

N°1554

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

VILLENEUVE D'ASCQ

THÈSE

présentée pour obtenir
le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE I

Spécialité : SPECTROCHIMIE, MOLECULES, SOLIDES, REACTIVITE

par

Charafeddine JAMA

Ingénieur en génie chimique ENSIGC Toulouse

**Sujet : DÉPÔTS EN COUCHES MINCES ET TRAITEMENTS DE
SURFACE ASSISTÉS PAR PLASMA FROID DIFFÉRÉ
D'AZOTE.**

Date de soutenance le 08 Septembre 1995 devant la commission d'examen

P. GOUDMAND	Président
Y. SEGUI	Rapporteur
TRAN MINH DUC	Rapporteur
B. DREVILLON	Examineur
J. GRIMBLOT	Examineur
J. PELLETTIER	Examineur
O. DE POUS	Examineur
O. DESSAUX	Examineur



Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I- Etude bibliographique</u>	
Introduction.....	4
I. Procédés plasmas.....	4
I.1 Les décharges luminescentes.....	4
I.1.1. Définitions et caractéristiques	4
I.1.2. Type de collisions.....	6
I.1.3. Conclusions.....	7
I.2. Production des plasmas.....	7
II. Plasma post décharge.....	8
II.1. La post décharge d'un plasma d'azote.....	8
II.1.1. Généralités	8
II.1.2. Espèces actives de la post décharge lointaine	10
a) L' Azote atomique $N(4S)$	10
b) Le diazote vibrationnellement excité $N_2 (X^1\Sigma^+_g)_v$	11
c) Le diazote électroniquement excité à l'état triplet $N_2 (A^3\Sigma^+_u)$	11
d) Autres espèces présentes dans le PFDA.....	12
II.2. La post décharge d'un plasma d'oxygène.....	14
II.2.1. Généralités	14
II.2.2. Espèces actives de la post décharge	14
a) L'oxygène moléculaire et ses états excités.....	14
b) L'oxygène atomique diradicalaire à l'état fondamental (O (3P)).....	15
c) L'ozone	17
II.3. La post décharge d'un plasma ($N_2 + O_2$).....	17
II.3.1. Généralités	17

II.3.2. Espèces actives de la post décharge.....	18
a) NO.....	18
b) NO ₂	18
III. Traitement par plasma froid de matériaux polymères.	20
III.1. Méthodes d'analyse de surface.....	20
III.1.1. Angle de contact	22
III.1.2. Etat de surface : MEB	24
III.1.3. Caractérisation spectroscopique : XPS.....	24
III.1.4. Caractérisation par ellipsométrie IR.....	28
III.2. Zone de traitement.....	32
III.3. Choix du gaz de traitement.....	32
III. 4. Traitement de polymères par plasma de post décharge.....	33
III.5. Vieillessement des surfaces traitées	35
III.6. conclusion.....	36
IV. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.....	37
IV.1. Dépôt chimique en phase gazeuse CVD	37
a) Généralités.....	37
b) Principe de la CVD	37
IV.2. Dépôt assisté par plasma : PECVD et RPECVD	38
a) Généralités.....	38
b) Principes de la PECVD et de la RPECVD.....	39
IV.3. Procédé PECVD.....	40
IV.3.1. Mécanismes de la polymérisation par plasma.....	40
a) Influence de la nature du composé volatil.....	41
b) Effet de l'oxygène	42
IV.3.2. Dépôts par PECVD à partir d'organosilicones.....	43
IV.4. Dépôts par RPECVD à partir d'organosilicones.....	43

IV.4.1. Mécanismes	43
a) Dépôt de SiO ₂ à partir de silane.....	44
b) Dépôt de SiO ₂ à partir de TEOS.....	45
c) Dépôt de Si ₃ N ₄ à partir de silane.....	46
IV.4.2. Propriétés	47
a) Dépôt de SiO ₂ à partir de silane.....	47
b) Dépôt de SiO ₂ à partir de TEOS.....	47
IV.4.3. Autres dépôts.....	48
Références	50

Chapitre II- Dispositifs expérimentaux

I. Traitement de surface	60
I.1 Réacteur 2450 MHz.....	60
I.1.1. Tube à décharge.....	60
I.1.2. Gaz et dispositifs de pompage	61
I.1.3. Cavité micro-onde	61
I.2 Dispositifs de caractérisation.....	61
I.2.1. Spectrométrie XPS	62
I.2.2. Ellipsométrie IR.....	63
I.2.3. Angle de goutte.....	64
I.2.4. MEB	64
II. Dispositifs de dépôt.....	65
II.1. Réacteur 433 MHz	65
II.1.1. Tube à décharge.....	65
II.1.2. Gaz et dispositifs de pompage	65
II.1.3. Les monomères.....	66
II.1.4. Cavité micro-onde.....	66
II.1.5. Substrat.....	66

II.2. Réacteur 2450 MHz.....	67
II.2.1. Tube à décharge.....	67
II.2.2. Gaz et dispositifs de pompage.....	67
II.2.3. Système d'injection du monomère.....	68
II.3 Dispositifs spectroscopiques de caractérisation.....	68
II.3.1. Dispositif d'enregistrement de SOE.....	69
II.3.2. Spectromètre IR et Raman.....	70
Références	71

Chapitre III- Traitement de surface de différents matériaux par plasma froid différé d'azote

I. Introduction.....	72
II. Traitement de surface du Poly-éther-éther-cétone par plasma froid différé d'azote	
III. Traitement de surface du carbone graphite par plasma froid différé d'azote	
IV. Traitement de surface du Polycarbonate et du Polyéthylènetéréphtalate par plasma froid différé d'azote.....	87
IV. 1. Introduction.....	87
IV.2. Matériaux.....	88
IV.3. Résultats.....	88
IV.3.1. Polycarbonate.....	88
IV.3.1.a. Caractérisation par MEB.....	88
IV.3.1.b. Caractérisation par XPS.....	89
a) PC non traité.....	89
b) PC traité PFD.....	90
b-1) PC traité PFDA.....	91
b-2) PC traité PFDAO.....	91
b-3) Comparaison des traitements.....	91

c) vieillissement à l'air ambiant.....	92
c-1) PC traité PFDA.....	92
c-2) PC traité PFDAO	93
IV.3.1.c. Caractérisation par ellipsométrie IR	93
a) Polycarbonate non traité.....	93
b) PC traité PFD	94
b-1) C-N / C-O	94
b-2) C=O.....	95
IV.3.1.d. Caractérisation par angle de goutte.....	97
a) Influence du temps de traitement	97
b) Influence de la composition du mélange N ₂ + O ₂	98
c) Vieillissement à l'air ambiant.....	99
IV.3.1.e. Conclusion.....	102
IV.3.2. PolyEthyleneTéréphtalate	102
IV.3.2.a. Caractérisation par ellipsométrie IR	102
a) Polyéthylènetéréphtalate non traité	102
b) Polyéthylènetéréphtalate traité PFDA	103
b-1) C-N / C-O	105
b-2) C=O.....	106
IV.3.2.b. Etudes comparatives des résultats obtenus par XPS et par ellipsométrie IR.....	107
IV.3.3. Conclusion	108
IV.4 Etude mécanistique.....	108
IV.4.1. Polycarbonate.....	109
IV.4.2. Polyéthylènetéréphtalate	113
IV. 5. Comparaisons et tentatives d'interprétation générale	116
Références	119

Chapitre IV- Dépôts assistés par plasma froid différé d'azote à partir de Composés Organosilicés Volatils (COSV)

I. Introduction.....	121
II. Conditions expérimentales.....	122
III. Dépôts en couches minces à partir des COSV	123
III. 1 Polymérisation des Silazanes par PFDA.....	124
III. 1. 1 Caractérisation des dépôts.....	124
III. 1. 1. a Etude par MEB	124
III. 1. 1. b Vitesse de dépôt	124
III. 1. 1. c Analyses IR et Raman	126
III. 1.2. Etude par spectroscopie optique d'émission (SOE).	128
III. 1. 2. a PFDA.....	128
III. 1. 2. b Interaction du PFDA avec l'oxygène.	129
III. 1. 2. c Interaction avec le mélange (TMDSN / O ₂).....	130
III. 1. 2. d Evolution des émissions.	131
III.1.3 Mécanismes.....	133
III. 2 Polymérisation des alcoxysilanes par PFDA.....	135
III. 2.1 Caractérisation des dépôts.....	135
III. 2. 1. a Vitesse de dépôt.....	135
III. 2. 1. b Caractérisation IR	136
III. 2.2. Etude par spectroscopie optique d'émission	140
III.2.3. Mécanismes.....	140
III. 3. Conclusion.....	141
IV. Effet du vieillissement dans le plasma des dépôts obtenus à partir du TMDS : Investigation par Analyse XPS	143
IV. 1 Dépôt non vieilli dans le plasma	143
IV. 1. 1 Dépôt à partir du TMDS seul	143

IV. 1. 2 Dépôt à partir du mélange TMDS/O ₂	145
IV. 2 Dépôt vieilli dans le plasma froid différé	145
IV. 3 Comparaison avec les résultats de l'analyse par spectroscopie optique d'émission.....	147
IV. 4 Conclusion.....	149
V. Dépôts obtenus par réaction du PFDA sur le TMDS : Etude de leur effet barrière à la diffusion d'ions Zn.....	150
V. 1 Méthodologie de l'étude du transfert du Zinc.....	150
V.1.1 Matériau.....	150
V.1.2 Traitement Plasma.....	151
V.1.3 Méthode d'analyse	151
V.2 Approche théorique : Modèles utilisés.....	152
V. 3 Etude de la diffusion de l'ion Zn ⁺⁺ dans l'eau à partir d'un disque non revêtu de polymère	153
V. 3. 1 Calcul du coefficient de diffusion.....	153
V.3.2 Influence de la concentration initiale	153
V.3.3 Effet de la température	154
V. 4 Etude de la diffusion des ions Zn ⁺⁺ dans l'eau à partir d'un disque revêtu de polymère	157
V. 4. 1 Effet de l'addition d'oxygène au monomère	157
V. 4. 2 Effet de la température	157
V. 5 Conclusion	159
Références	160

Chapitre V- Dépôts de films de nitrure de carbone assistés par laser TEA CO₂

I. Introduction.....	163
II. Experimental.....	163
1°) Substrates.....	163
2°) Film preparation.....	163
3°) Film characterization.....	164
III. General film characteristics.....	164
IV. Results and discussion.....	164
1°) Infrared spectroscopy.....	165
2°) Raman spectroscopy.....	165
3°) XPS spectroscopy.....	166
V. Conclusion.....	168
References	168
Conclusion générale	169
Annexe : Caractéristiques des matériaux étudiés.....	173

“Les frontières entre la recherche de base, la recherche et développement, et les applications sont devenues à ce point floues qu’il faut maintenant parler de continuum allant de la recherche de base scientifique à la recherche technologique appliquée”.

Jacques Delors

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'intense activité de recherche fondamentale dépensée depuis le début de ce siècle sur les décharges dans l'azote en écoulement a débouché sur de nombreuses applications industrielles. En effet, si les plasmas thermiques, obtenus à pression atmosphérique, sont, depuis plusieurs décennies, utilisés industriellement, les plasmas froids, générés à basses pressions, voient constamment leur champ d'application s'élargir. Ce remarquable essor dont est l'objet le génie des procédés industriels à base de Plasmas Froids Différés d'Azote (PFDA), a pour origine l'aptitude de ce plasma à transporter l'énergie sur des distances importantes sous forme de molécules vibrationnellement excitées dans leur état fondamental, de molécules dans un état électroniquement excité et d'atomes d'azote triradicalaire à l'état fondamental. Au cours des dix dernières années, un effort technique industriel important a été entrepris conduisant à la réalisation de réacteurs plasmas froids disposant d'outils de diagnostic en ligne et permettant d'envisager l'automatisation de ces procédés. Les secteurs industriels concernés sont les traitements de surface, l'industrie spatiale, la microélectronique, l'élaboration de matériaux durs, la métallurgie fine, etc. La zone réactionnelle pouvant être située à des distances considérables de la décharge (Post Décharge Lointaine), le PFDA s'impose comme étant un procédé très bien adapté pour les applications où le rayonnement UV, les ions et les électrons sont indésirables.

En 1986/1987 le PFDA a émergé parmi les procédés industriels de traitements de surfaces pour palier à un inconvénient présenté par plusieurs matériaux polymériques : leur faible énergie libre de surface et leur inaptitude corrélative à l'adhésion. Par ailleurs, des travaux de recherche à finalités industrielles sur les revêtements en couches minces par PFDA ont conduit à la mise au point de plusieurs procédés brevetés. Lors de l'élaboration d'un matériau nouveau ou lors de la fonctionnalisation de la surface d'un polymère, il est indispensable de comprendre les mécanismes réactionnels impliqués. C'est dans le contexte de ces deux applications que se situe ce travail. Le présent mémoire s'articule autour de ces deux thèmes, il est complété par une étude sommaire concernant la synthèse de matériaux durs.

La première partie a trait à la caractérisation spectroscopique de la fonctionnalisation de surface par traitement par PFDA de différents matériaux : le poly-éther-éther-cétone, le carbone graphite, le polycarbonate et le polyéthylènetéréphtalate en vue de l'augmentation de leur mouillabilité de surface et de leur capacité d'adhésion. Cette étude a pour but la compréhension et la modélisation des processus physicochimiques impliqués lors d'un traitement de polymère par PFDA.

Le second thème traite de la caractérisation spectroscopique et des mécanismes mis en jeu lors de l'élaboration de dépôts obtenus par réaction du PFDA sur des composés organosilicés volatils (de la famille des silazanes et des alkoxy-silanes). L'incidence du

vieillessement dans le PFDA d'un dépôt issu du TétraMéthylDiSiloxane (TMDS) et les performances de ces dépôts comme barrière de diffusion sont ensuite abordées.

Une étude préliminaire concernant l'élaboration et la caractérisation de matériaux durs de type CNx constitue l'amorce d'une nouvelle recherche dont le développement est en cours.

Le chapitre I présente, après une description des procédés plasmas, une synthèse bibliographique sur les principaux vecteurs d'énergie dans une post décharge d'azote, d'oxygène et du mélange (azote + oxygène), puis un résumé des travaux antérieurs sur la modification de surface de polymères et enfin les résultats bibliographiques concernant les mécanismes d'obtention et les propriétés des dépôts obtenus par réaction de SiH₄ ou du tétraéthoxysilane dans une post décharge oxydante. Cette étude permet de préciser la contribution apportée par notre travail aux connaissances actuellement acquises dans les domaines concernés.

Le chapitre II est consacré à une description des réacteurs que nous avons utilisés, ainsi qu'à une présentation des différentes techniques spectroscopiques mises en oeuvre.

Dans le chapitre III nous présentons, sous forme de deux publications, la caractérisation XPS des modifications de surface du poly-éther-éther-cétone et de plaques de graphite traités par PFDA et par PFDA dopé à l'oxygène (PFDAO) et leur cinétique de vieillissement à l'air ambiant. En outre, ce chapitre concerne essentiellement la caractérisation par ellipsométrie IR et Spectroscopie des Photoélectrons X (XPS) des modifications de la surface de polycarbonate traité par Plasma Froid Différé (PFD). La comparaison de deux traitements plasma en post décharge PFDA et PFDAO est discutée en fonction des données expérimentales qualitatives (méthode de l'angle de goutte et microscopie électronique à balayage) et spectroscopiques (XPS et ellipsométrie IR). De nouveaux résultats concernant le polyéthylène téréphtalate traité par PFDA sont également présentés. Une étude mécanistique de la fonctionnalisation par PFDA de ces deux derniers matériaux complète ce chapitre.

Le chapitre IV a pour objet la polymérisation assistée par PFDA de composés organosilicés volatils. Cette famille de monomères comprend plusieurs centaines de produits relativement non toxiques et peu chers. Un premier objectif est de définir la structure des couches déposées lorsque les monomères tétraméthylsilazane, triméthoxysilane ou tétraméthoxysilane ou le mélange (monomère+ oxygène) sont injectés dans une post décharge d'azote. Nous nous proposons, à partir d'observations spectroscopiques, d'identifier les principaux émetteurs, de préciser leur évolution et d'établir un mécanisme réactionnel cohérent avec les phénomènes observés par

spectroscopie d'émission en phase gazeuse et par spectroscopies IRTF et micro Raman des dépôts obtenus.

Nous présentons ensuite des résultats nouveaux sur la mise en évidence de l'effet de l'exposition aux PFD des dépôts issus du TMDS par polymérisation assistée par PFDA. L'évolution de la composition élémentaire de la surface des dépôts, déterminée par XPS, en fonction du vieillissement dans le plasma est exposée et est corrélée avec les observations mises en évidence par spectroscopie optique d'émission.

D'autre part les films issus de la réaction du PFDA sur le TMDS sont utilisés comme revêtement sur des bouchons pharmaceutiques pour remédier à un problème de diffusion d'ions Zn^{++} présents dans ces bouchons. En effet lorsqu'un tel bouchon pharmaceutique est immergé dans un solvant, un transfert d'ions Zn^{++} a lieu du bouchon vers la solution médicamenteuse. L'influence de l'adjonction de l'oxygène au TMDS sur les performances de ces dépôts comme barrière à la diffusion d'ions Zn^{++} est évaluée. Cette étude est effectuée en fonction de la concentration initiale de la substance diffusante (Zn^{++}) et de la température du liquide d'extraction qui, dans ce travail, est l'eau distillée.

Le chapitre V, présenté sous forme d'une communication au 12th International Symposium of Plasma Chemistry, concerne l'élaboration et la caractérisation de matériaux durs de type CNx. Les dépôts sont obtenus à partir du plasma instantané créé par la concentration d'un rayonnement laser infrarouge, dans une atmosphère d'azote, dans le voisinage d'une cible de carbone graphitique. L'évolution des caractéristiques du dépôt lorsque la cible est assujettie à un traitement PFDA couplé au bombardement par rayonnement laser infrarouge est également envisagée.

En conclusion de cette thèse, les prolongements envisageables de ces études sont abordés.

Chapitre I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

...the ... of ...

Introduction

Les procédés assistés par plasma peuvent être classés en deux grandes divisions /1/ :

- La modification de la surface des polymères qui est obtenue en présence de plasma de gaz non polymérisables, avec création de fonctions chimiques, scission de chaînes ou réticulation /2/.

- Dépôts assistés par plasma à partir d'un composé volatil. Ils peuvent être obtenus sous différentes formes (polymérisées, métalliques, ...).

Avant de développer ces deux points, nous allons définir ce que l'on entend par le terme plasma.

I. Procédés plasmas

I.1 Les décharges luminescentes

I.1.1. Définitions et caractéristiques /3/

Un plasma est un gaz plus ou moins ionisé, constitué donc de particules chargées, électrons et ions, en proportion telle que le milieu soit globalement neutre. Il est quelquefois appelé quatrième état de la matière.

Les plasmas présentent des propriétés très variables et on est conduit ainsi à introduire une première classification.

Les plasmas dits "**thermiques**", sont à l'équilibre thermodynamique et à des pressions de l'ordre de 1000 hPa. Fortement ionisés, toutes les espèces (ions, électrons,...) ont des températures thermodynamiques voisines de celles des électrons T_e , de l'ordre de 0,1 - 10 électron Volt. Ils se comportent essentiellement comme des vecteurs enthalpiques.

Les plasmas dits "**froids**", ne sont pas en équilibre thermodynamique et à des pressions comprises entre 10^{-4} à 50 hPa. Leur taux d'ionisation est faible, T_e est très supérieure à la température des autres espèces. Cette caractéristique leur confère des propriétés originales.

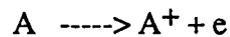
C'est ce dernier type de plasma qui est mis en oeuvre dans le présent travail qui concerne deux applications : le traitement de surface de polymères et l'obtention de dépôts en couches minces par plasma froid diffusé d'azote (PFDA).

Les plasmas sont utilisés pour créer des espèces réactives telles des ions, des radicaux et des molécules excitées. Pour en comprendre les mécanismes de formation, sans entrer en détail dans la théorie des plasmas, quelques notions usuelles sont définies.

En s'appuyant sur un modèle très simple on peut dégager une classification des plasmas fondée sur deux facteurs :

- leur concentration en électrons,
- leur propriété énergétique.

Soit un modèle élémentaire qui ne prend en compte que l'ionisation première d'une espèce A suivant :



En se rapportant à un volume défini, n_i , n_e et n_n sont les densités respectives des ions, des électrons et des neutres. On peut écrire :

$$n_i = n_e = n \text{ électroneutralité du plasma.}$$

$$\alpha = n/(n + n_n) \text{ où } \alpha \text{ est le degré d'ionisation avec}$$

$$\alpha < 10^{-4} \text{ plasma faiblement ionisé}$$

$$\alpha > 10^{-4} \text{ plasma fortement ionisé.}$$

Pour les plasmas faiblement ionisés, on peut considérer avec une bonne approximation qu'il n'y a que quelques électrons (et ions) fortement dilués au sein de particules neutres. La conséquence en est que les perturbations causées par interactions du champ électrique sont négligeables et que les collisions intervenant au sein de ces plasmas faiblement ionisés obéissent aux lois de la théorie des gaz classiques.

Pour chacune des espèces j, on définit :

- une fonction de distribution en énergie,
- une énergie cinétique moyenne E_j ,

$$E_j = \frac{1}{2} m V_j^2 = \frac{3}{2} k T_j \quad \text{avec} \quad 1 \text{ eV correspondant à } 11600 \text{ K.}$$

m la masse de la particule

V_j la vitesse moyenne

T température absolue en Kelvin (K)

k la constante de Boltzmann ($k=1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)

La neutralité électrique qui résulte des forces électrostatiques liant les espèces chargées n'existe en fait qu'à une échelle d'observation supérieure à λ_{De} , dite longueur de Debye.

$$\lambda_{De} = k T_e \epsilon_0 / (n_e e^2)$$

ϵ_0 permittivité du vide

e charge de l'électron

On peut alors définir pour chaque type d'espèce chargée une fréquence plasma (électronique (f_{pe}) et ionique (f_{pi})) correspondant au temps de réponse de ces particules à une perturbation électrique.

$$f_p = (n q^2 / \epsilon_0 m)^{0,5} / 2\pi$$

avec n : densité de l'espèce,
 m : masse de l'espèce,
 ϵ_0 : permittivité du vide
 q : charge de l'espèce

1.1.2. Types de Collisions

Les plasmas sont le siège de deux types de collisions :

* Les collisions élastiques sont celles où il y a conservation de l'énergie cinétique dont le rôle est une équipartition de l'énergie tendant à réaliser l'équilibre thermodynamique.

* Les collisions inélastiques où cette conservation n'intervient pas et où une partie de l'énergie est utilisée pour induire un processus de transformation physicochimique.

Toutes les particules (e-, ion, neutre), en mouvement dans le plasma, peuvent entrer en collision avec une fréquence ν_{AB} qui correspond au nombre de collisions subies par seconde par particule (A) dans un gaz de particules (B). On associe aussi à chaque particule un libre parcours moyen λ_{AB} , c'est à dire la distance moyenne parcourue par la particule (A) dans le gaz (B) entre deux collisions. Dans les plasmas froids, les collisions électrons-neutres sont les plus nombreuses et régissent la physico-chimie du milieu. La fréquence de collision e-n (ν_{e-n}) dépend de :

- la section efficace de collision électron/neutre
- de la pression
- de la température électronique

Lorsque les collisions e-n sont de type inélastiques, elles induisent les phénomènes suivants :

- excitation rotationnelle et vibrationnelle des molécules,
- attachement dissociatif $AB + e^- \rightarrow A^- + B$,
- dissociation en fragment neutre,
- ionisation dissociative : $AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2e^-$
- excitation des niveaux électroniques des molécules.

Ces collisions sont donc à l'origine de la réactivité des plasmas et de leur entretien (par création d'électrons et d'ions).

1.1.3. Conclusions

Ces quelques rappels montrent que les mécanismes intervenant dans les décharges sont complexes. L'entretien d'un plasma résulte de l'équilibre entre les mécanismes de création et de perte d'espèces chargées.

Même s'ils ne participent pas directement aux réactions de traitement ou de dépôt, les électrons sont à l'origine du nombre d'espèces excitées et de leur nature.

Les différents modes de production des plasmas ont principalement une influence sur la densité électronique, la fonction de distribution en énergie des électrons, et, par cet intermédiaire, sur la réactivité.

Les objectifs d'un traitement plasma efficace et une vitesse de dépôt élevée en post décharge nécessitent un plasma possédant une densité électronique et un taux de dissociation élevés, tout en conservant un mode de couplage qui permette de séparer la zone de création des espèces de la zone réactionnelle.

Ces critères sont ceux retenus pour choisir un type de décharge parmi les nombreux modes de production de plasmas existants.

