quatre composantes principales : déterminer les propriétés spécifiques de surfaces de ces films minces, déterminer leurs propriétés physico-chimiques de volume en vue de leur intégration au sein de dispositifs, déterminer les caractéristiques cinétiques du procédé en vu d'un transfert industriel et enfin identifier des applications pratiques pour lesquelles ces films minces proposent une solution à des problèmes techniques non résolus.

Du point de vue procédé de dépôt, nous chercherons donc à décrire les régimes de croissance du revêtement pour les situations étudiées ainsi que les relations entre ces régimes et les propriétés des films minces. Nous chercherons également à déterminer la manière dont les propriétés volumiques peuvent refléter les caractéristiques physico-chimiques à la surface. Ainsi, tous les éléments nécessaires à l'intégration et au transfert des matériaux seront identifiés.

Le but étant l'obtention de surfaces fonctionnelles pour toutes sortes d'applications, nous chercherons à savoir quelles sont les propriétés de surface de tels films obtenus par

PECVD et comment la méthode de synthèse permet de les contrôler. Nous travaillerons sur tous les aspects du mouillage présentés en **annexe A** page 207, à savoir l'énergie de surface, l'hystérésis de l'angle de contact et les interactions contrôlant ces propriétés de surface. Nous n'étudierons pas les aspects de texturation. Nous chercherons à définir les critères déterminants pour ces propriétés en termes de conditions d'élaboration et de propriétés physico-chimiques des matériaux. Nous étudierons également des méthodes de modification post-élaboration de ces propriétés. Une fois ces propriétés identifiées et contrôlées, nous verrons des applications concrètes où ces revêtements s'avèrent utiles.

Chapitre 2

Caractérisation physico-chimique

Ce chapitre décrit les moyens de caractérisation principaux employés de manière systématique sur tous les échantillons réalisés dans cette étude à savoir la spectroscopie infrarouge, l'ellipsométrie spectroscopique et la mesure de l'énergie de surface et des hystérésis de mouillage. Les protocoles relatifs aux moyens de caractérisation non-systématiques sont indiqués au cours de l'étude expérimentale.

2.1 Spectroscopie infrarouge

2.1.1 Principe

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule [38–42]. En effet, l'expérience montre que certaines fréquences de vibration, dites « fréquences de groupe », sont caractéristiques de la présence d'un groupement chimique dans la molécule étudiée. La théorie mécanique des vibrations permet de prévoir l'existence des fréquences de groupe à partir des ordres de grandeur des différents types de constante de force [43–47]. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions [48–54].

L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5\ \mu\text{m} < \lambda < 50\ \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré.

Par convention, les spectres infrarouge obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} :

$$\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\lambda (\mu\text{m})} \quad (2.1)$$

Par abus de langage, ce nombre est parfois appelé « fréquence de vibration » ce qui s'explique par la proportionnalité entre fréquence et longueur d'onde :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{et} \quad \tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (2.2)$$

On peut ainsi exprimer la fréquence de vibration d'un oscillateur en Hertz ou en cm^{-1} . Pour un oscillateur harmonique simple :

$$\nu (\text{Hz}) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad \text{ou} \quad \tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2.10^2 \pi c} \sqrt{\frac{f}{m}} \quad (2.3)$$

Avec :

f , constante de force

m , masse réduite, $\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{m_i}\right)^{-1}$

c , célérité des radiations électromagnétiques dans le vide

2.1.2 Appareillage et protocole

Équipement

L'appareillage utilisé est un spectroscope infrarouge à transformée de Fourier. Il est constitué de quatre éléments fondamentaux : la source infrarouge, un interféromètre, un détecteur et l'électronique de calcul. C'est un spectroscope Thermo Electron-Nicolet type Nexus 870 accompagné du logiciel d'acquisition et de traitement des données OMNIC v6.2 (Nicolet). Sa gamme spectrale s'étend de 7400 cm^{-1} à 350 cm^{-1} ($1,35 \mu\text{m}$ à $28,6 \mu\text{m}$) avec une résolution de $0,125 \text{ cm}^{-1}$. Le système comprend également une source laser He-Ne ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) qui sert de signal de référence pour le temps d'acquisition des données et pour la mesure du déplacement des différents miroirs optiques de l'appareil.

La **figure 2.1** représente le schéma de principe du fonctionnement de l'appareil. La source ETC (*Electronically Temperature Controlled*) EverGloTM émet dans le centre infrarouge et la totalité du rayonnement est envoyée vers un interféromètre de Michelson, le cœur de l'instrument. L'intensité du rayonnement de la source est divisée en deux : 50% retournent à la source et 50% (deux fois 25%) sont recombinaés de manière cohérente et envoyés vers l'échantillon. L'intensité des interférences créées par le séparateur de rayons (*beamsplitter*, semi-réfléchissant composé d'un substrat en KBr recouvert de multiples couches diélectriques, Vectra-PiezoTM) est enregistrée par le détecteur (DTGS TEC, *Deuterated TriGlycine*

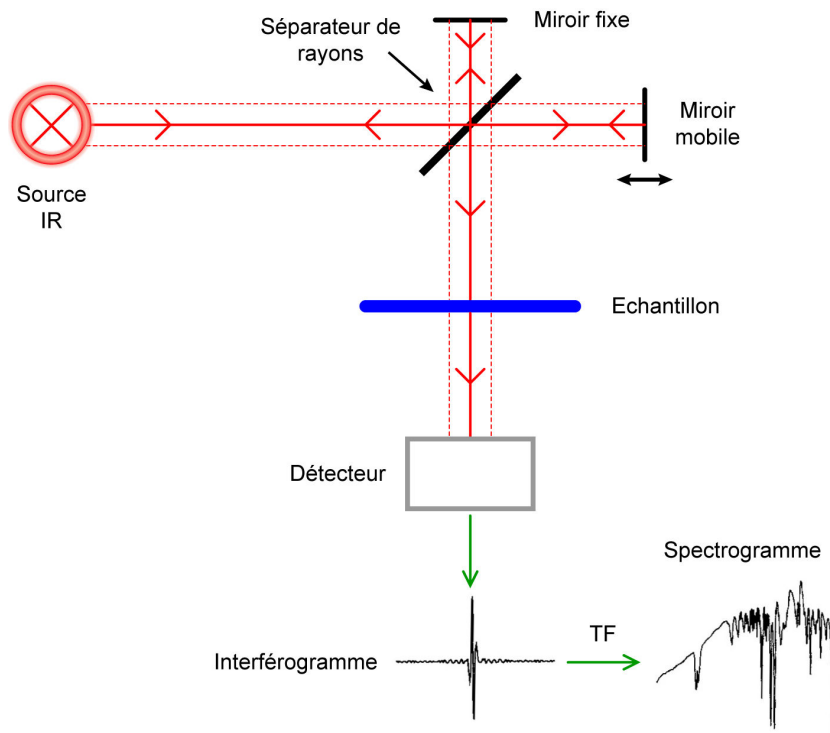


FIGURE 2.1 – Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Sulfate Temperature Electronically Controlled) en fonction de la différence de marche induite par le déplacement du miroir mobile (c.-à-d. en fonction du temps) pour constituer un interférogramme. La transformée de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir un graphe dans l'espace des fréquences qui est directement exploitable.

Il existe de nombreuses configurations différentes pour placer l'échantillon entre le faisceau incident et le détecteur [51, 55–59], chacune ayant une spécificité propre aux informations recherchées et au type d'échantillon (nature et forme) à analyser.

Mesures

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge de films minces et ultra-minces est un cas particulier qui pose des problèmes différents de l'analyse d'échantillons massifs. Il existe des techniques dédiées à l'analyse des films ultra-minces et des interfaces [59]. Dans le cas des films minces (de 100 nm à quelques μm) il est tout à fait possible de travailler en transmission totale simple avec quelques précautions. La plupart des échantillons réalisés dans cette étude sont des films minces de polysiloxane sur des tranches polies de silicium monocristallin. Ce type de substrat est relativement bien adapté aux analyses par spectroscopie d'absorption infrarouge dans la mesure où le silicium est transparent dans la gamme

de longueur d'onde étudiée. Ce type de substrat convient donc tout à fait pour des analyses de routine. Cependant, la traversée du silicium par le faisceau n'est pas sans incidence sur celui-ci : elle engendre tout de même des perturbations du signal infrarouge. De plus, les tranches de silicium présentent toujours une couche d'épaisseur variable d'oxyde natif. Les liaisons siloxane de l'oxyde absorbant à la même fréquence que les liaisons siloxane des matériaux étudiés, il peut y avoir interférence entre les deux et perturbation des mesures (épaulements, largeur à mi-hauteur). Ainsi, tous les spectres d'absorption infrarouge présentés ici sont issus de films minces déposés sur KBr parfaitement transparent dans la gamme spectrale étudiée. Cela permet une étude fine et approfondie de la conformation des films minces sans aucune perturbation induite par le substrat. L'analyse étant sensible à la quantité de matériau traversée, tous les spectres infrarouge présentés concernent des films minces d'une épaisseur de 350 nm à plus ou moins 20 nm.

Les mesures sont réalisées en transmission totale avec une incidence normale. La première étape consiste à enregistrer le spectre du substrat seul qui servira de référence au spectre du substrat et du dépôt. L'objectif de cette mesure de référence est double : s'affranchir des absorptions éventuelles du substrat (nulles dans le cas du KBr) et de l'atmosphère de la chambre de mesure et rapporter point par point les intensités des bandes d'absorption à l'intensité du signal incident qui n'est pas constante sur tout le spectre. Bien qu'il s'agisse de mesures en transmission, les spectres sont tracés ici en absorbance par choix. L'absorbance A est l'opposé du logarithme de la transmittance T .

$$A = -\ln T \quad (2.4)$$

Les mesures sont réalisées dans une gamme de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} et 120 balayages par spectre. La chambre de mesure est parcourue par un flux d'azote pour limiter les effets de l'absorption des composés atmosphériques.

2.1.3 Identification des vibrations

Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie permettant d'indexer les spectres [48, 49, 60–64]. Cependant, l'état de film mince du matériau et le procédé tout à fait particulier de synthèse amène à des conformations moléculaires originales. Si cette bibliographie permet d'identifier facilement la nature des groupements moléculaires à l'origine de l'absorption, il reste néanmoins préférable de se reporter à des études spécifiques sur ce type de matériaux. La démarche employée pour indexer les spectres des films minces étudiés est développée au cours de l'étude¹ et des besoins. En effet, le cas des polymères plasma est un peu particulier dans la mesure où l'on peut obtenir presque autant de polymères différents que de combinaisons de paramètres

¹cf. section 4.2 page 97.

TABLEAU 2.1 – Symboles employés pour la dénomination des modes de vibration moléculaire.

Symbole	Mode de vibration
<i>Vibrations de déformation (bending)</i>	
δ	Déformation symétrique dans le plan (<i>scissoring</i>)
γ_r	Déformation asymétrique dans le plan (<i>rocking</i>)
ω	Déformation symétrique hors du plan (<i>wagging</i>)
τ	Déformation asymétrique hors du plan (<i>twisting</i>)
<i>Vibrations d'élongation (stretching)</i>	
ν_s	Elongation symétrique
ν_{as}	Elongation asymétrique

opérateurs. L'approche consiste donc à se baser sur des références fiables pour identifier les vibrations à partir d'hypothèses quant à la présence de tel ou tel groupement chimique. Ces références peuvent être la molécule de précurseur dont on connaît parfaitement les groupements qui la composent ou des matériaux standards proches de ceux élaborés par procédé plasma comme les polydiméthylsiloxanes pour les polymères ou la silice pour les matériaux inorganiques.

Il existe une grande variété de vibrations moléculaires. Certaines sont très complexes et peuvent être multiples en fonction de la molécule étudiée. Il existe plusieurs dénominations possibles pour des vibrations identiques et il n'existe pas de standard en vigueur. Les vibrations simples peuvent être classées en deux grands groupes : les vibrations de déformation (*bending*) et les vibrations d'élongation (*stretching*) qui se déclinent en fonction de leur symétrie. Le **tableau 2.1** regroupe les symboles employés dans cette étude pour la dénomination des vibrations moléculaires.

Les bandes d'absorption sont parfois complexes et issues de la somme de plusieurs contributions. Pour isoler les contributions des différentes vibrations dans une bande large, il peut être utile de les déconvoluer mathématiquement. La plupart des mesures spectroscopiques expérimentales présentant des bandes d'absorption issues de plusieurs contributions peuvent s'exprimer par une somme de gaussiennes, $G(x)$ (**équation 2.5**) [65], particulièrement dans le cas des phases condensées. Certains pics d'absorption, notamment ceux issus de vibrations de groupements moléculaires en phase gazeuse, s'expriment mieux par la

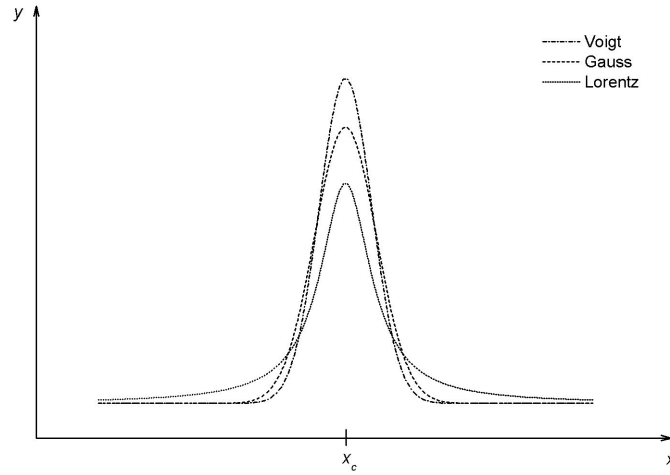


FIGURE 2.2 – Exemples de profils.

convolution d'une gaussienne et d'une lorentzienne, $L(x)$ (équation 2.6) [66]. Cette distribution définit le profil de la fonction de Voigt [67]. L'intégration de cette fonction [68] permet de déterminer les paramètres de description du profil de la fonction. Elle est utilisée ici sous la forme $V(x)$ (équation 2.7). La figure 2.2 trace des exemples de ces différents profils.

$$G(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (2.5)$$

Avec :

μ , l'espérance

σ , l'écart-type

$$L(x) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{\left(\frac{1}{2}\gamma\right)^2 + (x - x_c)^2} \quad (2.6)$$

Avec :

γ , largeur à mi-hauteur

x_c , abscisse du centre

$$V(x) = A \frac{2\ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\gamma_L}{\gamma_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4\ln 2} \frac{x-x_c}{\gamma_G} - t\right)^2} dt \quad (2.7)$$

Avec :

γ_G , largeur à mi-hauteur du profil totalement gaussien

γ_L , largeur à mi-hauteur du profil totalement lorentzien

A , aire sous la courbe

x_c , abscisse du centre

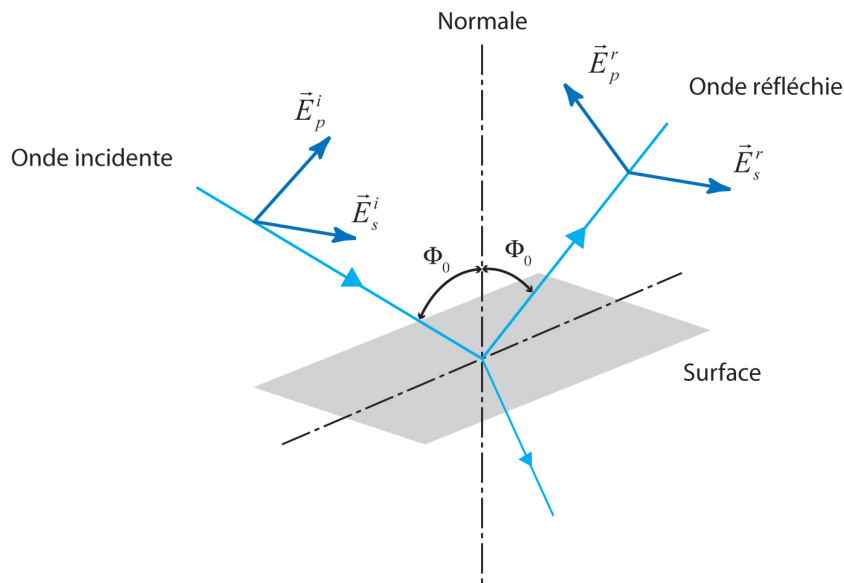


FIGURE 2.3 – Réflexion des axes de polarisation à la surface.

2.2 Ellipsométrie spectroscopique

2.2.1 Principe

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique de surface très sensible permettant de sonder à différentes échelles et à différentes énergies les propriétés physiques et morphologiques d'un échantillon plan. Elle connaît un essor important depuis une centaine d'années [69] et particulièrement ces vingt dernières années avec l'informatique moderne. La technique permet d'obtenir des informations sur la surface d'un échantillon massif, sur le volume d'un film mince ou encore sur les interfaces. L'ellipsométrie présente l'avantage d'être très simple et rapide à mettre en oeuvre, d'être non destructive, de permettre des suivis in-situ et en temps réel et d'être applicable à une très large gamme d'échantillons. La technique de mesure est présentée dans son ensemble dans l'ouvrage de référence de R. M. A. A et N. M. B [70].

Le principe de la technique repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation [71] d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface. C'est de ce principe que découle la très grande sensibilité de la mesure ainsi que sa large gamme d'utilisation. Ainsi, un ellipsomètre ne mesure physiquement que deux paramètres : l'état de polarisation de la lumière et l'intensité du rayonnement réfléchi. Les paramètres physiques de l'échantillon analysé sont issus de modèles des interactions onde-matière.

Considérons le cas de la **figure 2.3** représentant une onde plane rencontrant une surface avec un angle d'incidence Φ_0 . Une partie de l'onde est transmise ou absorbée et une partie

est réfléchi par la surface. Le champ électrique $\vec{E}^i$ peut être décomposé suivant un axe $\vec{E}_p^i$ parallèle au plan d'incidence et un axe $\vec{E}_s^i$ perpendiculaire² au plan d'incidence [72]. Le champ électrique après réflexion ($\vec{E}^r$) peut être représenté par le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle r_p et une polarisation perpendiculaire r_s :

$$r_p = \frac{E_p^r}{E_p^i} = |r_p|e^{j\delta_p} \quad \text{et} \quad r_s = \frac{E_s^r}{E_s^i} = |r_s|e^{j\delta_s} \quad (2.8)$$

Les coefficients de réflexion sont des grandeurs complexes. Leur module $|r|$ représente la modification de l'amplitude de la composante du champ électrique et leur phase δ le retard introduit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée est le rapport entre le coefficient parallèle et le coefficient perpendiculaire que l'on écrit en ellipsométrie de la manière suivante :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} e^{j(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi e^{j\Delta} \quad (2.9)$$

On appelle donc « angles ellipsométriques » les paramètres Ψ et Δ qui représentent respectivement l'amplitude réfléchi du champ et la différence de phase après réflexion. Après réflexion d'une onde plane sur une surface, l'extrémité du vecteur du champ électrique décrit généralement une ellipse dont l'ellipticité est décrite par Ψ et l'angle de rotation par Δ [72]. Les deux paramètres peuvent être mesurés de manière indépendante et absolue, aucune référence n'est nécessaire.

Il existe deux grandes catégories de montage ellipsométrique qui comportent quatre éléments essentiels : une source lumineuse, un polariseur, un analyseur et un détecteur. L'ellipsométrie à extinction comporte un compensateur entre le polariseur et l'échantillon orienté de manière à obtenir une polarisation rectiligne après réflexion. On recherche alors la position angulaire de la polarisation avec l'analyseur par l'extinction du signal. Le couple (Ψ, Δ) est donné par les orientations du polariseur, de l'analyseur et du compensateur. Cette méthode est lente et présente l'inconvénient de travailler toujours au minimum du signal. L'ellipsométrie à modulation permet des mesures rapides sur un large domaine spectral. La présence d'éléments en rotation implique quelques précautions quant au parfait alignement optique des composants. L'appareil de mesure utilisé dans cette étude est un montage à modulation par polariseur tournant ; c'est pourquoi son principe est décrit de manière sommaire ici.

Les différents états de polarisation du faisceau dans un montage ellipsométrique à modulation par polariseur tournant sont représentés de manière schématique sur la **figure 2.4**. La

²L'indice s provient de l'allemand *senkrecht*.

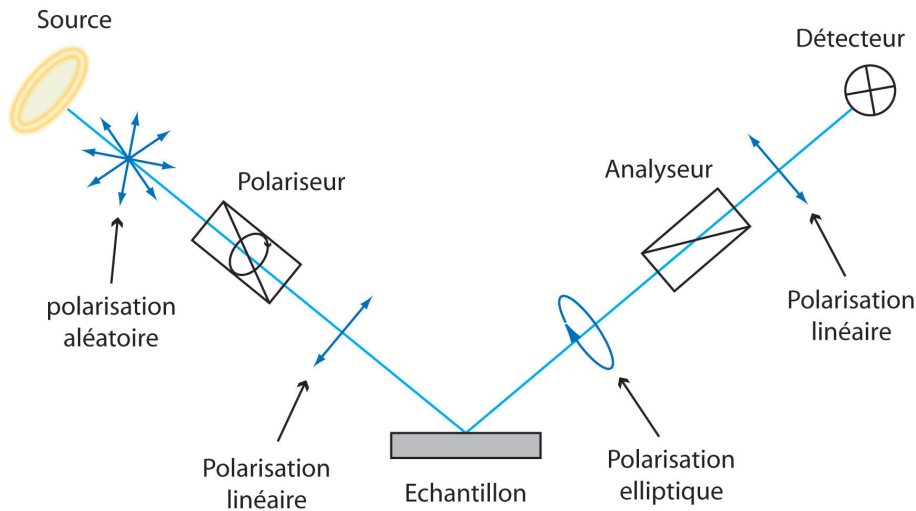


FIGURE 2.4 – États de polarisation après les différents éléments d'un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant.

source fournit une lumière polarisée aléatoirement. La polarisation devient rectiligne après que le faisceau a traversé le polariseur et elliptique après réflexion sur la surface de l'échantillon. Enfin, elle redevient linéaire après l'analyseur. La position angulaire de l'analyseur étant fixe, il n'est pas nécessaire de disposer d'un détecteur insensible à la polarisation ce qui permet de placer le spectromètre (qui modifie la polarisation du faisceau) entre l'analyseur et le détecteur.³

L'état de polarisation du faisceau peut être décrit après chaque élément par le système matriciel de J [70, 71] comme le représente la **figure 2.5**. Après linéarisation, l'intensité détectée peut s'écrire sous la forme suivante :

$$I = |\vec{E}_r|^2 = I_0(1 + \alpha \cos 2\omega t + \beta \sin 2\omega t) \quad (2.10)$$

Avec :

$$\alpha = \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A} \quad (2.11)$$

$$\beta = 2 \cos \Delta \frac{\tan \Psi \tan A}{\tan^2 \Psi + \tan^2 A} \quad (2.12)$$

$$I_0 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2}{2} \cos^2 A (\tan^2 \Psi + \tan^2 A) \quad (2.13)$$

³Voir le schéma du montage à la section suivante.

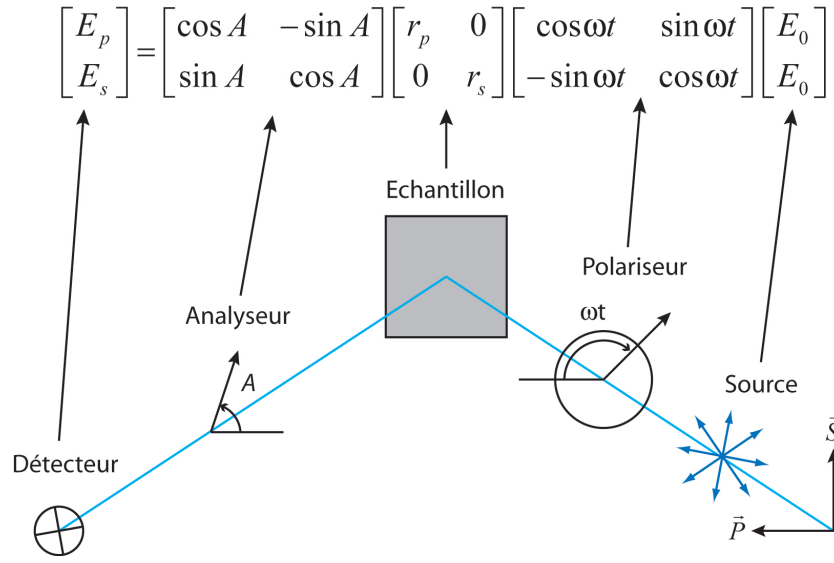


FIGURE 2.5 – Influence des différents éléments d'un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant sur la polarisation du faisceau.

Ainsi, dans ce système, les coefficients ellipsométriques α et β ne sont pas fonctions de l'intensité de la lampe ce qui permet de s'affranchir de toute mesure de référence. Les paramètres ellipsométriques sont alors exprimés sous la forme suivante :

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} \tan A \quad (2.14)$$

$$\cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1-\alpha^2}} \quad (2.15)$$

Le signal détecté, échantillonné et intégré par quart de période (somme H), permet de remonter directement à α et β (et I_0). On obtient alors aisément $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$.

2.2.2 Appareillage et protocole

L'appareil utilisé dans cette étude est un ellipsomètre SOPRA à modulation par polariseur tournant. Il est constitué d'un bras polariseur intégrant la source lumineuse, une lampe xénon-néon et d'un bras analyseur. Ils sont montés sur un goniomètre permettant de réaliser des mesures multi-angles [73]. Polariseur et analyseur sont montés sur des moteurs pas-à-pas. Les bras disposent à leurs extrémités de lentilles convergentes (microspots) permettant d'obtenir un faisceau focalisé d'une centaine de micromètres de diamètre pour des mesures sur des dispositifs. L'analyse en énergie est réalisée au moyen d'un spectroscope et d'un photomultiplicateur. L'appareil est également équipé d'un détecteur proche-infrarouge

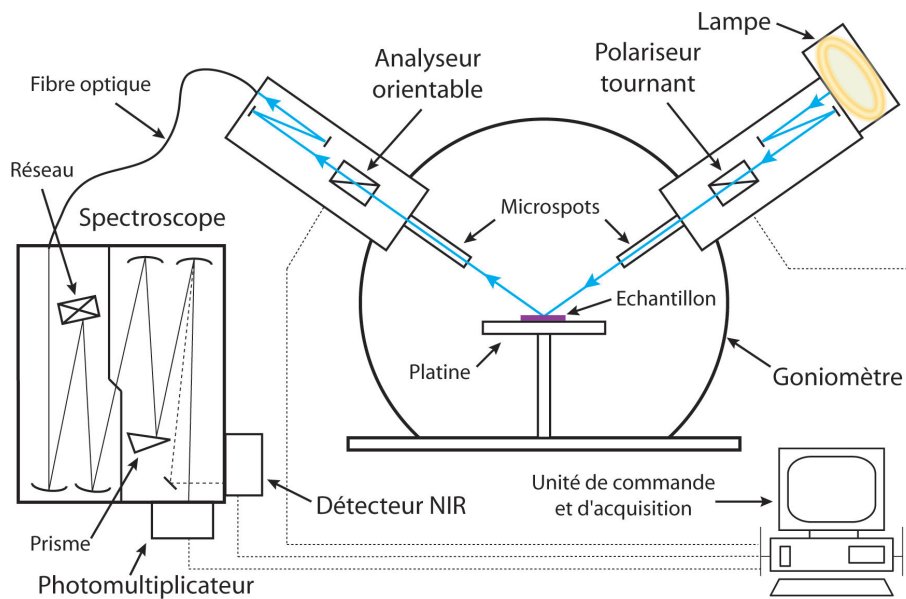


FIGURE 2.6 – Représentation schématique de l'ellipsomètre SOPRA employé pour l'étude des films minces élaborés.

(NIR, Near InfraRed) permettant d'étendre le spectre mesuré jusqu'à une longueur d'onde de $1,8\ \mu\text{m}$. Les mesures sont acquises via le logiciel GESPACK v7.99 (Sopra-SA) et sont modélisées avec le logiciel WINELLI v4.07 (Sopra-SA).

La **figure 2.6** représente de manière schématique l'ellipsomètre employé pour l'étude des films minces élaborés. La lumière émise par la source est focalisée via deux miroirs avant de traverser le polariseur tournant à 3 Hz pour toutes nos mesures. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau traverse l'analyseur et est focalisé vers une fibre optique qui le conduit jusqu'au spectroscope. Celui-ci sélectionne la longueur d'onde à mesurer et transmet le faisceau au détecteur approprié.

Pour toutes les mesures présentées dans ces travaux, les mesures ellipsométriques post dépôt sont spectroscopiques : les revêtements sont sondés dans une gamme de longueurs d'onde allant de 240 nm à 840 nm avec des pas de 3 à 10 nm selon l'épaisseur de la couche. Les mesures sont réalisées à un angle d'incidence Φ de 75° et le faisceau n'est pas focalisé (pas d'utilisation des microspots). Le temps d'intégration est variable de manière à compter $2 \cdot 10^6$ coups sur le photomultiplicateur pour chaque point de mesure. Il ne peut néanmoins excéder 10 s. Une mesure de bruit est réalisée avant chaque mesure.

2.2.3 Modélisation des mesures

Le calcul des paramètres ellipsométriques s'effectue à l'aide du produit matriciel décrivant la propagation de la lumière dans le système étudié : air ambiant, film mince et substrat. Il est nécessaire d'émettre un certain nombre d'hypothèses de départ quant aux profils d'indice de réfraction et de coefficient d'absorption ainsi que sur les valeurs d'épaisseur du revêtement à analyser (les paramètres du substrat étant connus). Ces paramètres de départ sont alors ajustés de manière à minimiser l'écart avec la mesure.

Les profils d'indices de réfraction et de coefficient d'absorption sont décrits pour les matériaux étudiés ici par une loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2.16)$$

$$k(\lambda) = \frac{D}{\lambda} + \frac{E}{\lambda^3} + \frac{F}{\lambda^5} \quad (2.17)$$

Où λ est exprimé en μm .

Pour un empilement simple, une seule couche mince, l'épaisseur est :

$$e_1 = \frac{\lambda \beta_1}{2\pi n_1 \cos \Phi} \quad (2.18)$$

La régression est donc réalisée en itérant les paramètres A, B, C, D, E, F et e .

Les modèles peuvent être complétés par d'autres paramètres comprenant des mélanges, des gradients de propriété, de la rugosité, de la porosité, des pics d'absorption et des interfaces [74–78].

2.3 Angle de contact et énergie de surface

2.3.1 Principe

Il existe de nombreuses techniques pour évaluer les interactions aux interfaces [79] en fonction des éléments recherchés. Notre étude s'intéresse aux propriétés de surface des films minces élaborés (voir **chapitre 1**). Nous caractériserons donc ici les propriétés de surface par la mesure d'angle de contact de liquides.

Comme décrit en **annexe A** page 207, la mesure d'angles de contact de différents liquides connus permet d'estimer l'énergie libre de la surface du solide étudié. La technique consiste donc à déposer des gouttes de liquide sur la surface du solide à mesurer. Les gouttes doivent

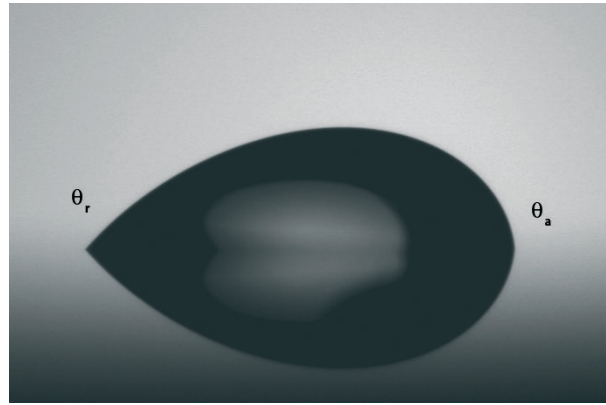


FIGURE 2.7 – Goutte d'eau sur une surface à forte hystérésis de mouillage inclinée de 26° .

être suffisamment petites pour ne pas subir l'influence de la gravité et ne pas être déformées. Les détails de la méthode de calcul employée sont fournis à la **section 2.3.3**.

L'hystérésis de l'angle de contact est mesurée uniquement pour l'eau. Il existe plusieurs moyens d'en estimer sa valeur, les deux principaux restant l'observation du comportement d'une goutte d'eau de liquide sur un plan incliné et l'observation d'une goutte d'eau dont on fait varier le volume.

La première méthode fait intervenir plusieurs paramètres et plusieurs notions. La méthode consiste à incliner la surface sur laquelle la goutte est posée et à mesurer les angles amont et aval au cours de l'inclinaison (**figure 2.7**). Lorsque la goutte se déplace, ces angles sont théoriquement constants et l'angle d'inclinaison est appelé « angle de décrochement » (*sliding angle*). Si les angles à l'avancée et à la reculée ne sont théoriquement pas dépendants de la taille de la goutte, l'angle de décrochement γ est par contre très sensible de par l'effet de la gravité. Les mesures doivent donc être rapportées à la taille de la goutte. Cet équilibre peut s'écrire [80] :

$$\frac{mg \sin \alpha}{d} = \gamma_{lv}(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (2.19)$$

Avec :

m , la masse de la goutte de liquide

α , l'angle d'inclinaison

d , la largeur de la surface de contact

Cette technique apporte donc une information supplémentaire mais peut poser certains problèmes expérimentaux de mesure notamment dans le cas de couches à faible hystérésis

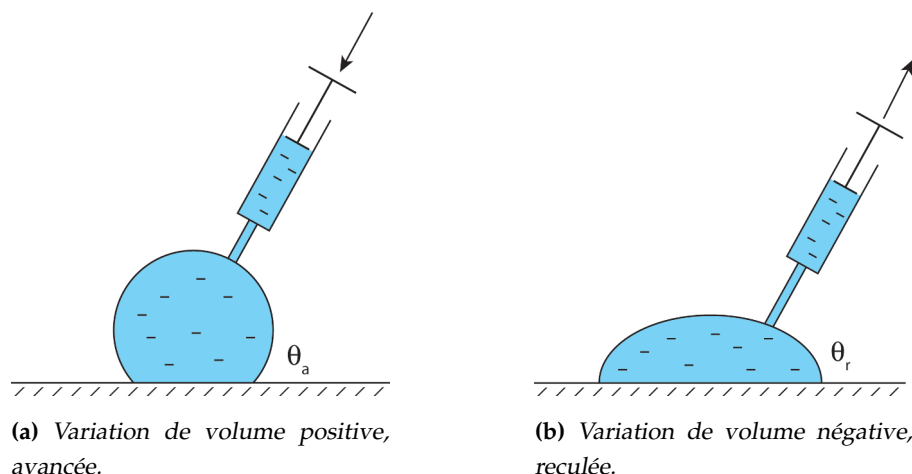


FIGURE 2.8 – Mesure de l'hystérésis de mouillage par variation du volume d'une goutte de liquide.

de mouillage. En effet, la cinétique du déplacement de la goutte peut poser de délicats problèmes lors de l'analyse des images pour accéder aux angles de contact. De plus, la cinétique de déplacement influe sur les propriétés d'hystérésis de mouillage.

La méthode retenue pour cette étude est la méthode de la variation de volume. On dépose une goutte de liquide sur la surface dont on va augmenter et diminuer le volume par cycles (**figure 2.8**). Lors de la variation de volume, l'angle de contact augmente ou diminue jusqu'à une certaine valeur où il reste constant. On mesure donc l'angle de contact en fonction du diamètre de la surface de contact (**figure 2.9**). Ce diamètre de base varie lorsque le système atteint les angles critiques θ_a et θ_r .

2.3.2 Appareillage et protocole

L'appareil de mesure utilisé est un dispositif DSA10-Mk2 de la société K¹ GmbH accompagné de son logiciel d'acquisition, de traitement et de calcul DSA1 v.1.8x (*Drop Shape Analysis*). Le système est constitué d'une platine réglable support d'échantillons, d'un dispositif de dispense de liquides automatisé (seringues, réservoir et moteurs micrométriques pas-à-pas), d'une source de lumière et d'une caméra. Tout le dispositif est positionné sur un goniomètre pour des mesures sur plan incliné. Le schéma de principe de l'appareil est représenté sur la **figure 2.10**.

Pour les mesures, les surfaces ne subissent aucune préparation particulière. Elles sont mesurées dans les six heures qui suivent leur élaboration afin de limiter l'influence de la pollution atmosphérique. Les matériaux mesurés sont déposés sur des tranches polies de silicium monocristallin.

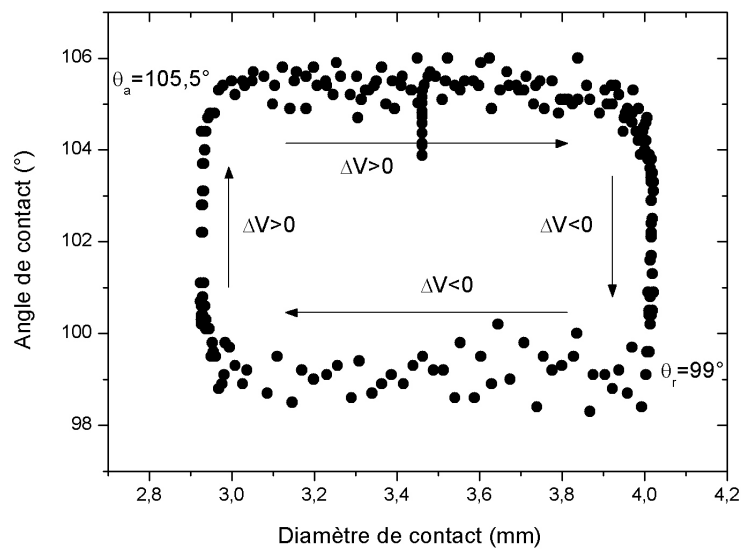


FIGURE 2.9 – Exemple de mesure d'un cycle d'hystérésis de mouillage par variation du volume de la goutte de liquide.

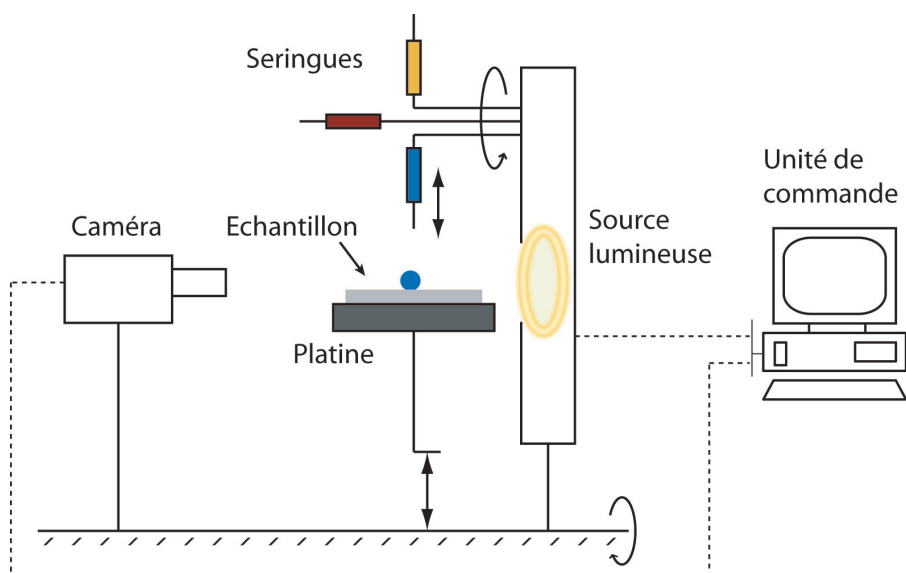


FIGURE 2.10 – Schéma de principe du dispositif de mesure d'angles de gouttes.

Les mesures d'angle de contact statiques pour chaque liquide sont effectuées au minimum trois fois par le dépôt de gouttes de $1,5 \mu\text{L}$. La mesure est considérée valide si la moyenne des mesures présente une variation inférieure au degré. Le logiciel de traitement d'image extrait le profil de la goutte déposée et celui-ci est modélisé à partir des considérations de Lippman-Young, à savoir une goutte symétrique dans un équilibre à trois phases.

Pour obtenir l'hystérésis, la mesure est répétée au minimum trois fois par le dépôt d'une goutte d'eau de $10 \mu\text{L}$ dont on fait varier le volume à $\pm 6 \mu\text{L}$. La mesure est considérée valide si la moyenne des mesures présente un écart-type inférieur au degré. Le profil de la goutte lors des variations de volume ne correspond pas aux considérations de Lippman-Young et peut de plus être asymétrique. Le profil n'est donc pas modélisé entièrement, seule la tangente au point triple permet l'obtention de l'angle de contact après extraction du profil de la goutte.

2.3.3 Calcul de l'énergie de surface

Il existe de nombreuses méthodes de calcul de l'énergie de surface des solides à partir de mesures d'angle de contact de liquides. Chacune a ses spécificités en fonction du système étudié et des informations recherchées. Chacune de ces méthodes pose des hypothèses sur les interactions à l'interface⁴ avec pour objectif de déterminer tout ou partie de ces interactions. Nous n'allons pas décrire ici toutes les méthodes de calcul pertinentes pour notre étude. Nous les énumérons simplement en les accompagnant d'une brève description. Nous décrirons la méthode qui nous a paru la plus adaptée à nos besoins.

La méthode de C. J. van Oss et R. J. Good [81] repose sur une description acido-basique selon Lewis (donneurs et accepteurs d'électrons) des interactions polaires. Elle décompose donc l'énergie de surface en trois composantes (γ_s^d , $\gamma_s^{p^+}$ et $\gamma_s^{p^-}$) et nécessite l'emploi d'au moins trois liquides différents dont les composantes sont entièrement connues (γ_l^d , $\gamma_l^{p^+}$ et $\gamma_l^{p^-}$).

La méthode de J. S. Van der Waals [82, 83] se révèle adaptée pour les solides à très haute énergie sur lesquels des liquides s'étalent complètement dans un système air-liquide-solide. Il s'agit d'une résolution par construction géométrique élaborée pour les cas où le contact à trois phases est réalisé dans un système à deux liquides et un solide (pas de phase vapeur).

La méthode de S. W. Lee [84] ne nécessite l'emploi que de deux liquides dont au moins un qui ne présente pas de composante polaire. Elle repose également sur une résolution géométrique du système défini par une *harmonique moyenne*.

La méthode de F. F. Owens [85] est issue des considérations de L. A. G. Good et R. J. Good [86–88] et consiste en une résolution géométrique successive du système pour chacune

⁴Voir section A.9 page 220.

des composantes recherchée. En effet, cette méthode permet d'accéder aux composantes dispersives, aux composantes polaires et aux interactions dues aux liaisons hydrogène. Il serait même possible de décomposer les interactions polaires comme dans la méthode de C. J. O et R. J. G. L'inconvénient de cette méthode, bien que complète, est la nécessité d'employer un grand nombre de liquides différents et parfaitement connus pour obtenir des résolutions géométriques fiables pour chaque composante recherchée.

Ainsi, la méthode de D. K. O et R. C. W [89] est celle retenue pour cette étude. Il s'agit également d'une résolution géométrique mais qui permet d'obtenir directement les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface du solide étudié. Elle est relativement précise avec l'emploi de deux liquides parfaitement connus et permet de comparer aisément des surfaces de basse énergie et des surfaces de haute énergie sous réserve d'un mouillage partiel.

Il est montré à la **section A.9** que $\gamma = \gamma^d + \gamma^p$ et que $\gamma_{12}^d = \gamma_1^d + \gamma_2^d - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$. Si l'on néglige les interactions réciproques des composantes polaires, il est possible d'écrire que $\gamma_{12}^p = \gamma_1^p + \gamma_2^p - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$. L'équation obtenue pour l'énergie de surface avec ces considérations est la base du modèle de D. K. O et R. C. W :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (2.20)$$

En y substituant l'équation de Young ($\gamma_{sl} = \gamma_s - \gamma_l \cos \theta_c$), il est possible d'écrire :

$$1 + \cos \theta_c = 2 \frac{\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}}{\gamma_l} + 2 \frac{\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}}{\gamma_l} \quad (2.21)$$

En écrivant l'équation 2.21 sous la forme suivante (équation 2.22), une équation simple du type $y = ax + b$ est obtenue où a et b sont les valeurs recherchées.

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \theta_c) \gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}}_y = \underbrace{\frac{\sqrt{\gamma_s^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}}}_a \underbrace{\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}}}_x + \underbrace{\frac{\sqrt{\gamma_s^d}}{\sqrt{\gamma_l^d}}}_b \quad (2.22)$$

x est toujours connu et y est obtenu par la mesure expérimentale de l'angle de contact. Ainsi, le tracé $y = f(x)$ à partir des données obtenues pour tous les liquides mesurés et une régression linéaire sur ces points expérimentaux permet d'obtenir a et b , comme le montre la **figure 2.11**, c'est-à-dire d'obtenir les valeurs des composantes recherchées pour le solide : γ_s^d et γ_s^p .

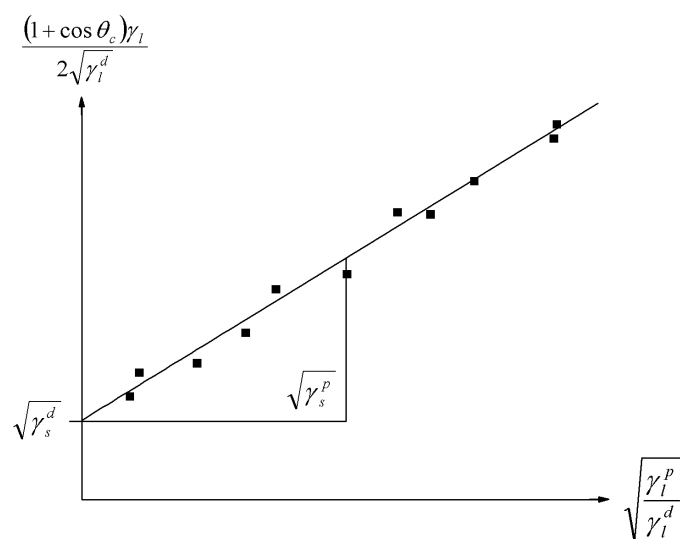


FIGURE 2.11 – Détermination graphique des composantes γ_s^d et γ_s^p de l'énergie de surface d'un solide à partir du modèle de D. K. Owens et R. C. Wenzel.

TABLEAU 2.2 – Caractéristiques des liquides employés pour les mesures d'énergie libre des surfaces solides étudiées.

Liquide	Formule chimique	CAS	Fournisseur	Pureté (%)	Densité ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Viscosité ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
Eau	H_2O	7732-18-5	F	99,999	0,998	1,002
Diiodomethane	CH_2I_2	75-11-6	A	99	3,325	2,762
Ethylène Glycol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	107-21-1	A	99,8	1,109	21,81
Tension de surface ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)						
		γ_l	γ_l^d	γ_l^p		
Eau		72,8	21,8	51		
Diiodomethane		50,8	50,8	0		
Ethylène Glycol		47,7	30,9	16,8		

Pour notre étude, nous utilisons trois liquides de mesure : l'eau (majoritairement polaire), le diiodométhane (entièrement dispersif) et l'éthylène glycol (majoritairement dispersif). Le **tableau 2.2** regroupe quelques propriétés physiques à 25 °C et les propriétés de tension de surface selon G. S. [90].

Deuxième partie

Films minces organosiliciés : synthèse et propriétés



moins d'un quart de seconde pour vivre

L. T

& J. C. M

© L'Association. Avec l'aimable autorisation des auteurs et des Éditions L'Association

Chapitre 3

Croissance des revêtements

T les paramètres opérationnels d'un procédé de dépôt peuvent influencer les mécanismes de croissance. Une caractéristique importante de notre procédé de dépôt est la présence d'une assistance plasma. Ce sont les caractéristiques de ce milieu qui déterminent la chimie de la phase gazeuse et qui contrôlent les mécanismes à l'origine de la croissance du revêtement. La multiplicité des paramètres opérationnels conduit à des matrices expérimentales lourdes, y compris dans le cas de plans d'expériences, ou à l'utilisation de modèles complexes qui ne sont pas l'objet du présent travail.

Afin de simplifier notre démarche expérimentale, nous utilisons les résultats des travaux de H. Y *et al.* [91–93] qui montrent en substance que la puissance dissipée dans la décharge et le débit de gaz de précurseur sont les principaux paramètres contrôlant directement l'activation des réactions à l'origine de la formation du dépôt pour un procédé donné de polymérisation plasma.

Le premier objectif de ce chapitre est de valider, pour un domaine d'étude donné, ces observations dans le cas de matériaux obtenus par polymérisation plasma d'octaméthylcyclotetrasiloxane. Ainsi, la première partie du chapitre propose une étude cinétique de la croissance afin de connaître les régimes de fonctionnement du procédé pour le domaine défini.

Le second objectif est de déterminer l'influence du temps de traitement sur la croissance du revêtement en termes de cinétique de croissance et de morphologie. Il fait l'objet de la seconde partie du présent chapitre.

3.1 Cinétiques et régimes de croissance

Nous étudions trois situations de dépôt distinctes ayant pour précurseur commun la molécule organosiliciée cyclique D4 décrite à la **section 1.2.2** page 29, l'octaméthylcyclotétrasiloxane. Ces trois situations se distinguent par la nature du gaz de dilution entrant dans la composition de la phase gazeuse. La nature du gaz de dilution influe fortement sur la physique et la chimie du plasma en contribuant, entre autres, à favoriser la fragmentation des espèces et, le cas échéant, à fournir des espèces réactives. Le choix fait ici est de travailler en dilution avec un gaz neutre, l'hélium, en dilution avec un gaz réducteur, l'hydrogène et en dilution avec un gaz oxydant, l'oxygène. Les régimes et cinétiques de croissance sont étudiés pour un débit total constant¹ de 500 sccm à une pression de 25 Pa. Le choix de ces paramètres repose sur des considérations pratiques relatives à l'industrialisation du procédé comme la vitesse de dépôt, la reproductibilité et l'uniformité des revêtements. Les conditions de dépôt fixées pour le domaine de définition de l'étude sont répertoriées dans le **tableau 3.1**.

TABLEAU 3.1 – Paramètres opératoires de dépôt pour l'étude des cinétiques de croissance des revêtements.

Débit de gaz de bullage (He) (sccm)	Débit de gaz de dilution (sccm)	Distance inter-électrode (mm)	Pression de travail (Pa)
50	450	20	25

3.1.1 La puissance dissipée

La puissance dissipée dans la décharge est un paramètre de premier ordre pour la synthèse de couches minces par PECVD. La densité, la température et la distribution en énergie des électrons dans le plasma sont dépendantes de la puissance dissipée dans la décharge. Ces paramètres physiques du plasma influent directement sur les processus de collisions entre particules chargées, atomes et molécules présents dans la phase gazeuse, processus à l'origine de la synthèse d'espèces actives susceptibles de conduire à la formation du produit solide [94, 95]. Un plasma froid est un composant électrique dont l'impédance dépend des conditions opératoires et peut varier au cours du traitement de dépôt, comme dans le cas des revêtements de surfaces conductrices par un matériau isolant. Le choix des paramètres électriques que l'on décide d'imposer n'est pas sans conséquences sur le comportement de la décharge dans le temps. Le choix est fait ici d'imposer la puissance dissipée dans la décharge afin d'utiliser par la suite les critères proposés par H. Y

¹Nous nous permettons ici de négliger l'influence du débit de gaz de précurseur sur le débit total. En effet les gammes de débit de précurseur étudiées engendrent une variation du débit total inférieure à 5%.

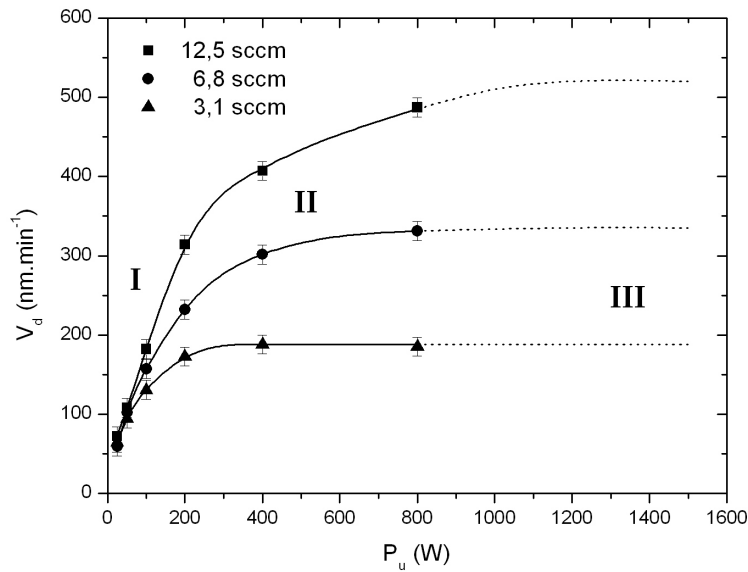


FIGURE 3.1 – Évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution neutre (hélium) en fonction de la puissance délivrée par le générateur pour différents débits de gaz de précurseur.

permettant de décrire simplement le fonctionnement du procédé.

Cas d'un gaz de dilution neutre

La **figure 3.1** trace l'évolution de la vitesse de dépôt V_d , en $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, en fonction de la puissance P_u , en W, délivrée² par le générateur de courant RF pour trois débits différents de gaz de précurseur (3,1 ; 6,8 et 12,5 sccm). Les trois courbes montrent une évolution similaire de la vitesse de dépôt laissant apparaître trois domaines cinétiques distincts de croissance.

Lorsque la puissance délivrée par le générateur est faible, la vitesse de croissance présente une dépendance quasi-linéaire avec la puissance délivrée par le générateur, zone notée **I** sur le graphique. Quand la puissance délivrée par le générateur est plus élevée, la courbe de croissance pour un débit de gaz de précurseur faible (3,1 sccm) montre un phénomène de saturation : elle atteint un plateau, la vitesse de dépôt n'évolue plus avec la puissance délivrée par le générateur, zone notée **III** sur le graphique. Entre ces deux situations, les courbes montrent la présence d'un domaine intermédiaire, zone notée **II** sur le graphique. Pour des débits en gaz de précurseur plus importants, l'infléchissement de la courbe est moins brutal.

²Les mesures électriques permises par notre équipement s'arrêtent en sortie du circuit d'accord d'impédance. Il n'est donc pas possible de connaître la puissance dissipée réellement dans le plasma [96].

Il couvre une gamme de puissances délivrées par le générateur plus large. L'allure générale des trois courbes étant similaire, il est possible de supposer que pour des débits importants en gaz de précurseur la vitesse de dépôt présente également un phénomène de saturation et atteint un plateau pour des puissances délivrées par le générateur suffisamment élevées. Les expérimentations menées ici n'ont pas permis d'atteindre la saturation pour un débit de précurseur important. Nous nous permettons cependant de prolonger les courbes en traits interrompus afin de représenter l'évolution supposée de la vitesse de dépôt avec la puissance délivrée par le générateur.

La relation quasi-linéaire entre la vitesse de croissance du dépôt et la puissance délivrée par le générateur pour la zone notée **I** sur le graphique permet de penser que le procédé est dans un domaine où la cinétique de croissance est entièrement limitée par la puissance délivrée par le générateur. Dans ce domaine, la puissance délivrée par le générateur est le paramètre contrôlant la cinétique de formation du revêtement. Le débit de gaz de précurseur peut augmenter, le système ne dispose pas d'une quantité suffisante d'énergie (puissance délivrée par le générateur) pour modifier la cinétique de croissance du dépôt. On pourrait s'attendre à voir ce domaine passer par l'origine du graphique ce qui ne semble pas être le cas ici, cet aspect est discuté plus loin. Les courbes montrent que l'étendue de ce domaine est dépendante du débit en gaz de précurseur. En effet, la courbe de croissance réalisée pour un débit de gaz de précurseur faible montre un infléchissement dès que la puissance délivrée par le générateur atteint 50 W. Cet infléchissement de la courbe de croissance se produit à partir de 100 W lorsque le débit en gaz de précurseur est de 6,8 sccm et à partir de 200 W pour 12,5 sccm de gaz de précurseur.

Comme le montre la courbe de croissance réalisée pour un débit en gaz de précurseur faible, la zone notée **III** sur le graphique permet de retrouver une relation quasi-linéaire où la vitesse de dépôt n'apparaît plus comme sensible à la puissance délivrée par le générateur. Ce phénomène de saturation est reporté à des puissances plus importantes lorsque le débit en gaz de précurseur augmente. On peut donc supposer qu'à partir d'une certaine puissance délivrée par le générateur et pour un débit en gaz de précurseur donné, le système atteint son rendement maximal en termes de cinétique de croissance. Le facteur limitant cette cinétique est alors le débit en gaz de précurseur. La puissance délivrée par le générateur peut augmenter, le système ne dispose pas d'une quantité suffisante de précurseur pour modifier la cinétique de croissance du dépôt déjà atteinte.

La zone notée **II** sur le graphique peut correspondre à une transition entre les deux domaines dont l'importance s'étend sur une gamme de puissance qui est fonction du débit de précurseur.

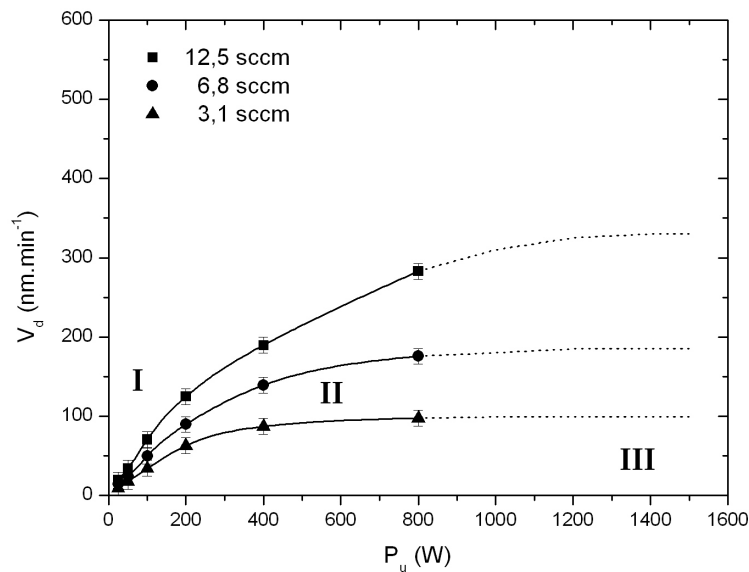


FIGURE 3.2 – Évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution réducteur (hydrogène) en fonction de la puissance délivrée par le générateur pour différents débits de gaz de précurseur.

Cas d'un gaz de dilution réducteur

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance délivrée par le générateur dans le cas d'un gaz de dilution réducteur, à savoir de l'hydrogène, est représentée sur la **figure 3.2** pour différents débits de précurseur. Ces tracés montrent une allure tout à fait similaire à celle observée dans le cas d'un gaz de dilution neutre et permettent de retrouver trois zones distinctes. Les cinétiques de croissance dans ces conditions réactives sont cependant plus faibles pour des paramètres de dépôt identiques.³ Cet aspect, que révèle l'étude de la cinétique de croissance, anticipe les observations ultérieures faites sur les matériaux obtenus : la chimie de la phase gazeuse joue un rôle prépondérant dans le procédé de synthèse et permet l'obtention de matériaux singulièrement différents.

La zone notée I sur le graphique montre pour les trois débits de précurseurs une évolution quasi-linéaire de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance délivrée par le générateur. Le procédé de dépôt quitte ce domaine cinétique à partir d'une certaine puissance délivrée par le générateur qui est fonction du débit en gaz de précurseur. Ce comportement de la cinétique de croissance dans cette zone reflète un domaine de croissance limité par la puissance délivrée par le générateur. D'un point de vue cinétique de croissance, la puissance

³Les revêtements obtenus en conditions réactives sont plus denses, voir chapitre suivant.

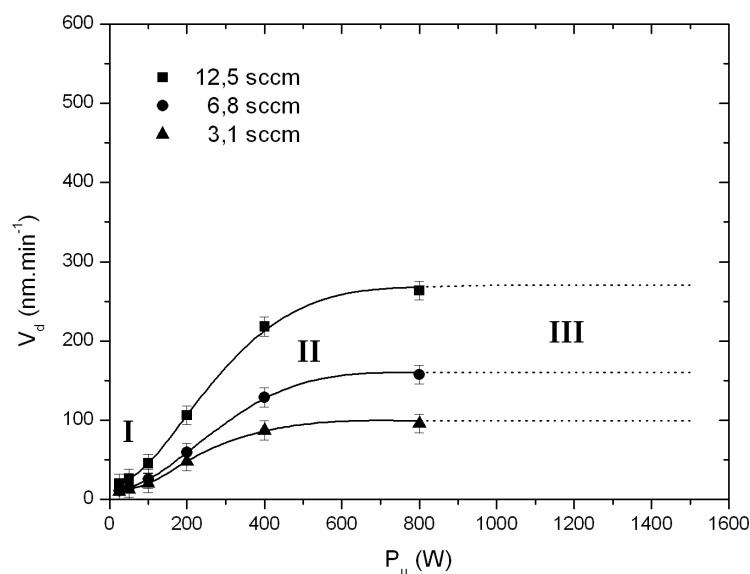


FIGURE 3.3 – Évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution oxydant (oxygène) en fonction de la puissance délivrée par le générateur pour différents débits de gaz de précurseur.

délivrée est le paramètre contrôlant l'activation des réactions de croissance.

Au-delà de cette zone, les courbes de vitesse de dépôt s'infléchissent lorsque la puissance délivrée par le générateur augmente (zone notée II sur le graphique). Cet infléchissement se termine sur un plateau dans le cas du débit en gaz de précurseur le plus faible ce qui traduit un phénomène de saturation de la vitesse de dépôt pour des puissances délivrées importantes. Les courbes de vitesse de dépôt réalisées pour des débits en gaz de précurseur plus importants montrent que ce phénomène est repoussé à des puissances délivrées plus élevées. Il semble donc que dans le cas d'un gaz de dilution réducteur, la zone notée III sur le graphique corresponde à un domaine où la cinétique est limitée par le débit en gaz de précurseur. L'augmentation de la puissance délivrée par le générateur ne conduit plus à une augmentation de la vitesse de dépôt. La zone d'infléchissement est alors un domaine de transition entre les deux comportements.

Cas d'un gaz de dilution oxydant

Le troisième cas étudié concerne un mélange d'octaméthylcyclotérasiloxane et d'oxygène. La **figure 3.3** représente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance délivrée par le générateur pour trois débits différents en gaz de précurseur. L'allure géné-

rale des courbes est similaire aux deux autres cas déjà étudiés. Il est cependant plus délicat d'y distinguer clairement les domaines identifiés précédemment. Comme dans le cas de l'hydrogène, les vitesses de dépôt obtenues sont inférieures à celles correspondant au cas de l'hélium. Cela traduit la nature différente de la chimie en phase gazeuse conduisant à l'obtention d'un matériau différent des deux autres.

Contrairement aux deux cas précédents, la zone notée **I** sur le graphique n'est pas clairement définie pour les couches minces réalisées à des puissances délivrées par le générateur très faibles. Il n'est pas possible de tracer une limite commune aux trois courbes dans ce domaine. Il semblerait même qu'il soit nécessaire de distinguer les courbes réalisées à un débit de gaz de précurseur de 3,1 sccm et de 6,8 sccm de celle réalisée à 12,5 sccm. Cela reflète les limites de cette représentation pour la chimie de ce procédé en conditions oxydantes. Selon les paramètres opératoires, il y a concurrence entre des mécanismes de type « polymérisation plasma » relatifs aux composés organiques et les mécanismes à l'origine de la croissance d'un matériau de type inorganique. Nous verrons plus loin comment une représentation plus adaptée permet s'affranchir de ce problème. Malgré cette observation, nous considérons l'évolution des courbes de vitesse de dépôt dans cette zone comme linéaire. Il semble en effet possible, en considérant les points tels qu'ils ont été obtenus, de tracer un point d'inflexion dans cette zone qui pourrait résulter du passage de la croissance d'un matériau organique à un matériau inorganique. Toutefois, nous n'avons pas pu étayer cette hypothèse à partir de nos résultats. Par conséquent, nous considérons ici encore que la cinétique de croissance est contrôlée par la puissance.

Lorsque la puissance délivrée par le générateur augmente, les courbes de vitesse de dépôt révèlent aussi pour ce cas un infléchissement de la courbe suivie d'un plateau dans le cas du débit en gaz de précurseur le plus faible. Cette saturation est encore une fois reportée à des puissances délivrées plus importantes lorsque le débit en gaz de précurseur est plus important. La zone notée **III** sur le graphique correspond alors vraisemblablement à un domaine de croissance où la cinétique est limitée par le débit en gaz de précurseur : le procédé de dépôt n'est plus sensible à la puissance délivrée par le générateur en termes de cinétique de croissance.

3.1.2 Le débit de précurseur

En raison des importants rapports entre les débits de gaz de dilution et les débits de gaz de précurseur (de 30 à 500) pour les procédés étudiés, nous négligeons l'influence de la variation du débit total lorsque l'on modifie le débit de gaz de précurseur.

La **figure 3.4** représente l'évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution neutre (hélium) en fonction du débit de gaz de précurseur en sccm pour différentes puissances délivrées par le générateur. Les courbes montrent une allure comparable à celle

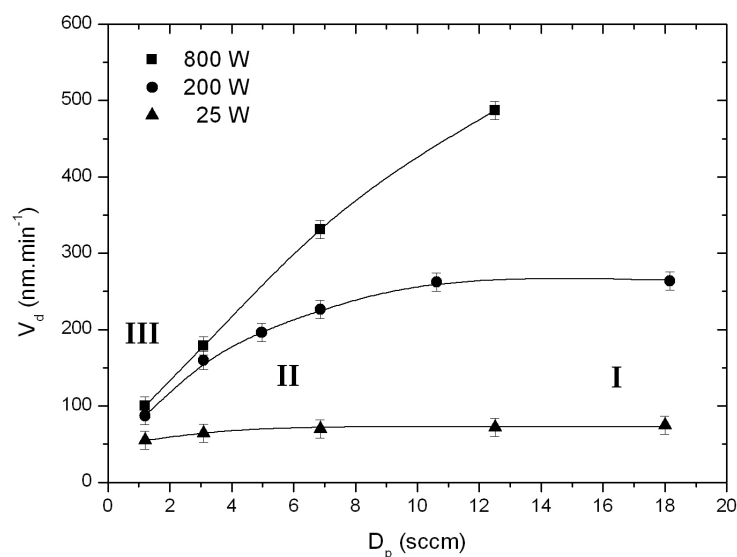


FIGURE 3.4 – Évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution neutre (hélium) en fonction du débit de gaz de précurseur pour différentes puissances délivrées par le générateur.

obtenue dans le cas de l'étude de la puissance délivrée par le générateur. Elles présentent trois domaines cinétiques distincts clairement identifiables sur la courbe réalisée pour une puissance délivrée par le générateur de 200 W.

La première partie des courbes montre une évolution quasi-linéaire de la vitesse de dépôt avec le débit en gaz de précurseur (zone notée **III** sur le graphique). Cette zone n'est pas visible dans le cas de la courbe réalisée à 25 W ce qui traduit certainement un infléchissement très brutal pour de faibles puissances. Cette relation entre la vitesse de dépôt et le débit de gaz de précurseur fait écho aux observations faites lors de l'étude de l'influence de la puissance délivrée par le générateur. Elle permet de penser que le procédé est dans un domaine cinétique limité par le débit en gaz de précurseur. Le débit en gaz de précurseur est dans ce domaine, le paramètre contrôlant la cinétique de croissance du revêtement.

Lorsque le débit en gaz de précurseur augmente, l'évolution de la vitesse de dépôt s'infléchit avant d'atteindre un plateau où elle n'évolue plus (zone notée **I** sur la graphique). Là encore, ces observations montrent un parallèle avec l'étude de l'influence de la puissance délivrée par le générateur. En effet, l'importance relative des trois domaines observés est fonction de la puissance délivrée par le générateur. Le phénomène de saturation de la cinétique de croissance lorsque le débit en gaz de précurseur augmente tend à montrer que la puissance délivrée par le générateur est le facteur limitant la cinétique de croissance. En

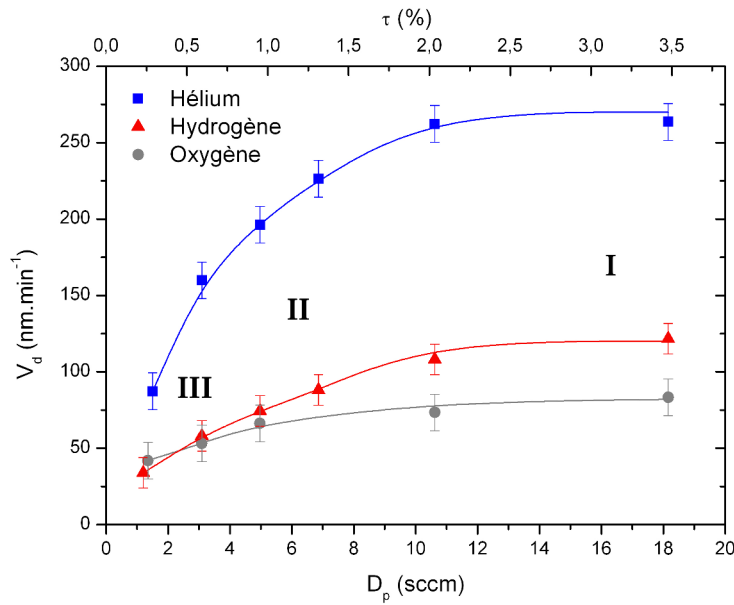


FIGURE 3.5 – Évolution de la vitesse de dépôt pour les trois cas étudiés en fonction du débit en gaz de précurseur pour une puissance dissipée dans la décharge de 200 W.

effet, lorsque la puissance dissipée dans la décharge augmente, ce phénomène de saturation de la vitesse de dépôt est retardé vers des débits en gaz de précurseur plus importants.

Ce comportement de la cinétique de croissance suit une évolution comparable dans les trois cas étudiés comme pour l'influence de la puissance délivrée par le générateur. La **figure 3.5** représente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du débit en gaz de précurseur pour les trois cas étudiés avec une puissance délivrée par le générateur de 200 W. À titre indicatif, le taux de précurseur τ dans le mélange gazeux est également représenté sur la figure, **équation 3.1**.

$$\tau(\%) = \frac{D_p}{D_p + D_d} \quad (3.1)$$

Avec :

D_d , le débit de gaz de dilution en sccm

D_p , le débit de gaz précurseur en sccm

Les courbes représentant l'évolution de la cinétique de croissance en fonction du débit en gaz de précurseur présentent pour les trois cas étudiés les trois domaines cinétiques comme décrits pour la **figure 3.4**. Les cinétiques de dépôt en dilution avec des gaz réactifs présentent un comportement similaire à celui observé dans le cas d'une dilution avec un gaz neutre.

Ces résultats concernant la cinétique de croissance en fonction du débit de gaz de précurseur rappellent les observations faites dans le cas de l'influence de la puissance délivrée par le générateur. En effet, on retrouve trois domaines cinétiques distincts : un domaine où la cinétique est limitée par la puissance délivrée, un domaine où la cinétique est limitée par le débit en gaz de précurseur et un domaine intermédiaire. Les trois cas étudiés se conforment donc relativement bien au comportement suivi par tout procédé de polymérisation plasma [91–93, 97–99] et peuvent donc être décrits en ces termes (P_u et D_p).

3

Remarques

Les courbes décrites ne sont valables que dans les conditions énumérées au **tableau 3.1** page 58. Il est évident que les paramètres fixés ont également une influence sur les cinétiques de croissance lorsqu'ils varient. L'expérience montre (voir références précédentes) que l'on retrouve le même comportement cinétique en fonction de P_u et D_p lorsque que ces paramètres sont modifiés. Les domaines cinétiques identifiés sont simplement déplacés. Notons également que les situations étudiées s'affranchissent de l'influence importante de la concentration en espèces réactives (précurseur et gaz de dilution réactif) par l'emploi de taux de dilution élevés. Ces aspects sont volontairement écartés dans cette étude pour les raisons évoquées en introduction.

Nous avons borné la cinétique de croissance par deux domaines distincts séparés par un domaine intermédiaire. Les résultats montrent que dans de nombreuses situations ce domaine est très large. Nous connaissons donc les facteurs limitants aux extrêmes, mais c'est dans ce domaine intermédiaire où l'influence d'un paramètre ne semble pas dominer celle de l'autre que sont réalisés de nombreux points expérimentaux. Il est donc nécessaire de savoir ce qu'il en est réellement.

Il est intéressant de noter que dans le cas d'un gaz de dilution oxydant, le procédé se conforme relativement bien à des considérations faites pour la polymérisation plasma. En effet, nous verrons plus loin qu'une action importante de l'oxygène sur la chimie en phase gazeuse est de réagir avec les groupements carbonés du précurseur. Cela conduit dans certains cas à l'obtention d'un matériau totalement inorganique. Notons cependant que l'obtention d'un matériau inorganique dans les conditions étudiées ne se fait que dans un domaine cinétique où le débit est limitant et pour des puissances délivrées importantes.

Une remarque importante concerne la notion de vitesse de dépôt qui est évoquée ici en terme d'épaisseur ce qui présuppose un matériau à densité constante. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, tous les paramètres opérationnels influent sur les propriétés du produit déposé. Il est donc évident que la densité n'est pas constante comme d'ailleurs de nombreuses autres propriétés. Nous parlons ici uniquement de cinétique. Nous n'avons pas eu l'occasion de faire des mesures de densité systématiques qui auraient permis d'exprimer

les cinétiques en terme d'unité de masse par unité de temps, expression beaucoup plus réaliste pour une étude de la croissance. Cependant, les essais que nous avons effectués montrent que l'on retrouve des allures de courbes tout à fait similaires à celles obtenues ici bien que la densité évolue de point en point. Les gammes de vitesse de dépôt divergent alors de celles précédemment présentées dans la mesure où les trois cas étudiés conduisent à matériaux de densités très différentes.

Avant d'exploiter ces résultats, quelques remarques complémentaires sur ces courbes de croissance peuvent être utiles. Dans le cas de l'étude de l'influence de la puissance délivrée par le générateur, les courbes expérimentales commencent à 25 W et présentent des vitesses de dépôt relativement élevées notamment dans le cas de l'hélium. Ainsi, une extrapolation de ces courbes pour de faibles puissances ne conduit pas avec certitude à une ordonnée à l'origine nulle, d'autant plus en considérant l'incertitude des mesures. Deux aspects sont à prendre en compte. Le premier est l'existence d'une puissance seuil nécessaire à l'établissement et à l'entretien de la décharge électrique. Pour les résultats présentés, elle se situe entre 4 et 15 W selon la nature du gaz de dilution et le débit de gaz de précurseur. Le second est la nature du procédé qui, par l'emploi comme précurseur d'une molécule de taille élevée, conduit à des vitesses de dépôt relativement importantes au regard de densités de puissance très faibles. Les courbes relatives à l'étude de l'influence du débit en gaz de précurseur montrent, de manière encore plus prononcée, une vitesse de dépôt importante en cas d'extrapolation linéaire vers l'axe des ordonnées. Pour cette situation, il est alors très probable que la zone notée **III** ne soit en réalité pas observée expérimentalement. Les parties qui semblent linéaires, notamment pour les cas de l'hydrogène et de l'oxygène, feraient alors partie de la zone notée **II** avec un infléchissement très faible et la zone **III** serait extrêmement réduite en termes de débits avec un passage brutal vers la zone **II**.

Toutes ces remarques montrent les limites de ces représentations pour une interprétation complète des résultats expérimentaux. De plus, les allures des courbes sont très sensibles au choix des axes et des unités. Il est donc nécessaire de se reporter à une représentation plus adaptée permettant de distinguer les régimes correspondant à des mécanismes de croissance pour les différents domaines cinétiques identifiés.

3.1.3 Le paramètre composite

Les résultats précédents montrent qu'il peut être pertinent de regrouper l'influence de ces deux paramètres principaux que sont la puissance et le débit de gaz de précurseur. Y et H [91] ont proposé d'utiliser un « paramètre composite » de contrôle pour décrire les cinétiques de croissance. Il est défini comme étant le rapport de la puissance dissipée dans la décharge et du débit en gaz de précurseur (équation 3.2). Ce paramètre est rapporté à la masse molaire des molécules de précurseurs lorsqu'il s'agit de comparer

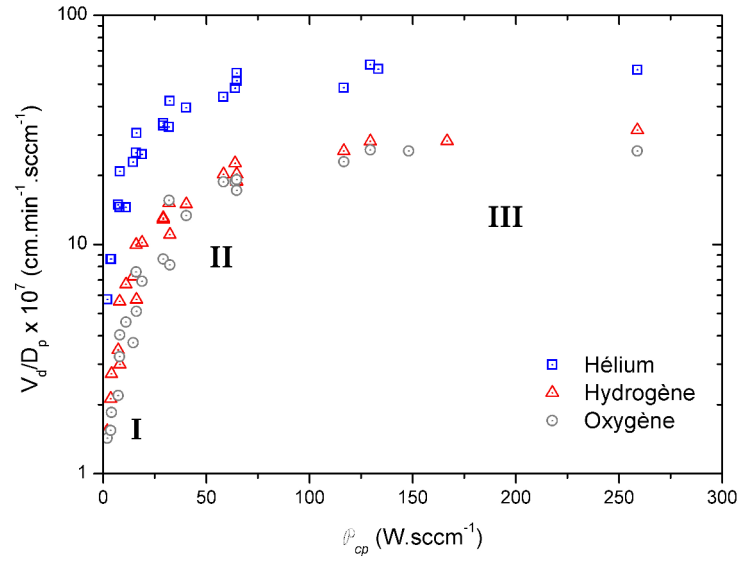


FIGURE 3.6 – Représentation $\frac{V_d}{D_p} = f(\mathcal{P}_{cp})$ pour les trois cas étudiés.

des procédés de synthèse de matériaux de natures différentes (issus de procédés utilisant différents précurseurs). Il repose sur l'hypothèse que les deux paramètres qu'il contient sont les seuls à contrôler l'activation des réactions conduisant à la formation du dépôt.

$$\mathcal{P}_{cp} = \frac{P_u}{D_p} \quad (3.2)$$

Avec :

P_u , la puissance dissipée⁴ dans la décharge en W

D_p , le débit en gaz de précurseur en sccm ou une autre unité de débit pertinente selon l'objet de l'utilisation de $\mathcal{P}_{cp}$

La **figure 3.6** trace $\frac{V_d}{D_p}$ en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour les trois cas étudiés. Elle reprend tous les points de la **section 3.1**. L'intérêt de cette représentation est de pouvoir situer tous les points de mesure en fonction des deux paramètres étudiés sur un seul et même graphique de croissance. Ce type de tracé montre que les procédés étudiés se conforment bien aux considérations évoquées plus haut. Ces résultats sont comparables à ce qui peut être obtenu par d'autres procédés [99–102].

Les résultats des sections précédentes permettent de situer les trois domaines rencontrés pour les trois cas étudiés, à savoir : un **domaine limité par puissance délivrée par le**

⁴Il s'agit dans notre cas de la puissance délivrée par le générateur.

générateur (zone notée **I** sur le graphique), un **domaine limité par le débit en gaz de précurseur** (zone notée **III** sur le graphique) et un domaine intermédiaire (zone notée **II** sur le graphique). En revanche, elles ne permettent pas d'en définir clairement les frontières.

Nous disposons d'un paramètre composite de description du procédé étudié qui permet de situer un couple (D_p, P_u) en termes de cinétiques de croissance pour un cadre défini. Il ne donne aucune autre information et est à utiliser avec prudence. Pour les études à venir, nous comparons matériaux et procédés en terme de $\mathcal{P}_{cp}$ en prenant soin de rappeler les paramètres fixés qui resteront principalement constants afin d'être cohérent.

3.1.4 Régimes de croissance

L'étude des courbes cinétiques a permis d'identifier trois domaines distincts. Elle ne permet cependant pas d'obtenir des informations sur les mécanismes mis en jeu ni de savoir si ces domaines correspondent à des régimes de croissance différents. De plus, l'importance de la zone intermédiaire conduit à s'interroger sur les mécanismes limitant la cinétique dans ce domaine. Afin de tenter de répondre à ces questions, nous essayons ici de décrire ces mesures expérimentales.

La vitesse de dépôt d'un procédé de polymérisation plasma peut s'exprimer comme le produit de trois facteurs [103] : un facteur global G représentatif de la géométrie du réacteur de dépôt et de la nature du procédé employé selon ses paramètres opérationnels [26], le rendement r_p du procédé de polymérisation plasma et le débit D_p en gaz de précurseur (équation 3.3).

$$V_d = G \cdot r_p \cdot D_p \quad (3.3)$$

Le rendement du procédé représente le taux de conversion du précurseur gazeux dans le produit solide en cours de croissance. Il est une fonction directe du paramètre composite $\mathcal{P}_{cp}$ qui contrôle l'activation des réactions. Ainsi, r_p peut s'exprimer comme une fonction exponentielle de $\mathcal{P}_{cp}$ [100] :

$$r_p = \exp\left(-\frac{k}{\mathcal{P}_{cp}}\right) \quad (3.4)$$

k est homogène à une énergie volumique ($1 \text{ W} \cdot \text{sccm}^{-1} = 6 \cdot 10^{-7} \text{ W} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3} \equiv \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$) et représente alors une énergie d'activation apparente E_a dissipée en moyenne pour former le revêtement :

$$r_p = \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{P}_{cp}}\right) \quad (3.5)$$

En substituant 3.5 dans 3.3, on obtient :

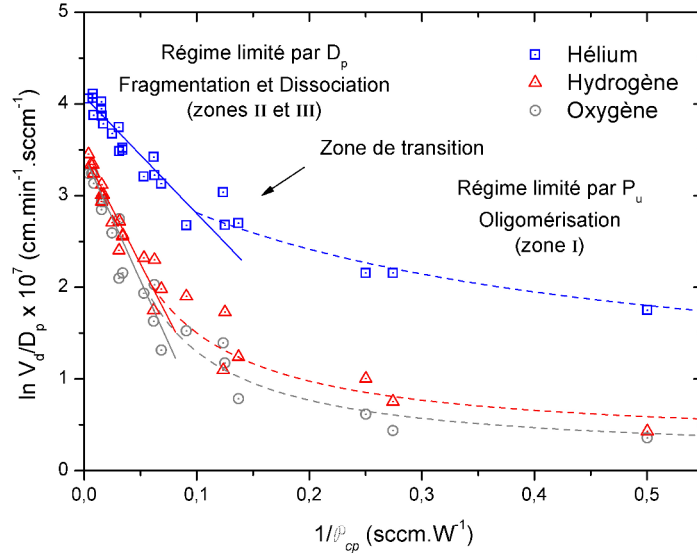


FIGURE 3.7 – Représentation $\ln \frac{V_d}{D_p} = f\left(\frac{1}{\mathcal{P}_{cp}}\right)$ pour les trois cas étudiés.

$$\frac{V_d}{D_p} = G. \exp\left(-\frac{E_a}{\mathcal{P}_{cp}}\right) \quad (3.6)$$

L'équation 3.6 permet de modéliser, de manière empirique, le comportement des procédés en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ et ainsi d'estimer les valeurs d'énergie d'activation apparente et de G pour chaque cas étudié [26].

La figure 3.7 trace les points expérimentaux de l'étude cinétique pour les trois cas étudiés sous la forme d'une représentation d'Arrhénius : $\ln \frac{V_d}{D_p}$ en fonction de $\frac{1}{\mathcal{P}_{cp}}$. La figure montre que la grande majorité des films minces obtenus est issue d'un seul et même régime de croissance qui correspond à des valeurs de $\frac{1}{\mathcal{P}_{cp}}$ environ inférieures à 0,1. Ce régime comprend les points expérimentaux des zones II et III identifiées sur les courbes cinétiques. Les matériaux obtenus au-delà de cette valeur, c'est-à-dire pour des valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ très faibles (environ inférieures à 10 W.sccm^{-1} , zone notée I sur les courbes cinétiques), semblent ne plus suivre le même régime de croissance. La faible quantité de points dans cette zone ne permet pas de savoir s'il s'agit d'un régime continu et unique ou non, seul le changement de régime peut être clairement identifié.

La représentation de la cinétique de croissance selon un diagramme d'Arrhénius où l'activation des réactions est fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ permet donc d'identifier deux régimes distincts de croissance. La question est de savoir de quels facteurs ces régimes dépendent et à quels

mécanismes ils peuvent correspondre. Sur la base des informations obtenues lors de l'étude de l'influence des deux paramètres choisis, il est possible de mener le raisonnement suivant.

Prenons le plasma comme une source d'espèces réactives susceptibles de conduire à la formation d'un produit solide après adsorption d'un réactif sur une surface. Pour des valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ importantes, le système dispose de toute l'énergie nécessaire (puissance dissipée dans la décharge) vis-à-vis de la quantité de précurseur en présence (débit) pour former des espèces réactives. Le facteur limitant la formation de ces espèces réactives en phase gazeuse est alors le débit en gaz de précurseur. Pour des valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ faibles, le système ne dispose pas d'assez d'énergie vis-à-vis de la quantité de précurseur en présence. Le facteur limitant la formation des espèces réactives en phase gazeuse est alors la puissance dissipée dans la décharge. Le domaine nommé précédemment « intermédiaire » observé sur les courbes cinétiques ne correspond alors pas à un régime de croissance et suit les limitations du régime continu, régime limité par le débit en gaz de précurseur.

En admettant le fonctionnement du procédé selon ces deux régimes, il est tentant de les transposer en termes de mécanismes. Le régime limité par le débit en gaz de précurseur permet une décomposition aisée de la molécule de précurseur car la puissance est suffisante. On peut donc supposer qu'il conduit principalement à la formation de radicaux courts, issus de mécanismes de fragmentation et de dissociation [104] en phase homogène, qui vont réticuler entre eux à la surface du substrat. La croissance serait alors majoritairement dans un régime de réaction hétérogène, réactions à l'interface de la phase solide et de la phase gazeuse. À l'inverse, la décomposition de la molécule de précurseur est très faible dans le régime limité par la puissance dissipée dans la décharge. On peut alors supposer que les oligomères formés en phase gazeuse vont être préservés jusqu'à leur adsorption et participent de manière prépondérante à la croissance du dépôt [104]. Le procédé serait alors majoritairement dans un régime de réaction homogène, réactions dans la phase gazeuse. Les deux régimes sont séparés par une zone de transition où aucun des deux mécanismes n'est prédominant, ce qui peut expliquer la grande dispersion des points de mesure dans cette zone (autour de $0,1 \text{ sccm} \cdot \text{W}^{-1}$).

Le lien établi ici entre mécanismes et régimes de fonctionnement est décrit intuitivement. Nous aurons l'occasion d'en rendre compte par d'autres moyens lors de l'analyse des propriétés des films minces aux chapitres suivants.

Le **tableau 3.2** indique les valeurs de E_a et de G issues des régressions mathématiques de l'**équation 3.6** sur les points expérimentaux du régime contrôlé par la fragmentation et la dissociation du précurseur. La détermination de la position en $\mathcal{P}_{cp}$ du changement de régime est assez délicate. Cependant, la représentation d'Arrhénius permet de s'en faire une idée assez précise. Pour le régime contrôlé par les mécanismes d'oligomérisation, la cinétique de croissance ne semble pas suivre une loi de type Arrhénius.

TABLEAU 3.2 – Valeurs de E_a et de G pour les trois cas étudiés dans le cas du régime de croissance contrôlé par les mécanismes de fragmentation et de dissociation (régime suivant une loi de type Arrhénius).

Mélange	E_a	G
	W.sccm ⁻¹	10 ⁻⁶ cm ⁻²
OMCTSO/He	12,7	5,93
OMCTSO/H ₂	23,9	3,16
OMCTSO/O ₂	27,1	3,09

Le procédé en dilution avec de l'hélium présente l'énergie d'activation apparente la plus faible ce qui conduit aux vitesses de dépôt les plus élevées. Viennent ensuite les procédés en dilution avec de l'hydrogène et de l'oxygène. Les différentes valeurs de G pour les trois cas étudiés montrent que ce facteur est sensible à la chimie du procédé étudié. Il est donc représentatif de la géométrie du réacteur de dépôt mais pour une chimie donnée. Sans distinguer différents régimes de croissance, des travaux sur des mélanges HDMSO/O₂ [26] ont montré que l'énergie d'activation reste faible lors de la croissance de revêtement à faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ et devient importante quand $\mathcal{P}_{cp}$ l'est aussi.

3.2 Temps de traitement

Pour certains procédés, le temps de traitement peut avoir une influence sur la croissance du matériau. Au niveau électrique, les paramètres de la décharge peuvent évoluer au cours de la croissance du dépôt : isolation des surfaces conductrices et modification des potentiels aux électrodes. La morphologie peut également évoluer avec le temps de traitement notamment dans les premiers instants. Cette section aborde cet aspect pour les trois cas du procédé étudié. Nous essaierons de savoir dans quelle mesure le temps de traitement influe sur la croissance de la couche.

3.2.1 Aspect homogène de la croissance

La **figure 3.8** représente l'évolution des paramètres ellipsométriques de dépôts réalisés en dilution avec de l'hélium à différents temps de traitement. Pour des temps très courts (c'est-à-dire pour des épaisseurs très faibles), la mesure est beaucoup plus sensible à la différence de phase représentée par le paramètre Δ . Il est cependant tout à fait possible de modéliser ces mesures à partir d'une loi de Cauchy afin d'obtenir l'épaisseur de la couche déposée aussi faible soit-elle (sous réserve d'une croissance homogène). Ces résultats sont représentés sur la **figure 3.9** pour les trois cas étudiés à partir de dépôts réalisés dans les

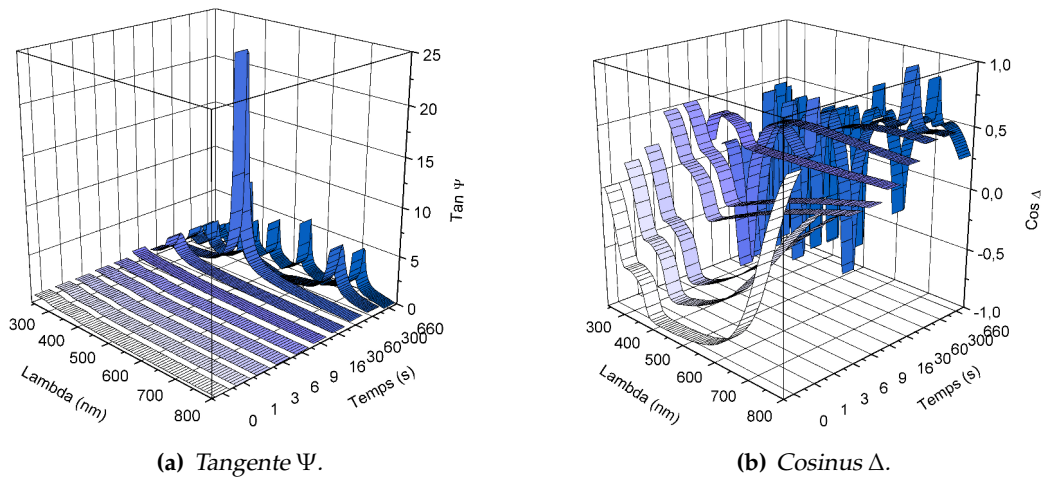


FIGURE 3.8 – Évolution des paramètres ellipsométriques en fonction du temps de dépôt dans le cas d'un procédé en dilution avec un gaz neutre (hélium). Conditions de dépôt au **tableau 3.3**.

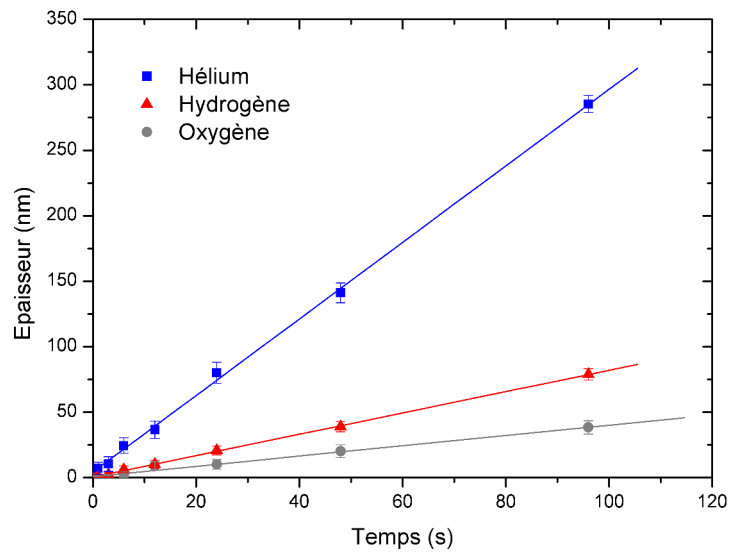


FIGURE 3.9 – Évolution de l'épaisseur du film mince en fonction du temps de traitement. Conditions de dépôt au **tableau 3.3**.

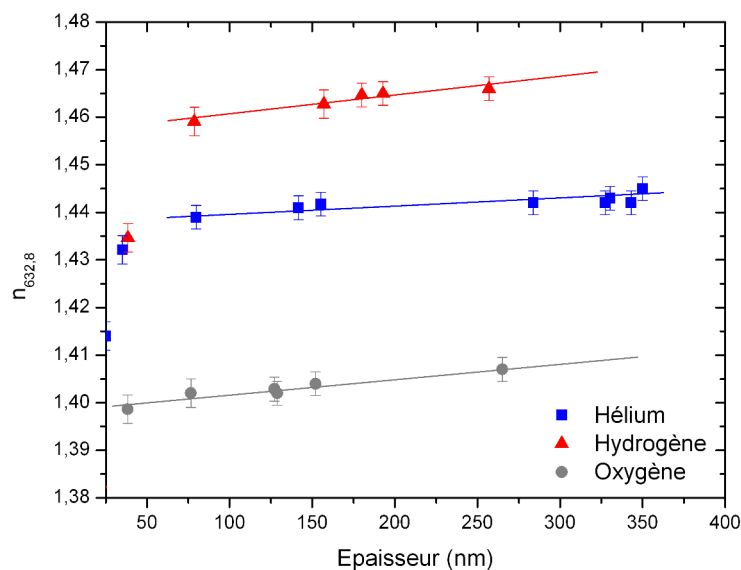


FIGURE 3.10 – Évolution de l'indice optique à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ de couches minces obtenues dans les trois cas étudiés en fonction de l'épaisseur du dépôt. Conditions de dépôt au **tableau 3.3**.

conditions répertoriées au **tableau 3.3**.

Ces tracés montrent que l'épaisseur des dépôts suit une évolution de type linéaire avec le temps de traitement quel que soit le gaz de dilution employé. Une régression mathématique sur ces points procure des droites dont la pente correspond à la vitesse de dépôt attendue pour chaque cas dans les conditions citées au **tableau 3.3**. Cette première approche tend à montrer que la croissance du film mince se fait à vitesse constante.

L'indice optique des couches minces peut être un bon indicateur de l'évolution des propriétés physico-chimiques des dépôts. Suivre son évolution avec l'épaisseur des films peut permettre de savoir si les propriétés du revêtement présentent aussi un comportement invariant lorsque le temps de traitement augmente.

TABLEAU 3.3 – Paramètres opératoires de dépôt pour l'étude de l'influence du temps de traitement.

Débit de gaz de bullage (He) (sccm)	Débit de gaz de dilution (sccm)	Débit en OMCTSO (sccm)	Distance inter-électrodes (mm)	Puissance dissipée (W)	Pression de travail (Pa)
50	450	6,8	30	100	25

La **figure 3.10** représente l'évolution de l'indice optique à une longueur d'onde de 632,8 nm de couches minces obtenues dans les trois situations étudiées en fonction de l'épaisseur du dépôt. Pour des épaisseurs inférieures à 25–50 nm (selon le matériau), les indices obtenus sont peu cohérents et reflètent les limites de la méthode, en terme de profil d'indice, pour cette gamme d'épaisseur. Pour des films plus épais, l'évolution de l'indice optique en fonction de l'épaisseur montre pour les trois cas étudiés une légère augmentation de sa valeur dans une gamme de 10^{-3} . Cette variation de l'indice peut traduire des changements de faible ampleur dans le revêtement lorsqu'il devient de plus en plus épais. L'indice optique d'un matériau étant dépendant de toutes les caractéristiques physico-chimiques de celui-ci, il n'est alors pas possible d'en déduire le phénomène incriminé. Il se peut cependant que cette variation soit due à une augmentation des contraintes dans la couche lorsque le matériau devient plus épais. Il est également possible que la croissance ne soit pas tout à fait homogène et que le matériau se présente sous la forme d'une couche à faible gradient de propriétés, entre le substrat et la surface.

Ces informations livrent des renseignements sur le comportement du procédé de synthèse au cours du traitement de dépôt en montrant que la croissance est homogène dans la limite de la précision des mesures obtenues. Il peut être intéressant de savoir si celle-ci est réellement continue et homogène au cours du traitement de dépôt pour plusieurs raisons. La tendance actuelle des besoins des produits technologiques conduit à développer de plus en plus de couches ultra-minces (1–10 nm) aux propriétés contrôlées. En *PECVD*, il est facile de modifier la vitesse de dépôt pour obtenir des épaisseurs de couche dans ces gammes de manière parfaitement contrôlée. Il est par contre plus délicat de pouvoir fixer une vitesse de dépôt très faible tout en réunissant les conditions nécessaires à l'obtention des propriétés recherchées. Quel que soit le cas de figure, le système est dans un régime particulier, proche des premiers stades de croissance où les épaisseurs recherchées sont de l'ordre de grandeur de l'interface substrat/dépôt. Il est donc nécessaire de connaître le comportement du procédé aux tout premiers instants de la croissance. Par ailleurs, les informations données par le tracé de la **figure 3.10** laissent entrevoir une possible évolution des propriétés physico-chimiques de la couche mince en fonction de l'épaisseur mais ne permet pas de savoir si cette évolution est propre à l'épaisseur du dépôt ou si elle intervient au cours du procédé de synthèse.

Pour tenter de répondre à ces questions, la section suivante se propose de suivre la croissance en temps réel par ellipsométrie.

3.2.2 Suivi de la croissance en temps réel

L'ellipsométrie est une technique optique très sensible qui permet d'observer la croissance d'un film mince en temps réel [105–109]. Nous regardons ici le comportement des différents cas étudiés au cours de la synthèse du film mince afin de déterminer dans quelle

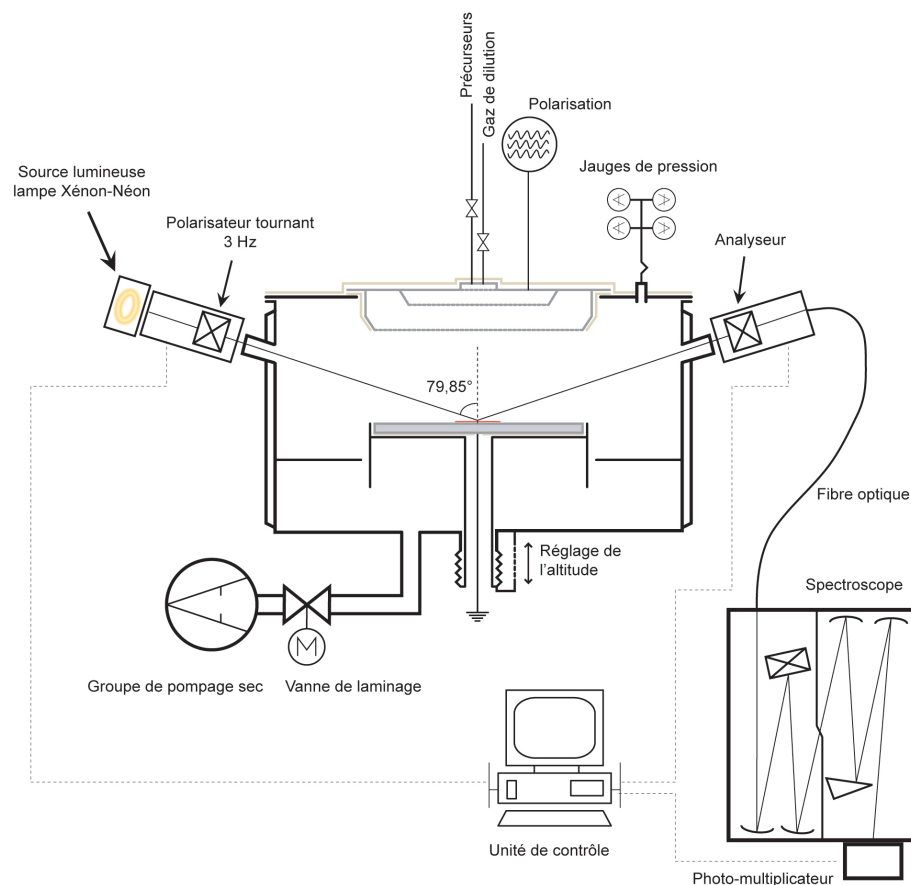


FIGURE 3.11 – Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure de croissance par ellipsométrie in-situ.

mesure la croissance est homogène en termes de cinétiques et de propriétés.

Dispositif expérimental

La **figure 3.11** représente de manière schématique le montage expérimental réalisé pour effectuer des mesures ellipsométriques lors de la croissance des dépôts. Le réacteur de dépôt utilisé est le même que celui décrit à la **section 1.2** page 27.

L'ellipsomètre est démonté de son banc de mesure goniométrique pour être présenté sur le réacteur au niveau de deux brides prévues à cet effet formant un angle de 80° . Le choix de mesures à cet angle n'est pas forcément idéal mais est dicté par des contraintes inhérentes aux spécifications géométriques du réacteur. Le faisceau lumineux entre dans le réacteur de dépôt au travers d'une fenêtre en quartz serrée sur la bride de fixation de manière la plus homogène et délicate afin de ne pas induire de biréfringence. Après alignement et calibration, l'angle d'incidence du rayon lumineux est mesuré à $79,85^\circ$. L'appareil dont nous disposons

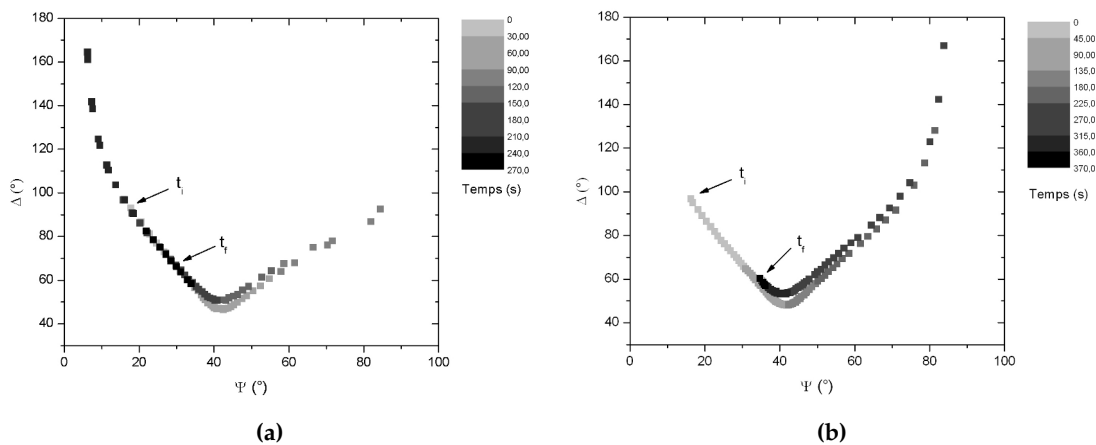


FIGURE 3.12 – Suivi des paramètres ellipsométriques Ψ et Δ à $\lambda = 350$ nm pendant la croissance du dépôt en conditions réductrices (a) et oxydantes (b). Paramètres de dépôt au **tableau 3.3**.

au laboratoire est équipé d'un spectroscope classique nécessitant le déplacement mécanique du réseau et du prisme pour changer de longueur d'onde. Les vitesses de croissance des films minces pour les différents procédés étudiés étant trop élevées devant le temps nécessaire au spectroscope pour changer de longueur d'onde, nous sommes contraints de travailler à une seule longueur d'onde. Afin de s'assurer de la validité des résultats obtenus par cette méthode restrictive, les mesures de croissance sont effectuées deux fois à des longueurs d'onde différentes : 350 nm et 750 nm.

Pour toutes les analyses effectuées, le protocole de dépôt reste le même que celui décrit à la **section 1.2.3** page 31.

Croissance des films minces

La **figure 3.12** représente l'évolution des paramètres ellipsométriques dans l'espace Ψ/Δ en fonction du temps de dépôt pour des conditions réductrices et oxydantes. À partir de ces mesures physiques, l'épaisseur et l'indice optique de la couche en cours de croissance sont extraits point par point afin de suivre ces grandeurs au cours du temps. Notre équipement ne permet qu'une analyse des données collectées après acquisition.

Afin de s'assurer de la pertinence des mesures, nous comparons les données acquises au cours de la croissance à celles obtenues à partir d'une mesure spectroscopique post-traitement. À titre d'exemple, la **figure 3.13** représente une mesure ellipsométrique spectroscopique d'un dépôt réalisé en dilution avec de l'oxygène. La modélisation de la mesure à partir d'un profil optique suivant une loi de Cauchy permet d'obtenir l'épaisseur du matériau ainsi que le profil spectroscopique de son indice optique. À partir de ces données, la

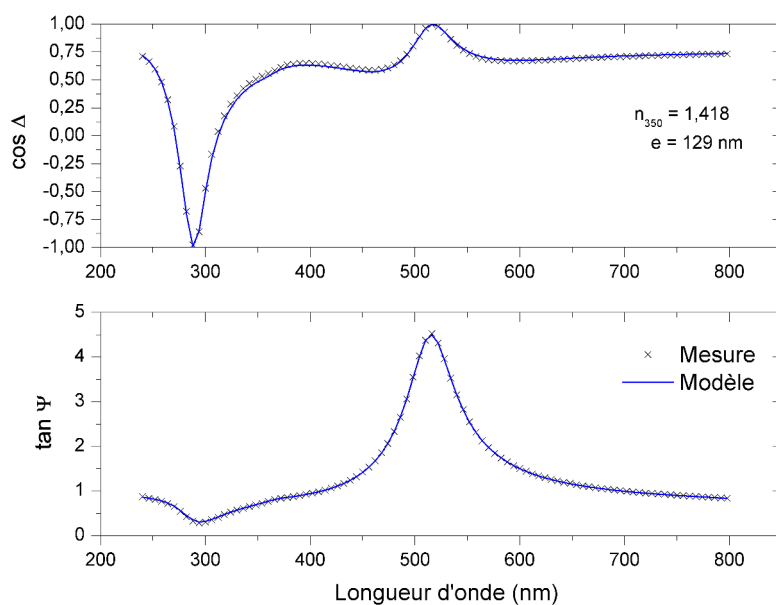


FIGURE 3.13 – Mesure spectroscopique du dépôt après traitement (conditions oxydantes). Conditions de dépôt au **tableau 3.3**.

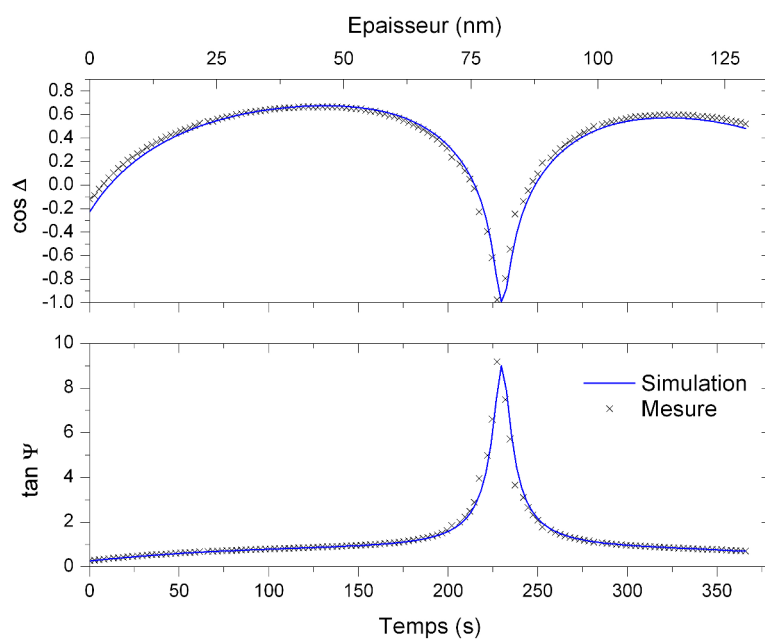


FIGURE 3.14 – Représentation des paramètres ellipsométriques Ψ et Δ à $\lambda = 350$ nm en fonction du temps pendant la croissance du dépôt en conditions oxydantes. Paramètres de dépôt au **tableau 3.3**.

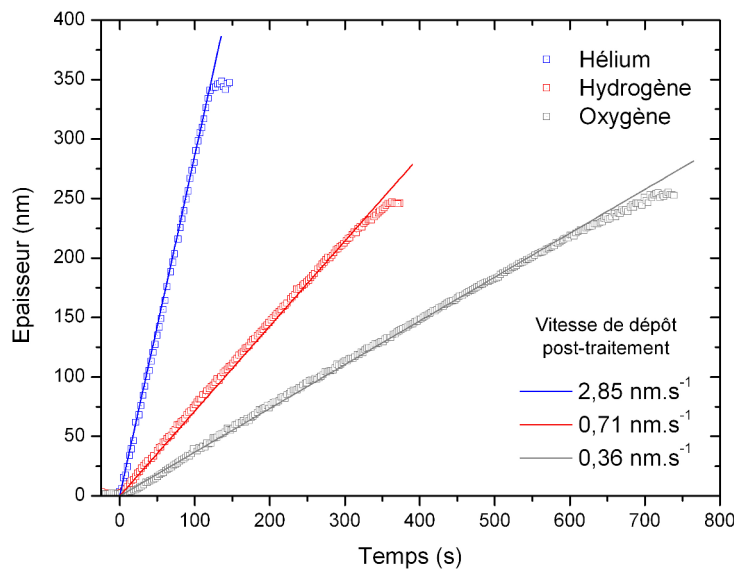


FIGURE 3.15 – Évolution en temps réel de l'épaisseur des films minces au cours de la croissance pour les trois cas étudiés en fonction du temps de traitement et mesurée à $\lambda = 750$ nm. Conditions de dépôt au **tableau 3.3**.

figure 3.14 propose de superposer la mesure expérimentale des paramètres ellipsométriques à 350 nm lors de la croissance de cette même couche à la simulation de ces paramètres à partir de la croissance homogène d'une couche ayant les propriétés optiques déterminées par la mesure spectroscopique.⁵ Cette superposition est plutôt cohérente (l'allure des courbes est la même) et permet d'accorder un certain crédit aux mesures ainsi réalisées. Elle n'autorise cependant pas l'interprétation des mesures de croissance. Il est nécessaire pour cela d'effectuer une extraction de l'épaisseur et de l'indice sur chaque point expérimental.

L'évolution de l'épaisseur déposée mesurée en temps réel est représentée sur la **figure 3.15** pour les trois cas étudiés.⁶ Les points de mesures expérimentaux sont comparés à la vitesse de dépôt déterminée à partir de la mesure de l'épaisseur post-traitement en supposant un comportement linéaire. Les trois situations montrent un excellent accord entre les deux approches. Ces traitements conduisent donc à une croissance homogène en terme d'épaisseur au cours du temps.

Pour observer plus précisément la croissance, la **figure 3.16** représente l'évolution de la

⁵La ligne continue de la **figure 3.14** représente la simulation mathématique de la croissance homogène d'une couche ayant les propriétés optiques déterminées par la mesure spectroscopique de la **figure 3.13**.

⁶Le t_0 de la mesure en temps réel est défini de manière à correspondre à l'établissement de la décharge électrique entre les électrodes.

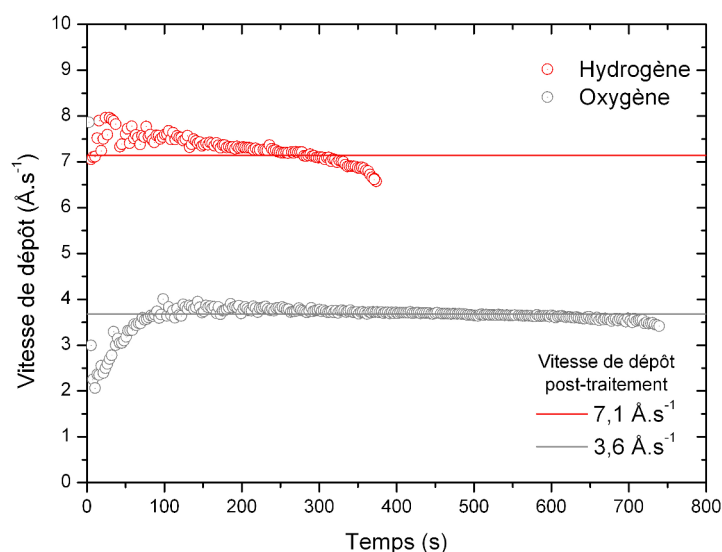


FIGURE 3.16 – Évolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de traitement en conditions réductrices et oxydantes. Conditions de dépôt au **tableau 3.3**.

vitesse de dépôt en fonction du temps de traitement. Le cas en dilution avec de l'hélium n'est pas représenté de manière à conserver une échelle convenable pour les deux autres cas. Son évolution est tout à fait similaire à celle du cas réducteur. Les vitesses de dépôt mesurées post-traitement sont représentées sur la figure par les lignes continues.

Ces courbes montrent que le procédé de synthèse permet une croissance homogène au cours du temps de traitement. En effet, les mesures en temps réel suivent relativement bien la cinétique prévue par le rapport de l'épaisseur du film mince mesurée après dépôt et du temps de traitement total. De plus, les courbes ne montrent aucun temps d'incubation avant le début de la croissance qui commence dès l'établissement de la décharge. Les différents dépôts ne présentent donc aucune phase d'incubation.

La mesure de la vitesse de dépôt au cours du temps dans le cas d'un gaz réducteur présente une importante dispersion des points de mesure expérimentaux. Malgré cette forte dispersion, il apparaît une légère baisse de la vitesse de dépôt au cours du temps. Les mesures effectuées ne permettent pas d'affirmer avec certitude la réalité de cette tendance. Néanmoins, si elle était avérée, elle pourrait signifier la présence de certains changements au niveau de la croissance au cours du temps comme par exemple une légère augmentation de la densité ou encore une baisse du rendement du procédé liée par exemple à l'établissement d'équilibres thermiques.

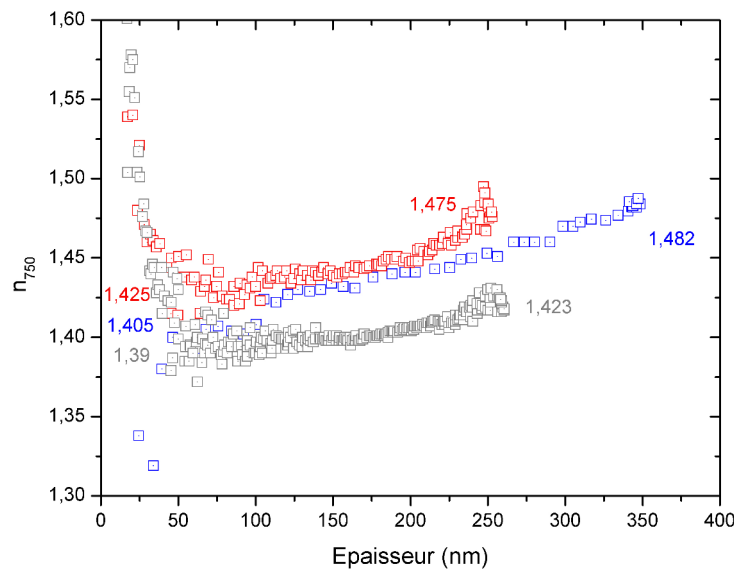


FIGURE 3.17 – Évolution au cours de la croissance de l'indice optique à $\lambda = 750$ nm des couches minces pour les trois procédés étudiés en fonction de l'épaisseur du dépôt. Conditions de dépôt au **tableau 3.3**.

Dans le cas du gaz oxydant, il apparaît clairement l'existence d'un régime transitoire en début de traitement. En effet, le procédé requiert environ 100 secondes (soit près de 15% du temps total) avant d'atteindre une vitesse de dépôt constante. Ce phénomène est probablement dû au temps nécessaire au système pour atteindre un certain équilibre thermique après l'amorçage de la décharge. Ceci n'est pas visible dans le cas des traitements sous gaz réducteur, il est probable qu'il soit masqué par la dispersion des points aux temps courts.

La mesure de l'épaisseur d'une couche mince par ellipsométrie passe nécessairement par la connaissance de son indice optique. Cependant, l'ellipsométrie ne permet pas d'estimer correctement les indices optiques pour des films très minces (typiquement, d'épaisseurs inférieures à 25 nm). Ce problème est d'autant plus critique pour des mesures effectuées à une seule longueur d'onde. La valeur d'un indice optique mesuré ainsi, même sur une couche épaisse doit rester relative. En effet, les indices optiques des films minces étudiés ici présentent des valeurs légèrement différentes lorsqu'elles sont calculées à partir d'une mesure ellipsométrique mono-longueur d'onde et à partir d'une mesure spectroscopique. La mesure spectroscopique étant bien plus fiable, les valeurs mono-longueur d'onde doivent rester relatives.

La **figure 3.17** trace l'évolution au cours de la croissance de l'indice optique à une

longueur d'onde de 750 nm pour les trois cas étudiés en fonction de l'épaisseur du dépôt. La représentation est volontairement tronquée pour des valeurs d'indices comprises entre 1,3 et 1,6. En effet, les valeurs d'indice optique pour des épaisseurs très faibles sont plus représentatives du substrat⁷ que du matériau en cours de croissance : elles évoluent entre 3 et 1,4 jusqu'à une épaisseur de dépôt de 60 nm. Ce n'est alors qu'à partir de cette épaisseur qu'il est possible de prêter attention aux valeurs d'indices optiques ainsi obtenues. Les trois cas étudiés montrent une évolution de l'indice optique au cours de la croissance tout à fait similaire : il augmente.

Cette variation non négligeable de l'indice optique (mais certainement amplifiée par la méthode employée) des films minces au cours de leur croissance peut traduire une évolution du matériau pendant le temps nécessaire à sa synthèse. Beaucoup de modifications sont envisageables : il peut s'agir d'une évolution de la composition, de la conformation, de la densité ou encore du niveau de contraintes dans le film. Ces résultats font écho aux mesures ex-situ présentées page 74. Si ces résultats ex-situ et in-situ permettent de mettre en évidence une sensibilité à l'épaisseur des propriétés physico-chimiques, ils ne permettent pas de l'expliquer.

3.2.3 Morphologie de croissance

La **figure 3.18** montre les images AFM de dépôts élaborés avec de l'hélium (cf. **tableau 3.3** page 74) à différents temps de traitement. Ces images sont obtenues en mode « *tapping* » : la pointe du microscope (le *cantilever*) n'est jamais au contact de la surface et permet de détecter le relief en enregistrant ses mouvements dus aux forces de *Van der Waals* s'exerçant entre la pointe et la surface. La pointe balaye une surface de 500 nm² avec un pas de 9,7 Å.

Il est ainsi possible d'observer que le revêtement est complètement uniforme dès le début du traitement. Il n'y a donc aucun phénomène observable de germination ou de coalescence conduisant à une croissance du dépôt par îlots sur ce type de substrat, du silicium monocristallin poli. Dès les tout premiers instants de traitement, la croissance est totalement homogène. Ces résultats viennent donc confirmer sur cet aspect les conclusions issues des mesures cinétiques en temps réel. Seule la rugosité évolue comme le montre la **figure 3.19**, résultats issus des images de la **figure 3.18**.

La rugosité est exprimée ici par l'écart moyen de rugosité R_a [110] qui est la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base (**équation 3.7**) et l'écart quadratique de rugosité R_q [110] (anciennement R_{rms}) qui est la moyenne quadratique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base (**équation 3.8**).

⁷Silicium monocristallin poli.

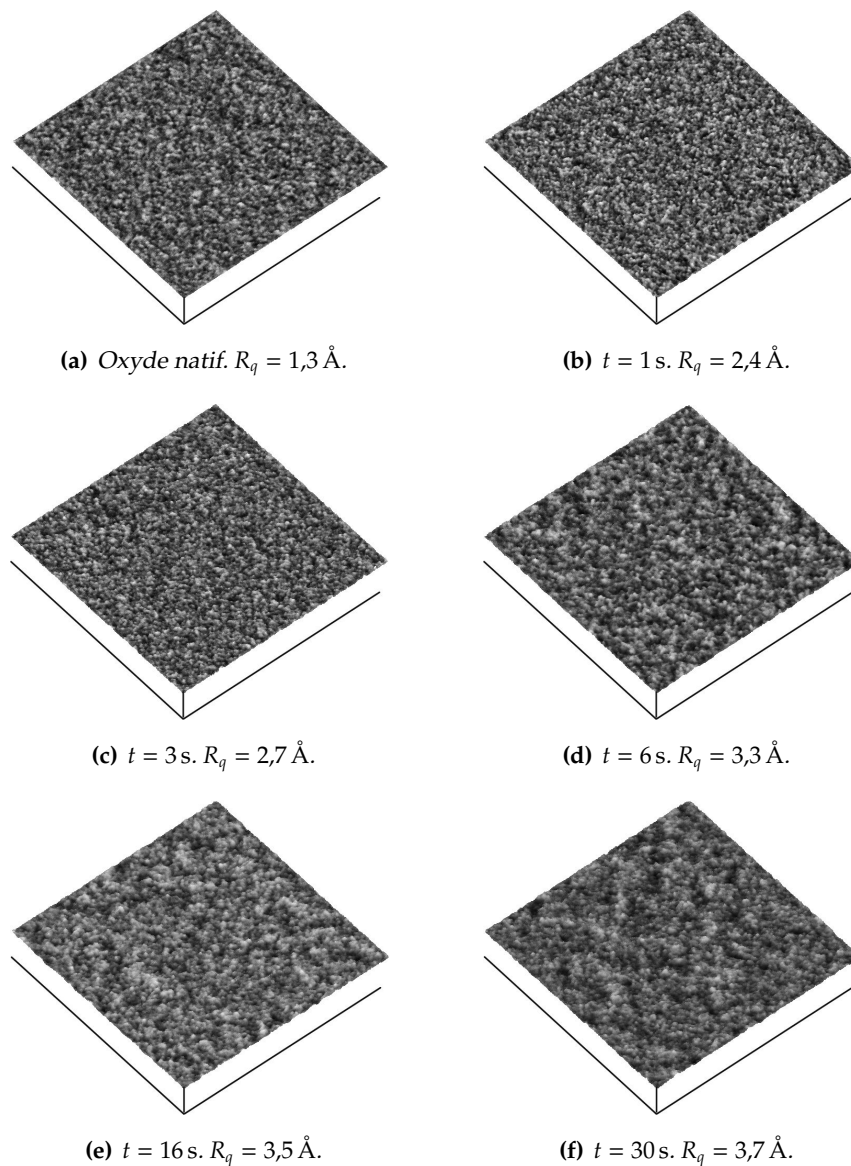


FIGURE 3.18 – Images AFM de la surface de tranches de silicium monocristallin poli revêtues de PDMS-like obtenu par PECVD à partir d'OMCTSO et d'hélium pour différents temps de traitement. Paramètres de dépôt au **tableau 3.3**. Échelles : $x, y = 500 \text{ nm}$; $z = 30 \text{ nm}$.

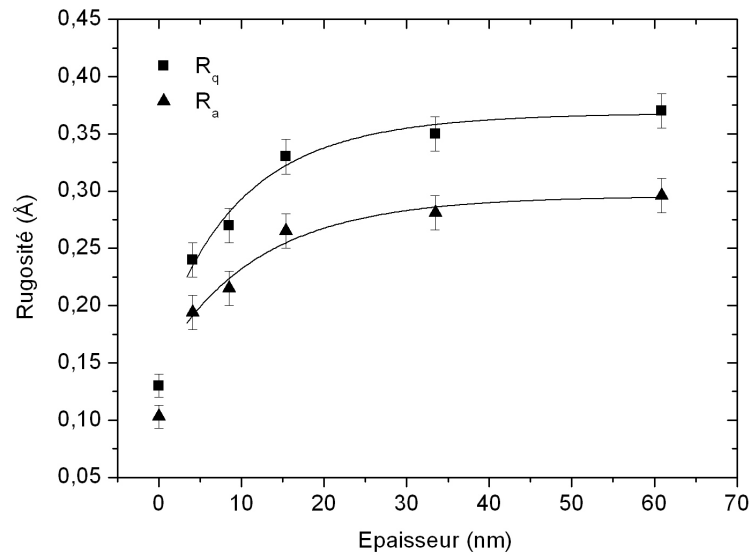


FIGURE 3.19 – Évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur du dépôt pour des couches minces obtenues à partir d'un mélange OMCTSO et hélium sur des tranches de silicium monocristallin et poli. Conditions de dépôt au **tableau 3.3**.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (3.7)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l |Z^2(x)| dx} \quad (3.8)$$

Avec :

l , la longueur de base

Z , l'altitude

La **figure 3.18** montre que le film mince reproduit la rugosité du substrat (oxyde natif, $R_q = 1,3 \text{ Å}$) en augmentant sa valeur moyenne jusqu'à plus de $3,5 \text{ Å}$ lorsque le dépôt dépasse les 30 nm d'épaisseur comme le montre la **figure 3.19**. Ceci est un comportement classique en dépôt *PECVD* à savoir que la couche déposée reproduit la structure du substrat tout en augmentant le facteur de forme des motifs de celui-ci. Ce problème a conduit à développer de nombreux procédés de planarisation des surfaces structurées [111–113] et inversement, de conformité aux structures [114].

3.3 Conclusions

Ce chapitre a permis de dresser un panorama pour les trois cas étudiés vis-à-vis des paramètres opératoires contrôlant principalement l'activation des réactions pour la technique de synthèse employée. Le comportement caractéristique de la polymérisation plasma peut être abordé d'une manière englobant ces paramètres opérationnels en considérant le paramètre composite $\mathcal{P}_{cp}$. Les expérimentations menées ont permis de valider cette approche dans le cas d'un mélange d'OMCTSO et de trois gaz différents.

Nous avons ainsi mis en évidence un régime de croissance largement majoritaire dans notre étude où la cinétique est limitée par le débit de précurseur dans la phase gazeuse et contrôlée par les mécanismes de fragmentation et de dissociation. Lorsque ce débit devient important vis-à-vis de la puissance dissipée dans la décharge, les résultats montrent une divergence permettant de supposer un fonctionnement suivant un autre régime où la cinétique serait limitée par la puissance dissipée dans la décharge et contrôlée par les mécanismes d'oligomérisation.

L'observation de la croissance des couches pendant leur synthèse a permis de montrer l'homogénéité de la croissance en fonction du temps de traitement. Pour des conditions oxydantes, il existe cependant une phase transitoire en début de traitement avant l'établissement de cette croissance homogène. L'augmentation continue de l'indice optique au cours du traitement permet de supposer que les films minces se présentent sous la forme d'une couche à faible gradient de propriétés.

La morphologie des films ne présente aucune évolution majeure au cours de la croissance pour le cas considéré (hélium). Les films minces sont homogènes, dans la limite de la précision des mesures, dès les tout premiers instants du traitement de dépôt. Comme les mesures de croissance en temps réel le laissent penser, il n'existe pas de phase visible de germination.

Nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes de croissance mis en jeu lors de la synthèse de ces matériaux ainsi qu'à leur influence sur les propriétés physico-chimiques des couches minces ainsi obtenues.

Chapitre 4

Physico-chimie des matériaux et mécanismes de croissance

L'étude des cinétiques de croissance des films minces a permis de mettre en évidence l'influence relative et complémentaire des paramètres P_u et D_p pour les trois cas étudiés. Dans un procédé de polymérisation plasma, un changement de la cinétique de croissance peut signifier des modifications de la conformation du film mince. Il faut donc s'attendre à ce que l'élaboration de films minces à différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ conduise à l'obtention de matériaux aux propriétés différentes. Ce chapitre propose d'abord la caractérisation des films minces élaborés en termes de propriétés physiques, de conformation, et d'environnement atomique. Ces caractéristiques vont permettre de mieux comprendre l'influence des mécanismes mis en jeu lors de la croissance de tels revêtements sur leur propriétés et de déterminer ainsi les facteurs prépondérants pour le contrôle et la maîtrise des propriétés fonctionnelles des matériaux en vue de leurs applications.

Le chapitre aborde dans un premier temps l'étude de certaines propriétés des films comme leur densité, leur composition et leur indice optique au regard des conditions d'élaboration. Une étude approfondie de la conformation des films minces est ensuite réalisée afin de tenter de comprendre l'origine de ces caractéristiques en termes de propriétés microscopiques et les éventuelles relations qui peuvent les lier.

Afin de déterminer certains des mécanismes à l'origine de la croissance du revêtement et de sa conformation pour un tel procédé, nous étudions le comportement de la molécule de précurseur au sein du plasma par spectroscopie d'absorption infrarouge. Sur la base des informations ainsi acquises, nous proposons des chemins réactionnels possibles conduisant à l'obtention de tels matériaux.

4.1 Propriétés physiques des dépôts

4.1.1 Composition chimique

La composition chimique de surface des films minces est déterminée par exploitation de mesures spectroscopiques de photo-électrons induits par rayons X (XPS) [115]. Un faisceau monochromatique (raie $K\alpha$ de l'aluminium, $h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) de rayons X vient frapper la surface du film mince à analyser. Des électrons appartenant aux niveaux de cœur ou aux orbitales de valence sont éjectés de l'atome auquel ils appartiennent avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie du rayon incident ($h\nu$) et l'énergie de liaison à l'atome. Cet échappement des électrons n'est permis que sur quelques nanomètres de profondeur.

Ce type d'analyse pour les matériaux étudiés ici pose deux types de problèmes. Tout d'abord, leur caractère d'isolant électrique conduit à un déplacement des énergies de liaison mesurées de par l'influence des charges électriques accumulées à la surface qui ne peuvent être évacuées. À défaut de pouvoir les quantifier, il est nécessaire de repositionner les spectres expérimentaux par rapport à une valeur de référence. Le choix couramment fait est de rétablir la correspondance entre l'énergie de liaison des électrons éjectés du carbone pour l'état $1s$ mesurée expérimentalement et sa valeur de référence pour le matériau considéré (à défaut, l'énergie de liaison du carbone de contamination est utilisée). Dans notre étude, les spectres sont positionnés en énergie par rapport à l'énergie de liaison de C_{1s} dans le polydiméthylsiloxane soit $284,38 \text{ eV}$ [116]. Le second problème est de pouvoir distinguer la présence de carbone au sein du matériau de celle issue de la contamination de surface. Pour cela, nous réalisons ici une courte pulvérisation de la surface avant analyse de manière à disposer d'une surface propre. Cette pulvérisation est réalisée par exposition de la surface à un faisceau d'ions argon d'une énergie de 4 keV et pendant 30 s .

La **figure 4.1** représente un spectre typique des matériaux obtenus par polymérisation plasma à partir d'un mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'hélium. La position des pics est caractéristique des polysiloxanes [116]. Le **tableau 4.1** indique les énergies de liaisons et les caractéristiques des pics observés sur le spectre de la **figure 4.1**. Néanmoins, le procédé de synthèse conduit à l'obtention de matériaux très désordonnés et la position et

TABEAU 4.1 – Énergies de liaison et caractéristiques des pics de la **figure 4.1** employés pour l'étude du matériau.

	O_{1s}	C_{1s}	Si_{2p}
Énergie de liaison (eV)	532,35	284,38	102
Largeur à mi-hauteur (eV)	1,75	1,98	2,31
Aire (u. a.)	284,4	134,8	81,9

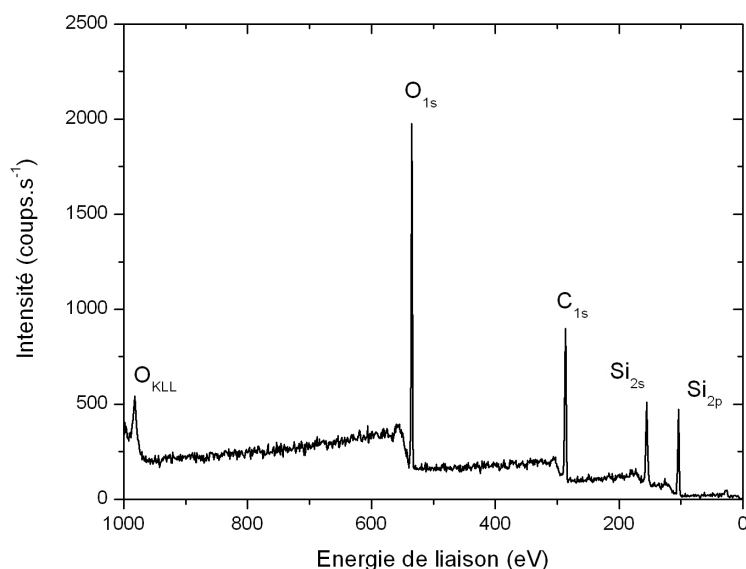


FIGURE 4.1 – Spectre XPS typique d'un film mince de polysiloxane plasma obtenu à partir d'un mélange OMCTSO/He.

les caractéristiques de ces pics varient en fonction de la conformation¹ et de la composition du matériau.

La composition chimique de surface des films est évaluée à partir de l'aire intégrée de trois transitions (O_{1s} , C_{1s} et Si_{2p}) rapportée au facteur de sensibilité de l'appareil de mesure pour chaque élément. Il n'est pas possible de prendre en compte la présence d'hydrogène dans le matériau avec ce type d'analyse. Le **tableau 4.2** donne la composition chimique de quelques films minces élaborés dans des conditions plasma différentes ($\mathcal{P}_{cp}$ varie, les autres paramètres sont répertoriés au **tableau 4.3**). La composition de la molécule de précurseur est donnée à titre comparatif et peut servir de référence. Il est ainsi possible d'observer, qu'après polymérisation plasma, les films minces présentent une teneur en carbone bien inférieure à celle du précurseur. Cela tend à montrer qu'un des mécanismes importants de réticulation dans ce type de procédé se réalise par l'élimination de groupements carbonés du précurseur. Ainsi, la teneur en carbone à la surface des dépôts peut révéler le caractère plus ou moins réactif du procédé employé. Les résultats montrent que les plasmas à base d'hélium permettent la synthèse des matériaux les plus riches en carbone alors que ceux à base d'hydrogène conduisent à des matériaux un peu moins organiques. Les plasmas à base d'oxygène se distinguent très nettement des deux autres de par la synthèse de maté-

¹Cet aspect est traité à la **section 4.3** page 140.

TABEAU 4.2 – Composition élémentaire de films minces réalisés à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane en mélange avec différents gaz et dans différentes conditions plasma.

Procédé	$\mathcal{P}_{cp}$ (W·sccm ⁻¹)	Composition atomique (%)			Stœchiométrie
		Si	O	C	
Précurseur	-	25	25	50	SiOC ₂
OMCTSO/He	8,09	29,2	30,4	40,4	SiO _{1,04} C _{1,38}
	258,9	28,3	32,2	39,5	SiO _{1,13} C _{1,39}
OMCTSO/H ₂	8,09	28,5	34,7	36,7	SiO _{1,21} C _{1,29}
	258,9	29,0	38,2	32,7	SiO _{1,31} C _{1,13}
OMCTSO/O ₂	8,09	30,5	58,1	11,3	SiO _{1,9} C _{0,37}
	258,9	30,7	62,3	7,0	SiO _{2,03} C _{0,22}

riaux présentant un caractère fortement inorganique. Ces observations générales permettent d'entrevoir le rôle important du gaz de dilution dans la chimie du procédé de synthèse.

La **figure 4.2** trace la dépendance de la composition atomique en carbone et en oxygène avec le paramètre composite $\mathcal{P}_{cp}$ pour les trois cas étudiés. Pour la plage étudiée, les courbes ne montrent pas d'évolution majeure de la composition chimique de surface lorsque les conditions plasma évoluent. Les compositions restent autour de valeurs moyennes propres à chaque situation de synthèse. Ceci est probablement le reflet des conditions de dilution importantes volontairement choisies pour cette étude. Cette importante dilution du précurseur permet de s'affranchir de l'influence importante de la concentration molaire sur la chimie en phase gazeuse. Seuls les paramètres physiques du plasma influent alors sur cette chimie (nature et quantité de radicaux, d'ions et d'espèces activées). Lorsque les concentrations respectives en gaz de précurseur et en gaz de dilution varient dans des proportions importantes, des travaux sur des procédés similaires ont montré que la composition des films y est particulièrement sensible [117–120]. Cela reste cependant très dépendant de la nature du précurseur employé [121] et demanderait donc à être vérifié dans le cas de l'octaméthylcyclotétrasiloxane.

La composition des matériaux obtenus sous hélium présente une teneur en carbone

TABEAU 4.3 – Paramètres opératoires de dépôt pour l'étude des propriétés physiques.