1.2. Production des plasmas

Il existe plusieurs types de plasmas froids selon la fréquence du mode d'excitation et de la pression du gaz. On emploie généralement une excitation alternative (20 KHz à 2,45 GHz). Les fréquences les plus courantes sont les basses fréquences (10KHz), les radiofréquences (13,56 ou 27,12 MHz) et les micro-ondes (433, 915 MHz ou 2,45 GHz). La gamme des pressions varie entre la pression atmosphérique dans le cas des décharges couronnes à des pressions de l'ordre de l'hPa pour les plasmas radiofréquences (RF) et micro-ondes. Les modes de couplage de l'énergie électrique étant nombreux, le fonctionnement de ces décharges dépend du positionnement de la fréquence d'excitation par rapport aux fréquences caractéristiques du plasma f_{pi} , f_{pe} (Fig. I. 1).

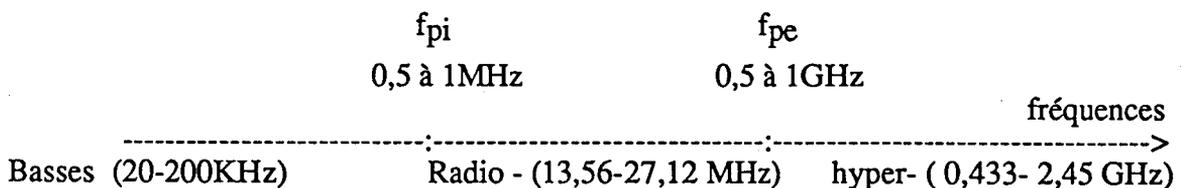


Figure I.1 : Position des fréquences caractéristiques du plasma par rapport aux fréquences d'excitation.

Si $f < f_{pi}$: Basses fréquences (20 - 200 KHz) : les ions et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique.

Si $f_{pi} < f < f_{pe}$: Radiofréquences (13,56 ou 27,12 MHz) : les ions quasi immobiles du fait de leur inertie massique sont peu sensibles aux variations du champ électrique alternatif. Seuls les électrons suivent ces variations.

Si $f_{pe} < f$: Micro-ondes (433 - 915- 2450 MHz) : les ions sont immobiles et insensibles aux variations du champ électrique. Seuls les électrons suivent ces variations.

Les décharges RF et BF, ainsi que les décharges inductives classiques, ont des densités électroniques trop faibles pour garantir un traitement efficace et une vitesse de dépôt élevée en post décharge. De plus, les décharges BF et RF ne se prêtent pas au découplage des zones de création d'espèces réactives et de dépôt. Par conséquent, nous les avons écartées de notre choix.

Les décharges à basse pression, résonance cyclotronique électronique RCE et résonance cyclotronique électronique répartie RCER ne permettent pas d'obtenir des vitesses de dépôt élevées malgré leurs forts taux de dissociation car les flux de réactifs sont limités par la capacité de pompage.

Nous avons donc retenu une excitation micro-onde par cavité résonnante. En effet, elle permet de concilier un taux de dissociation important et des flux gazeux élevés, ce qui garantit, à priori, des traitements efficaces et des grandes vitesses de dépôt. De plus, l'excitation sélective d'un des réactifs et la séparation entre la zone de décharge et la zone réactionnelle simplifient les mécanismes réactionnels d'où un meilleur contrôle du procédé.

II. Plasma post décharge

Dans une post décharge d'azote, d'oxygène ou de leur mélange ($N_2 + O_2$) les espèces actives, à longue durée de vie, sont créées dans la décharge et transportées dans la post décharge par le flux. Les espèces de la post décharge ne sont plus excitées par collision électronique. On observe donc un nombre plus réduit d'espèces, produites par réaction entre espèces neutres "actives". Nous décrivons brièvement les différentes espèces présentes dans ces trois différentes post décharges.

II.1. La post décharge d'un plasma d'azote

II.1.1. Généralités

Les caractéristiques physico-chimiques d'un plasma d'azote en écoulement sont fortement non homogènes et visiblement on peut identifier principalement cinq zones (Fig II.1):

- Zone de décharge (D) : zone de très forte luminosité

- Espace Sombre (ES)
- Zone d'Ionisation Secondaire (IS) : Emission de couleur rose
- Zone Intermédiaire (ZI) : Emissions rose + jaune
- Zone de Post-Décharge Lointaine (PDL) : Emission jaune

Ces différentes zones ont été mises en évidence, notamment dans un PFDA à 433 MHz /4,5/. Elles sont séparées en deux milieux bien caractérisés :

- un plasma, localisé dans la zone de décharge notée **D**, fortement ionisé, et caractérisé par de très hautes températures et des concentrations très élevées d'espèces excitées.

- un plasma post décharge, obtenu par extraction du précédent d'espèces atomiques ou de molécules excitées ou non. Localisé dans la zone aval de la décharge, il se scinde en trois régions :

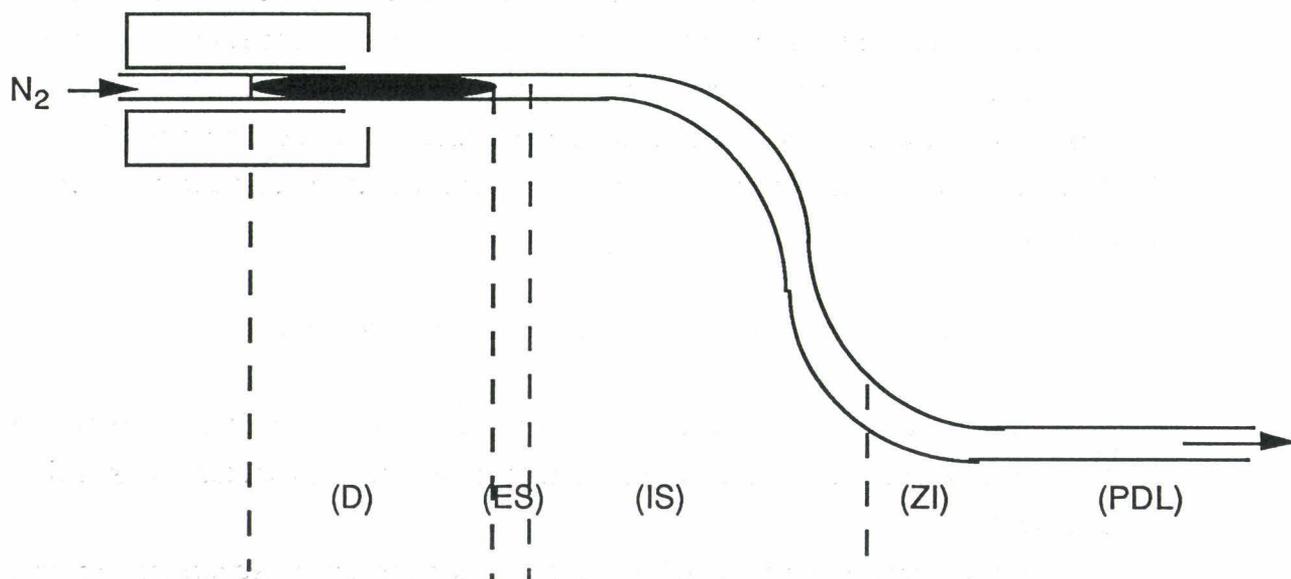


Figure II.1 : Représentation schématique de l'inhomogénéité dans un PFDA en écoulement.

i) une zone présentant des particules chargées en quantité significatives, caractéristiques d'une ionisation secondaire (IS). On y enregistre les trois émissions caractéristiques de la zone de décharge **D**

- * Transition du premier système positif de l'azote (1⁺): $N_2(B^3\Pi_g-A^3\Sigma_u)$

- * Transition du deuxième système positif de l'azote (2⁺): $N_2(C^3\Pi_u-B^3\Pi_g)$

- * Transition du premier système négatif de N_2^+ (1⁻): $N_2^+(B^2\Sigma_u-X^2\Sigma_g)$

On note respectivement leur intensité : I_1^+ , I_2^+ , I_1^- .

Cette zone a été caractérisée par des rapports Γ_1 et Γ_2 constants avec :

$$\Gamma_1 = I_1^+ / I_1^- \quad \Gamma_2 = I_1^+ / I_2^+$$

La durée totale d'écoulement correspondante aux zones **D** et **IS**, qui constituent un plasma de transition à fort gradient de concentration (**PTGC**) des différentes espèces, est

de l'ordre de 100 ms (300 K). Le PTGC est souvent dénommé de manière impropre dans la littérature anglo-saxonne : " Decaying Plasma ", " Remote Plasma ", ou " Near Afterglow Region ".

ii) une zone intermédiaire (ZI) entre IS et la post décharge lointaine (PDL), caractérisée par une augmentation de Γ_1 et Γ_2 .

iii) la PDL, dans cette zone exempte d'électrons et de particules chargées, seules les espèces neutres subsistent. Le début de la PDL peut arbitrairement être apprécié par le critère suivant :

$$(N_2(B^3\Pi_g)_{v=11})/(N_2^+(B^2\Sigma_u)_{v=0}) > 1000$$

Les espèces ioniques ou électroniques, en concentration nulle, ne jouent aucun rôle dans la production des états moléculaires à l'origine de la réactivité du PFDA. Les termes de création et de perte par impact électronique sont nuls. Les espèces disparaissent sur les parois ou lors de réactions en volume par collisions neutre - neutre.

En effet, alors que les ions et les électrons disparaissent rapidement par collisions dans la décharge, certaines espèces non ioniques peuvent être transportées sur une grande distance. C'est ce phénomène qui constitue tout l'intérêt des procédés plasma post décharge. Ces espèces atomiques ou moléculaires ont un rôle essentiel dans la réactivité du PFDA en tant que vecteurs d'énergie : la gamme d'énergie d'excitation est comprise entre 0 et 10 eV /6,7/.

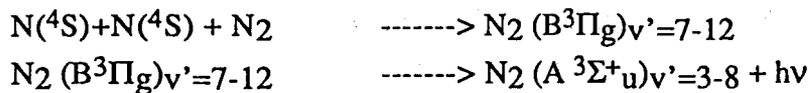
II.1.2. Espèces actives de la post décharge lointaine

Dans le cas du PFDA, l'existence d'espèces ioniques hors du plasma de décharge nécessite de préciser la nature et les concentrations respectives des espèces réactionnelles prépondérantes.

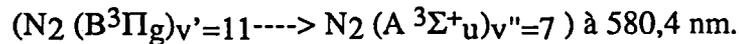
Les vecteurs d'énergie en PDL d'azote sont essentiellement les atomes d'azote à l'état fondamental $N(4S)$, les molécules d'azote vibrationnellement excitées dans l'état électronique fondamental $N_2(X^1\Sigma^+g)_v$ et les molécules d'azote électroniquement excitées dans l'état triplet de plus faible énergie $N_2(A^3\Sigma^+u)$ /6/.

a) L'Azote atomique $N(4S)$

Cette espèce constitue une véritable réserve énergétique. Les atomes d'azote dans leur état fondamental constituent l'espèce prépondérante et la plus réactive du PFDA /6/. La grande réactivité des atomes est due à une cinétique de recombinaison très lente. Leur durée de vie est d'environ 10s /8/. Cette recombinaison est à l'origine de l'émission du premier système positif de l'azote 1^+ , transition $B^3\Pi_g-A^3\Sigma^+u$ ou luminescence de Lewis-Rayleigh caractéristique du PFDA /9/.



Dans nos conditions l'intensité de l'émission est proportionnelle au carré de la concentration des atomes d'azote. Un excellent moyen pour suivre l'évolution de la densité des atomes dans un volume donné est de suivre par spectroscopie l'émission de la transition :



Le degré de dissociation de l'azote par décharge micro-onde est faible (<5%). Les atomes d'azote constituent l'espèce réactive du PFDA la plus énergétique 9,8 eV/10/.

Dans la post décharge, la densité d'azote atomique dépend des processus de perte par recombinaison sur les parois et en volume. La densité d'azote atomique augmente quand la puissance augmente à pression et débit fixés. Le coefficient K_p (en s^{-1}) de perte à la paroi s'exprime suivant la relation :

$$K_p = \gamma V / (2R) = \gamma (8kT/\pi m)^{0,5} / 2R$$

où γ = probabilité de perte de l'espèce

m = masse de l'espèce (en Kg)

T = Température (en K)

V = Vitesse moyenne

R = Rayon du tube (en m).

b) Le diazote vibrationnellement excité $N_2 (X^1\Sigma^+_g)v$

La molécule d'azote dans son état électronique fondamental, vibrationnellement excitée $N_2 (X^1\Sigma^+_g)v$ dénotée $N_2(v)$ pourrait trouver son origine :

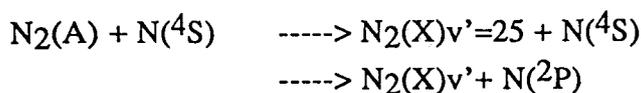
- dans des collisions d'électrons avec l'azote moléculaire dans la décharge/11/
- au cours des réactions d'association d'atomes $N(^4S)$ dans la PDL/12/.

C'est une des espèces actives abondantes dans le milieu. La durée de vie de cette espèce est évaluée 50 ms /13/. L'énergie maximale de cet état est voisine de 7 eV pour des pressions voisines de nos pressions de travail (5 hPa) /14/. Pour des pressions comprises entre 10 et 20 hPa, B. Mutel /15/ évalue la température vibrationnelle de cet état à environ 3400 K, cette température décroît quand la pression augmente.

c) Le diazote électroniquement excité à l'état triplet $N_2 (A^3\Sigma^+_u)$

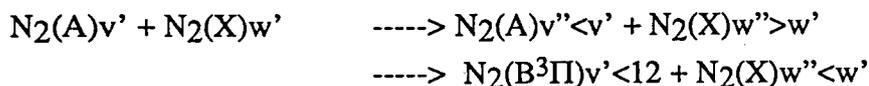
L'état ($A^3\Sigma^+_u$) est l'état triplet de plus faible énergie de la molécule d'azote : 579 KJ/mol. C'est l'espèce la plus abondante après les atomes $N(^4S)$ /16/. Sa durée de vie radiative élevée, de l'ordre de 2s /17/, en fait un vecteur d'énergie essentiel. Cependant, les désactivations par collisions diminuent la durée de vie réelle de cet état.

Il est en effet détruit en présence de $N(^4S)$ suivant le processus très efficace :

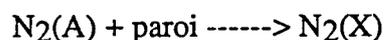


L'absence de l'émission de Vegard-Kaplan ($\text{N}_2(\text{A } ^3\Sigma^+\text{u}) \text{---} \rightarrow \text{N}_2(\text{X } ^1\Sigma^+\text{g}) + h\nu$) confirme cette hypothèse. D'après une bibliographie abondante recensée par Piper /18/ la constante de vitesse est proche de $4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

$\text{N}_2(\text{A})$ est également relaxé par collision avec $\text{N}_2(\text{X})\text{w}'$ suivant :

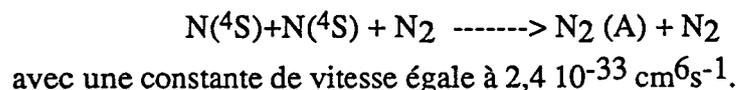


La destruction de $\text{N}_2(\text{A})$ sur la paroi est contrôlée par sa diffusion.



$\text{N}_2(\text{A})$ pourrait trouver son origine /19/:

- dans des collisions d'électrons avec l'azote moléculaire dans la décharge
- au cours des réactions d'association d'atomes $\text{N}(^4\text{S})$ dans la PDL :



d) Autres espèces présentes dans le PFDA

D'autres espèces excitées telles les molécules d'azote dans les états : $\text{A}^5\Sigma^+\text{g}$, $\text{A}^7\Sigma^+\text{u}$, $\text{B}^3\Pi\text{g}$, $\text{a}^1\Pi\text{g}$ sont présentes en concentration beaucoup plus faible. Les courbes d'énergie potentielle de ces différents états établies par Gilmore /20/ sont présentées (Fig II.2). Des travaux expérimentaux ont conduit à postuler l'existence d'états électroniques métastables d'énergie élevée, responsables de l'excitation de plusieurs espèces de l'azote et jouant un rôle important dans la recombinaison des atomes $\text{N}(^4\text{S})$ /21/. L'énergie et la stabilité de ces états à spin élevé $\text{A}^5\Sigma^+\text{g}$, $\text{A}^7\Sigma^+\text{g}$ ont fait l'objet de nombreux travaux théoriques /22, 23/. Ces états possèdent une faible probabilité de désactivation hétérogène en phase solide et sur une surface métallique et ont une durée de vie de plusieurs millisecondes en phase vapeur /21/.

Les deux principaux métastables de l'azote atomique sont $\text{N}(^2\text{D})$ et $\text{N}(^2\text{P})$:

$\text{N}(^2\text{D})$ d'énergie interne de 2,38 eV et de durée de vie radiative $t = 26$ heures /24/.

$\text{N}(^2\text{P})$ d'énergie interne de 3,5 eV /25/ et de durée de vie radiative $t = 12$ s /24/.

Des résultats de mesures de concentration de ces deux espèces obtenus par Cernogora /25/ par mesure d'absorption atomique montrent que leur concentrations est de l'ordre de 10^{11} cm^{-3} pour une densité d'azote de 10^{16} cm^{-3} .

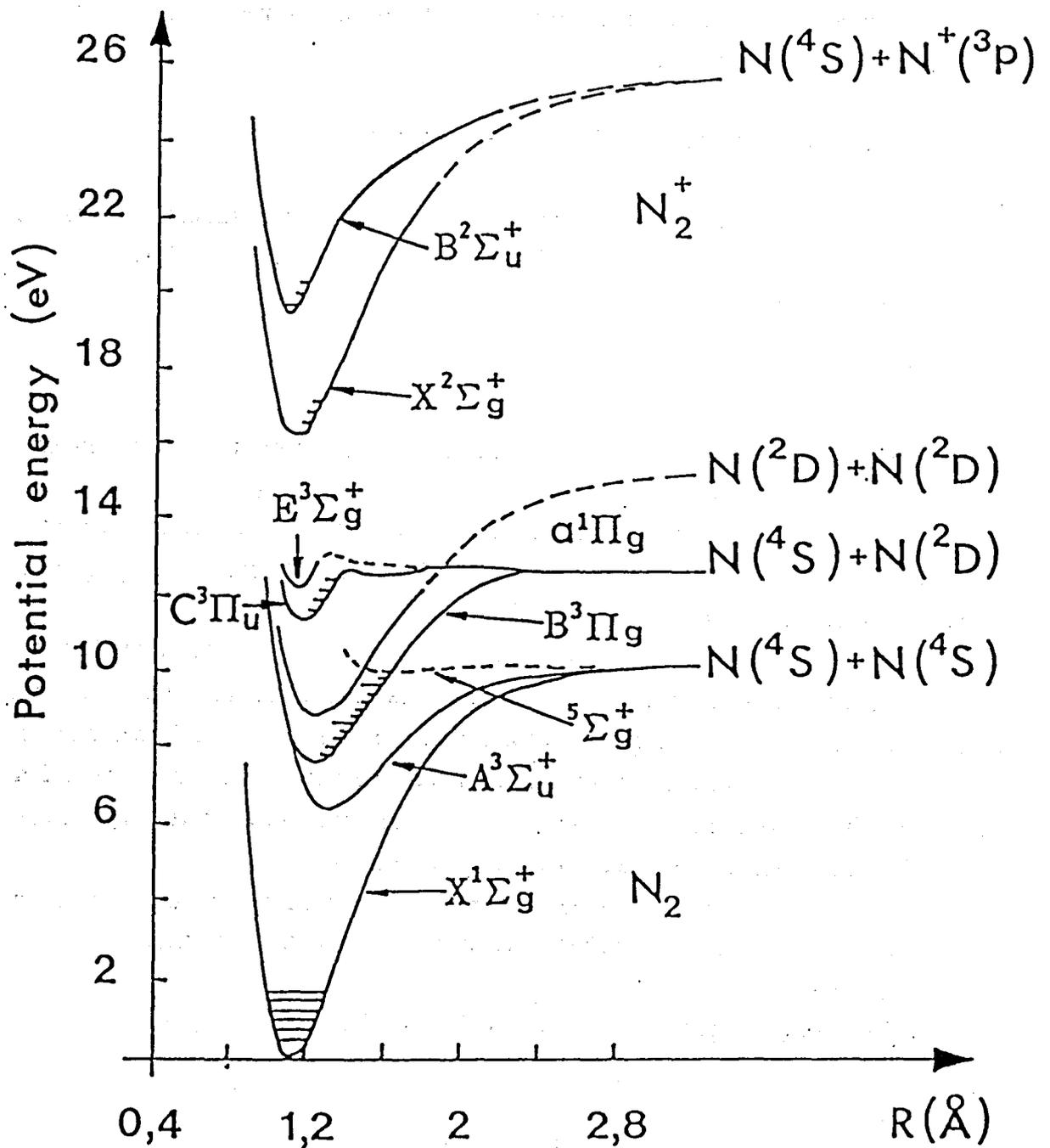


Figure II.2 : Courbes d'énergie potentielle de l'azote.

II.2. La post décharge d'un plasma d'oxygène

II.2.1. Généralités

Outre des électrons, la décharge d'un plasma oxygène comprend des ions positifs et négatifs, des atomes neutres O, des molécules neutres d'oxygène et de l'ozone. Toutes ces espèces présentent un ou plusieurs états excités. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons plus particulièrement aux espèces présentes dans la post décharge. Les espèces actives dans ces conditions sont en nombre limité : l'oxygène moléculaire, l'oxygène atomique radicalaire, l'ozone et plusieurs types de rayonnements lumineux, et sont qualitativement bien connues.

II.2.2. Espèces actives de la post décharge

Les courbes de potentiel de l'oxygène (Fig. II. 3) montrent clairement les espèces neutres oxygénées qui peuvent être produites soit par excitation, soit par dissociation de l'oxygène moléculaire.

a) L'oxygène moléculaire et ses états excités

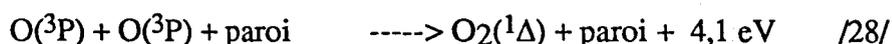
Dans la décharge l'oxygène moléculaire se trouve, soit dans son état fondamental triplet $O_2^3\Sigma$, soit dans un des deux états excités singulets $O_2^1\Delta$ et $O_2^1\Sigma$.

L'état $O_2^1\Sigma$ a une énergie de 1,63 eV et une durée de vie radiative d'environ 7 secondes. Il n'intervient pas dans les mécanismes d'oxydation des surfaces de polymères placés en post décharge /26/.

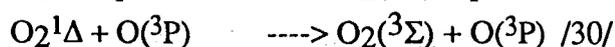
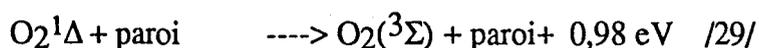
L'état $O_2^1\Delta$, d'énergie 0,98 eV, possède une durée de vie radiative d'environ 45 minutes. De plus cette espèce se désactive très lentement, principalement par désexcitation sur les parois et peut être transportée sur une grande distance. Une diminution de seulement 10% de la densité de cette espèce a été observée pour une distance de 2 m depuis le début de la décharge plasma /27/. Aussi intervient-il dans les mécanismes d'oxydation des surfaces de polymères placés en post décharge.

Les termes de source et de perte sont essentiellement dûs respectivement aux recombinaisons de O sur les parois et à la désexcitation de $O_2^1\Delta$ sur les parois:

Création :



Perte :



La proportion d'oxygène dans l'état $^1\Delta$ par rapport à l'état $^3\Sigma$ reste constante quelles que soient les conditions de pression, de flux et de puissance /31/ :

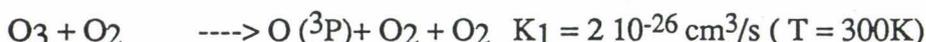
$$O_2^1\Delta / O_2^3\Sigma = 10 \text{ à } 12\%$$

La densité d' $O_2^1\Delta$ augmente avec la pression conjointement à celle de l'oxygène moléculaire dans son état fondamental. $O_2^1\Delta$ se désexcite sur les parois du tube en post-décharge avec une probabilité de l'ordre de $1.7 \cdot 10^{-5}$.

b) L'oxygène atomique diradicalaire à l'état fondamental ($O(^3P)$)

Les courbes d'énergie potentielle de l'oxygène (Fig. II. 3) montrent clairement que l'oxygène moléculaire se dissocie pour donner de l'oxygène atomique dans l'état fondamental 3P . L'oxygène atomique possède deux états excités O^1D et O^1S qui se désactivent très rapidement, leur durée de vie est respectivement 110 s et 0,78 s /26/.

L'oxygène atomique est créé en très faible quantité dans la post décharge puisqu'il n'y a plus d'électrons. A part l'ozone qui peut libérer un atome après une collision, aucune molécule ne véhicule suffisamment d'énergie pour dissocier l'oxygène moléculaire (même métastable). Le terme source se réduit à la réaction /30/:



Ce terme source reste faible en regard des pertes de O.