Débit de gaz de bullage (He) (sccm)	Débit de gaz de dilution (sccm)	Distance inter-électrode (mm)	Pression de travail (Pa)
50	450	20	25

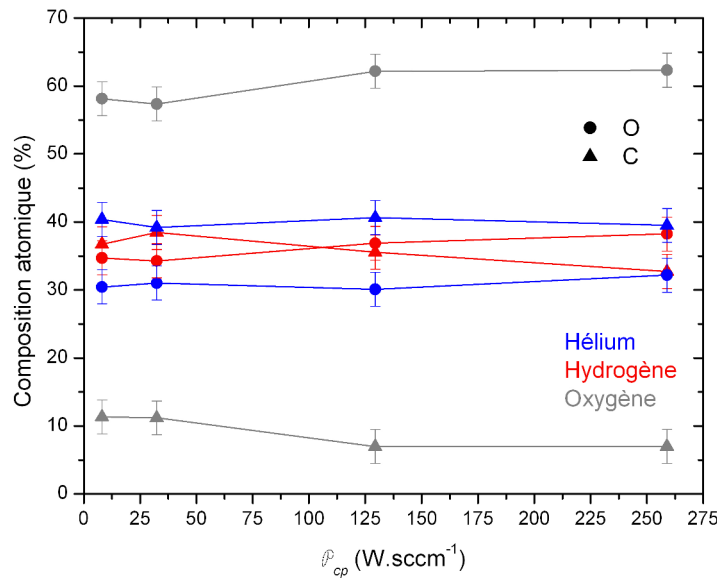


FIGURE 4.2 – Évolution de la composition atomique des matériaux en fonction de P_{cp} .

toujours supérieure à celle de l'oxygène. Ces teneurs n'évoluent pas et restent respectivement autour de 40% et 30%. Les matériaux obtenus sous hydrogène montrent une légère baisse de la teneur en carbone au niveau de la surface au profit de la concentration en oxygène lorsque P_{cp} augmente. Les profils de composition chimique de surface des matériaux obtenus sous oxygène se distinguent très nettement des deux autres avec une concentration atomique en oxygène largement majoritaire dès de faibles valeurs de P_{cp} . Cette teneur en oxygène augmente quand les conditions plasma se font plus sévères sans pour autant atteindre les 66,6_{at}% caractéristiques de la stœchiométrie de la silice. Les conditions de dépôt employées ici ne permettent pas de s'affranchir d'une teneur en carbone non négligeable, environ 7_{at}%.

4.1.2 Densité des films

La densité des films minces est évaluée par reflectométrie de rayons X à partir de films minces d'environ 80 nm déposés sur silicium monocristallin poli.

La **figure 4.3** représente une acquisition typique d'un matériau réalisé à partir d'un mélange d'octaméthylcyclotétrasiloxane et d'hélium. Le réflectogramme montre des oscillations sur une seule fréquence ce qui permet de supposer la présence d'une seule couche homogène. Une première analyse par transformée de Fourier permet de déterminer l'épaisseur du revêtement. La simulation de la mesure est ensuite optimisée afin de déterminer les valeurs de masse volumique et de rugosité des films. La correspondance entre la den-

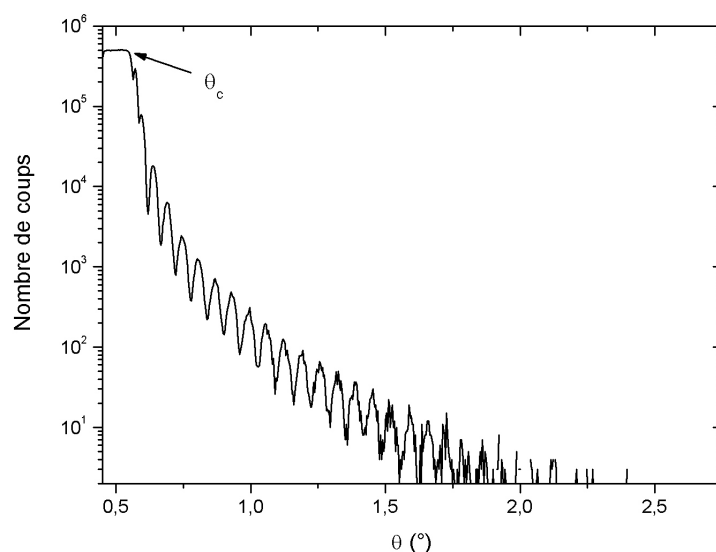


FIGURE 4.3 – Réflectogramme X typique d'un film mince de polysiloxane plasma obtenu à partir d'un mélange OMCTSO/He.

sité électronique du solide et la densité du matériau dépend de la stœchiométrie. Celle-ci n'étant pas connue avec certitude, les valeurs de densité obtenues après modélisation de la mesure permettent des comparaisons entre les revêtements mais ne sont pas des grandeurs absolues.

L'évolution de la masse volumique des couches minces en fonction de $\mathcal{P}_{cp}^2$ est représentée sur la **figure 4.4** pour les trois situations étudiées. La dispersion des points est relativement importante pour la masse volumique des films obtenus à faible valeur de $\mathcal{P}_{cp}$ ce qui rend leur interprétation délicate. Il semble cependant que dans ce domaine où la croissance suit un régime particulier,³ la masse volumique n'évolue pas de manière sensible.

L'emploi de gaz de dilution de différentes natures conduit à l'obtention de matériaux de masses volumiques très différentes : de l'ordre de $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ dans le cas de l'oxygène, de l'ordre de $1,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ dans le cas de l'hydrogène et de l'ordre de $1,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ dans le cas de l'hélium. Ce classement par masse volumique des matériaux est l'opposé de celui obtenu à partir de la teneur en carbone des films minces. En effet, au regard des résultats du **tableau 4.2** page 90, les matériaux à la plus forte concentration en carbone sont les moins denses.

De plus, il est remarquable que la teneur en carbone des matériaux obtenus à partir d'un mélange avec un gaz neutre n'évolue que très peu avec $\mathcal{P}_{cp}$ (de $40,4_{at}\%$ à $39,5_{at}\%$) ce qui est

²Les autres paramètres sont fixés et répertoriés au **tableau 4.3**.

³Voir chapitre précédent.

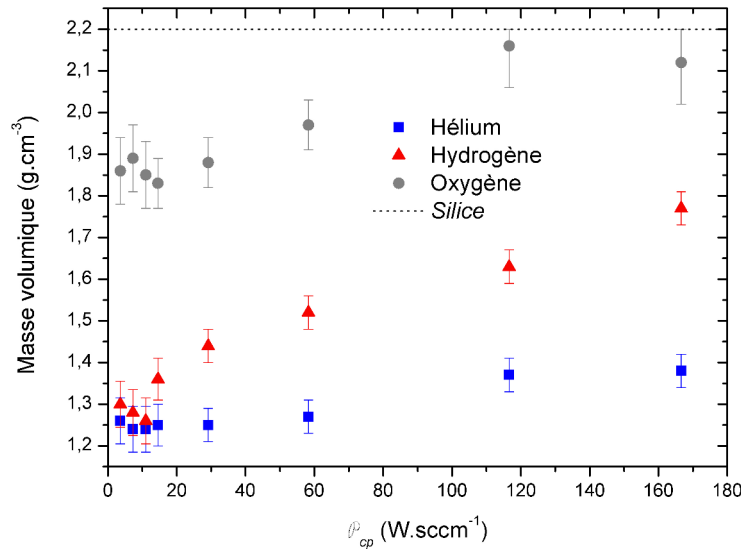


FIGURE 4.4 – Évolution de la masse volumique des films minces en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour les trois situations étudiées.

également le cas de la masse volumique (de 1,24 à 1,38 g.cm⁻³). À l'inverse, les matériaux obtenus en dilution avec un gaz réactif voient leur teneur en carbone à la surface des films minces légèrement évoluer avec $\mathcal{P}_{cp}$ (de 36,8_{at}% à 32,7_{at}% dans le cas de l'hydrogène et de 11,3_{at}% à 7_{at}% dans le cas de l'oxygène) ainsi que leur masse volumique (de 1,26 à 1,77 g.cm⁻³ dans le cas de l'hydrogène et de 1,83 à 2,16 g.cm⁻³ dans le cas de l'oxygène).

La masse volumique des films minces obtenus sous oxygène est très sensible au caractère plus ou moins organique du matériau obtenu [122] ce qui permet de penser que la teneur en carbone est un facteur déterminant pour la densité de ces films. Notons par ailleurs que les matériaux synthétisés dans cette étude n'atteignent pas la masse volumique de la silice⁴ mais s'en approchent, ce qui reflète la présence persistante de carbone (voire d'hydrogène, mais les moyens mis en œuvre ne permettent pas d'accéder à cette information) dans ces couches. Il faut également garder en tête que les mesures sur des films dont la densité est proche de celle de la silice conduit dans notre cas à une incertitude importante car les substrats ne sont pas désoxydés avant dépôt. L'interface entre l'oxyde natif et le film mince est difficilement différenciée par la mesure.

Dans le cas des matériaux obtenus sous hélium et sous hydrogène, même si la teneur en carbone évolue, les films minces gardent une quantité de groupements organiques très importante. L'évolution de la masse volumique traduit certainement pour ces cas une aug-

⁴Masse volumique de la silice : 2,2 g.cm⁻³.

mentation de la réticulation du matériau obtenu avec $\mathcal{P}_{cp}$.

L'évolution de la densité peut par ailleurs être une conséquence du bombardement ionique croissant de la couche lorsque les conditions plasma évoluent (la tension d'auto-polarisation V_{dc} augmente avec $\mathcal{P}_{cp}$ dans une gamme de -35 V à -705 V).

4.1.3 Indices optiques des couches

Les profils d'indices optiques des couches minces sont calculés à partir de l'exploitation de mesures ellipsométriques spectroscopiques dans une gamme de longueurs d'onde allant de 240 à 840 nm. Les mesures sont réalisées sur des films déposés sur des tranches de silicium monocristallin poli avec le protocole décrit à la **section 2.2.2** page 46. Les résultats expérimentaux sont modélisés à partir de profils d'indice optique décrits par une loi de Cauchy (voir **section 2.2.3** page 48). Les **figures 4.5** et **4.6** représentent des mesures ellipsométriques spectroscopiques de couches minces de différents indices pour deux épaisseurs. Elles mettent en évidence la sensibilité de la mesure pour ces différences d'indice, ce qui permet d'accorder un certain crédit aux valeurs d'indices optiques extraites d'un calcul. Ces deux figures permettent également de voir que cette sensibilité reste cependant beaucoup plus accrue lorsque la couche est plus épaisse. Ainsi, dans la suite de l'étude, tous les indices donnés concernent des couches de 150 nm.

Les lois de Cauchy déterminées par la modélisation des mesures spectroscopiques permettent d'obtenir les profils d'indice optique des couches minces en fonction de la longueur d'onde dans la gamme de longueurs d'onde du visible. La **figure 4.7** présente quelques exemples de profils caractéristiques des couches obtenues dans les trois cas étudiés pour une épaisseur de 150 nm. Pour chaque cas, le profil se déplace vers des indices plus élevés lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ augmente⁵ mais conserve une allure identique. Aucun des matériaux étudiés ne présente d'absorption significative ; elle est toujours nulle ou inférieure à 10^{-4} . De telles valeurs de k ne sont pas exploitables avec les mesures effectuées ici. Elles ne sont alors qu'un outil mathématique permettant d'aider à l'interpolation des mesures expérimentales. Les matériaux à caractère organique présentent des indices optiques supérieurs à ceux des films à composante inorganique majoritaire.

Les indices optiques sont habituellement donnés pour une longueur d'onde de 632,8 nm afin de comparer les matériaux. La **figure 4.8** trace l'évolution de l'indice optique en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour les trois cas étudiés. L'indice optique des matériaux suit une évolution comparable quel que soit le traitement employé : il augmente avec $\mathcal{P}_{cp}$. Le cas de synthèse sous hydrogène conduit aux couches ayant les indices optiques les plus élevés alors que les indices des revêtements obtenus sous hélium se situent dans une gamme de valeurs inférieures. Il est également remarquable que les indices optiques des couches réalisées sous

⁵Les autres paramètres sont fixés et répertoriés au **tableau 4.3** page 90.

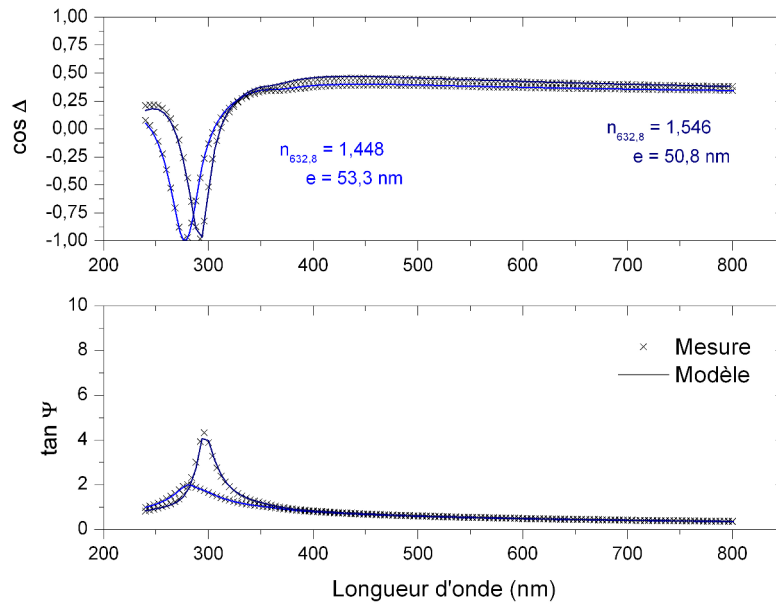


FIGURE 4.5 – Mesures ellipsométriques spectroscopiques de couches minces de 50 nm obtenues sous hydrogène présentant différents indices optiques .

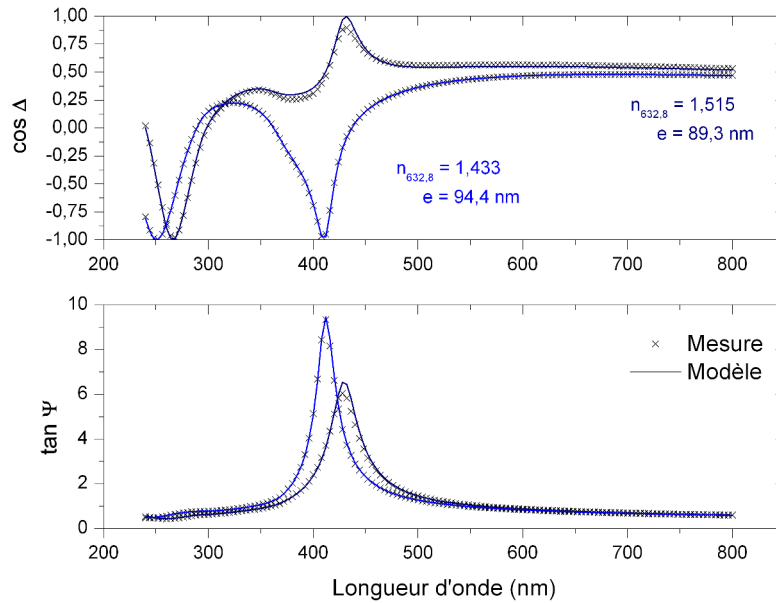


FIGURE 4.6 – Mesures ellipsométriques spectroscopiques de couches minces de 90 nm obtenues sous hélium présentant différents indices optiques.

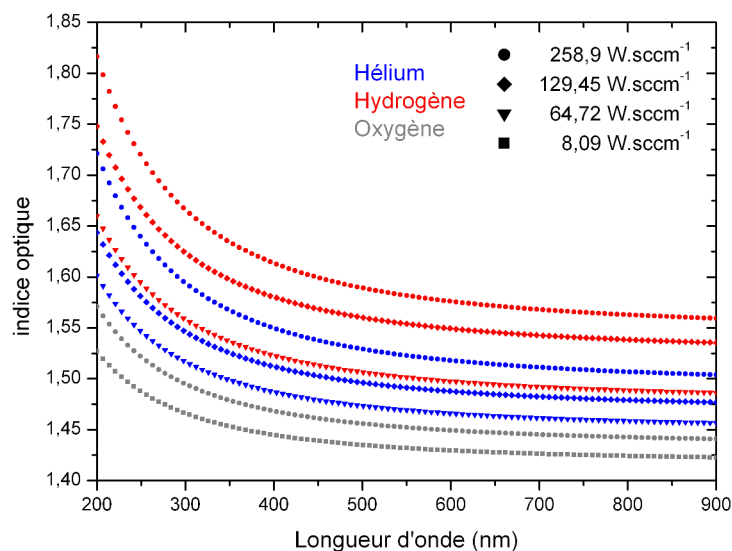


FIGURE 4.7 – Profils d'indices optiques en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces de 150 nm obtenues à partir des trois situations étudiées pour différentes conditions plasma.

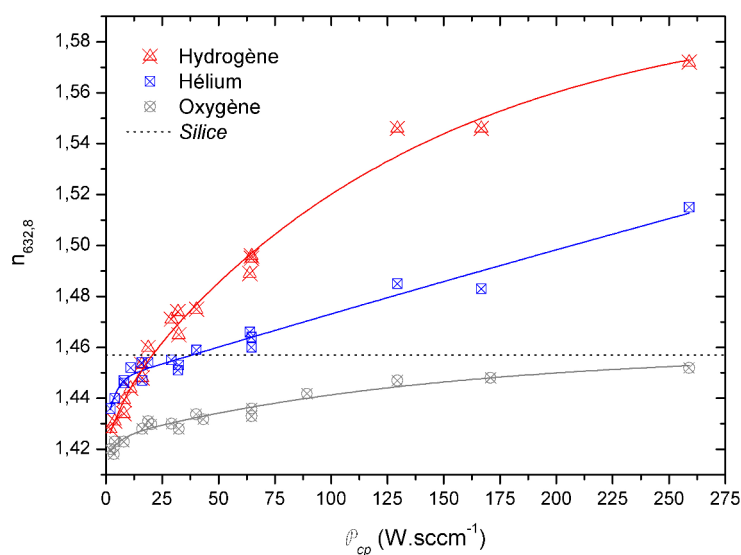


FIGURE 4.8 – Évolution de l'indice optique à 632,8 nm de couches minces de 150 nm d'épaisseur en fonction de P_{cp} pour les trois cas étudiés.

oxygène sont très faibles. Le dernier point de cette courbe représente des matériaux obtenus dans des conditions plasma très énergétiques et ayant une stœchiométrie proche de celle de la silice comme vu précédemment. Cependant, les matériaux obtenus par ce traitement ont un indice optique inférieur à celui que l'on pourrait attendre pour une telle composition (1,457⁶). Cela peut confirmer la présence de carbone (voire d'hydrogène) dans une couche mince élaborée dans ces conditions comme l'ont montré les mesures de composition par XPS.

Pour de faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$, les courbes de tendance semblent montrer une transition dans l'évolution de l'indice optique avec les paramètres de dépôt. Cette transition se situe vers 12 W·sccm⁻¹, valeur proche du changement de régime observé au chapitre précédent. Cette observation vient donc appuyer la thèse d'un changement des mécanismes de croissance vers ces valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$.

4.2 Conformation : du plasma au dépôt

Cette étude repose sur l'analyse des bandes d'absorption infrarouge par les différents groupements moléculaires présents dans le système étudié. Les appareillages et protocoles de mesure utilisés pour l'étude des films minces sont ceux décrits à la **section 2.1** page 37. Le protocole employé pour l'étude de la phase gazeuse est décrit dans la section correspondante.

L'objectif de cette section est double. Nous utilisons la spectroscopie d'absorption infrarouge en phase gazeuse afin d'obtenir des informations sur les mécanismes à l'origine de la synthèse d'espèces susceptibles de conduire à la croissance des revêtements pour chaque cas étudié (différents gaz de dilution). Au regard de la conformation des films minces, déterminée également par spectroscopie d'absorption infrarouge, nous essayons de comprendre la manière dont les espèces produites en phase gazeuse conduisent à la formation d'un dépôt et à sa conformation.

4.2.1 Du précurseur au film mince

Nous avons vu au **chapitre 1** que le procédé de synthèse comportait trois étapes principales : transport du précurseur en phase gazeuse vers le réacteur, action du plasma sur cette molécule et croissance du revêtement à partir des radicaux formés dans le plasma.

Pour tenter de comprendre une partie des mécanismes principaux mis en jeu dans ce processus de synthèse, nous étudions la phase gazeuse et la phase solide qui en est issue par spectroscopie d'absorption infrarouge. Afin de mettre en évidence la difficulté du problème et avant d'entrer dans le détail des analyses, il peut être intéressant de situer de manière globale les points-clefs que nous tentons de comprendre.

⁶Indice optique de la silice.

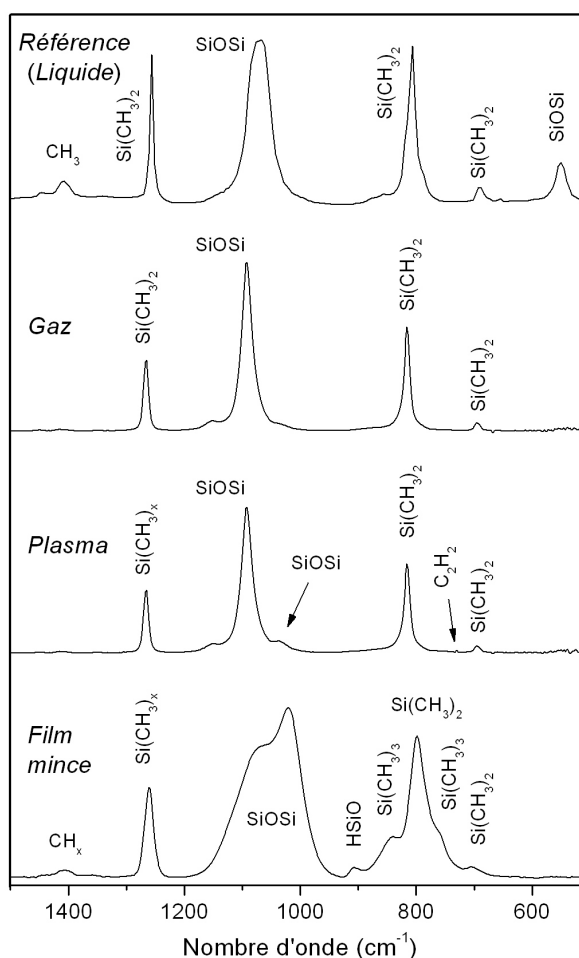


FIGURE 4.9 – Détail des spectres d'absorption infrarouge de la molécule OMCTSO en phases liquide, gazeuse, plasma et solide après polymérisation plasma (film mince).

La **figure 4.9** représente les spectres d'absorption infrarouge des phases sous lesquelles se présente la molécule de précurseur au cours du procédé : liquide, gaz, plasma (à base d'hélium dans cet exemple) et film mince (issu d'un plasma à base d'hélium dans cet exemple). Le spectre du liquide sert de référence pour l'indexation des modes de vibrations des groupements moléculaires du précurseur.

Seule la zone d'absorption intense entre 700 et 1500 cm^{-1} est représentée.⁷ La molécule d'octaméthylcyclotétrasiloxane, décrite à la **section 1.2.2** page 29, est en définitive assez simple à étudier dans la mesure où elle ne contient que deux types de groupements : des siloxanes (SiO) et des diméthylsililes ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2$). Ainsi, la zone d'absorption infrarouge

⁷Les spectres sont analysés de façon détaillée et exhaustive dans les sections suivantes.

représentée sur la **figure 4.9** montre que, pour les conditions étudiées, les phases gaz et solide conservent la trace des bandes d'absorption caractéristiques de ces groupements⁸ propres au précurseur employé : τ CH₃, δ CH₃ dans Si(CH₃)_x,⁹ ν_{as} SiOSi, ν Si-C dans Si(CH₃)₂, ν Si-C dans Si(CH₃)₂ et ν_s SiOSi. La zone d'absorption autour de 1400 cm⁻¹ correspond à des vibrations des groupements CH.

En comparaison du spectre de référence, le spectre de la phase gazeuse montre que la vibration ν_{as} SiOSi présente une bande d'absorption plus étroite et que les vibrations ν_s SiOSi et τ CH₃ ne sont plus observées. Cela peut être dû au fait que pour deux états physiques distincts, l'énergie reçue par la molécule ne permettra pas systématiquement l'activation de certains modes de vibration ou alors avec un décalage en énergie [123]. Il est également possible que ces absorptions ne soient plus visibles du fait d'un nombre d'oscillateurs moins important (densité de la phase gazeuse beaucoup plus faible que celle de la phase liquide) ce qui expliquerait aussi la baisse d'intensité de l'absorption des vibrations des groupements diméthylsilile (ceci n'est pas visible pour ν_{as} SiOSi car cette bande est utilisée pour la normalisation des spectres de manière à pouvoir les comparer convenablement). Outre sa diminution de largeur, l'absorption de la vibration ν_{as} SiOSi voit son maximum se déplacer de 20 cm⁻¹ vers les nombres d'onde plus élevés ce qui peut traduire une conformation différente de la molécule lors du changement d'état [124]. Enfin, il se situe à 1030 cm⁻¹ et 1150 cm⁻¹ deux petits pics d'absorption qui n'apparaissaient pas dans le spectre de référence, nous verrons plus loin à quoi ils peuvent correspondre.

Lorsque la molécule est soumise à l'action du plasma, le spectre d'absorption infra-rouge représenté ici conserve la trace des vibrations des groupements caractéristiques du précurseur. L'intensité de l'absorption de ces groupements est néanmoins plus faible qu'en l'absence de plasma ce qui traduit le fait que certaines molécules de précurseur ont perdu certains de leurs groupements chimiques suite à des collisions inélastiques. Le spectre laisse également apparaître, de manière discrète mais réelle comme nous le verrons plus loin, des vibrations de groupements qui n'existent pas dans la molécule de précurseur. Il se distingue à la base de la bande d'absorption de ν_{as} SiOSi, deux petits pics à 1035 cm⁻¹ et 1150 cm⁻¹ correspondant à la vibration de groupements siloxane dans une conformation différente de celle de la molécule de précurseur. L'intensité de leur absorption semble modifiée sous l'action du plasma. À 730 cm⁻¹ le spectre permet de distinguer la vibration ν C-H dans C₂H₂. Ces groupements et composés sont issus de réactions chimiques en phase homogène entre les radicaux issus de la fragmentation de la molécule pour le cas présenté ici (un plasma à base de gaz neutre). Nous aurons l'occasion de voir dans l'étude détaillée combien la synthèse de ces espèces prend une part importante pour la conformation du matériau obtenu et comment la nature du gaz de dilution influence ou modifie ces réactions.

⁸Nous reviendrons sur l'indexation détaillée des bandes d'absorption dans les sections suivantes.

⁹Cette vibration est commune aux groupements $\equiv$ SiMe, $=$ SiMe₂ et $-$ SiMe₃.

Le spectre du film mince montre combien la conformation du matériau obtenu par ce procédé est éloignée de celle du précurseur. Comme nous l'avons vu au premier chapitre, le procédé ne conduit pas à l'activation du précurseur sur lui-même (polymérisation au sens classique) mais à la synthèse d'un matériau tout à fait différent. L'absorption la plus intense est celle de la vibration ν_{as} SiOSi qui se présente sous la forme d'un large pic à deux maxima. Autour de la bande d'absorption de ν Si-C dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, se trouvent les contributions d'au moins trois nouvelles bandes d'absorption : ν_{as} et ν_{s} Si-C dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et δ HSiO.

L'élargissement des bandes d'absorption est, en première approche, révélateur de l'augmentation du niveau de désordre pour le groupement considéré : le même groupement est présent dans différentes conformations. La contribution au spectre de bandes d'absorption n'existant pas dans la molécule de précurseur signifie que de nouveaux groupements moléculaires ou de nouveaux modes de vibration sont présents dans le film mince obtenu par polymérisation plasma.

Cet aperçu général du procédé de dépôt montre que l'approche des mécanismes à l'origine de la croissance et de la conformation du film mince n'est ni simple ni évidente. La technique d'analyse mise en œuvre permet néanmoins de distinguer trois étapes principales dans ces mécanismes :

- des réactions de fragmentation : perte de groupements moléculaires par le précurseur par collisions inélastiques (réactions en phase homogène)
- des réactions de combinaison : production de nouvelles espèces par réaction chimique à partir des radicaux issus de réactions de fragmentation (réactions en phase homogène)
- des réactions de réticulation : réticulation des radicaux ou espèces créées en phase gazeuse éventuellement accompagnées de réactions chimiques (réactions en phase hétérogène¹⁰)

Nous essayons par la suite de déterminer les réactions principales qui peuvent se produire lors de ces trois étapes. Nous verrons comment le gaz de dilution et le paramètre $\mathcal{P}_{cp}$ influent sur les équilibres de ces réactions et chercherons à savoir quels composés sont à l'origine de la croissance ainsi que la manière dont ils réticulent pour donner telle ou telle conformation au dépôt. Il est évident qu'il paraît bien ambitieux de prétendre y parvenir à partir d'une simple et unique étude par spectroscopie d'absorption infrarouge. Notre objectif est humble et avec l'aide de ce qui a déjà été observé pour des situations comparables, nous chercherons à distinguer des phénomènes macroscopiques permettant de mettre en lumière des mécanismes prédominants.

¹⁰Dans certaines conditions, la réticulation peut se produire en phase homogène. Un tel mécanisme conduit à la formation de poudres néfastes à la stabilité du procédé et à la qualité du dépôt.

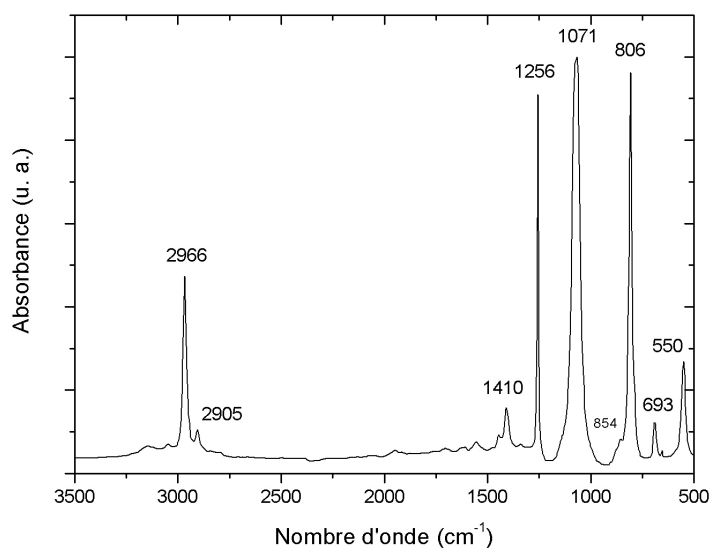


FIGURE 4.10 – Spectre infrarouge de l'octaméthylcyclotétrasiloxane liquide [14].

4.2.2 Le spectre de référence

L'analyse *FTIR* du précurseur liquide utilisé permet d'établir une solide base de travail quant à la nature des vibrations moléculaires observées pour les groupements chimiques considérés. L'objectif est d'identifier clairement les vibrations moléculaires pertinentes afin de pouvoir ensuite déterminer dans quelle mesure la conformation du matériau s'éloigne de celle de la molécule de précurseur. Le spectre de référence fourni par le *NIST* [14] est utilisé ici (figure 4.10).

Groupements méthyle

L'indexation précise et juste des différents modes de vibrations des groupements méthyles liés à un atome de silicium n'est pas forcément évidente. Trois types d'études différentes peuvent servir de source d'information valable. Premièrement, les travaux concernant l'étude infrarouge de composés hydrocarbonés [48, 49]. Deuxièmement, les travaux traitant de l'étude infrarouge de composés de type méthyle silane [125, 126]. Enfin, les travaux sur les composés de type méthyle siloxane [60, 61, 127–130]. Plus les composés sont simples, plus les travaux sont pertinents et précis. À mesure que les composés se complexifient, les études deviennent de plus en plus divergentes. Cela est dû à l'influence de la nature des substituants présents aux côtés des groupements étudiés sur les différents modes de vibration de ceux-ci. Leur interprétation en devient d'autant plus délicate. Il est donc facile

TABEAU 4.4 – Indexation des modes de vibration des groupements méthyle et méthylsile présents dans la molécule OMCTSO à l'état liquide.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Références
2966	ν_{as} C-H dans CH ₃	48, 49, 60, 125, 128
2905	ν_s C-H dans CH ₃	48, 49, 60, 125, 128
1410	τ CH ₃ dans Si(CH ₃) _x	60, 125, 126, 128
1256	δ CH ₃ dans Si(CH ₃) _x	48, 60, 61, 125–129, 131
854	γ_r CH ₃ dans Si(CH ₃) ₂	126, 128, 131, 132
806	ν Si-C dans Si(CH ₃) ₂	60, 125, 127–129, 131
693	ν Si-C dans Si(CH ₃) ₂	125–127, 132

d'identifier tout à fait clairement la nature d'un groupement étant à l'origine d'une bande d'absorption mais il est beaucoup plus difficile d'identifier de manière univoque le mode de vibration engendrant cette absorption dans des molécules complexes.

Les absorptions à 2966 cm⁻¹ et 2905 cm⁻¹ sont dues aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique dans le plan des liaisons C-H dans CH₃. On retrouve ces bandes d'absorption dans tous les composés carbonés. La bande à 1410 cm⁻¹ correspond à l'absorption de la vibration de déformation asymétrique hors du plan (*twisting*) des groupements CH₃. Dans les composés carbonés, cette bande est plutôt attendue à 1450 cm⁻¹ [48] mais la présence d'une liaison Si-C sur le même atome de carbone engendre sur les vibrations des groupements CH présents une diminution de la fréquence de vibration [130]. La vibration de déformation des groupements CH₃ à 1256 cm⁻¹ est la plus caractéristique des méthylsiles. En effet, cette bande apparaît uniquement lorsque des groupements méthyle sont liés à un atome de silicium. Les sources bibliographiques ne sont pas toutes en accord quant à la nature de la vibration donnant lieu à cette absorption. Il s'agit soit d'une déformation symétrique dans le plan ou hors du plan (*scissoring* ou *wagging*) [60, 61, 125, 126, 128] soit d'une déformation asymétrique dans le plan (*rocking*) [48, 127, 129]. Il s'agit en tout cas d'une vibration de déformation (*bending*) et c'est pour cela qu'on la retrouve dans de nombreux ouvrages simplement notée δ CH₃ car δ est dans certaines dénominations le symbole générique des vibrations de déformation. Nous ferons de même et la noterons δ . Il n'y a cependant aucun doute sur l'origine de cette absorption due aux groupements Si(CH₃)_x. Sa fréquence de vibration dépend du nombre de méthyles attachés au silicium et peut évoluer de 1270 cm⁻¹ à 1250 cm⁻¹ : Si(CH₃)₁ absorbe à 1270 cm⁻¹, Si(CH₃)₂ absorbe

TABEAU 4.5 – Indexation des modes de vibration des groupements siloxane présents dans la molécule OMCTSO à l'état liquide.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Références
1071	ν_{as} SiOSi	15, 48, 60, 127, 129, 131, 132, 134
550	ν_s SiOSi	60, 127, 128, 134, 135

à 1260 cm⁻¹ et Si(CH₃)₃ absorbe à 1250 cm⁻¹ [131]. Cette bande est toujours accompagnée des vibrations d'élongation des liaisons Si-C ou des vibrations de déformation des méthyles dans les groupements triméthylsilile et diméthylsilile (voire méthylsilile) correspondants. Ainsi, la déformation asymétrique dans le plan des groupements CH₃ dans Si(CH₃)₃ absorbe à 845 cm⁻¹ et les vibrations d'élongation de la liaison Si-C dans Si(CH₃)₃ absorbent à 845 cm⁻¹ et 760 cm⁻¹.¹¹ De même, la déformation asymétrique dans le plan des groupements CH₃ dans Si(CH₃)₂ absorbe à 855 cm⁻¹ et les vibrations d'élongation de la liaison Si-C dans Si(CH₃)₂ absorbent à 800 cm⁻¹ et 690 cm⁻¹.¹¹ Le spectre de l'octaméthylcyclotétrasiloxane liquide montre les absorptions des vibrations γ_r CH₃ dans Si(CH₃)₂ à 854 cm⁻¹ et ν_{as} et ν_s Si-C dans Si(CH₃)₂ à 806 cm⁻¹ et 693 cm⁻¹.

Le **tableau 4.4** regroupe les bandes d'absorption facilement identifiables ainsi que les modes de vibrations correspondants et les références bibliographiques sources.

Groupements siloxane.

L'indexation des bandes d'absorption des groupements siloxane est relativement aisée pour ce qui est de la phase liquide. Des travaux étudiant de nombreux composés organosiliciés [127, 129, 130, 133] ont permis de mettre en évidence les contributions des différents modes de vibration des groupements siloxane.

Il ressort de ces travaux deux types de comportement en absorption infrarouge en fonction de la nature cyclique ou linéaire du groupement siloxane dans un composé organosilicié. La bande d'absorption de l'élongation asymétrique évolue entre 1010 cm⁻¹ et 1125 cm⁻¹. Dans le cas d'une conformation linéaire, cette bande va fortement s'élargir avec la longueur de la chaîne siloxane. Cet élargissement s'accompagne d'un dédoublement du pic avec deux maxima autour de 1080 cm⁻¹ et 1020 cm⁻¹. Ce dédoublement est observable à partir de groupements trisiloxane. Dans le cas d'une conformation cyclique, la bande d'absorption de l'élongation asymétrique va se déplacer de 1020 cm⁻¹ à 1090 cm⁻¹ avec la largeur du cycle siloxane. A partir de cycles hexasiloxane ou heptasiloxane, la bande d'absorption

¹¹Les modes symétrique et anti-symétrique sont confondus dans la plupart des sources bibliographiques.

s'élargit et se dédouble en deux maxima autour de 1050 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} . Pour la molécule d'octaméthylcyclotétrasiloxane en phase liquide, le spectre montre donc une large bande d'absorption, ne présentant qu'un seul maximum, centré sur 1071 cm^{-1} et correspondant à $\nu_{\text{as}}\text{ SiOSi}$. La bande d'absorption à 550 cm^{-1} est également due à une vibration des groupements siloxane. Son indexation est par contre plus délicate. Pour la molécule liquide, cette absorption correspond à $\nu_s\text{ SiOSi}$ [127, 128] mais sa position dépend beaucoup de la conformation de la molécule. C'est un mode très actif en spectroscopie Raman et beaucoup moins en *FTIR*. Une vibration de déformation symétrique dans un cycle engendre une pulsation de celui-ci, c'est pourquoi cette vibration est parfois dénommée « pulsation de cycle ». D'autres auteurs assignent cette bande à $\nu_s\text{ SiOSi}$ mais émettent l'hypothèse d'une possible vibration d'élongation de la liaison SiC [127, 135].

Le **tableau 4.5** regroupe les bandes d'absorption des groupements siloxane de la molécule de précurseur ainsi que les modes de vibrations correspondants et les références bibliographiques source.

4.2.3 Analyse du plasma

La spectroscopie d'absorption infrarouge en phase gazeuse est un moyen de révéler le comportement du précurseur dans le plasma. L'évolution des différentes bandes d'absorption infrarouge en fonction des paramètres de la décharge permet de caractériser la dissociation du précurseur et l'identification de certains des composés nouvellement formés.

Montage *FTIR* in-situ

La **figure 4.11** représente de manière schématique le montage expérimental réalisé pour les mesures d'absorption infrarouge in-situ en phase gazeuse. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le LSGS de Nancy sur un de leurs réacteurs de dépôt. Les mesures ont été effectuées avec un appareil BRUKER modèle EQUINOX 55 fonctionnant avec le logiciel OPUS 4.0. Les acquisitions sont faites en un seul passage dans le plasma grâce à un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) déporté de l'autre côté de la chambre de dépôt. Le faisceau pénètre dans le réacteur au travers de fenêtres ZnSe. Les mesures sont effectuées de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} à raison de 180 scans par mesure.

Analyse et évolution des spectres pour les trois cas étudiés

Les conditions expérimentales pour l'étude des plasmas de dépôt sont réunies au **tableau 4.6**. La **figure 4.12** représente les spectres d'absorption infrarouge dans la gamme 4000 – 400 cm^{-1} pour les procédés de dépôt à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane en dilution

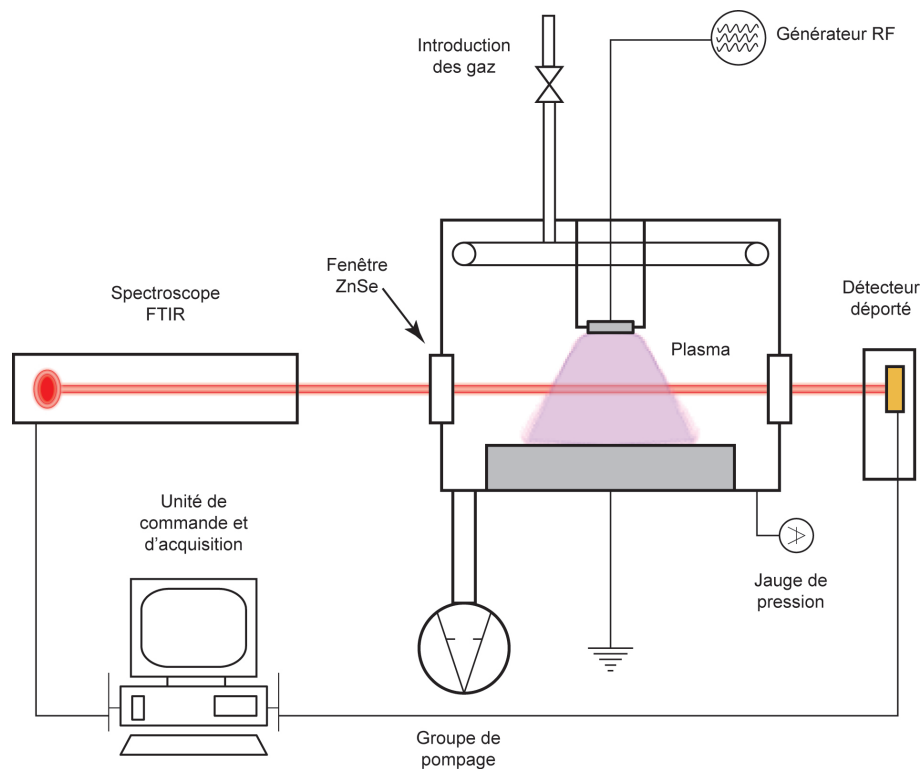


FIGURE 4.11 – Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure d'absorption infrarouge in-situ en phases gaz et plasma.

avec de l'hélium, de l'hydrogène et de l'oxygène. Le spectre de la phase gazeuse sans plasma est représenté aux côtés de spectres obtenus pour différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$. Le détail des zones d'absorption intense est représenté sur la **figure 4.13**.

L'observation générale de ces spectres pour différentes conditions plasma montre deux principales zones d'absorption centrées sur 3000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} . Comme cela a déjà été observé à la **section 4.2.1**, les différents spectres montrent que pour les conditions étudiées, ils gardent la trace des bandes d'absorption correspondant aux vibrations moléculaires des groupements composant la molécule de précurseur (voir **tableaux 4.4** et **4.5**).

Ainsi, les pics d'absorption à 2972 cm^{-1} et à 2914 cm^{-1} correspondent aux vibrations

TABEAU 4.6 – Paramètres opératoires pour l'étude de l'absorption infrarouge de la phase plasma.

Débit en Hélium (sccm)	Débit en Hydrogène (sccm)	Débit en Oxygène (sccm)	Débit en OMCTSO (sccm)	Distance inter-électrode (mm)	Pression de travail (Pa)
70	110	58	4,4	55	25

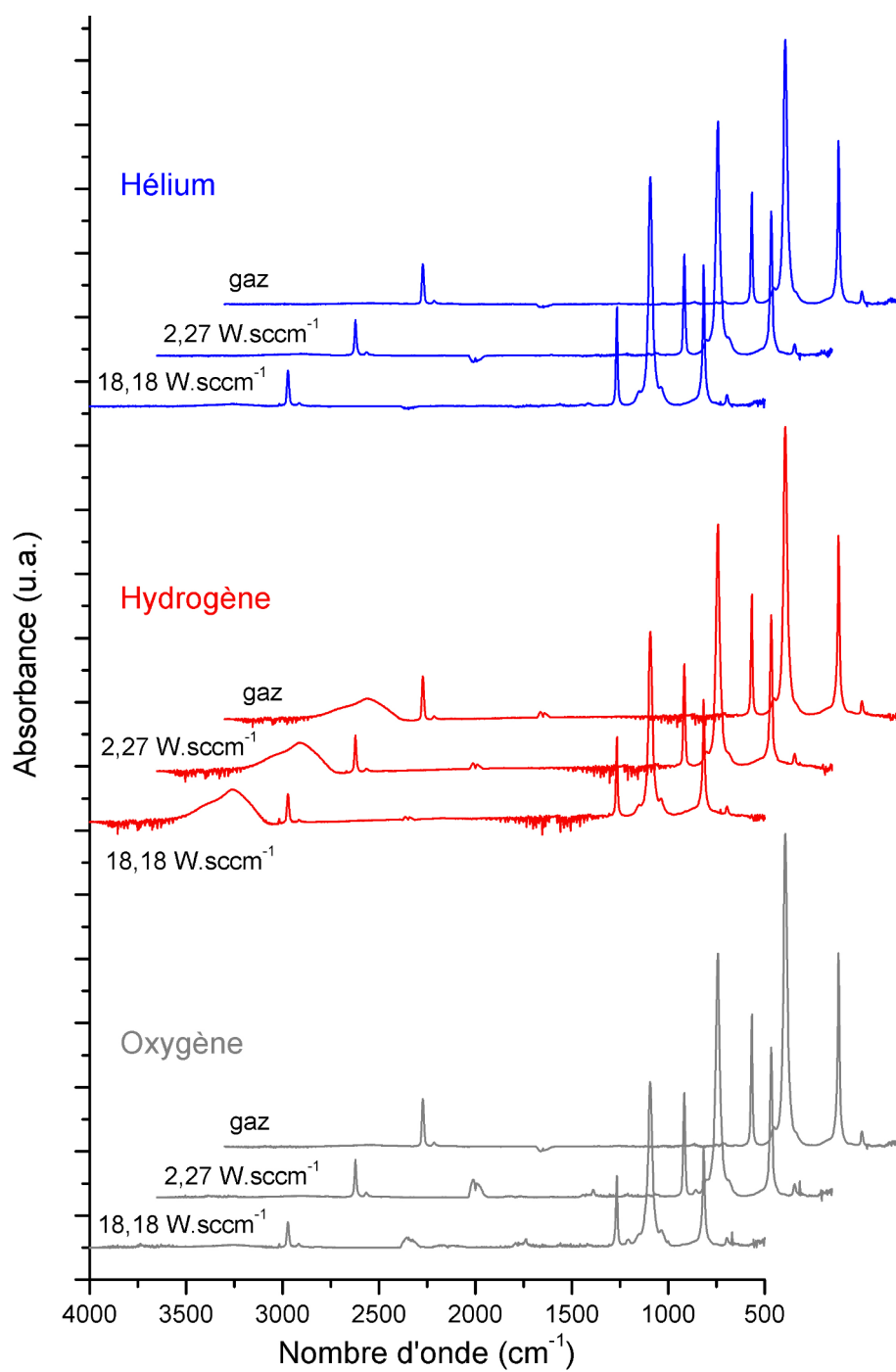
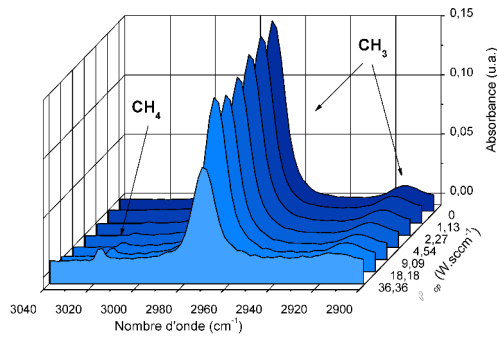
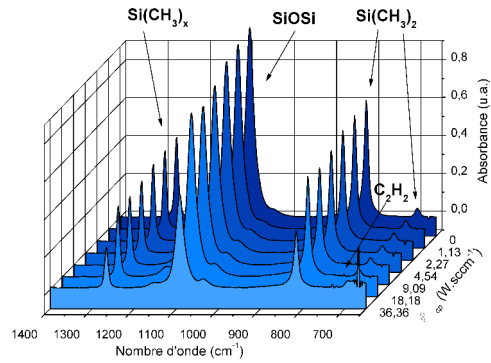


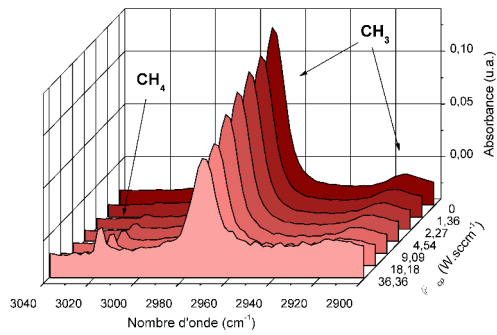
FIGURE 4.12 – Spectres d'absorption infrarouge des phases gaz et plasma pour les trois situations étudiées (hélium, hydrogène et oxygène) à différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$.



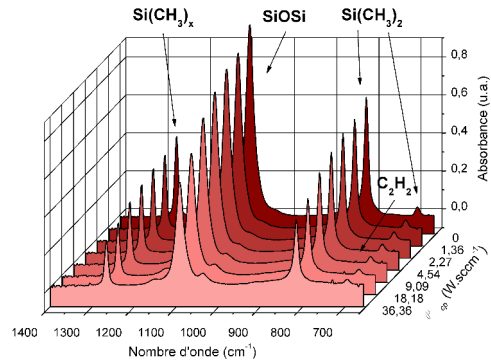
(a) Détail de la bande d'absorption $3040\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'hélium.



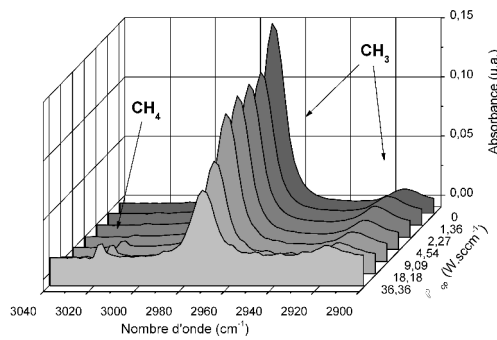
(b) Détail de la bande d'absorption $1400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'hélium.



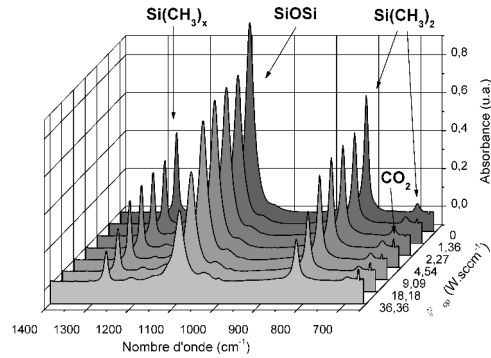
(c) Détail de la bande d'absorption $3040\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'hydrogène.



(d) Détail de la bande d'absorption $1400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'hydrogène.



(e) Détail de la bande d'absorption $3040\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'oxygène.



(f) Détail de la bande d'absorption $1400\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'oxygène.

FIGURE 4.13 – Détails des zones d'absorption intense des spectres infrarouge des phases gaz et plasma pour les trois situations étudiées et différentes conditions plasma.

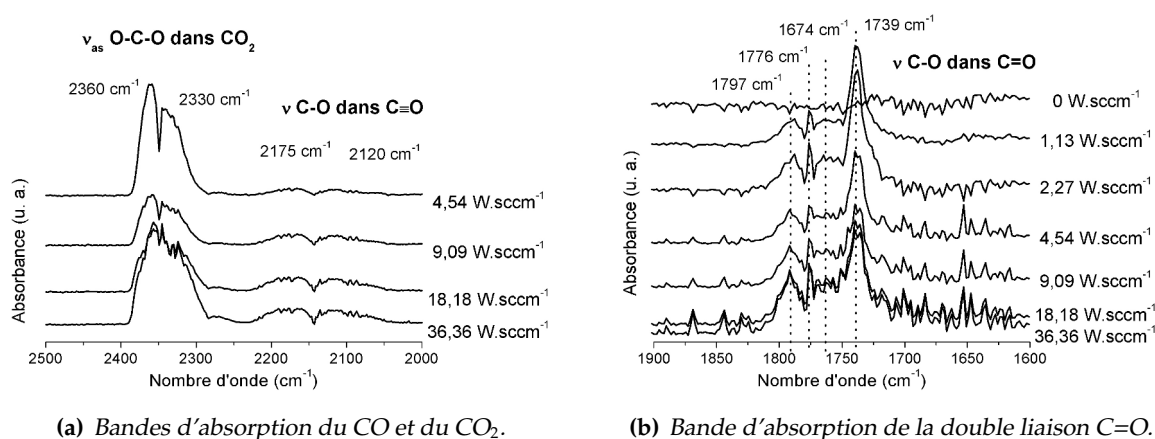


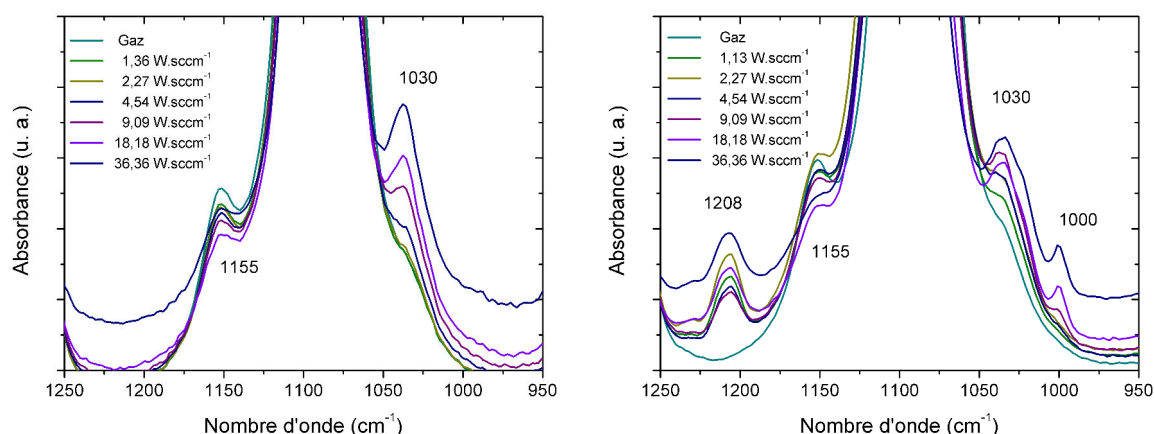
FIGURE 4.14 – Absorption infrarouge de la phase gazeuse pour le cas du mélange OMCTSO/oxygène dans la région 2500–1500 cm⁻¹.

ν_{as} C-H et ν_s C-H dans CH₃; les pics d'absorption à 1265 cm⁻¹, à 815 cm⁻¹ et à 694 cm⁻¹ correspondent aux vibrations δ CH₃ dans Si(CH₃)_x, ν_{as} et ν_s Si-C dans Si(CH₃)₂; enfin le pic d'absorption à 1092 cm⁻¹ correspond à la vibration ν_{as} Si-O-Si. Par ailleurs, le détail des zones représentées sur la **figure 4.13** permet de distinguer plusieurs absorptions qui n'existent qu'en présence de plasma.

L'observation des spectres dans la zone d'absorption de 3040 cm⁻¹ à 2900 cm⁻¹ permet d'identifier la présence d'une espèce formée dans le plasma, et ce, pour les trois cas de dilution étudiés : neutre, réducteur ou oxydant (**figures 4.13(a), 4.13(c) et 4.13(e)**). Autour de 3017 cm⁻¹, les spectres montrent un petit pic d'absorption particulièrement visible pour des valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ élevées. Cette absorption correspond à la vibration ν_{as} C-H dans CH₄ [136, 137].

Dans le cas d'une dilution avec de l'hélium ou de l'hydrogène, l'observation des spectres dans la zone d'absorption de 1400 cm⁻¹ à 600 cm⁻¹ permet d'identifier la présence d'une autre espèce formée dans le plasma. En effet, il apparaît sur les spectres à valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ élevées, une petite bande d'absorption à 730 cm⁻¹ qui correspond vraisemblablement à ν CH dans C₂H₂ [14, 136] (acétylène).

Tous les spectres montrent la vibration ν_{as} CO₂ (2360 et 2330 cm⁻¹) [136, 138, 139] avec une absorption aléatoirement positive ou négative. Cela est dû à l'absorption de l'atmosphère traversée avant le réacteur qui n'est pas forcément constante, c'est pour cela que l'intensité de l'absorption oscille (il y a toujours une petite différence avec la mesure de référence). Cependant, sur les spectres obtenus en présence d'oxygène, il est net que cette absorption est positive comme le montre plus en détail la **figure 4.14(a)**. La **figure 4.13(f)**



(a) Bandes d'absorption de ν_{as} Si-O-Si pour le procédé en dilution hydrogène.

(b) Bandes d'absorption de ν_{as} Si-O-Si pour le procédé en dilution oxygène.

FIGURE 4.15 – Absorption infrarouge des phases gaz et plasma dans la région 1250 – 950 cm^{-1} .

permet de distinguer à 667 cm^{-1} un petit pic d'absorption correspondant à $\delta \text{ CO}_2$ [136, 139] et qui vient confirmer la présence de CO_2 dans le plasma. Il est donc très probable que le cas de l'oxygène produise du dioxyde de carbone comme cela a déjà été observé [140–143] pour des situations similaires. Les spectres révèlent également deux pics à 2175 et 2120 cm^{-1} dus à l'absorption de $\nu \text{ C-O}$ dans $\text{O}\equiv\text{C}^*$ [14, 136] (**figure 4.14(a)**). Ce monoxyde de carbone peut être généré par le procédé ou issu de la fragmentation du CO_2 . Toujours pour les plasmas à base d'oxygène, la zone $1850\text{--}1650 \text{ cm}^{-1}$ (**figure 4.14(b)**) montre une bande d'absorption, composée de quatre pics (1797 , 1776 , 1764 et 1739 cm^{-1}), caractéristique de la vibration $\nu_{\text{s}} \text{ C-O}$ de la double liaison C=O [123, 142, 144]. Cette absorption ne peut provenir du CO_2 ni du CO . Comme elle n'est pas accompagnée d'autres bandes caractéristiques évidentes (peut être à 1200 et 990 cm^{-1}), il est difficile d'attribuer à un groupement spécifique cette vibration. Ce groupement carbonyle fait cependant vraisemblablement partie de composés plus importants comme des acides ($-\text{CO}_2\text{H}$) ou des esters ($-\text{COH}$) [48, 140, 143, 145, 146] issus de réactions en phase gazeuse.

La zone d'absorption de ν_{as} Si-O-Si entre 1250 et 950 cm^{-1} est représentée en détail sur la **figure 4.15** pour les spectres des traitements sous hydrogène et sous oxygène. L'attention est portée ici sur les deux épaulements à 1030 cm^{-1} et à 1155 cm^{-1} . Il est en réalité difficile de les indexer avec certitude. Il semble cependant important d'y prêter attention dans la mesure où l'on retrouve dans la phase solide des absorptions infrarouge proches de ces nombres d'onde (voir **figure 4.9** page 98) et que la **figure 4.15** montre que ces absorptions évoluent

avec les paramètres du plasma. Comme discuté à la **section 4.2.2** lors de l'analyse du spectre de référence, l'étude de composés organosiliciés présentant différentes conformations de la liaison siloxane permet de penser que ces bandes sont associées à cette liaison (voir les références associées à l'indexation de la bande à 1071 cm^{-1} dans le **tableau 4.5** page 103). Ainsi, les bandes à 1155 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} proviennent probablement des vibrations ν_{as} de siloxanes à chaînes plus longues (pentasiloxanes) ou plus courtes (trisiloxanes).

Dans cette hypothèse, la présence de ces épaulements en l'absence de plasma peut alors provenir des vibrations ν_{as} de pentasiloxanes et de trisiloxanes issus de réactions en phase gazeuse induites par photochimie ou par l'humidité [147, 148] présente dans le réacteur.

En présence de plasma, on constate que la bande à 1030 cm^{-1} absorbe de manière plus significative lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ augmente. Cette évolution trouve une explication logique en supposant que ces groupements trisiloxane sont issus de la fragmentation croissante avec $\mathcal{P}_{cp}$ de la liaison siloxane de la molécule de précurseur. Par contre, la bande à 1155 cm^{-1} ne présente pas d'évolution significative. Elle semble néanmoins légèrement diminuer avec $\mathcal{P}_{cp}$ ce qui suppose que la synthèse de chaînes siloxane plus longues diminue avec ce paramètre. Notons que pour ces deux groupements, il n'est pas possible de distinguer leur caractère linéaire ou cyclique.

La bande à 1155 cm^{-1} pourrait également être attribuée à la vibration γ_r CH_3 dans SiOCH_3 comme on peut le voir dans les éthoxysilanes. Cette dernière est toujours accompagnée de ν_{as} SiOC dans SiOCH_3 qui absorbe à des nombres d'onde un peu plus faibles. Elle interférerait cependant avec les vibrations de ν_{as} SiOSi , sa contribution serait donc confondue avec celles-ci. La présence d'une absorption à 1155 cm^{-1} avec et sans plasma permet cependant de douter de la présence d'un tel groupement pour les situations étudiées ici.

Dans le cas de traitement sous oxygène, on peut aisément distinguer à 1208 cm^{-1} une bande d'absorption, qui n'existe pas dans les deux autres types de traitements. Cette absorption correspond vraisemblablement à un mode longitudinal optique (LO) de la vibration ν_{as} Si-O-Si . C'est un mode que l'on retrouve habituellement dans un environnement SiO_4 propre à la silice en phase solide. L'intensité de son absorption ne montre pas d'évolution majeure avec la puissance dissipée mais sa présence permet de supposer l'existence dans le plasma de composés présentant ce type de conformation. Cette bande est également visible sur des spectres d'absorption infrarouge de plasmas d'autres d'organosiliciés en mélange avec de l'oxygène [140, 141, 146] mais n'est malheureusement jamais discutée. Toujours dans le cas de l'oxygène, les spectres obtenus à haute valeur de $\mathcal{P}_{cp}$ montrent un petit pic d'absorption infrarouge à 1000 cm^{-1} . Il peut s'agir ici, encore une fois, d'un mode ν_{as} Si-O-Si que l'on retrouve lorsque les groupements siloxane sont hydrogénés [149, 150].

Remarque Seuls les spectres de la phase gazeuse en présence d'hydrogène comportent une bande d'absorption autour de 3300 cm^{-1} , y compris en l'absence de plasma. Associée au

TABEAU 4.7 – Indexation des modes de vibration des groupements nouveaux identifiés dans le plasma.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Références	Mélange concerné
667	δ OCO dans CO ₂	136, 139	O ₂
730	ν C-H dans C ₂ H ₂	14, 136	He, H ₂
1000	ν_{as} SiOSi dans SiOSi:H		O ₂
1030	ν_{as} SiOSi, trisiloxanes		He, H ₂ , O ₂
1155	ν_{as} SiOSi, pentasiloxanes		He, H ₂ , O ₂
1208	ν_{as}^{LO} SiOSi		O ₂
1700–1800	ν C-O dans -CO ₂ H ou -COH	123, 144	O ₂
2120 et 2175	ν C-O dans C $\equiv$ O	14, 136	O ₂
2330 et 2360	ν_{as} OCO dans CO ₂	136, 138, 139	O ₂
3017	ν_{as} C-H dans CH ₄	136, 137	He, H ₂ , O ₂

bruit autour de 1500 cm⁻¹, cette bande, comprenant au moins deux composantes (3260 cm⁻¹ et 3400 cm⁻¹), correspond aux vibrations de la liaison O-H pour des groupements hydroxyle libres ou présents dans la molécule H₂O. Étant donné que le spectre sans plasma contient également de l'eau, il est certain que cette eau provient d'un artefact.¹² Cette zone du spectre n'est donc pas exploitable. Les spectres obtenus sous oxygène laissent transparaître, de manière moins visible, des traces de vibration de groupements OH notamment à forte valeur de $\mathcal{P}_{cp}$. Il est donc probable que cette situation produise de l'eau, des radicaux OH ou des groupements silanol.

Bilan L'observation générale de ces spectres pour différentes conditions plasma montre une évolution constante des bandes d'absorption lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ varie de 1,1 à 36,3 W·sccm⁻¹. Les bandes d'absorption des groupements propres à la molécule de précurseur voient leurs intensités diminuer lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ augmente. Cette baisse de l'intensité de l'absorption de ces vibrations traduit l'action dissociative du plasma sur les groupements constitutifs de la molécule de précurseur. En parallèle, les absorptions dues aux espèces et groupements nouveaux voient leur intensité augmenter avec $\mathcal{P}_{cp}$. Leur production est donc subordonnée

¹²Probablement dû à une variation de l'atmosphère ambiante traversée par le faisceau avant et après le réacteur de dépôt (voir **figure 4.11** page 105).

à la fragmentation de la molécule de précurseur. De plus, la nature des espèces ainsi créées dépend du gaz de dilution employé.

Tous les composés responsables de bandes d'absorption infrarouge dans les plasmas à base de gaz neutre, réducteur ou oxydant ont été identifiés. Le **tableau 4.7** dresse le bilan des différentes contributions aux spectres pour les bandes qui n'existent pas dans le précurseur. Les bandes indexées en caractères penchés correspondent à l'incertitude de leur origine.

Nous essayons par la suite de décrire les mécanismes dominant les réactions à l'origine de ces comportements. Pour cela, nous formulons deux hypothèses simplificatrices de base :

- Les groupements dont l'intensité de l'absorption infrarouge diminue quand $\mathcal{P}_{cp}$ augmente subissent des réactions de fragmentation par collisions inélastiques.
- Les groupements dont l'intensité de l'absorption infrarouge augmente avec $\mathcal{P}_{cp}$ sont issus de réactions de combinaison entre radicaux issus de réactions de fragmentation avec la participation éventuelle du gaz de dilution.

Réactions de fragmentation

On peut supposer en première approche que le plasma provoque la même réaction que la thermolyse (ou pyrolyse) de l'octaméthylcyclotétrasiloxane [151, 152] c'est-à-dire la production d'un hexaméthylcyclotrisiloxane et d'un diméthylsilanone (**réaction 4.1**), éventuellement assistée par des électrons, et cela, dès de très faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$.

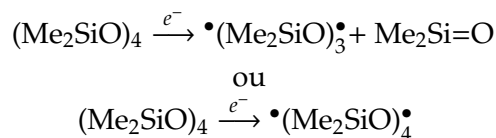
Réaction 4.1



Cette réaction peut expliquer en partie la baisse d'intensité de ν_{as} Si-O-Si à 1092 cm^{-1} (moins d'oscillateurs SiOSi dans une conformation tétrasiloxane) et la hausse de l'intensité de l'absorption à 1030 cm^{-1} (plus d'oscillateurs SiOSi dans une conformation trisiloxane).

Cependant, la réaction ci-dessus est une réaction à l'équilibre. Dans un plasma froid, il faut tenir compte de l'existence de réactions hors d'équilibre thermodynamique. Ainsi, la dissociation de la molécule d'octaméthylcyclotétrasiloxane peut, par exemple, produire des bi-radicaux (**réaction 4.2**) par ouverture des cycles [20, 22] :

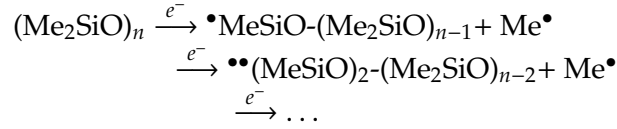
Réaction 4.2



Notons que la réaction ci-dessus peut exister à l'équilibre sous une autre forme par la production de terminaisons de chaînes de type triméthylsilile ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). Cette réaction ne semble pas se produire dans notre cas, tout du moins en phase gazeuse, car aucune vibration de ces groupements n'est observée sur les spectres infrarouge.

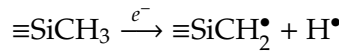
L'action dissociative du plasma sur les groupements méthyle peut être présentée par la réaction générique suivante [152] :

Réaction 4.3



La baisse de l'absorption infrarouge des vibrations des groupements méthyle et diméthylsilile peut également résulter de la perte d'un atome d'hydrogène par ces groupements. Bien que les spectres ne permettent pas de distinguer la présence de groupements méthylène la **réaction 4.4** est fort probable.

Réaction 4.4



Une manière d'interpréter et de synthétiser ces résultats est de les traduire en terme de taux de dissociation τ du précurseur. Cette lecture de l'évolution de l'aire des bandes d'absorption infrarouge en fonction des paramètres de la décharge a déjà été proposée [141, 153] et consiste à considérer la différence entre l'aire des pics d'absorption sans plasma et l'aire des pics d'absorption avec plasma rapportée à l'aire des pics d'absorption sans plasma (**équation 4.1**). L'aire est obtenue grâce à la description des bandes d'absorption par un profil de Voigt (**équation 2.7** page 42).

$$\tau(\%) = \sum_i \frac{(A_{i_0} - A_i)}{A_{i_0}} \quad (4.1)$$

Avec :

A , aire sous le pic d'absorption du spectre normalisé

i , pic d'absorption

indice 0, sans plasma

Ainsi, τ_{OMCTSO} est représenté en fonction du paramètre composite $\mathcal{P}_{cp}$ sur la **figure 4.16**. Il évolue constamment avec $\mathcal{P}_{cp}$. La figure montre que les procédés réactifs ont tendance à dissocier plus le précurseur à faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$. À fortes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$, les traitements sous hydrogène semblent conduire à une limite du taux de dissociation du précurseur contrairement aux traitements hélium et oxygène qui présentent une évolution quasi-linéaire. En admettant qu'il soit possible de dissocier complètement le précurseur [140] (plus de signal d'absorption infrarouge), les expérimentations menées ici n'ont pas permis d'atteindre un tel rendement, aucun traitement ne présentant de valeurs de τ supérieures à 85 %.

Une autre approche consiste à regarder s'il existe une fragmentation préférentielle au

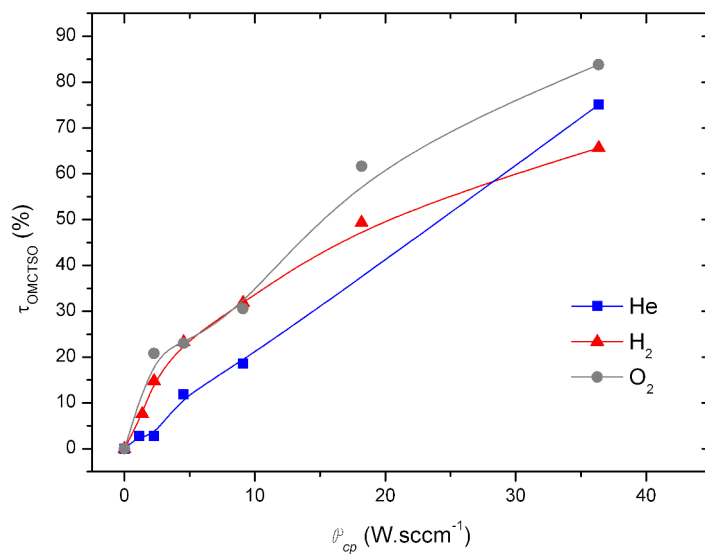


FIGURE 4.16 – Évolution du taux de fragmentation du précurseur dans la décharge en fonction de P_{cp} .

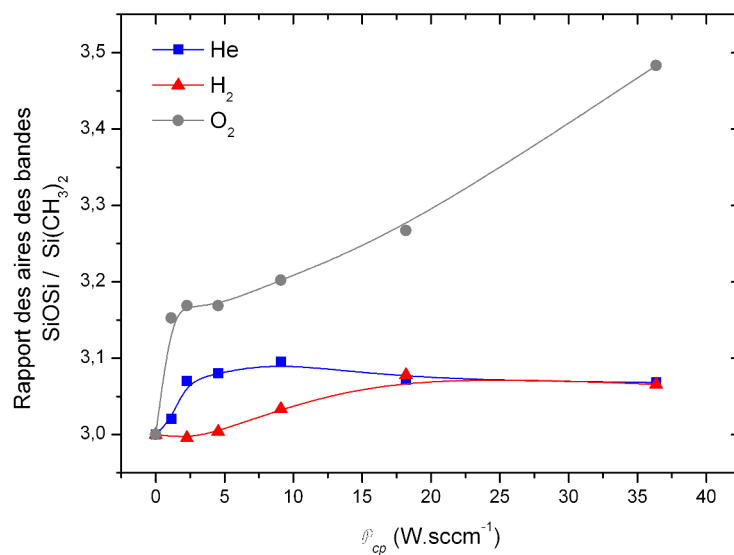


FIGURE 4.17 – Évolution du rapport de la somme des aires des bandes d'absorption des groupements SiOSi sur l'aire de la bande d'absorption des groupements Si(CH₃)₂ en fonction de P_{cp} .

niveau des liaisons Si-O ou Si-C selon le gaz de dilution employé. Pour cela, la **figure 4.17** représente le rapport des aires des bandes d'absorption des groupements de type siloxane et des groupements de type diméthylsilile.

De manière attendue, le cas de l'oxygène se distingue fortement des deux autres par une augmentation du rapport $\text{SiOSi}/\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ très importante avec $\mathcal{P}_{cp}$. Nous verrons lors de l'étude de la conformation des films minces l'importance de cette observation. Le terme de « fragmentation préférentielle » conduit donc à des imprécisions qu'il est nécessaire de souligner pour le cas de l'oxygène. En effet, il est probable qu'en présence d'oxygène, les radicaux tels que $\equiv\text{Si}^\bullet$ issus de la perte d'un groupement méthyle ou de la rupture d'une liaison siloxane du précurseur soient très rapidement oxydés par l'oxygène présent dans la décharge. Cette hypothèse permet d'expliquer à la fois l'allure du rapport $\text{SiOSi}/\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ et la présence d'une absorption infrarouge à 1208 cm^{-1} dans la phase gaz. Elle conduit à penser qu'il existe au sein de la phase gazeuse des groupements $(\text{SiO})_n$ de tailles variables présentant par endroits une conformation SiO_4 .

Il est intéressant de noter que, malgré une dissociation plus importante que dans le cas de l'hélium (cf. **figure 4.16**), le cas de l'hydrogène présente un décalage d'environ $5\text{ W}\cdot\text{sccm}^{-1}$ avant qu'une fragmentation préférentielle sur les groupements organiques ne se produise. Les autres traitements favorisent dès de faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ la fragmentation des groupements organiques. Lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ devient plus important, les cas de l'hélium et de l'hydrogène ne présentent plus de fragmentation préférentielle. Cet aspect reflète l'influence du gaz de dilution sur les **réactions 4.1 à 4.4**.

Un dernier point à souligner résulte de l'étude de l'évolution des différentes bandes d'absorption des vibrations ν_{as} de la liaison SiOSi qui ont été mises en évidence sur la **figure 4.15** page 109. Cette évolution peut être caractéristique de la relation liant les conditions plasma et la dissociation des groupements tétrasiloxane en groupements trisiloxane. Elle est représentée sur la **figure 4.18** par le rapport des aires des bandes d'absorption à 1030 cm^{-1} et à 1090 cm^{-1} . Les traitements sous oxygène et sous hydrogène présentent un comportement assez similaire de ce point de vue avec une évolution relativement constante. Les traitements à base d'hélium semblent présenter deux types de régimes en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$: une forte dépendance pour de faibles valeurs $\mathcal{P}_{cp}$ puis une atténuation du phénomène au-delà de $5\text{ W}\cdot\text{sccm}^{-1}$ environ.

Réactions de combinaison

Les **réactions 4.1** et **4.2** conduisent à la présence de diméthylsilanones et la **réaction 4.3** de $\text{MeSiO}-(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ dans le plasma. Ceux-ci engendrent des processus d'oligomérisation selon le mécanisme proposé par la **réaction 4.5** [151, 152] (réaction inverse de la **réaction**

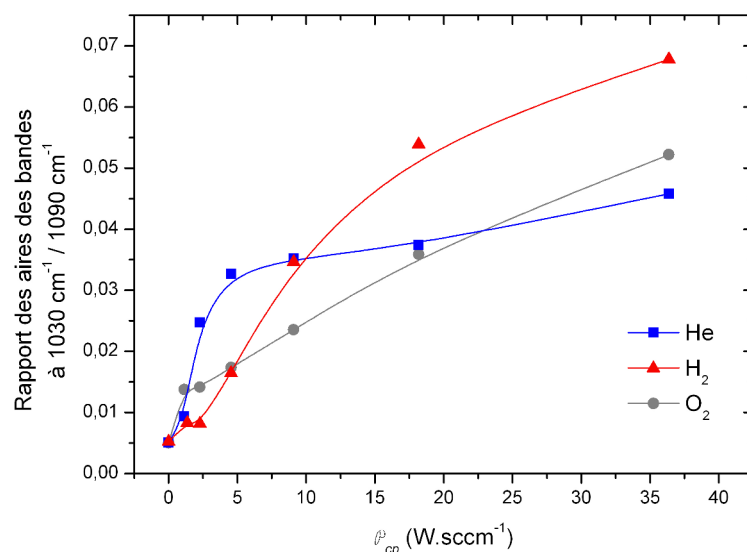
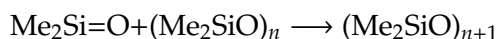


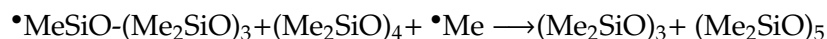
FIGURE 4.18 – Évolution du rapport des aires des bandes d'absorption des vibrations ν_{as} SiOSi à 1030 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} en fonction de P_{cp} .

4.1) ou le mécanisme proposé par la **réaction 4.6** [154] qui peuvent expliquer la présence de l'absorption à 1155 cm^{-1} . Ces processus ont lieu, a priori, dans les trois situations étudiées.

Réaction 4.5



Réaction 4.6



La **figure 4.19** montre l'évolution de l'aire des pics d'absorption des groupements fonctionnels formés dans le plasma et n'existant pas dans le précurseur. Ces groupements sont issus de réactions entre radicaux créés dans le plasma. L'évolution la plus marquée est celle du CO_2 créé dans les traitements sous oxygène. Les bandes d'absorption des doubles liaisons CO du monoxyde de carbone suivent une évolution similaire. L'évolution des aires des groupements carbonés (méthane et acétylène) suit une évolution similaire en fonction du paramètre composite. Au-delà de la nature des composés créés, les traitements se différencient aussi en termes de quantité de produits de réaction (proportionnelle à l'intensité de l'absorption). Le traitement sous hydrogène produit plus de méthane que ceux sous oxygène et sous hélium. En revanche, le traitement sous hélium produit autant d'acétylène que celui sous hydrogène mais le traitement sous oxygène n'en produit pas. D'une manière générale, le traitement oxydant semble être le plus important producteur d'espèces nouvelles.

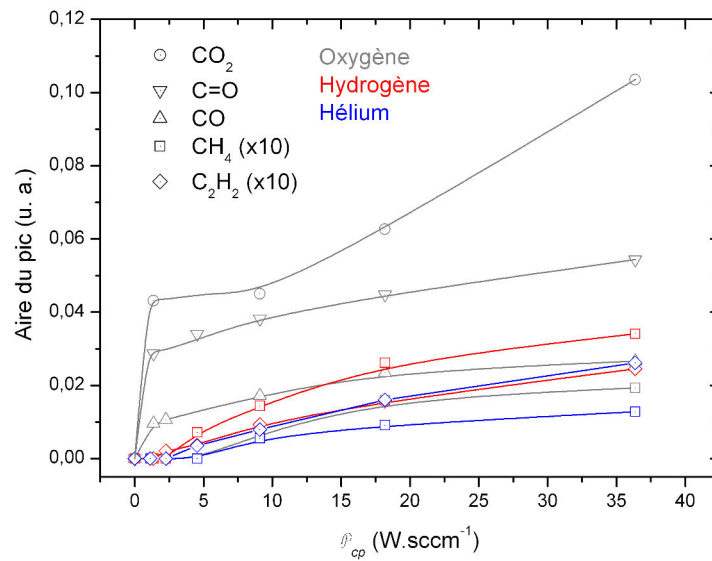
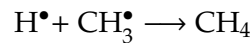


FIGURE 4.19 – Évolution des aires des bandes d'absorption infrarouge des groupements créés dans le plasma en fonction de P_{cp} .

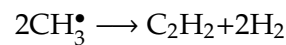
Le méthane peut être le produit de la réaction des groupements méthyle arrachés au précurseur (**réaction 4.3**) et de l'hydrogène arraché aux groupements méthyle (**réaction 4.4**) :

Réaction 4.7

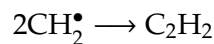


L'acétylène peut provenir de la réaction de radicaux méthyle (**réaction 4.8**) ou méthylène (**réaction 4.9**) issus de la fragmentation de méthyles.

Réaction 4.8



Réaction 4.9



Même s'il produit du méthane, le traitement sous oxygène ne favorise pas la formation de groupements C_xH_y mais plutôt celle d'oxydes de carbone comme le montre la **figure 4.19**. L'étude des spectres infrarouge a montré la variété des composés que ce traitement produit. Cette étude des spectres ne permet pas de tous les identifier. Il est possible de représenter de manière générique ces réactions par la **réaction 4.10** :

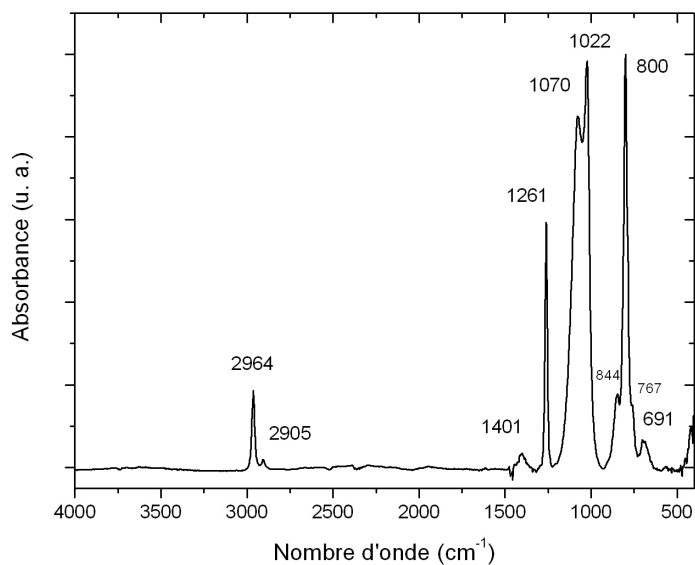
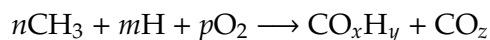


FIGURE 4.20 – Spectre infrarouge d'un film mince réalisé à partir d'une décharge de précurseur pur. Conditions de dépôt au **tableau 4.8**.

Réaction 4.10



Il est également envisageable que la présence d'oxygène conduise à la formation d'hydroxyles et de silanols.

4.2.4 Analyse de la phase solide

Maintenant que nous avons une idée de ce qu'il advient du précurseur au sein du plasma, nous allons nous intéresser à la conformation du produit solide issu de cette phase gazeuse. Ces caractérisations se font également par spectroscopie d'absorption infrarouge. Les protocoles de mesure sont ceux décrits à la **section 2.1.2** page 38. Cette section présente un objectif double : déterminer la conformation des dépôts obtenus et à la lumière des observations faites en phase gazeuse, proposer des mécanismes possibles de réticulation et identifier les composés qui en sont à l'origine.

Dépôt à partir d'une décharge de précurseur pur

Considérons en première approche le cas d'un dépôt réalisé à partir d'une décharge de précurseur pur (conditions de dépôt au **tableau 4.8**). La **figure 4.20** permet d'identifier les

TABLEAU 4.8 – Paramètres opératoires de dépôt en condition non diluée.

Puissance plasma (W)	Débit en gaz de bullage (He) (sccm)	Débit en OMCTSO (sccm)	Distance inter-électrode (mm)	Pression de travail (Pa)
50	25	6,1	20	25

bandes d'absorption infrarouge issues des vibrations des groupements présents dans le film mince. Le spectre montre que l'on retrouve dans le matériau les vibrations des groupements méthyle présents dans la molécule de précurseur à savoir $\nu_{\text{as et s}}$ C-H dans CH_3 à 2964 cm^{-1} et 2905 cm^{-1} ; τ CH_3 dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ à 1401 cm^{-1} ; δ CH_3 dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ à 1261 cm^{-1} ; ν Si-C dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ à 800 cm^{-1} et à 691 cm^{-1} (cf. spectre de référence et **tableau 4.4** page 102). La présence de ces groupements montre que le film mince présente une conformation en partie héritée des caractéristiques de la molécule de précurseur. La bande d'absorption à 800 cm^{-1} présente deux petites contributions à 844 cm^{-1} et 767 cm^{-1} qui n'existaient pas dans la phase gazeuse. En ce qui concerne l'absorption de ν_{as} SiOSi sa contribution présente un pic très élargi et est constituée d'au moins trois composantes à 1133 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} et 1022 cm^{-1} . Le spectre montre également un épaulement à 400 cm^{-1} correspondant vraisemblablement à γ_r SiOSi [121, 155, 156]. Ces bandes d'absorption attestent que le matériau obtenu a subi des modifications majeures de sa conformation au cours de sa croissance vis-à-vis du précurseur. Elles sont imputables aux espèces créées dans le plasma et aux réactions se produisant à l'interface de la phase gazeuse et du dépôt en cours de croissance.

Espèces organiques La **figure 4.21** permet de voir le détail de ces nouvelles bandes d'absorption. Les différentes contributions intervenant dans ces bandes sont mises en évidence grâce à une déconvolution par des gaussiennes (**équation 2.5** page 42). Ainsi, en plus de l'importante contribution de ν Si-C dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ à 800 cm^{-1} ,¹³ le spectre révèle la présence d'absorptions à 844 cm^{-1} et à 767 cm^{-1} . Ces deux bandes sont caractéristiques des groupements $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et correspondent aux vibrations ν Si-C. La bande à 844 cm^{-1} est relativement large ce qui laisse supposer qu'il y a ici peut être encore une participation de γ_r CH_3 dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ comme observé sur le spectre du précurseur. Le matériau présente donc des groupements triméthylsilile qui n'existaient pas dans le plasma de manière visible en infrarouge. Ces terminaisons de chaînes siloxane sont issues de réactions en phase hétérogène, c'est-à-dire à l'interface solide-plasma. Pour qu'une terminaison triméthylsilile soit produite, il faut nécessairement qu'une liaison Si-O soit brisée. Lors de l'étude des spectres infrarouge du plasma, plusieurs mécanismes à l'origine de la production de radicaux présentant une liaison silicium insaturée ou disponible pour réagir ont été identifiés : la **réaction 4.1** qui

¹³Notons que δ OSiO absorbe également à cette fréquence.

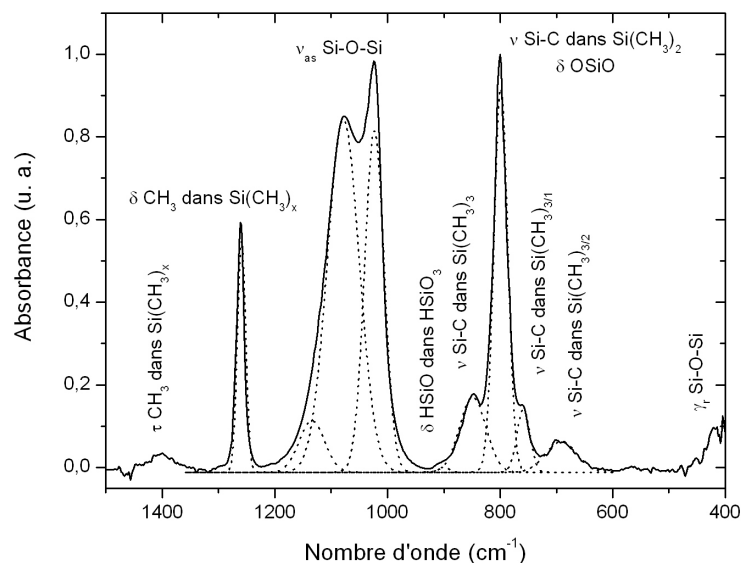


FIGURE 4.21 – Indexation et déconvolution de la zone d'absorption infrarouge entre 1500 et 400 cm^{-1} pour un film mince réalisé à partir d'une décharge de précurseur pur. Conditions de dépôt au **tableau 4.8**.

produit un diméthylsilanone et la **réaction 4.2** qui produit des bi-radicaux (chaînes linéaires, ouverture des cycles) et des diméthylsilanones. A partir de là, il est possible d'envisager plusieurs mécanismes conduisant à la production de terminaisons triméthylsilile lors de la croissance du dépôt. Un diméthylsilanone adsorbé peut réagir avec un radical méthyle (issu de la **réaction 4.3**) pour produire un radical triméthylsilanone :

Réaction 4.11



Un bi-radical adsorbé à conformation linéaire, issu de l'ouverture d'un cycle par rupture d'une liaison Si-O, peut réagir avec un groupement méthyle pour former une terminaison triméthylsilile sur un radical linéaire :

Réaction 4.12



La **figure 4.22** montre plus précisément les absorptions des vibrations d'élongation des groupements méthyle (**figure 4.22(a)**). Dans la bande d'absorption 1450–1320 cm^{-1} (**figure 4.22(b)**), près de l'absorption de la déformation asymétrique hors du plan des groupements méthyle, le spectre montre une petite contribution due à la déformation symétrique dans le

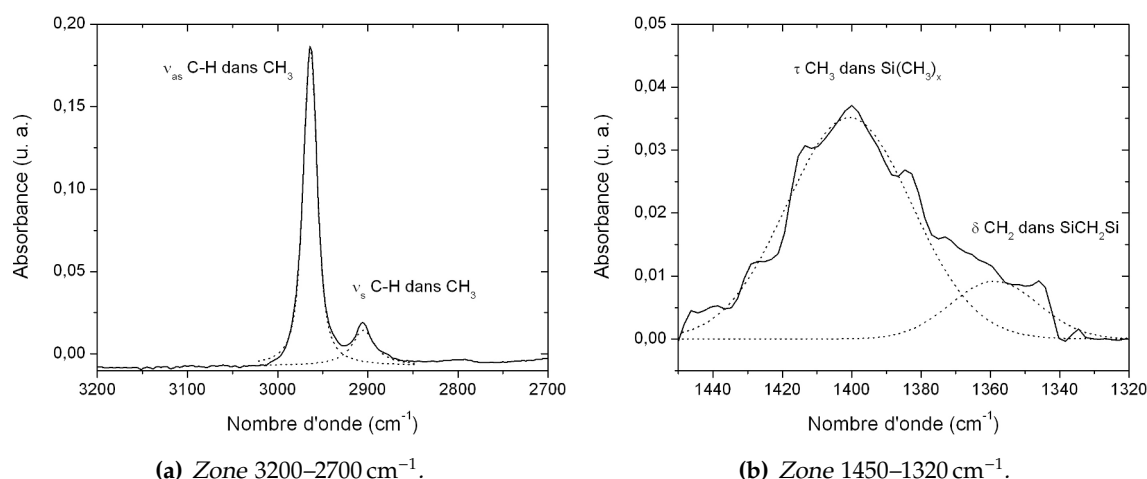
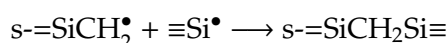


FIGURE 4.22 – Indexation et déconvolution des zones d'absorption infrarouge entre 3200 et 2700 cm⁻¹ et entre 1450 et 1320 cm⁻¹ pour un film mince réalisé à partir d'une décharge de précurseur pur. Conditions de dépôt au **tableau 4.8**.

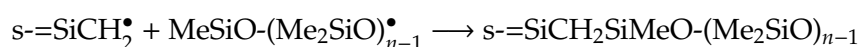
plan des groupements méthylène. Cette absorption permet de supposer un autre mécanisme de réticulation du matériau. Ce mécanisme est peu visible en spectroscopie d'absorption infrarouge mais est couramment proposé comme chemin de réticulation pour les polymères plasma obtenus à partir d'organosiliciés [20, 154, 157–161]. Il s'agit donc de la réticulation à partir de méthylènes issus de l'élimination d'un atome d'hydrogène sur un groupement méthyle (**réaction 4.4**) qui se produit a priori en phase gazeuse. Ce type de radical peut réagir avec un radical en formant une liaison carbonée :

Réaction 4.13



ou directement avec un radical issu de la perte d'un groupement méthyle :

Réaction 4.14



Complexité du cas de la liaison siloxane La déconvolution de la bande d'absorption ν_{as} SiOSi (**figure 4.21**) montre la contribution de trois composantes (au minimum) centrées à 1133 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹ et 1022 cm⁻¹ [20, 21, 25]. De nombreux travaux traitent de la modélisation des vibrations d'élongation et de déformation de SiOSi dans un environnement SiO₄ propre à la silice et peuvent constituer une riche base de travail et d'informations. Par exemple, le modèle d'un oscillateur double [162–164] permet de prévoir la fréquence de vibration des modes transversal optique et longitudinal optique pour chaque type de vi-

bration (*stretching*, *bending* et *rocking*). Ce modèle permet de confronter la déconvolution de spectres expérimentaux aux vibrations théoriques. Ainsi, les différentes contributions des bandes d'absorptions de la liaison mettent en évidence la coexistence de plusieurs conformations des groupements SiO dans la silice obtenue à partir de procédés de dépôt de couches minces [165]. Ces conformations se présentent sous la forme d'assemblage de cycles siloxane dans lesquelles le nombre de groupements SiOSi et le nombre de cycles peuvent être différents [145, 166, 167]. Il y a donc une corrélation directe entre l'angle de la liaison SiOSi et la fréquence d'absorption de la vibration de la liaison, ce qui permet d'identifier la présence de ces différentes structures. Ainsi, pour le mode transversal optique de l'élongation asymétrique, la fréquence de vibration évolue de 1000 cm^{-1} à 1150 cm^{-1} (de 1200 cm^{-1} à 1300 cm^{-1} pour le mode longitudinale optique) quand l'angle de la liaison SiOSi évolue de 110° à 180° [165]. La distribution de ces différents angles donne accès aux quantités relatives des différentes structures présentes : quartz, 144° ; coesite, 120° ; keatite, 154° ; cristobalite β , 180° ; etc. Notons également que ces matériaux montrent une forte absorption à 800 cm^{-1} correspondant au mode symétrique de la vibration de déformation de SiOSi.¹⁴

La présence de carbone attaché au silicium ne va que légèrement modifier ce comportement et principalement en terme de fréquence de vibration. La différence majeure est que les modes de vibration longitudinaux optiques ne sont pas à l'origine d'absorptions infrarouge identifiées. Nous pouvons néanmoins tenter de transposer les travaux portant sur l'étude des vibrations des siloxanes dans la silice aux vibrations de ces mêmes groupements dans un polysiloxane plasma. L'interprétation des bandes d'absorption à partir des vibrations d'un groupement AX_2 [162, 163] peut s'exprimer simplement sous la forme d'une relation analytique reliant la fréquence de vibration aux propriétés microscopiques [164, 165] à savoir l'angle θ de la liaison AX_2 , SiOSi dans notre cas :

$$\omega_{TO}^{vas} = \sqrt{\frac{2}{m} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} \right)} \quad (4.2)$$

$$\omega_{LO}^{vas} = \sqrt{\frac{2}{m} \left(\alpha \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cos^2 \frac{\theta}{2} + \gamma \right)} \quad (4.3)$$

Où :

ω est la fréquence angulaire de vibration

α et β sont les constantes de forces centrale et non centrale d'interaction O-Si

γ est la constante de force coulombienne d'interaction Si-Si

m est la masse de l'oxygène

¹⁴Bien que pour les matériaux organiques étudiés cette absorption soit majoritairement le fait de la vibration ν Si-C dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, il ne faut pas oublier sa possible participation au spectre infrarouge des matériaux organiques.

Les constantes de force d'interaction ne sont pas dépendantes de l'angle de la liaison mais sont reliées aux mouvements de l'oxygène et du silicium dans les vibrations de déformation symétrique et asymétrique dans le plan du groupement siloxane :

$$\omega_{TO}^{\gamma_r} = \sqrt{\frac{2}{m}\beta} \quad (4.4)$$

$$\omega_{TO}^{\delta} = \sqrt{\frac{4}{3M}(\alpha + 2\beta)} \quad (4.5)$$

Où :

M est la masse du silicium

γ est estimé par la relation [164] :

$$\gamma = \frac{Z^2 \rho}{\varepsilon_{\infty} \varepsilon_0 (2m + M)} \quad (4.6)$$

Où :

Z est la charge transverse dynamique du mouvement d'élongation de l'oxygène ($-3,95 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

ρ est la densité du matériau

ε_{∞} est la constante diélectrique électronique statique du matériau

ε_0 est la constante diélectrique du vide

Les **relations 4.4 et 4.5** permettent d'estimer facilement les constantes α et β à partir des fréquences de vibration de γ_r SiOSi et de δ OSiO. Le problème est que γ_r SiOSi absorbe à une fréquence proche des limites du spectre et que δ OSiO est confondue avec ν Si-C dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ à 800 cm^{-1} . Il est néanmoins possible d'estimer la fréquence de δ OSiO à 800 cm^{-1} car cette vibration ne se déplace que très peu. Pour estimer la fréquence de vibration de γ_r SiOSi, il est possible de simuler l'épaule à 400 cm^{-1} par une gaussienne ce qui donne une position du maximum à 393 cm^{-1} . L'application numérique avec ces estimations permet d'obtenir pour α et β des valeurs de $646 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ et $73 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\beta/\alpha = 0,112$) respectivement contre $607 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ et $100 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\beta/\alpha = 0,164$) dans le cas d'une silice [165]. La **figure 4.23** fournit les fréquences de vibration de ν_{as} SiOSi pour les modes TO et LO en fonction de l'angle de la liaison SiOSi pour les deux matériaux considérés. Ces fonctions sont calculées avec les valeurs suivantes de ρ et de $\varepsilon_{\infty} = n^2$; $\rho^{\text{SiO}_2} = 2,2 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\rho^{\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; $\varepsilon_{\infty}^{\text{SiO}_2} = 2,14$ [31, 168] et $\varepsilon_{\infty}^{\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z} = 2,04$.

En dépit des approximations faites pour ce calcul, cette estimation délivre néanmoins des résultats intéressants. Tout d'abord, cela permet d'estimer les angles de la liaison SiOSi pour les trois vibrations identifiées : 1022 cm^{-1} correspond à un angle θ_{SiOSi} de 118° , 1070 cm^{-1} de 129° et 1133 cm^{-1} de 149° . Ces calculs permettent également de montrer pourquoi les modes

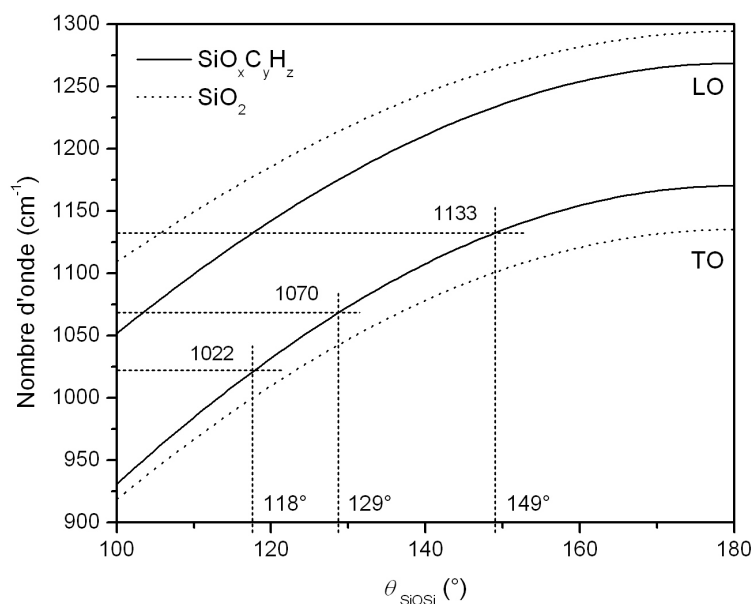


FIGURE 4.23 – Relation entre l'angle de la liaison SiOSi et la fréquence de vibration calculée des modes TO et LO de l'élongation asymétrique de SiOSi dans le cas d'une silice et d'un polysiloxane plasma.

LO des vibrations ne sont pas observés sur le spectre. En prolongeant la projection sur les abscisses, on peut lire les valeurs « attendues » pour ces modes. On obtient ainsi les couples 1022-1117 cm^{-1} , 1070-1161 cm^{-1} et 1133-1217 cm^{-1} . Les modes LO sont confondus avec les modes TO et participent probablement à l'épaule du pic dans ces valeurs de fréquence.

Maintenant que nous avons des informations sur l'angle de la liaison SiOSi, il reste à savoir sous quelles conformations microscopiques il est possible de rencontrer ces valeurs angulaires. Comme vu à la **section 4.2.2** page 101 pour le précurseur, la fréquence de vibration tend à s'élever avec la largeur du cycle (c'est-à-dire avec la longueur de la chaîne). Cette fréquence est également très sensible aux différentes symétries et conformations que peut présenter le groupement considéré [130, 169, 170].

La bande d'absorption à 1133 cm^{-1} , qui correspond à la vibration de ν_{as} SiOSi pour un angle de la liaison élevé ($\theta_{\text{SiOSi}} \approx 149^{\circ}$), peut correspondre à une conformation de type « cage » comme rencontrée dans les silsesquioxanes [17, 18, 170–175]. Pour qu'une telle configuration existe, il faut qu'un atome de silicium soit dans un environnement SiO_3 ce qui implique la perte d'un groupement méthyle suivie d'une réaction avec un radical siloxane.

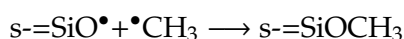
La bande d'absorption à 1070 cm^{-1} ($\theta_{\text{SiOSi}} \approx 129^{\circ}$), qui est la plus intense, représente une conformation moléculaire cyclique héritée directement de la molécule de précurseur [22, 23,

25, 176]. Son importante largeur à mi-hauteur peut signifier qu'il existe une population de groupements siloxane présentant des angles inférieurs et supérieurs du fait des contraintes que subit la liaison de par son environnement perturbé.

Enfin, la bande d'absorption à 1022 cm^{-1} ($\theta_{\text{SiOSi}} \approx 118^\circ$) peut être associée à des groupements trisiloxane cycliques [20, 22, 177] ou aux chaînes linéaires [22, 25, 177, 178] (comme le suggère la présence de triméthylsililes) présentant un angle θ_{SiOSi} faible [179]. Il n'est pas vraiment possible de distinguer la conformation réelle des groupements absorbants à cette fréquence. Cette absorption est cependant caractéristique de la perte de la conformation de la molécule de précurseur au profit d'une conformation s'articulant dans un réseau de liaisons SiO et SiC.

Remarque La bande d'absorption à 1133 cm^{-1} peut également être indexée comme correspondant à la vibration γ_r CH₃ dans SiOCH₃ [132, 177, 180] comme on peut le voir dans les ethoxysilanes. Cette dernière est toujours accompagnée de ν_{as} SiOC dans SiOCH₃ qui absorbe à des nombres d'onde un peu plus faibles [60, 180]. Elle interfère cependant avec les vibrations de ν_{as} SiOSi, sa contribution serait donc confondue avec celles-ci. La présence d'un tel groupement dans le film mince peut provenir de la réaction d'un radical siloxane avec un radical méthyle :

Réaction 4.15



Maintenant que toutes les bandes d'absorption infrarouge présentes dans le matériau réticulé sont identifiées, qu'elles soient directement héritées de la molécule de précurseur ou issues de réactions en phase hétérogène, nous allons regarder l'influence de l'emploi de différents gaz de dilution sur les conformations typiques des matériaux ainsi que leurs évolutions avec $\mathcal{P}_{cp}$.

Influence du gaz de dilution sur la conformation

La **figure 4.24** représente les spectres d'absorption infrarouge de dépôts obtenus à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane dilué avec de l'hélium, de l'hydrogène et de l'oxygène. Ces spectres montrent clairement que les matériaux obtenus à $\mathcal{P}_{cp}$ identique (les autres paramètres sont regroupés au **tableau 4.9** ci-après) présentent des conformations très différentes. Le cas d'une dilution avec un gaz neutre présente une conformation qui se rapproche de celle obtenue avec une décharge de précurseur pur : présence très marquée de groupements organiques et conformation des groupements siloxane majoritairement héritée de la molécule de précurseur (composante à 1070 cm^{-1}). À $\mathcal{P}_{cp}$ équivalent, le matériau obtenu en dilution avec de l'hydrogène préserve beaucoup moins la conformation de la molécule de précurseur : l'absorption due aux groupements organiques est beaucoup plus faible et la conformation

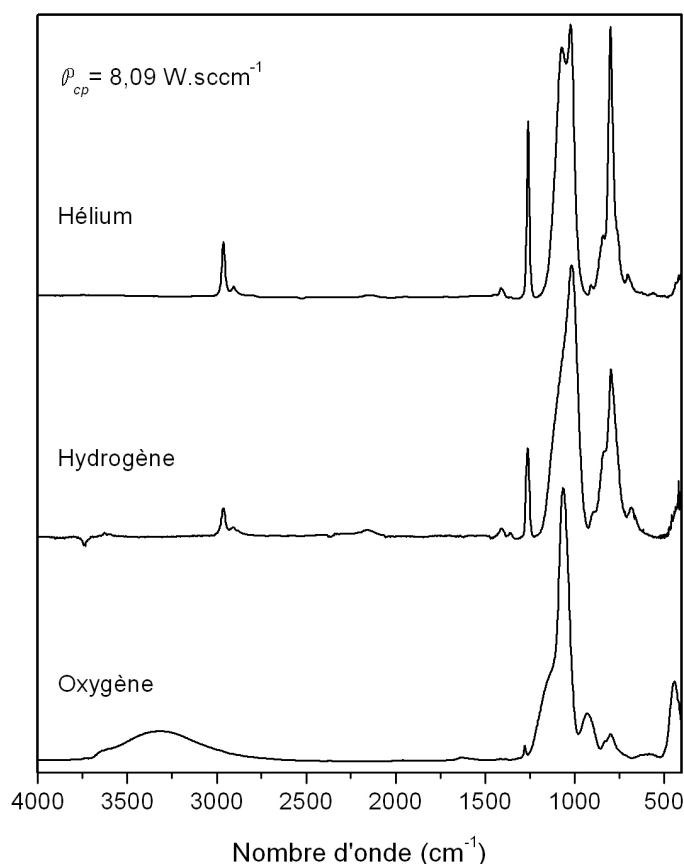


FIGURE 4.24 – Spectres d'absorption infrarouge de films minces obtenus en mélange OMCTSO et hélium, hydrogène, oxygène.

des groupements siloxane est caractérisée par la bande d'absorption à 1020 cm^{-1} qui traduit de fortes modifications au niveau de cette liaison. Le spectre montre également une bande d'absorption à 2200 cm^{-1} qui correspond à la présence de groupements SiH dans le dépôt. Le cas du dépôt sous oxygène conduit quant à lui à une conformation encore différente. En effet, les absorptions dues aux groupements organiques ont presque complètement disparues du spectre. L'absorption des groupements siloxane présente un profil qui s'approche des spectres de matériaux inorganiques : une bande d'absorption étroite vers 1060 cm^{-1} accompagnée d'un important épaulement aux nombres d'onde plus élevés et une absorption intense vers 450 cm^{-1} caractéristique du mode γ_r SiOSi. Les spectres des deux autres matériaux laissent deviner cette absorption mais à des fréquences plus basses comme dans le cas du spectre infrarouge du dépôt réalisé par une décharge de précurseur pur. Le spectre d'absorption du matériau obtenu sous oxygène montre également une contribution importante à 930 cm^{-1} qui correspond aux groupements de type SiOH et qui peut être reliée à la large zone d'absorption de 3000 à 3800 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des groupements OH.

Nous disposons maintenant d'assez d'éléments pour étudier plus en détail les spectres et suivre l'évolution des différentes bandes d'absorption en fonction des paramètres du plasma. Les **tableaux 4.10, 4.11 et 4.12** dressent un bilan de toutes les contributions des spectres d'absorption infrarouge observées dans les matériaux obtenus par *PECVD* à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane pour, respectivement, les groupements méthyle, méthylène et méthylsilile, les groupements siloxane et les groupements hydroxyle et silane.

TABEAU 4.9 – Paramètres opératoires de dépôt pour l'étude de la conformation moléculaire en phase solide.

Débit de gaz de bullage (He) (sccm)	Débit de gaz de dilution (sccm)	Distance inter-électrode (mm)	Pression de travail (Pa)
50	450	20	25

TABEAU 4.10 – Indexation des modes de vibration des groupements organiques à l'origine d'absorption infrarouge dans un matériau réticulé par PECVD d'octaméthylcyclotétrasiloxane.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Références
2965	ν_{as} C-H dans CH ₃	48, 49, 60, 125, 128
2905	ν_s C-H dans CH ₃	48, 49, 60, 125, 128
2880	ν_{as} C-H dans CH ₂ *	49, 157, 181
2825	ν_s C-H dans CH ₂ *	49, 181
1450	δ CH ₂ dans SiCH ₂	49, 60
1400	τ CH ₃ dans Si(CH ₃) _x	60, 125, 126, 128
1350	δ CH ₂ dans SiCH ₂ Si	60, 157
1260	δ CH ₃ dans Si(CH ₃) _x	48, 49, 60, 125–129, 132
1135	γ_r SiOC dans SiOCH ₃	49, 131, 132, 134
855	ν Si-C dans Si(CH ₃) ₂	126, 128, 131, 132, 134
845	ν Si-C et γ_r CH ₃ dans Si(CH ₃) ₃	48, 60, 127, 129, 131, 132, 134
800	ν Si-C et γ_r CH ₃ dans Si(CH ₃) ₂	48, 60, 125, 127–129, 131, 132, 134
765	ν Si-C et γ_r CH ₃ dans Si(CH ₃) _{3et1}	48, 60, 125, 127–129, 131, 132, 134
695	ν Si-C et γ_r CH ₃ dans Si(CH ₃) _{3et2}	125–127, 132

*Ces fréquences de vibration sont bien plus basses que celles prévues pour ce type de groupement. Il apparaît cependant vraisemblable qu'elles correspondent aux vibrations d'élongation des méthylènes perturbées par les substituants et la conformation du matériau (voir références).

TABEAU 4.11 – Indexation des modes de vibration des groupements siloxane à l'origine d'absorption infrarouge dans un matériau réticulé par PECVD d'octaméthylcyclotétrasiloxane.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration	Références
1135	ν_{as} SiOSi, $\theta \simeq 150^\circ$ type cage Cycles SiO_n , $n > 4$	17, 18, 170–175 60, 127, 129, 130
1070	ν_{as} SiOSi, $\theta \simeq 130^\circ$ Cycles SiO_n , $n = 4$ Cycle contraint	22, 23, 25, 176
1025	ν_{as} SiOSi, $\theta \simeq 120^\circ$ linéaire, réseau Cycles SiO_n , $n = 3$	22, 25, 177, 178 20, 22, 177
800	δ OSiO	121, 155, 156, 179
450	γ_r SiOSi	121, 155, 156

TABEAU 4.12 – Indexation des modes de vibration des groupements silane et hydroxyle à l'origine d'absorption infrarouge dans un matériau réticulé par PECVD d'octaméthylcyclotétrasiloxane.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Mode de vibration	Références
3700	ν OH dans SiOH libre	60, 131
3400–3200	ν OH dans SiOH lié	60, 131, 134
2225	ν_s SiH dans H-SiO ₃	149
2150	ν_s SiH dans H-SiO ₂	60, 131, 132, 134, 149
2100	ν_s SiH dans H-SiOSi	149
920	ν SiO dans SiOH	48, 60, 180, 182
890	δ HSiO dans HSiO	20, 48, 60, 172

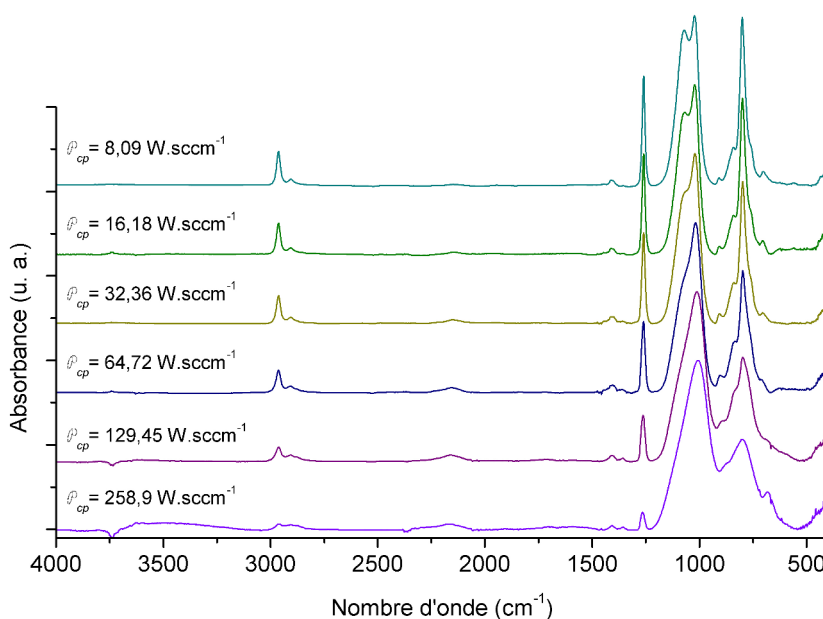


FIGURE 4.25 – Évolution des spectres d'absorption infrarouge en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour le cas de l'hélium.

Évolution de la conformation avec $\mathcal{P}_{cp}$ dans le cas de l'hélium

La **figure 4.25** présente une série de spectres infrarouge de matériaux obtenus dans un mélange OMCTSO/hélium pour différentes conditions plasma. Ces différentes conditions plasma ($\mathcal{P}_{cp}$ augmente) permettent de suivre l'évolution de la conformation du matériau obtenu. Au niveau des liaisons siloxane, les spectres montrent une dégradation continue de la conformation héritée du précurseur. En effet, la bande d'absorption à 1070 cm^{-1} voit son intensité diminuer au profit de la bande à 1020 cm^{-1} caractéristique d'une réorganisation de la conformation des groupements siloxane en réseau ramifié. Parallèlement, les zones d'absorption des groupements organiques subissent également des modifications majeures. Les bandes d'absorption des groupements de type méthylsilile ($850\text{--}765\text{ cm}^{-1}$) voient d'une part leur intensité diminuer et d'autre part leur contribution s'élargir très fortement jusqu'à venir se confondre avec la bande d'absorption des groupements siloxane. Ceci révèle l'existence d'un très important désordre dans la conformation du matériau au niveau de ces groupements. En effet, leur contribution évolue mais reste toujours présente. Ceci signifie que l'environnement proche des méthylsililes est modifié jusqu'à perturber leurs modes de vibration. Cette perturbation est probablement due à la perte de groupements méthyle au cours de la réticulation du matériau. En suivant l'évolution des bandes d'absorption des groupements méthyle ($3000\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ et 1260 cm^{-1}), il est tout à fait remarquable que

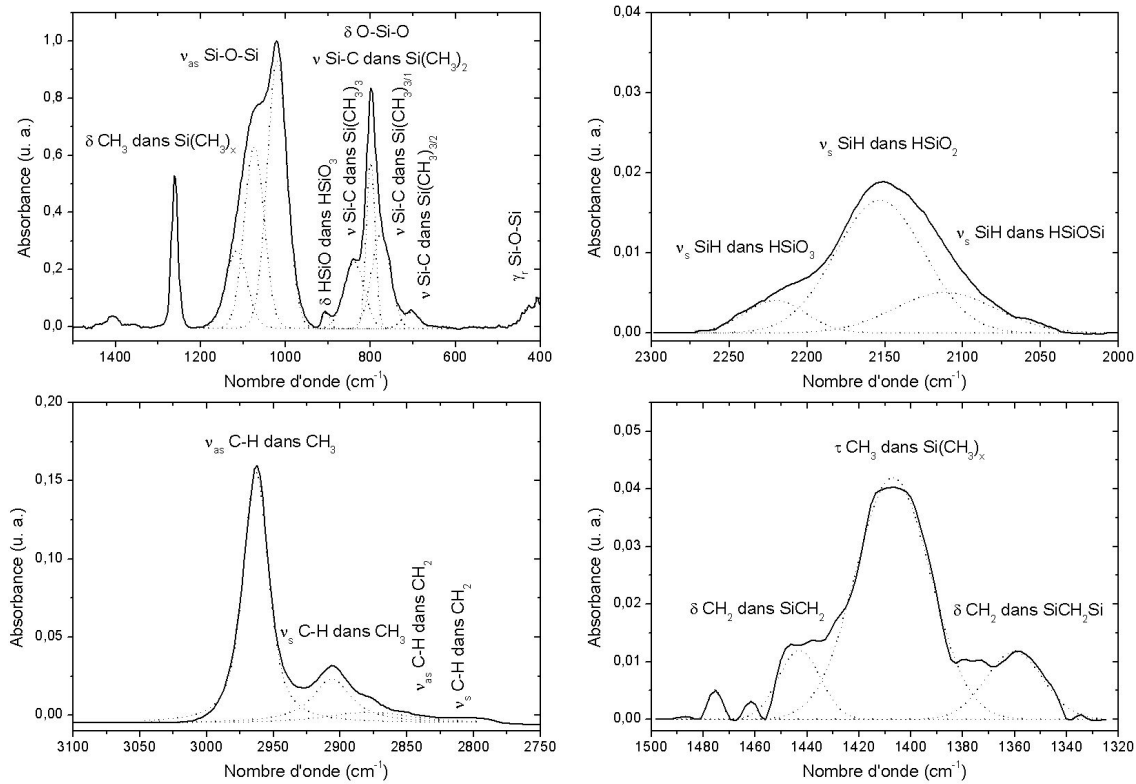


FIGURE 4.26 – Détails de bandes d'absorption infrarouge d'un spectre de la **figure 4.25** pour le cas de l'hélium à $\mathcal{P}_{cp} = 32,36 \text{ W} \cdot \text{sccm}^{-1}$.

l'intensité de ces bandes diminue fortement avec $\mathcal{P}_{cp}$. La perte de groupements méthyle est donc un vecteur de réticulation du matériau.

La **figure 4.26** montre le détail des différentes zones d'absorption du spectre infrarouge d'un matériau réalisé à $\mathcal{P}_{cp} = 32,36 \text{ W} \cdot \text{sccm}^{-1}$. Le détail des zones d'absorption des groupements méthylsilile montre la contribution des différents modes d'absorption existant dans cette zone. L'importante largeur des pics d'absorption entourant $\nu \text{ Si-C}$ et $\gamma_r \text{ CH}_3$ dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ révèle le caractère perturbé du matériau au niveau de ces groupements. Le spectre montre également une contribution importante à 890 cm^{-1} . Cette bande est souvent attribuée à $\nu \text{ SiO}$ dans SiOH . Toutefois les spectres ne montrent aucune contribution des groupements hydroxyle dans la zone $3700\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ (sauf peut-être pour le matériau réalisé à $\mathcal{P}_{cp}$ élevé). Cette absorption correspond donc plus vraisemblablement à $\delta \text{ HSiO}$ dans HSiO_3 [149]. La zone d'absorption à 2150 cm^{-1} vient confirmer le présence de groupements SiH dans le matériau dans différentes conformations des groupements siloxane [60, 131, 132, 134, 149]. L'observation détaillée des zones d'absorption à $3000\text{--}2800 \text{ cm}^{-1}$ et $1500\text{--}1300 \text{ cm}^{-1}$ permet de constater la présence de groupements méthylène dans le matériau réticulé. Il est donc fort

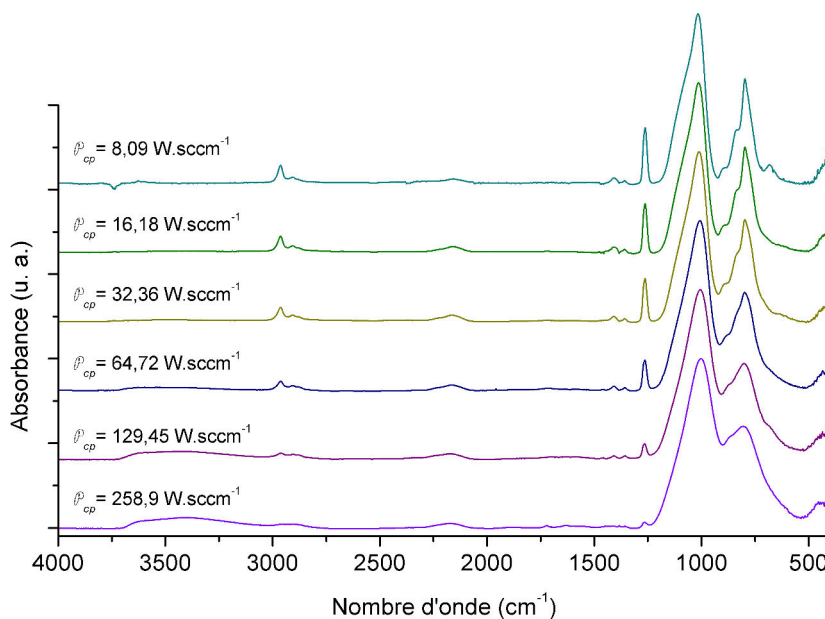


FIGURE 4.27 – Évolution des spectres d'absorption infrarouge en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour le cas de l'hydrogène.

probable que la perte de groupements méthyle se fasse au profit de groupements méthylène permettant la réticulation du matériau comme suggéré avec les **réactions 4.13** et **4.14** page 121.

Évolution de la conformation avec $\mathcal{P}_{cp}$ dans le cas de l'hydrogène

La **figure 4.27** représente une série de spectres infrarouge de matériaux obtenus dans un mélange OMCTSO/hydrogène pour différentes conditions plasma. Les spectres montrent une évolution similaire à ceux obtenus sous hélium sauf qu'à conditions plasma équivalentes, l'hydrogène semble provoquer une réticulation du matériau plus importante (éloignement de la conformation du précurseur, perte de groupements méthyle¹⁵). Dès de faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$, la bande d'absorption des groupements siloxane présente une composante majoritaire à 1020 cm^{-1} , l'absorption des groupements méthylsilile est déjà relativement perturbée et les bandes d'absorption des groupements méthyle ont une intensité faible. Cette dernière disparaît presque complètement du spectre du matériau réalisé à $\mathcal{P}_{cp}$ élevé, ce qui ne veut pas dire, comme nous l'avons vu dans le cas de l'hélium et comme l'atteste la zone d'absorption à 800 cm^{-1} , que le matériau ne contient plus de groupements organiques.

Le détail des bandes d'absorption infrarouge pour un matériau réalisé dans des condi-

¹⁵Nous proposons une quantification arbitraire de la réticulation page 139.

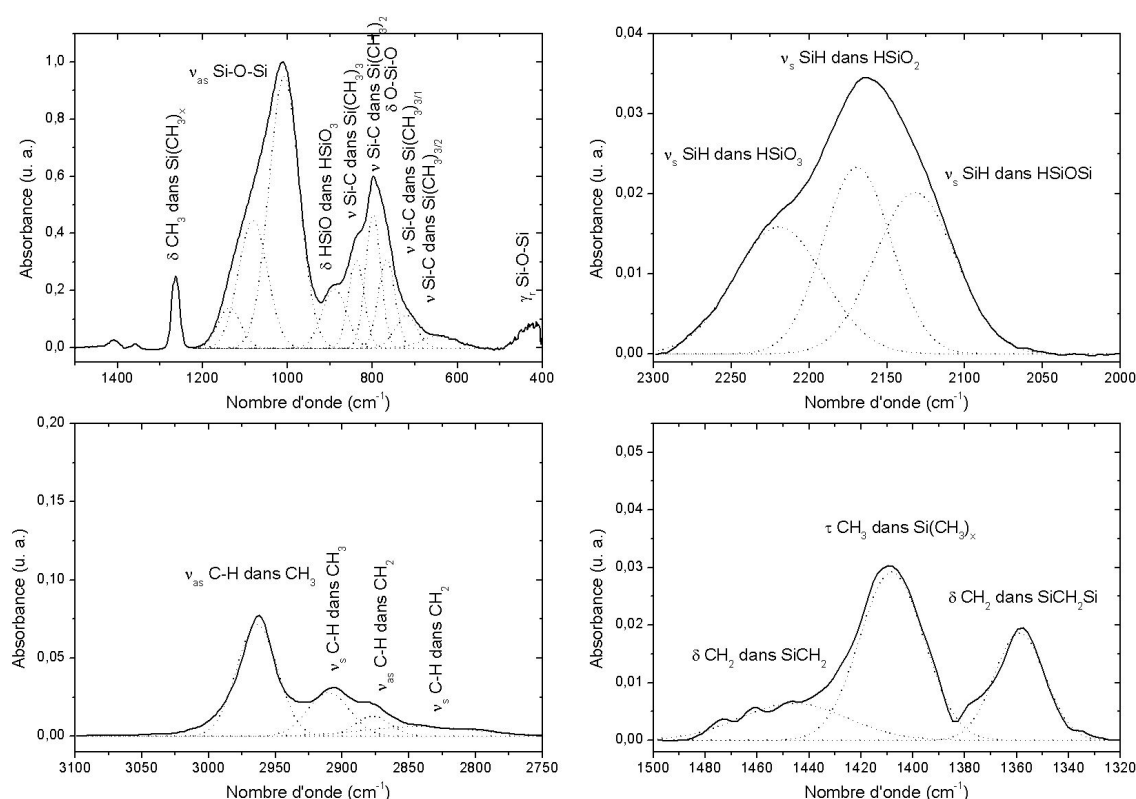


FIGURE 4.28 – Détails de bandes d'absorption infrarouge d'un spectre de la **figure 4.27** pour le cas de l'hydrogène à $\mathcal{P}_{cp} = 32,36 \text{ W} \cdot \text{sccm}^{-1}$.

tions plasma intermédiaires est représenté sur la **figure 4.28**. La bande d'absorption des méthylsililes est large et complexe, l'environnement fortement perturbé de ces liaisons rend l'interprétation individuelle de ces bandes délicate. On retrouve, de manière plus significative, l'absorption de la vibration δHSiO dans HSiO_3 . Les spectres des matériaux réalisés à $\mathcal{P}_{cp}$ élevé montrent une faible absorption dans la zone $3700\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ ce qui laisse penser que la bande à 890 cm^{-1} comprend peut-être une contribution des groupements SiOH avec la vibration νSiO (920 cm^{-1}). Néanmoins, les vibrations des liaisons SiH montrent une absorption importante dans la zone $2300\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ (près du double de celles observées dans le cas de l'hélium). Les bandes d'absorption des groupements organiques sont de faible intensité et montrent la participation des groupements méthylène au spectre.

Évolution de la conformation avec $\mathcal{P}_{cp}$ dans le cas de l'oxygène

La **figure 4.29** représente une série de spectres d'absorption infrarouge pour ce type de traitement en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$. Dès de très faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$, les absorptions dues aux différents groupements organiques sont très faibles. Les spectres ont une allure proche de ceux

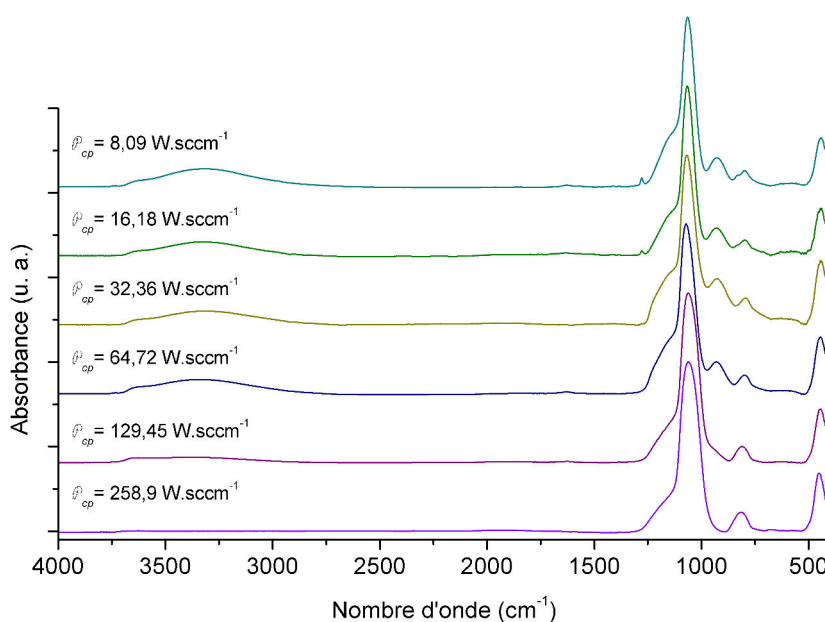


FIGURE 4.29 – Évolution des spectres d'absorption infrarouge en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour le cas de l'oxygène.

d'une silice à savoir une bande d'absorption centrée à 1055 cm^{-1} , correspondant à $\nu_{as}\text{ SiOSi}$, accompagnée d'un épaulement aux nombres d'onde plus élevés correspondant au mode TO de la même vibration. On retrouve sur les spectres la bande $\gamma_r\text{ SiOSi}$, également caractéristique de ces matériaux, à nombres d'onde plus élevés que sur les matériaux organiques. La bande d'absorption complexe des groupements méthylsilile laisse progressivement place à l'absorption du mode $\delta\text{ SiOSi}$ à 800 cm^{-1} . Le pic d'absorption à 920 cm^{-1} est très prononcé. Il s'agit ici probablement de l'absorption de $\nu\text{ SiO}$ dans SiOH comme tend à le confirmer sa fréquence de vibration (plus élevée que dans les cas précédents) ainsi que la présence de groupements hydroxyle libres et liés dans le matériau (absorption à $3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$). De plus, on peut voir sur le spectre du matériau réalisé à $\mathcal{P}_{cp}$ élevé que les deux bandes disparaissent ensemble. Cela confirme l'hypothèse faite plus haut consistant à dire que ces deux bandes d'absorption sont liées [182].

La **figure 4.30** montre le détail de la zone d'absorption des liaisons siloxane pour les deux matériaux réalisés aux conditions limites de l'étude. Pour de faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$, le spectre révèle la trace des différents groupements organiques présents dans la molécule de précurseur ou issus de réactions en phase hétérogène. Par contre, la conformation des groupements siloxane ne présente déjà plus aucun caractère hérité du précurseur. Seule subsiste une trace des groupements siloxane de conformation type « cage ». Lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ devient important, le spectre est caractéristique d'un matériau complètement inorganique

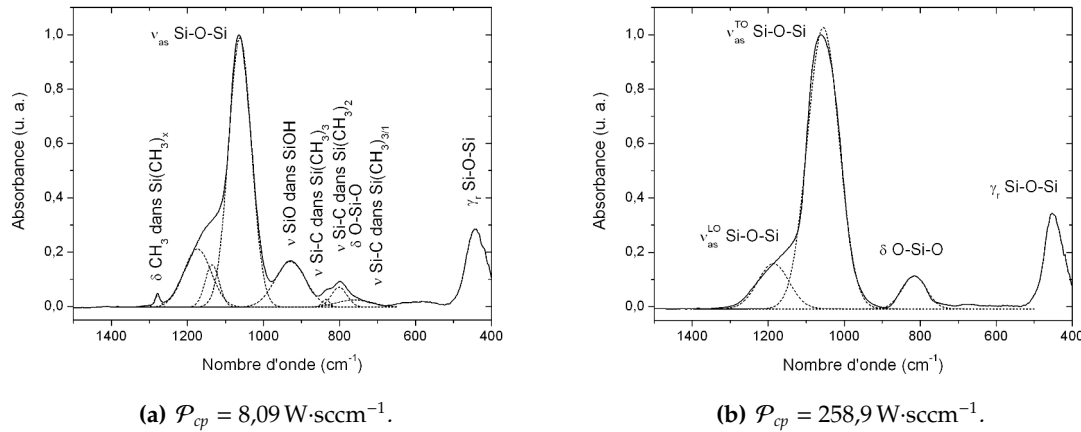


FIGURE 4.30 – Spectres d'absorption infrarouge entre 1500 cm^{-1} et 400 cm^{-1} pour deux valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ pour le cas de l'oxygène.

et typique d'une silice réalisée par plasma. Si l'on applique à ce matériau les **relations 4.4** et **4.5** (voir page 123), on obtient $\alpha = 628 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ et $\beta = 97 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\beta/\alpha = 0,154$, peu différent de $0,164$) ce qui donne un θ_{SiOSi} de $127,5^\circ$ pour le mode LO et 117° pour le mode TO. Cet écart en angle est important mais n'est pas étonnant pour un spectre obtenu en incidence normale (le calcul pour les modes TO se révèle plus précis lorsque ceux-ci sont activés de manière privilégiée par une incidence oblique [165]).

Discussion sur la conformation

Les matériaux obtenus sous hélium et sous hydrogène présentent des conformations au caractère organique très marqué. Il est possible de synthétiser une partie des observations précédentes en comparant les deux traitements grâce au suivi avec $\mathcal{P}_{cp}$ de l'évolution des absorptions des vibrations des groupements siloxane et des groupements organiques. Ainsi, la proportion relative P_r des différentes contributions des groupements siloxane peut s'exprimer par le rapport de l'aire de la bande considérée sur la somme des aires des bandes d'absorption des groupements siloxane, **équation 4.7**. De même, la proportion de groupements méthyle par rapport aux groupements méthylène peut s'exprimer comme les sommes des aires des bandes d'absorption des groupements méthyle ($2965, 2905, 1410$ et 1260 cm^{-1}) sur la somme des aires des groupements méthyle et méthylène ($2880, 2850, 1460$ et 1360 cm^{-1}), **équation 4.8**.

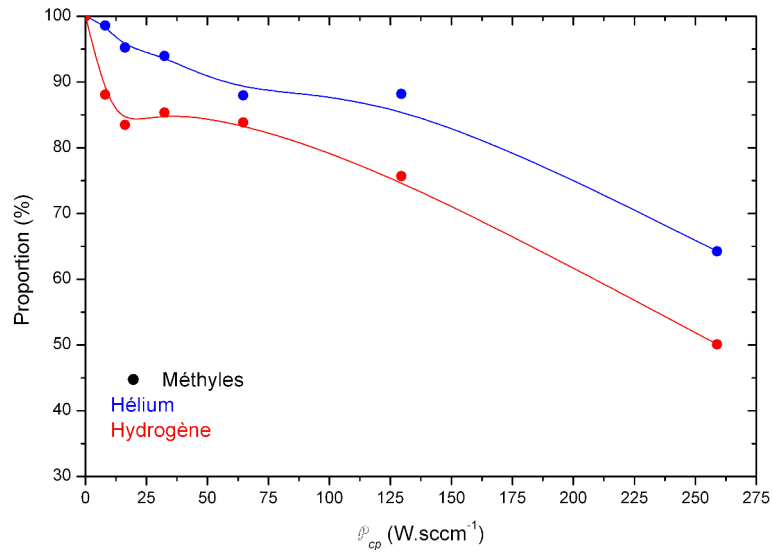
$$P_r^{v_{SiOSi}^i} = \frac{\mathcal{A}_{v_{SiOSi}^i}}{\sum_i^n \mathcal{A}_{v_{SiOSi}^i}} \quad (4.7)$$

$$P_r^{CH_3} = \frac{\sum_i^n \mathcal{A}_{CH_3}^i}{\sum_i^n \mathcal{A}_{CH_3}^i + \sum_i^m \mathcal{A}_{CH_2}^i} \quad (4.8)$$

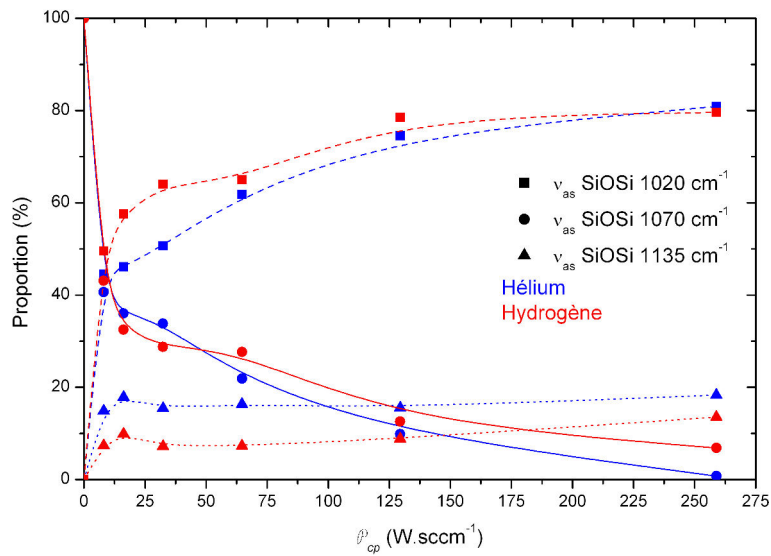
Ainsi, la **figure 4.31** représente l'évolution de ces proportions en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$. La **figure 4.31(a)** montre bien que lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ augmente, les groupements méthyle sont dissociés au profit des groupements méthylène qui permettent la réticulation du matériau. Bien que ce phénomène soit peu visible sur les spectres infrarouge, ce type de représentation permet de le restituer convenablement. De plus, il apparaît que l'hydrogène favorise ce mode de réticulation en comparaison de l'hélium. Sur la **figure 4.31(b)**, on peut apprécier l'évolution de la conformation du matériau au niveau des groupements siloxane. La bande caractéristique de la perte de la conformation héritée du précurseur (1020 cm^{-1}) prend une importance dominante dans la conformation du matériau en atteignant une proportion de presque 80%. La bande relative à la conformation de type « cage » (1135 cm^{-1}) évolue beaucoup moins et présente une proportion un peu plus importante dans le cas de l'hélium.

Remarques Les courbes de la **figure 4.31(b)** peuvent laisser penser que les deux cas étudiés présentent un comportement très proche. Il est cependant nécessaire de pondérer ces résultats selon la forme des bandes d'absorptions qui en sont issues. En effet, les bandes d'absorptions des liaisons siloxane présentent une largeur à mi-hauteur beaucoup plus importante dans le cas de l'hydrogène que dans le cas de l'hélium (voir **figures 4.26** et **4.28**). Cette largeur reflète la présence d'une population de siloxanes dont l'angle de la liaison varie (voir **figure 4.23** page 124). La représentation de la **figure 4.31(b)** à partir de l'aire des bandes d'absorption masque donc ce phénomène. Les matériaux obtenus sous hydrogène présentent de fait un désordre plus important au niveau de cette liaison probablement de par les contraintes induites par la réticulation.