Le processus de perte de l'oxygène atomique dans la post décharge est très important. C'est pourquoi, sa concentration à l'extrémité de la décharge est faible, seulement égale à quelques pour cents de celle de l'oxygène moléculaire $O_2(^3\Sigma)$.

L'oxygène atomique peut se recombiner sur une paroi ou une surface en libérant une énergie de 5,1 eV.



Le comportement de cette espèce en post décharge peut se résumer comme suit /32/:

L'oxygène atomique $O(^3P)$ se recombine sur les parois du tube avec une probabilité de l'ordre de 10^{-4} pour le quartz. La production de l'oxygène atomique, de l'ordre de quelques pour cent de la densité d'oxygène moléculaire dépend fortement des conditions de la décharge, et est d'autant plus élevée que le débit est faible. Lorsque le temps de séjour de l'espèce dans la décharge augmente (faible débit) la densité d'oxygène

atomique diminue rapidement par recombinaison sur les parois du tube. Elle augmente quand le débit augmente à pression, puissance et distance fixées. Cependant, elle diminue quand la distance par rapport à la décharge augmente. Néanmoins, pour optimiser une source d'atomes d'oxygène en vue de son utilisation pour le traitement de surface en post décharge, il peut être préférable de travailler à fort débit, afin de minimiser les pertes d'atomes entre le plasma et la zone de traitement.

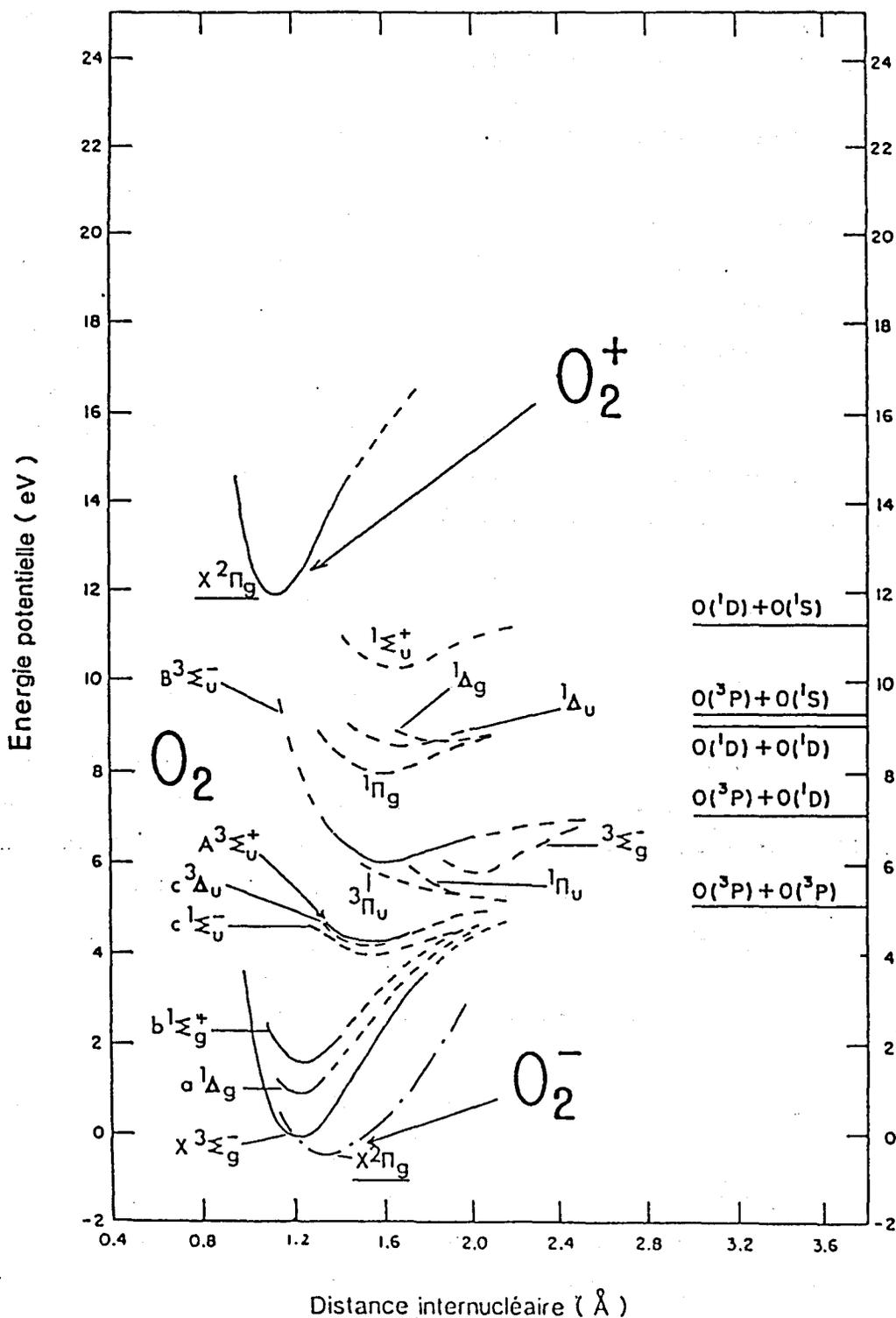
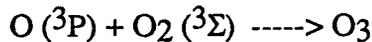


Figure II.3 : Courbes de l'énergie potentielle de l'oxygène

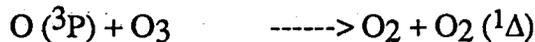
c) L'ozone

Dans la décharge, il est généralement admis que l'ozone se trouve en concentration très faible car la température y est trop élevée entraînant sa dissociation. Il peut être produit à partir d'une collision entre l'oxygène atomique O (3P) et l'oxygène moléculaire à l'état fondamental O₂ ($^3\Sigma$).

Création /30/:



Pertes /30/:

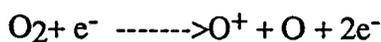
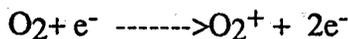


Les effets de modification de surface dûs à l'ozone sont très certainement négligeables face à ceux dûs aux autres espèces oxygénées /32/.

II.3. La post décharge d'un plasma (N₂ + O₂)

II.3.1. Généralités

Dans un plasma (N₂ + O₂), on attribue à l'oxygène atomique le rôle clé dans toutes les applications impliquant ce plasma /33/. La concentration d'oxygène atomique croît lorsqu'on augmente le taux d'azote, elle est maximale pour un mélange 80% O₂ 20% N₂ /34/. La formation de l'oxygène atomique est favorisée car d'une part, le degré de dissociation de la molécule N₂ est plus faible que celui de l'oxygène moléculaire /24/ et d'autre part, il se produit une " stabilisation " de l'oxygène atomique avec l'azote atomique qui favorise le transport de O(3P) dans la post décharge selon /35/.



II.3.2. Espèces actives de la post décharge

Les espèces présentes dans cette post décharge sont / 35/:

- O₂, N₂ à l'état fondamental,
- l'oxygène atomique O,
- l'oxygène moléculaire singulet (O₂ ¹Δ),

et les espèces résultant des réactions suivantes :

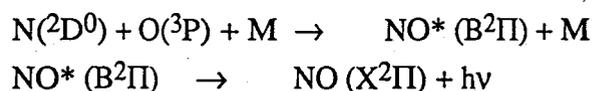
- NO + O -----> NO₂* -----> NO₂ + hv
- N+ O₂ -----> NO + O
- N+ O (+ M) -----> NO (+ M)
- N+ NO -----> N₂ + O

Dans une post décharge (N₂ + O₂) à environ 1 hPa, la densité d'oxygène atomique croît linéairement quand le pourcentage d'oxygène augmente, et atteint son maximum à 80 % O₂ dans le mélange /36/.

La densité de l'état O₂ ¹Δ augmente avec la pression conjointement à celle de l'oxygène moléculaire dans son état fondamental. Le rapport O₂¹Δ / O₂³Σ ne dépend pas de la pression et du débit et vaut 10% de la densité d'oxygène moléculaire quel que soit le pourcentage d'oxygène dans le mélange.

a) NO

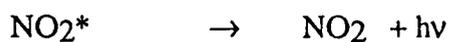
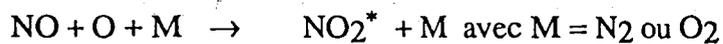
La molécule de NO* n'est observée que sous certaines conditions du mélange (pour un très faible pourcentage d'oxygène). L'état supérieur de cette transition est principalement créé en post décharge par l'association d'un atome d'oxygène et d'un atome d'azote.



Cette réaction se caractérise par une émission de couleur bleue très visible dans l'obscurité.

b) NO₂

Il est produit par réaction entre l'oxygène atomique et le monoxyde d'azote /37/:



Cette réaction se caractérise par une émission de couleur jaune verdâtre.

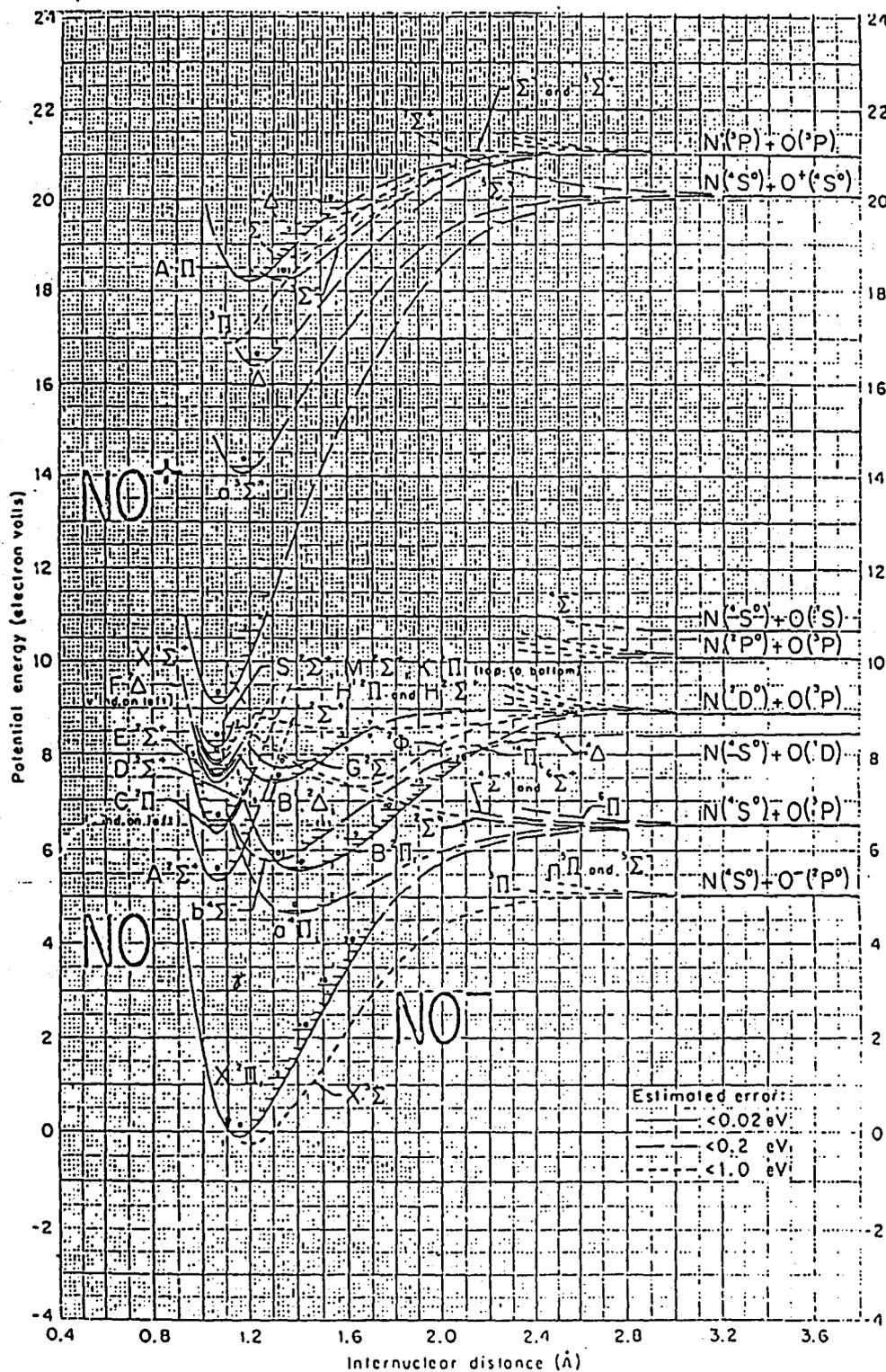


Figure II.4 : Courbes de l'énergie potentielle de NO.

III. Traitement par plasma froid de matériaux polymères.

L'utilisation des plasmas froids dans le domaine de traitement des polymères est de plus en plus importante, elle permet en effet tout en conservant les propriétés mécaniques du volume des polymères de conférer à leur surface des propriétés de mouillabilité, d'antimouillabilité, de compatibilité ou de résistance. Les caractérisations physico-chimiques des surfaces traitées par plasma froid sont obtenues par des techniques de mouillage où la mesure de l'angle de contact donne des informations en terme d'énergie libre de surface. Ces mesures sont directement reliées aux niveaux d'adhésion des surfaces considérées. Cependant toutes ces mesures ne donnent que des informations d'ordre macroscopiques. Or, pour comprendre les processus d'adhésion, il est indispensable de pouvoir caractériser chimiquement la surface de ces polymères à l'échelle microscopique. C'est une des raisons qui ont conduit à l'utilisation de plus en plus courante des analyses de surfaces notamment la spectroscopie électronique de photo électrons XPS dans les années 70 /1,2/. En effet, l'XPS est une technique peu destructive qui permet d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives de la composition élémentaire et des fonctionnalités chimiques de surface. Grâce en particulier, aux déplacements chimiques du niveau carbone 1s (C1s), les différents groupes fonctionnels du carbone sont facilement identifiés. Les informations obtenues sont bien représentatives des modifications apportées par plasma puisque la profondeur d'analyse est inférieure à une centaine d'angström. Cependant, l'instabilité des échantillons et la sensibilité de la surface modifiée par plasma durant l'analyse XPS (irradiation X, l'ultra vide, ablation des fonctions greffées par plasma) peuvent rendre quelquefois très compliquées l'interprétation et l'exploitation des résultats /38,39/.

De récents travaux font état de l'emploi d'une méthode spectrophotométrique, l'ellipsométrie IR, pour la caractérisation de films très minces. D'une manière générale la sensibilité de la technique ellipsométrique atteinte grâce à de nouveaux montages, permet l'identification de couches de quelques dizaines d'angströms. Une tentative d'investigation par cette technique est également utilisée.

III.1. Méthodes d'analyse de surface

De nombreuses techniques existent pour évaluer les propriétés de surface et on peut les caractériser en définissant la méthode d'excitation de l'échantillon et la méthode de détection du signal résultant. C'est ainsi que la surface peut être excitée par un flux d'électrons, d'ions, de particules neutres ou de photons. Le tableau III.1 présente les principales caractéristiques de ces techniques analytiques /40/.

Caractéristiques	AES	XPS	ISS	SIMS	RBS	NRA	IX
Analyse d'éléments							
- Résolution	bonne	bonne	moyenne	bonne	moyenne	bonne	bonne
- Limites de détection	0,1%	0,5%	0,1%	10 ⁻⁴ %	10 ⁻³ %	10 ⁻² %	10 ⁻² %
Quantification	difficile	difficile	difficile	très difficile	absolue	absolue	absolue
Etat chimique	oui	oui	non	oui	non	non	non
Analyse en profondeur	-----> oui, par pulvérisation destructive ----->				oui	oui	très difficile
Résolution spatiale	2000 Å	2 mm	100µm	100à 1µm	1mm	1mm	1mm
Résolution en profondeur	de la couche atomique, à un pourcentage de la profondeur du cratère créé par la pulvérisation.				100 Å	100 Å	aucune
Altération de l'échantillon	forte pour les alcalins les halogènes les organiques les isolants	-----> peu importante ----->			-----> très faible ----->		

Tableau III.1 : Principales caractéristiques des techniques analytiques /40/.

Définition des termes employés dans le tableau III.1 :

- | | |
|---|----------------------------------|
| - AES Auger Electron Spectroscopy | - RBS Rutherford Back-Scattering |
| - XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy | - NRA Nuclear Reaction Analysis |
| - ISS Ion Scattering Spectroscopy | - IIX Ion Induced X-rays |
| - SIMS Secondary Ions Mass Spectroscopy | |

Nous allons détailler, dans cette partie, les principes de base de l'XPS (Spectroscopie des Photons X) et de l'ellipsométrie IR, techniques d'analyses utilisées pour suivre les modifications chimiques de la surface des matériaux traités dans le cadre de ce travail. Les principes de techniques d'analyse utilisées pour suivre les modifications de façon qualitative (angle de goutte) et physique (Microscopie Electronique à Balayage MEB) sont également exposés.

III.1.1. Angle de contact

La caractérisation des modifications chimiques engendrées au niveau de la surface d'un polymère par plasma est essentiellement axée sur l'évolution de l'énergie libre de surface par mesure de l'angle de contact. Nous développerons dans ce qui suit sa théorie.

Théorie :

D'un point de vue thermodynamique, la tension superficielle d'un liquide, γ , est définie comme la dérivée partielle de l'énergie libre de la phase superficielle, G_s , par rapport à l'aire S de la surface, à la température T , pression p et composition du liquide n constantes, soit :

$$\gamma = (\delta G_s / \delta S)_{T, p, n}$$

γ est donc l'énergie libre qu'il faut fournir à un liquide pour augmenter la surface libre d'une unité. On considère par extension que, pour un solide, on a aussi :

$$G_s = \gamma_s \cdot S$$

Alors qu'il existe de nombreuses méthodes de mesures directes de la tension superficielle des liquides, celle des solides n'est jamais déterminée par une méthode directe. La solution la plus souvent retenue consiste à la déduire de la tension interfaciale entre le solide et un liquide. Cette tension interfaciale est estimée en observant l'angle de goutte de certains liquides déposés sur la surface solide ; c'est l'angle formé par la tangente à la

goutte, observée sur la coupe verticale passant par l'axe de la goutte et le plan horizontal de la surface (Fig. III. 1)

En 1805, Young /41/ a représenté les tensions superficielles au point triple par trois vecteurs coplanaires. Cette relation s'écrit à l'équilibre :

$$\gamma_{sv} + \gamma_{sl} + \gamma_{lv} = 0$$

$$\text{soit } \gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta_c \quad (1)$$

où γ_{lv} représente la tension superficielle du liquide en présence de sa vapeur,
 γ_{sv} celle du solide en présence de la vapeur du liquide
 γ_{sl} la tension interfaciale solide- liquide.

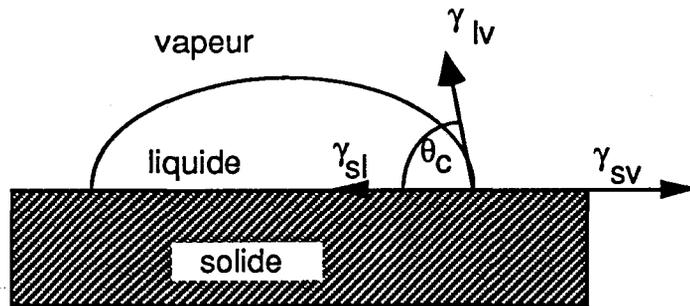


Figure III.1 : Angle de contact θ_c d'une goutte déposée sur une surface solide.

D'autre part, le travail d'adhésion W_a est défini comme l'énergie mise en jeu lors de la séparation du liquide du solide à la surface duquel il est déposé. Au cours de l'étalement du liquide sur le solide, la création d'une unité d'interface solide-liquide provoque la disparition d'une unité d'interface liquide-vapeur lorsque les phases sont en équilibre, soit :

$$\gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} = W_a \quad (2)$$

La combinaison de (1) et (2) donne :

$$W_a = \gamma_{lv} (1 - \cos \theta_c)$$

On voit donc que l'angle de contact θ_c caractérise la mouillabilité du solide vis-à-vis du liquide utilisé, c'est-à-dire l'aptitude du liquide à s'étaler sur le solide (plus θ_c est faible plus la mouillabilité est grande), et le cosinus de θ_c l'énergie d'adhésion des deux phases. L'une et l'autre représentation caractérisent le même phénomène constitué par les

interactions solide-liquide. Ces interactions peuvent être de type chimique ou intermoléculaire.

Les énergies correspondantes aux forces d'interaction sont d'intensités différentes comme le montre le tableau suivant :

Energies en KJ/mole associées aux différents types de forces existant entre deux molécules.

Type de force	E en KJ /mole
Liaisons chimiques :	
ioniques	586-1046,5
covalentes	63-293
métalliques	113-347,5
Forces intermoléculaires :	
liaison hydrogène	< 50
force de dispersion	< 42
dipôle- dipôle	< 21
dipôle- dipôle induit	< 2

L'angle de contact est une représentation de la somme des forces de dispersion, dipôle- dipôle, dipôle-dipôle induit et liaisons hydrogène, c'est-à-dire des forces intermoléculaires.

L'information ainsi obtenue étant cependant essentiellement qualitative, d'autres techniques doivent être mises en oeuvre : nous avons choisi la spectroscopie de photons X (XPS), l'ellipsométrie IR et la microscopie électronique à balayage.

III.1.2. Etat de surface : MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir une résolution de 10 nm. Le balayage de la surface à observer est reproduit en parfait synchronisme avec le tube cathodique. Il y a correspondance point par point entre la surface observée et l'image.

III.1.3. Caractérisation spectroscopique : XPS

Le mécanisme d'incorporation des fonctions chimiques en surface est encore mal connu et l'analyse XPS permet de suivre l'évolution des fonctions chimiques greffées en fonction des paramètres du procédé plasma (nature des gaz, puissance, temps de traitement, temps de séjour, position du substrat par rapport à la décharge).

Cette technique, notée souvent ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), permet d'observer des épaisseurs de surface très faible. Elle est basée sur

l'analyse en énergie des électrons réémis par une surface lorsque celle-ci est bombardée par des rayons X mous monoénergétiques. Le faisceau est produit par chauffage d'un filament : on utilise en général la raie K_{α} du Magnésium à 1253,6 eV ou de l'aluminium à 1486,6 eV. Les photons produits ont un faible pouvoir de pénétration dans les solides .

Les électrons émis par effet photoélectrique ont une énergie cinétique donnée par :

$$E_c = E_s - E_l$$

où E_s est l'énergie de la source

E_l l'énergie de liaison de l'orbitale atomique d'où provient l'électron

D'autre part, la relaxation des ions énergétiques créés lors de la photoémission donne lieu à l'émission d'électrons Auger. Ces deux processus sont schématisés sur la Figure III.2.

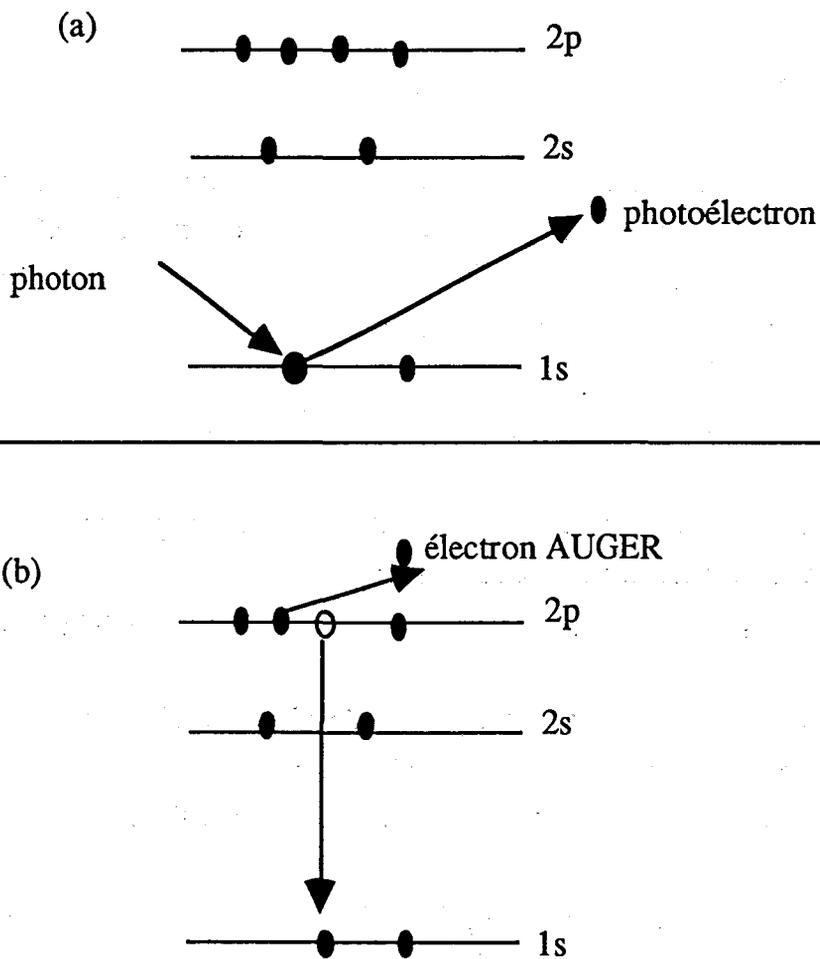


Figure III.2 : Diagramme des processus photoélectrique(a) et Auger (b)

a- Informations qualitatives

La probabilité d'interaction des électrons avec le matériau est bien plus grande que celle des photons. La profondeur d'échappement des électrons est donc seulement de quelques dizaines d'Angströms : les électrons provenant de cette couche superficielle peuvent quitter la surface sans perte d'énergie et produisent les pics observés dans le spectre. Ceux qui subissent des processus de perte avant d'émerger forment le fond continu.