Les matériaux réalisés en conditions neutres et réductrices présentent une évolution notable de leur conformation quand le paramètre composite augmente. La conformation du film mince est très proche de celle du précurseur lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ est faible, notamment au niveau des groupements carbonés. La conformation des groupements siloxane est en revanche très rapidement perturbée. À mesure que $\mathcal{P}_{cp}$ augmente, la conformation du matériau s'éloigne de celle du précurseur : les bandes d'absorption qui lui sont propres diminuent fortement. La largeur de la zone d'absorption à 800 cm^{-1} pour des valeurs $\mathcal{P}_{cp}$ élevées traduit l'important désordre présent au niveau des groupements SiC, désordre qui reflète un haut niveau de réticulation du matériau.



(a)



(b)

FIGURE 4.31 – Évolution de la proportion des bandes d'absorption infrarouge des groupements méthyle (a) et siloxane (b) en fonction de P_{cp} dans le cas de l'hélium et de l'hydrogène.

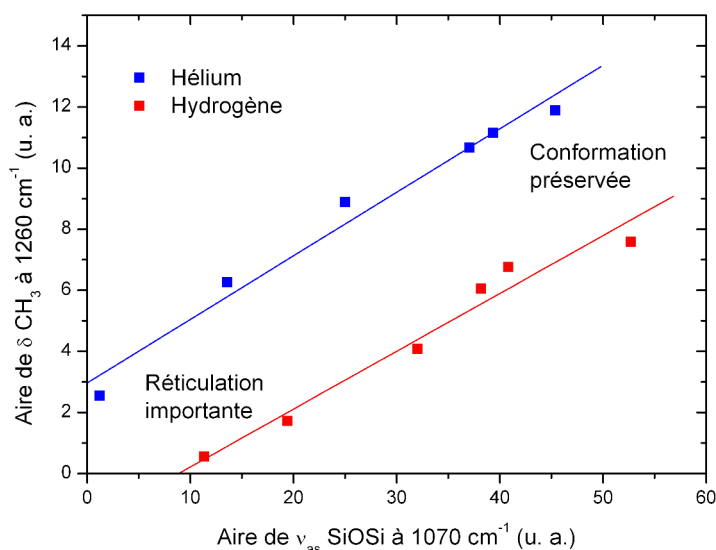


FIGURE 4.32 – Évolution de l'aire de la bande d'absorption de δ CH₃ en fonction de celle de ν_{as} SiOSi cyclique.

L'évolution de l'aire de bandes d'absorptions caractéristiques de la conformation du précurseur permet de suivre l'éloignement de la conformation du film mince par rapport à celle-ci. La **figure 4.32** représente ainsi l'aire de la bande d'absorption de δ CH₃ (commune à tous les types de méthylsililes) en fonction de celle de ν SiOSi à caractère cyclique. Ce tracé montre une relation linéaire qui traduit bien l'évolution constante et indissociable de la conformation des groupements méthyle et siloxane dans le matériau réticulé. Cependant, il est tout à fait remarquable que pour une même aire de la bande d'absorption des siloxanes cycliques, le matériau obtenu sous hydrogène présente une aire de la bande d'absorption des méthyles moins élevée que le matériau obtenu sous hélium. Le matériau obtenu en mélange avec de l'hydrogène est donc plus réticulé tout en présentant une proportion de cycles siloxane plus importante que dans le cas de l'hélium. Le cas de l'hydrogène conserve donc mieux la nature cyclique des siloxanes, même s'ils sont contraints, tout en réticulant plus le matériau comme le suggérait déjà la **figure 4.31**. Cette observation révélera toute son importance lors de l'étude des propriétés de surface et des applications qui en découlent.

L'aire de la bande d'absorption de δ CH₃ peut alors être représentative du niveau de réticulation du matériau et ces résultats permettent de proposer un moyen arbitraire de quantifier cette réticulation à partir de mesures d'absorption infrarouge. En effet, si certaines bandes sont caractéristiques de la conformation héritée du précurseur et d'autres

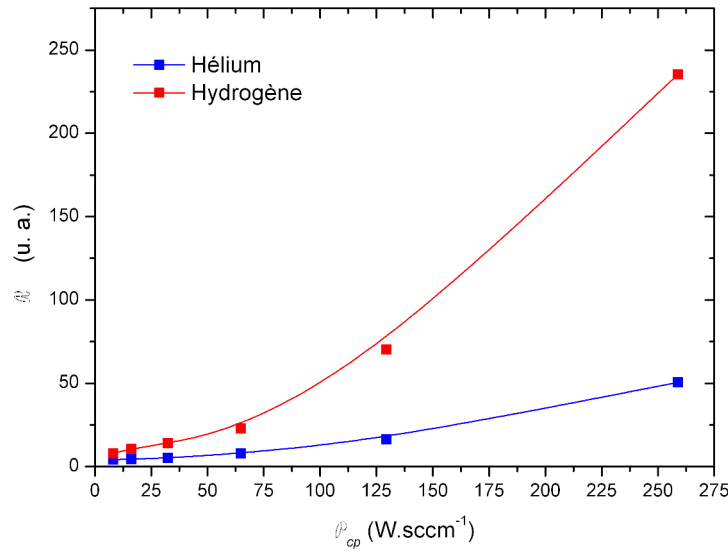


FIGURE 4.33 – Évolution du degré de réticulation des films organiques en fonction de P_{cp} (évalué à partir de l'équation 4.9).

caractéristiques de la reconstruction engendrée par le procédé de dépôt, le rapport de leurs aires devrait fournir une information fiable. Nous avons vu que les bandes d'absorption des méthylsililes dans la zone des 800 cm^{-1} sont très perturbées par la réticulation du film. Ainsi, même après une déconvolution minutieuse, les bandes qu'elles contiennent sont délicates à interpréter. Bien que commune à tous les types de méthylsilile, la bande d'absorption de δCH_3 peut révéler l'importance de la réticulation à partir de mécanismes issus de l'élimination de groupements méthyle ou d'atomes d'hydrogène. Parallèlement, la bande d'absorption des groupements siloxane linéaires à 1020 cm^{-1} peut révéler l'importance de la réticulation à partir de mécanismes issus de la fragmentation des groupements siloxane cycliques. Notons que les résultats issus de la déconvolution de cette zone peuvent être interprétés de manière fiable et reproductible (contrairement à la zone à 800 cm^{-1}). Ainsi, nous définissons le taux de réticulation $\mathcal{R}$ comme proportionnel au rapport de l'aire des deux bandes choisies (équation 4.9).

$$\mathcal{R} \propto \frac{A_{1020}}{A_{1260}} \quad (4.9)$$

La **figure 4.33** représente l'évolution de $\mathcal{R}$ en fonction de P_{cp} . Comme le montrent les spectres infrarouge, ce tracé permet de souligner l'importance de l'influence du gaz de dilution sur la conformation du matériau obtenu. Il montre combien le gaz réducteur favorise la réticulation du dépôt par rapport à l'emploi d'un gaz neutre. Cela est vrai dès de faibles

TABLEAU 4.13 – Énergies de liaison des différents niveaux d'oxydation du silicium pour le niveau 2p.

Niveau	Énergie de liaison (eV)	Niveau d'oxydation	Environnement atomique
Si _{2p}	99,6	0	Si ₄
	100,7	+I	SiO(C,H) ₃
	101,8	+II	SiO ₂ (C,H) ₂
	102,9	+III	SiO ₃ (C,H)
	104	+IV	SiO ₄

valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ et s'amplifie fortement quand il augmente.

Le cas des matériaux obtenus sous oxygène est beaucoup plus complexe à aborder dans la mesure où la nature même du matériau change avec les paramètres d'élaboration. En effet, pour de faibles valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$, le matériau conserve un caractère organique hérité de la molécule de précurseur mais avec une importante réorganisation au niveau de la liaison siloxane. Lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ devient plus élevé, le procédé permet l'obtention d'un matériau inorganique dont la conformation tend vers celle de la silice. Il existe donc deux domaines de croissance pour ce cas : un domaine où le précurseur perd progressivement de ses composantes organiques pour parvenir à un matériau inorganique et un domaine où le précurseur perd progressivement de ses groupements hydroxyle et silanol pour parvenir à un matériau ayant une conformation proche de celle de la silice. Il s'agit donc de mécanismes de croissance totalement différents des cas de l'hélium et de l'hydrogène. Là où l'hydrogène favorise la réticulation du matériau par rapport à l'hélium, l'oxygène favorise l'élimination des composantes organiques. Il apparaît donc inapproprié d'exprimer l'évolution de la conformation en termes de degré de réticulation pour ce dernier cas.

4.3 Environnement atomique

L'analyse en énergie par spectroscopie de photo-électrons X du niveau 2p du silicium permet d'obtenir des informations sur les différents niveaux d'oxydation de cet élément qui coexistent au sein du matériau. En effet, l'énergie de liaison de ce niveau pour cet élément augmente de 1,1 eV pour chaque niveau d'oxydation, ce qui permet de déterminer les différents états chimiques présents dans le matériau [183]. Le **tableau 4.13** recense les énergies de liaison pour les cinq degrés d'oxydation du silicium dans le niveau 2p.

La **figure 4.34** trace les spectres du niveau Si_{2p} pour trois matériaux issus des traitements étudiés. Les matériaux obtenus en dilution avec de l'hélium et de l'hydrogène présentent un spectre centré sur 101,8 eV ce qui traduit pour ces films minces un environnement ato-

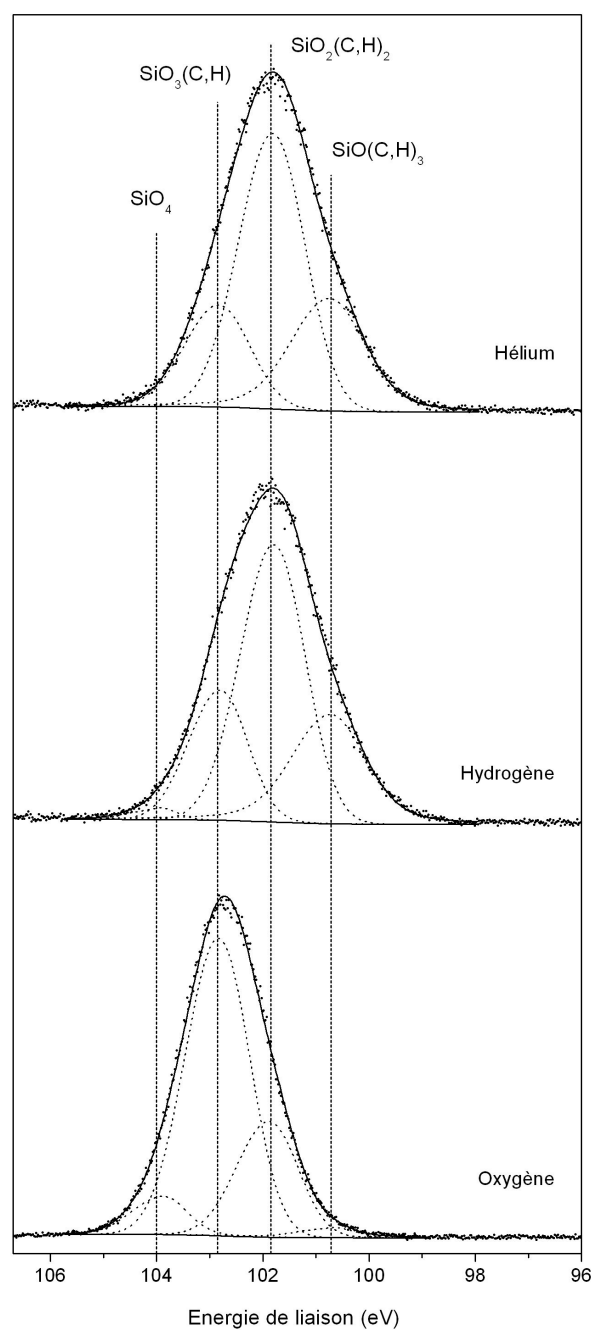


FIGURE 4.34 – Déconvolution des raies Si_{2p} pour les traitements neutre, réducteur et oxydant à $\mathcal{P}_{cp} = 8,09 \text{ W} \cdot \text{sccm}^{-1}$.

mique majoritaire de type $\text{SiO}_2(\text{C,H})_2$.¹⁶ Cette stoechiométrie locale est directement héritée de la molécule de précurseur et traduit la tendance de ces procédés à conserver le caractère organique de celle-ci. Ces spectres sont très larges en énergie et révèlent la présence importante de bandes à 100,7 eV et 102,9 eV traduisant la présence de groupements de type $\text{SiO}(\text{C,H})_3$ et $\text{SiO}_3(\text{C,H})$. Ces groupements montrent, comme le montrent les spectres infrarouge, que la chimie responsable de la réticulation du matériau passe par une modification de la conformation aussi bien au niveau des siloxanes que des méthylsililes [24]. Ainsi, on peut associer les groupements $\text{SiO}(\text{C,H})_3$ à la présence de triméthylsililes (fins de chaînes) dans le matériau et les groupements $\text{SiO}_3(\text{C,H})$ à l'existence d'une conformation de type « cage ». Le procédé en dilution avec de l'oxygène se distingue nettement des deux autres par son spectre centré sur 102,9 eV. La chimie du procédé conduisant à l'obtention de ce matériau favorise largement le caractère inorganique et s'éloigne ainsi des caractéristiques moléculaires du précurseur.

La **figure 4.35** représente l'évolution de la proportion des différents groupements identifiés dans le spectre XPS de la raie Si_{2p} en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$. Les courbes montrent bien que les conformations des matériaux obtenus en mélange avec de l'hélium et de l'hydrogène restent proches l'une de l'autre mais sont très différentes de celles obtenues en mélange avec de l'oxygène. L'environnement atomique du silicium pour ces deux premiers cas reste majoritairement composé de groupements $\text{SiO}_2(\text{C,H})_2$ quelque soit $\mathcal{P}_{cp}$. La proportion de groupements SiO_4 étant quasiment nulle. Le cas de l'hélium favorise légèrement la proportion de groupements $\text{SiO}(\text{C,H})_3$ avec l'augmentation de $\mathcal{P}_{cp}$ là où l'hydrogène montre une tendance à la saturation pour ce type de groupements. Parallèlement, la proportion de groupements $\text{SiO}_3(\text{C,H})$ reste autour de 20% dans les matériaux obtenus sous hydrogène là où elle évolue de 20 à 13% dans le cas de l'hélium.

Les groupements $\text{SiO}(\text{C,H})_3$ et $\text{SiO}_2(\text{C,H})_2$ voient leurs proportions diminuer constamment en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ dans le cas de l'oxygène. Le matériau ainsi obtenu garde une part importante de groupements $\text{SiO}_2(\text{C,H})_2$ (plus de 15%). Il est d'ailleurs surprenant de constater que le matériau reste toujours majoritairement composé de groupements $\text{SiO}_3(\text{C,H})$ et que la proportion de groupements SiO_4 reste très faible. Il y a donc une contradiction entre cette approche de l'environnement atomique et celle de la conformation moléculaire déterminée par spectroscopie d'absorption infrarouge. Ce problème peut avoir trois origines. Le matériau peut présenter une teneur en carbone ou en hydrogène conduisant à une silice sous-stoechiométrique comme l'atteste l'analyse chimique (7_{at}% de carbone). Cependant, l'analyse infrarouge ne révèle pas la présence de groupements SiC ou SiH lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ est élevé. Il peut également s'agir de l'influence du carbone de contamination ce qui signifierait que le traitement de pulvérisation n'est pas assez efficace. Enfin, le spectre peut présenter,

¹⁶Il n'est pas possible de distinguer l'attachement du silicium à un atome de carbone de celui à un atome d'hydrogène.

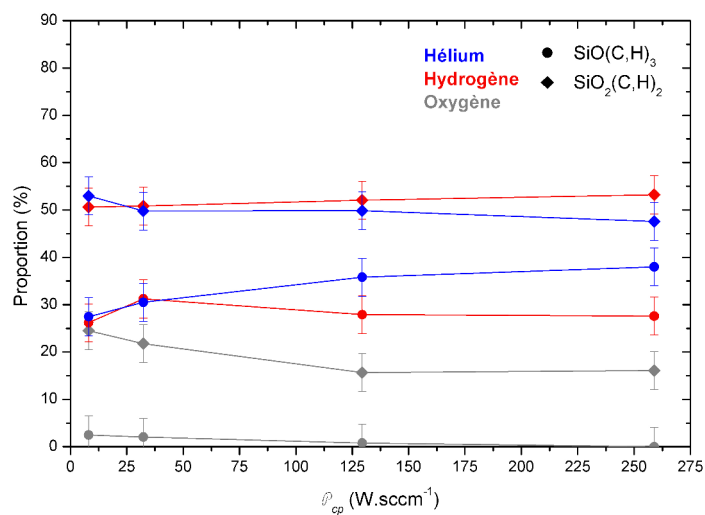
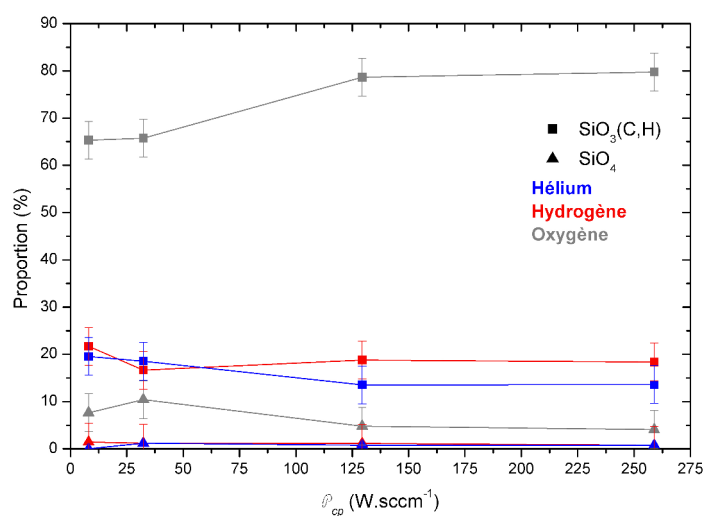
(a) $\text{SiO}(\text{C,H})_3$ et $\text{SiO}_2(\text{C,H})_2$.(b) $\text{SiO}_3(\text{C,H})$ et SiO_4 .

FIGURE 4.35 – Évolution des proportions des différents groupements identifiés dans le spectre XPS de Si_{2p} en fonction de P_{cp} .

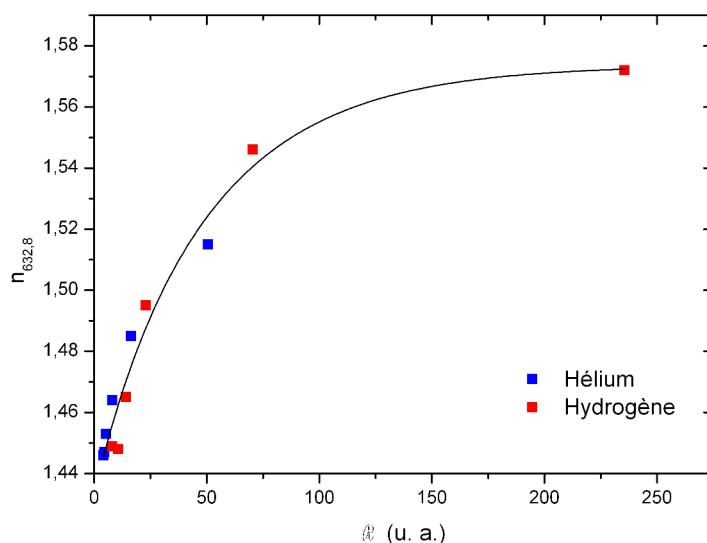


FIGURE 4.36 – Relation entre le degré de réticulation $\mathcal{R}$ et l'indice optique des films minces.

malgré les précautions prises, un décalage physique en énergie en raison du caractère isolant des revêtements élaborés.

4.4 Relations entre propriétés physico-chimiques

L'étude de la conformation moléculaire des films minces montre une importante dépendance de cette conformation avec les paramètres de la décharge représentés par $\mathcal{P}_{cp}$. Les différentes conformations qu'il est ainsi possible d'obtenir régissent les propriétés physiques de matériau. Nous avons vu qu'il était possible de représenter le degré de réticulation du film mince, de manière arbitraire, par les aires de la bande d'absorption de δ CH₃ dans Si(CH₃)_x et de ν_{as} SiOSi dans une conformation linéaire. Les analyses ont montré que les propriétés optiques des couches minces sont également sensibles aux paramètres de la décharge. Ainsi, la **figure 4.36** montre la dépendance qu'il peut exister entre le taux de réticulation de la couche mince et ses propriétés optiques.

La figure permet de montrer que dans le cas de l'hélium et de l'hydrogène, les indices optiques des couches peuvent être directement reliés au degré de réticulation $\mathcal{R}$ du film. On explique ainsi des résultats décrits précédemment : l'hydrogène procure des matériaux à indices optiques plus élevés qu'en hélium par une réticulation plus importante.

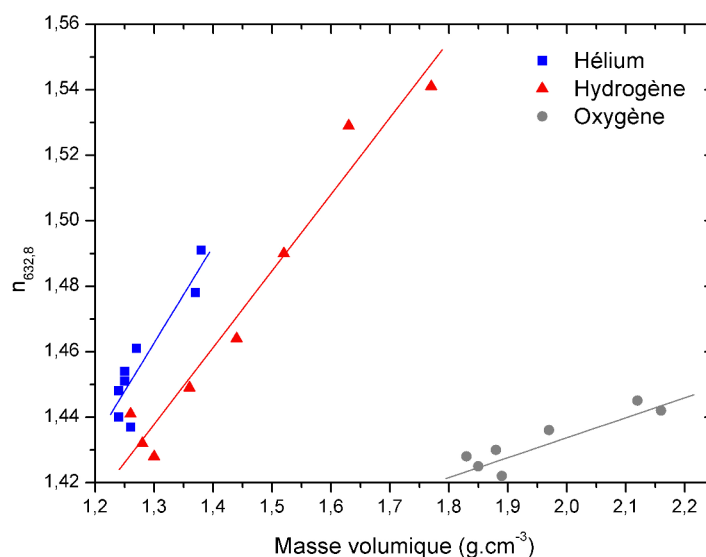


FIGURE 4.37 – Relation entre la masse volumique du film mince et l'indice optique.

Un autre paramètre à prendre en compte est l'évolution de la masse volumique avec $\mathcal{P}_{cp}$ (c'est-à-dire avec le taux de réticulation $\mathcal{R}$). La **figure 4.37** se propose de représenter l'évolution de l'indice optique en fonction de la masse volumique du film mince correspondant. La relation qui existe entre les deux paramètres semble linéaire pour les trois types de traitement. Il existe donc, pour une composition donnée, une dépendance directe entre la masse volumique du film mince et ses propriétés optiques. Ainsi, la relation qui existe entre l'indice optique et le taux de réticulation fournit un double moyen d'estimer indirectement la masse volumique du film mince. Dans le cas de l'oxygène, il n'est pas vraiment possible de décrire sa conformation en termes de réticulation. Nous avons vu que son mode de croissance conduit à un assemblage de groupements siloxane, dont la conformation évolue avec $\mathcal{P}_{cp}$, dépourvus en grande majorité de groupements organiques. Outre l'évolution de la conformation des groupements siloxane, les matériaux obtenus se débarrassent progressivement avec $\mathcal{P}_{cp}$ des groupements hydroxyle et silanol présents dans le film mince. Ceci peut expliquer l'évolution de leur densité. On retrouve alors, de la même manière que pour les deux autres cas, une relation linéaire entre la masse volumique et l'indice optique. Cette dernière reste à pondérer par l'évolution de la teneur en carbone. En effet, les spectres des films minces étudiés pour ce cas montrent une légère évolution des groupements organiques du matériau mais toujours dans des proportions très inférieures à celles obtenues dans le cas des films organiques. Il est fort probable que ce procédé conduise à l'obtention de matériaux plus riches en carbone pour des conditions de dilution plus faibles par exemple [184]. Ainsi,

la teneur en carbone variant plus fortement, la linéarité entre l'indice optique et la masse volumique du film mince ne serait sans doute plus vérifiée.

Remarque Ce tracé montre que les films à faible masse volumique (obtenus à faible valeur de $\mathcal{P}_{cp}$) se prêtent mal à cette approche linéaire. Nous avons déjà souligné ce phénomène lors de l'étude de la densité et l'avons rapproché à la possible synthèse dans un régime de croissance particulier, le régime contrôlé par les mécanismes d'oligomérisation. Il est donc intéressant d'observer que l'indice optique semble suivre une évolution continue dans les cas de l'hydrogène et de l'hélium avec le taux de réticulation mais que ce n'est pas le cas de la densité. Dans ce régime de croissance, il n'y a donc pas de relation directe entre l'indice optique des films minces et leur densité. Le taux de réticulation modifie les propriétés des couches sans affecter de manière significative leur densité.

4

4.5 Mécanismes de dépôt

L'observation de la molécule de précurseur au sein du plasma par spectroscopie d'absorption infrarouge a permis de mettre en évidence un certain nombre de mécanismes de fragmentation. Cette fragmentation en phase gazeuse est à l'origine des espèces actives responsables de la croissance du produit solide et d'espèces non actives modifiant la chimie en phase homogène. De même, l'étude de la conformation au sein du revêtement a permis de supposer certains mécanismes réactionnels en phase hétérogène (à la surface du produit en cours de croissance) à l'origine de la réticulation du matériau. À partir de ces informations, il est donc possible de dresser un bilan des mécanismes réactionnels pouvant être à l'origine de la croissance du film mince et de sa conformation.

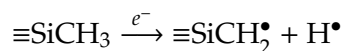
4.5.1 Fragmentation

L'action majeure du plasma, régie par $\mathcal{P}_{cp}$, est la fragmentation de la molécule de précurseur. Les mesures d'absorption infrarouge en phase gazeuse montrent deux mécanismes principaux : l'élimination de groupements méthyle et la rupture de liaisons siloxane qui se produisent en phase homogène. Pour l'octaméthylcyclotétrasiloxane, l'élimination de groupements méthyle peut se résumer à la **réaction** générique 4.16 :

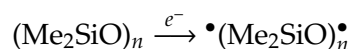
Réaction 4.16



La perte, par le précurseur, d'un atome d'hydrogène peut également entrer dans la catégorie des réactions conduisant à la production de radicaux par endommagement des groupements méthyle :

Réaction 4.4

La rupture de liaisons siloxane cycliques peut se représenter par la production d'un bi-radical comme le suggère la **réaction 4.17** :

Réaction 4.17

ou par la production d'un cycle de taille moins importante et d'un diméthylsilanone :

Réaction 4.18

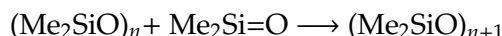
où n est a priori compris entre 2 et 6.

Toutes ces réactions de fragmentation sont fonctions de $\mathcal{P}_{cp}$.

4

4.5.2 Combinaison

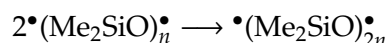
Les radicaux ainsi créés sont très réactifs et sont amenés, pour une partie d'entre eux, à réagir en phase homogène avant de réticuler à l'interface solide/gaz. Ainsi, la rupture des liaisons siloxane peut conduire à la formation de cyclosiloxanes de taille supérieure (oligomérisation) à celle de la molécule initiale par l'échange de radicaux diméthylsilanone :

Réaction 4.5

où n est a priori compris entre 2 et 6. Les groupements ainsi formés subissent à leur tour les réactions de fragmentation.

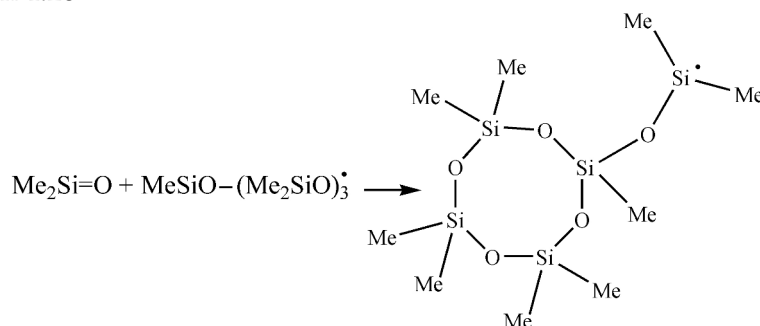
La synthèse de composés plus importants que la molécule de précurseur peut également se réaliser à partir d'autres radicaux.

Deux cycles ouverts peuvent former une longue chaîne :

Réaction 4.19

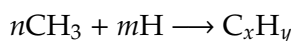
Et un radical diméthylsilanone peut réagir avec une molécule de précurseur ayant perdu un groupement méthyle conduisant ainsi à l'obtention d'un atome de silicium dans un environnement SiO_3 :

Réaction 4.20



Les radicaux méthyle et l'hydrogène arrachés au précurseur sont à l'origine de la formation de groupements organiques comme peut le représenter la **réaction** générique 4.21 :

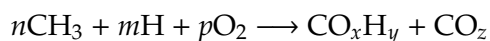
Réaction 4.21



Ces produits stables sont évacués dans la phase gazeuse et ne participent plus aux réactions (sauf s'ils sont de nouveau dissociés par des réactions de fragmentation). La production de ces espèces comporte un aspect essentiel dans la mesure où elle est responsable de la perte en carbone du film mince vis-à-vis de la molécule de précurseur. L'équilibre de cette réaction est régi en partie par $\mathcal{P}_{cp}$ mais est fortement dépendant de la nature du gaz de dilution. En effet, nous avons vu que les traitements sous hélium produisaient moins de C_xH_y que ceux sous hydrogène (voir **figure 4.19** page 117). Cela a une incidence directe sur la composition des films comme le montre le **tableau 4.2** page 90. Inversement, $\mathcal{P}_{cp}$ active cette réaction mais ne conduit pas à une modification de la composition en carbone. Cela signifie simplement que lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ augmente, la phase gazeuse comporte plus d'espèces activées par des réactions de fragmentation, ce qui conduit à une réticulation du film plus importante.

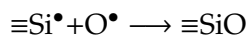
Le procédé en dilution avec de l'oxygène ne favorise pas la formation de groupements C_xH_y mais plutôt celle d'oxydes de carbone comme le montrent les spectres d'absorption infrarouge en phase gazeuse. Il est possible de représenter de manière générique ces réactions par la **réaction 4.10** :

Réaction 4.10



Cette réaction est efficace sous oxygène et dépend de $\mathcal{P}_{cp}$. Elle conduit aux matériaux à la plus faible concentration en carbone.

Nous avons également vu qu'il était fort probable que l'oxygène vienne oxyder les radicaux libres créés, produisant ainsi des groupements $(\text{SiO})_n$ où le silicium peut se trouver dans une conformation SiO_3 ou SiO_4 .

Réaction 4.22

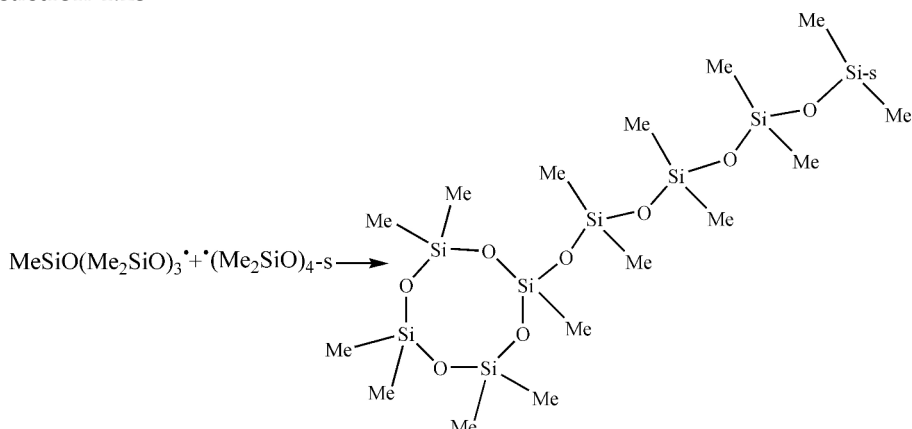
Il faut également envisager la possible formation de groupements hydroxyle et silanol bien que peu visibles sur les spectres infrarouge.

Les réactions de combinaison présentent un aspect majeur pour la synthèse du produit solide. Elles sont indissociables des réactions de fragmentation (en l'absence de plasma, aucune réaction n'est observée). Ces réactions sont à l'origine de processus d'oligomérisation entre radicaux du précurseur qui conduisent à la formation d'espèces présentant une conformation particulière, notamment au niveau de la liaison siloxane, que l'on retrouvera dans la phase solide. Un second point très important est la synthèse d'espèces volatiles que l'on ne retrouvera pas dans le dépôt et qui sont évacuées. Ce type d'espèces que nous avons pu identifier en spectroscopie d'absorption infrarouge, des hydrocarbures et des oxydes de carbone, jouent un rôle prépondérant dans la nature des radicaux à l'origine de la croissance du dépôt. En effet, ces produits de réaction favorisent l'élimination de composés carbonés, ce qui influe sur la teneur en carbone des films minces et sur leur degré de réticulation le cas échéant.

4.5.3 Réticulation

Les radicaux issus des réactions de fragmentation du précurseur ou de ses oligomères s'adsorbent à l'interface solide/gaz et réticulent entre eux ou avec des radicaux déjà en partie réticulés. L'importance du degré de réticulation est contrôlé par $\mathcal{P}_{cp}$. Ceci revient à dire que ce paramètre est contrôlé par les réactions de fragmentation. Le matériau en cours de croissance peut donc réticuler suivant toutes les combinaisons possibles de radicaux. Il faut cependant garder à l'esprit que la phase gazeuse comporte toujours une part non négligeable de précurseur non dissocié. Cette chimie des neutres et des espèces ioniques [158, 160, 185–188] a son importance pour les réactions en phases homogène et hétérogène et ne peut être abordée ici avec les moyens mis en œuvre. Elle révèle la complexité des mécanismes à l'origine des espèces responsables de la croissance du dépôt.

Il n'est donc pas possible, à partir des expérimentations menées ici, d'établir de manière exhaustive tous les chemins de réticulation possibles. Nous pouvons néanmoins illustrer le principe de la réticulation radicalaire conduisant à la conformation du matériau solide par quelques exemples relatifs à des réactions entre précurseurs gazeux. La **réaction 4.23** montre que la réticulation entre une molécule de précurseur ayant perdu un groupement méthyle et un cycle siloxane ouvert peut être à l'origine de la présence d'un atome de silicium triplement oxydé.

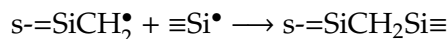
Réaction 4.23

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, d'autres réactions peuvent être à l'origine d'un atome de silicium dans cette position. Il n'est en réalité pas possible de distinguer les mécanismes de réticulation au niveau de la liaison siloxane qui se produisent en phase gazeuse de ceux qui se produisent en phase hétérogène. En effet, les spectres infrarouge montrent des changements importants au niveau de cette liaison dans les deux phases.

Les méthylsilanones peuvent être à l'origine de la formation de terminaisons triméthylsilile tout comme les chaînes siloxane ouvertes (après adsorption de ceux-ci) de par une réaction avec un radical méthyle :

Réaction 4.11**Réaction 4.12**

La réticulation par les groupements méthylène permet d'assembler tout type de radicaux :

Réaction 4.13

L'incorporation de groupements de type SiH ou SiOH dans le film mince vient supprimer des possibilités de réticulation par la formation de terminaisons. L'incorporation de groupements SiH se produit dans le cas de l'hélium et de l'hydrogène mais de manière plus importante pour ce dernier. L'incorporation de SiOH se produit sous hélium et sous hydrogène pour de fortes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$. Elle est abondante sous oxygène mais diminue avec $\mathcal{P}_{cp}$ dans ce dernier cas.

Pour les matériaux obtenus sous oxygène dans les conditions étudiées, il s'avère que la

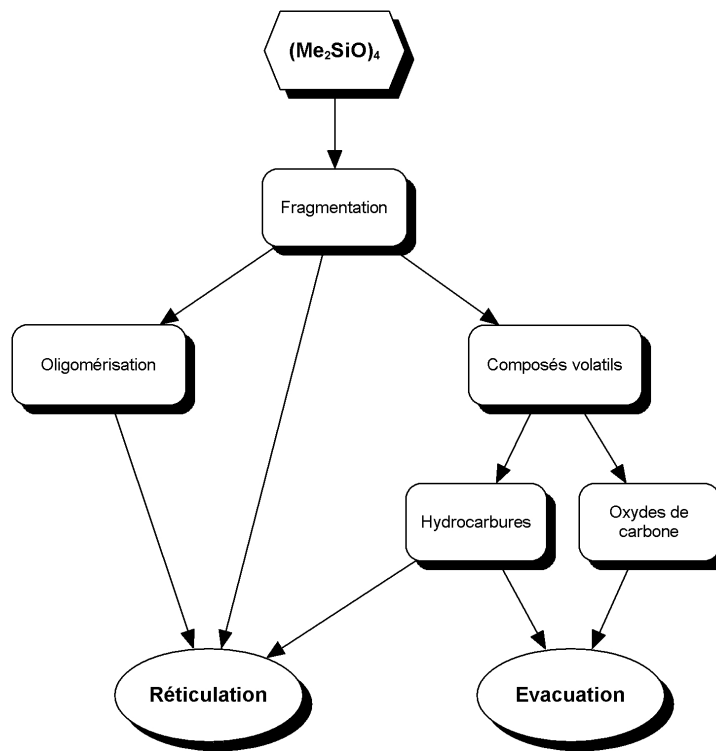


FIGURE 4.38 – Bilan des mécanismes de synthèse de films minces par PECVD à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane.

réticulation se produit presque exclusivement par des radicaux siloxane débarrassés de tout ou presque tout groupement organique. La taille de ces radicaux dépend de leur degré de fragmentation et détermine la conformation plus ou moins complexe du matériau ainsi que la présence ou non de groupements hydroxyle et silanol.

Ces réactions de réticulation se poursuivent tant que le plasma les alimentent en radicaux. Lorsque la décharge est stoppée, il est difficile de savoir comment réagissent les liaisons insaturées à l'interface de la phase solide et de la phase gazeuse. Il est probable que ces liaisons soient saturées par des réactions avec des radicaux voire des ions. Quelle que soit la nature de ces réactions tout à fait particulières régissant la conformation de la surface et donc les propriétés de la surface du dépôt, leur nature et leur importance sera dépendante du mode de croissance continu de la couche. Nous aurons l'occasion de le vérifier lors de l'étude des propriétés de surface des films minces dans le chapitre suivant.

4.5.4 Bilan

La **figure 4.38** propose de récapituler de manière schématique les mécanismes à l'origine de la croissance des films minces de polydiméthylcyclosiloxane plasma. La molécule de

précurseur est fragmentée par ce plasma dans lequel elle se trouve. La nature du gaz de dilution modifiant la physique et la chimie du plasma va en partie régir ces phénomènes de fragmentation. Cette fragmentation conduit à la synthèse de radicaux activés pouvant oligomériser. Bien que chimiquement neutre, l'hélium contribue par le biais des électrons qu'il procure aux processus de dissociation dans le plasma. L'hydrogène apporte également ses contributions physiques mais joue un rôle dans la chimie en phase gazeuse. Il favorise ainsi la formation de composés carbonés par l'élimination de groupements méthyle. Cela contribue à une fragmentation plus importante de la molécule de précurseur qui conduit à une réticulation plus importante du film mince obtenu et à une teneur en carbone plus faible que dans le cas de l'hélium. Pour ces deux situations, la croissance et la réticulation se font à partir de radicaux de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ de différentes conformations avec éventuellement la participation de radicaux méthyle. L'oxygène modifie lui aussi la chimie en phase gazeuse mais de manière beaucoup plus marquée. Les groupements organiques sont oxydés sous forme de produits volatils évacués en phase gazeuse. Selon les paramètres du procédé, cela peut conduire à une réticulation, à partir de groupements siloxane, favorisant ainsi la croissance de films dont la conformation est proche de celle de la silice.

4.6 Conclusions

Ce chapitre a permis de dresser un aperçu général des propriétés physico-chimiques et de la conformation des films minces obtenus par *PECVD* à partir d'octaméthylcyclotérasiloxane en mélange avec de l'hélium, de l'hydrogène et de l'oxygène. Ces propriétés sont conditionnées par le mode de croissance de la couche, lui-même contrôlé par le paramètre composite $\mathcal{P}_{cp}$ et la nature du gaz de dilution employé. La nature de ce gaz détermine la chimie en phase gazeuse et le paramètre $\mathcal{P}_{cp}$ active cette chimie. Cette activation de la chimie se traduit par l'augmentation du degré de réticulation lorsque les matériaux présentent un caractère organique. L'importance de ce degré de réticulation conduit à une conformation du matériau plus ou moins éloignée de celle de la molécule de précurseur. Lorsque le matériau obtenu présente un caractère inorganique, l'activation de la chimie en phase homogène se traduit par l'obtention d'une conformation qui se rapproche de celle de la silice. Cette croissance variable en fonction des paramètres du procédé est à l'origine des larges gammes de caractéristiques physiques obtenues comme la densité ou les propriétés optiques.

Les mécanismes mis en jeu sont nombreux et complexes. Nous avons pu en déterminer quelques-uns ici de par les moyens mis en œuvre. Si ces derniers ne permettent pas de comprendre véritablement les phénomènes à l'origine de la croissance, ils ont permis de dégager des aspects majeurs qui les illustrent.

Nous allons maintenant chercher à savoir dans quelle mesure ces propriétés volumiques peuvent contrôler les interactions à la surface de ces films minces.

Chapitre 5

Propriétés de surface

Réactions cinétiques et mécanismes à l'origine de la croissance ont été évoqués. Ils conduisent à l'obtention de matériaux dont les propriétés physico-chimiques dépendent de leur conformation. La variété des conformations qu'il est possible de rencontrer en fonction de la nature du procédé et de ses paramètres de contrôle offre tout une gamme de propriétés pour un matériau que l'on peut nommer de manière générique le polydiméthylcyclsiloxane plasma. Ainsi, la composition, la densité ou les propriétés optiques des films minces peuvent être adaptées par l'utilisateur en vue de l'application visée et de l'intégration de la couche mince au sein d'un système.

Nous cherchons maintenant à savoir dans quelle mesure ces propriétés de volume peuvent contrôler les propriétés intrinsèques de surface de couches minces ainsi obtenues. Les interactions à l'interface de deux phases sont en partie régies par leurs énergies de surface. Cette énergie de surface provient de la coordination plus faible des atomes ou molécules qui y sont présents.¹ L'organisation à la surface étant en partie héritée de celle du volume, il est envisageable que les propriétés de surface des films minces obtenus montrent une dépendance à leur conformation de volume. Ainsi, la première partie dresse un panorama des énergies de surface qu'il est possible d'obtenir avec les matériaux élaborés dans cette étude et tente de déterminer la manière dont elles sont contrôlées. La seconde partie traite du problème délicat de l'ancrage de la ligne triple lors d'un contact à trois phases. Après avoir mis en évidence le phénomène, nous verrons, de manière étonnante, comment la conformation du polymère plasma peut en modifier la dynamique. La dernière partie traite de la modification des propriétés intrinsèques de surface par traitement physique de celle-ci. Si ce type de procédé est extrêmement courant pour tout type de besoin, nous attacherons une importance particulière aux mécanismes mis en jeu pour le polymère plasma étudié.

¹Voir annexe A page 207.

5.1 Énergie de surface

5.1.1 Domaine pour les matériaux étudiés

L'énergie de surface des films minces est évaluée à partir de mesures d'angles de contact de différents liquides suivant le protocole défini à la **section 2.3** page 48. Afin de situer les matériaux issus de cette étude dans l'espace des énergies de surface qu'ils présentent, la **figure 5.1** trace l'énergie de surface γ_s en fonction de l'angle de contact θ_c de l'eau. Les procédés mis en œuvre permettent de couvrir une gamme d'énergie de surface très étendue : de $18 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (matériaux organiques) à $68 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ (matériaux principalement inorganiques). La **figure 5.2** illustre quelques exemples par le biais de photographies de gouttes d'eau à la surface de films minces issus de ces travaux. L'approche globale de cette représentation montre que, quel que soit le procédé employé, l'énergie de surface des films minces augmente avec $\mathcal{P}_{cp}$. Les matériaux à composante organique dominante (obtenus en dilution avec de l'hélium et de l'hydrogène) se distinguent fortement des matériaux à composante inorganique dominante (obtenus en dilution avec de l'oxygène) de par les valeurs d'énergie de surface qu'ils offrent. En effet, les matériaux organiques présentent une énergie de surface relativement faible et caractéristique des polydiméthylsiloxanes alors que les matériaux inorganiques montrent qu'il est possible d'obtenir toute une gamme d'énergies de surface allant d'un mouillage faible ($\theta_c^{eau} \simeq 95^\circ$) à un mouillage important ($\theta_c^{eau} < 10^\circ$) comme le montre la **figure 5.1**. Cette variation importante de l'énergie de surface des matériaux inorganiques s'obtient en modifiant les conditions d'élaboration du film mince. En modulant $\mathcal{P}_{cp}$ (de $8 \text{ W}\cdot\text{sccm}^{-1}$ à $260 \text{ W}\cdot\text{sccm}^{-1}$ pour les matériaux étudiés), l'énergie de surface varie de valeurs proches de celles des matériaux organiques jusqu'à une énergie élevée caractéristique d'une silice « propre ».² Pour une variation de $\mathcal{P}_{cp}$ de même importance, les matériaux organiques montrent une évolution de leur énergie de surface beaucoup plus modérée malgré les très fortes modifications de conformation induites par les paramètres d'élaboration.³ À l'inverse, la conformation des matériaux inorganiques évolue peu mais engendre une importante modification de leur énergie de surface. Encore une fois, les traitements se distinguent par la chimie mise en œuvre au cours de leur élaboration. Les paramètres physiques contrôlant l'énergie de surface de ces films minces sont donc probablement multiples : prédominance ou non de groupements polaires ou dispersifs, densité volumique de ces groupements et conformation de ces groupements.

²Exempte d'impuretés et de contaminants, mesurée juste après élaboration.

³Voir chapitre précédent.

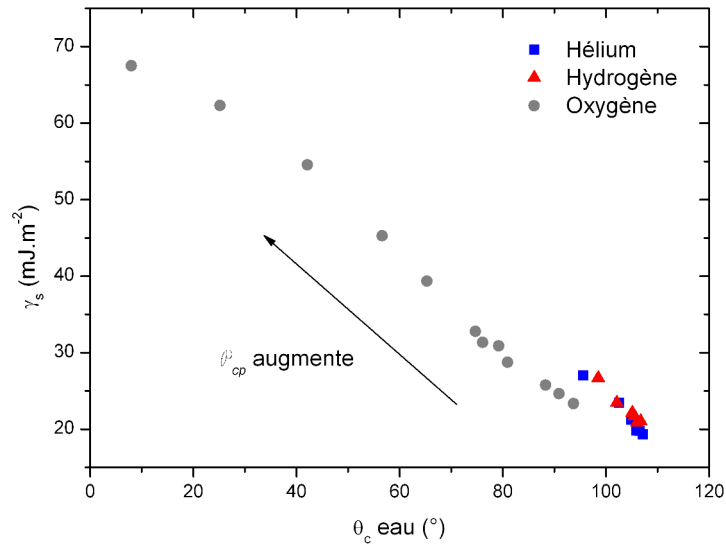


FIGURE 5.1 – Représentation des matériaux obtenus par les trois cas étudiés pour différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ dans l'espace $\gamma_s = f(\theta_c^{eau})$.

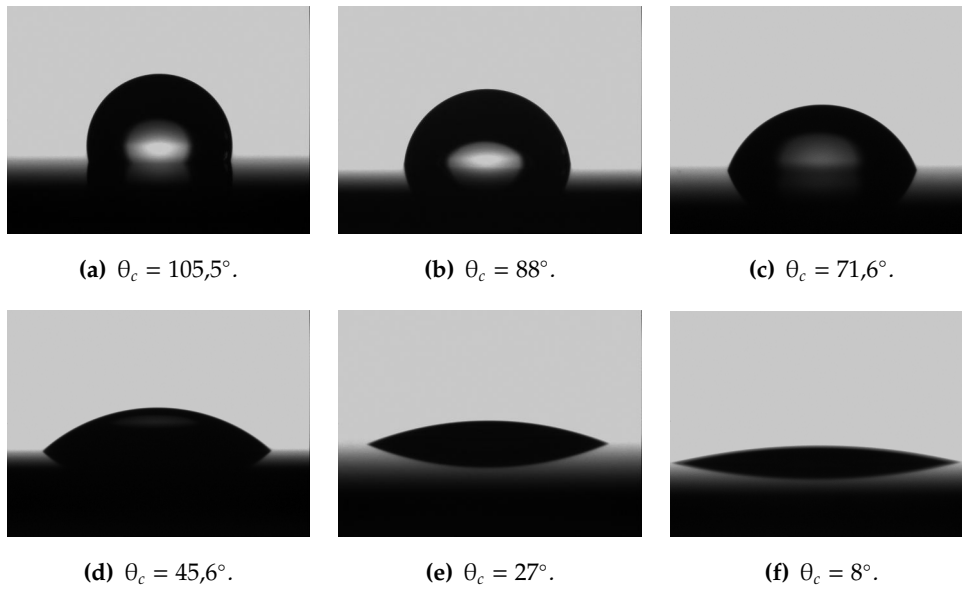


FIGURE 5.2 – Photographies de gouttes d'eau de $1,5 \mu\text{L}$ au contact de la surface de films minces élaborés dans des conditions différentes.

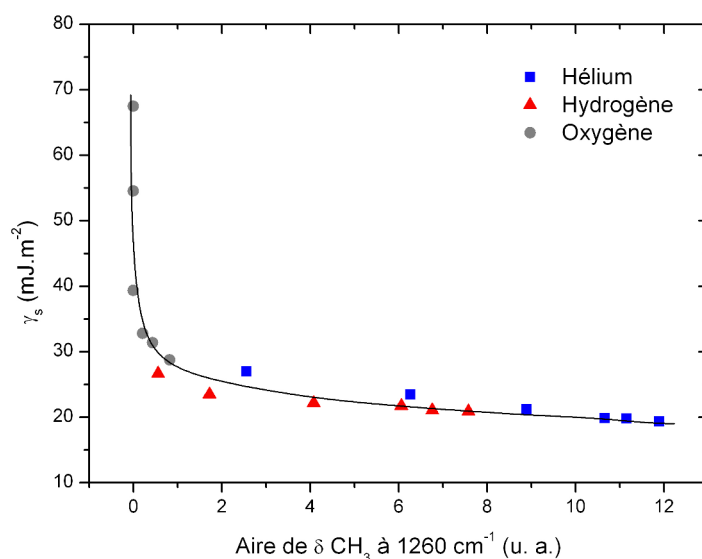


FIGURE 5.3 – Énergie de surface des matériaux obtenus par les trois cas étudiés pour différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ en fonction de l'aire de la bande d'absorption de δCH_3 .

5.1.2 Facteurs déterminants

Nous avons vu au chapitre précédent qu'il était possible de quantifier de manière relative l'éloignement de la conformation du matériau solide de celle de la molécule de précurseur par l'aire de la bande d'absorption infrarouge de δCH_3 . La **figure 5.3** représente l'énergie de surface des films minces obtenus pour différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ en fonction de cette grandeur. Ce tracé traduit les observations faites à la section précédente : pour une variation importante de la conformation des matériaux organiques, l'énergie de surface n'évolue que très peu alors que pour une variation moins significative de la conformation des matériaux principalement inorganiques, l'énergie de surface évolue de manière importante. La courbe de tendance permet de suggérer une relation entre l'énergie de surface des matériaux organiques réalisés en dilution avec de l'hélium ou de l'hydrogène et leur conformation représentée par le paramètre arbitraire qu'est l'aire de la bande d'absorption infrarouge de δCH_3 . Il est donc vraisemblable que la conformation des matériaux organiques joue un rôle dominant vis-à-vis de l'énergie de surface de ces couches minces dont la composition n'évolue que très peu avec leur conformation pour les conditions étudiées.⁴ Pour les matériaux principalement inorganiques, la dépendance entre les deux paramètres est quasiment inexistante. Ce n'est pas véritablement étonnant dans la mesure où le paramètre choisi pour

⁴Voir section 4.1.1 page 88.

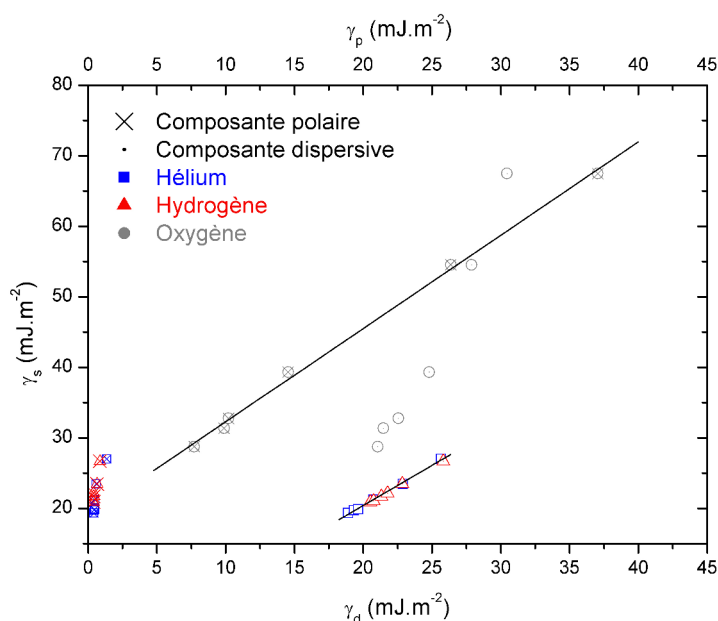


FIGURE 5.4 – Dépendance de l'énergie de surface des matériaux obtenus par les trois cas étudiés pour différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ avec ses composantes polaires et dispersives.

représenter leur conformation présente des valeurs nulles ou presque dans la plupart des cas. L'évolution de l'énergie de surface pour ce cas est donc sensible à un autre paramètre que la conformation comme par exemple la composition ou la densité de groupements inorganiques. Cependant, les matériaux réalisés à des valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ faibles en dilution avec de l'oxygène contiennent encore quelques groupements issus de la molécule de précurseur. Ainsi, la représentation de la **figure 5.3** suggère le lien entre les deux comportements : l'infléchissement de la courbe est relatif à des films minces obtenus en dilution avec de l'oxygène et présentant des traces de la conformation du précurseur évaluées par l'aire de la bande d'absorption de δCH_3 .

Pour étayer cette hypothèse et tenter de trouver des éléments de réponse quant au comportement des matériaux organiques, il peut être intéressant de savoir quelle composante de l'énergie de surface (polaire ou dispersive) régit de manière significative, si tel est le cas, l'énergie de surface. Ainsi, la **figure 5.4** propose de représenter l'énergie de surface en fonction de ses composantes polaires γ_p et dispersives γ_d . Pour les matériaux organiques, il apparaît évident que l'énergie de surface des films minces est contrôlée par sa composante dispersive. En effet, pour une variation de l'énergie de surface de $8 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, la composante polaire varie de $0,9 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ quand la composante dispersive varie de $7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. L'énergie

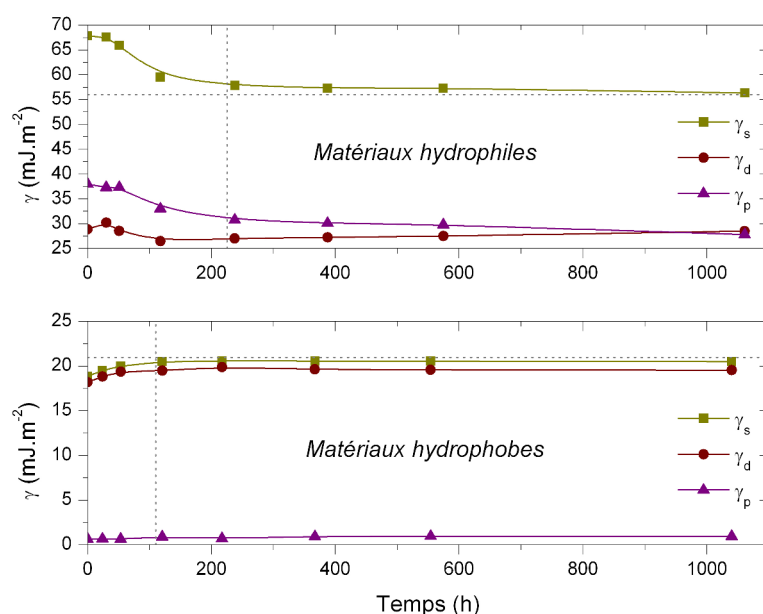


FIGURE 5.5 – Évolution de l'énergie de surface et de ses composantes au cours du temps pour des films minces hydrophobes et hydrophiles.

de surface de ces films minces semble alors contrôlée par les groupements non polaires, les groupements organiques [189]. L'évolution de l'énergie de surface serait alors dans ce cas imputable à la conformation dans laquelle ils se présentent à la surface du matériau, c'est-à-dire une fonction du degré de réticulation. Pour les matériaux principalement inorganiques, l'évolution des différentes composantes est plus partagée. L'énergie de surface de ces matériaux présente une variation de $40 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dans les conditions étudiées. Pour cette évolution de l'énergie de surface, la composante polaire varie de $29 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ et la composante dispersive de $9,5 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Si les deux composantes montrent des variations importantes, la composante polaire semble déterminante pour l'énergie de surface totale. Nous avons vu au chapitre précédent que la conformation de ces matériaux n'évoluait que faiblement. Il est donc probable que cette importante variation de la composante polaire provienne de l'augmentation de la densité volumique de groupements SiO au sein du matériau et de la perte progressive des groupements organiques et hydroxyle (silanols).

5.1.3 Stabilité

En vue de l'utilisation de ces films minces pour leurs propriétés de surface, il peut être intéressant de connaître l'évolution de leurs caractéristiques dans le temps. La **figure 5.5** représente l'évolution de l'énergie de surface et de ses composantes au cours du temps pour des films minces hydrophiles (mélange oxydant) et hydrophobes (mélanges neutres et

réducteurs) entreposés à l'air, à température ambiante et à l'abri de la lumière.

Les matériaux à forte énergie de surface montrent une décroissance rapide de celle-ci avec le temps d'exposition à l'air. Ceci reflète la tendance naturelle de tout système à minimiser son énergie. La surface se sature en composés atmosphériques jusqu'à trouver un certain équilibre vers $57 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ après un peu plus de 200 h d'exposition. Les résultats montrent que la composante polaire de l'énergie de surface est principalement affectée. Cela révèle la forte participation dans l'équilibre de la couche d'adsorbat : celle-ci minimise les interactions polaires caractéristiques du substrat et augmente la part dispersive des interactions probablement par la présence de composés organiques.

Dans le cas des matériaux à faible énergie de surface, on observe un comportement opposé : l'énergie de surface et ses composantes augmentent avec le temps d'exposition à l'air. La pollution de la surface par l'adsorption de composés atmosphériques vient augmenter les interactions à l'interface. Cette variation étant principalement la conséquence d'une augmentation de la composante dispersive, on peut ici aussi penser que l'adsorption de composés organiques est responsable du phénomène. La composante polaire augmente cependant légèrement ce qui permet de suggérer la présence de groupements hydroxyle, voire d'eau à la surface du polymère plasma.

5.1.4 Conclusion

Les différentes chimies étudiées lors de la croissance de films minces à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane montrent qu'il est possible d'obtenir un large spectre d'énergies de surface en fonction des paramètres d'élaboration c'est-à-dire dans notre cas de $\mathcal{P}_{cp}$. Les résultats montrent que l'on distingue très nettement deux types de comportements. Celui des matériaux organiques obtenus en dilution avec de l'hélium ou de l'hydrogène où l'énergie de surface semble largement dépendre de la conformation du polymère par le biais de son influence sur la composante dispersive et celui des matériaux principalement inorganiques obtenus en dilution avec de l'oxygène où l'énergie de surface semble être déterminée par la composition et la densité de groupements siloxane par le biais de leur influence sur la composante polaire de l'énergie de surface.

L'énergie de surface des films minces évolue avec le temps d'exposition à l'air : elle diminue de plus de 15% dans le cas des matériaux inorganiques (type silice) et augmente de 15% dans le cas des polymères plasma.

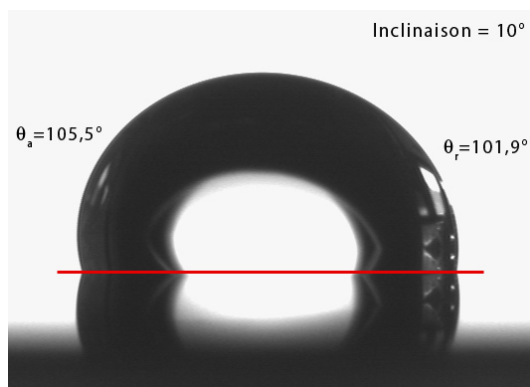


FIGURE 5.6 – Mise en évidence du phénomène d’ancrage de la ligne triple par la photographie d’une goutte d’eau de 10 µL sur une surface de polydiméthylcyclosiloxane plasma inclinée de 10°.

5.2 Ancrage de la ligne triple

5.2.1 Mise en évidence pour les polysiloxanes plasma

La **figure 5.6** permet d’illustrer la dynamique particulière de la ligne triple propre à un contact à trois phases.⁵ Elle représente la photographie d’une goutte d’eau de 10 µL sur une surface de polydiméthylcyclosiloxane plasma inclinée de 10°. Lorsque l’inclinaison est nulle, la goutte d’eau présente un angle de contact dit « à l’équilibre » car représentatif de l’équilibre défini par l’équation de Y . Lorsque la goutte de liquide est soumise à un effort de déplacement latéral, ici celui dû à la gravité de par l’effet de l’inclinaison du substrat, l’ancrage de la ligne triple s’y oppose. Cela a pour conséquence de modifier les angles de contact. Dans le sens de l’effort (à gauche sur la photographie), l’angle de contact est supérieur à l’angle d’équilibre, c’est l’angle à l’avancée. Dans le sens opposé à l’effort (à droite sur la photographie), l’angle de contact est inférieur à l’angle d’équilibre, c’est l’angle à la reculée. Ces angles évoluent constamment jusqu’à une inclinaison critique (en grande partie déterminée par le volume de la goutte) où la goutte d’eau commencera alors à se déplacer avec des angles de contact constants. Ce sont ces angles que l’on nomme angle d’avancée θ_a et angle de reculée θ_r .

Il est également possible de mettre en évidence le phénomène d’ancrage de la ligne triple en suivant l’évolution de l’angle de contact au cours de l’évaporation d’une goutte d’eau [190]. La **figure 5.7** trace l’angle de contact d’une goutte d’eau de 10 µL sur une surface de polydiméthylcyclosiloxane plasma en fonction du diamètre de la surface de contact entre les deux. Aux premiers instants de l’évaporation, l’ancrage de la ligne triple induit une réduction importante de l’angle de contact. Lorsque l’effort exercé sur la ligne triple devient

⁵Voir **section A.2.2** page 212.

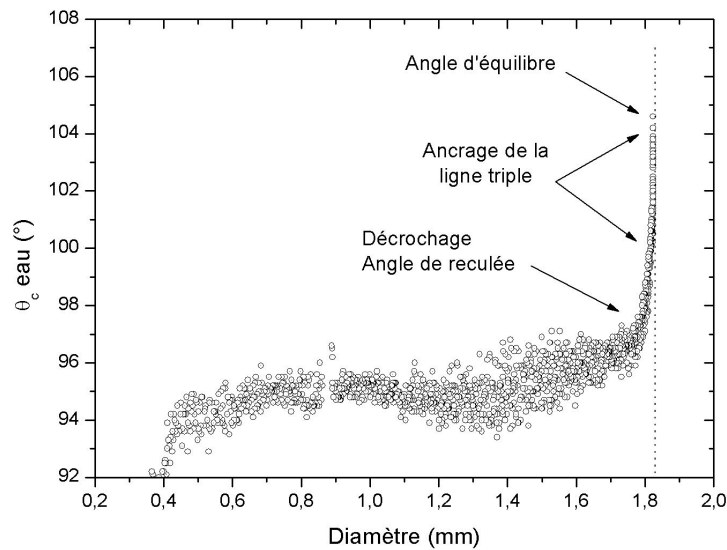


FIGURE 5.7 – Mise en évidence du phénomène d’ancrage de la ligne triple par le suivi de l’angle de contact d’une goutte d’eau de 10 μL sur une surface de polydiméthylcyclorosiloxane plasma au cours de son évaporation.

critique, celle-ci se déplace comme le traduit l’évolution du diamètre de la surface de contact entre la goutte d’eau et la surface solide. L’angle de contact correspond alors à l’angle de reculée θ_r . La diminution de la surface de contact s’effectue ensuite dans un régime continu où l’angle de contact ne varie plus. Lorsque la goutte devient très petite, la ligne triple est de nouveau ancrée [191] et le flux d’évaporation augmente rapidement avec la réduction de l’angle de contact [192–194].

5.2.2 Énergie de surface et hystérésis de l’angle de contact

Avant de rentrer dans le détail de l’étude de l’hystérésis de l’angle de contact des polydiméthylcyclorosiloxanes obtenus par procédé plasma, il est utile de poser quelques grandeurs et considérations préalables. Le problème du lien entre l’hystérésis de l’angle de contact et l’énergie de surface est un problème doublement complexe et toujours sujet à débats. Comme nous allons le voir, l’hystérésis n’est pas reliée à l’énergie de surface du matériau pour les situations étudiées.

Lorsque pour un besoin quelconque, une application requiert une surface particulièrement hydrophobe, le Téflon[®] est alors le matériau de prédilection : il est simple à mettre en œuvre, se présente sous de nombreuses formes pratiques et confère des angles de contact

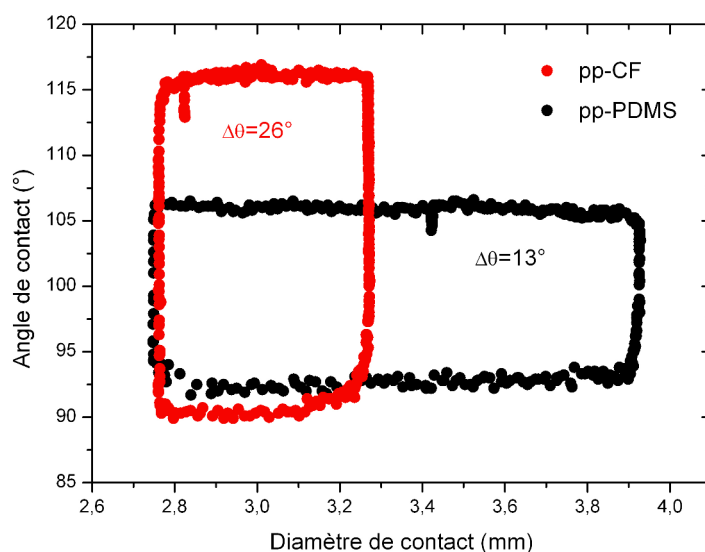


FIGURE 5.8 – Exemples de cycles d'hystérésis de l'angle de contact obtenus par la méthode de variation du volume pour un polymère plasma de type CF et un polymère plasma de type PDMS.

pouvant aller de 110° à 120° ce qui représente des énergies de surface allant de $9,5 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ à $13 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Ces valeurs d'énergie de surface présentent un facteur 2 en comparaison des polysiloxanes dont l'énergie de surface se situe autour de $20 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Par contre, au regard de l'aspect hystérésis de l'angle de contact, les comportements sont très différents. En effet, comme le montre la **figure 5.8**, un matériau de type Téflon[®] obtenu par polymérisation plasma d'octafluorocyclobutane (C_4F_8) présente une hystérésis de plus de 26° pour une énergie de surface de $12 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ là où un matériau de type polysiloxane présente une hystérésis de plus de 13° pour une énergie de surface de $22 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Notons que les deux films minces présentent une rugosité comparable avec des R_q de $3,9 \text{ \AA}$ et $3,5 \text{ \AA}$ pour le fluoré et l'organosilicié respectivement. Cet exemple illustre bien les observations similaires faites par H. M *et al.* [27, 28]. L'énergie de surface ne peut donc être un critère suffisant pour définir les caractéristiques de mouillabilité d'un matériau.

Il existe d'autres exemples frappants pour illustrer ce phénomène. Ainsi, nous avons mesuré une résine téflon Dupont AF601 à $10 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ présentant une hystérésis de 14° . À l'inverse, une pseudo-silice obtenue par procédé OMCTSO/ O_2 à $62 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ montre une hystérésis de 12° .

Maintenant que la complexité du problème est mise en évidence, nous étudions dans le détail le cas des polydiméthylcyclsiloxanes obtenus par procédé plasma.