Les informations obtenues par XPS proviennent donc d'une épaisseur inférieure à 100 Å. Des analyses angulaires sont également possibles car certains appareils permettent de modifier l'angle de détection des photoélectrons.

Tous les atomes peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium qui n'ont pas d'électrons de coeur.

L'analyse XPS permet de connaître la stoechiométrie élémentaire de la surface. De plus une identification des groupements fonctionnels de la surface est possible grâce aux déplacements chimiques caractéristiques de la technique.

b- Informations semi-quantitatives

Cette information est obtenue par comptage du nombre de photoélectrons émis. L'intensité du signal est proportionnelle au nombre de photoélectrons éjectés, directement reliée au nombre d'atomes émetteurs (N_j) [42]. En intégrant l'intensité du signal sur une profondeur z , l'échantillon étant supposé amorphe et homogène, on obtient :

$$I_z = K T \frac{d\sigma}{d\Omega} N_j \lambda (1 - \exp(-z/(\lambda \sin\theta)))$$

K : constante caractéristique de l'appareillage et du flux de photons

T : facteur de transmission de l'analyseur

λ : libre parcours moyen des électrons, fonction de l'énergie cinétique du photoélectron et du matériau analysé.

$\frac{d\sigma}{d\Omega}$: section efficace différentielle de photoionisation pour un électron de niveau de coeur photoémis avec une énergie cinétique donnée.

θ : angle de détection par rapport à la normale de l'échantillon

Cette relation intégrée sur une épaisseur infinie vis à vis du libre parcours moyen des électrons (λ) et sur un grand angle solide donne :

$$I = \lambda K T N_j \sigma$$

où σ est la section efficace totale pour un électron de niveau de coeur photoémis avec une énergie cinétique donnée.

Si lors d'une analyse quantitative, l'intensité relative d'un pic est comparée à celle d'un autre pic du même échantillon enregistré simultanément, on s'affranchit alors de la constante K propre à l'appareillage et de T le facteur de transmission si les énergies cinétiques sont voisines. Le libre parcours moyen des électrons varie avec la nature de l'échantillon et avec l'énergie cinétique des électrons. Il en résulte que pour des énergies cinétiques supérieures à 200 eV, qui concernent le domaine de l'analyse ESCA, le libre parcours moyen suit une évolution en $(E_c)^{1/2}$

Le rapport des intensités de deux éléments A et B mesurées au cours d'une même expérience devient :

$$I_A/I_B = \sigma_A N_A (E_{cA})^{1/2} / \sigma_B N_B (E_{cB})^{1/2}$$

si les deux éléments A et B sont répartis de façon homogène dans l'échantillon sur une profondeur suffisante pour être considérée comme infinie vis à vis des libres parcours moyens.

Donc pour la détermination du rapport N_A / N_B , il faut connaître les valeurs des sections efficaces (σ) et $(E_c)^{1/2}$ qui sont calculées théoriquement /43/ ou estimées empiriquement.

Ce calcul fournit des informations semi-quantitatives représentant la stoechiométrie élémentaire pour une profondeur d'analyse d'environ 100 Å.

c- Environnement chimique

L'analyse XPS permet d'identifier l'environnement chimique de l'atome photoionisé. En effet, si l'environnement chimique d'un atome change, l'énergie de liaison des niveaux de coeur varie. Cette énergie est d'autant plus élevée que l'atome concerné est lié à un ou plusieurs atomes plus électronégatifs que lui.

Considérons le PP ou le PET, les spectres des C1s du PP et du PET sont très simples à interpréter /44,45/ :

- le PP non traité n'a que des carbones aliphatiques (CH) et son signal XPS est représenté par une seule composante à 285 eV.

- le PET non traité : la Fig.III.3 montre son spectre C1s /44/, il est décomposé en cinq composantes dénotées Ci : soit une composante C1 relative aux CH(285 eV), C2 : relative aux carbones en α de la fonction ester \underline{C} -CO₂(285,7 eV), C3 : relative aux carbones de type $\underline{C}H_2$ -O (287 eV), C4 : relative aux carbones de type O- \underline{C} =O (289 eV) et enfin une composante C5 correspondant à une structure satellite présente dans les structures aromatiques à (291 eV).

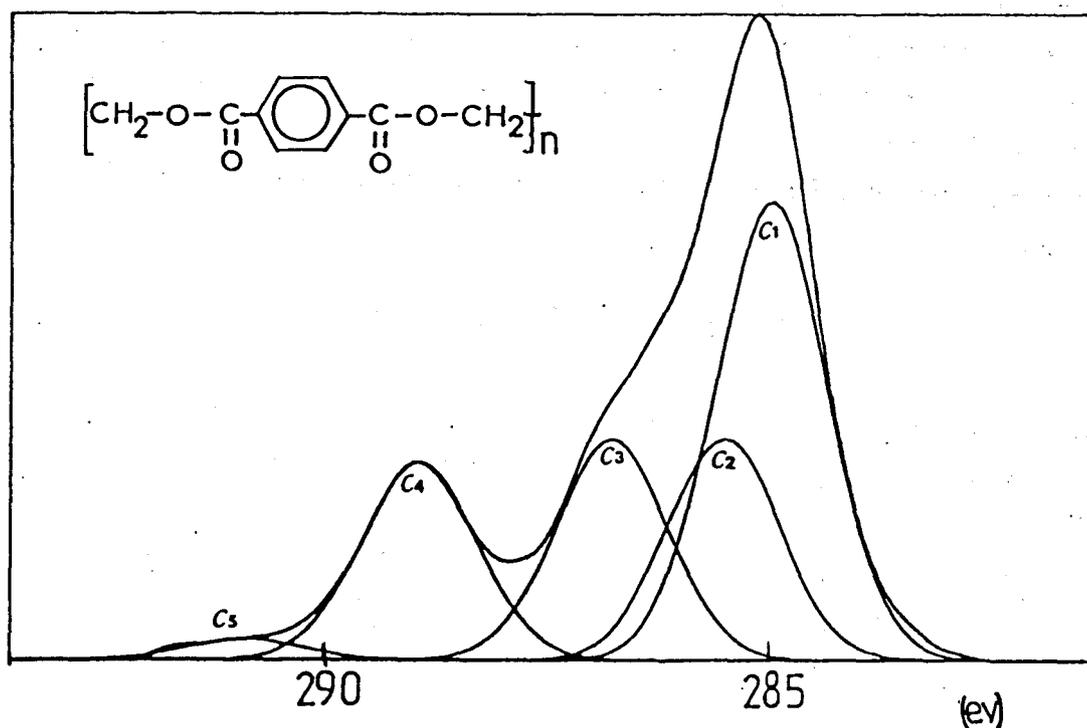


Figure III.3 : Spectre XPS du carbone 1s (C1s) du PET non traité.

III.1.4. Caractérisation par ellipsométrie IR

La caractérisation optique de matériaux se base sur l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière et se révèle sous de nombreux aspects : de manière immédiate un objet nous est visible, soit parce qu'il est à une température élevée et émet un rayonnement d'origine thermique, soit parce que recevant un rayonnement il interagit avec celui-ci et en réémet une partie. La manière dont il le réfléchit ou le diffuse nous permet de caractériser cet objet : il nous apparaît sombre, coloré, lisse... Les techniques de caractérisation optique permettent de quantifier cette interaction et donc nous renseignent sur la nature des matériaux. Toutefois, le type d'information recueilli dépend du domaine de longueur d'onde du rayonnement utilisé. Ainsi, en passant de l'U.V. au visible et à l'infrarouge, les photons ayant une énergie de plus en plus faible interagissent avec des niveaux d'énergie différents de la matière : l'UV-visible donne plutôt accès aux transitions électroniques d'un matériau, qui sont liées à sa structure, tandis que l'IR excite souvent des niveaux vibrationnels de liaisons rattachés à sa nature chimique. D'autre part, selon l'absorption dans le domaine considéré d'un matériau, on mesure les propriétés de sa surface ou de son volume superficiel.

Principe de l'ellipsométrie :

L'ellipsométrie est une méthode d'analyse, basée sur la mesure d'un changement dans l'état de polarisation d'une lumière incidente polarisée, après réflexion sur la surface à analyser. La détermination de ce changement permet d'obtenir :

- soit la constante diélectrique complexe de la surface réfléchissante, si celle-ci n'est recouverte d'aucun film superficiel ;
- soit en présence d'un film superficiel, les propriétés de ce film.

Dans le domaine infrarouge la constante diélectrique est dominée par les contributions des modes de vibration et fournit donc des indications sur les différentes liaisons chimiques présentes dans le matériau.

La mesure ellipsométrique [46] fournit deux grandeurs physiques, les angles ellipsométriques Ψ et Δ définis par :

$$\rho = r_p/r_s = \tan \Psi e^{i\Delta}$$

où r_p et r_s sont les coefficients de réflexion des composantes respectivement parallèle et perpendiculaire du champ électrique (Fig.III.4) :

$$r_p = E_p^r / E_p^i$$

$$r_s = E_s^r / E_s^i$$

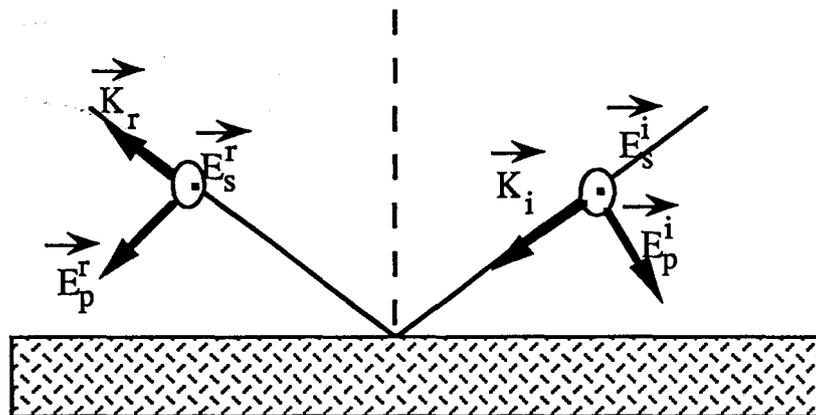


Figure III.4 : Champs électriques incident (i) et réfléchi (r), parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'incidence.

Retenons simplement que l'ellipsométrie a une sensibilité potentielle au niveau de films très minces de par la mise à profit de la polarisation du faisceau. Son avantage face à la spectroscopie IR d'absorption réflexion provient de la mesure simultanée de deux variables indépendantes Ψ et Δ qui sont exprimées en fonction du rapport des coefficients de Fresnel ρ tandis que les techniques photométriques mesurent une quantité en intensité $(r_{s,p})^2$.

a- Milieu semi-infini

Lorsque l'échantillon analysé peut être considéré comme un milieu semi-infini (substrat recouvert d'une couche superficielle), r_p et r_s sont les coefficients de Fresnel à

l'interface air / substrat et ρ s'exprime donc en fonction de l'angle d'incidence Φ_0 et de la constante diélectrique ϵ_s du substrat. A l'aide de modèles optiques on peut relier directement ρ à la fonction diélectrique. L'expression de ϵ_s /47/ en fonction de ρ s'écrit donc :

$$\epsilon_s = \sin^2 \Phi_0 (1 + \tan^2 \Phi_0 ((1-\rho)/(1+\rho))^2)$$

b- Constante diélectrique dans l'infrarouge

Le modèle de l'oscillateur de Lorentz permet de relier la réponse macroscopique du matériau (la constante diélectrique est intégrée sur le volume délimité par la surface illuminée et la profondeur de pénétration de la lumière) à ses propriétés microscopiques, c'est-à-dire à l'identification des modes de liaisons ainsi qu'à leur densité. Les contributions des liaisons chimiques à la constante diélectrique ϵ (Fig.III.5) sont de la forme :

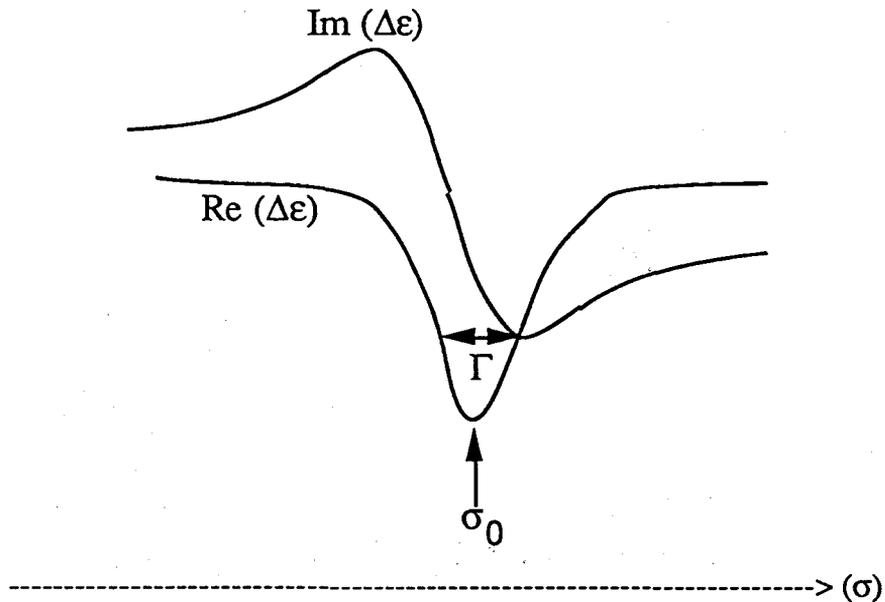


Figure III.5 : Contribution d'une liaison chimique à la constante diélectrique.

$$\Delta\epsilon(\sigma) = F / (\sigma_0^2 - \sigma^2 + i\Gamma\sigma)$$

où σ désigne le nombre d'onde, et où σ_0 , Γ et F sont le nombre d'onde, la largeur et la force de l'oscillateur.

c- Modèle à trois milieux

Lorsque le substrat est recouvert d'un film d'épaisseur d_f et de constante diélectrique ϵ_f , on définit la densité optique D :

$$D = \ln(\rho_s/\rho) = \ln(\tan(\Psi_s)/\tan(\Psi)) - i(\Delta - \Delta_s)$$

où ρ_s, Ψ_s, Δ_s et ρ, Ψ, Δ sont mesurés sur le substrat respectivement avant et après dépôt (ou traitement de surface). D est alors une fonction de $\Phi_0, \epsilon_s, \epsilon_f$ et df .

Dans l'approximation d'un film mince $df \ll \lambda$, en effectuant un développement limité de D on obtient /48 /.

$$D = i4\pi\sigma \tan \Phi_0 \sin \Phi_0 \epsilon_s / ((\epsilon_s - 1)(\epsilon_s - \tan^2 \Phi_0)) df (1 - 1/\epsilon_f)(\epsilon_s - \epsilon_f)$$

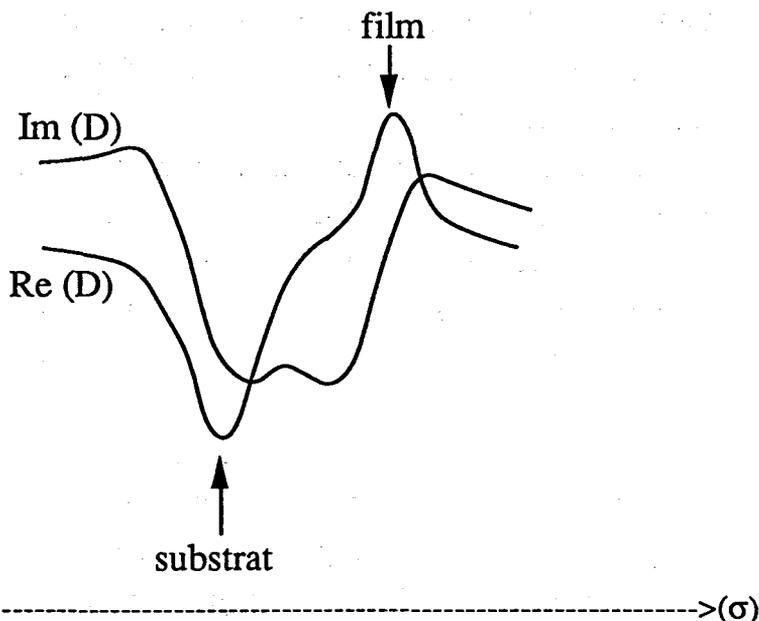


Figure III.6. Effet des modes de vibration du substrat et du film sur D .

Lorsque le substrat est un polymère, ϵ_s contient de nombreuses contributions des liaisons chimiques. Ainsi on pourra identifier les liaisons chimiques contenues dans le film par un maximum de $Re D$ et un point d'inflexion avec pente négative de $Im D$, tandis qu'on retrouvera les modes de vibrations du substrat dans les minimas de $Re D$ et les points d'inflexion avec pente positive de $Im D$ (Fig.III.6).

Si la sensibilité théorique de l'ellipsométrie IR est admise sur le plan du principe, son usage n'est pas encore très répandu ; il existe dans le monde une dizaine de dispositifs. Le premier prototype d'ellipsomètre IR à modulation de phase a été mis au point par Benferhat et Drévilion /49/. Il a permis l'identification des modes de liaisons SiH dans des films de α -Si:H d'épaisseur supérieure ou égale à 100 \AA /50/, cependant la sensibilité obtenue était insuffisante pour la caractérisation de couches plus minces. Cette situation est imputable aux difficultés expérimentales à obtenir un signal suffisant. En effet, un des problèmes majeurs rencontrés dans l'infrarouge est la faiblesse des rapports signal sur bruit due aux niveaux d'absorption réduits dans ce domaine et au manque de composants aussi performants que dans le visible.

III.2. Zone de traitement

Il importe de connaître les caractéristiques des milieux réactionnels de la zone de traitement. Dans le cas du PFDA, l'existence d'espèces ioniques hors du plasma de décharge a conduit à la séparation de la post décharge en deux zones bien distinctes, la zone IS et la PDL (cf. II. 1. 1).

- la zone IS ou zone de la PINK AFTERGLOW, de courte durée de vie, caractérisée par la ré-ionisation du gaz en l'absence de tout champ électrique, et résultant vraisemblablement de collisions entre molécules d'azote vibrationnellement excitées et métastables moléculaires /5/.

- la zone PDL, ou zone de post luminescence de longue durée de vie de Lewis-Rayleigh, caractérisée par une émission de couleur jaune du 1^{er} système positif de l'azote avec une surpopulation des niveaux 10, 11 et 12 de l'état $B^3\Pi_g$.

Dans la majorité des travaux concernant le traitement par le plasma d'azote en post décharge, les substrats sont placés dans la zone correspondante à la zone d'ionisation secondaire IS /45,51/.

La tendance actuelle est de traiter les surfaces en post décharge. Les raisons de ce choix sont essentiellement de **limiter au maximum la dégradation de l'échantillon par les espèces les plus énergétiques** (ions et électrons) et surtout de mieux contrôler les modifications apportées. Il est évident que, dans le cas de l'azote, compte tenu de ces critères, la zone appropriée pour un traitement en post décharge est sans ambiguïté la PDL.

III.3. Choix du gaz de traitement

Le choix du gaz dépend du traitement de surface escompté. Si le but du traitement est de diminuer les propriétés d'adhésion des matériaux, ce sont des plasmas contenant du fluor (F₂,CF₄,SF₆, etc.. /52, 53, 54/) qui sont utilisés puisqu'ils greffent en surface des fonctions fluorées aux propriétés requises. Par contre, lorsque des propriétés de mouillabilité sont recherchées, les gaz utilisés doivent induire sur la surface des fonctions polaires (azotées et / ou oxygénées). Il existe plusieurs façons d'obtenir cette mouillabilité, les plus courantes utilisent des gaz réactifs purs N₂ /44, 45, 55-64/, O₂ / 59, 65-68/. Dans ce travail, l'azote ou l'azote dopé à l'oxygène a été choisi car il est connu pour améliorer les propriétés de mouillabilité et d'adhésion des polymères /55/. De plus le PFDA constitue une véritable réserve énergétique et l'énergie libérée lors des processus de recombinaison est suffisante pour rompre n'importe quelle liaison covalente en surface d'un polymère (Tableau III.1 , Tableau III.2)

Gaz	Energie de dissociation (eV)	Energie du Métastable (eV)	Energie d'ionisation (eV)
He		19,8	24,6
Ne		16,6	21,6
Ar		11,5	15,8
Kr		9,9	14
Xe		8,32	12,1
H ₂	4,5		15,6
O ₂	5,1		12,5
N ₂	9,8		15,6

Tableau III.1 : Energies de dissociation, d'ionisation et des métastables de quelques gaz.

Type de Liaison	Energie de liaison (eV)
C-C	3,61
C=C	6,35 (2,74 pour π)
C-H	4,3
C-N	3,17
C=N	9,26
C-O	3,74
C=O	7,78
C-F	5,35
N-H	4,04
O-H	4,83
O-O	1,52

Tableau III.2 : Energies de dissociation de quelques liaisons.

III. 4. Traitement de polymères par plasma de post décharge

Nous limiterons cette étude bibliographique aux plasmas différés et deux gaz plasmagènes : l'azote, l'oxygène et leur mélange (azote+oxygène). Peu de travaux concernent les traitements par plasma de polymères en post décharge lointaine /44, 55-58/. Les études portent essentiellement sur la détermination par XPS des stoechiométries O/C et N/C, correspondant aux taux d'oxygène X_o et d'azote X_N greffés. Elle est effectuée par comptage des photo électrons issus des niveaux 1s de l'oxygène, de l'azote et du carbone.

R. Foerch /59/, caractérise les modifications par XPS et SSIMS de surface de PE et du PP par traitement plasma micro-onde d'azote ou d'oxygène. Cet auteur étudie l'influence du vide initial, de la nature des gaz et de la distance (d) qui sépare la zone de traitement par rapport à la décharge sur les taux X_o et X_N . La valeur de d étant au

maximum égale à 20 cm, des processus mettant en jeu des électrons peuvent avoir lieu. Les principaux résultats concernant l'action d'un plasma d'azote sur PP et PE sont :

- XN augmente quand la pression du vide initial diminue /59-61/
- XN est une fonction croissante avec le temps de traitement puis atteint une valeur

plateau /44, 60, 61/

- XN croît linéairement quand le débit d'azote augmente /44, 61/

Kill et al /69/, étudient la modification de la surface du PE par un plasma micro-onde d'air avec comme paramètres de traitement :

- puissances microondes $P_i = 10-80$ W
- pression P comprise entre 0,06 et 4,9 hpa
- d = 65 cm.

Ils identifient deux espèces de l'oxygène, comme responsables de la fonctionnalisation du PE, $O(^3P)$ pour $Q > 300$ sccm et $O(^5S)$ pour $Q < 300$ sccm.

Il existe toujours une incorporation d'oxygène dans la composition de la surface des polymères traités par un plasma d'azote pur /60, 70/. Le mécanisme exact d'une telle incorporation n'est pas encore bien connu. Yasuda explique cette présence par une désorption de l'oxygène, présent sous forme de contamination sur les parois du réacteur, dans la décharge lors du fonctionnement du plasma entraînant la formation de l'oxygène atomique avec une densité élevée.

Le traitement PFDA de films de polymères polypropylène PP et de Polyéthylène téréphtalate PET en PDL entraîne le greffage de fonctions azotées et oxygénées. Après le traitement PFDA/ 44/, le spectre du C1s de ces polymères se complique. Il est alors, dans le cas du PET, résolu en six composantes représentatives chacune d'une fonction particulière du carbone. Aucune nouvelle fonction oxygénée n'est greffée sur la surface du PET. Les fonctions azotées greffées correspondent à des fonctions amines et nitriles.