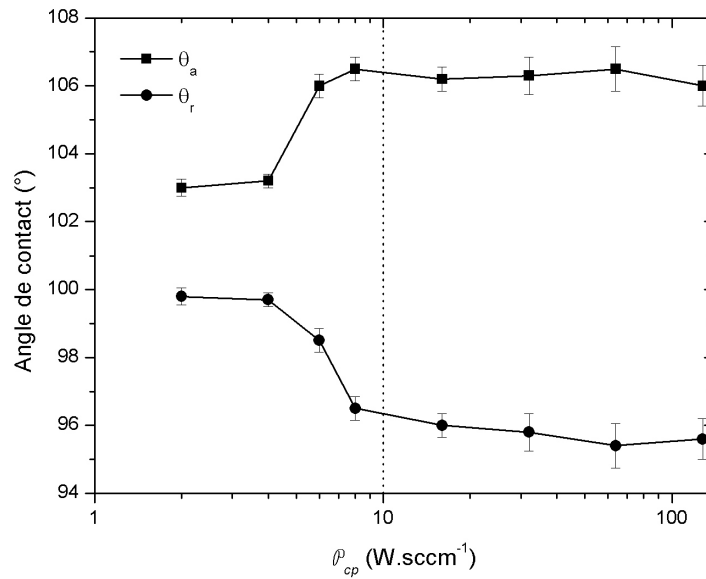


FIGURE 5.9 – Évolution des angles de contact à l’avancée et à la reculée en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour des polysiloxanes plasma élaborés à partir d’octaméthylcyclotétrasiloxane.

5.2.3 Sensibilité de l’hystérésis à la conformation du polymère

Nous étudions dans cette section la sensibilité de l’hystérésis de l’angle de contact à la conformation du film mince. Seul le cas des dépôts réalisés en mélange avec de l’hélium est traité ici. Les dépôts sont réalisés dans les mêmes conditions qu’au **chapitre 4**.

La **figure 5.9** représente l’évolution de l’angle d’avancée et de l’angle de reculée en fonction des paramètres d’élaboration du film mince représentés par $\mathcal{P}_{cp}$. Les courbes montrent que lorsque $\mathcal{P}_{cp}$ reste faible, il existe une zone où les angles de contact à l’avancée et à la reculée sont sensibles aux paramètres de la décharge. Au-delà, ces angles n’évoluent plus. Dans la pratique, il existe cinq causes identifiées influant sur les phénomènes d’hystérésis [190] : la rugosité de surface, les hétérogénéités chimiques microscopiques de surface, la taille de la goutte de liquide, l’orientation et la déformation moléculaire de surface et enfin la taille des molécules du liquide (plus ou moins aptes à pénétrer les défauts géométriques de la surface).

La rugosité des films obtenus (dépôtés sur silicium monocristallin poli) n’est pas sensible aux conditions de dépôt et reste comprise entre 3,2 Å et 4,1 Å pour la gamme de $\mathcal{P}_{cp}$ étudiée. Il est donc possible d’écarter l’influence de la rugosité. Les mesures sont effectuées à

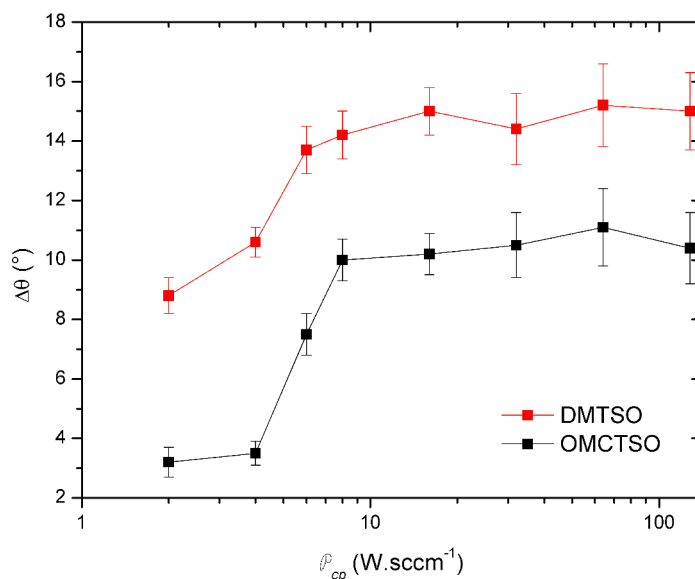


FIGURE 5.10 – Évolution de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de P_{cp} pour des polysiloxanes plasma élaborés à partir de décaméthyltétrasiloxane (DMTSO, conformation linéaire) et d'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTSO, conformation cyclique).

volumes constants pour tous les matériaux et avec le même liquide (de l'eau), les influences de la taille de la goutte et de la nature du liquide peuvent donc être également écartées. Cette évolution peut alors être due à la conformation du polymère plasma ou alors à des hétérogénéités chimiques à la surface. Ces dernières pourraient être également issues de la conformation du dépôt : il est envisageable qu'un matériau très réticulé engendre des hétérogénéités de surface plus marquées que lors d'une réticulation plus faible. Il est cependant remarquable que la frontière entre la zone où les angles de contact sont sensibles à P_{cp} et la zone où ils ne le sont plus, semble se situer autour de 10 W.sccm^{-1} , valeur très proche du changement de régime observé lors de l'étude cinétique (voir **chapitre 3**, page 70). Ceci permet de penser qu'un dépôt d'organosilicié préservant la conformation de la molécule de précurseur et synthétisé dans un régime d'oligomérisation majoritaire permet l'obtention de surfaces à très faible hystérésis de mouillage. Pour étayer cette hypothèse de l'influence de la conformation, nous comparons le comportement de films de polysiloxane obtenus à partir de précurseurs de conformation différente.

La **figure 5.10** représente l'évolution de l'hystérésis de l'angle de contact pour des films minces obtenus à partir de décaméthyltétrasiloxane (conformation linéaire) et d'octaméthyl-

cyclotétrasiloxane (conformation cyclique). Le choix de ces molécules pour comparaison est basé sur la conformation identique de leur silicium pour deux géométries de la liaison siloxane. La conformation linéaire impose la présence de groupements triméthylsilile en fin de chaîne qui n'existent pas dans le cas d'une conformation cyclique. Les deux courbes montrent une évolution tout à fait similaire mais dans des gammes de valeurs différentes : l'hystérésis de l'angle de contact des films minces obtenus à partir d'une molécule organosiliciée linéaire est toujours supérieure à celle des films minces obtenus à partir d'une molécule au caractère cyclique. Dans la zone où l'hystérésis évolue, cette différence peut être de plus de 6° , au-delà, la différence oscille autour de 4° ce qui fait des différences non négligeables. Notons que pour tous les points des courbes de la **figure 5.10**, les matériaux présentent une énergie de surface évoluant de $18 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ à $26 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dans le cas du précurseur cyclique et de $15 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ à $27 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$ dans le cas du précurseur linéaire et cela, de manière linéaire avec $\mathcal{P}_{cp}$. Ces observations peuvent avoir plusieurs implications. Tout d'abord, l'évolution similaire des deux courbes laisse penser que l'hystérésis de l'angle de contact est sensible à l'évolution intrinsèque de la conformation et de l'énergie de surface du polymère plasma lorsque celui-ci est élaboré dans un régime d'oligomérisation. Ensuite, la différence entre les deux courbes permet de supposer que la nature cyclique du précurseur employé conduit à l'obtention de films minces présentant une hystérésis de l'angle de contact plus faible.

Il apparaît bien difficile de donner des explications pour ces comportements. Nous avons vu que nous pouvions écarter l'influence de la rugosité. La possible relation entre l'hystérésis de l'angle de contact et le travail d'adhésion [195] peut être écartée car dans ce cas, on pourrait s'attendre à ce que l'évolution de l'hystérésis soit continue avec $\mathcal{P}_{cp}$ tout comme l'est l'énergie de surface, ce qui n'est pas le cas.

Une première piste pourrait être de supposer que la nature cyclique du précurseur conduit à des matériaux présentant des hétérogénéités chimiques à la surface moins importantes que dans le cas d'un précurseur linéaire. De même, la synthèse en régime d'oligomérisation influencerait sur ces hétérogénéités alors qu'elles seraient invariantes dans le régime de fragmentation.

Une autre suggestion peut être que la nature cyclique même du polymère plasma soit à l'origine de résistances à l'avancée et à la reculée plus faibles que dans le cas d'une conformation linéaire. Cette observation rejoint celles de H. M. et T. F. [28] qui ont montré que l'énergie d'interaction peut s'optimiser en fonction des différentes géométries moléculaires du système. Des observations similaires mais inverses aux nôtres ont été faites par C. W. E. et Y. K. [196] qui décrivent l'influence du degré de réticulation du polybutadiène sur l'hystérésis de l'angle de contact : celle-ci diminue fortement avec le taux de réticulation du polymère.

Il s'agit probablement de la superposition des deux phénomènes s'ils sont avérés. L'élaboration en régime d'oligomérisation conduit à de faibles hétérogénéités de surfaces responsables d'une faible hystérésis de l'angle de contact. L'importance ou la concentration de ces hétérogénéités est sensible à $\mathcal{P}_{cp}$ jusqu'à ce que le système passe en régime de fragmentation. De plus la synthèse de polysiloxanes à partir d'un précurseur cyclique procure une conformation préférable pour limiter les phénomènes d'ancrage de ligne triple.

5.2.4 Conclusion

Nous avons donc montré dans cette section les aspects complètement dissociés de l'énergie de surface et de l'hystérésis de l'angle de contact et ce, aussi bien pour des matériaux différents que pour des matériaux comparables chimiquement. Dans le cas des polysiloxanes plasma réalisés pour cette étude, l'hystérésis de mouillage est sensible à la conformation du matériau lorsque ceux-ci sont élaborés en régime d'oligomérisation. Le caractère cyclique des polysiloxanes plasma favorise de manière tout à fait sensible un faible ancrage de la ligne triple.

5.3 Post-traitement de surfaces hydrophobes

Nous avons vu à la **section 5.1** de quelle manière les propriétés de volume pouvaient gouverner les propriétés de surface. Nous allons maintenant nous intéresser à des procédés permettant de modifier, voire d'inverser, les propriétés de surface des films minces tout en conservant, si nécessaire, leurs propriétés de volume. L'intérêt est porté sur le traitement de surfaces hydrophobes, c'est-à-dire des films minces organiques. En effet, il existe de nombreuses méthodes très simples pour inverser le caractère non mouillant de telles surfaces et qui permettent une localisation aisée du traitement. L'opération inverse (changer le caractère mouillant en caractère non mouillant) nécessite le dépôt d'un matériau ou l'utilisation de surfactants. La première solution complexifie le traitement, notamment pour une localisation du traitement et la seconde solution n'est pas permanente.

5.3.1 Principe

Nous étudions le comportement de deux types de traitements différents. Leur principe est représenté sur la **figure 5.11**. Il consiste à irradier le film mince par une exposition à un rayonnement ultra-violet sous atmosphère ambiante ou par une exposition à un plasma neutre. Les modifications chimiques ou physiques induites par cette irradiation conduisent à une surface très hydrophile permettant, dans certains cas, d'atteindre le mouillage complet.

L'étude de ces traitements différents est effectuée en raison des possibilités technologiques qu'ils peuvent offrir. Le traitement plasma présente l'avantage d'être simple est

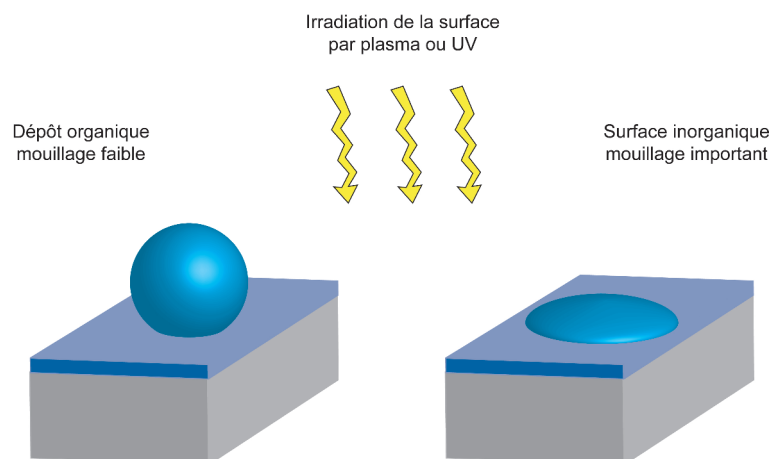


FIGURE 5.11 – Principe du traitement employé pour inverser le caractère non mouillant de la surface des matériaux organiques réalisés.

rapide et de pouvoir être effectué en « ligne », à la suite du dépôt du film mince. L'expérience montre par contre que, pour être efficace, il nécessite que la surface à traiter soit en contact avec la phase gazeuse. Cela comporte un aspect limitant pour le traitement de zones localisées : il faut employer un masque mécanique ce qui réduit fortement les motifs possibles ainsi que leur précision dimensionnelle. Le traitement d'irradiation par ultra-violet s'effectue par contre dans un dispositif différent mais autorise l'emploi de masques optiques permettant le traitement localisé pour une infinité de motifs et avec une précision dimensionnelle inférieure à 100 nm. La précision des motifs obtenus reste tout de même inférieure à celle du masque dans la mesure où l'expérience montre que pour être efficace le traitement au travers d'un masque exige que la surface à traiter soit au contact de l'atmosphère afin de l'alimenter en réactants et d'évacuer les produits. Il est donc nécessaire de maintenir un espacement de quelques dizaines de micromètres entre le masque et le substrat. Le traitement reste néanmoins possible au contact direct mais l'épaisseur de matériau traité est beaucoup plus faible. Les aspects de localisation du traitement ainsi que les possibilités technologiques qu'ils offrent sont traités au **chapitre 6**. La section présente s'intéresse aux mécanismes que ces traitements mettent en jeu.

Traitement ultra-violet

L'appareil utilisé pour le traitement par ultra-violet est un simple système de nettoyage comme utilisé dans toutes les salles blanches de procédés de micro-électronique. Il s'agit d'un *UVO*⁶ *Cleaner* modèle 342-220 fabriqué par la société *Jelight Company*. Son élément principal est la source lumineuse composée d'une lampe à faible pression de mercure en

⁶Ultra-Violet Ozone.

forme de grille et d'une puissance de $28 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Elle rayonne dans un spectre ultra-violet large comportant notamment les bandes à 184,9 nm et 253,7 nm responsables de la formation d'ozone et d'oxygène atomique dans la phase gazeuse à partir de l'oxygène de l'atmosphère ambiante. Ces espèces réactives sont à l'origine de réactions avec les composés carbonés à la surface du substrat à nettoyer (le film mince pour notre cas) conduisant à la formation d'espèces volatiles.

Pour le traitement des films minces hydrophobes, un protocole unique de traitement est suivi. La lampe du système est mise en préchauffe 30 min afin de disposer d'un rayonnement optimal et homogène. Les échantillons sont placés à 6 mm de la lampe. Le dispositif reste à l'atmosphère ambiante sans aucun autre balayage que celui induit par le procédé. Seul le temps de traitement varie dans cette étude.

Traitement plasma

L'enceinte utilisée est la même que celle employée pour la réalisation des dépôts et est décrite à la **section 1.2** page 27. Le traitement consiste à exposer le matériau à traiter à un plasma de décharge RF d'hélium. Tous les paramètres de la décharge restent constants, seul le temps de traitement est étudié. Le **tableau 5.1** regroupe les conditions opératoires de traitement.

TABEAU 5.1 – Paramètres opératoires de traitement par plasma des films minces.

Puissance dissipée (W)	Débit en hélium (sccm)	Distance inter-électrode (mm)	Pression de travail (Pa)
200	500	20	50

5.3.2 Énergie de surface

La **figure 5.12** représente l'évolution de l'énergie de surface des revêtements en fonction du temps de traitement dans le cas d'une exposition plasma et d'une exposition UVO. L'échelle de temps est limitée à 10 min pour mettre en évidence les différences de comportements lors des temps courts. Pour des temps plus longs, l'énergie de surface n'évolue plus.

Dans le cas du traitement par exposition à un plasma d'hélium (**figure 5.12(a)**), le caractère initial non mouillant du film mince est complètement inversé dès 30 s d'exposition. Le caractère chimiquement neutre du gaz employé rend cette observation surprenante mais cet effet d'un plasma de gaz neutre a déjà été observé sur du PDMS standard [197] et sur d'autres matériaux [198, 199]. L'énergie de surface atteint une valeur seuil caractéristique

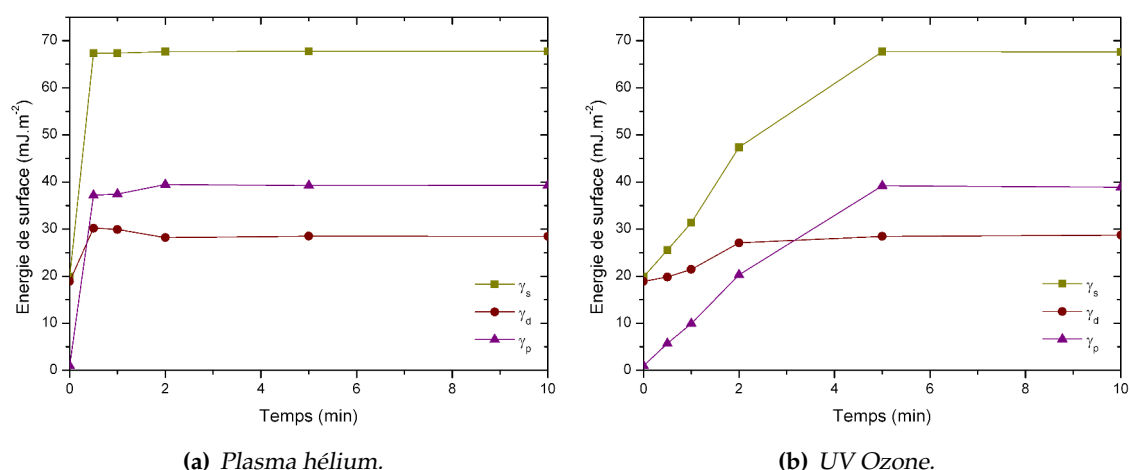


FIGURE 5.12 – Évolution de l'énergie de surface des revêtements en fonction du temps de traitement.

d'un matériau inorganique ce qui est également le cas de ses composantes polaires et dispersives.

Lors d'une exposition UVO, le phénomène d'inversion du caractère hydrophobe est moins brutal. L'énergie de surface évolue progressivement vers celle d'un matériau inorganique et atteint une valeur seuil à partir de 5 min de traitement. Ces vitesses d'inversion du caractère hydrophobe du matériau initial pour les deux types de traitement ne sont pas directement comparables tant les procédés sont éloignés et les énergies mises en jeu différentes. Ils sont néanmoins le reflet des mécanismes de transformation de la couche mince propres à chaque procédé. Les sections suivantes étudient l'évolution du matériau en termes de conformation et de composition afin de livrer des éléments sur la nature des processus intervenants.

5.3.3 Modifications chimiques

L'influence des post-traitements sur la conformation et la composition des dépôts est étudiée par spectroscopie d'absorption infrarouge (voir page 38) et par XPS (voir page 88).

Conformation

La **figure 5.13** représente les spectres d'absorption infrarouge du dépôt non traité et du dépôt traité par plasma hélium et UVO pour différents temps de traitement. Il s'agit de revêtements, déposés sur substrats KBr, présentant une épaisseur de 350 nm de manière à obtenir suffisamment de signal infrarouge afin de pouvoir exploiter les spectres correctement. L'inconvénient est que les spectres cumulent les informations sur l'épaisseur traitée

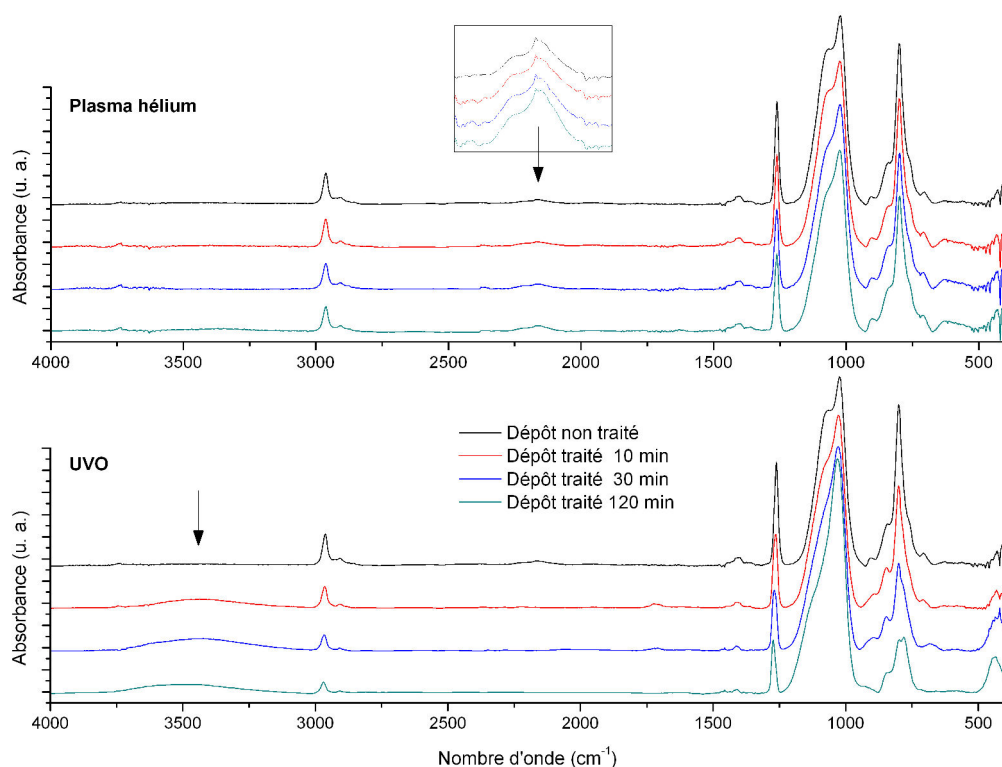


FIGURE 5.13 – Spectres d'absorption infrarouge de dépôts traités par plasma hélium et UVO pour différents temps de traitement.

en surface et l'épaisseur non traitée.

La sensibilité des spectres au temps de traitement montre que le matériau subit des reconstructions de volume. Le terme « reconstruction » est adapté dans la mesure où les modifications se produisent au niveau des groupements présents dans le matériau non traité. Il n'y a pas de mécanisme conduisant à la synthèse de nouveaux groupements ou de nouvelles liaisons dans le dépôt hormis l'incorporation de groupements hydroxyle [200] dans le cas du traitement UVO (absorption à 3000 cm^{-1}). Les dépôts traités par UVO montrent une reconstruction beaucoup plus importante que dans le cas du traitement par plasma d'hélium. Cela peut signifier deux comportements : le traitement UVO est plus réactif ou alors celui-ci agit sur une profondeur de couche plus importante. Le traitement par plasma semble favoriser l'incorporation de liaisons Si-H (absorption à 2150 cm^{-1}) là où le traitement par UVO semble les éliminer.

La **figure 5.14** montre le détail de la zone d'absorption $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ pour le cas du traitement par plasma d'hélium. La figure identifie les vibrations responsables d'absorption

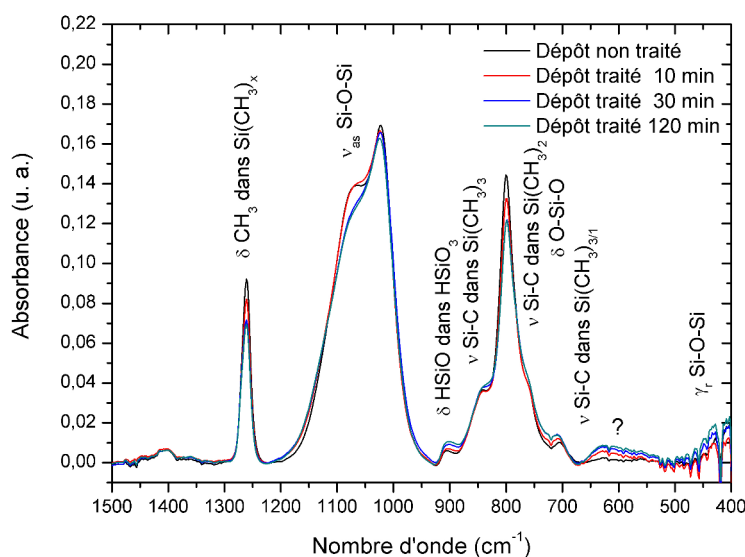


FIGURE 5.14 – Spectres d'absorption infrarouge de dépôts traités par plasma hélium pour différents temps de traitement dans la zone 1500–400 cm^{-1} .

infrarouge dans cette zone.⁷ Toutes les bandes d'absorption hormis la zone à 1400 cm^{-1} sont affectées par l'exposition au plasma. Les bandes d'absorptions des groupements organiques, caractéristiques de la conformation du dépôt, δCH_3 dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ et $\nu \text{Si-C}$ dans $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ voient leur intensité diminuer avec la durée du traitement. Les absorptions des liaisons siloxane évoluent de manière moins sensible mais laissent apparaître une diminution de la contribution au spectre des groupements cycliques (1080 cm^{-1}). Vers 600 cm^{-1} , le spectre montre une absorption de faible intensité et délicate à indexer. Il s'agit probablement d'une absorption due aux groupements organiques dont la conformation évolue avec le traitement ou à l'absorption de vibrations de groupements Si-H. Les spectres obtenus après 30 min et 120 min de traitement sont quasiment superposés. Ceci permet de supposer qu'il existe un temps de traitement maximal à partir duquel le procédé n'a plus d'effet sur le matériau. Cela peut être dû à l'incapacité du procédé à traiter en profondeur ou alors à la présence du matériau modifié à la surface faisant obstacle aux réactions.

Dans le cas du traitement par plasma d'hélium, l'atmosphère étant raréfiée, on peut considérer qu'il n'y a aucun apport de réactifs si l'on néglige la présence inévitable dans l'enceinte de composés résiduels tels que l'eau ou l'oxygène. Le plasma agit donc comme une source d'énergie permettant des réactions entre les constituants du dépôt. La contribution énergétique du plasma pour ces réactions est probablement triple : présence d'atomes

⁷Voir le chapitre précédent pour plus de détails sur l'indexation des spectres infrarouge.

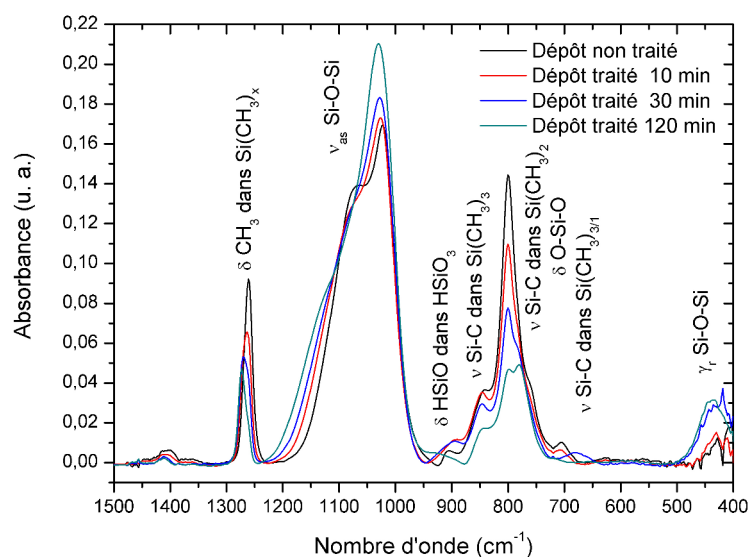


FIGURE 5.15 – Spectres d'absorption infrarouge de dépôts traités par UVO pour différents temps de traitement dans la zone 1500–400 cm⁻¹.

d'hélium métastable, rayonnement électromagnétique et apport thermique. Les réactions de modification se produisent vraisemblablement à partir des groupements hydrocarbonés présents dans le dépôt [201]. Ils réagissent pour former des hydrocarbures volatils laissant des liaisons insaturées dans le matériau responsables de la réorganisation de la conformation du dépôt [197, 199, 202, 203]. L'augmentation de l'absorption de la liaison Si-H permet de penser que les atomes de silicium débarrassés de leurs composantes organiques saturent leur valence avec de l'hydrogène issu de la décomposition des groupements carbonés du matériau.

La **figure 5.15** montre le détail de la zone d'absorption 1500–400 cm⁻¹ pour le cas du traitement par UVO. Les modifications engendrées par ce traitement sont d'une ampleur plus importante que dans le cas d'une exposition plasma. Là aussi, toutes les bandes sont affectées par la durée du traitement. Les bandes d'absorption des groupements organiques voient leur intensité diminuer de manière continue et importante [200, 204]. Les absorptions des groupements siloxane montrent que le traitement favorise nettement la conformation linéaire au détriment des cycles issus de la conformation de la molécule de précurseur. L'intensité totale de cette zone augmente avec le temps de traitement. Cela signifie que le nombre d'oscillateurs siloxane augmente avec le temps de traitement. L'augmentation de l'intensité de γ_r SiOSi suggère que le matériau tend vers une conformation de type silice au

TABLEAU 5.2 – Proportions des différents niveaux d'oxydation du silicium avant et après 10 min de traitement du dépôt.

	SiO(C,H) ₃	SiO ₂ (C,H) ₂	SiO ₃ (C,H)	SiO ₄
Dépôt non traité	21,9%	54,1%	21,0%	00,0%
Dépôt traité plasma	00,0%	22,7%	66,9%	10,4%
Dépôt traité UVO	00,0%	11,2%	61,5%	27,3%

cours du traitement.

Les phénomènes mis en jeu dans le cas du traitement UVO semblent d'une ampleur différente de ceux intervenant dans le cas du traitement par plasma. En effet, si le cas de l'UVO est comme le traitement plasma, basé sur des apports énergétiques, l'atmosphère n'est dans ce cas pas raréfiée. Le traitement s'effectue sous atmosphère ambiante, il y a donc une participation active de l'oxygène au processus. La présence d'oxygène atomique, de dioxygène activé et d'ozone dans l'atmosphère de traitement, couplée à l'exposition des constituants du revêtement aux rayonnements UV, confèrent au système une très grande réactivité. Il est donc très probable que l'oxygène vienne réagir avec les groupements hydrocarbonés pour former des composés volatils [205]. Contrairement au cas du traitement plasma, les liaisons silicium pendantes ainsi créées vont réagir avec l'oxygène apporté par le procédé plutôt qu'avec les constituants de la couche [205]. Cela conduit à une forte perte en composantes organiques et à l'obtention d'un matériau de type silice.

La déconvolution de la raie Si_{2p} des dépôts est représentée sur la **figure 5.16**. Elle permet de mettre en évidence l'évolution de l'environnement atomique du silicium après un traitement du dépôt de 10 min. Après traitement, la raie Si_{2p} se déplace nettement vers des énergies de liaisons plus élevées caractéristiques d'un niveau d'oxydation du silicium supérieur. Le traitement engendre donc une modification de la stoechiométrie à la surface. Ce déplacement permet également de caractériser les modifications de l'environnement proche du silicium dans le dépôt.

Les proportions des différents environnements du silicium sont répertoriées au **tableau 5.2**. Les groupements SiO₂(C,H)₂ caractéristiques de la conformation du dépôt ne sont plus majoritaires après le traitement. Ce sont les groupements SiO₃(C,H) qui caractérisent la surface après traitement. Le traitement hélium permet au matériau de conserver une part importante de groupements SiO₂(C,H)₂ et ne provoque que faiblement la synthèse de groupements SiO₄ caractéristiques de la silice. Dans le cas du traitement UVO, il se produit un comportement opposé : la proportion de groupements SiO₂(C,H)₂ est faible et la synthèse de groupements SiO₄ est importante. Ce comportement reflète la chimie induite par le procédé qui conduit à l'obtention d'une couche de type silice [200, 206–208].

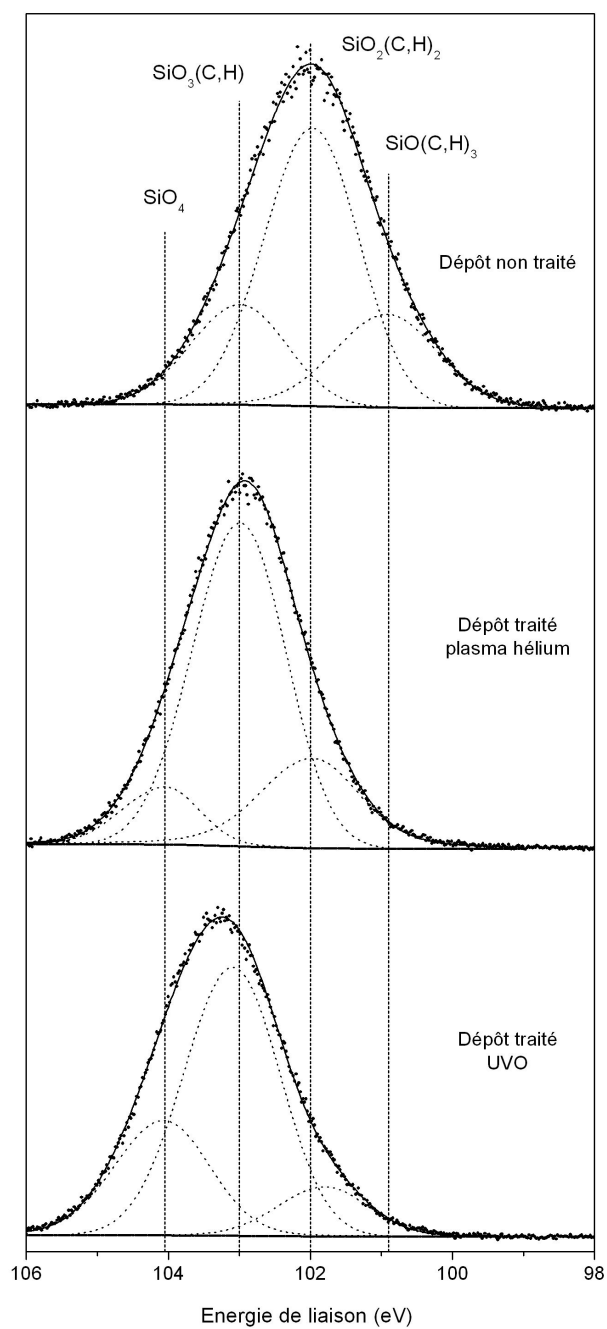


FIGURE 5.16 – Déconvolution des raies Si_{2p} pour le dépôt de référence, le dépôt traité par plasma hélium pendant 10 min et le dépôt traité par UVO pendant 10 min.

TABLEAU 5.3 – Composition atomique des revêtements avant et après 10 min de traitement.

	Si	O	C
Dépôt non traité	27,8%	32,8%	39,4%
Dépôt traité plasma	30,3%	59,4%	10,3%
Dépôt traité UVO	30,1%	60,6%	9,3%

Composition

L'évolution de la stoechiométrie des dépôts est regroupée au **tableau 5.3**. Ces valeurs montrent qu'un aspect important du traitement des dépôts est la perte en carbone au profit de l'oxygène. Il est surprenant de constater que les deux traitements conduisent à une stoechiométrie de surface quasiment identique alors que les processus de modifications semblent différents. Il est possible que le traitement par plasma d'hélium génère en surface une grande quantité de liaisons insaturées qui réagissent alors avec l'oxygène résiduel du réacteur ou lors de la remise à l'air. Il est également possible que les résultats soient faussés par l'impossibilité de mesurer l'hydrogène. La stoechiométrie de surface du dépôt traité par plasma ne reflète pas les processus observés par spectroscopie infrarouge contrairement au cas du traitement UVO. Ce dernier conserve malgré tout une teneur résiduelle en carbone importante [205].

5.3.4 Modifications physiques

Cette section traite des effets des traitements sur certaines caractéristiques physiques des polydiméthylcyclsiloxanes plasma comme notamment l'évolution de l'épaisseur du film mince et l'évolution de sa rugosité au cours du traitement.

Épaisseur

La **figure 5.17** représente l'évolution du rapport de l'épaisseur e_f du dépôt après le traitement et de l'épaisseur e_i avant le traitement. Il s'agit ici de couches très minces (30 nm) permettant de mettre facilement en évidence un comportement difficilement quantifiable sur des couches épaisses dont une fraction importante du volume sous-jacent reste non modifiée. Les deux traitements montrent des comportements opposés en terme d'évolution de l'épaisseur. Pour des temps très courts, les dépôts traités par plasma d'hélium montrent une forte contraction avant de voir très rapidement leur épaisseur augmenter fortement. Le cas étudié ici ne permet pas de mettre en évidence la fin du phénomène et pour 120 min de traitement, l'épaisseur du dépôt a plus que doublée. Dans le cas d'une exposition UV sous atmosphère ambiante, la couche mince montre une contraction continue au cours du

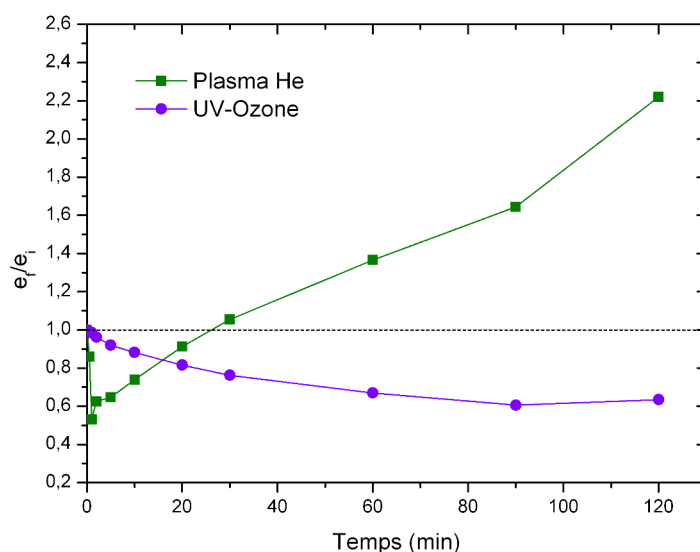


FIGURE 5.17 – Évolution de e_f/e_i en fonction du temps de traitement par exposition à un plasma d'hélium et par exposition UVO sous atmosphère de dépôts de 30 nm d'épaisseur.

temps. La courbe montre que le phénomène semble se stabiliser à partir de 90 min pour une contraction totale d'environ 60 %, valeur tout à fait similaire à ce qui a déjà été observé pour des procédés comparables [200, 206–208] et qui reflète bien une évolution du film vers un matériau de type silice (donc plus dense).

Dans le cas du traitement par plasma d'hélium, le « gonflement » du dépôt permet de supposer que les composés carbonés volatils se forment au sein même de la couche mince (et donc pas seulement à la surface) de par l'action du plasma. Dans cette hypothèse, ces molécules gazeuses exercent alors une pression sur la phase solide qui les entoure et la déforme plastiquement.⁸ Ces espèces restent alors au sein de pores qu'elles forment ou s'échappent de la couche par perméation. Ceci provoque une augmentation de l'épaisseur de la couche accompagnée d'une diminution de densité (pas d'apport de matière) et engendre très probablement de la porosité.

Dans le cas du traitement UVO, la courbe de la **figure 5.17** reflète bien le comportement singulièrement différent de la couche pour ce traitement en comparaison au traitement plasma. La baisse de l'épaisseur du dépôt au cours du traitement suggère deux effets probables : un phénomène de gravure et un phénomène de densification du matériau. La présence d'un seuil pour e_f/e_i en fonction du temps de traitement suggère qu'il s'agit prin-

⁸Des exemples applicatifs illustrent cette observation en **annexe B** page 221.

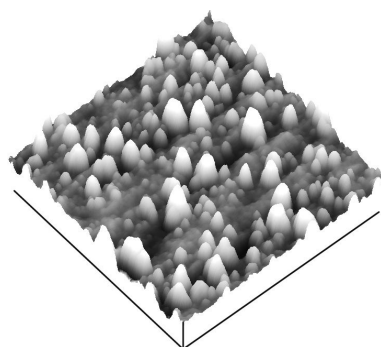
cipalement d'une densification de la couche suite aux modifications chimiques qu'engendre le traitement. Ce comportement appuie l'hypothèse d'une évolution du matériau organique vers un matériau de type silice au cours du traitement comme le montrent les spectres infrarouge.

Rugosité

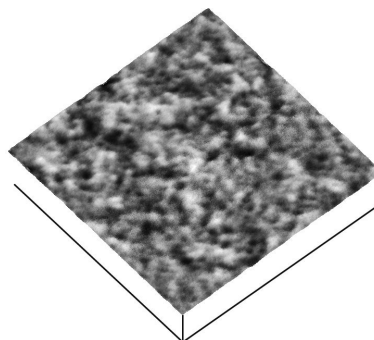
La **figure 5.18** montre des images AFM de la surface de dépôts traités par exposition plasma et par exposition UVO pour différents temps de traitement. La rugosité du dépôt étudié avant traitement est de 2,2 Å.

L'image réalisée après 10 min d'exposition à un plasma d'hélium (**figure 5.18(a)**) montre une importante modification de la surface du revêtement avec notamment une rugosité dix fois supérieure à celle du dépôt non traité. Cela est probablement le reflet de la poussée exercée par les espèces gazeuses formées au sein de la couche. Lorsque le temps de traitement augmente, la rugosité diminue et n'évolue plus. Le matériau se déforme de manière isotrope à mesure qu'il se plastifie. Une évolution semblable de la rugosité a été observée dans le cas du traitement de films de type SiNH par plasma d'hydrogène [209] mais n'est pas expliquée. Certains auteurs assignent ce phénomène à la formation de nodules [210, 211], de cristallites [212] ou aux changements de structure [213] selon la nature du matériau traité. Pour le cas étudié ici, nous préférons conserver l'hypothèse d'une déformation plastique inhomogène puis homogène sous l'effet de la poussée des composés gazeux générés par le traitement.

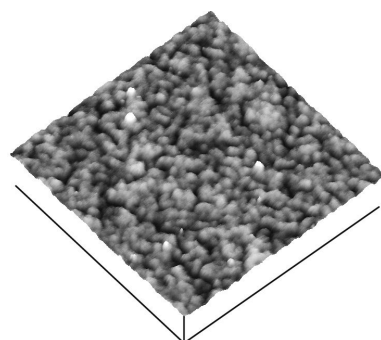
Pour le cas du traitement UVO, le traitement estompe la rugosité du dépôt. Les aspérités diminuent de manière continue avec le temps de traitement. Ceci laisse penser qu'il y a probablement un petit effet de gravure qui accompagne la densification du matériau. Ce comportement a déjà été observé pour des procédés similaires [204] mais son origine n'est pas définie de manière certaine.



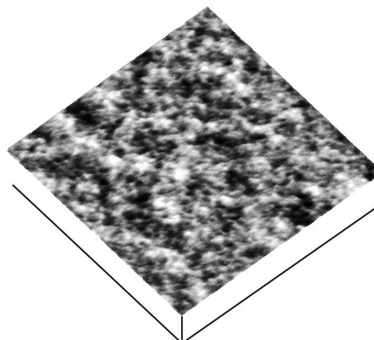
(a) Plasma hélium, $t = 10$ min, $R_q = 22,5 \text{ \AA}$.



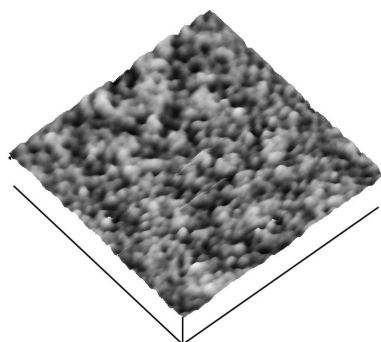
(b) UV Ozone, $t = 10$ min, $R_q = 1,6 \text{ \AA}$.



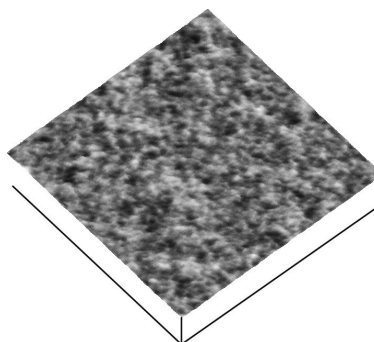
(c) Plasma hélium, $t = 30$ min, $R_q = 4,4 \text{ \AA}$.



(d) UV Ozone, $t = 30$ min, $R_q = 1,4 \text{ \AA}$.



(e) Plasma hélium, $t = 120$ min, $R_q = 4,9 \text{ \AA}$.



(f) UV Ozone, $t = 120$ min, $R_q = 1,1 \text{ \AA}$.

FIGURE 5.18 – Images AFM de la surface de tranches de silicium monocristallin poli revêtues de polydiméthylcyclsiloxane plasma obtenu par PECVD à partir d'OMCTSO et d'hélium et traité par plasma et UVO pour différents temps. Échelles : $x, y = 500 \text{ nm}$; $z = 20 \text{ nm}$.

5.3.5 Bilan

Si les deux traitements étudiés conduisent à l'obtention d'énergies libres de surface identiques, les mécanismes mis en jeu sont totalement différents. Le procédé plasma conduit à des modifications chimiques et physiques importantes alors que le traitement UV agit principalement de manière chimique. On peut résumer les observations faites par les deux schémas réactifs suivants :

Réaction 5.1

Bilan UVO

Formation d'espèces volatiles :



Reconstruction du matériau :



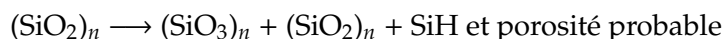
Réaction 5.2

Bilan plasma hélium

Formation d'espèces volatiles :



Reconstruction du matériau :



5.3.6 Conclusion

Nous avons étudié le comportement de deux traitements différents permettant l'obtention de surfaces à haute énergie. Ces traitements peuvent être aisément localisés afin de disposer de spots très hydrophiles dans une matrice hydrophobe.

Le traitement UV transforme le polydiméthylsiloxane en silice sur une épaisseur conséquente qui peut être ajustée par le temps de traitement. Le traitement par plasma hélium transforme le polydiméthylsiloxane en une pseudo-silice probablement très poreuse et agit vraisemblablement sur une épaisseur moindre.

On dispose ainsi après traitement de deux types de matériaux aux propriétés différentes qui offrent alors la possibilité de s'adapter à différentes problématiques technologiques comme nous l'illustrerons avec quelques exemples au chapitre suivant.

5.4 Conclusions

Ce chapitre a permis d'obtenir certaines propriétés de surface des films minces élaborés dans cette étude. Nous avons vu que les matériaux de type polymère (obtenus en mélange avec de l'hélium et de l'hydrogène) présentaient des énergies de surface faibles et sensibles à la conformation du matériau. Les matériaux inorganiques présentent par contre une très forte sensibilité à la conformation et permettent de disposer de toute une gamme d'énergies de surface en fonction de celle-ci.

L'étude de l'hystérésis de l'angle de contact des polymères plasma a montré que cette propriété était sensible à la conformation cyclique du film mince lorsqu'il est élaboré en régime d'oligomérisation. Ce comportement permet l'obtention de revêtements à très faible hystérésis de mouillage.

L'étude du post-traitement des films minces organiques a montré qu'il était possible d'inverser complètement le caractère non-mouillant des revêtements par oxydation de la surface suite à une exposition plasma ou UVO. Le premier traitement présente la particularité d'engendrer une forte modification de la morphologie du film (rugosité et probablement porosité) alors que le second a la particularité de conduire à la formation un matériau de type silice.

Troisième partie

Fonctionnalisation de surface



Brouillard au pont de Tolbiac

L. M & J. T

© Casterman. Avec l'aimable autorisation des auteurs et des Éditions Casterman

Chapitre 6

Localisation de substances

Le principe utilisé pour la localisation est le post-traitement de polydiméthylcyclosiloxane plasma comme étudié à la **section 5.3** page 166. On utilise à la fois les propriétés hydrophobes de ces films minces et leur excellente aptitude à présenter un caractère hydrophile contrôlé par un post-traitement adapté. Le post-traitement est localisé par masquage optique ou mécanique des zones à ne pas traiter. La grande stabilité des matériaux obtenus (hydrophiles ou hydrophobes) permet de conserver la localisation de manière permanente et réutilisable.

Ce chapitre illustre donc l'intérêt et le potentiel applicatif de cette technologie par quelques exemples. Nous regardons dans un premier temps la localisation de substances chimiques variées par simple trempage ou par étalement centrifuge (*spin-coating*). Nous verrons ensuite comment disposer de surfaces favorisant l'adhésion et la croissance cellulaire de manière localisée et comment un traitement adapté peut répondre aux besoins physiologiques de cultures très délicates, des cellules primaires.

6.1 Espèces chimiques

Un tel procédé permet bien évidemment la localisation aisée de toute substance aqueuse avec des motifs parfaitement résolus. Ainsi, la **figure 6.1(a)** montre un réseau de motifs carrés de différentes tailles où de l'eau se trouve parfaitement localisée après un trempage complet du substrat. Le résultat serait le même après une dispense de volumes définis sur chacune de ces zones.

Cependant le système permet également la localisation de substances beaucoup plus contraignantes que l'eau (visqueuses ou peu polaires). En effet, il peut être intéressant d'utiliser ce procédé extrêmement simple pour obtenir des motifs de substances fonctionnelles variées comme notamment des résines ou des colles. La principale difficulté avec ce type de substance provient de leur viscosité élevée. En effet, une localisation par trempage ou

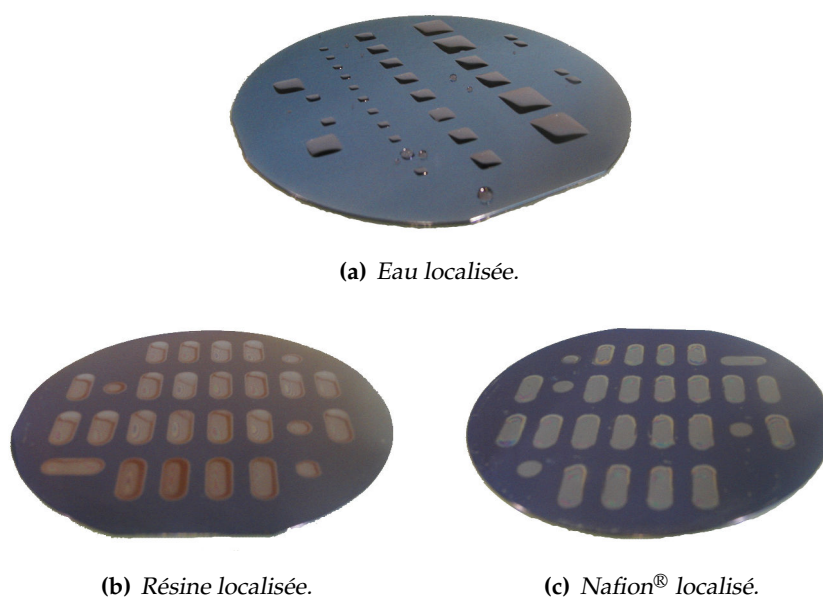


FIGURE 6.1 – Exemples de localisations macroscopiques par simple trempage sur tranches de silicium de 100 mm revêtues de 100 nm polydiméthylcycl-siloxane plasma traité localement par exposition à un plasma d'hélium.

par étalement est rendue possible par la capacité de la zone traitée à maintenir une goutte de substance tout en l'arrachant au film qui la contient. Cela est rendu possible grâce à la juxtaposition d'une zone à très haute énergie de surface et d'une zone à faible énergie mais surtout à très faible hystérésis de mouillage. En effet, cette dernière permet un écoulement du film liquide très aisé qui favorise alors sa séparation de la goutte présente sur la zone localisée. Sans cette caractéristique, les zones localisées agissent comme des points d'ancrage du film liquide et tout le substrat reste couvert de la substance. Ainsi, les **figures 6.1(b)** et **6.1(c)** montrent respectivement la localisation par simple trempage d'une résine positive S1813RS15 et de Nafion® (polymère conducteur ionique), deux substances abondamment employées dans de nombreux dispositifs et dont la localisation par ce procédé peut réduire significativement le nombre d'étapes de réalisation de ces dispositifs.

L'étalement par *spin-coating* (tournette) permet l'obtention de motifs de taille inférieure aux motifs macroscopiques présentés ci-dessus. La **figure 6.2** montre quelques exemples de substances localisées sur des lames de verres recouvertes de 100 nm de polydiméthylcycl-siloxane plasma traité localement par exposition UVO au travers d'un masque mécanique. Les motifs traités sont des disques de 250 μm de diamètre, la taille des gouttes de substance localisée est différente car elles sont photographiées après séchage ou réticulation. On remarque d'ailleurs par endroit la trace de la zone traitée initialement. La figure montre pour

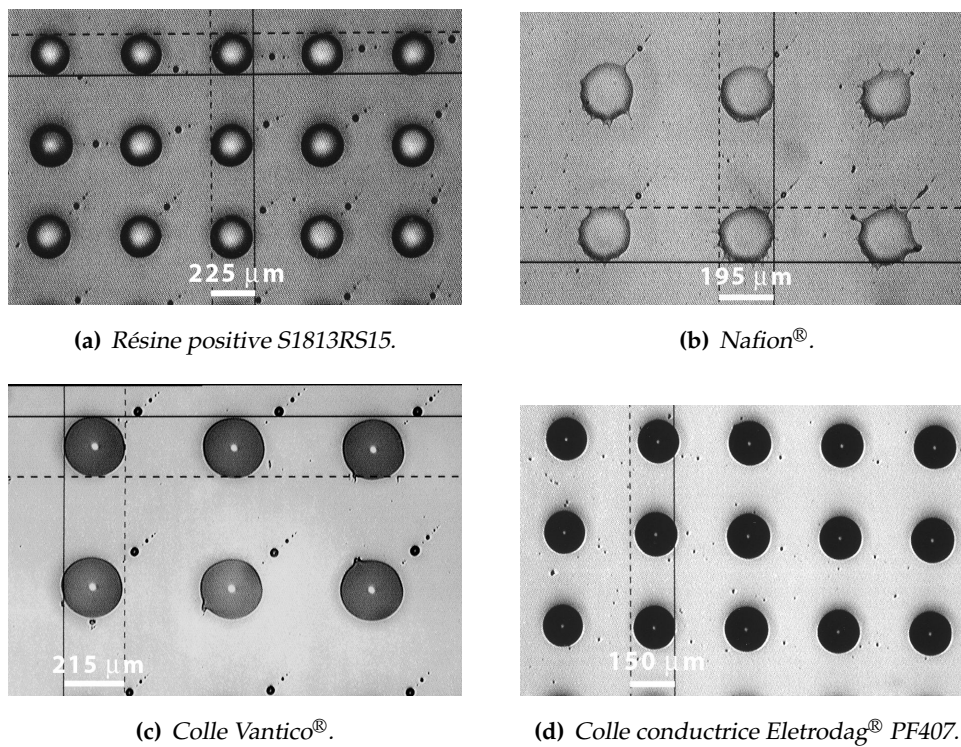


FIGURE 6.2 – Exemples de localisations microscopiques par *spin-coating* sur lames de verre revêtues de 100 nm polydiméthylcyclsiloxane plasma traité localement par exposition UVO au travers d'un masque mécanique. Crédit photographique : LETI/DOPT.

exemple la localisation de résine positive S1813RS15, de Nafion®, d'une colle Vantico® et d'une colle conductrice Electrodag® PF407. Il est intéressant de remarquer que la localisation par *spin-coating* laisse trace de l'arrachement des gouttes au film liquide par la présence de gouttelettes le long d'un axe perpendiculaire à l'axe de rotation. Elles sont probablement le résultat d'un certain équilibre au moment de l'arrachement. Dans la perspective de la réalisation d'un dispositif quelconque, ce problème sera à résoudre.

Pour une résolution inférieure à 100 μm, il est préférable d'employer une localisation réalisée au travers d'un masque optique. La **figure 6.3** montre le plus petit motif que nous sommes parvenus à obtenir dans le cadre de cette étude : des gouttes de 10 μm de diamètre et espacées de 40 μm (*spin-coating*). Ces résultats sont encourageants pour l'obtention future de motifs plus fins.

Un dernier exemple illustratif permet de montrer que la géométrie des motifs qu'il est possible d'obtenir ne se limite pas à des formes de révolution. La **figure 6.4** montre deux

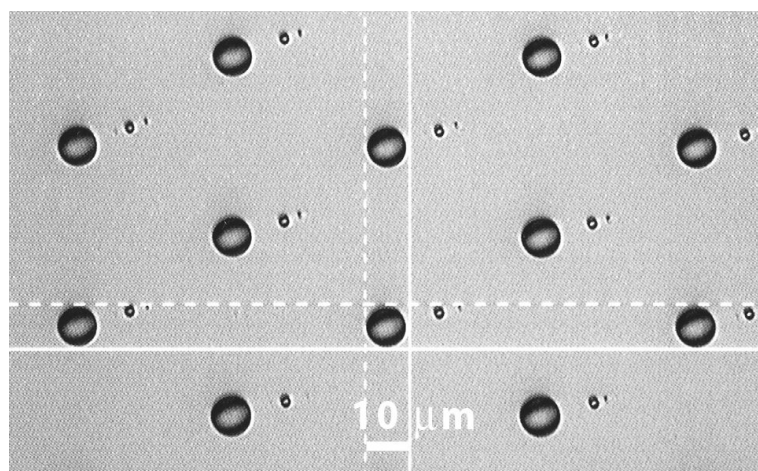


FIGURE 6.3 – Localisation au moyen d'un masque optique : obtention de gouttes de colle Vantico® de 10 μm de diamètre espacées de 40 μm. Crédit photographique : LETI/DOPT.

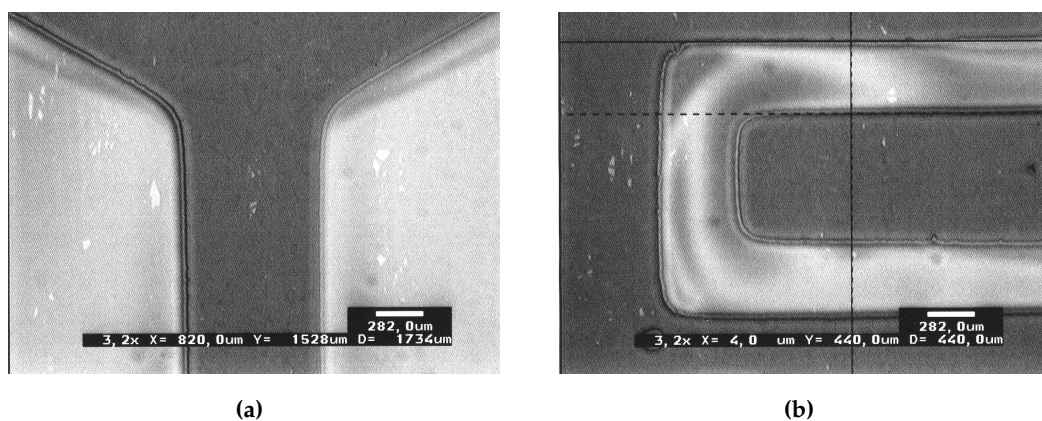


FIGURE 6.4 – Exemples de motifs obtenus par spin-coating de résine positive S1813RS15 grâce au traitement localisé par UVO du polydiméthylsiloxane plasma au travers d'un masque optique. Crédit photographique : LETI/DOPT.

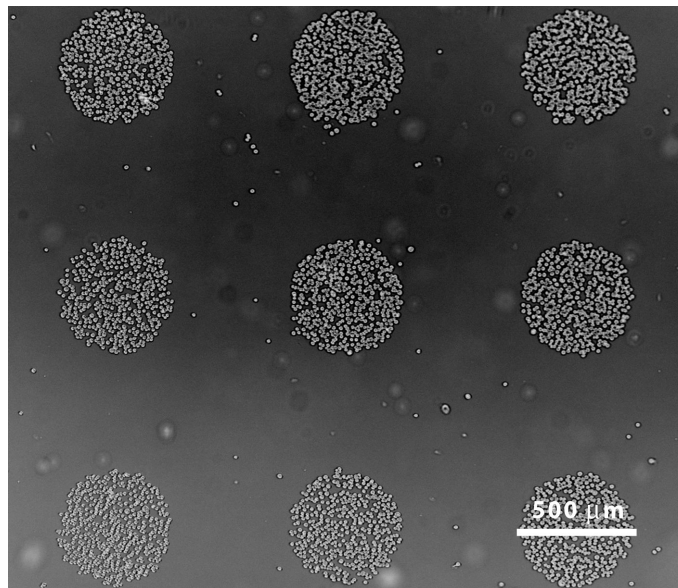


FIGURE 6.5 – Culture localisée de cellules CHO dans des zones fonctionnalisées de 500 μm . Temps de culture : 72 h. Crédit photographique : LETI/DOPT.

motifs obtenus par *spin-coating* de résine positive S1813RS15 après exposition UVO au travers d'un masque optique. L'obtention de ces motifs valide la potentialité du procédé pour la réalisation de dispositifs variés.

6.2 Cultures cellulaires

6.2.1 Cultures localisées

L'adhésion cellulaire à un substrat est très sensible à l'énergie de surface, à la nature des charges de surface et à la présence de liaisons hydrogène [214–217]. Il est ainsi courant de modifier la surface des substrats de culture cellulaire afin d'améliorer l'adhésion et la prolifération et notamment par procédé plasma [218–220].

Nous illustrons ici le potentiel du procédé étudié pour la culture localisée de cellules. La **figure 6.5** montre une lame de verre recouverte de 100 nm polydiméthylcyclsiloxane plasma traité localement par exposition UVO au travers d'un masque mécanique et immergée dans un milieu de culture ($3,3 \cdot 10^4$ cellules par millilitre de milieu, DMEM-SVFdc-Antibiotique). Ce milieu contient des cellules ovariennes de hamster chinois (*CHO*, *Chinese Hamster Ovary*) et après 72 h de culture, la photographie montre très bien que les cellules ne se sont développées que dans les zones fonctionnalisées. Les cellules réparties uniformément sur tout le substrat en début de culture se sont localisées très préférentiellement dans ces zones alors qu'elles ne se développent pas sur le polydiméthylcyclsiloxane plasma non traité.

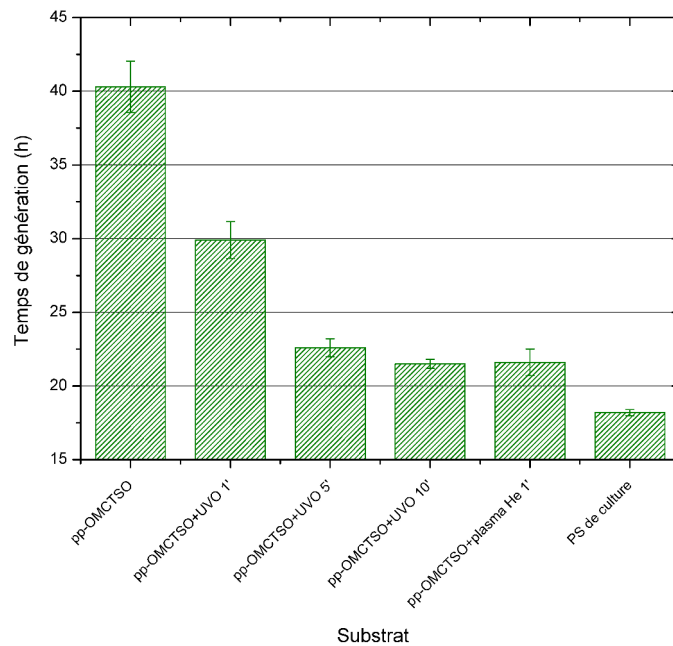


FIGURE 6.6 – Temps de génération des CHO sur 72 h pour différents substrats.

Le temps de génération T_g des cellules (temps de doublement¹) est un des indicateurs de l'adéquation entre un substrat de culture et une cellule. La **figure 6.6** présente le temps de génération des CHO sur 72 h pour différents substrats étudiés ici. Le polydiméthylcyclosiloxane plasma se distingue très nettement par son T_g très important qui illustre bien son aptitude à défavoriser la croissance cellulaire (tout en restant biocompatible). Le polydiméthylcyclosiloxane plasma traité UVO montre une sensibilité de T_g au temps de traitement avec un optimum pour 10 min d'exposition. Le traitement par plasma est performant dès 1 min de traitement. Ces résultats illustrent bien la sensibilité des cellules à l'énergie de surface et sont en parfait accord avec les résultats présentés sur la **figure 5.12** page 169. Le détail de ces travaux est présenté par T. S *et al.* [221]. Un polystyrène de culture standard est présenté à titre de référence. Les substrats présentés ici ont donc un comportement tout à fait concurrentiel. Un dernier point à souligner est la différence, non présentée ici, entre le traitement UVO et plasma. Malgré des énergies de surface identiques, les cellules semblent se comporter beaucoup mieux sur le substrat traité par plasma que par UVO. En effet, leur étalement (écart à la forme ronde d'origine) est beaucoup plus important que sur les traitements UVO. Ceci laisse entrevoir la possible influence des modifications physiques de surface engendrées par le traitement plasma comme mis en évidence à la **section 5.3.4** page 175. Nous reviendrons sur cet aspect à la section suivante pour un cas tout à fait particulier.

¹ $T_g = \frac{(T-T_0)\ln 2}{\ln n - \ln n_0}$ où T est le temps et n le nombre de cellules.

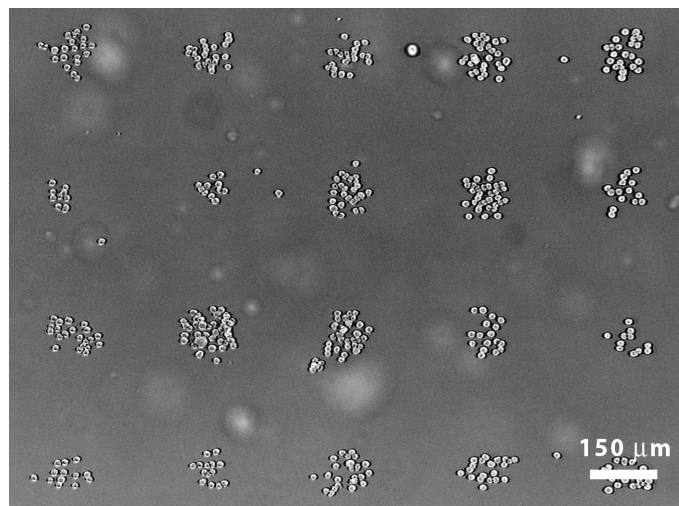


FIGURE 6.7 – Culture localisée de cellules CHO dans des zones fonctionnalisées de 150 μm . Temps de culture : 72 h. Crédit photographique : LETI/DOPT.

La grande efficacité du traitement localisé des polydiméthylcyclsiloxanes plasma pour la culture cellulaire permet d'envisager son intégration au sein de nombreux dispositifs modernes de culture cellulaire. D'une manière générale, toutes les applications de type « plaque à puits » pourraient être transférées et miniaturisées sur des supports traités via ce procédé. Tout type de surface peut être traité et tout type de motifs peut être obtenu ce qui, en culture cellulaire, est un objectif toujours d'actualité [222–226], notamment pour les applications ADN [227]. L'un de ces objectifs est la réalisation de dispositifs de culture unicellulaires [228, 229]. Le procédé proposé ici peut s'avérer être un bon candidat pour y parvenir de manière très simple et probablement efficace. Nos premiers essais n'ont pas été concluants mais il y a très bon espoir d'y parvenir, quelques problèmes techniques restant à résoudre. La **figure 6.7** montre une culture localisée de CHO de 72 h dans des zones fonctionnalisées de 150 μm où l'on obtient des colonies de l'ordre de la dizaine d'individus.

Un exemple pratique de dispositifs miniaturisés de culture cellulaire localisée a été réalisé dans le cadre du projet européen TOXDROP relatif à la toxicologie. Le projet a pour objectif de proposer une solution complète, automatisée, fiable et rapide d'analyses bio-chimiques. Notre procédé a été sélectionné pour la fabrication des substrats de culture. Il s'agit cette fois-ci de localiser le milieu de culture afin de disposer sur une seule lame standard de microscope d'une centaine de cultures indépendantes pour de très grandes séries d'analyses en toxicologie et en oncologie (très grand nombre de substances à évaluer et détection de concentrations seuil). Ce type de système automatisé accélérera significativement les temps d'analyse et réduira considérablement le nombre de tests animal.

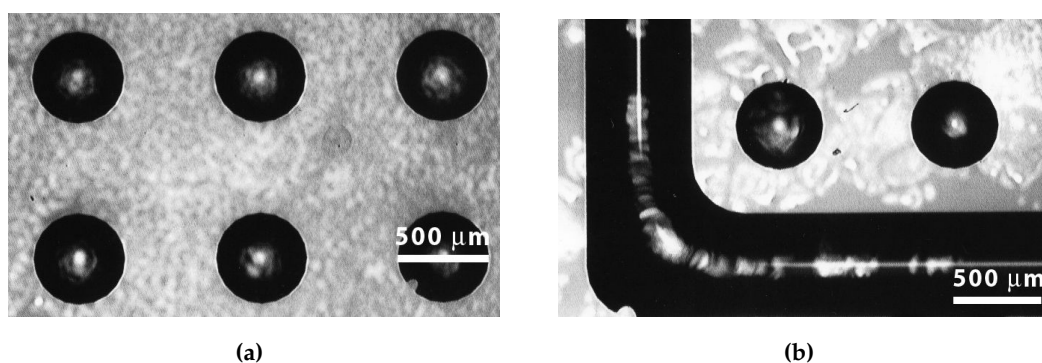


FIGURE 6.8 – Dispositif d'analyse biochimique miniature dans des milieux de culture localisés (de l'eau pour la photographie).