PET NON TRAITE		
Composante C1	CH	0 (Energie référence)
Composante C2	$\underline{C}-CO_2$	0,7 eV
Composante C3	\underline{CH}_2-O	2,0 eV
Composante C4	$O-\underline{C}=O$	4,0 eV
Composante C5	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,0 eV
PET TRAITE PFDA		
Composante C1	CH	0 (Energie référence)
Composante C2	$\underline{C}-CO_2, \underline{C}-N$	0,7 eV
Composante C3	\underline{CH}_2-O	2,0 eV
Composante C6	$\underline{C}=N$	3,2 eV
Composante C4	$O-\underline{C}=O$	4,0 eV
Composante C5	$\pi \rightarrow \pi^*$	6,0 eV

III.5. Vieillissement des surfaces traitées

Les surfaces qui ont subi un traitement perdent avec le temps leurs propriétés d'adhésion, phénomène déjà largement mis en évidence par les mesures d'énergie libre de surface /71/. Ce processus de perte n'a pas encore été parfaitement appréhendé ; est-ce le résultat d'une dégradation, une migration des fonctions polaires de la surface vers le volume du polymère ? Autant d'interrogations qui donnent lieu actuellement à une recherche active.

R. Foerch et al, montrent qu'au cours du vieillissement à l'air ambiant du PE traité par plasma d'azote, X_o croît alors que XN décroît. Ils expliquent ce comportement par un phénomène de substitution d'un atome d'azote par un /45/ ou deux atomes d'oxygène /61/.

Le vieillissement à l'air ambiant durant 80 jours du PET traité par PFDA n'altère pas la stoechiométrie du PET ainsi traité pour une période au moins égale à 84 jours /44/. Cette stabilité de la surface pourrait être due à un phénomène de réarrangement de la surface n'induisant pas de décroissance dans les rapports stoechiométriques. Une deuxième explication est que la cinétique de décroissance est très rapide et le temps nécessaire pour atteindre la valeur plateau est inférieur au temps écoulé entre l'instant où le traitement est terminé et l'instant où l'analyse est effectuée.

Le vieillissement à l'air ambiant durant 80 jours du PET et du PE traité par un plasma microonde d'oxygène entraîne une disparition totale des fonctions greffées pour le PET, alors qu'un résidu d'oxydation est toujours présent sur la surface du PE /72/. Ceci est dû au fait que tous les polymères n'ont pas le même comportement selon le degré de mobilité de leur chaînes moléculaires et leur polarité. Le PET polaire et possédant des chaînes moléculaires plus mobiles vieillit plus vite que le PE moins mobile et apolaire. En effet à l'air, milieu à faible énergie libre de surface, les bas poids moléculaires générés par rupture de chaînes lors de l'oxydation par plasma peuvent dans le cas du PET migrer plus vite vers le volume du polymère. L'importance de la mobilité des chaînes a été mise en évidence par des expériences sur le PP traité par plasma d'oxygène /73/.

Au cours du vieillissement d'une surface de polymère traitée par plasma, deux processus se produisent simultanément : phénomène de diffusion et réarrangement /74/.

Le processus de diffusion concerne les groupements oxydés de bas poids moléculaire, greffés au cours du traitement ainsi que la réorientation des fonctions oxydées polaires qui ont une énergie libre assez élevée /75/. Cette réorientation entraîne un déplacement qui peut être réversible, soit vers le volume du polymère, soit vers l'interface du polymère avec le milieu de vieillissement. Ceci dépend de la nature initiale du polymère, du milieu de vieillissement, du gaz plasmagène, etc Cette réversibilité est clairement mise en évidence par extraction de groupements amines greffés en surface par plasma sur du PE. Ces groupements se déplacent de la surface hydrophile vers le volume du polymère hydrophobe pendant l'extraction par un alcool et, inversement, du volume à l'interface par contact avec l'acide sulfurique.

Le processus de réarrangement concerne les chaînes polymères sur lesquelles sont fixés des groupements polaires /76/. Ce réarrangement entraîne une énergie libre de surface du polymère traité minimum.

III.6. conclusion

En conclusion, la modification et la fonctionnalisation de la surface d'un polymère est gouvernée par deux types de paramètres :

- les paramètres du plasma

- * nature et degré de pureté des gaz
- * pression
- * débit
- * nature des parois
- * volume du réacteur
- * vide initial
- * puissance et fréquence de la décharge,....

- paramètres du traitement

- * position décharge substrat
- * temps de traitement
- * nature du substrat, dégraissage préalable,.....

En plus de ces différents paramètres, des paramètres propres aux conditions de vieillissement (la durée du vieillissement, le milieu du vieillissement, ..) ont également une influence sur les processus de vieillissement et par conséquent sur le devenir d'une surface traitée.

IV. Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

IV.1. Dépôt chimique en phase gazeuse CVD

a) Généralités

De nombreux procédés permettent d'obtenir un dépôt sur un matériau, ceux-ci sont classés en différentes catégories selon la nature du milieu réactionnel. Les dépôts sont obtenus soit à partir d'une phase gazeuse soit à partir d'une phase liquide.

Les dépôts à partir d'une phase gazeuse peuvent être le produit soit d'un processus de nature purement physique (méthode P.V.D de l'anglais Physical Vapor Deposition) soit d'une réaction chimique, dépôt chimique en phase gazeuse (méthode C.V.D de l'anglais Chemical Vapor Deposition).

Le procédé CVD consiste à mettre un composé volatil du matériau à déposer en contact, soit avec la surface à recouvrir, soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface, de façon à provoquer une réaction chimique donnant au moins un produit solide.

La température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction chimique.

b) Principe de la CVD

Les phénomènes physiques et chimiques qui interviennent lors d'un dépôt par CVD sont complexes ; cependant, dans le cas d'un substrat parfaitement inerte chimiquement, le schéma réactionnel communément admis comporte les étapes suivantes [77] :

- a) Transport des réactifs gazeux par convection forcée vers la zone de réaction.
- b) Diffusion jusqu'à la surface du substrat au travers d'une couche limite.
- c) Réaction hétérogène à la surface du substrat :
 - * Adsorption des molécules et éventuellement dissociation
 - * Diffusion et réaction entre espèces adsorbées ou entre espèces adsorbées et espèces gazeuses
 - * Germination, croissance
 - * Désorption des produits volatils formés.
- d) Diffusion inverse des produits gazeux au travers de la couche limite.
- e) Evacuation des produits gazeux hors de la zone de dépôt par convection forcée.

Au cours de l'étape a, il peut se produire des réactions en phase homogène. En effet, lorsque la concentration en gaz réactif est élevée et que la température du gaz le permet, il peut apparaître un phénomène de nucléation et croissance d'une poudre. Cette

poudre vient se déposer sur le substrat et conduit à la formation d'un dépôt non adhérent à l'aspect pulvérulent. Sauf dans des applications bien précises, ces réactions sont néfastes au processus CVD.

Les étapes b, d et e sont régies par des phénomènes de transfert de matière, alors que l'étape c est régie par la réaction de surface. L'étape la plus lente contrôle la cinétique de dépôt.

L'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction est apportée par chauffage du substrat. Une température élevée est souvent nécessaire, d'où :

- * limitation dans le choix du substrat utilisé,
- * des contraintes résiduelles élevées,...

Ce sont les inconvenients majeurs de cette technique. Des procédés qui permettent de minimiser les températures de dépôt de façon très significative peuvent être préférés.

IV.2. Dépôt assisté par plasma : PECVD et RPECVD

a) Généralités

La conversion de composés volatils en produits solides ou liquides sous l'action d'une décharge à haute fréquence est connue depuis plus d'un siècle. Mais c'est seulement au début des années 60, que les travaux sont passés au stade de l'application industrielle. Celle-ci est très diversifiée mais la connaissance des phénomènes mis en jeu reste insuffisante par suite :

- du nombre élevé des paramètres expérimentaux qui gouvernent les réactions qui se déroulent dans le plasma /78, 79/ ainsi qu'aux interfaces plasma-substrat /80/ (Tableau IV.1).
- de la difficulté de la mise en oeuvre d'outils d'analyse in situ
- de l'impossibilité d'accéder à la composition chimique précise des dépôts obtenus.

Paramètres de la PECVD		
Paramètres de la décharge	Paramètres du substrat	Paramètres de l'appareil
pression dans la décharge fréquence de la décharge puissance de la décharge	taille, forme et matériau du substrat	taille et forme du réacteur position relative d'entrée et de sortie du monomère
	<i>Paramètres liés au monomère</i>	
	nature flux	capacité de pompage type de couplage électrique

Tableau IV.1 : Paramètres expérimentaux

b) Principes de la PECVD et de la RPECVD

En C. V. D. thermique, on met en contact des espèces gazeuses contenant les différents éléments constitutifs du composé que l'on souhaite former, et on les fait réagir grâce à une activation thermique. Le procédé PECVD, qui repose sur l'emploi d'un gaz ionisé hors d'équilibre thermodynamique, permet non seulement de diminuer les températures de dépôt mais aussi de déposer des matériaux et des phases impossibles à obtenir en CVD thermique /81, 82/.

Cependant, on peut modéliser la PECVD par la même suite d'étapes élémentaires qu'en CVD thermique en rajoutant une étape de formation des espèces réactives soit :

- création d'espèces réactives dans une décharge (ionisation, dissociation.....),
- transport des espèces réactives de la source au substrat,
- adsorption des réactifs à la surface,
- réaction et croissance du film,
- désorption et évacuation des produits de réaction.

Les deux points clés de cette technique sont :

- la chimie dans le volume du plasma, c'est-à-dire la formation des radicaux, ions... et éventuellement de précurseurs gazeux autres que les réactants de départ,
- le bombardement du film par les espèces chargées dans le plasma.

L'effet du bombardement par des ions ou des neutres énergétiques sur la croissance des films peut être résumé ainsi /82/:

- Si les particules incidentes ont une énergie < 1 eV, on observe éventuellement une activation de la désorption mais pas de changement dans les phénomènes de croissance.
- Si $1 \text{ eV} < E < 10 \text{ eV}$: la désorption et la diffusion des espèces adsorbées sont activées.
- Pour des ions très énergétiques ($> 100 \text{ eV}$) et pour des flux élevés, on pulvérise la couche de croissance.

Le bombardement d'un film en croissance par des ions est généralement néfaste. Une autre famille de procédés PECVD en post-décharge (Remote PECVD) est également utilisée : la RPECVD.

En PECVD direct, le substrat est plongé dans le plasma, donc soumis au bombardement des ions présents dans la décharge, mais aussi au rayonnement UV émis par certaines espèces excitées. Par ailleurs, les espèces créées sont diverses et de nombreux chemins de réactions peuvent exister. Par conséquent, les réactions de dépôt sont difficilement contrôlables et la pureté des films peut être altérée par l'introduction de liaisons indésirables /83/.

En Remote PECVD (RPECVD) /84-86/, le substrat, placé dans la post décharge où n'existent que des espèces neutres à longue durée de vie, n'est pas soumis à un

bombardement ionique. De plus, cette technique permet de simplifier les mécanismes réactionnels grâce à l'excitation sélective d'un des réactifs (l'autre étant introduit dans la post décharge) et à la diminution du nombre d'espèces réactives.

Ce procédé est donc intéressant puisqu'il permet de séparer la zone de création des espèces réactives de la zone de dépôt. On peut ainsi s'affranchir des problèmes liés au bombardement ionique. En outre, ce découplage confère beaucoup de souplesse au procédé.

IV.3. Procédé PECVD

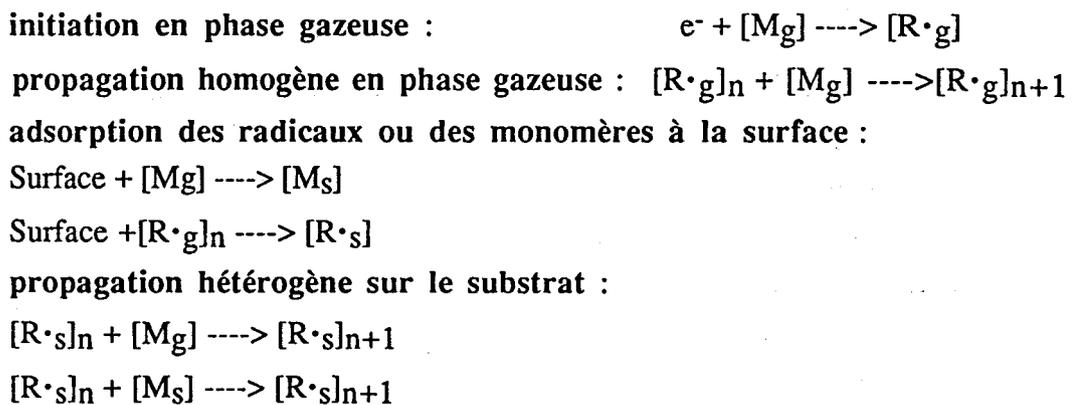
Les couches minces obtenues par PECVD peuvent être inorganiques ou organiques. Le processus d'obtention de dépôt de film organique est traditionnellement connu sous le nom de polymérisation par plasma et par analogie avec la polymérisation classique le composé volatil est appelé monomère.

IV.3.1. Mécanismes de la polymérisation par plasma

En polymérisation classique, un monomère doit comporter obligatoirement soit une double liaison, soit une structure cyclique, soit une fonction réactive, toute molécule organique est un monomère potentiel pour la polymérisation par plasmas.

La littérature distingue deux types de mécanismes de formation des films. Dans les deux cas les radicaux sont principalement responsables de la polymérisation plutôt que les ions, à cause de leur grande concentration relative.

Selon Bell /87/, la réaction entre les espèces radicalaires ou ioniques (minoritaires) générées par des collisions inélastiques électrons-molécules est à l'origine de la polymérisation. Le mécanisme proposé par Bell (Fig. IV.1) fait intervenir différentes étapes de réactions :

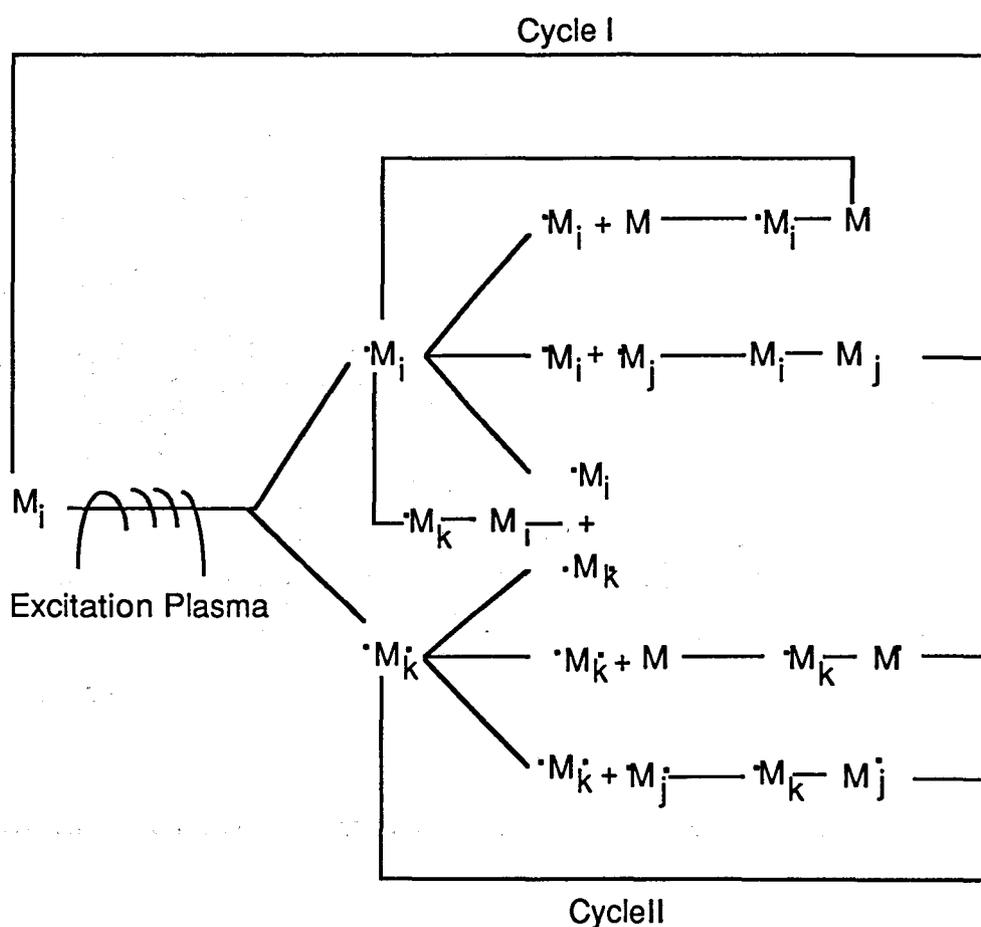


Les indices s et g représentent respectivement les espèces monomères [M] ou radicaux [R] adsorbées à la surface et en phase gaz.

Figure IV. 1. Mécanisme selon Bell /87/.

Selon Yasuda /88/, parmi les différents types de polymérisation, les polymérisations par irradiation (UV, γ , RX) et par effet thermique sous vide semblent être les plus proches des processus observés en plasma.

Il propose un mécanisme hybride de ces deux processus de polymérisation suivant un schéma réactionnel à deux cycles. La représentation schématique de ce mécanisme est présentée sur la Fig. IV. 2. Les radicaux sont obtenus soit par la dissociation des molécules neutres (stables ou excitées) soit par l'ouverture des liaisons multiples. Comme on le constate, les espèces responsables de la propagation peuvent présenter un ou deux sites actifs. Leur poids relatif dépend surtout de la nature du monomère.



Les indices i, j, k sont affectés aux différentes espèces actives,

$\cdot M$ représente des espèces à deux sites réactifs, soit des biradicaux, soit des ions radicaux.

Figure IV. 2. Mécanisme selon Yasuda /88/.

a) Influence de la nature du composé volatil : " monomère "

La nature chimique des molécules influence très fortement la vitesse de dépôt. La Fig. IV.3 montre la variation de la vitesse de dépôt en fonction du flux pour différents monomères /88/:

D'après Yasuda la comparaison entre les vitesses de croissance en plasma pulsé et en plasma continu renseigne sur le mécanisme de croissance selon les cycles I ou II.

Il suppose que ce sont les radicaux qui sont responsables de la polymérisation. Il distingue trois groupes parmi les monomères hydrocarbures. L'évolution des vitesses de dépôts en fonction de la nature du monomère est surtout contrôlée par le taux de radicaux formés et par le mode de leur disparition.

Les acétyléniques et les aromatiques, qui ont une forte probabilité pour donner des radicaux, forment des polymères avec beaucoup de radicaux piégés, la polymérisation suit essentiellement le cycle II.

Les monomères saturés ont une tendance à former beaucoup d'hydrogène et la polymérisation se déroule selon le cycle I.

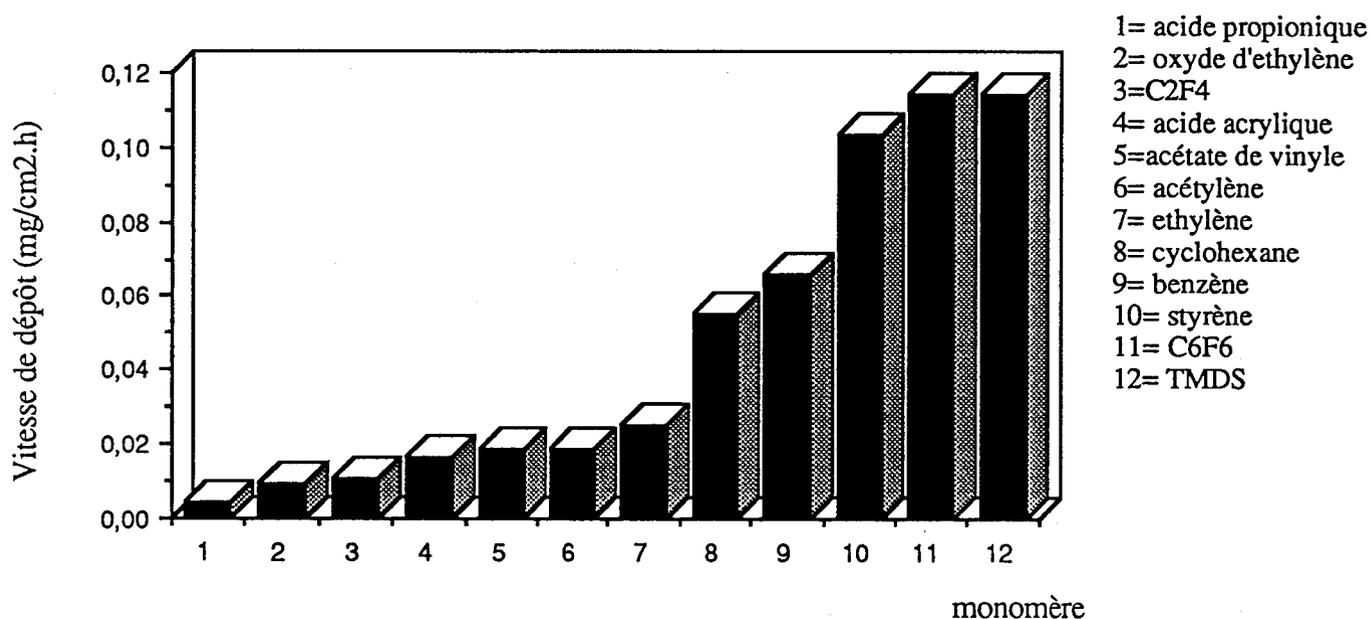


Figure IV.3 : Variation de la vitesse de dépôt en fonction de la nature du monomère /88/.

b) Effet de l'oxygène

Lorsqu'on adjoint au monomère de l'oxygène, on observe généralement une augmentation de la vitesse de dépôt et la fragmentation de la molécule de monomère diminue. Le rôle de capteurs de radicaux de l'oxygène est bien connu dans les polymérisations radicalaires et explique le comportement ci-dessus.

IV.3.2. Dépôts par PECVD à partir d'organosilicones

Les dépôts à partir de produits organosilicones ont été obtenus par utilisation de nombreux types de réacteurs PECVD. Le dépôt par PECVD de couches minces diélectriques telles que SiO_2 , Si_3N_4 et oxynitrides est certainement le procédé qui a trouvé la plus grande utilisation industrielle. Initialement les films étaient formés par la réaction entre le silane (SiH_4) et un gaz N_2O , CO_2 , O_2 , N_2 ou NH_3 . Le silane est utilisé pur ou dilué à 5 ou 10% dans l'argon. En PECVD, l'oxygène est peu employé avec SiH_4 à cause des risques de nucléation en phase gazeuse. S'il l'est, c'est dilué dans l'hélium ou l'argon. N_2O est généralement préféré à CO_2 car la liaison N-O se dissocie plus facilement que la liaison C-O /89/ (1,7 eV et 5,5 eV respectivement).

Des dépôts en couches minces de nitrure (SiN), de l'oxynitride (SiON) et de l'oxyde de silicium (SiO_2) sont obtenus par S. Blain et al /90/ à partir des mélanges gazeux $\text{SiH}_4\text{-NH}_3\text{-N}_2\text{O}$ dans un appareil à plasma microonde, sur des substrats chauffés à 280 °C. Ces auteurs étudient et comparent les propriétés physico-chimiques et électriques de ces dépôts avec des matériaux obtenus par des procédés PECVD et LPCVD (Low Pressure Chemical Vapour Deposition) décrits dans la littérature.

L'emploi des produits organosilicones se généralise car les dépôts obtenus avec ce type de précurseurs présentent des propriétés diélectriques et optiques très intéressantes. Des études font état de l'emploi du (1, 3, 5, 7 TétraméthylCycloTétraSiloxane) TMCTS /91,92/, de (HexaméthylDiSiloxane) HMDS /93-95/, de (l'HexaméthylDiSilazane) l'HMDSN /93, 94, 96/ et du (TétraEthOxySilane) TEOS /97/.

La mise oeuvre est complexe quand il s'agit d'un précurseur liquide, (évaporation directe ou utilisation d'un gaz porteur, chauffage des lignes d'arrivée du gaz), aussi dans le cadre de ce travail, nous avons priviliégié l'utilisation de Composés OrganoSilicones Volatiles (COSV) : le TEMOS (TétraMéthOxySilane) et le TMOS (TriMéthOxySilane) de la famille des alcoxysilanes; le TMDSN (TétraMéthylDiSilazane) et l'HMDSN de la famille des silazanes et le TMDS (TétraMéthylDiSiloxane) de la famille des siloxanes.

Dans ce qui suit nous nous limiterons au dépôt à partir d'organosilicones en RPECVD, pour lesquels nous établirons l'état de l'art des mécanismes de formation et propriétés des films.

IV.4. Dépôts par RPECVD à partir d'organosilicones

IV.4.1. Mécanismes

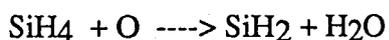
Nous ne parlerons ici que des réactions dans lesquelles le gaz polymérisable est introduit dans une post décharge oxydante.

a) Dépôt de SiO₂ à partir de silane

Deux mécanismes ont été proposés par Meiners /98/ et par Lucovsky/83/ pour le dépôt SiO₂ à partir de SiH₄

Meiners /98/, utilise N₂O comme gaz oxydant. L'oxygène atomique étant présent dans la post décharge, il suppose que la réaction est en chaîne, à séquence fermée et comporte trois étapes :

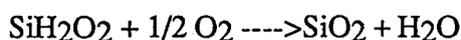
Etape d'initiation :



Etape de propagation de chaîne :



Etape de terminaison ou rupture de chaîne :



Ces différentes réactions interviennent en phase gazeuse ou en phase adsorbée.