Les milieux de culture et les substances toxiques sont dispensés par un automate, ce qui nécessite un positionnement et une géométrie très précis des zones fonctionnalisées ainsi que la mise en place d'éléments de repère. La préférence cellulaire pour le traitement hélium impose alors un post-traitement du polydiméthylcyclsiloxane plasma au travers d'un masque mécanique réalisé en résine par une étape de photo-lithographie. Une fois le traitement effectué, la résine est retirée. La **figure 6.8** représente le détail d'une lame ainsi réalisée. On notera la présence d'un cordon de liquide entourant les gouttes de milieu de culture destiné à limiter l'évaporation.

6.2.2 Réponse aux besoins physiologiques

L'adéquation d'un substrat et d'une cellule ne dépend pas seulement de l'énergie de surface. D'autres facteurs sont à considérer comme la rugosité ou la porosité [230, 231]. Certaines cellules, notamment celles issues de cultures primaires, sont très longues et difficiles à cultiver.

Notre collaboration avec l'INSERM a permis de mettre en évidence les performances du polydiméthylcyclsiloxane plasma fonctionnalisé par plasma d'hélium pour la culture d'hépatocytes. L'œil averti remarquera sur la **figure 6.9(c)** l'importante différenciation des cellules cultivées sur ce support ainsi que l'expression de fonctions très marquée. De plus, le temps de génération de ce substrat est beaucoup plus faible que sur les autres et le stress y est minimum. Ainsi, les cellules s'organisent plus rapidement et de manière plus homogène. Ces résultats très prometteurs ouvrent un grand potentiel dans le cadre de la culture de cellules primaires ou délicates. Cela pourrait, entre autres, permettre la réduction de l'emploi de promoteurs, facteur de stress, de mortalité, d'une expression de fonction peu marquée et de différenciation faible.

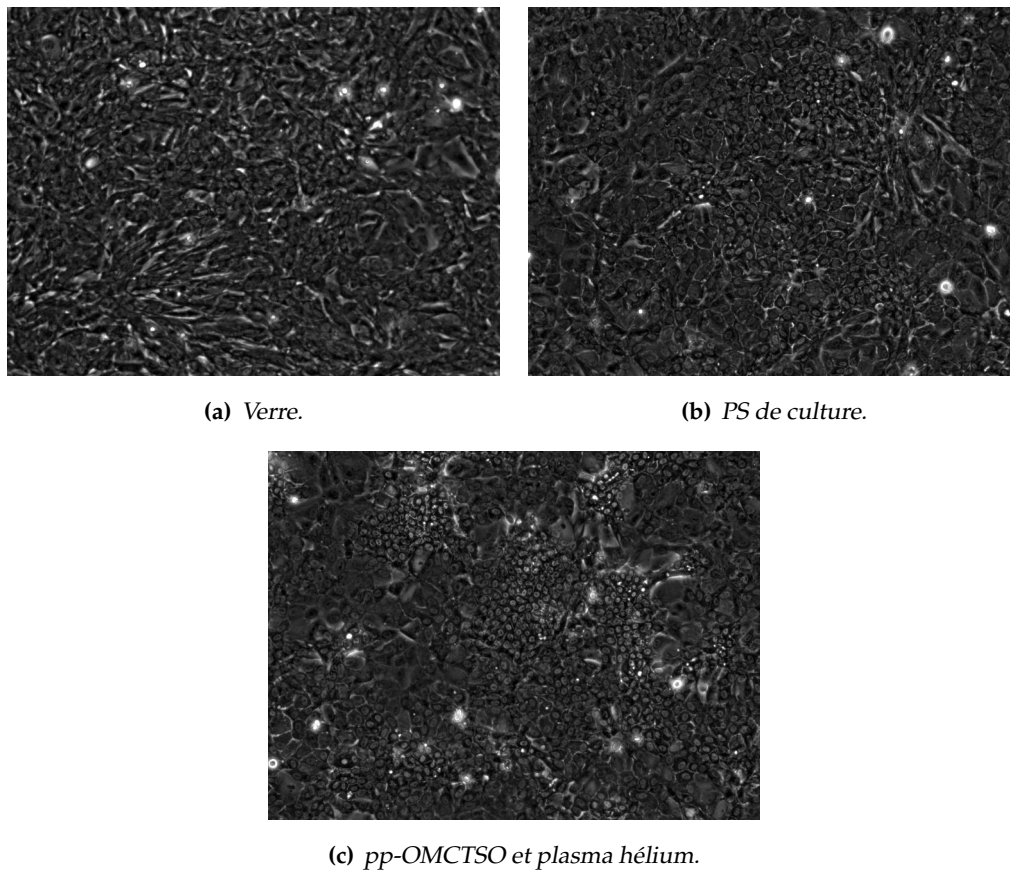


FIGURE 6.9 – Cultures primaires d'hépatocytes hepaRG sur substrats standard (a et b) et sur polydiméthylcyclsiloxane plasma fonctionnalisé par plasma d'hélium (c). Temps de culture : 13 jours. Crédit photographique : INSERM.

6.3 Conclusions

Ces différentes études de localisation de substances chimiques et biologiques ont montré le potentiel de couches minces de polydiméthylcyclsiloxane plasma pour ce type d'applications. Ils permettent, par différents moyens, d'obtenir aisément des spots hydrophiles localisés dans une matrice hydrophobe. La technique permettant de contrôler le niveau d'hydrophilicité des spots et de disposer d'une matrice hydrophobe à faible hystérésis de mouillage, il est possible de localiser un grand nombre de substances. La technologie plasma offre un degré de liberté supplémentaire en permettant d'ajuster la rugosité et la porosité et de répondre ainsi aux besoins physiologiques de cultures cellulaires délicates. Il est également possible d'envisager l'ajout de fonctions particulières ou d'éléments bio-actifs.

Chapitre 7

Dispositifs d'électro-mouillage

Les micro-composants et micro-dispositifs suivent depuis quelques années un essor toujours grandissant. L'un d'entre eux concerne le développement de laboratoires d'analyses miniaturisés sur puces, les « *lab-on-chip* ». Leur élaboration nécessite le développement de dispositifs de micro-fluidique permettant la manipulation automatisée de petites quantités de liquide. Une des voies étudiées dans ce domaine est la réalisation de dispositifs d'électro-mouillage sur couches diélectriques, appelés « *electrowetting-on-dielectric* », *EWOD*. Ils permettent de nombreuses manipulations [232] (séparation, mélange, dosage,...) offrant des perspectives prometteuses.

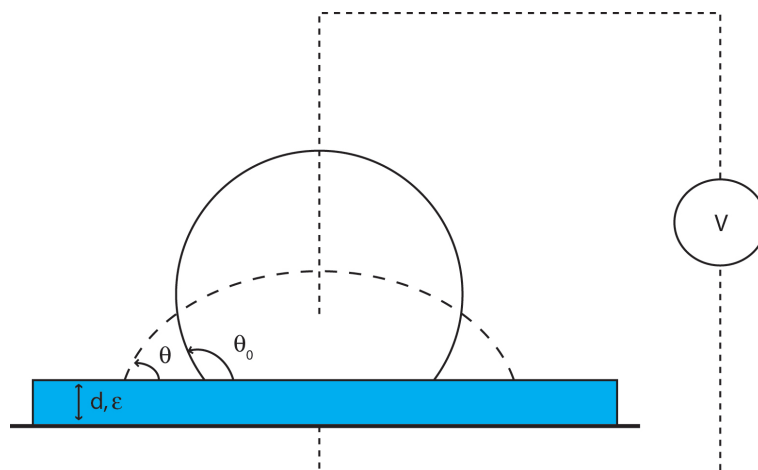


FIGURE 7.1 – Schéma d'une expérience d'électro-mouillage. L'angle de contact apparent est une fonction de la tension appliquée.

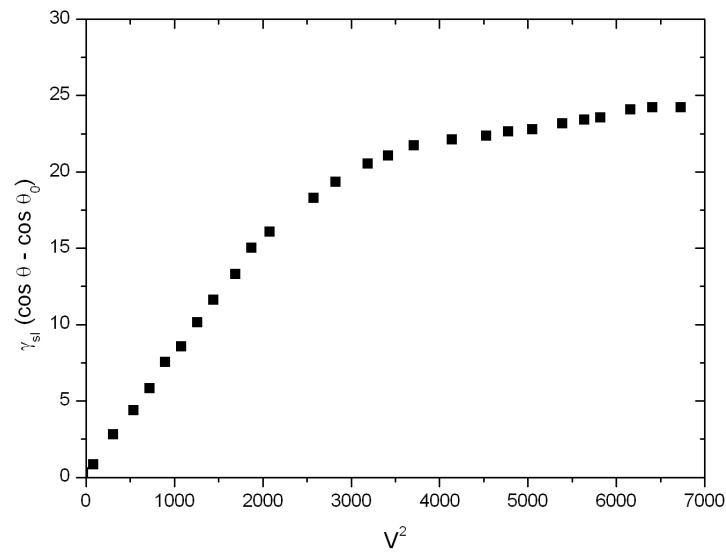


FIGURE 7.2 – Courbe expérimentale d'électro-mouillage.

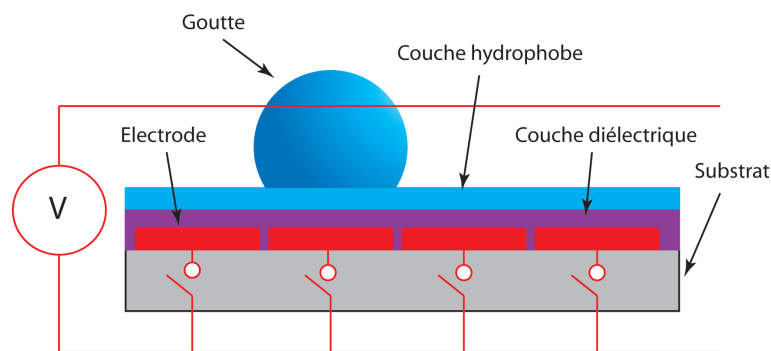


FIGURE 7.3 – Principe du déplacement d'une goutte de liquide dans un dispositif d'électro-mouillage.

7.1 Procédé

Les forces d'électro-mouillage sont présentes lorsqu'une différence de potentiel est appliquée entre un liquide conducteur, plongé dans un fluide d'isolation, et une électrode couverte d'un film diélectrique [233]. Cette force conduit à une modification de l'angle de contact (**figure 7.1**) en fonction de la tension appliquée. La **figure 7.2** représente une courbe d'électro-mouillage où le produit $\gamma_{sl}(\cos \theta - \cos \theta_0)$ est une fonction du carré de la tension appliquée (relation de Lippmann aux faibles différences de potentiel) et qui caractérise un dispositif [234].

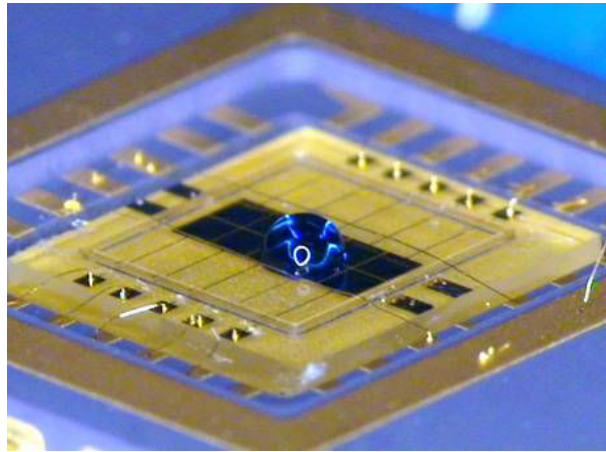


FIGURE 7.4 – *Dispositif d'électro-mouillage macroscopique de démonstration. Crédit photographique : LETI/DTBS.*

Le déplacement de gouttes de liquide consiste en l'activation localisée et successive d'électrodes au-devant de la goutte. Le principe d'un dispositif est représenté sur la **figure 7.3**. La goutte repose au-dessus d'un réseau d'électrodes qui, lorsqu'elles sont activées, chargent la surface. La goutte est alors attirée par les forces électrostatiques. Ainsi, de proche en proche, il est possible de déplacer des liquides. La figure montre l'empilement retenu pour les dispositifs étudiés, à savoir une électrode, une couche diélectrique et une couche hydrophobe. La **figure 7.4** montre une photographie d'un dispositif macroscopique de démonstration.

Le principal avantage de dispositifs d'électro-mouillage est de permettre la réalisation aisée de connexions fluidiques complexes, en comparaison de la technologie classique sous forme de micro-canaux, tout en s'affranchissant de l'emploi de vannes et de pompes. Son principal inconvénient est sa grande sensibilité aux propriétés de la surface, la couche hydrophobe. Cette dernière doit permettre un déplacement facile des liquides soumis aux forces d'électro-mouillage et ne pas être sensible aux substances employées pour l'application (protéines, solvants, etc.).

7.2 Problématique

Les performances d'un dispositif d'électro-mouillage sont donc en partie régies par celles de la couche de surface, la couche hydrophobe. Elle doit être très hydrophobe afin de permettre un déplacement aisé et d'offrir une différence $\theta_0 - \theta$ importante. Elle doit répondre aux exigences électriques d'un tel dispositif à savoir, une constante diélectrique

élevée, une faible tension de claquage et une faible tension d'activation des forces d'électro-mouillage (tension minimum nécessaire au déplacement). Elle doit également présenter une faible résistance au déplacement des liquides et être facilement intégrable dans le procédé de fabrication des dispositifs (technologies de la microélectronique).

Un aspect important des développements actuels dans ce domaine est la réduction des potentiels nécessaires aux déplacements des liquides tout en offrant des vitesses de déplacement élevées. Du point de vue électrique, il s'agit de satisfaire un compromis entre la constante diélectrique des couches, leurs épaisseurs et leurs interfaces [235]. D'un point de vue énergie de surface, minimiser celle de l'interface liquide d'analyse/liquide d'isolation permettra de réduire la tension de déplacement ce qui peut être facilement obtenu par l'emploi de surfactants. D'un point de vue travail mécanique, la réduction de l'hystérésis de mouillage au niveau de l'interface de la couche hydrophobe et du liquide à déplacer permettra également d'améliorer les rendements de ces dispositifs [233].

Le fort potentiel de la polymérisation plasma, mis en évidence dans ces travaux pour certains de ses aspects, apparaît comme une voie intéressante d'exploration pour répondre à ces besoins spécifiques.

7.3 Intégration de la couche hydrophobe

Avant ces travaux, les dispositifs d'électro-mouillage réalisés au DTBS utilisaient du Téflon[®] pour réaliser la couche hydrophobe. Ce choix était basé sur la très faible énergie de surface de ce matériau mais son utilisation présente un certain nombre de problèmes techniques très limitants. Tout d'abord, sa mise en œuvre nécessite l'étalement d'une solution à la tournette, ce qui constitue une étape limitante dans un procédé de fabrication et ne permet pas un contrôle rigoureux des épaisseurs déposées ni le revêtement de structures en trois dimensions. Ensuite, ce composé carbo-fluoré présente une constante diélectrique faible (environ 1,9) ce qui requiert l'emploi d'épaisseurs importantes et de tensions élevées. La rugosité de la surface des films déposés est difficilement contrôlable et l'hystérésis de mouillage intrinsèque au matériau est relativement élevée, environ 15°. Enfin, le dernier inconvénient est l'utilisation d'un matériau breveté nécessitant de s'acquitter d'onéreuses licences pour son emploi.

Les présents travaux sur la polymérisation plasma à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane ont montré qu'il était possible de synthétiser facilement une couche mince hydrophobe, à très faible hystérésis de mouillage, de par un procédé entièrement compatible avec les techniques classiques de la microélectronique. Cette technique permet de répondre à tous les problèmes inhérents à l'emploi du Téflon[®] avec en plus une technologie intégrée à

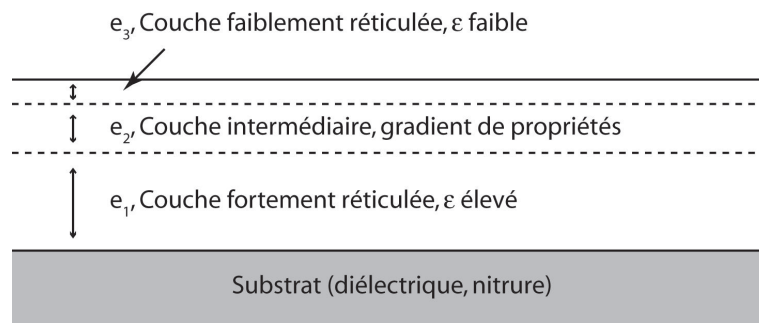


FIGURE 7.5 – Structure retenue pour l'intégration du polydiméthylcyclsiloxane à faible hystérésis de mouillage dans un dispositif d'électro-mouillage sur diélectrique. La synthèse est effectuée de manière continue afin de ne pas présenter d'interfaces franches.

nos propres brevets.

Aussi, l'avantage majeur de la technique employée est de permettre de répondre aux besoins en termes de propriétés de surface (énergie et hystérésis de mouillage) aussi bien qu'en termes de propriétés de volume (caractéristiques électriques). En effet, nous avons vu que les conditions d'élaboration du polymère plasma régissent son taux de réticulation avec lequel varient les propriétés physico-chimiques du revêtement. Ainsi, dans les conditions étudiées, il est possible de faire varier la constante diélectrique des polydiméthylcyclsiloxanes de 2,7 à 3,2. Les valeurs les plus importantes étant bien entendu obtenues pour les taux de réticulation élevés. La structure retenue pour l'intégration de ce matériau dans les dispositifs est donc la suivante : il est déposé une épaisseur e_1 d'un polymère plasma fortement réticulé, les conditions plasma sont ensuite progressivement modifiées afin de faire évoluer les conditions opératoires vers la synthèse d'un matériau faiblement réticulé à très faible hystérésis de mouillage (**figure 7.5**). Cette méthode présente l'avantage de s'affranchir de la présence d'interfaces supplémentaires dans l'empilement, très nuisibles aux propriétés électriques.

La **figure 7.6** montre l'évolution de la tension d'actuation (minimum nécessaire au déplacement d'une goutte de liquide) en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique (Si_3N_4) pour deux technologies de couche hydrophobe : une couche continue de $1\ \mu\text{m}$ à très faible hystérésis de mouillage et une couche de $260\ \text{nm}$ selon la technologie représentée sur la **figure 7.5** où $e_1 = 195\ \text{nm}$, $e_2 = 50\ \text{nm}$ et $e_3 = 15\ \text{nm}$. La figure montre combien l'optimisation de l'empilement diélectrique est importante pour les performances du dispositif [235]. Si la diminution de l'épaisseur de la couche diélectrique à haute permittivité, le nitrure, permet de diminuer la tension d'actuation, l'optimisation de la couche hydrophobe, à permittivité plus faible, permet de franchir un gap très important en terme de tension d'actuation avec

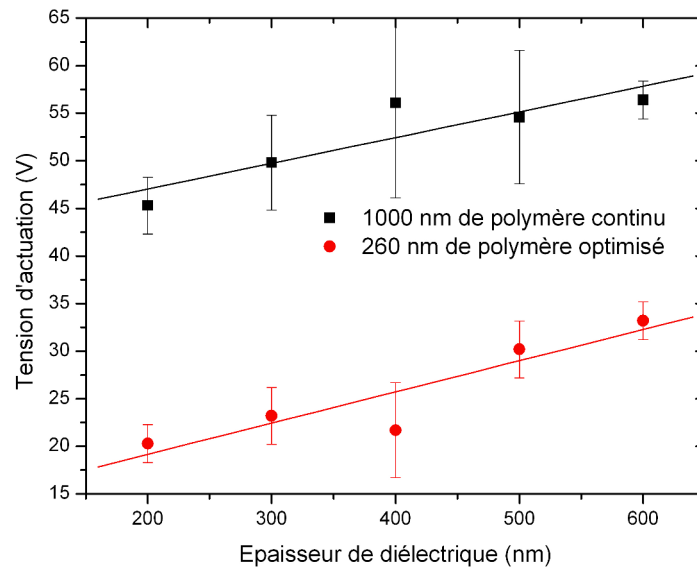


FIGURE 7.6 – Évolution de la tension d'actuation en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique (Si_3N_4) pour deux technologies de couche hydrophobe.

un facteur parfois supérieur à deux.

Ces performances sont également observées en termes de vitesses de déplacement comme le montre la **figure 7.7**. La couche hydrophobe optimisée pour les performances électriques procure des vitesses importantes pour de faibles tensions appliquées.

7.4 Conclusions

Les essais d'intégration du polydiméthylcyclsiloxane obtenu par procédé plasma dans des dispositifs d'électro-mouillage ont montré leur intérêt pour ces applications. Les travaux sur le procédé de dépôt fournissent toutes les informations nécessaires à la synthèse de revêtements répondant aux besoins spécifiques de ces micro-systèmes à savoir, une faible hystérésis de mouillage (préservation de la nature cyclique) et de bonnes performances électriques (haut degré de réticulation), ainsi qu'à leur transfert dans un procédé industriel¹ (isolation des paramètres pertinents de contrôle).

Les excellentes performances obtenues avec la couche hydrophobe composite (faibles tensions d'actuation) laissent entrevoir un élargissement du potentiel de ces systèmes no-

¹ Actuellement en cours.

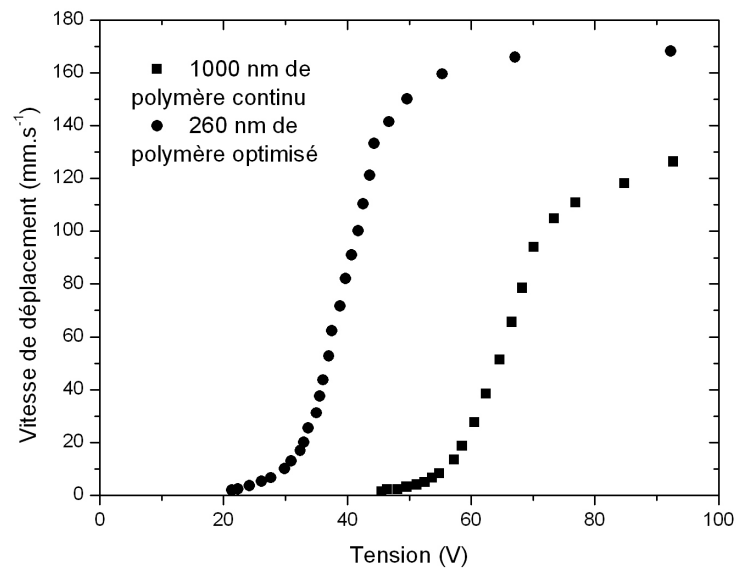


FIGURE 7.7 – Évolution de la vitesse de déplacement d'une goutte de liquide en fonction de la tension pour deux technologies de couche hydrophobe.

tamment vis-à-vis de dispositifs embarqués autonomes alimentés par des sources d'énergie miniatures (faibles tensions, faibles puissances).

Conclusions

Les objectifs initiaux du présent travail étaient la détermination des potentialités, en termes de fonctionnalisation de surface, d'un procédé de *PECVD* fonctionnant à partir d'un composé organosilicié au caractère cyclique. Nous avons défini la nécessité d'étudier les cinétiques et régimes de croissance ainsi que les propriétés physico-chimiques des films minces afin de pouvoir déterminer les relations qui peuvent lier ces grandeurs de manière à assurer le contrôle et la transférabilité des procédés mis en oeuvre.

L'approche énergétique du procédé utilisée dans ces travaux permet une description empirique de la cinétique de croissance. A partir de cette approche, il est possible de tracer l'évolution de la croissance selon une loi de type Arrhénius permettant d'identifier les régimes de croissance. Ainsi, nous avons pu montrer que la croissance des films se situe largement dans un régime continu et homogène où les réactions d'activation sont contrôlées par les mécanismes de fragmentation et de dissociation en phase gazeuse. Lorsque les conditions énergétiques du procédé sont faibles, il existe un régime de croissance non continu où les réactions d'activation sont contrôlées par les mécanismes d'oligomérisation en phase gazeuse. L'étude cinétique de la croissance des films minces a montré que ces régimes de croissance sont respectivement limités par le débit en gaz de précurseur et par la puissance dissipée dans la décharge.

L'étude de la croissance en temps réel a permis de mettre en évidence la croissance homogène des films minces, dès l'établissement de la décharge, avec cependant l'existence d'un régime transitoire aux premiers instants, clairement observé dans le cas de l'oxygène, correspondant vraisemblablement à l'établissement d'équilibres thermiques. Les propriétés optiques des films montrent une sensibilité à l'épaisseur qui laisse supposer l'existence d'un gradient de propriétés dans la couche.

L'analyse des propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus a mis en évidence les relations qui peuvent exister avec les conditions de synthèse. L'emploi d'un taux de dilution important rend la stoechiométrie des films peu sensible aux conditions de dépôt, celle-ci étant alors principalement dépendante de la nature du gaz de dilution employé. La masse

volumique des matériaux obtenus évolue continuellement avec les paramètres de synthèse dans le régime de croissance contrôlé par la fragmentation et la dissociation. En revanche, elle ne montre pas de dépendance sensible dans le régime contrôlé par les mécanismes d'oligomérisation. Les propriétés optiques sont très sensibles aux conditions opératoires avec une évolution importante et continue.

L'analyse du plasma a permis de mettre en évidence certains mécanismes majeurs en phase homogène à l'origine de la synthèse de radicaux susceptibles d'être précurseur de la croissance. Tous les groupements de la molécule sont affectés. La liaison siloxane peut être brisée suite à une collision et produire ainsi des chaînes linéaires (bi-radicaux) ou des unités diméthylsilanone isolées. Les groupements méthyle peuvent être arrachés à la molécule de précurseur ou perdre un atome d'hydrogène. Ces réactions de fragmentation génériques conduisent à la formation de nombreux radicaux susceptibles de réagir en phase gazeuse, entre eux ou le cas échéant avec le gaz de dilution lorsque celui-ci est réactif. Il est ainsi possible que ces réactions conduisent à la formation d'espèces plus massives que le précurseur, des oligomères dont la conformation peut être linéaire, cyclique ou plus complexe. À l'inverse, les radicaux courts carbonés issus des groupements méthyle peuvent se combiner et former des composés volatils stables qui ne participeront pas aux mécanismes de croissance. Ces éléments évacués sont responsables de la différence de stœchiométrie entre la molécule de précurseur et le dépôt. Sur ce point, l'oxygène et l'hydrogène se distinguent de l'hélium par la formation abondante de ces composés. L'oxygène favorise la synthèse d'oxydes de carbone responsables d'une importante déplétion en cet élément dans le matériau solide.

L'analyse de la conformation des polymères plasma révèle la présence de groupements moléculaires non observés dans le précurseur comme dans le plasma. Ce constat permet de supposer d'importants mécanismes en phase hétérogène responsables de la présence de ces nouveaux groupements. Ainsi, le matériau contient des fins de chaînes de type triméthylsilile et des ponts méthylène. La liaison siloxane montre une importante réorganisation qui est fonction des paramètres d'élaboration. Il est ainsi possible de la rencontrer dans la phase solide sous la forme de cycles, dans une conformation linéaire ou de type « cage ». De plus, ces trois situations peuvent être très perturbées et présenter une population très large d'angles de la liaison SiOSi.

L'évolution de la conformation des matériaux obtenus permet de définir un degré de réticulation des polymères plasma régissant en grande partie l'essentiel des propriétés physico-chimiques des revêtements. Cette notion restant valable dans le cas de mélanges à base d'hélium et d'hydrogène, elle est plus problématique dans le cas de l'oxygène où le procédé de synthèse évolue progressivement du dépôt de matériaux de type polymère au dépôt de matériaux de type inorganique, dans notre cas, de la silice.

Le procédé de synthèse permet l'obtention aisée de surfaces fonctionnalisées en termes de propriétés de surface. Ainsi, l'obtention de polymères à la conformation contrôlée permet de disposer de toute une gamme de matériaux présentant une énergie de surface variable depuis celle d'un polysiloxane standard à celle de la silice. Dans le cas des polymères, le contrôle de la conformation dans le régime d'oligomérisation permet le contrôle des propriétés d'hystérésis de mouillage. Il s'agit là d'un résultat de première importance qui ouvre de nouvelles perspectives dans la compréhension des mécanismes qui contrôlent l'ancrage de la ligne triple.

L'irradiation de la surface des polymères par rayonnement ultra-violet ou exposition plasma permet l'obtention contrôlée de surfaces hydrophiles et super-hydrophiles. Outre leurs différentes potentialités technologiques, les deux traitements se distinguent par des mécanismes d'oxydation du film mince différents. Le traitement ultra-violet consiste principalement en l'activation de l'oxygène atmosphérique produisant des espèces susceptibles de réagir avec les composés carbonés du revêtement et de former ainsi des produits volatils conduisant à un revêtement de type silice. Le cas d'un plasma neutre d'hélium consiste en un apport énergétique conduisant à l'activation de réactions entre les groupements carbonés au sein même du revêtement. Les composés gazeux ainsi formés engendrent, outre un changement important de la stoechiométrie, une modification significative de la morphologie de surface ainsi que le « gonflement » du dépôt.

Cette étude a débouché sur un certain nombre d'applications pratiques répondant à des problèmes techniques concrets comme la localisation aisée de substances chimiques ou biologiques et la synthèse de couches hydrophobes adaptées aux besoins de dispositifs d'électro-mouillage.

De plus, l'étude approfondie du procédé a permis de décrire tous les éléments utiles à un transfert opérationnel. Elle a permis également de proposer des solutions répondant aux besoins de l'intégration des couches développées en décrivant les gammes de propriétés physico-chimiques qu'il est possible d'obtenir. Nous avons pu par exemple répondre aux besoins physiologiques de cultures cellulaires tout en permettant la localisation de ces cellules ou encore proposer des couches à faibles hystérésis de mouillage tout en répondant aux exigences électriques pour de tels dispositifs.

Les différentes communications issues de ces travaux sont listées en page 255.

La continuité de ce travail sera basée sur deux axes. Les études menées ici sur les mécanismes à l'origine de la croissance des revêtements ont permis de mettre en évidence certains mécanismes génériques principaux. Il n'ont cependant pas permis leur identification précise ni leur compréhension. Il est nécessaire de réaliser un travail de fond sur cet aspect,

notamment en ce qui concerne les réactions en phase hétérogène. En effet, nous avons vu qu'elles prenaient une part importante dans ces mécanismes et qu'elles sont très délicates à aborder. Le second axe sera la compréhension des mécanismes contrôlant les propriétés d'hystérésis de mouillage en rapport avec les propriétés de l'interface solide-liquide qui semblent, pour le cas étudié ici, en relation avec la conformation de la surface solide.

Annexes

Annexe A

Énergie de surface et mouillage

Les propriétés de surface des corps solides et plus précisément leurs propriétés de mouillage recouvrent de nombreuses problématiques scientifiques et industrielles. Cette thématique est née avec l'étude des phénomènes de capillarité au début du XIX^{ème} siècle dont les premières lois furent énoncées par P. S. Laplace [236] et T. Y. Young [237]. Elle a connu depuis un développement constant autant par ses implications scientifiques en science des surfaces [238–241] que par ses implications technologiques en génie des surfaces [79, 242, 243]. En effet, la physique moderne permet aujourd'hui d'expliquer de nombreux comportements des interfaces liquides dans la nature [244] : formes des gouttes statiques et dynamiques, films minces, ondes et oscillations. . . Du point de vue technologique, l'intérêt se porte plutôt sur les phénomènes d'interactions à l'interface d'une phase liquide et d'une phase solide. La physique des interfaces couvre en effet une immensité de domaines technologiques : industries du verre, du textile, de la cosmétique, de la microélectronique, des biosystèmes. . . et d'applications pratiques : germination hétérogène, micro et nano fluidique, dépôt de films minces (solides ou liquides), couches fonctionnalisées. . .

L'objectif de cette annexe est de rappeler quelques concepts fondamentaux relatifs à la physique des surfaces et des interfaces ainsi qu'aux propriétés de mouillage. Ainsi, la première section rappelle les concepts thermodynamiques de base relatifs à l'existence d'une surface. La seconde section aborde les lois du mouillage qui régissent l'équilibre entre un liquide et un solide. Enfin, la dernière section propose quelques éléments sur la nature des interactions à l'origine de cet équilibre.

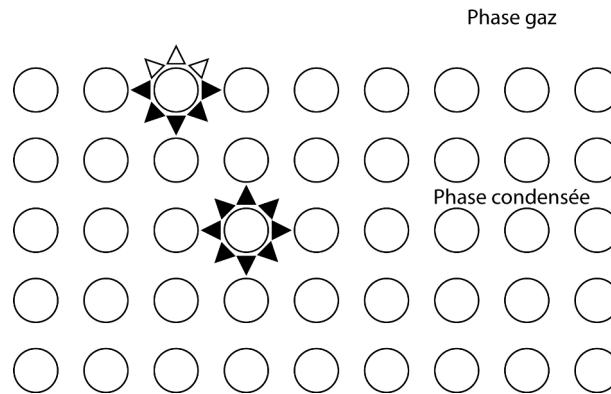


FIGURE A.1 – L'énergie de surface trouve son origine dans la perte d'interactions cohésives entre constituants au niveau de la rupture du volume.

A.1 Origine physique et définitions

Une surface caractérise la discontinuité d'un volume de matière condensée. Géométriquement, elle représente la frontière, l'interface entre deux phases (solide-solide, solide-liquide, liquide-liquide, liquide-gaz ou solide-gaz). Cette discontinuité (zone de transition) lui confère des propriétés tout à fait particulières et différentes de celle des atomes du volume.

Si l'on considère les attractions positives entre les atomes (ou molécules) responsables de la cohésion d'une phase condensée, on peut remarquer (**figure A.1**) la coordinnence plus faible des atomes (ou molécules) de surface en comparaison à ceux du volume.

Cette coordinnence plus faible à la surface que dans le volume indique que la création d'une surface est endothermique, qu'elle demande un apport énergétique. En considérant l'énergie interne U par constituant du système et la dimension caractéristique a (atome ou molécule), une approche simplifiée permet d'écrire $\gamma_s \propto \frac{U}{2a^2}$ où γ_s est l'énergie de surface par unité d'aire. C'est de cette approche que provient la définition la plus commune de l'énergie de surface :

L'énergie de surface équivaut au travail nécessaire pour incrémenter de dA une surface d'aire A à température, volume et nombre de constituants constants.

Ce qui revient à écrire :

$$\delta W = \gamma_s dA \quad (\text{A.1})$$

D'un point de vue thermodynamique, une surface doit donc être traitée comme une grandeur en excès dans l'expression de l'énergie d'un corps [245]. Ainsi, en considérant une surface d'épaisseur nulle, on ajoute cette grandeur aux expressions de la variation d'énergie interne et de la variation d'énergie libre d'un système donné :

$$dU = T.dS - P.dV + \gamma_s.dA + \sum_i \mu_i.dN_i \quad (\text{A.2})$$

$$dF = -S.dT - P.dV + \gamma_s.dA + \sum_i \mu_i.dN_i \quad (\text{A.3})$$

Avec :

U , l'énergie interne (J)

F , l'énergie libre de Helmholtz (J)

T , la température (K)

S , l'entropie ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)

P , la pression (Pa)

V , le volume (m^3)

γ_s , l'énergie de surface ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)

A , l'aire (m^2)

μ_i , le potentiel chimique de l'espèce i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

N_i , le nombre total de moles de l'espèce i (mol)

L'énergie de surface peut alors être exprimée à partir des variations partielles d'énergie interne à entropie, volume et nombre de moles constants ou d'énergie libre à température, volume et nombre de moles constants :

$$\gamma_s = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V,n} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,n} \quad (\text{A.4})$$

Cet excédent d'énergie à la surface a pour conséquence de nombreux phénomènes. Thermodynamiquement, une surface est instable et tend naturellement à diminuer le produit $\gamma_s A$. Une possibilité est la réduction du terme A en modifiant la géométrie de la surface ce qui explique la tendance naturelle à la forme sphérique (le plus faible rapport aire sur volume) et les phénomènes de reconstruction à la surface. Pour les volumes comportant des phases à plusieurs constituants, les composés à la plus faible énergie de surface seront ségrégués vers celle-ci. Enfin, la présence d'une phase gazeuse au contact d'une surface engendre des phénomènes d'adsorption qui permettent également de baisser le produit $\gamma_s A$. Ainsi, le travail de création d'une surface est irréversible. En pratique, nous avons donc affaire à ces surfaces « stabilisées », ayant minimisé leur énergie. Cette notion est importante et il est nécessaire de la garder à l'esprit dans la mesure où l'approche thermodynamique concerne des surfaces fictives (propres et vierges) et que l'étude de surfaces fonctionnalisées concerne des surfaces réelles.

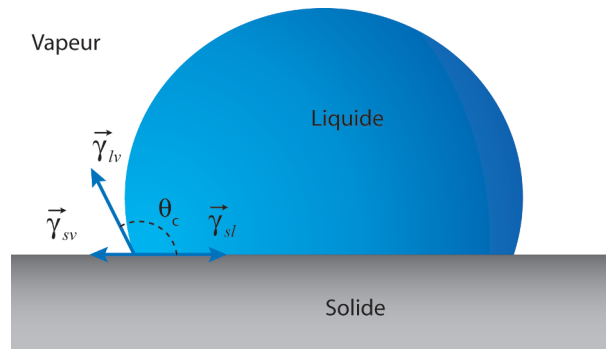


FIGURE A.2 – Construction de l'équilibre de γ au point triple (solide-liquide-vapeur).

A.2 Notions de mouillage

A.2.1 Aspects statiques

C'est en 1804 que T. Young [237] exprime, sans utiliser d'équations, une relation entre les différentes énergies aux interfaces d'un système triple composé d'une goutte de liquide posée sur une surface dans un milieu gazeux (**figure A.2**). L'équation correspondant à cette description est habituellement exprimée comme ceci :

$$\gamma_{lv} \cdot \cos \theta_c = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (\text{A.5})$$

Où :

γ_{lv} est l'énergie à l'interface liquide-vapeur

θ_c est l'angle de contact à l'équilibre

γ_{sv} est l'énergie à l'interface solide-vapeur

γ_{sl} est l'énergie à l'interface solide-liquide

Dans ses travaux sur la chaleur, A. Dulong [246] exprime la relation entre le travail d'adhésion solide-liquide et les énergies interfaciales du système :

$$\Delta G_{sl} = \gamma_{sl} - \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \quad (\text{A.6})$$

En combinant l'équation de l'équilibre au point triple et l'expression de l'énergie d'adhésion, on obtient la célèbre équation de Young-Dupré :

$$-\Delta G_{sl} = \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta_c) \quad (\text{A.7})$$

Selon l'angle sous lequel on aborde un problème d'interaction, à notions identiques, le vocabulaire peut changer. L'aspect thermodynamique des surfaces amène à considérer le

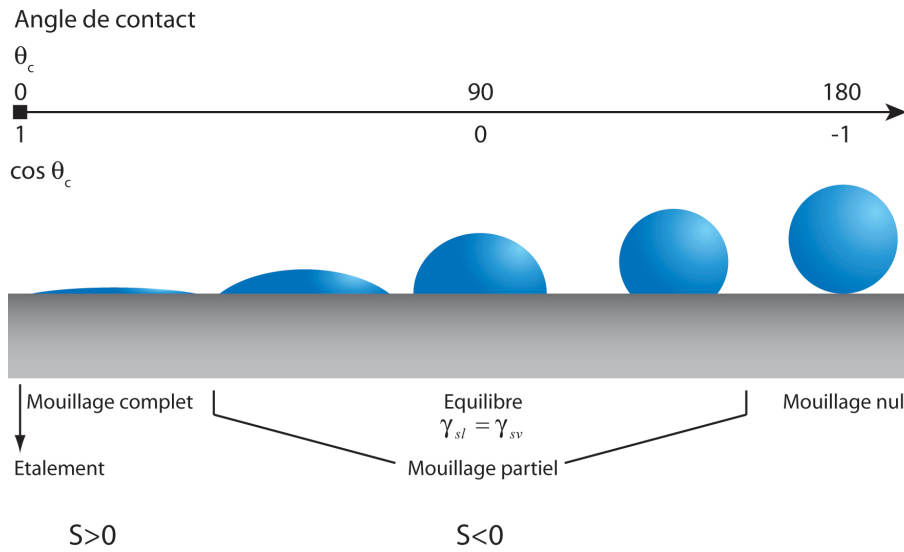


FIGURE A.3 – Régimes de mouillage et exemples de situations dans l'approche des interactions d'interface par l'angle de contact de gouttes de liquide sur des surfaces solides.

travail nécessaire à sa création et fait appel à des notions d'énergie. Cette énergie par unité d'aire est alors exprimée en $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Dans l'étude de composés liquides, on est plus souvent amené à établir le concept de tension d'interface pour décrire la force qui maintient une goutte de manière cohésive ou encore la force qui s'exerce sur une boucle fermée maintenant un film de liquide. Cette force est alors exprimée en $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Ces approches différentes font appel aux mêmes notions et les unités pratiques qui en découlent sont homogènes. Les énergies de surface sont exprimées en $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ tout au long de ce document.

Les quelques notions décrites ici sont d'ordre général et suffisantes pour la présente étude. Les multiples aspects que prennent les problématiques de mouillage sont à chacun d'eux un cas d'étude particulier [242].

Une approche pratique du mouillage consiste à considérer le paramètre d'étalement S défini comme la différence d'énergie entre le substrat solide sec et le substrat solide mouillé [247].

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv}) \quad (\text{A.8})$$

En y intégrant l'équation de Y (équation A.5) :

$$S = \gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_c - 1) \quad (\text{A.9})$$

Ainsi, si $S < 0$ il y a mouillage partiel et si $S > 0$ il y a mouillage total. La **figure A.3** repré-

sente ces deux régimes de mouillage ainsi que différentes situations que l'on peut rencontrer dans l'approche des interactions d'interface à partir de l'angle de contact de gouttes de liquide sur des surfaces solides. Notons qu'expérimentalement, la frontière entre le mouillage total et l'étalement complet est difficile à déterminer. En effet, l'étalement infini d'une goutte d'eau en un film d'épaisseur ultra-mince recouvre un aspect dynamique qui engendre des phénomènes multiples. Cet étalement est sujet à une résistance au déplacement de la ligne triple et la surface du film grandissant accroît le débit de matière qui s'en évapore. À l'autre extrémité, le mouillage nul correspond à des comportements super-hydrophobes obtenus généralement par des surface texturées [248–251].

Cet aspect conduit à l'utilisation des termes « hydrophile » et « hydrophobe ». L'habitude veut que l'on qualifie un matériau d'hydrophile lorsque l'angle de contact de l'eau sur celui-ci est inférieur à 90° et d'hydrophobe lorsque l'angle de contact de l'eau est supérieur à 90° . Cependant l'équilibre est en réalité le résultat de la somme des interactions dites « hydrophiles » et des interactions dites « hydrophobes ». Ces termes peuvent donc prêter à confusion lorsque l'on étudie la nature des interactions à l'interface.

A.2.2 Aspects dynamiques

L'équation de Young reflète un équilibre qui s'avère valide pour le cas idéal d'une goutte de liquide au repos déposée sur une surface idéale exempte de tout défaut physique (rugosité) ou chimique (hétérogénéité). Les surfaces réelles, même consciencieusement préparées, présentent généralement ces incontournables défauts. Le dépôt d'une goutte sur une surface solide ne permet pas de mettre en évidence directement les phénomènes relatifs à ces défauts. L'équilibre des forces se fait presque instantanément.

Par contre, si l'on augmente le volume d'une goutte de liquide préalablement déposée sur une surface solide, on peut constater que celle-ci reste ancrée sur la surface solide au niveau de la ligne triple et l'angle de contact augmente avec le volume de la goutte. Au-delà d'un certain angle, la ligne triple se déplace laissant la surface de contact de la goutte augmenter. L'angle de contact à partir duquel la ligne triple est en mouvement est nommé angle d'avancée θ_a . Inversement, si l'on diminue le volume d'une goutte de liquide préalablement déposée sur une surface solide, la ligne triple reste ancrée et l'angle de contact diminue avec le volume de la goutte. Au-delà d'un certain angle, la ligne triple se déplace et la surface de contact diminue. Dans ce cas, l'angle de contact à partir duquel la ligne triple est en mouvement est nommé angle de reculée θ_r . Ces deux expériences sont représentées sur la **figure A.4**. C'est ce phénomène qui explique, entre autre, la résistance au déplacement qu'une goutte de liquide peut présenter sur une surface inclinée.

On nomme hystérésis de l'angle de contact la différence entre l'angle d'avancée et l'angle

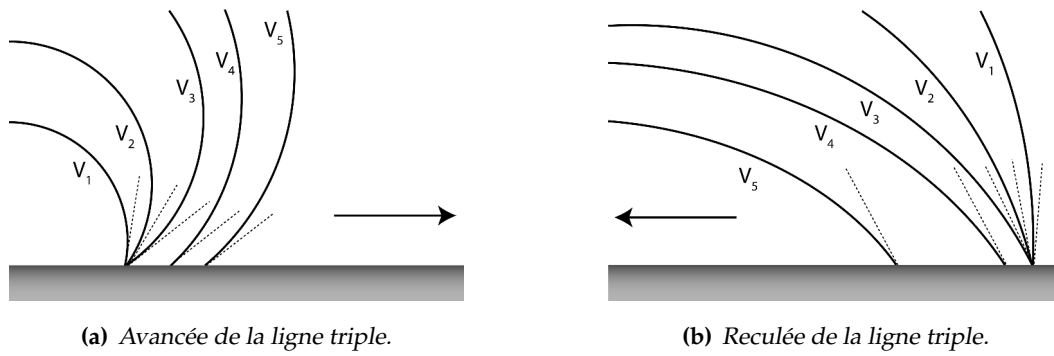


FIGURE A.4 – Déplacement de la ligne triple par variation du volume d'une goutte de liquide ($\Delta V > 0$, avancée; $\Delta V < 0$, reculée).

de reculée :

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r \quad (\text{A.10})$$

Sa mesure expérimentale n'est pas forcément évidente et la validité des différentes méthodes est toujours sujette à débats. Tout d'abord, une goutte de liquide en équilibre sur une surface solide a déjà subi une avancée lors de son dépôt sur cette surface. Ensuite, la pratique montre que la mesure expérimentale de l'hystérésis de l'angle de contact est sensible à la vitesse de déplacement de la ligne triple [252]. La **section 2.3** page 48 décrit différentes méthodes expérimentales ainsi que leurs limitations. Il y est décrit celle retenue pour cette étude ainsi que le protocole de mesure appliqué.

Si la mesure expérimentale de l'hystérésis de l'angle de contact peut être délicate, la compréhension des mécanismes de ce comportement l'est encore plus. R. E. J. [253] et R. H. D. [253] ont montré, en travaillant sur des surfaces à rugosité variable et contrôlée, que l'hystérésis de l'angle de contact trouvait son origine dans les défauts de surface. Plus tard, J. F. J. et P. G. G. [254] proposent un modèle de description de l'hystérésis de l'angle de contact en abordant les défauts physiques ou chimiques comme des hétérogénéités localisées faisant obstacle au déplacement de la ligne triple.

Regardons, à partir de ce modèle, une approche simplifiée de la situation afin de comprendre comment aborder le problème et de représenter les mécanismes à l'origine de l'ancrage de la ligne triple. Nous n'étudieront pas dans les développements relatifs à des situations concrètes. Considérons le cas d'un défaut macroscopique isolé, de taille critique d , et traité comme une zone où l'interaction entre le liquide et le solide est plus importante que pour le reste de la surface solide. Cette situation est représentée sur la **figure A.5**. La ligne continue représente la ligne triple $\mathcal{L}$ qui se déplace le long de l'axe y . Au passage du défaut, la ligne triple est ancrée sur celui-ci [255, 256]. Il s'exerce une force qui retient la ligne

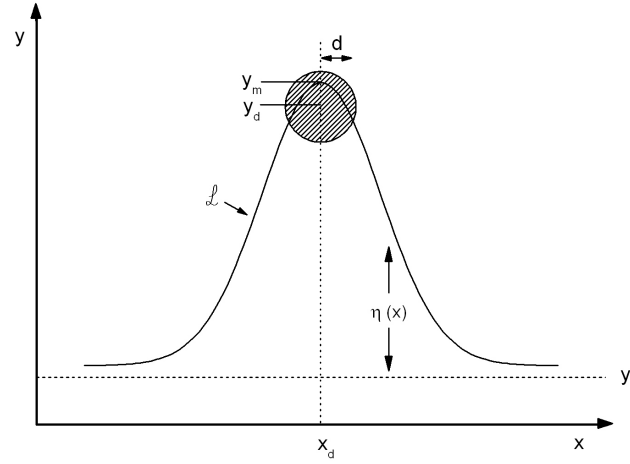


FIGURE A.5 – Perturbation $\eta(x)$ de la ligne triple $\mathcal{L}$ au niveau d'un défaut localisé [254].

sur le défaut et la déforme selon $\eta(x)$ ¹ de manière élastique. Lorsque le défaut est dépassé, la ligne s'en arrache. Cet arrachement dissipe de l'énergie W dans le fluide (principalement en dissipation visqueuse). Cette énergie est fonction de $\eta(x)$ et de la force qui s'exerce sur la ligne. Macroscopiquement, pour un déplacement Δy de la ligne triple sur une surface présentant n défauts par unité d'aire, la ligne rencontre $n\Delta y$ défauts par unité de longueur. Cette énergie dissipée est reliée à la force F qui s'exerce sur la ligne triple au passage du défaut :

$$F.\Delta y = n.\Delta y.W \quad (\text{A.11})$$

La force macroscopique par unité de longueur de la ligne triple peut être décrite par l'équation de Y , ce qui donne à l'avancée :

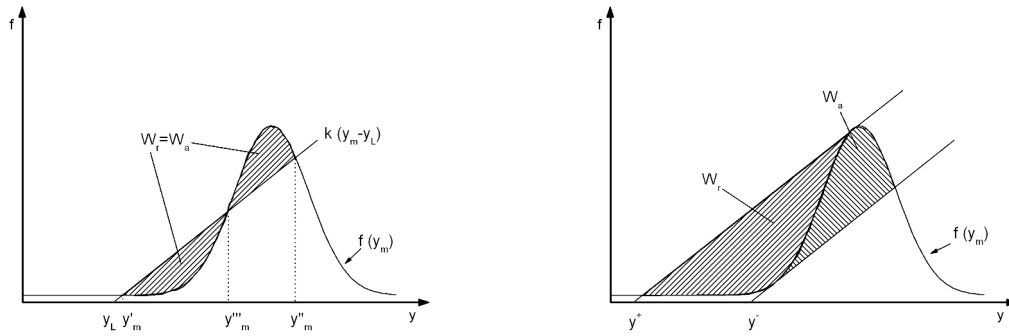
$$F_a = \gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_c - \cos \theta_a) \quad (\text{A.12})$$

et à la reculée :

$$F_r = \gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_r - \cos \theta_c) \quad (\text{A.13})$$

Ainsi, l'énergie totale dissipée lors d'un cycle d'hystérésis serait :

¹Cette déformation voit sa géométrie et son ampleur directement reliées à la forme des défauts, à leur nature, à leur taille et à leur dispersion. Chaque cas demande un traitement spécifique [257–259].



(a) Équilibre des forces sur la ligne triple.

(b) Énergie dissipée lors d'un cycle d'hystérésis.

FIGURE A.6 – Construction géométrique des positions d'équilibre de la ligne de contact en présence d'un défaut localisé [254].

$$n.W = \gamma_{lv} \cdot (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{A.14})$$

Le cas de la **figure A.5** permet de représenter l'équilibre des forces au niveau du défaut isolé. En considérant que les forces qui s'exercent sur la ligne triple suivent une distribution gaussienne selon y , il existe un équilibre des forces pour une position donnée $y = y_L$ de $\mathcal{L}$. Pour un ancrage de $\mathcal{L}$ en $y = y_m$, il existe deux valeurs extrêmes y'_m et y''_m (y''_m est instable) entre lesquelles les efforts exercés sur la ligne tendent à la faire revenir en y_L . Cet équilibre correspond à un état stable et est représenté sur la **figure A.6(a)** (le travail est représenté par les zones hachurées, les zones sont d'aires égales à l'avancée et à la reculée). La balance des forces peut s'écrire :

$$k(y_m - y_L) = f(y_m - y_d) \quad (\text{A.15})$$

où k est une constante élastique.

Lorsque y_L se déplace et s'éloigne de la position d'équilibre y_e (lors d'une expérience d'hystérésis), l'ancrage de la ligne triple n'est plus effectif pour $y_L < Y^+$ à la reculée et pour $y_L > Y^-$ à l'avancée (Y^+ et Y^- sont des positions métastables). Ainsi, la somme des zones hachurées sur la **figure A.6(b)** pour ces points extrêmes correspond au travail dissipé lors d'un cycle d'hystérésis. Pour la position d'équilibre y_e , l'énergie dissipée peut s'écrire :

$$W = \int_{y_e}^{y_L} f(y_m - y_d) dy_L \quad (\text{A.16})$$

En conclusion :

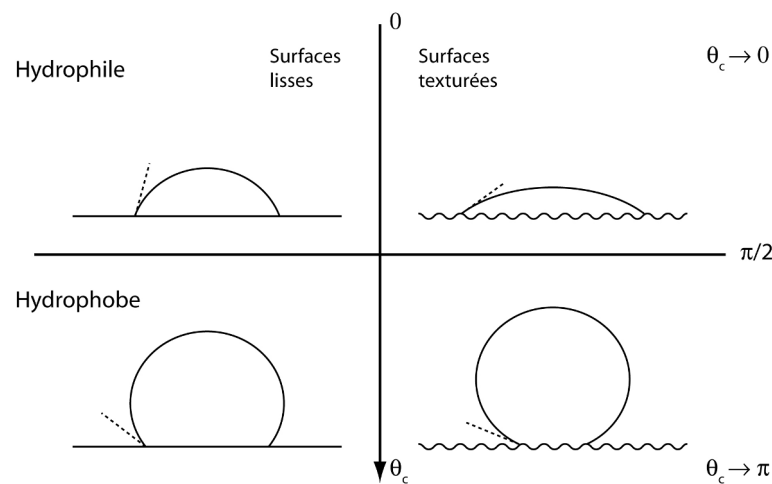


FIGURE A.7 – Influence de la texturation sur l'équilibre du contact entre une goutte de liquide et une surface solide.

- L'amplitude de l'hystérésis de l'angle de contact est proportionnelle au nombre de défauts
- L'amplitude de l'hystérésis de l'angle de contact est proportionnelle à la force f qu'exerce le défaut sur la ligne triple
- L'amplitude de l'hystérésis de l'angle de contact reflète le travail nécessaire pour mouvoir $\mathcal{L}$ selon $\eta(x)$ au cours d'un cycle

A.2.3 Contrôle et modification

Au delà des aspects intrinsèques à la nature physico-chimique d'une surface, il existe différents moyens de contrôler et de modifier le comportement d'une interaction d'interface. Il est possible d'agir au niveau de la surface solide ou de la surface liquide.

Lorsque l'on agit au niveau de la surface, une première méthode consiste à contrôler sa texturation physique ce qui permet d'amplifier la tendance de mouillabilité intrinsèque du solide. Ainsi, une surface plane hydrophile le sera davantage après texturation et une surface plane hydrophobe le sera davantage après texturation (**figure A.7**). La texturation de surface modifie également l'hystérésis de l'angle de contact. Les travaux de R. E. J. [253] et R. H. D. [253] ont montré que lorsque la rugosité croît, l'amplitude de l'hystérésis de l'angle de contact augmente jusqu'à une valeur maximum puis décroît brusquement pour finalement offrir une surface dont l'amplitude de l'hystérésis devient inférieure à celle que présente la surface à rugosité minimum.

L'autre solution consiste à modifier la chimie de la surface par dépôt d'un tapis mo-

léculaire ou d'un film mince de matériau. Par exemple, une surface hydrophile peut être rendue hydrophobe par le dépôt de molécules de type $-(CH_2)-$ ou $-(CF_2)-$ ou par un revêtement de polymère fluoré type Téflon.[®] Inversement, il est possible de rendre une surface hydrophobe hydrophile par dépôt de groupements hydroxyle ou par un revêtement de silice.

La modification d'une surface liquide consiste en l'emploi de molécules que l'on nomme pour cet objectif des « surfactants ». Il s'agit de molécules présentant deux parties d'affinités différentes. Pour l'eau, la molécule comportera une partie hydrophile soluble et une partie hydrophobe insoluble. La partie hydrophobe peut être une chaîne aliphatique et la partie hydrophile un composé très polaire. L'emploi de ces couples frustrés dans un liquide vont radicalement modifier les équilibres aux interfaces² [260]. Ils sont couramment employés dans la vie de tous les jours et pour des problématiques industrielles.

L'objectif de ces travaux est bien entendu d'évaluer les possibilités offertes par la polymérisation plasma pour le contrôle et la modification des propriétés de surface par le dépôt de films minces.

A.3 Interactions et énergie de surface

Les phénomènes à l'origine de l'équilibre entre un liquide et un solide résultent des interactions non-covalentes qu'ils subissent (parfois appelées interactions partiellement covalentes). La compréhension de ces interactions est issue d'un vaste travail encore inachevé et rassemblé sous une forme moderne par C. J. O [240]. Pour notre étude, nous considérerons les interactions électrodynamiques et polaires.

A.3.1 Les interactions électrodynamiques

Pour expliquer certains phénomènes dans les gaz et les liquides non-idéaux, W postula l'existence d'une interaction d'attraction générale entre atomes neutres. Lorsqu'elle fût établie par la suite, on la nomma « force de W » et on démontra qu'elle comprenait trois phénomènes différents [261] mais étroitement liés : les interactions entre dipôles permanents (forces d'orientation, K), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (forces d'induction, D) et les interactions entre un dipôle fluctuant et un dipôle induit (forces de dispersion, L). Ces interactions entre atomes et petites molécules opèrent sur de faibles distances ($\propto l^{-6}$).

L'approche de L permet d'étendre la description de ces interactions aux phases condensées si bien que l'on parle aujourd'hui d'interactions de L - W.

²D'où leur dénomination de tensio-actifs.

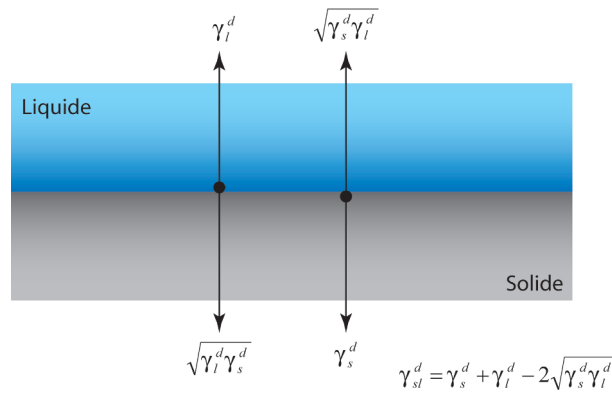


FIGURE A.8 – Équilibre des interactions dispersives au niveau d’une interface liquide-solide [85, 263, 264].

Cette approche permet de démontrer que les différentes contributions de la composante électrodynamique de l’énergie de surface étaient simplement additives [262] et peuvent ainsi être traitées de manière globale. On appellera dans ce document ces interactions sous le terme « interactions dispersives ». Ainsi, pour toutes les interactions interfaciales dispersives γ^d entre deux composés 1 et 2 complètement apolaires, on applique la règle combinatoire de G -G -F [88, 263] :

$$\gamma_{12}^d = \left(\sqrt{\gamma_1^d} - \sqrt{\gamma_2^d} \right)^2 \quad (\text{A.17})$$

Cet équilibre est conceptualisé dans sa forme développée sur la **figure A.8** par l’exemple d’une interface solide-liquide.

L’équation de D ’ donne l’énergie d’adhésion des composés 1 et 2 à partir des énergies d’interfaces du système :

$$\Delta G_{12}^d = \gamma_{12}^d - \gamma_1^d - \gamma_2^d \quad (\text{A.18})$$

En combinant les **équations A.17** et **A.18**, on obtient une relation essentielle qui permet de déterminer l’énergie d’adhésion entre 1 et 2 à partir des composantes dispersives de la tension superficielle de 1 et de 2 :

$$\Delta G_{12}^d = -2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad (\text{A.19})$$

A.3.2 Les interactions polaires

Le terme d’interaction polaire peut prêter à confusion car il est difficile de définir précisément ce qui est polaire et ce qui ne l’est pas en interactions interfaciales. Elles regroupent les interactions à composantes électrostatiques et les interactions d’échange électronique

et exercent une portée plus importante que les interactions dispersives. Les interactions polaires comprennent principalement l'influence de la liaison hydrogène et les interactions de type acide-base au sens de L. Le concept d'interaction polaire à l'interface est alors élargi à tous les couples accepteurs d'électrons-donneurs d'électrons.

L'asymétrie des interactions polaires ne permet pas d'analogie directe avec l'équation A.19 et oblige à différencier les interactions réciproques³ [265] entre donneurs d'électrons (−) et accepteurs d'électrons (+) :

$$\Delta G_{12}^p = -2\sqrt{\gamma_1^{p+} \cdot \gamma_2^{p-}} - 2\sqrt{\gamma_1^{p-} \cdot \gamma_2^{p+}} \quad (\text{A.20})$$

Où ΔG_{12}^p est l'énergie cohésive polaire entre 1 et 2.

A.3.3 Bilan

Les composantes apolaires et polaires des énergies libres de l'interaction interfaciale sont additives [266, 267] :

$$\Delta G = \Delta G^d + \Delta G^p \quad (\text{A.21})$$

Étant donné que $\Delta G_{11} = -2\gamma_1$, il est possible d'écrire :

$$\gamma_1 = \gamma_1^d + \gamma_1^p \quad (\text{A.22})$$

Ainsi, en tenant compte de ΔG^d et de ΔG^p dans l'équation de Young-Dupré (équation A.7), on peut écrire⁴ :

$$-\Delta G_{sl}^d - \Delta G_{sl}^p = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta_c) \quad (\text{A.23})$$

On remplace le travail par son expression en termes de tension de surface :

$$2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^{p+} \cdot \gamma_l^{p-}} + \sqrt{\gamma_s^{p-} \cdot \gamma_l^{p+}} \right) = \gamma_l \cdot (1 + \cos \theta_c) \quad (\text{A.24})$$

L'équilibre de l'équation A.24 est conceptualisé sur la figure A.9.

Ainsi, si l'on connaît les valeurs de γ_l^d , γ_l^{p+} et γ_l^{p-} (et avec $\gamma_l = \gamma_l^d + 2\sqrt{\gamma_l^{p+} \cdot \gamma_l^{p-}}$ ⁵), on peut déterminer trois entités de γ_s : γ_s^d , γ_s^{p+} et γ_s^{p-} en mesurant les angles de contact, sur un solide s , de trois liquides l différents si γ_l^d , γ_l^{p+} et γ_l^{p-} sont complètement déterminés pour chacun des trois liquides.

³Dans la pratique, nous utilisons ici le terme erroné $\sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}$ plus adapté pour notre étude et qui ne différencie pas donneurs et accepteurs. Voir section 2.3.3 page 52.

⁴En négligeant l'influence de la phase vapeur dans l'équilibre.

⁵En effet, $\Delta G_l^d = -2\gamma_l^d$ et $\Delta G_l^p = -4\sqrt{\gamma_l^{p+} \cdot \gamma_l^{p-}}$.

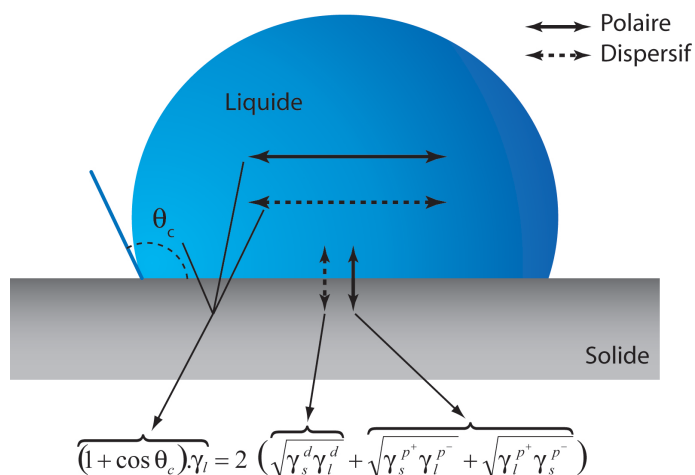


FIGURE A.9 – Équilibre des interactions au niveau de l'interface d'une goutte de liquide sur une surface solide [240].

Cette approche et cette méthodologie peuvent être répétées pour toutes les interactions du système étudié ainsi que pour leurs différentes composantes. Par différentes méthodes de calcul et l'emploi de liquides de mesure adaptés, on pourra estimer une grande partie des contributions d'une interaction d'interface. Ainsi, de nombreux auteurs ont proposé des méthodes pour obtenir les contributions de la liaison hydrogène, des contributions des composantes (−) et (+) des interactions acido-basiques, des contributions dispersives ou encore des contributions des composantes électrostatiques. La **section 2.3.3** page 52 montre la méthode retenue dans ces travaux pour répondre simplement à nos besoins de manière pertinente.

Annexe B

Synthèse de motifs par post-traitement

Le phénomène de synthèse d'espèces volatiles au sein de la phase gazeuse par post-traitement sous atmosphère neutre de couches minces de polydiméthylcyclsiloxane plasma permet d'envisager un certain nombre d'applications potentielles. En effet, la **section 5.3.4** page 175 a montré que ce type de traitement conduit à une déformation plastique de la couche mince. Cette annexe illustre quelques exemples d'applications potentielles de ce phénomène.

L'idée générale est d'utiliser le polymère plasma élaboré dans cette étude comme source de gaz pour déformer de manière irréversible et contrôlée une couche fonctionnelle déformable comme le montre la **figure B.1**. Ce principe permet d'envisager des structures variées et complexes, sans photo-lithographie, à partir d'un post-traitement par exposition laser.

La **figure B.2** montre un exemple de lignes ainsi traitées. Une application immédiate est le stockage permanent d'informations binaires (DVD). Le post-traitement conduisant à la

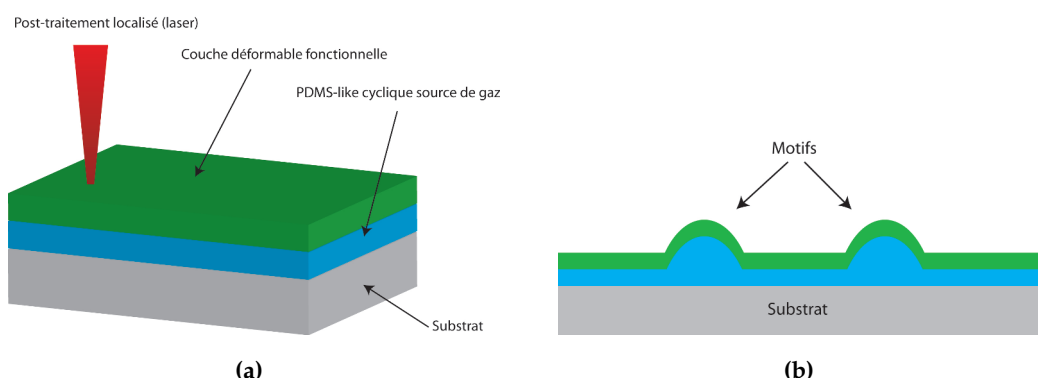


FIGURE B.1 – *Principe de synthèse de motifs localisés dans une couche fonctionnelle sans photo-lithographie.*

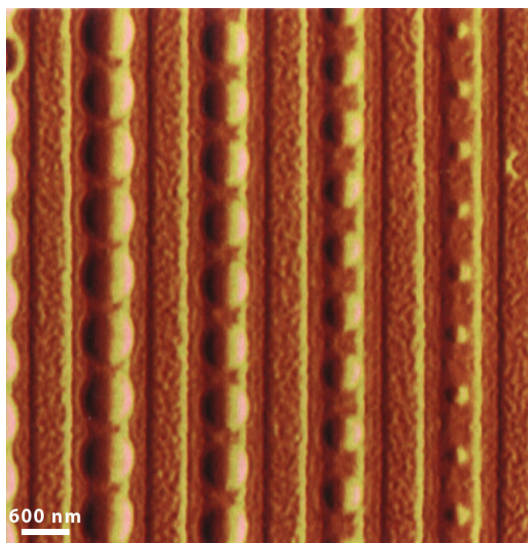


FIGURE B.2 – Exemples de lignes post-traitées par exposition laser (image AFM).

synthèse d'un matériau à la stœchiométrie différente,¹ il est envisageable de traiter des lignes de manière continue puis de réaliser une gravure selective du matériau modifié conduisant ainsi à la réalisation aisée de réseaux de micro-canaux enterrés complexes pour des applications de type micro ou nano-fluidique.