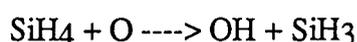
Si un radical SiH_xO_y s'adsorbe, il peut :

- réagir avec O₂ pour former SiO₂. L'eau formée est piégée ou non dans la couche suivant la température du substrat,

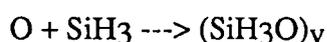
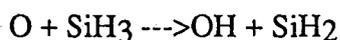
- ne pas réagir et être incorporé tel quel.

La présence de liaisons SiH, SiOH, H₂O sur les spectres IR est ainsi expliquée.

Les récents travaux de Horie /99/ sur la réactivité de l'oxygène atomique, à l'état fondamental O(³P) avec SiH₄ affinent cette hypothèse énoncée en 1982. Ils ont montré, par des expériences de spectrométrie de masse et de photolyse, que l'étape élémentaire est en fait la suivante:

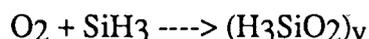


Ensuite, ces espèces réagissent entre elles. Notamment si la quantité de O(³P) est supérieure à la quantité de silane, le radical SiH₃ réagit selon :



Le silanol vibrationnellement excité (SiH₃O)_v se décompose ensuite en libérant de l'hydrogène H₂.

En présence d'oxygène moléculaire, la réaction suivante peut avoir lieu :

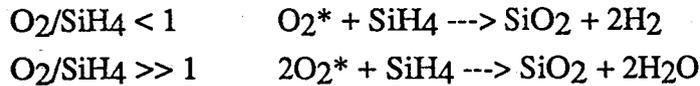


(H₃SiO₂)_v se décompose ensuite en libérant de l'eau.

L'hypothèse d'un précurseur gazeux à l'origine de la réaction de dépôt est plausible d'autant plus que l'oxygène $O(^3P)$ est présent, non seulement dans la post décharge de l'oxygène, mais aussi dans celle de N_2O /31, 100/.

Lucovsky /83/, propose le mécanisme suivant : dans une décharge inductive O_2/He , les molécules d'oxygène métastables réagissent à la surface du substrat avec le silane à l'état fondamental introduit en post décharge.

En fonction du rapport O_2/SiH_4 , deux réactions sont possibles :



Cette hypothèse s'appuie sur différents résultats.

- La vitesse de dépôt n'est reliée, ni à la quantité d'ions (O^+ , O_2^+) mesurée par spectroscopie de masse, ni à l'intensité des raies de l'oxygène atomique obtenue par spectroscopie d'émission. Les auteurs supposent donc que l'oxygène métastable $O_2(^1\Delta)$, non détecté avec leur système, est à l'origine du dépôt.

- De plus, la présence de silanols (Si-OH), siloxanes (Si-O-Si) ou de disilane Si_2H_6 n'a pas été détectée par spectrométrie de masse.

- H_2 est le seul produit de réaction observé lorsque le silane est en excès.

On peut alors remarquer qu'il n'est pas tenu compte de l'oxygène atomique à l'état fondamental non visible en spectroscopie d'émission et non étudié en spectroscopie de masse. De plus, l'oxygène est fortement dilué dans l'hélium, le pourcentage maximal étant égal à 8% alors que, dans le mécanisme précédent, les réactifs étaient non dilués.

b) Dépôt de SiO_2 à partir de TEOS (Adnanov 1992)

En CVD, à basse pression, le TEOS se fragmente /101/ en une molécule intermédiaire qui s'adsorbe puis qui migre et se décompose en SiO_2 . Il s'avère que le mécanisme de dépôt en post décharge /89/ est très proche.

La diminution de la vitesse de dépôt avec la température /89/ suggère que la croissance des couches à partir du TEOS est dominé par un processus d'adsorption / désorption. Au fur et à mesure que la température de substrat augmente l'énergie cinétique des espèces actives augmente, aussi l'adsorption devient plus difficile alors que les probabilités de désorption augmentent.

On adjoint généralement de l'oxygène à la phase gazeuse pour limiter l'incorporation de carbone et augmenter la vitesse de dépôt /102/. Dans une post-décharge RF, le système TEOS/ O_2 a été étudié par Selamoglu et al /102/. Ces auteurs ont montré que le rôle de l'oxygène n'était pas uniquement de favoriser le départ du carbone. En effet, il est

apparu que seule une liaison Si-O de la molécule initiale était conservée dans un réseau SiO₂ formé, les autres atomes d'oxygène provenant de la molécule d'oxygène.

Secrist et al /103/, qui ont utilisé une post décharge micro onde proposent le mécanisme suivant : décomposition du TEOS par l'oxygène atomique en radicaux SiO_x, adsorption de ces radicaux à la surface, migration et construction du réseau.

c) Dépôt de Si₃N₄ à partir de silane

Dans tous les mécanismes proposés pour expliquer la croissance de couches Si₃N₄ à partir d'une post décharge d'azote /81, 104, 105/ ou d'ammoniac NH₃ /81/, l'azote atomique apparaît comme l'espèce responsable de la dissociation de SiH₄ et par là même de la création de radicaux NH, SiH et SiN observables par spectroscopie d'émission.

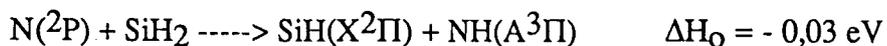
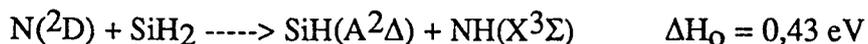
Jauberteau /104/ obtient à température ambiante un dépôt de nitrure de silicium par injection de SiH₄ dans une post décharge d'azote en écoulement et donne quelques réactions probables et responsables de la formation des radicaux SiH, NH et SiN :



La réaction (1) est thermodynamiquement possible si SiH₄ est vibrationnellement excité, soit par exemple, par collision avec N₂(X)_v. Ces radicaux formés peuvent se dissocier suivant :



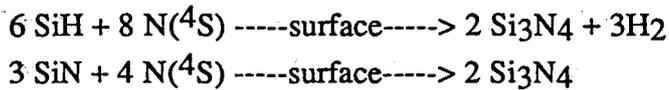
Tous les radicaux formés sont à l'état fondamental. La réaction (5) peut directement conduire à la formation de l'état SiN(A²Σ) d'énergie 3,01 eV supérieure à l'état fondamental. La formation des deux autres radicaux à l'état excité est expliquée par des réactions mettant en jeu des atomes d'azote à des états métastables :



Les auteurs n'identifient pas les chemins réactionnels dominants. Les deux métastables étant en concentration très faible par rapport à N(⁴S) les réactions mettant en jeu ces espèces nous paraissent très peu probables.

L. Bardos /105/ utilise une post décharge d'azote et propose un mécanisme présentant deux processus simultanés :

le premier, homogène, correspond à la création de radicaux SiH et SiN par la réaction entre les atomes d'azote N(⁴S) et la molécule SiH₄, le deuxième, hétérogène, se produit à la surface du substrat selon le schéma réactionnel suivant :



IV.4.2. Propriétés

a) Dépôt de SiO₂ à partir de silane

Lucovsky et al /106/, ont obtenu à partir de mélanges SiH₄/O₂/He dans une post décharge RF des dépôts avec des vitesses de dépôt limitées par la quantité d'espèces réactives disponibles. Les principales caractéristiques des dépôts à partir du silane obtenus par Jackson /107/ sont résumées dans le tableau IV.2. Les paramètres de dépôt sont :

- réacteur : post décharge Surfaguide
- pression: 0,1 - 0,7 Torr
- température du substrat : 200- 400 °C

Gaz	vitesse de croissance	Composition	propriétés
N ₂ O+ He	Vd=100-3000 Å/min -Vd croît avec Φ _m puis se stabilise Vd indépendante de T	Contient 6% de H sous forme : SiOH, H ₂ O pas de SiH	densité = 2,2 g/cm ³ indice: 1,45-1,47 dépend de T

Vd = vitesse de dépôt, Φ_m = débit de monomère

Tableau IV.2 : Propriétés des films obtenus à partir du Silane /107/.

b) Dépôt de SiO₂ à partir de TEOS

W. Kulisch et al /108, 109, 110/, ont obtenu dans une post décharge RF à partir du TEOS des dépôts SiO₂ stoechiométriques. Les propriétés des dépôts obtenus sont discutées en fonction des paramètres de dépôt, la puissance RF, la pression, la température du substrat et des débits de gaz (gaz plasmagène, gaz vecteur, composé

volatil "monomère"). Les principales caractéristiques des dépôts à partir du TEOS sont résumées dans le tableau IV.3.

Les paramètres de dépôts obtenus par Pai et coll sont /111/ :

- réacteur : post décharge Surfaguide
- pression: 0,2 - 2 Torr
- température du substrat : 250- 450 °C.

Gaz	vitesse de croissance	Composition	propriétés
O ₂ /111/	V _d = 50-600 A/min V _d croit avec T V _d croit avec ΦO ₂ V _d croit avec Φ _m	O/Si = 2 -si T > 400°C pas de H ₂ O pas de CH, C-O, C=O	densité = 2,2 g/cm ⁻³ indice: 1,45

Tableau IV.3 : Propriétés des films obtenus à partir du TEOS /111/.

IV.4.3. Autres dépôts

W. Kulisch et al /108, 109, 110/, ont obtenu dans une post décharge RF à partir de l'HMDS des dépôts SiO₂, des dépôts SiO_xC_yN_z sont obtenus à partir de HMDSN. Les principales caractéristiques de ces dépôts sont résumées dans le tableau IV.4.

Monomère	Gaz plasmagène	Composition	propriétés
HMDSN	O ₂ NH ₃ Ar/H ₂	SiO ₂ Oxynitride structure polymérique	indice : 1,53-1,62 V _d = 3-22 nm.min ⁻¹ indice: 1,52
HMDS	O ₂	SiO ₂	indice: 1,38-1,49 V _d = 20-75 nm.min ⁻¹

Tableau IV.4 : Propriétés des films obtenus à partir du HMDSN et HMDS.

Supiot et al /112/ étudie l'interaction du mélange TMDS/O₂ avec une post décharge d'azote en écoulement par spectroscopie d'émission. Le mélange est introduit en PDL à une distance d'environ 1,50 m de la zone de décharge. L'évolution des émissions en fonction du taux d'oxygène ajouté est corrélée aux propriétés et à la composition des dépôts polymériques obtenus. Le mécanisme proposé suppose une polymérisation à trois étapes une étape d'initiation, de propagation et de terminaison. Une étude récente de ces dépôts par analyse RMN donne la stoechiométrie de SiO_{0,86}C₂H_{6,27} pour le dépôt sans oxygène. Celle-ci évolue de façon monotone pour atteindre à 50 sccm d'oxygène la stoechiométrie de SiO_{1,3}C_{1,65}H_{5,43} /113/.

L'étude bibliographique montre que l'utilisation de SiH_4 et de TEOS conduit à des dépôts avec des propriétés intéressantes mais leur mise en oeuvre est délicate (chauffage des lignes d'arrivée de gaz dans le cas du TEOS, ..). L'objectif de cette étude est d'obtenir des dépôts par PFDA à température ambiante avec des vitesses de croissance élevées à partir de Composés OrganoSilicés Volatiles (COSV) : le TétraMéthOxySilane TEMOS et TriMéthOxySilane TMOS de la famille des alcoxysilanes, le TétraMéthylDiSilazane TMDSN et l'HéxaMéthylDiSilazane HMDSN de la famille des silazanes et le TétraMéthylDiSiloxane TMDS de la famille des siloxanes.

Références

1. " Plasma Polymerization and Plasma interactions with polymeric materials"
Edited by H. K. Yasuda,
John Wiley et Sons, New york (1990)
2. D. T. Clark and A. Dilks,
Journal of Polymer Science : Polymer chemistry Ed. Vol. 17, 957(1979).
3. O. Dessaux, P. Goudmand,
Cours Comett, Lille (1992).
4. P. Supiot, O. Dessaux, P. Goudmand,
11 th ISPC, Loughborough, Vol IV, 1522 (1993).
5. P. Supiot,
Thèse, n° 1200, Lille, (1993).
6. " Active nitrogen", A.N. Wright and Winkler
Academic Press, Ed. E. M. Loebel, New york (1968).
7. "A treatise on dinitrogen fixation",
Section I et II : Inorganic and physical chemistry and biochemistry.
Edited by R. W. F. Hardy, F. Bottomtery, R. C. Burns,
John Wiley et Sons, New york (1979).
- 8.B. Mutel,
Thèse, n° 919, Lille, (1981).
9. O. Dessaux, P. Goudmand, B. Mutel,
J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer. 30, 2, 137(1983).
10. G. C. Manella,
Chem. Rev. 63, 1(1963).
11. J. C. Y. Chen,
J. Chem. Phys. 45, 2710 (1966).

12. J. C. Polanyi,
J. Chem. Phys. 31, 1338 (1959).
13. F. Kaufman, J. R. Kelso,
J. Chem. Phys. 28, 510 (1958).
14. B. Massabieaux, A. Plain, A. Ricard, M. Capitelli et C. Gorse,
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 16, 1863 (1983)
15. B. Mutel, M. Bridoux, M. Crunelle, O. Dessaux, F. Grase, P. Goudmand et
G. Moreau,
Chem. Phys. Letters, 104, 290 (1984).
16. H. B. Dunford,
J. Phys. Chem. 67, 258 (1967).
17. F. Gilmore, R. R. Laher and P. J. Espy,
J. Phys. Chem. Ref. Data, 2, 5, 1005 (1992)
18. L. G. Piper,
J. Chem. Phys., 90, 12, 7087 (1992)
19. G. Cernogora, L. Hochard, M. Touzeau and C. M. Ferreira,
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 14, 2977 (1981)
20. F. R. Gilmore,
J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer. 5, 369 (1983).
21. W. J. Marinelli, W. J. Kessler, A. M. Woodward et W. J. T. Rawlins,
J. Chem. Phys. 92, 1796 (1990).
22. H. Patridge, S. R. Loughoff et C. W. Bauschlicher,
(a) J. Chem. Phys. 84, 6901 (1986).
(b) J. Chem. Phys. 88, 3174 (1988).
23. P. E. M. Seigbalm,
J. Quant. Chem. 23, 1869 (1983).

24. "Reactivity intermediates in the gas phase- generation and monitoring"
M. A. A. Clyne and W. S. Nip,
Academic Press, Edited by D. W. Setser, (1979).
25. G. Cernogora,
Thèse d'état, Univ. Paris-Sud, Orsay (1980).
26. Tran Quoc Hoc,
Thèse, n° 85, Univ., Claude Bernard-Lyon 1 (1994).
27. R. Darchicourt
Thèse, n° 2098, Univ. Paris-Sud, Orsay (1988).
28. G. Black et G. Slanger
J. Chem. Phys. 74, 6517 (1981).
29. "Singulet O₂",
R. P. Wayne, CRC Press Inc., Vol 1 (1985).
30. "Electrical discharge in oxygen",
B. Eliasson, Brown Bovari report KRC 83 - 40c, CH-5405, Switzerland (1983).
31. A. Garnier, S. Pasquiers, C. Boisse-Laporte, R. Darchicourt, P. Leprince et
J. Marec,
J. Phys. D. : Appl. Phys. Vol 22, 1487 (1989).
32. F. Normand,
Thèse, Univ. Paris-Sud, Orsay (1991).
33. Y. Takahashi, K. Fukuta and T. Kaneko,
SAE technical paper serie 850320 (1985).
34. D. Chéreau, A. Granier, C. Boisse-Laporte, P. Leprince et J. Marec,
9 th ISPC, Bari, 632 (1989).
35. L. Garby,
Thèse, Univ. Claude Bernard-Lyon 1 (1990).

36. R. Safari,
Thèse, n° 2353, Univ. Paris-Sud, Orsay (1992).
37. M. Sutoh, Y. Morika, M. Nakamura,
J. Chem. Phys. 72, 20 (1980).
38. H. P. Chang et J. H. Thomas,
Journal of Electron Spectroscopy, 26, 203 (1982).
39. S. Nowak, H. P. Haerri et L. Schlapbach,
Surf. Interf. Anal., Vol 16, 418 (1990).
40. " Le vide - Les couches minces - Les couches dures "
Eds. In Fine, A. Richardt et A. M. Durand, (1994).
41. T. Young,
Phil. Trans. Roy. Soc. 95, 65 (1805).
42. " Practical Surface Analysis "
Eds. D. Briggs, M. P. Seah, Vol.1,
John Willey et sons, Chichester, 2nd ed (1990).
43. J. Scofield,
Journal of Electron Spectroscopy, 8, 129 (1976).
44. B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot,
Surf. Interf. Anal., Vol 20, 283 (1993).
45. R. Foerch, N. S. Mc. Intyre et H. D. Hunter,
J. Polym. Sci. Part A, Vol 40, 1903 (1990).
46. A. Canillas, E. Pascual et B. Drévilion,
Rev. Sci. Instr., 64, 2153 (1993).
47. " Ellipsometry and polarized light ",
R. M. Azzam et N. M. Bashara eds., Elsevier Science Publishers, Amsterdam
(1987).

48. N. Blayo,
Thèse de l'université Paris Sud, n° 1878, (1991).
49. R. Benferhat, B. Drévilion et P. Robin,
Thin Solid Films, 156, 295 (1988).
50. R. Benferhat et B. Drévilion,
J. Appl. Phys., 63, 5088 (1988).
51. R. Foerch, N. S. Mc. Intyre et H. D. Hunter,
J. Polym. Sci. Part A, Vol 28, 193 (1990).
52. R. Chasset, G. Legay, J.C. Tourraine et B. Arzur,
Eur. Polym. J. Vol. 24, n°11, 1049 (1988).
53. F. Epailard, B. Pomepui et J. C. Brosse,
J. Polym. Sci. Part A, Vol 31, 2671 (1993).
54. S. Mournet, F. Arefi, M. Goldman et J. Amouroux,
9 th ISPC, Bari, 1167 (1989).
55. C. Hoyez
Thèse, n° 1265, Lille, (1994).
56. B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. Grimblot, A. Carpentier et
S. Szarzynski,
Revue phys. Appl. 23, 1253 (1988).
57. B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand et F. Luchier.
Revue phys. Appl. 25, 1019 (1990).
58. B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand et S. Szarzynski,
Brevet européen, n° 0296002 (1988).
59. R. Foerch et D. Johnson,
Surf. Inter. Anal., Vol. 17, 847 (1991).
60. R. Foerch,
Le vide, les couches minces, suppl.n° 246,213 (1989).

61. R. Foerch, J. Izawa, N. S. Mc. Intyre et H. D. Hunter,
J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Sym., 46, 415 (1990).
62. B. Massabieaux, A. Plain, A. Ricard, M. Capitelli et C. Gorse,
J. Phys. B : At. Mol. Phys. 16, 1863 (1983).
63. " Interaction plasmas froids matériaux"
A. Ricard, ed. Greco 57, Eds. de physique, 241 (1987).
64. A. Ricard,
Revue phys. Appl. 24, 251 (1989).
65. L. J. Gerenser,
Polym. Mat. Sci. Eng. 62, 125 (1990).
66. J. P. Badey, E. Urbaczewski-Espuche, Y. Jugnet, D. Sage, Tran Minh Duc
et B. Chabert,
Polymer, Vol. 35, 12, 2472 (1994).
67. G. Gousset, M. Touzeau, M. Vialle et C. M. Ferreira,
Plasma Chem. and Plasma Processing, Vol. 9, 1 (1989).
68. C. M. Ferreira et G. Gousset,
J. Phys. D.: Appl. Phys., 24, 775 (1991).
69. G. Kill, H. D. Hunter, N. S. Mc. Intyre et W. A. Morrow,
11th ISPC, Loughborough, Vol III, 1230 (1993).
70. H. Yasuda, H. C. Marsh, S. Brandt and C. N. Reilley,
Journal of Polymer Science : Polymer chemistry Ed. Vol. 15, 991(1977).
71. L. Lavielle, J. Schultz et K. Nakajima,
J. Appl. Polym. Sci. Vol. 42, 2825 (1991).
72. C. Magistrini,
Thèse, n° 117, Claude Bernard-Lyon 1, (1992).
73. E. Occhiello, M. Morra, G. Morini, F. Garbassi et P. Humphrey,
J. Appl. Polym. Sci. Vol. 42, 551 (1991).

74. L. Gerenser,
Journal of adhesion science and technology, 7, No 10, 10119 (1993).
75. F. Clouet, F. Epailard et Y. Segui
" Interaction Plasmas Froids-Matériaux",
Publié par C. Lejeune, 21-25 Septembre, 429 (1987).
76. T. Yasuda, T. Okuno and K. Yoshida,
Journal of Polymer Science : Polymer Physics Ed. Vol. 26, 1781(1988).
77. "Vapor deposition",
Edited by R. C. F. Powell, J.H . Oxley, J. M. Blocher,
John Wiley et Sons, New york (1966).
78. E. Kay, J. Coburn et A.Dilks,
Topics in current chemistry 94, 1 (1980).
79. A. K. Sharma,
Journal of Polymer Science : Polymer chemistry Ed. Vol. 24, 3077 (1986).
80. R. L. Cho, H. Yasuda,
J. Vac. Sci. Technol. A4, 5, 2307 (1986).
81. A. Sherman,
Thin Solid films, 113 (2), 135, (1984).
- 82 Y. Catherine,
Les couches minces, supl. 246, 172 (1989).
83. " Thin film processes II ",
J. L. Vossen et W. Kern Ed.,G. Lucovsky, D. V. Tsu, R. A. Rudder et
J. Markunas, Academic press inc., San Diego, USA, 565 (1991).
84. F. Callebert, Ph. Supiot, K. Asfardjani, P. Goudmand, O. Dessaux, P.
Dhamelincourt and J. Laureyns,
J. Appl. Polym. Sci., 52, 1595 (1994).

85. A. Brocherieux, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre, J. Grimblot, M. Brunel et R. Lazzaroni,
Applied Surf. Sci., à paraître (1995).
86. B. Mutel, A. Bentaleb, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot,
Thin Solid films, à paraître (1995).
87. A. T. Bell,
Topics in current chemistry 94, Springer verlag. Berlin (1980).
88. " Plasma Polymerisation",
H. Yasuda, Academic Press. Inc. (1985).
89. D. W. Hess,
J. Vac. Sci. Technol. A2, 2, 244 (1984).
90. S. Blain, J. E. Klemberg-Sapieha et M. R. Wertheimer,
Can. J. Phys. Vol. 67, 190 (1989).
91. B. L. Chin, E. P. Van de Ven
Solid State Technol. 31, 4, 119 (1988).
92. D. A. Webb, A. P. Lans et T. E. Tang,
Extended abstracts, Electrochem. Soc. 89-1, 262 (1989).
93. A. M. Wrobel, M. R. Wertheimer, J. Dib et H. P. Schreiber,
J. Macromol. Sci. Chem., A14 (13), 321 (1980).
94. S. Sahli, Y. Segui, S. Hadj Moussa et M. A. Djouadi,
Thin Solid films, 217, 17 (1992).
95. H. Matsuyama, A. Kariya et M. Teramoto,
J. Appl. Polym. Sci. Vol. 51, 689 (1994).
96. N. K. Eib, K. L. Mittal et A. Friedrichs,
J. Appl. Polym. Sci. Vol. 25, 2435 (1980).

97. Y. Segui, M. Latreche, A. Tissier, J. Khallayoune,
Le vide, les couches minces, supplément (256), 244 (1991).
98. L. G. Meiners,
J. Vac. Sci. Technol., 21 (2), 655 (1982).
99. O. Horie, R. Taege, B. Reimann, N. L. Arthur et Potzinger,
J. Phys. Chem., 95, 4390 (1991).
100. M. Brake, J. Hinkle, J. Asmussen, M. Hawley et R. Kerber,
Plasma Chem. Plasma Process., 3 (1), 63 (1983).
101. S. B. Desu,
J. Am. Ceram. Soc., 72 (9), 1615 (1989).
102. N. Selamoglu., J. A. Mucha, D. E. Ibbotson, D. L. Flamm,
J. Vac. Sci. Technol., B7 (2), 1345 (1989).
103. D. R. Secrist, J. D. Mackenze,
J. Electrochem. Soc., 113 (9), 111 (1966).
104. J. L. Jauberteau, D. Conte, M. I. Baraton, P. Quintard, J. Aubreton et
A. Catherinot,
Plasma Chem. Plasma Process., 10 (1), 401 (1990).
105. L. Bardos,
Vacuum, Vol. 38, 8-10, 637 (1988).
106. G. Lucovsky, D. V. Tsu, S. S. Kim, M. J. Markunas et G. G. Fountain,
Appl. Surf. Sci., 39, 33 (1989).
107. R. L. Jackson, J. E. Spencer, J. L. Mc Guire et A. M. Hoff,
Solid State Technol., 30 (4), 107 (1987).
108. J. Frenck, W. Kulisch, t R. Kassing, R. Arendt et P. Paduschek,
Semiconductor Production -Trends in Manufacturing Equipment and Facilities,
VDE, Berlin, 185 (1989).

109. H. J. Frenck, E. Oesterschulze, R. Beckmann, W. Kulisch et R. Kassing, Materials Science and Engineering, A 139, 394 (1991).

110. H. J. Frenck, W. Kulisch, t R. Kassing, R. Arendt et P. Paduschek, Advances in Plasma Processes, STEP 89, Brussels, 73 (1989).

111. C. S. Pai, C. P. Chang, J. Appl. Phys., 68 (2), 793 (1990).

112. P. Supiot, F. Callebert, O. Dessaux and P. Goudmand, Plasma Chem. and Plasma Proc., 13, 3 (1993).

113. F. Callebert, B. Revel, O. Dessaux, P. Goudmand, J. of high temperature chemical processes à paraitre (1995).

Chapitre II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

I. Traitement de surface

Dans ce paragraphe nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés pour le traitement et la caractérisation de surface des matériaux étudiés.

I.1 Réacteur 2450 MHz

Le réacteur utilisé pour le traitement de surface est représenté sur la figure I.1. Les traitements sont effectués à une distance de 1,50 m de la zone de décharge sous une pression de 5 hPa correspondant à un débit total de 12 NI / min dans un tube de diamètre 40 mm. L'échantillon est alors introduit dans le réacteur et soumis à un vide de l'ordre de 10^{-2} hPa pendant 5 minutes. On règle ensuite les débits des gaz, et on laisse s'établir l'équilibre. On commute alors la puissance qui est pré réglée à la valeur désirée.

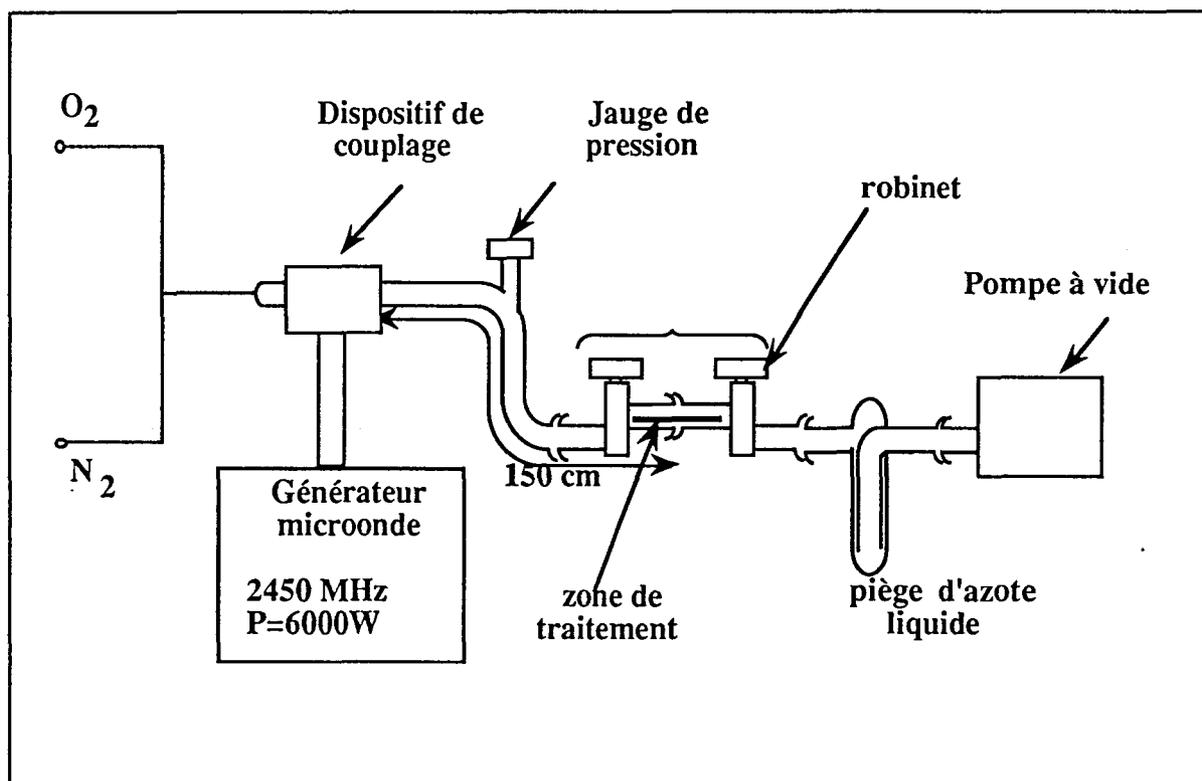


Figure I.1 Dispositif expérimental

I.1.1 Tube à décharge

La décharge est produite dans un tube en quartz de diamètre extérieur 63 mm et d'épaisseur 3 mm. Le tube à décharge est couplé à la zone de traitement par une série de coudes en verre pour éviter, au niveau du substrat, les réactions de dégradation dues aux particules chargées et aux radiations émises par la décharge.

1.1.2 Gaz et dispositif de pompage

L'azote seul de qualité "R" - Air Liquide ou le mélange azote + oxygène (qualité "A" -Air Liquide) sont utilisés pour les traitements plasma. Le gaz est évacué à l'aide d'une pompe Alcatel de débit nominal 250 m³/h équipé d'un variateur de vitesse du roots. La pression du gaz est contrôlée grâce à une jauge de type Pirani PRL 10 - Edwards. Les débits des gaz sont maintenus grâce à des régulateurs de débit massiques RDM 280 - Tylan.

1.1.3 Cavité micro-onde

Le plasma est généré à l'aide d'un coupleur cylindrique résonnant, à la fréquence de 2450 MHz. Mise au point au sein du laboratoire par C. Dupret /1/, cette cavité excitée par antenne à barre capacitive permet d'obtenir un champ électromagnétique TM₀₁₂ intense. La puissance micro onde, délivrée par un générateur Sairem, peut atteindre 6KW. La mesure de la puissance incidente P_i et de la puissance réfléchie P_r permet de déterminer la puissance utile ,P_u, employée à la création du plasma. Afin d'éviter la fusion du tube, un flux d'air comprimé refroidit l'intérieur de la cavité.

I.2 Dispositifs de caractérisation

1.2.1 Spectrométrie XPS

Aucun prétraitement des films de PC n'est effectué, en effet l'analyse XPS du matériau non traité ne révèle la présence d'aucune trace d'impureté.

Le spectromètre utilisé pour l'analyse de surface des échantillons traités est le KRATOS AEI ES 200B. Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.1.

Source	Aluminium K α (1486,6 eV)
Analyseur	Hémisphérique; Mode de fonctionnement $\Delta E/E = \text{Constante}$
Détecteur	Channeltron
Obtention des spectres	Traitement informatique
Profondeur analysée	Fonction du libre parcours moyen des électrons dans la matière : 50-100Å°
Vide	3 pompes à diffusion d'huile (10 ⁻⁸ mbar)

Tableau I. 1 Principales caractéristiques du spectromètre XPS.

a) Références énergétiques

Le calcul des énergies de liaison d'éléments présents dans l'échantillon passe par la connaissance de l'énergie de liaison d'un élément R. Ainsi pour les échantillons analysés dans le spectromètre, c'est l'énergie du pic 1s du carbone de contamination à 285 eV (dû essentiellement aux huiles de pompes) qui sert d'étalon interne.

b) Aspect analytique

Les électrons d'un niveau de coeur qui traversent la surface sans avoir subi de perte d'énergie participent au pic photoélectronique (de coeur). La position et l'intensité de ce pic sont à l'origine des informations essentielles que l'on peut obtenir. Les photopics du carbone 1s, de l'azote 1s et de l'oxygène 1s ont été relevés en modes numériques dans cet ordre pendant 5, 11, 5 minutes respectivement (2 secondes par point sur C1s et O1s et 4 secondes par points sur N1s). Chaque balayage comporte 128 points. Un balayage du carbone 1s est toujours effectué en fin de manipulation pour mettre en évidence les éventuelles évolutions.

c) Traitements numériques des spectres

Pour obtenir les informations nécessaires au calcul quantitatif des éléments qui composent la surface, les spectres obtenus doivent être traités numériquement par :

- Le lissage :

Le lissage du spectre brut permet d'éliminer le bruit et d'améliorer la présentation des résultats expérimentaux.

- Soustraction du fond :

Le fond est dû aux électrons photoémis qui ont perdus par chocs inélastiques une partie de leur énergie cinétique avant d'être détectés. Ils apparaissent donc dans le spectre à une énergie cinétique plus basse. Leur nombre est proportionnel au nombre total d'électrons photoémis. La soustraction du fond est une opération délicate et source d'erreurs systématiques. Les conséquences de ces erreurs seront limitées si tous les fonds sont soustraits dans les mêmes conditions et surtout si seules les tendances relatives sont prises en compte dans l'interprétation des résultats.

-Calcul des aires :

L'aire brute est la somme de tous les comptages effectués dans une fenêtre en énergie donnée. Les calculs d'intensité se font généralement à partir des aires.

-Résolution :

Un pic photoélectrique est représenté par une convolution de deux fonctions : une fonction lorentzienne due à la forme de raie naturelle du pic et une fonction gaussienne due à l'appareillage. La largeur à mi hauteur du pic XPS reflète donc pour partie la durée de vie du niveau atomique considéré, et pour partie la qualité de l'appareillage utilisé. En pratique, l'utilisateur choisit le paramètre de mélange en fonction du pic à résoudre et de son appareillage, et une largeur à mi hauteur totale.

Cette opération permet de connaître la largeur à mi- hauteur du pic. Cette information est d'une importance considérable car elle est la signature de la résolution en énergie de l'appareillage. Elle est généralement comprise entre 1,9 et 2,1 eV pour les pics des issus du polycarbonate.

Lorsqu'un pic photoélectrique contient plusieurs composantes, tel est le cas bien souvent des composés polymériques, il faut nécessairement procéder à une résolution du pic pour connaître les proportions relatives des différentes composantes. Cette opération est délicate et peut être là encore source d'erreurs systématiques. L'utilisateur doit s'imposer une certaine méthodologie et l'appliquer à chaque résolution pour pouvoir ensuite comparer les expériences entre elles.

1.2.2 Ellipsométrie IR

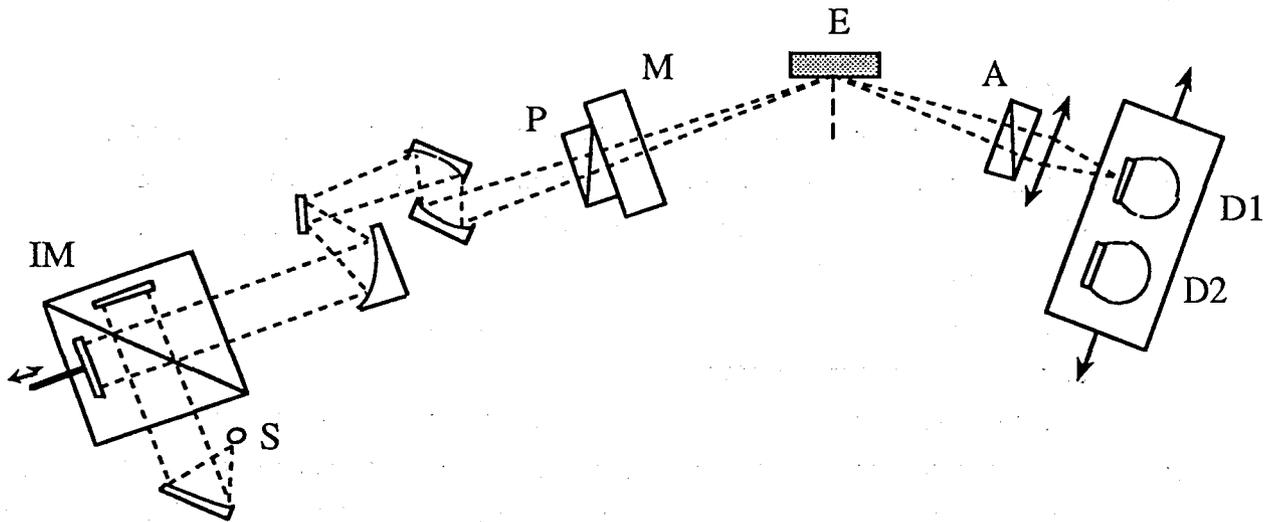
a) Prétraitement

Avant l'analyse IR, un polissage des matériaux non traités est toujours recommandé. Les échantillons PC et PET sont alors polis ($1/4 \mu\text{m}$). Après polissage, les échantillons sont lavés à l'éthanol dans un bac ultrasons deux fois successivement pendant 2 et 5 min. Après lavage, ils sont alors séchés dans une étuve à 70°C pendant 24 heures.

b) Ellipsomètre IRTF

L'ellipsomètre IR à Transformée de Fourier et Modulation de Phase utilisé est décrit par A. Canillas et al /2/, il se compose de trois parties : une partie ellipsométrique comprenant les polariseurs et le modulateur, un dispositif optique et un système d'acquisition de données. Le dispositif optique est représenté schématiquement sur la figure I. 2. Il s'articule de part et d'autre de l'échantillon en un bras incident, comprenant

un polariseur et le modulateur photo élastique et un bras pour le faisceau réfléchi avec un analyseur et deux détecteurs sensibles sur toute la gamme infrarouge.



S: source infrarouge; IM: interféromètre de Michelson; P: polariseur; M: modulateur photoélastique; A: analyseur; D1: détecteur InSb; D2: détecteur HgCdTe; E: échantillon.

Figure I.2 : Dispositif Représentatif de l'ellipsomètre IRTF.

1.2.3. Angle de Goutte

Après traitement, on sort l'échantillon du réacteur et on fait la mesure d'angle de contact après 30 min de remise à l'air.

Une goutte d'eau distillée ou de formamide de volume $1\mu\text{l}$, est déposée sur la surface du matériau. L'utilisation de deux liquides permet de déceler éventuellement les comportements spécifiques à un liquide donné. L'angle de goutte est alors mesuré en alignant la base de la goutte sur l'horizontale et en effectuant une rotation du réticule pour faire coïncider le segment permettant la mesure d'angle avec la tangente à la goutte sur cette horizontale. La valeur retenue est la moyenne de 4 déterminations. La dispersion sur chaque point est de 5 à 10%.

1.2.4. MEB

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) utilisé est un JEOL JSM 5003. Les échantillons ont été préalablement métallisés au carbone. La tension d'analyse est de 3000 Volts, le grossissement est de 1400. Nous avons analysé les surfaces dans le but de comparer les traitements PFDA et PFDAO.

II. Dispositifs de dépôt

L'étude concernant l'élaboration des dépôts est réalisée dans un réacteur opérant à 433 MHz, excepté celle de l'effet barrière à la diffusion d'ions Zn^{++} , pour laquelle les films sont réalisés dans un réacteur 2450 MHz.

Les deux réacteurs sont différents par leur géométrie, leur système d'injection de monomère, la disposition des échantillons et, surtout leur fréquence d'excitation.

II.1. Réacteur 433 MHz

La figure II.1 représente le schéma du dispositif expérimental du réacteur de dépôt.

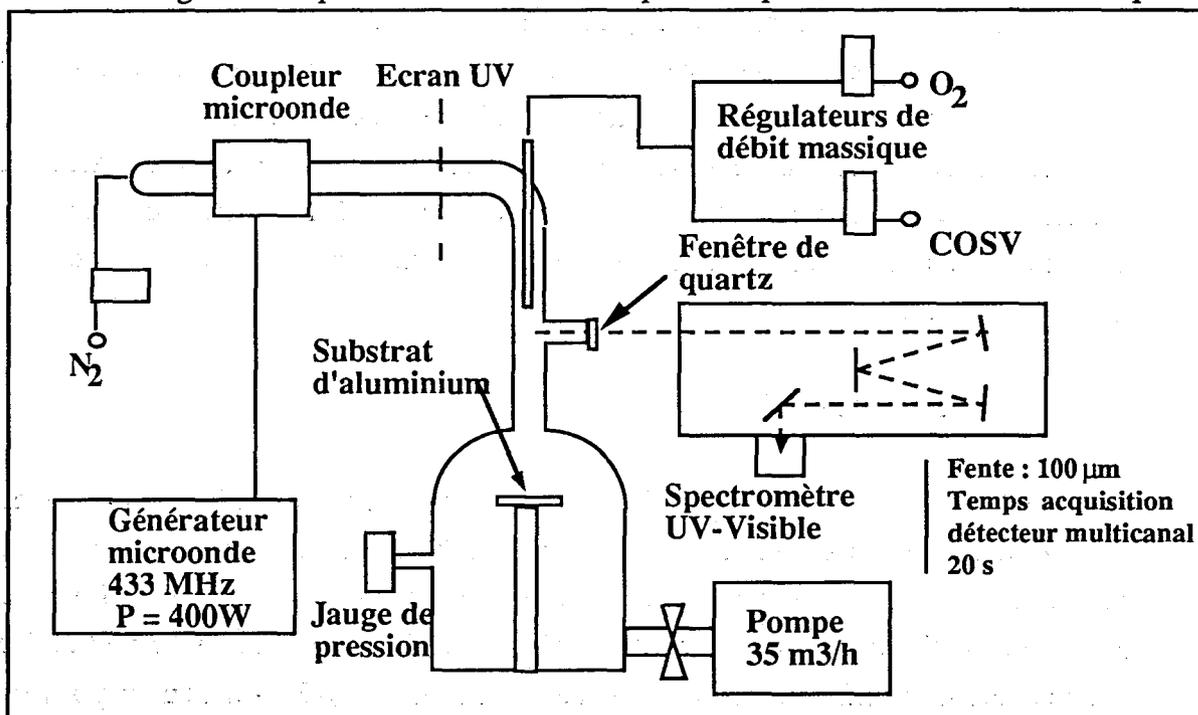


Figure II.1 Dispositif expérimental.

II.1.1 Tube à décharge

Le tube à décharge, en pyrex, présente un diamètre extérieur de 43 mm et une épaisseur de 2,5 mm.

II.1.2 Gaz et dispositif de pompage

L'azote de qualité "U" - Air Liquide-, utilisé comme gaz plasmagène, est évacué à l'aide d'une pompe primaire CP-33 - Alcatel de débit nominal 35 m³/h. Le vide initial de l'installation est de $6 \cdot 10^{-3}$ hPa. La pression du gaz est contrôlée grâce à une jauge de type

Pirani PRL-10 - Edwards. Les débits des gaz sont maintenus grâce à des régulateurs de débit massiques RDM 280 - Tylan. Dans le cas de l'azote, un débit de 3,9 NI/mn est obtenu à 10 hPa et de 0,6 NI/mn à 2 hPa.

II.1.3 Les monomères

Le monomère composé organosilicé volatil (cosv) est introduit dans le sens du flux du plasma, en post décharge au moyen d'un injecteur annulaire. Celui-ci est placé selon deux positions distinctes, une première dite "spectrale" localisée à une distance de 1,50 m en aval de la zone de décharge permet l'analyse de la phase gaz, une seconde dite de "dépôt" située 20 cm plus avant permet la polymérisation. Une telle distance évite au niveau de la zone de réaction les perturbations induites par les particules chargées.

Les monomères possèdent une pression de vapeur suffisante pour être vaporisés dans les conditions de pression expérimentales sans nécessiter de chauffage.

La structure des films est étudiée en fonction de l'addition du dioxygène au monomère. L'oxygène de qualité "A" - Air Liquide- est utilisé à des débits variant de 0 à 98 cm³.mn⁻¹. Le mélange (monomère + oxygène) s'effectue avant l'introduction des gaz dans la chambre de réaction.

II.1.4 Cavité micro-onde

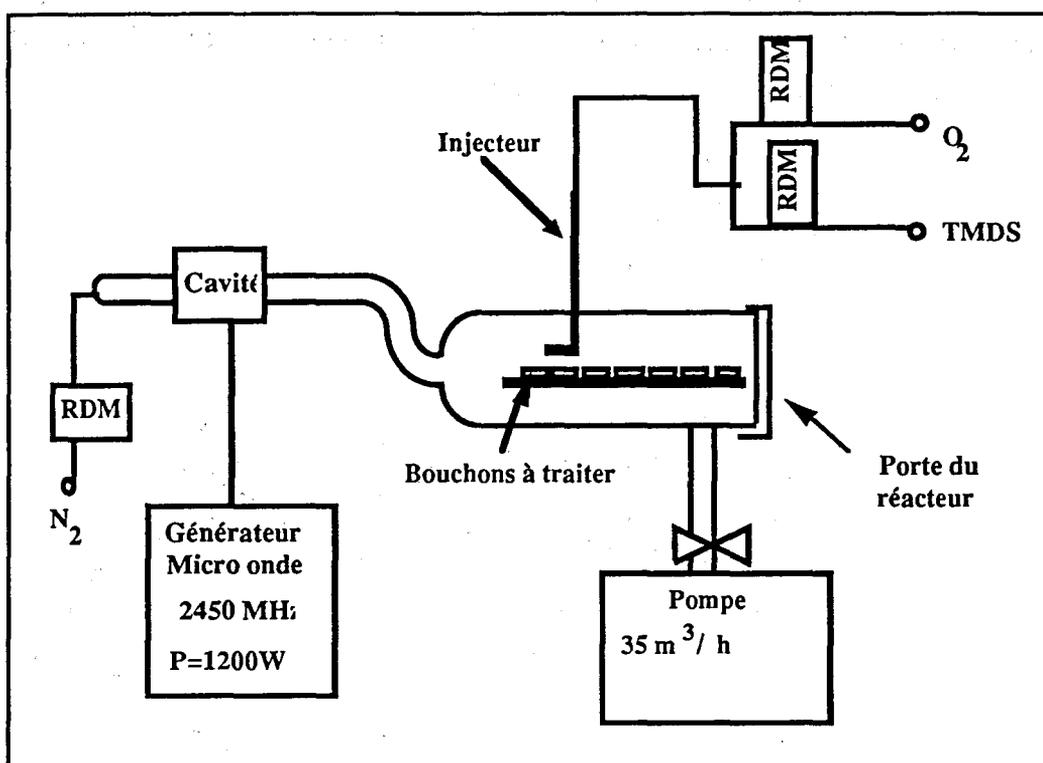
Le plasma est généré à l'aide d'une cavité coaxiale résonnante, à la fréquence de 433 MHz. Mise au point au sein du laboratoire par C. Dupret /3/, cette cavité excitée par couplage capacitif permet d'obtenir un champ électromagnétique TEM intense au niveau du gap constitué de l'espace existant entre la paroi de la cavité et le conducteur central. La puissance microonde délivrée par un générateur GMP 04 KE/433 -Sairem et pouvant atteindre 400W, est amenée à la cavité par un câble coaxial. L'accord de la cavité peut être principalement réalisé par réglage d'un condensateur et grâce à un boîtier d'accord interne au générateur.

II.1.5 Substrat

Des disques de 5 cm² en aluminium sont utilisés comme support des dépôts polymériques. Ils sont disposés perpendiculairement à l'axe d'écoulement. Ils permettent par la qualité de leur pouvoir réfléchissant (98% du signal réfléchi) d'étudier directement en réflexion les films déposés.

II.2. Réacteur 2450 MHz

Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la figure II. 2.



Pompage entre l'injecteur et la sortie du réacteur. Injecteur orienté vers la décharge.

Figure II.2 : Dispositif expérimental

II.2.1 Tube à décharge

Le tube à décharge, en pyrex, présente un diamètre extérieur de 32 mm et une épaisseur de 2,5 mm.

II.2.2 Gaz et dispositif de pompage

L'azote de qualité "R" - Air Liquide-, utilisé comme gaz plasmagène, est évacué à l'aide d'une pompe primaire CP-33 - Alcatel de débit nominal 35 m³/h. Le vide initial de l'installation est de 6.10⁻³ hPa. La pression du gaz est contrôlée grâce à une jauge de type Pirani PRL-10 - Edwards. Les débits des gaz sont maintenus grâce à des régulateurs de débit massiques RDM 280 - Tylan.

II.2.3 Système d'injection du monomère

Le schéma représentatif de l'injecteur est représenté sur la figure II. 3. L'injecteur est orienté vers la décharge à contre courant du flux du PFDA. La figure II. 4 représente schématiquement les écoulements dans le réacteur.