La dimension des motifs obtenus peut être contrôlée par la puissance laser, le temps d'exposition et l'épaisseur de matériau déposé. La photographie de la **figure B.2** concerne par exemple, l'empilement sur du polycarbonate d'une couche support de 100 nm, 20 nm de polydiméthylcyclsiloxane, 40 nm de couche fonctionnelle et le tout recouvert de PDMS. Sur chaque ligne, de droite à gauche, la puissance laser varie de 13,5 mW à 10,5 mW.

¹Voir **section 5.3.3** page 169.

Tables et bibliographie

Bibliographie

- [1] A. T . Acétylène liquéfié et solidifié sous l'influence de l'effluve électrique. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, **78**, pages 219, **1874**.
- [2] K. L. C . Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*, **48**, pages 57–170, **2003**.
- [3] M. R et G. H . Physique des plasmas. *Le Vide*, **300** (2), pages 496–518, **2001**.
- [4] B. H . *Physique des plasmas froids*. Masson, **1994**.
- [5] A. M. A. L . Reviews of plasma physics - **8 volumes**. Consultants Bureau, **from 1966 to 1974**.
- [6] A. S and W. B. T . Advances in plasma physics - **6 volumes**. Interscience Publishers, **from 1968 to 1976**.
- [7] J. L. D et A. B . *Physique des plasmas - 2 tomes*. EDP Sciences et CNRS Editions, **1994**.
- [8] A. T. B . Fundamentals of plasma chemistry. In *Techniques and Applications of Plasma Chemistry*. Wiley, **1974**.
- [9] F. M . *Plasmas froids. Réactivité en volume et en surface*. Intégrations. Publications de l'Université de Saint-Étienne, **2004**.
- [10] H. B and Y. O . *Plasma Polymerization Processes*, volume **3** of *Plasma Technology*. Elsevier Science, **1992**.
- [11] W. F. L . Plasma chemistry. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **16** (2), pages 414–417, **1979**.
- [12] H. Y . *Plasma Polymerization*. Academic Press, Inc., **1985**.
- [13] R. 'A . *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Academic Press, Inc., **1990**.
- [14] NIST. Chemical Webbook. www.nist.gov, **2006**.
- [15] R. C. O , W. T. G , and C. A. B . Physical Properties of Organosilicon Compounds. I. Hexamethylcyclotrisiloxane and Octamethylcyclotetrasiloxane. *Journal of American Chemical Society*, **75**, pages 2227–2229, **1953**.

- [16] N. N . *Handbook of low and high dielectric constant materials and their applications*, volume **11**. Academic Press, **1999**.
- [17] T. B , Cai W., J. B , and D. G . In-line cure of SOD low-*k* films. *Solid State Technology*, **42** (3), pages 29–34, **1999**.
- [18] L.-H. L , W.-C. C , and W.-C. L . Structural Control of Oligomeric Methyl Silsesquioxane Precursors and Their Thin-Film Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **40**, pages 1560–1571, **2002**.
- [19] L. P . Low *k* dielectric: Will Spin-On or CVD prevail ? *Semiconductor International*, January 2000.
- [20] A. G and D. A. N . Structure of low dielectric constant to extrem low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics*, **94** (10), pages 6697–6707, **2003**.
- [21] A. G . Plasma enhanced chemical vapour deposited SiCOH dielectrics: from low-*k* to extrem low-*k* interconnect materials. *Journal of Applied Physics*, **93** (3), pages 1785–1790, **2003**.
- [22] H. G. P L , T. B. C , and K. K. G . Hot-Filament Chemical Vapor Deposition of Organosilicon Thin Film from Hexamethylcyclotrisiloxane and Octamethylcyclotetrasiloxane. *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (12), pages F212–F220, **2001**.
- [23] S. R , N. H , A. Van der L , J. S , and J. D . Hybrid plasma polymerized membranes from organosilicon for gas separation. *Journal de Physique IV France*, **9**, pages Pr8–1147–Pr8–1154, **1999**.
- [24] S. R , R. B , and J. D . ^{29}Si NMR and Si_{2p} XPS correlation in polysiloxane membranes prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Separation and Purification Technology*, **25**, pages 391–397, **2001**.
- [25] V. R , S. R , and J. D . In-Situ Mass Spectroscopy Analyses of the Fragmentation of Linear and Cyclic Siloxanes in a Glow Discharge Compared with Ex-Situ FTIR Analyses of the Deposits. *Chemical Vapour Deposition*, **8** (4), pages 155–161, **2002**.
- [26] D. H , H. B , and C. O . Improving the Adhesion of Siloxane-Based Plasma Coatings on Polymers with Defined Wetting Properties. In *45th Annual Technical Conference Proceedings*, pages 174–178. Society of Vacuum Coaters, **2002**.
- [27] H. M , K. N , H. K , T. F , K. T , and N. H . Interactions Between Heterogeneous Surfaces of Polymers and Water. *Journal of Applied Polymer Science*, **54**, pages 2051–2062, **1994**.

- [28] H. M. and T. F. . Characterization of molecular interfaces in hydrophobic systems. *Progress in Organic Coatings*, **31**, pages 97–104, **1997**.
- [29] H. B. and D. S. . Plasma polymer films and their future prospects. *Surface & Coatings Technology*, **125**, pages 371–376, **2000**.
- [30] F. F. S. . Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization. Synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surface & Coatings Technology*, **82**, pages 1–15, **1996**.
- [31] K. M. , M. R. B. , D. S. , F. L. , S. H. B. , and Z. S. Y. . Low dielectric constant materials for microelectronics. *Journal of Applied Physics*, **93** (11), pages 8793–8841, **2003**.
- [32] M. R. W. , J. E. K. S. , and H. P. S. . Advances in basic and applied aspects of microwave plasma polymerization. *Thin Solid Films*, **115**, pages 109–124, **1984**.
- [33] M. R. H. . Survey of low temperature rf plasma polymerization and processing. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **13** (2), pages 575–584, **1976**.
- [34] H. B. and Y. O. . *Properties and application of plasma-polymerized films*, chapter 6. Volume 3 of *Plasma Technology* [10], **1992**.
- [35] H. B. and Y. O. . *Potential applications in microelectronics*, chapter 7. Volume 3 of *Plasma Technology* [10], **1992**.
- [36] S. M. and S. H. . *Applications of Plasma Polymers*, chapter 6. In [13], **1990**.
- [37] B. D. R. , A. C. , and G. P. L. . *Plasma Deposition and Treatment for Biomaterial Applications*, chapter 7. In [13], **1990**.
- [38] W. B. . *An Introduction to Infrared Spectroscopy*. Methuen & Co. Ltd., **1962**.
- [39] N. B. C. , L. H. D. , and S. E. W. . *Introduction to Infrared & Raman Spectroscopy*. Academic Press, **1975**.
- [40] M. D. . *Introduction to Modern Vibrational Spectroscopy*. Wiley, **1994**.
- [41] C. N. B. and E. M. M. C. . *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw Hill, **1994**.
- [42] J. M. B. . *Molecular Spectroscopy*. Oxford University Press, **1998**.
- [43] G. H. . *Molecular Spectra and Molecular Structure*. In *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., **1945**.
- [44] B. W. et M. C. . *Spectrochimie Moléculaire*. Technique et Documentation, **1977**.

- [45] H. H. and H. C. W. . *Molecular Physics and Element of Quantum Chemistry: Introduction to Experiments and Theory*. Springer, **1995**.
- [46] R. L. C. . *Molecular Symmetry & Group Theory*. John Wiley & Sons, **1998**.
- [47] J. L. M. H. . *Molecular Spectroscopy*. Prentice Hall, **1999**.
- [48] R. T. C. . *Infrared Spectroscopy*. Alin and Bacon Inc., **1966**.
- [49] G. S. . Comprehensive Analytical Chemistery. In *Analytical Infrared Spectroscopy*, volume 6. Wilson and Wilson's, **1976**.
- [50] P. C. P. and M. M. C. . *The Theory of Vibrational Spectroscopy and Its Applications to Polymeric Materials*. Wiley Interscience, **1982**.
- [51] P. R. G. and J. A. de H. . *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Wiley, **1986**.
- [52] D. I. B. and W. F. M. . *The Vibrational Spectroscopy of Polymers*. Cambridge University Press, **1989**.
- [53] N. P. G. R. . *A Guide to the Complete Interpretation of Infrared Spectra of Organic Structures*. J. Wiley & Sons, **1993**.
- [54] J. B. L. , H. F. S. , D. A. L. , and R. G. C. . *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice-Hall Inc., **1998**.
- [55] S. F. J. . *Fourier Transform IR, a constant evolving technology*. Ellis Horwood, **1991**.
- [56] B. C. S. . *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, **1996**.
- [57] F. M. M. . *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*. J. Wiley & Sons, Inc., **1998**.
- [58] J. M. C. and P. R. G. . *The Handbook of Vibrational Spectroscopy*, volume 1–2. John Wiley & Sons, Ltd., **2002**.
- [59] V. P. T. , I. V. C. , and V. A. S. . *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. Wiley-Interscience, **2003**.
- [60] D. R. A. . *Analysis of Silicon*, chapter 10 - "Infrared, Raman and ultraviolet Spectroscopy", pages 247–286. John Wiley & Sons, **1974**.
- [61] L. G. B. . *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Chapman and Hall, **1975**.
- [62] G. S. . *Infrared Characteristic Group Frequencies*. John Wiley & Sons Ltd., **1980**.
- [63] B. S. . *Raman & Infrared Atlas of Organic Compounds*. VCH, **1989**.
- [64] A. H. K. and G. N. Z. . *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*. Elsevier, **1998**.

- [65] E. W. W . Gaussian Function. *From MathWorld—A Wolfram Web Resource*, **1999**.
- [66] E. W. W . Lorentzian Function. *From MathWorld—A Wolfram Web Resource*, **1999**.
- [67] B. H. A . Spectrum line profiles: the Voigt Function. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **7** (1), pages 61–88, **1967**.
- [68] H. O. Di R . The exact expression of the Voigt profile function. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfert*, **92**, pages 231–237, **2005**.
- [69] A. C. H . A century of ellipsometry. *Surface Science*, **16**, pages 1–13, **1969**.
- [70] R. M. A. A and N. M. B . *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Physics Publishing, **1977**.
- [71] W. A. S . *Polarized light - Production and use*. Harvard University Press, **1962**.
- [72] R. H. M . Definitions and conventions in ellipsometry. *Surface Science*, **16**, pages 14–33, **1969**.
- [73] T. E. J . Multiple-angle-of-incidence ellipsometry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **32**, pages R45–R56, **1999**.
- [74] E. T and J. Z . Ellipsometry and reflectance of inhomogeneous and anisotropic media: a new computationally efficient approach. *Thin Solid Films*, **234**, pages 432–438, **1993**.
- [75] B. D ´ . Phase modulated ellipsometry from the ultraviolet to the infrared: *in situ* application to the growth of semiconductors. *Progress in Crystal Growth and Charatcerization*, **27**, pages 1–87, **1993**.
- [76] V. V. F and V. P. K . Determination of anisotropic film thickness, complex reflective indices and their dispersion from reflectance spectra. In the International Society for Optical Engineering Proceedings of SPIE, editor, *Polarimetry and Ellipsometry*, volume **3094**, pages 349–353, Poland, **1996**.
- [77] M. S and B. R ´ . Application of generalized ellipsometry to complex optical systems. In the International Society for Optical Engineering Proceedings of SPIE, editor, *Polarimetry and Ellipsometry*, volume **3094**, pages 255–265, Poland, **1996**.
- [78] V. A. T . Ellipsometry for correct determining the void fraction and true refractive index of thin films. In the International Society for Optical Engineering Proceedings of SPIE, editor, *Polarimetry and Ellipsometry*, volume **3094**, pages 288–294, Poland, **1996**.
- [79] R. J. G and R. R. S . *Experimental Methods*, volume **11** of *Surface and Colloid Science*. Plenum Press, **1979**.

- [80] C. G. L. F . Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. *Journal of Colloid Science*, **17** (4), pages 309–324, **1962**.
- [81] C. J. van Oss, M. K. Chaudhry, and R. J. Good. Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chemical Reviews*, **88**, pages 927–941, **1988**.
- [82] J. Sauerbrey, K. T. Irgang, and J.-B. Donnet. Surface Properties of High-Energy Solids. I. Determination of the Dispersive Component of the Surface Free Energy of Mica and Its Energy of Adhesion to Water and n-Alkanes. *Journal of Colloid Interface Science*, **59** (2), pages 272–276, **1977**.
- [83] J. Sauerbrey, K. T. Irgang, and J.-B. Donnet. Surface Properties of High-Energy Solids. II. Determination of the Nondispersive Component of the Surface Free Energy of Mica and Its Energy of Adhesion to Polar Liquids. *Journal of Colloid Interface Science*, **59** (2), pages 277–282, **1977**.
- [84] S. Wenzel. Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion. *Journal of Adhesion*, **5**, pages 39–55, **1973**.
- [85] F. M. Fowkes. Attractive Forces at Interfaces. *Industrial and Engineering Chemistry*, **56** (12), pages 40–52, **1964**.
- [86] L. A. Guggenheim and R. J. Good. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. *Journal of Physical Chemistry*, **61** (7), pages 904–909, **1957**.
- [87] R. J. Good, L. A. Guggenheim, and G. K. Whitby. A theory for estimation of interfacial energies. II. Application to surface thermodynamics of teflon and graphite. *Journal of Physical Chemistry*, **62** (11), pages 1418–1421, **1958**.
- [88] R. J. Good and L. A. Guggenheim. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. *Journal of Physical Chemistry*, **64** (5), pages 561–565, **1960**.
- [89] D. K. Owens and R. C. Wend. Estimation of the Surface Free Energy of Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **13**, pages 1740–1747, **1969**.
- [90] G. S. Gahleitner, M. Fowkes, and P. S. Kulkarni. Contact Angles, Work of Adhesion, and Interfacial Tensions at a Dissolving Hydrocarbon Surface. *Journal of Colloid Interface Science*, **119** (2), pages 352–361, **1987**.
- [91] H. Yano and T. H. Epps. Critical Evaluation of Conditions of Plasma Polymerization. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **16**, pages 743–759, **1978**.
- [92] H. Yano. Glow Discharge Polymerization. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, **16**, pages 199–293, **1981**.

- [93] H. Y . *Kinetic and Mechanistic Aspects of Polymer Deposition in Plasma Polymerization*, chapter 8. In [12], **1985**.
- [94] T. W and M. W. H . Polymerization in a glow discharge. *Nature (London)*, **209**, pages 769–773, **1966**.
- [95] A. R. W . Glow discharge polymerization – I: Rates and mechanisms of polymer formation. *European Polymer Journal*, **7**, pages 363–375, **1971**.
- [96] N. S , D. M , and D. E. R . Power dissipation and impedance measurements in radio-frequency discharges. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **14** (5), pages 2757–2765, **1996**.
- [97] H. Y . *Operational Parameters of Plasma Polymerization*, chapter 9. In [12], **1985**.
- [98] H. B and Y. O . *Fundamentals of plasma polymerization*, chapter 4. Volume 3 of *Plasma Technology* [10], **1992**.
- [99] Ch. B and P. R. Von R . On the Correlation Between Deposition Rate and Process Parameters in Remote Plasma-Enhanced Chemical Deposition. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, **18** (2), pages 189–214, **1998**.
- [100] D. H , H. B , and C. O . Deposition rate and three-dimensional uniformity of RF plasma deposited SiO_x films. *Surface & Coatings Technology*, **142–144**, pages 849–855, **2001**.
- [101] Ch. B , E. B , and P. R. Von R . Overall kinetics of SiO_x remote-PECVD using different organosilicon monomers. *Surface & Coatings Technology*, **116–119**, pages 874–878, **1999**.
- [102] M. R. W and M. M . Comparison of microwave and lower frequency plasmas for thin film deposition and etching. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **3** (6), pages 2643–2649, **1985**.
- [103] Y. S. Y , I. N. S , and H. Y . Influence of reactor design on the deposition rate in plasma polymerization. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, **42**, pages 1–26, **1988**.
- [104] D. H and M.-M. H . Influence of Non-Polymerizable Gases Added During Plasma Polymerization. *Plasma Processes and Polymers*, **2**, pages 554–562, **2005**.
- [105] R. B , B. D ´ , P. B , P. Roca i C , and R. V . Process monitoring of semiconductor thin films and interfaces by spectroellipsometry. *Applied Surface Science*, **154–155**, pages 283–290, **2000**.
- [106] S. A. H , W. M. D , L. M. L , and S. W. B . In situ spectral ellipsometry for real-time thickness measurement: Etching multilayer stacks. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **11** (4), pages 1179–1185, **1993**.

- [107] D. E. A and N. D . Optical approaches for controlling epitaxial growth. *Applied Surface Science*, **130–132**, pages 367–376, **1998**.
- [108] S. D , R. P. N , and B. M . Application of in-situ ellipsometry to the fabrication of multi-layer optical coatings with sub-nanometre accuracy. *Thin Solid Films*, **455–456**, pages 376–379, **2004**.
- [109] P. B , D. D , D. K , and B. D ´ . Deposition of optical coatings with real time control by spectroellipsometry. *The European Physical Journal Applied Physics*, **28**, pages 235–242, **2004**.
- [110] NF EN ISO 4287 AFNOR. *Sépification géométrique des produits (GPS) - Etat de surface : Méthode du profil - Termes, définitions et paramètres d'état de surface*, Décembre 1998.
- [111] H. T , E. E , and W. K . New Dielectric Materials and Insulators for Microelectronic Applications. *Ceramics International*, **22**, pages 435–442, **1996**.
- [112] W. M , I. F , T. J¨ , and E. J . Investigation on the layer growth of plasma polymerized HMDSO coatings on micro-structured polycarbonate (PC) samples. *Macromolecular Materials and Engineering*, **281–282**, pages 26–32, **2000**.
- [113] P. B. Z , A. K , and A. K. S . Chemical mechanical planarization for microelectronics applications. *Materials Science and Engineering - Reports: A Review Journal*, **45**, pages 89–220, **2004**.
- [114] C. B , Y. C , and P. G . Growth kinetics and step coverage in plasma deposition of silicon dioxide from organosilicon compounds. *Materials Science and Engineering*, **A139**, pages 376–379, **1991**.
- [115] D. B . *Handbbok of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy*. Heyden & Son Ltd., **1977**.
- [116] G. B and D. B . *High Resolution XPS of Organic Polymers*. The Scienta ESCA300 Database. John Wiley & Sons, **1992**.
- [117] C.-T L , F. L , and T.D. M . Low-temperature plasma deposition of dielectric coatings from organosilicaon precursors. *Journal of Vaccum Science and Technology A*, **17** (3), pages 735–740, **1999**.
- [118] R. L , R. ´A , and F. F . Thin Film Deposition from Hexamethyldisiloxane Fed Glow Discharges. *Plasmas and Polymers*, **2** (3), pages 147–164, **1997**.
- [119] S. S , Y. S , S. R , and Z. T . R.f. plasma deposition from hexamethyldisiloxane–oxygen mixtures. *Thin Solid Films*, **250**, pages 206–212, **1994**.

- [120] M. R. A , R. D. S , F. R. J , M. S , G. M , J. Z , and W. M . The Heterogeneous Nature of Deposits from Hexamethyldisiloxane/oxygen Plasmas. In *Ceramic Films and Coatings*, volume 54 of *British Ceramic Proceedings Series*, pages 87–99. Maney Publishing, 1995.
- [121] Y. I and O. T . Spectroscopic studies on preparation of silicon oxide films by PECVD using organosilicon compounds. *Plasma Sources Science and Technology*, 5, pages 339–343, 1996.
- [122] C. V , A. G , A. G , A. Van der L , J. D , and C. M . Inorganic to organic crossover in thin films deposited from O₂/TEOS plasmas. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 272, pages 163–173, 2000.
- [123] D. W . *Infrared Vapour Spectra*. Heyden & Son Ltd., 1970.
- [124] T. A and J. D . On the Lack Conformation Preference for Cyclic Dimethylsiloxane Oligomers. *Acta Chemica Scandinava*, 25, pages 2131–2141, 1971.
- [125] A. Lee S . The Infrared Spectra of the Methyl Chlorosilanes. *Journal of Chemical Physics*, 21, pages 1997–2004, 1953.
- [126] E. A. E , M. O , and N. S . The Infrared Spectra of the Methylsilyl Halides and Related Compounds. *Journal of the Chemical Society*, pages 1453–1460, 1958.
- [127] R. E. R and H. W. T . Infra-red Spectra of Compounds of High Molecular Weight. Part IV. Silicones and Related Compounds. *Journal of the Chemical Society*, pages 124–132, 1949.
- [128] A. Lee S . Infrared spectra-structure correlation for organosilicon compounds. *Spectrochimica Acta*, 16, pages 87–105, 1960.
- [129] N. W and M. J. H . Organosilicon Polymers. III. Infrared Spectra of the Methylpolysiloxanes. *Journal of American Chemical Society*, 69, pages 803–809, 1947.
- [130] C. W. Y , P. C. S , C. C. C , and M. J. H . Organosilicon Polymers. IV. Infrared Studies on Cyclic Disubstituted Siloxanes. *Journal of American Chemical Society*, 70, pages 3758–3764, 1948.
- [131] P. J. L . *Silicon compounds Register and Review*, chapter "Infrared Analysis of Organosilicon Compounds", pages 69–72. Petrach Systems, 1987.
- [132] L. G. B . *Organo-Silicon Compounds*, chapter 20. In [61], 1975.
- [133] Y. A and T. G . Oligo- and polysiloxanes. *Progress in Polymer Science*, 29, pages 149–182, 2004.
- [134] G. S . *Organic Silicon Compounds*, chapter 18. In [62], 1980.

- [135] T. A. and J. D. . Infrared and Raman Spectra of Cyclic Dimethylsiloxane Oligomers. *Acta Chemica Scandinavica*, **25**, pages 2142–2148, **1971**.
- [136] R. H. P. , A. N. F. , and E. St. C. G. . Catalog of Infrared Spectra for Qualitative Analysis of Gases. *Analytical Chemistry*, **28** (8), pages 1218–1239, **1956**.
- [137] H. A. S. . *Interpreted Infrared Spectra*, volume **1**. Plenum Press, **1964**.
- [138] D. M. C. and H. H. N. . The 4.3 μ Fundamental Band in the Spectrum of CO₂. *Physical Review*, **53** (3), pages 246–247, **1938**.
- [139] P. E. M. and E. F. B. . The Infrared Absorption Spectrum of Carbon Dioxide. *Physical Review*, **41** (3), pages 291–303, **1932**.
- [140] D. M. , C. D. , C. H. , A. C. , and P. F. . Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of *in situ* infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **34**, pages 87–94, **2001**.
- [141] M. G. , T. B. , and G. H. . OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma. *Surface & Coatings Technology*, **188–189**, pages 756–761, **2004**.
- [142] M. C. , F. P. , R. 'A. , and P. F. . RF plasma deposition of SiO₂-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation. *Surface & Coatings Technology*, **142–144**, pages 163–168, **2001**.
- [143] P. R. , T. A. , and Y. S. . Infrared absorption analysis of organosilicon / oxygen plasmas in a microwave multipolar plasma excited by distributed electron cyclotron resonance. *Applied Surface Science*, **138–139**, pages 285–291, **1999**.
- [144] H. A. S. and R. E. . *Infrared Band Handbook*. Plenum, **1970**.
- [145] C. J. B. and G. W. S. . *Sol-Gel science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, chapter 9 - "Structural Evolution during Consolidation", pages 421–615. Academic Press Inc., **1990**.
- [146] D. T. , Ch. S. , F. L. , and J. E. . Intermediate gas phase precursors during plasma CVD of HMDSO. *Vacuum*, **71**, pages 349–359, **2003**.
- [147] R. S. , H. P. , D. W. , and P. K. . Product Analysis and Kinetics of the Gas-Phase Reactions of Selected Organosilicon Compounds with OH Radicals Using a Smog Chamber-Mass Spectrometer System. *Environmental Science & Technology*, **27**, pages 2435–2440, **1993**.
- [148] M. J. W. , E. E. , and R. van E. . A modelling assessment of the atmospheric fate of volatile methyl siloxanes and their reaction products. *Chemosphere*, **57**, pages 1427–1437, **2004**.

- [149] G. L. *et al.*, J. Y. *et al.*, S. S. C. *et al.*, J. E. T. *et al.*, and W. C. *et al.*. Oxygen-bonding environments in glow discharge-deposited amorphous silicon-hydrogen alloy film. *Physical Review B*, **28** (6), pages 3225–3233, **1983**.
- [150] G. L. *et al.* and W. B. P. *et al.*. Vibrational spectra of defect and alloy atom complexes in amorphous silicon films. *Physica*, **117B & 118B**, pages 865–867, **1983**.
- [151] M. G. V. *et al.*. The third route of the formation of the Si-O-Si group and siloxane structures. To siloxanes through silanones. *Journal of Organometallic Chemistry*, **557**, pages 143–155, **1998**.
- [152] I. M. T. D. *et al.* and J. F. T. *et al.*. Kinetics of the Thermolysis of Octamethylcyclotetrasiloxane in the Gas Phase. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions I*, **71**, pages 2260–2265, **1975**.
- [153] L. S. *et al.*, A. A. H. *et al.*, and Ch. H. *et al.*. Degree of dissociation measured by FTIR absorption spectroscopy applied to VHF silane plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, **7**, pages 114–118, **1998**.
- [154] A. M. W. *et al.*, M. K. *et al.*, and M. G. *et al.*. Oligomeric Products in Plasma-Polymerized Organosilicones. *Journal of Macromolecular Science. Chemistry*, **A20** (5–6), pages 583–618, **1983**.
- [155] G. L. *et al.*, M. J. M. *et al.*, J. K. S. *et al.*, and E. A. I. *et al.*. Low-temperature growth of silicon dioxide films: A study of chemical bonding by ellipsometry and infrared spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, **5** (2), pages 530–537, **1987**.
- [156] G. L. *et al.*, P. D. R. *et al.*, D. V. T. *et al.*, S. Y. L. *et al.*, and R. J. M. *et al.*. Deposition of silicon dioxide and silicon nitride by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **4** (3), pages 681–688, **1986**.
- [157] S. S. *et al.*, Y. S. *et al.*, S. H. M. *et al.*, and M. A. D. *et al.*. Growth, composition and structure of plasma-deposited siloxane and silazane. *Thin Solid Films*, **217**, pages 17–25, **1992**.
- [158] A. M. W. *et al.*, J. E. K. *et al.*, M. R. W. *et al.*, and H. P. S. *et al.*. Polymerization of Organosilicones in Microwave Discharges. II. Heated Substrates. *Journal of Macromolecular Science. Chemistry*, **A15** (2), pages 197–213, **1981**.
- [159] A. M. W. *et al.* and M. R. W. *et al.*. *Plasma-Polymerized Organosilicones and Organometallics*, chapter 3. In [13], **1990**.
- [160] M. R. A. *et al.*, F. R. J. *et al.*, and R. D. S. *et al.*. Radio-Frequency Hexamethyldisiloxane Plasma Deposition: A Comparison of Plasma- and Deposit-Chemistry. *Plasma and Polymers*, **2** (4), pages 277–300, **1997**.

- [161] S. E. , W. J. van O. , and K. D. C. . DC-Plasma Polymerization of Hexamethyldisiloxane Part II. Surface and Interface Characterization of Films Deposited on Stainless-steel Substrates. *Surface and Interface Analysis*, **24**, pages 841–855, **1996**.
- [162] P. N. S. and M. F. T. . Phonons in AX_2 glasses: From molecular to band-like modes. *Physical Review B*, **15** (8), pages 4030–4038, **1977**.
- [163] F. L. G. . Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Physical Review B*, **19** (8), pages 4292–4297, **1979**.
- [164] A. L. , L. S. , and K. H. . Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. *Physical Status Solidi B*, **117**, pages 689–698, **1983**.
- [165] I. P. L. , V. G. L. , V.G. L. , and G. I. S. . IR spectroscopic investigation of SiO_2 film structure. *Thin Solid Films*, **213**, pages 164–169, **1992**.
- [166] L. L. H. and J. K. W. . The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*, **90**, pages 33–72, **1990**.
- [167] K. A. and H. K. . Strained Si–O–Si bonds in amorphous SiO_2 materials: A family member of active centers in radio, photo, and chemical responses. *Journal of Applied Physics*, **94** (10), pages 6243–6262, **2003**.
- [168] K. H. . Chemical Bond and Related Properties of SiO_2 . *Physica Status Solidi A Applied Research*, **40**, pages 487–495, **1977**.
- [169] A. E. G. and F. L. G. . Raman studies of vitreous SiO_2 versus fictive temperature. *Physical Review B*, **28** (6), pages 3266–3271, **1983**.
- [170] M. H. and W. J. . Vibrational spectroscopy of the ring structures in silicates and siloxanes. *Journal of Molecular Structure*, **704**, pages 63–69, **2004**.
- [171] P. B. and G. C. . Normal coordinate analysis of $H_8Si_8O_{12}$. *Spectrochimica Acta*, **46A** (7), pages 1045–1056, **1990**.
- [172] P. B. and G. C. . Ring-Opening Vibration of Spherosiloxanes. *Journal of Chemical Chemistry*, **100**, pages 2035–2044, **1996**.
- [173] C. M. and G. C. . Vibrational Structure of Monosubstituted Octahydrosilasesquioxanes. *Journal of Physical Chemistry B*, **101**, pages 4925–4933, **1997**.
- [174] M. J. L. , C. M. G. , and R. F. S. . Properties of $a-SiO_x:H$ Thin Films Deposited from Hydrogen Silsesquioxane Resins. *Journal of the Electrochemical Society*, **145** (8), pages 2861–2866, **1998**.
- [175] M. G. A. and C. B. . Materials Issues with Thin Film Hydrogen Silsesquioxane Low K Dielectrics. *Journal of the Electrochemical Society*, **145** (11), pages 4019–4025, **1998**.

- [176] C. R. and W. K. . Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers. *Thin Solid Films*, **249**, pages 28–37, **1994**.
- [177] V. R. , P. T. , and J. D. . Composite plasma-polymerized organosiloxane-based material for hydrocarbon vapor selectivity. *Journal of Membrane Science*, **230**, pages 49–59, **2004**.
- [178] Q. W. and K. K. G. . Plasma-Enhanced CVD of Organosilicate Glass (OSG) Films Deposited From Octamethyltrisiloxane, Bis(trimethylsiloxy)methylsilane, and 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxane. *Plasmas and Polymers*, **8** (1), pages 31–41, **2003**.
- [179] Y.-H. K. , M. S. H. , H. J. K. , J. Y. K. , and Y. L. . Infrared spectroscopy study of low-dielectric-constant fluorine-incorporated and carbon-incorporated silicon oxide films. *Journal of Applied Physics*, **90** (7), pages 3367–3370, **2001**.
- [180] S. C. D. and E. S. A. . Investigation of SiO₂ plasma enhanced chemical vapor deposition through tetraethoxysilane using total reflection Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **13** (5), pages 2355–2367, **1995**.
- [181] K. N. , S. U. , M. K. , A. M. , and T. S. . NMR and IR Studies on Hydrogenated Amorphous Si_{1-x}C_x Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, **21** (3), pages L176–L178, **1982**.
- [182] F. G. , P. B. , and P. B. . Effect of plasma and thermal annealing on chemical vapor deposition dielectrics grown using SiH₄-H₂O₂ gas mixtures. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **15** (5), pages 2478–2484, **1997**.
- [183] N. S. , P. T. , M. S. , and G. G. . Chemical structure and morphology of thin, organo-silicon plasma-polymer films as a function of process parameters. *Surface & Coatings Technology*, **142–144**, pages 1121–1128, **2001**.
- [184] Y. Q. and T. D. M. . Pulse-modulated-enhanced chemical vapor deposition of SiO₂ coatings from octamethylcyclotetrasiloxane. *Surface & Coatings Technology*, **177–178**, pages 394–398, **2004**.
- [185] N. M. , S.-i. I. , and Y. M. . Deposition mechanism of hydrogenated hard-carbon films in a CH₄ rf discharge plasma. *Journal of Applied Physics*, **72** (1), pages 43–53, **1992**.
- [186] M. R. A. , F. R. J. , and R. D. S. . Mass Spectral Investigation of the Radio-Frequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane. *Journal of Physical Chemistry B*, **101** (18), pages 3614–3619, **1997**.
- [187] R. B. , R. F. , M. S. , K. B. , and H. D. . Absolute total and partial electron impact ionization cross sections of hexamethyldisiloxane. *International Journal of Mass Spectrometry*, **176**, pages 245–254, **1998**.

- [188] C. Q. J , C. A. DeJoseph J ., and A. G . Ion chemistries in hexamethyldisiloxane. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **23** (5), pages 1295–1304, **2005**.
- [189] A. B , S. S , Z. Z , P. R , Y. S , and D. E . Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers. *Surface & Coatings Technology*, **201**, pages 129–135, **2006**.
- [190] H. Y. E , G. M. H , S. M. R , and M. I. N . Determination of the Receding Contact Angle of Sessile Drops on Polymer Surfaces by Evaporation. *Langmuir*, **15**, pages 7378–7385, **1999**.
- [191] S. M. R , G. M. H , M. I. N , and M. T . Evaporation of Microdroplets of Three Alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, **101** (8), pages 1265–1267, **1997**.
- [192] H. H and R. G. L . Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *Journal of Physical Chemistry B*, **106**, pages 1334–1344, **2002**.
- [193] H. H and R. G. L . Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir*, **21**, pages 3963–3971, **2005**.
- [194] H. H and R. G. L . Analysis of the Effects of Marangoni Stresses on the Microflow in an Evaporating Sessile Droplet. *Langmuir*, **21**, pages 3972–3980, **2005**.
- [195] E. C . Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis. *Advances in Colloid and Interface Science*, **103**, pages 149–172, **2003**.
- [196] C. W. E and Y. K . Contact Angles and Hysteresis on Soft Surfaces. *Journal of Colloid Interface Science*, **184**, pages 191–200, **1996**.
- [197] H. K and M. W. U . Effect of Discharge Gases on Microwave Plasma Reactions of Imidazole on Poly(dimethylsiloxane) Surfaces: Quantitative ATR FT-IR Spectroscopic Analysis. *Langmuir*, **15**, pages 3499–3505, **1999**.
- [198] C. J R and T. W . Studies on the Surface Free Energy and Surface Structure of PTFE Film Treated with Low Temperature Plasma. *Journal of Applied Polymer Science*, **63**, pages 1733–1739, **1997**.
- [199] E. C. R , G. Z. G , and N. C. C . Investigations on the Stability of Plasma Modified Silicone Surfaces. *Plasmas and Polymers*, **9** (1), pages 35–48, **2004**.
- [200] C. L. M and J. T. K . A Room Temperature Method for the Preparation of Ultrathin SiO_x Films from Langmuir-Blodgett Layers. *Langmuir*, **11** (4), pages 1049–1052, **1995**.
- [201] S. V , B. D ´ , and F. P E . In situ spectroellipsometry study of the crosslinking of polypropylene by an argon plasma. *Applied Surface Science*, **108**, pages 177–185, **1997**.

- [202] M. L. S , C. I. B , and E. R. F . Identification of Gas-Phase Reactive Species and Chemical Mechanisms Occurring at Plasma-Polymer Surface Interfaces. *Langmuir*, **17**, pages 8156–8166, **2001**.
- [203] M. F. A. M. van H , A. K , D. C. S , and M. C. M. van de S . Argon-oxygen plasma treatment of deposited organosilicon thin film. *Thin Solid Films*, **449**, pages 40–51, **2004**.
- [204] M. O , R. J. M , A. B , and J. T. K . UV-ozone induced growth of a SiO_x surface layer on a cross-linked polysiloxane film: characterization and gas separation properties. *Journal of Membrane Science*, **177**, pages 177–187, **2000**.
- [205] O. J , G. H , C. F , R. A. B. D , P. P , and R. P . Ultra-violet induced transformation of polysiloxane films. *Journal of Applied Physics*, **69** (9), pages 6647–6651, **1991**.
- [206] B. S , T. L , R. K , A. W , V. M. G , and O. N . UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry. *Surface Science*, **532–535**, pages 1067–1071, **2003**.
- [207] M. O , C. Y , R. J. M , A. B , and J. T. K . Conversion of Some Siloxane Polymers to Silicon Oxide by UV/Ozone Photochemical Processes. *Chemistry of Materials*, **12**, pages 1591–1596, **2000**.
- [208] M B , V. Z.-H. C , and E. L. T . Room-Temperature Synthesis of a-SiO₂ Thin Films by UV-Assisted Ozonolysis of a Polymer Precursor. *Chemistry of Materials*, **13** (3), pages 967–972, **2001**.
- [209] Y.-B. P and S.-W. R . Afm study of SiN_x:H surfaces treated by hydrogen plasma: modification of morphological and scaling characteristics. *Surface & Coatings Technology*, **137**, pages 265–269, **2001**.
- [210] E. F , S. R , M. K , V. R , R. B , J. D , J.-P. G , and L. C . Surface investigation of plasma HMDSO membranes post-treated by CF₄/Ar plasma. *Applied Surface Science*, **187**, pages 326–338, **2002**.
- [211] S. M , M. M , M. L , J. M. V , S. A , J. M. S , and F. P E . Surface modification by low-pressure glow discharge plasma of an unsaturated polyester resin: effect on water diffusivity and permeability. *Surface & Coatings Technology*, **122**, pages 247–259, **1999**.
- [212] A. A , P. B , and F. P E . Characterization of Polypropylene Surface Treated in a CO₂ Plasma. *Plasmas and Polymers*, **8** (4), pages 225–236, **2003**.
- [213] S. M , Y. H , C. C , S. M G , M.-R. G , H. A , and F. P E . Effect of low-pressure plasma treatment on water vapor diffusivity and permeability of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and polyethylene films. *Surface & Coatings Technology*, **201**, pages 868–879, **2006**.

- [214] C. R , J. P. P , and H. P. R . Studies on properties of surfaces required for growth of mammalian cells in synthetic medium. *Experimental Cell Research*, **20**, pages 465–510, **1960**.
- [215] Y. L and Q. Z . Influence of surface energy of modified surfaces on bacterial adhesion. *Biophysical Chemistry*, **117**, pages 39–45, **2005**.
- [216] J.-L. D , A. D , Y.-J. S , and P. G. R . Competitive adsorption of proteins: Key of the relationship between substratum surface properties and adhesion of epithelial cells. *Biomaterials*, **20**, pages 545–559, **1999**.
- [217] B. L and M. M . Competitive Protein Adsorption at Plasma Polymer Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **186**, pages 9–16, **1997**.
- [218] P. K. C , J. Y. C , L. P. W , and N. H . Plasma-surface modification of biomaterials. *Materials Science and Engineering Reports*, **36**, pages 143–206, **2002**.
- [219] C. D , A. J , D. D M , S. M , B. J , B. N , H. K , and M. S . Surface functionalization of amorphous silicon and suboxides for biological applications. *Thin Solid Films*, **427**, pages 201–207, **2003**.
- [220] K. S S , L. B , S. K , and H. J. G . Plasma Methods for the Generation of Chemically Reactive Surfaces for Biomolecule Immobilization and Cell Colonization - A Review. *Plasma Processes and Polymers*, **3**, pages 392–418, **2006**.
- [221] T. S , F. K M , S. G R , N. G , F. S , C. P , M. B , M. P , F. C , F. B , and N. P D' . Morphology and adhesion of CHO cells on materials for cell-on-chip device. *Biomaterials*, **28** (8), pages 1572–1584, **2007**.
- [222] A. W , S. H , J. S , and D. K . Photo-chemically patterned polymer surfaces for controlled PC-12 adhesion and neurite guidance. *Journal of Neuroscience Methods*, **142**, pages 243–250, **2005**.
- [223] F. L. Y and Y. Z . Protein Micropatterning Using Surfaces Modified by Self-Assembled Polystyrene Microspheres. *Langmuir*, **21** (12), pages 5233–5236, **2005**.
- [224] E. S , P. F , R. G , M. N , and R. 'A . Plasma-Aided Micro- and Nanopatterning Processes for Biomedical Applications. *Plasma Processes and Polymers*, **3**, pages 456–469, **2006**.
- [225] F. B ' , L. C , M. L , A. P B , M. H , D. G , G. C , P. C , and F. R . Functional Micropatterned Surfaces by Combinaison of Plasma Polymerization and Lift-Off Processes. *Plasma Processes and Polymers*, **3**, pages 30–38, **2006**.

- [226] F. B. , A. V. , G. C. , P. C. , D. G. , L. C. , M. H. , and F. R. . Surface Functionalization and Patterning Techniques to Design Interfaces for Biomedical and Biosensor Applications. *Plasma Processes and Polymers*, **3**, pages 443–455, **2006**.
- [227] J. O. , F. B. , R. S. , W. P. , B. V. , and M. M. . Site-specific binding and stretching of DNA molecules at UV-light-patterned aminoterpolymer films. *Nanotechnology*, **15**, pages 717–723, **2004**.
- [228] X. L. , W.-H. H. , Z.-L. W. , and J.-K. C. . Recent developments in single-cell analysis. *Analytica Chimica Acta*, **510**, pages 127–138, **2004**.
- [229] H. A. and A. van den B. . Microtechnologies and nanotechnologies for single-cell analysis. *Current Opinion in Biotechnology*, **15**, pages 44–49, **2004**.
- [230] Y. W. F. , F. Z. C. , S. P. H. , Q. Y. X. , L. N. C. , and I.-S. L. . Culture of neural cells on silicon wafers with nano-scale surface topograph. *Journal of Neuroscience Methods*, **120**, pages 17–23, **2002**.
- [231] A. G. C. and C. D. W. W. . Reactions of cells to topography. *Journal of Biomaterials Science. Polymer Edition*, **9** (12), pages 1313–1329, **1998**.
- [232] S. K. C. , H. M. , and C.-J. K. . Creating, Transporting, Cutting, and Merging Liquid Droplets by Electrowetting-Based Actuation for Digital Microfluidic Circuits. *Journal of Microelectromechanical Systems*, **12** (1), pages 70–80, **2003**.
- [233] M. W. . Electrostatic Actuation of Liquid Droplets for Micro-Reactor Applications. In *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*, pages 1867–1873, New Orleans, **1997**.
- [234] J. B. , Ph. C. , O. R. , D. J. , P. C. , C. P. , and Y. F. . Computer aided design of an EWOD microdevice. *Sensors and Actuators A*, **127**, pages 283–294, **2006**.
- [235] S. K. and B. H. . Voltage reduction in electrowetting-on-dielectric. In *33rd Electrostatics Society of America Annual Meeting*, pages 28–36, Edmonton, Canada, **2005**.
- [236] P. S. de L. . *Mécanique Céleste*, volume **10**. supplément, **1806**.
- [237] T. Y. . An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **95**, pages 65–87, **1805**.
- [238] A. W. N. . Contact angles and their temperature dependance: thermodynamics status, measurement, interpretation and application. *Advances in Colloid and Interface Science*, **4**, pages 105–191, **1974**.
- [239] J. S. R. and B. W. . *Molecular theory of capillarity*, volume **8** of *The international series of monographs on chemistry*. Clarendon Press, **1982**.

- [240] C. J. van Oss . *Interfacial Forces in Aqueous Media*. Marcel Dekker, Inc., **1994**.
- [241] D. Y. K Owens and A. W. N Young . Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, **81**, pages 167–249, **1999**.
- [242] F. M. Fowkes . *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, volume **43** of *Advances in Chemistry Series*. American Chemical Society, **1964**.
- [243] J. F. Paddison . *Wetting, Spreading and Adhesion*. Academic Press, **1978**.
- [244] P. G. de Gennes . Wetting: statics and dynamics. *Reviews of Modern Physics*, **57** (3), pages 827–863, **1985**.
- [245] R. J. Good . Physical significance of parameters γ_c , γ_s and Φ , that govern spreading on adsorbed films. In *Society of Chemical Industry Monograph*, volume **25**, pages 328–350. Marcel Dekker, Inc., **1967**.
- [246] A. D Bregman . *Théorie Mécanique de la Chaleur*, pages 367–370. Gauthier-Villars, **1869**.
- [247] W. F. Cragg and W. H. Nunn . The theory of wetting, and the determination of the wetting power of dipping and spraying fluids containing a soap basis. *Journal of the Agricultural Society of the University College of Wales*, **7**, pages 219–239, **1915**.
- [248] D. Qiu . Rough ideas on wetting. *Physica A*, **313**, pages 32–46, **2002**.
- [249] J. Borel , U. Tiberio , and D. Qiu . Wetting of textured surfaces. *Colloids and Surfaces A*, **206**, pages 41–46, **2002**.
- [250] J. Borel , C. Marmont , and D. Qiu . Pearl drops. *Europhysics Letters*, **47** (2), pages 220–226, **1999**.
- [251] D. Qiu , A. L. Lefebvre , and J. Borel . Slippery and sticky microtextured solids. *Nanotechnology*, **14**, pages 1109–1112, **2003**.
- [252] R. J. Good . *Contact Angles and Surface Free Energy*, chapter 1, pages 1–27. Volume 11 of *Surface and Colloid Science* [79], **1979**.
- [253] R. E. Johnson Jr . and R. H. Dandekar . *Contact Angle Hysteresis*, chapter 7, pages 112–135. Volume 43 of *Advances in Chemistry Series* [242], **1964**.
- [254] J. F. Joanny and P. G. de Gennes . A model for contact angle hysteresis. *Journal of Chemical Physics*, **81** (1), pages 552–562, **1984**.
- [255] G. D. Nunn and S. G . An Investigation of Microscopic Aspects of Contact Angle Hysteresis: Pinning of the Contact Line on a Single Defect. *Europhysics Letters*, **20** (6), pages 523–528, **1992**.
- [256] A. P . and M. F . Wetting of heterogeneous surfaces: Influence of defect interactions. *Physics of Fluids*, **9** (8), pages 2210–2216, **1997**.

- [257] J.-F. D , M. F , F. G , et P. J . Ecoulement diphasique dans une cellule de hele-shaw imparfaite : influence de défauts de mouillabilité sur la dynamique de l'interface. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **314**, pages 879–882, **1992**.
- [258] E. L. D and S. G . Contact Line Structure and Dynamics on Surfaces with Contact Angle Hysteresis. *Langmuir*, **13**, pages 6321–6332, **1997**.
- [259] E. R , Guthmann C., R. G , and V. R . Roughness of the Contact Line on a Disordered Substrate. *Physical Review Letters*, **80** (13), pages 2865–2868, **1998**.
- [260] M. A. C and M. J. M . Effects of surfactant on droplet spreading. *Physics of Fluids*, **16** (8), pages 3070–3078, **2004**.
- [261] A. D. B , P. W. F , and J. M. H . Theoretical Studies of van der Waals Molecules and Intermolecular Forces. *Chemical Reviews*, **88** (6), pages 963–988, **1998**.
- [262] M. K. C . *Short-range and Long-range Forces in Colloidal Macroscopic Systems*. Suny, Ph. D. Thesis, **1984**.
- [263] F. M. F . Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. *Journal of Physical Chemistry*, **67** (12), pages 2538–2541, **1963**.
- [264] F. M. F . *Dispersion Force Contributions to Surface and Interfacial Tensions, Contact Angles, and Heat of Immersion*, chapter 6, pages 99–111. Volume 43 of *Advances in Chemistry Series* [242], **1964**.
- [265] W. B. J . *The Lewis Acid-Base Concepts*. Wiley-Interscience, **1980**.
- [266] F. M. F . *Physico-Chemical Aspects of Polymer Surfaces*. Plenum, **1983**.
- [267] C. J. van O , M. K. C , and R. J. G . Monopolar surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **28**, pages 35–64, **1987**.

Table des figures

1.1	Schéma de principe de la polymérisation plasma.	26
1.2	Représentation schématique du réacteur de dépôt PECVD.	28
1.3	Représentation schématique de la molécule OMCTSO et propriétés physiques.	29
1.4	Pression de vapeur de l'OMCTSO en fonction de la température.	30
2.1	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.	39
2.2	Exemples de profils.	42
2.3	Réflexion des axes de polarisation à la surface.	43
2.4	États de polarisation après les différents éléments d'un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant.	45
2.5	Influence des différents éléments d'un ellipsomètre à modulation par polariseur tournant sur la polarisation du faisceau.	46
2.6	Représentation schématique de l'ellipsomètre SOPRA employé pour l'étude des films minces élaborés.	47
2.7	Goutte d'eau sur une surface à forte hystérésis de mouillage inclinée de 26°.	49
2.8	Mesure de l'hystérésis de mouillage par variation du volume d'une goutte de liquide.	50
2.9	Exemple de mesure d'un cycle d'hystérésis de mouillage par variation du volume de la goutte de liquide.	51
2.10	Schéma de principe du dispositif de mesure d'angles de gouttes.	51
2.11	Détermination graphique des composantes γ_s^d et γ_s^p de l'énergie de surface d'un solide à partir du modèle de D. K. O et R. C. W	54
3.1	Évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution neutre (hélium) en fonction de la puissance délivrée par le générateur pour différents débits de gaz de précurseur.	59
3.2	Évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution réducteur (hydrogène) en fonction de la puissance délivrée par le générateur pour différents débits de gaz de précurseur.	61

3.3	Évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution oxydant (oxygène) en fonction de la puissance délivrée par le générateur pour différents débits de gaz de précurseur.	62
3.4	Évolution de la vitesse de dépôt dans le cas d'un gaz de dilution neutre (hélium) en fonction du débit de gaz de précurseur pour différentes puissances délivrées par le générateur.	64
3.5	Évolution de la vitesse de dépôt pour les trois cas étudiés en fonction du débit en gaz de précurseur pour une puissance dissipée dans la décharge de 200 W.	65
3.6	Représentation $\frac{V_d}{D_p} = f(\mathcal{P}_{cp})$ pour les trois cas étudiés.	68
3.7	Représentation $\ln \frac{V_d}{D_p} = f(\frac{1}{\mathcal{P}_{cp}})$ pour les trois cas étudiés.	70
3.8	Évolution des paramètres ellipsométriques en fonction du temps de dépôt dans le cas d'un procédé en dilution avec un gaz neutre (hélium).	73
3.9	Évolution de l'épaisseur du film mince en fonction du temps de traitement.	73
3.10	Évolution de l'indice optique à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$ de couches minces obtenues dans les trois cas étudiés en fonction de l'épaisseur du dépôt.	74
3.11	Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure de croissance par ellipsométrie in-situ.	76
3.12	Suivi des paramètres ellipsométriques Ψ et Δ à $\lambda = 350 \text{ nm}$ pendant la croissance du dépôt en conditions réductrices et oxydantes.	77
3.13	Mesure spectroscopique du dépôt après traitement (conditions oxydantes).	78
3.14	Représentation des paramètres ellipsométriques Ψ et Δ à $\lambda = 350 \text{ nm}$ en fonction du temps pendant la croissance du dépôt en conditions oxydantes.	78
3.15	Évolution en temps réel de l'épaisseur des films minces au cours de la croissance pour les trois cas étudiés en fonction du temps de traitement et mesurée à $\lambda = 750 \text{ nm}$	79
3.16	Évolution de la vitesse de dépôt en fonction du temps de traitement en conditions réductrices et oxydantes.	80
3.17	Évolution au cours de la croissance de l'indice optique à $\lambda = 750 \text{ nm}$ des couches minces pour les trois procédés étudiés en fonction de l'épaisseur du dépôt.	81
3.18	Images AFM de la surface de tranches de silicium monocristallin poli revêtues de PDMS-like obtenu par PECVD à partir d'OMCTSO et d'hélium pour différents temps de traitement.	83
3.19	Évolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur du dépôt pour des couches minces obtenues à partir d'un mélange OMCTSO et hélium sur des tranches de silicium monocristallin et poli.	84

4.1	Spectre XPS typique d'un film mince de polysiloxane plasma obtenu à partir d'un mélange OMCTSO/He.	89
4.2	Évolution de la composition atomique des matériaux en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$	91
4.3	Réfectogramme X typique d'un film mince de polysiloxane plasma obtenu à partir d'un mélange OMCTSO/He.	92
4.4	Évolution de la masse volumique des films minces en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour les trois situations étudiées.	93
4.5	Mesures ellipsométriques spectroscopiques de couches minces de 50 nm obtenues sous hydrogène présentant différents indices optiques	95
4.6	Mesures ellipsométriques spectroscopiques de couches minces de 90 nm obtenues sous hélium présentant différents indices optiques.	95
4.7	Profils d'indices optiques en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces de 150 nm obtenues à partir des trois situations étudiées pour différentes conditions plasma.	96
4.8	Évolution de l'indice optique à 632,8 nm de couches minces de 150 nm d'épaisseur en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour les trois cas étudiés.	96
4.9	Détail des spectres d'absorption infrarouge de la molécule OMCTSO en phases liquide, gazeuse, plasma et solide après polymérisation plasma (film mince).	98
4.10	Spectre infrarouge de l'octaméthylcyclotétrasiloxane liquide.	101
4.11	Représentation schématique du dispositif expérimental de mesure d'absorption infrarouge in-situ en phases gaz et plasma.	105
4.12	Spectres d'absorption infrarouge des phases gaz et plasma pour les trois situations étudiées (hélium, hydrogène et oxygène) à différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$	106
4.13	Détails des zones d'absorption intense des spectres infrarouge des phases gaz et plasma pour les trois situations étudiées et différentes conditions plasma.	107
4.14	Absorption infrarouge de la phase gazeuse pour le cas du mélange à base d'oxygène dans la région 2500–1500 cm^{-1}	108
4.15	Absorption infrarouge des phases gaz et plasma dans la région 1250 – 950 cm^{-1}	109
4.16	Évolution du taux de fragmentation du précurseur dans la décharge en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$	114
4.17	Évolution du rapport de la somme des aires des bandes d'absorption des groupements SiOSi sur l'aire de la bande d'absorption des groupements $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$	114
4.18	Évolution du rapport des aires des bandes d'absorption des vibrations ν_{as} SiOSi à 1030 cm^{-1} et 1090 cm^{-1} en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$	116

4.19	Évolution des aires des bandes d'absorption infrarouge des groupements créés dans le plasma en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$.	117
4.20	Spectre infrarouge d'un film mince réalisé à partir d'une décharge de précurseur pur.	118
4.21	Indexation et déconvolution de la zone d'absorption infrarouge entre 1500 et 400 cm^{-1} pour un film mince réalisé à partir d'une décharge de précurseur pur.	120
4.22	Indexation et déconvolution des zones d'absorption infrarouge entre 3200 et 2700 cm^{-1} et entre 1450 et 1320 cm^{-1} pour un film mince réalisé à partir d'une décharge de précurseur pur.	121
4.23	Relation entre l'angle de la liaison SiOSi et la fréquence de vibration calculée des modes TO et LO de l'élongation asymétrique de SiOSi dans le cas d'une silice et d'un polysiloxane plasma.	124
4.24	Spectres d'absorption infrarouge de films minces obtenus en mélange OMCTSO et hélium, hydrogène, oxygène.	126
4.25	Évolution des spectres d'absorption infrarouge en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour le cas de l'hélium.	130
4.26	Détails de bandes d'absorption infrarouge d'un spectre de la figure 4.25 pour le cas de l'hélium à $\mathcal{P}_{cp} = 32,36 \text{ W} \cdot \text{sccm}^{-1}$.	131
4.27	Évolution des spectres d'absorption infrarouge en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour le cas de l'hydrogène.	132
4.28	Détails de bandes d'absorption infrarouge d'un spectre de la figure 4.27 pour le cas de l'hydrogène à $\mathcal{P}_{cp} = 32,36 \text{ W} \cdot \text{sccm}^{-1}$.	133
4.29	Évolution des spectres d'absorption infrarouge en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour le cas de l'oxygène.	134
4.30	Spectres d'absorption infrarouge entre 1500 cm^{-1} et 400 cm^{-1} pour deux valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ pour le cas de l'oxygène.	135
4.31	Évolution de la proportion des bandes d'absorption infrarouge des groupements méthyle et siloxane en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ dans le cas de l'hélium et de l'hydrogène.	137
4.32	Évolution de l'aire de la bande d'absorption de δCH_3 en fonction de celle de $\nu_{as} \text{ SiOSi}$ cyclique.	138
4.33	Évolution du degré de réticulation des films organiques en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$.	139
4.34	Déconvolution des raies Si_{2p} pour les traitements neutre, réducteur et oxydant à $\mathcal{P}_{cp} = 8,09 \text{ W} \cdot \text{sccm}^{-1}$.	141
4.35	Évolution des proportions des différents groupements identifiés dans le spectre XPS de Si_{2p} en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$.	143
4.36	Relation entre le degré de réticulation $\mathcal{R}$ et l'indice optique des films minces.	144
4.37	Relation entre la masse volumique du film mince et l'indice optique.	145

4.38	Bilan des mécanismes de synthèse de films minces par PECVD à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane.	151
5.1	Représentation des matériaux obtenus par les trois cas étudiés pour différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ dans l'espace $\gamma_s = f(\theta_c^{eau})$	155
5.2	Photographies de gouttes d'eau de 1,5 μL au contact de la surface de films minces élaborés dans des conditions différentes.	155
5.3	Énergie de surface des matériaux obtenus par les trois cas étudiés pour différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ en fonction de l'aire de la bande d'absorption de δCH_3	156
5.4	Dépendance de l'énergie de surface des matériaux obtenus par les trois cas étudiés pour différentes valeurs de $\mathcal{P}_{cp}$ avec ses composantes polaires et dispersives.	157
5.5	Évolution de l'énergie de surface et de ses composantes au cours du temps pour des films minces hydrophobes et hydrophiles.	158
5.6	Mise en évidence du phénomène d'ancrage de la ligne triple par la photographie d'une goutte d'eau de 10 μL sur une surface de polydiméthylcyclotétrasiloxane plasma inclinée de 10°	160
5.7	Mise en évidence du phénomène d'ancrage de la ligne triple par le suivi de l'angle de contact d'une goutte d'eau de 10 μL sur une surface de polydiméthylcyclotétrasiloxane plasma au cours de son évaporation.	161
5.8	Exemples de cycles d'hystérésis de l'angle de contact obtenus par la méthode de variation du volume pour un polymère plasma de type CF et un polymère plasma de type PDMS.	162
5.9	Évolution des angles de contact à l'avancée et à la reculée en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour des polysiloxanes plasma élaborés à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane.	163
5.10	Évolution de l'hystérésis de l'angle de contact en fonction de $\mathcal{P}_{cp}$ pour des polysiloxanes plasma élaborés à partir de décaméthyltétrasiloxane (DMTSO, conformation linéaire) et d'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTSO, conformation cyclique).	164
5.11	Principe du traitement employé pour inverser le caractère non mouillant de la surface des matériaux organiques réalisés.	167
5.12	Évolution de l'énergie de surface des revêtements en fonction du temps de traitement.	169
5.13	Spectres d'absorption infrarouge de dépôts traités par plasma hélium et UVO pour différents temps de traitement.	170
5.14	Spectres d'absorption infrarouge de dépôts traités par plasma hélium pour différents temps de traitement dans la zone $1500\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$	171

5.15	Spectres d'absorption infrarouge de dépôts traités par UVO pour différents temps de traitement dans la zone 1500–400 cm ⁻¹	172
5.16	Déconvolution des raies Si _{2p} pour le dépôt de référence, le dépôt traité par plasma hélium pendant 10 min et le dépôt traité par UVO pendant 10 min. . .	174
5.17	Évolution de e_f/e_i en fonction du temps de traitement par exposition à un plasma d'hélium et par exposition UVO sous atmosphère de dépôts de 30 nm d'épaisseur.	176
5.18	Images AFM de la surface de tranches de silicium monocristallin poli revêtues de polydiméthylcyclsiloxane plasma obtenu par PECVD à partir d'OMCTSO et d'hélium et traité par plasma et UVO pour différents temps. .	178
6.1	Exemples de localisations macroscopiques par simple trempage sur tranches de silicium de 100 mm revêtues de 100 nm polydiméthylcyclsiloxane plasma traité localement par exposition à un plasma d'hélium.	184
6.2	Exemples de localisations microscopiques par spin-coating sur lames de verre revêtues de 100 nm polydiméthylcyclsiloxane plasma traité localement par exposition UVO au travers d'un masque mécanique.	185
6.3	Localisation au moyen d'un masque optique : obtention de gouttes de colle Vantico® de 10 µm de diamètre espacées de 40 µm.	186
6.4	Exemples de motifs obtenus par spin-coating de résine positive S1813RS15 grâce au traitement localisé par UVO du polydiméthylcyclsiloxane plasma au travers d'un masque optique.	186
6.5	Culture localisée de cellules CHO dans des zones fonctionnalisées de 500 µm.	187
6.6	Temps de génération des CHO sur 72 h pour différents substrats.	188
6.7	Culture localisée de cellules CHO dans des zones fonctionnalisées de 150 µm.	189
6.8	Dispositif d'analyse biochimique miniature dans des milieux de culture localisés (de l'eau pour la photographie).	190
6.9	Cultures primaires d'hépatocytes hepaRG sur substrats standard et sur polydiméthylcyclsiloxane plasma fonctionnalisé par plasma d'hélium.	191
7.1	Schéma d'une expérience d'électro-mouillage. L'angle de contact apparent est une fonction de la tension appliquée.	193
7.2	Courbe expérimentale d'électro-mouillage.	194
7.3	Principe du déplacement d'une goutte de liquide dans un dispositif d'électro-mouillage.	194
7.4	Dispositif d'électro-mouillage macroscopique de démonstration.	195

7.5	Structure retenue pour l'intégration du polydiméthylcyclsiloxane à faible hystérésis de mouillage dans un dispositif d'électro-mouillage sur diélectrique. La synthèse est effectuée de manière continue afin de ne pas présenter d'interfaces franches.	197
7.6	Évolution de la tension d'actuation en fonction de l'épaisseur de la couche diélectrique (Si_3N_4) pour deux technologies de couche hydrophobe.	198
7.7	Évolution de la vitesse de déplacement d'une goutte de liquide en fonction de la tension pour deux technologies de couche hydrophobe.	199
A.1	L'énergie de surface trouve son origine dans la perte d'interactions cohésives entre constituants au niveau de la rupture du volume.	208
A.2	Construction de l'équilibre de Y au point triple (solide-liquide-vapeur).	210
A.3	Régimes de mouillage et exemples de situations dans l'approche des interactions d'interface par l'angle de contact de gouttes de liquide sur des surfaces solides.	211
A.4	Déplacement de la ligne triple par variation du volume d'une goutte de liquide.	213
A.5	Perturbation $\eta(x)$ de la ligne triple $\mathcal{L}$ au niveau d'un défaut localisé.	214
A.6	Construction géométrique des positions d'équilibre de la ligne de contact en présence d'un défaut localisé.	215
A.7	Influence de la texturation sur l'équilibre du contact entre une goutte de liquide et une surface solide.	216
A.8	Équilibre des interactions dispersives au niveau d'une interface liquide-solide.	218
A.9	Équilibre des interactions au niveau de l'interface d'une goutte de liquide sur une surface solide.	220
B.1	Principe de synthèse de motifs localisés dans une couche fonctionnelle sans photo-lithographie.	221
B.2	Exemples de lignes post-traitées par exposition laser (image AFM).	222

Liste des tableaux

2.1	Symboles employés pour la dénomination des modes de vibration moléculaire.	41
2.2	Caractéristiques des liquides employés pour les mesures d'énergie libre des surfaces solides étudiées.	54
3.1	Paramètres opératoires de dépôt pour l'étude des cinétiques de croissance des revêtements.	58
3.2	Valeurs de E_a et de G pour les trois cas étudiés dans le cas du régime de croissance contrôlé par les mécanismes de fragmentation et de dissociation (régime suivant une loi de type Arrhénius).	72
3.3	Paramètres opératoires de dépôt pour l'étude de l'influence du temps de traitement.	74
4.1	Énergies de liaison et caractéristiques des pics de la figure 4.1 employés pour l'étude du matériau.	88
4.2	Composition élémentaire de films minces réalisés à partir d'octaméthylcyclotétrasiloxane en mélange avec différents gaz et dans différentes conditions plasma.	90
4.3	Paramètres opératoires de dépôt pour l'étude des propriétés physiques. . . .	90
4.4	Indexation des modes de vibration des groupements méthyle et méthylsilile présents dans la molécule OMCTSO à l'état liquide.	102
4.5	Indexation des modes de vibration des groupements siloxane présents dans la molécule OMCTSO à l'état liquide.	103
4.6	Paramètres opératoires pour l'étude de l'absorption infrarouge de la phase plasma.	105
4.7	Indexation des modes de vibration des groupements nouveaux identifiés dans le plasma.	111
4.8	Paramètres opératoires de dépôt en condition non diluée.	119
4.9	Paramètres opératoires de dépôt pour l'étude de la conformation moléculaire en phase solide.	127

4.10	Indexation des modes de vibration des groupements organiques à l'origine d'absorption infrarouge dans un matériau réticulé par <i>PECVD</i> d'octaméthylcyclotétrasiloxane.	128
4.11	Indexation des modes de vibration des groupements siloxane à l'origine d'absorption infrarouge dans un matériau réticulé par <i>PECVD</i> d'octaméthylcyclotétrasiloxane.	129
4.12	Indexation des modes de vibration des groupements silane et hydroxyle à l'origine d'absorption infrarouge dans un matériau réticulé par <i>PECVD</i> d'octaméthylcyclotétrasiloxane.	129
4.13	Énergies de liaison des différents niveaux d'oxydation du silicium pour le niveau 2p.	140
5.1	Paramètres opératoires de traitement par plasma des films minces.	168
5.2	Proportions des différents niveaux d'oxydation du silicium avant et après 10 min de traitement du dépôt.	173
5.3	Composition atomique des revêtements avant et après 10 min de traitement. .	175

Liste des communications

Revue scientifique

- O. R. , J. B. , P. C. , M. B. and M. P. .
On the influence of surfactants in electrowetting.
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2006**. In press.
- T. S. , F. K. -M. , S. G. -R. , N. G. , F. S. , C. P. ,
M. B. , M. P. , F. C. , F. B. and N. P. -D' .
Morphology and adhesion of CHO cells on materials for cell-on-chip device.
Biomaterials, **28** (8), pages 1572-1584, **2007**.
- M. B. , M. P. and T. B. .
PECVD Synthesis of Polysiloxane-Like Thin Films with Very Low Contact Angle Hysteresis.
Plasma Processes and Polymers, **2006**. In press.

Conférences

- IEACM-2** M. B. , M. P. , N. G. et T. B. .
Poster. *Fonctionnalisation de Surface de Films Minces de Type Polysiloxane pour une Adhé-
sion Localisée de Substances Chimiques et Biologiques*, lauréat du meilleur poster. Nancy-
France, **2005**.
- PSE2006** M. B. , M. P. and T. B. .
Présentation orale. *PECVD Synthesis of Polysiloxane-Like Thin Films with Very Low
Contact Angle Hysteresis*. Garmisch–Partenkirchen-Allemagne, **2006**.

Brevets

- WO2006005887** M. P. , I. C. , M. B. et N. G. .
Procédé de localisation d'une espèce chimique ou biologique sur un substrat, micro-système d'analyse et biopuce. (2004)
- WO2007003754** M. P. , F. G. , M. B. et P. F. .
Matériau à base de polysiloxane et à faible hystérésis de mouillage et procédé de dépôt d'un tel matériau. (2005)
- Dépôt en cours** E. D. , A. L. , M. B. et D. L. .
Electrode de pile à combustible à perméabilité modifiée. (2006)
- EN0653607** M. B. , M. P. , F. G. et E. R. .
Substrat de culture pourvu d'un revêtement en silicone oxydée. (2006)

Autres communications issues des présents travaux

- Brevet** J.-Y. L. , M. P. , V. F. et D. L. .
Pile à combustible comportant un ensemble capable de gérer l'eau produite par ladite pile. (Dépôt en cours, 2006)
- Conférence** C. M. , K. G. , C. K. et M. B. .
Assemblage de fibres par réplique polymère. (Poster)
25^{èmes} JNOG, Metz-France, 2006.
- Brevet** M. P. , F. G. et Y. F. .
Revêtement de surface hydrophobe et à faible hystérésis de mouillage, procédé de dépôt d'un tel revêtement, micro-composant et utilisation. (EN0411446, 2004)
- Brevet** M. P. , Y. F. , L. P. et J.-Y. L. .
Procédé de fabrication de micro-canaux enterrés et micro-dispositif comprenant de tels micro-canaux. (FR2883860, 2005)

*La générosité est l'art d'engendrer la
liberté de l'autre*

R ´ D

Merci Marc.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Directeur de Recherche, LPCI/Université du Maine,
Le Mans**

Monsieur Jean DURAND, Directeur de Recherche, IEM, Université de Montpellier, Montpellier

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BORELLA Mathias

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à
partir d'un composé organosilicié cyclique"**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Science et ingénierie des matériaux** »

Fait à Vandoeuvre, le 06 novembre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,
L. SCHUFFENECKER