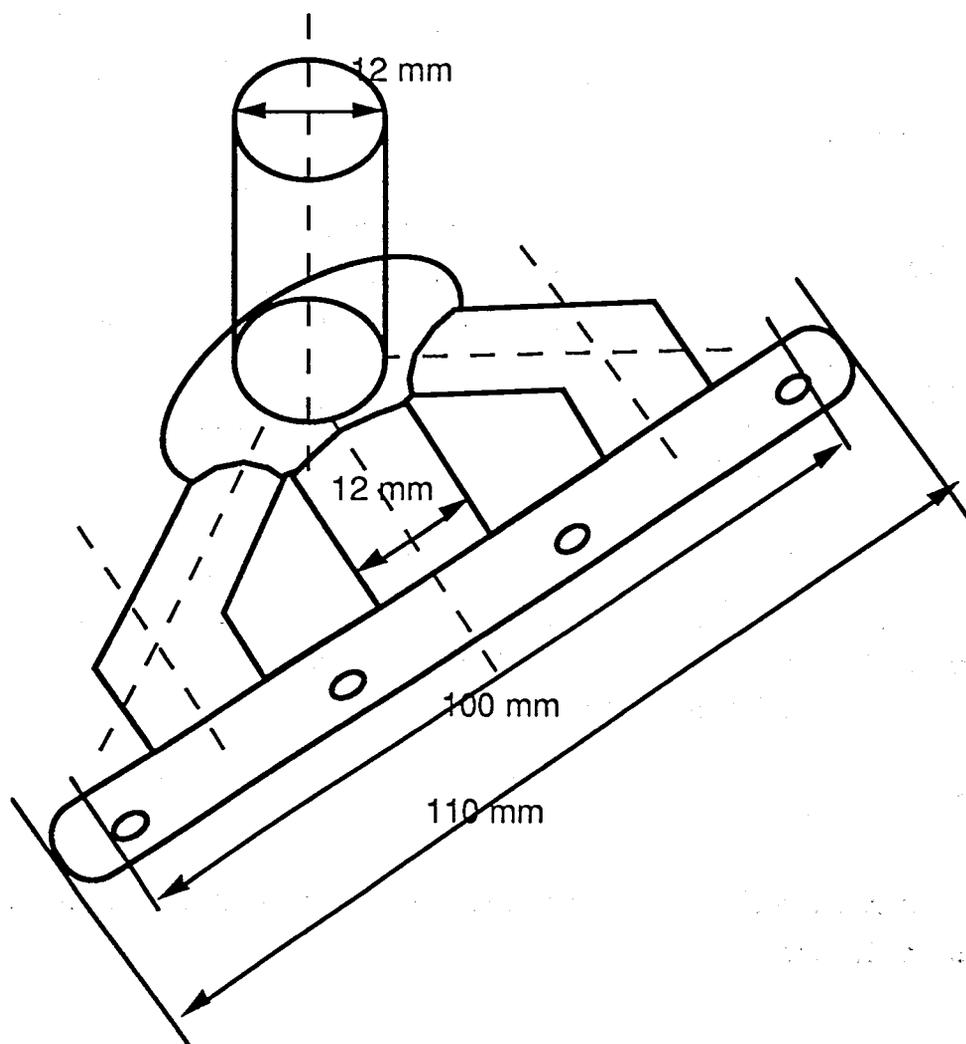


Figure II. 3 : Schéma représentatif de l'injecteur

Cette configuration permet d'obtenir des dépôts homogènes sur une longueur de 50 cm et une largeur de 10 cm.

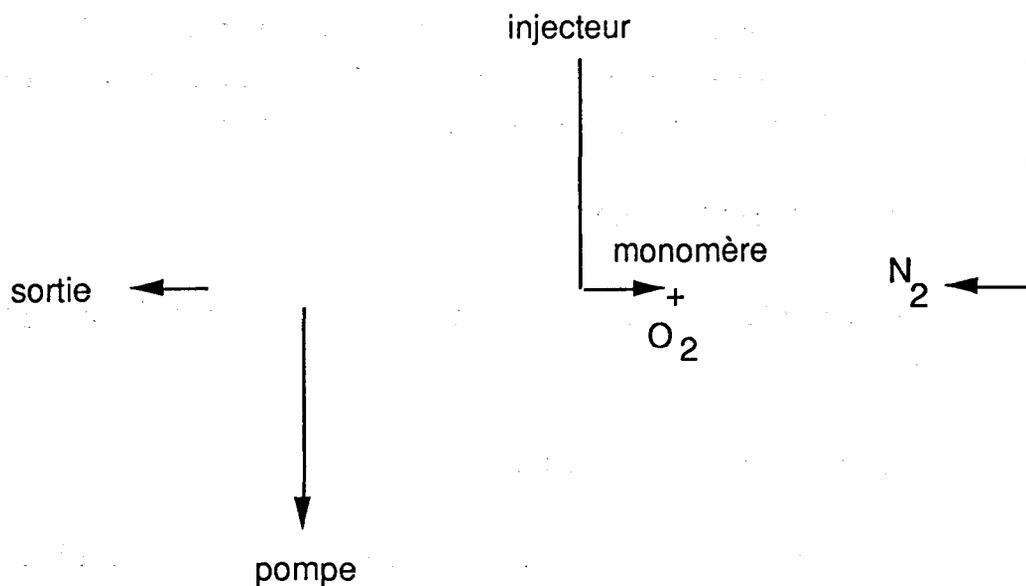


Figure II. 4 : Injecteur orienté à contre courant vers la zone de décharge.

II.3 Dispositifs spectroscopiques de caractérisation

II.3.1 Dispositif d'enregistrement de spectroscopie optique d'émission

a) Monochromateur

Il s'agit d'un spectromètre THR 1000 Jobin-Yvon, de type Czerny-Turner, de longueur focale 1 m, équipé d'un réseau holographique de 1200 traits/mm permettant de travailler entre 190 et 900 nm. Les fentes d'entrée et de sortie ont été ouvertes à 1000 μm pour des enregistrements à faible résolution et à 50 μm pour les études nécessitant une résolution importante.

Dans notre étude, la majorité des acquisitions ont été effectuées avec un détecteur multicanal avec un temps d'acquisition typique de 20 s et une fente de hauteur 100 μm .

b) Photomultiplicateur

Le photomultiplicateur est de type Hamamatsu R446 à cathode multialcaline (Na-K-Sb-Cs) de type syde-on. Le domaine spectral d'utilisation est compris entre 185 - 870 nm. La tension d'alimentation maximum utilisée est de 1000V. L'ensemble (Monochromateur + Photomultiplicateur) est contrôlé par un module Spetralink Jobin-Yvon piloté par microordinateur compatible PC. Les spectres acquis peuvent être traités par microordinateur.

On peut exprimer l'intensité I enregistrée à une longueur d'onde λ par un spectromètre, de facteur de transmission T englobant la réponse spectrale de tout le système optique, muni d'un détecteur de rendement quantique $QE(\lambda)$ par :

$$I(\lambda) = T(\lambda).QE(\lambda).A_{if}(\lambda).[E\text{metteur}]$$

où A_{if} est la probabilité de transition de l'état émetteur et $[E\text{metteur}]$ sa densité volumique.

II.3.2 Spectromètres IR et Raman

Les dépôts sont analysés d'une part par un spectromètre infrarouge à Transformée de Fourier Perkin Elmer 1600 FT-IR en absorption réflexion spéculaire de 15° ($4400-450\text{ cm}^{-1}$), d'autre part par microspectrométrie Raman Dilor XY dont la source excitatrice est la raie verte à $514,5\text{ nm}$ d'un laser à argon ionisé ($3500-150\text{ cm}^{-1}$).

Références

1. C. Dupret, P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand,
Rev. Sci. Instrum. 65 (11) (1994)
2. A. Canillas, E. Pascual et B. Drévilion,
Rev. Sci. Instr., 64, 2153 (1993).
- 3.12. F. Callebert, C. Dupret, O. Dessaux and P. Goudmand,
PCT/EP 91/01488 (1991).

Chapitre III - TRAITEMENT DE SURFACE DE DIFFERENTS
MATERIAUX PAR PLASMA FROID DIFFERE

I. Introduction

L'extraordinaire développement de la chimie des polymères et de leur mise en oeuvre a entraîné la diversification de leur utilisation dans tous les domaines de l'industrie. Cependant, les propriétés d'adhésion et de mouillabilité de ces matériaux sont souvent apparues insuffisantes pour certaines applications (accrochage fibres-matrice des matériaux composites, tenue de la peinture sur les matériaux plastiques dans l'industrie automobile et aéronautique, ...). Les secteurs aéronautique et automobile en particulier sont concernés par ce problème. La voie chimique utilisée présente cependant quelques inconvénients : les réactifs aqueux pénètrent parfois dans la masse du matériau et provoquent une baisse des caractéristiques physiques. D'autre part, on ne peut s'affranchir dans ce cas des processus de séchage-rinçage, ni parfois de l'existence d'effluents toxiques.

L'émergence des plasmas dans le domaine de traitement des polymères date des vingt dernières années. L'utilisation des plasmas prend sans cesse une importance croissante, elle permet en effet tout en conservant les propriétés mécaniques de la masse des polymères de conférer à leur surface des propriétés de mouillabilité, de compatibilité ou de résistance qui accroissent leur performance et autorisent de nouvelles applications.

La fonction d'ingénieur au LEFEMO nous a conduit dans un premier temps, dans le cadre d'un contrat de recherche liant le LEFEMO à la société Aérospatiale, à démontrer l'efficacité du traitement par Plasma Froid Différé (PFD). Les paramètres optimaux de ce procédé ont été déterminés et la comparaison de deux traitements PFD, l'un utilisant l'azote seul comme gaz plasmagène et dénommé PFDA, l'autre utilisant l'azote dopé à l'oxygène et dénommé PFDAO a été effectuée pour un matériau composite stratifié carbone/Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK) afin d'améliorer ses performances de collage. L'étude a porté sur la variation de la teneur en oxygène et du temps de traitement. L'efficacité des traitements a été évaluée par des tests mécaniques qui mesurent la résistance à la rupture des plaques en composites collées traitées PFD. Ces tests mécaniques ont été effectués par l'Institut de la Recherche Appliquée aux Polymères (IRAP), les résultats de cette étude sont confidentiels.

Les résultats concernant la caractérisation XPS des modifications de surface du PEEK et de plaques de graphite traités par PFDA et PFDAO et leur cinétique du vieillissement à l'air ambiant sont présentés sous forme de deux publications l'une dans le journal Surface and Interface Analysis l'autre dans le 11th International Symposium of Plasma Chemistry présentées in extenso.

Ce chapitre concerne en outre essentiellement la caractérisation spectroscopique des modifications de la surface de polycarbonate (PC) traité par PFD. Ce matériau a été choisi en raison de ses propriétés physiques très intéressantes (Cf paragraphe IV. 1). Nous nous attacherons à comparer les deux traitements plasma en post-décharge PFDA et PFDAO.

Dans le cadre de précédents travaux menés au laboratoire par B.Mutel /1/ concernant la caractérisation par XPS du PolyEthylèneTéréphtalate (PET) traité par PFDA, nous présenterons de nouveaux résultats d'analyse obtenus par ellipsométrie IR, qui seront discutés et comparés à ceux obtenus par XPS /1/.

Une étude mécanistique de la fonctionnalisation du PC et du PET traités par PFD complète ce chapitre.

Treatment of Poly(ether ether ketone) (PEEK) Surfaces by Remote Plasma Discharge. XPS Investigation of the Ageing of Plasma-treated PEEK

C. Jama,¹ O. Dessaux,¹ P. Goudmand,¹ L. Gengembre² and J. Grimblot²

¹ Laboratoire de Physicochimie de l'Energétique et des Plasmas, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

² Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, Université des Sciences et Technologies de Lille, URA CNRS D04020, 59655 Villeneuve d'Ascq, France

The effect of a cold remote N_2 plasma (CRNP) or $N_2 + O_2$ plasma (CRNOP) on poly(ether ether ketone) (PEEK) is studied. The amount of nitrogen or oxygen uptake and functionalities are determined by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). After CRNP treatment, the N/C and O/C atomic ratios are 0.301 and 0.333, respectively. Nitrogen functional groups are not detected by CRNOP treatment, and the O/C atomic ratio is then 0.785. The ageing process of the treated PEEK surface in the open air is investigated in both cases. For CRNOP treatment the O/C atomic ratio decreases by carbonate function departure, whereas for CRNP treatment the total amount of nitrogen and oxygen graft atoms goes through a maximum after 1 h of air exposure.

INTRODUCTION

Surface treatment of polymers by plasma techniques has proved to be one of the possible methods for improving the adhesion properties without affecting the bulk characteristics. Physical, chemical and photochemical effects are known to occur during this treatment.¹ Four major effects are created by plasma on polymeric substrates: cleaning, ablation, crosslinking and surface activation.² According to the processing conditions—plasma gas (inert gas, oxygen, nitrogen or a combination thereof), plasma experimental set-up, plasma operating parameters and type of polymer—one or more of these effects may predominate and several studies have been performed on the effect of these different plasmas on various polymers in terms of wettability, adhesion improvement, and plasma-induced chemistry at the polymer surface.³

Most of the plasma surface treatments involved 'direct' plasma techniques, which cause extensive chemical and structural change by plasma particle bombardment, chemical reactions and plasma UV radiation. The substrate is surrounded by the plasma, which can lead to sputter damage. Surface treatment by a 'remote' plasma allows greater control over the number of unwanted reaction pathways, and so provides a much less destructive method for surface modification of polymers in comparison to direct plasma modification.⁴ Indeed, a cold remote plasma (CRP) is characterized by a very-low-charged particle concentration and all effects of CRP on the sample may be presumed to occur purely by the chemical action of the radicals. Such remote plasma treatments have been involved in order to increase the wettability of polymers: polypropylene by cold remote oxygen plasma^{5,6} and by cold remote

nitrogen plasma (CRNP).^{6,7} It is widely known that the increasing of the hydrophilicity of polymer surfaces by plasma treatments decays significantly with time and then levels off to a plateau value. This ageing characterized by a decrease of hydrophilicity is due to a migration of polar fragments, leading to a reorganization of the surface and a stable energy value.^{1,8,9} The aim of this work is to modify the surface of poly(ether ether ketone) (PEEK) by the CRP technique. Indeed, there is an increasing interest in the development of assembly methods for thermoplastic polymers such as PEEK. Fusion bonding techniques are able to produce strong joints for thermoplastic polymers, but the high melting point of PEEK (343 °C) can cause problems owing to distortion and non-uniform heating. Adhesion bonding may, therefore, prove to be a useful technique but owing to the intrinsically low surface energy of the PEEK surface, a pretreatment operation is necessary, e.g. direct oxygen plasma treatment.^{10,11} In this work, the effect of CRNP and cold remote $N_2 + O_2$ plasma (CRNOP) treatments are compared and the ageing of the PEEK surface in the open air is investigated. X-ray photoelectron spectroscopy is used to detect the compositional changes in the surface introduced by the CRP treatments.

EXPERIMENTAL

Materials

Samples of PEEK were provided by ICI in the form of thin film (100 μm). In order to study the possible effect of the degreasing process on the elemental composition

of 'as-received' PEEK, some samples were degreased by ultrasonic cleaning with methyl ethyl ketone for 5 min and then dried for 30 min at 100°C before XPS analysis.

Plasma set-up

A schematic diagram of the experimental set-up is shown in Fig. 1. The gaseous flow, created by continuous pumping, was excited in an electrodeless discharge by means of a microwave generator which delivers variable powers (0–3 kW) at a fixed frequency (2450 MHz). The transmitted power was fixed at 500 W. Plasma gas was either commercial nitrogen (Air Liquide '??' quality: level of O₂ and H₂O < 5 ppm) or 10% O₂ in N₂. Gas flows were measured with RDM 280 AlphaGaz mass flow controllers. Pressure in the reactor was measured by a Pirani gauge. In this study the PEEK samples were treated 'as received' and the duration of exposure to the plasma was maintained at a constant 15 min. During exposure to the remote plasma a gas flux of 12 l min⁻¹ was maintained, giving a pressure of 6.2 hPa. A trap containing liquid nitrogen was placed downstream from the reactor in order to minimize contamination of the sample by diffusion of pump oil. After the CRP treatment, the reactor was filled with dry nitrogen isolated from the plasma unit by the two taps located at the ends of the reactor and then transferred into the glove-box attached to the XPS spectrometer (the glove-box is purged with dry N₂). The PEEK samples (cut as small pieces, 18 mm × 8 mm) were placed on the sample rod and then admitted into the XPS analyser chamber either without any contact with open air or placed in the open air for 1 h or 22 h before XPS analysis.

Surface analysis

The XPS measurements were performed on an AEI ES200B spectrometer. The AlK α x-ray source was operated at 10 kV and 20 mA current emission. Binding energy calibration was based on Au 4f_{7/2} at 84 eV, Ag 3d_{5/2} at 386.2 eV and Cu 2p_{3/2} at 932.7 eV, levels with which C 1s at 285 eV due to carbon contamination from diffusion pump oil agreed well. The base pressure of the vacuum was ~10⁻⁶ Pa during the experiments. The C 1s, O 1s and N 1s spectra were acquired (2 min per scan) by means of a data acquisition system that allowed further computer treatments. Before fitting and integrating, the photopeaks were smoothed by a least-

squares method and the background was linearly subtracted. The peaks were fitted by a procedure based on the independent variations of parameters such as peak positions, widths, heights and Gaussian-Lorentzian peak shape mixed-ratios. Starting from the photopeak intensity ratios, the atomic stoichiometries were determined according to the first principles model¹² using the following expressions

$$n_{\alpha}/n_{\beta} = I_{\alpha i}/I_{\beta j} \times K_{\beta j}/K_{\alpha i}$$

where $I_{\alpha i(\beta j)}$ is the $i(j)$ photopeak intensity (area) of element $\alpha(\beta)$ and $K_{\alpha i(\beta j)}$ is a term that takes into account the cross-section¹³ of the $i(j)$ core-level orbital and the inelastic mean free path and transmission factor of the analyser, both of the latter being kinetic energy-dependent. The efficiency of the electron detector was considered to be constant. No effort has been undertaken to clean the PEEK surface *in situ* by ion etching in order to avoid any undesirable side-reactions.

RESULTS AND DISCUSSION

Untreated PEEK

Figure 2 shows the C 1s and O 1s core-level spectra of untreated PEEK. The O 1s intensity signal of untreated PEEK slightly increases with time of analysis. The O 1s signal-stabilized intensity value of untreated PEEK is the same as the observed stable intensity value of the degreased PEEK sample. It is inferred that the small intensity variation of the as-received PEEK sample is due to some surface contamination in involvement. The C 1s spectrum presents a high-intensity peak (a) at 285 eV which characterizes the carbon atoms not bonded to oxygen atoms and identified as aromatic carbons (C_{aro}). The shoulder (b) appearing on the high-binding-energy side of the peak is due to carbon atoms positively polarized by a neighbouring oxygen: $\underline{\text{C}}-\text{O}$ and $\underline{\text{C}}=\text{O}$. The relative proportion of the three carbon environments is 14:4:1; this structure assumes that the carbon atoms attached to the carbonyl group are no different to the typical carbon atoms in aromatic ring. The low-intensity peak at higher binding energy (c) is a shake-up satellite due to a $\pi-\pi^*$ transition and is commonly present in aromatic compounds.¹⁴ The O 1s core-level spectrum represents two components attributed to carbonyl $\text{C}=\text{O}$ and ether $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ groups. The binding energy values of the different carbons present in the untreated clean PEEK are presented in Table 1 and are compared with the previously observed

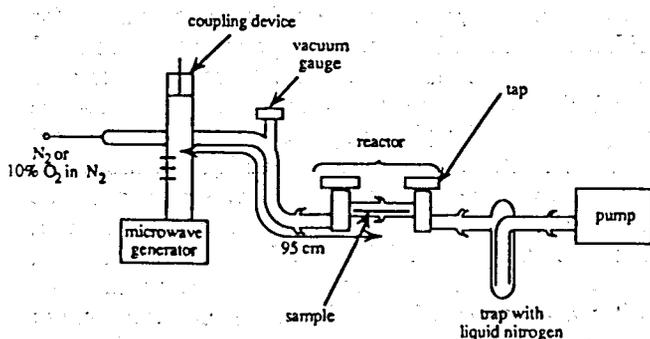


Figure 1. Schematic diagram of cold remote plasma unit.

Table 1. Binding energy (BE) values (eV) of the different carbons in untreated PEEK

	C _{aro}	$\underline{\text{C}}-\text{O}$	$\underline{\text{C}}=\text{O}$	$\pi-\pi^*$	C-O	C-O
This work	285.0	286.4	287.4	291.9	534.0	532.1
Ref. 8*	285.0	286.6	287.7	292.0	—	—
Ref 15	284.9	286.8	—	291.6	533.8	531.6

* Estimated values from decomposed C 1s envelopes.

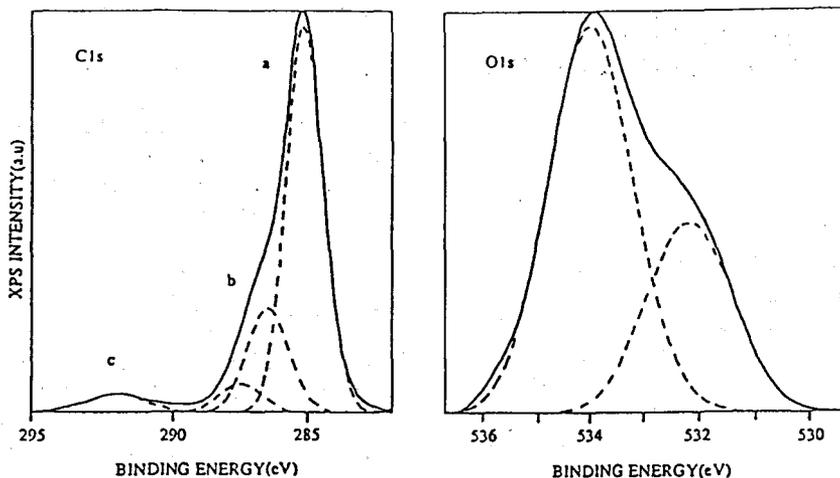


Figure 2. C 1s and O 1s core-level spectra of untreated PEEK.

values;^{8,15} a rather good agreement is obtained. A quite small difference (0.5 eV) appears for the binding energy values of oxygen atoms reported by Lazzaroni *et al.*¹⁵ The experimental relative areas under C 1s envelopes and the elemental composition of oxygen relative to carbon (X_O) determined from O 1s and C 1s signals are presented in Table 2 and are compared to the theoretical data deduced from the repeat unit of PEEK (Fig. 3). The experimental results yield relative ratios of 14.0:3.9:1.1 for the three carbon C 1s environments. Considering the experimental uncertainties, mainly on the weak contribution of the $\pi-\pi^*$ component (feature c in Fig. 2), and those associated with the curve-fitting procedure (no asymmetry parameter has been introduced in the peak shape), it is quite reasonable to assume that the experimental results reflect correctly the carbon architecture in PEEK. The measured relative proportion of the two oxygen environments is close to the predicted proportion of 1:2. The XPS results are also in good agreement with the predicted value of the O/C ratio. All this information points to a well-defined PEEK structure, even in the uppermost layers of the specimen.

Table 2. Relative areas (%) under C 1s and O 1s envelopes and elemental composition of oxygen relative to carbon for untreated PEEK

	C _{aro}	C-O	C=O	$\pi-\pi^*$	C-Q	C=Q	X_O
Exp.	68.5	20.7	5.8	5.0	67.0	33.0	0.150 ^a
Exp. ^b	73.5	20.7	5.8	—	—	—	—
Theory	73.7	21.0	5.3	—	66.6	33.3	0.158

^a This value corresponds to the stabilized O 1s signal.

^b In order to compare the theoretical and experimental results, the $\pi-\pi^*$ carbon atom contribution in the C 1s envelope is added to the aromatic carbon atom contribution.

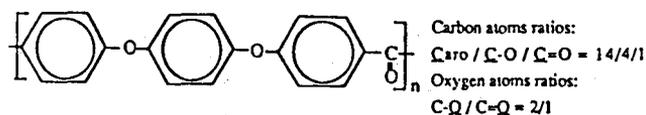


Figure 3. Repeat unit of PEEK.

CRNOP treatment

Cold remote $N_2 + O_2$ plasma is mainly a source of $O(^3P)$ atoms by means of the well-known reaction:¹⁶ $NO + N \rightarrow N_2 + O$; NO is formed in the discharge. After the CRNOP treatment, the PEEK specimen is directly introduced into the XPS spectrometer without exposure to open air—PEEK(woa)—or placed in open air for 1 h—PEEK(oa). In both cases, an N 1s signal appears with very low intensity and the amount of nitrogen relative to carbon calculated from the C 1s and N 1s signals can be neglected ($X_N = 0.03$). The C 1s (Fig. 4) core-level spectra for PEEK(woa) and PEEK(oa) reveal grafting of new oxidized functions onto the surface. The amount of oxygen decreases significantly after placing the specimen under normal atmospheric conditions for 1 h. Three apparent maxima are evident from C 1s core-level spectra of PEEK(woa) and PEEK(oa). Three-component decomposition leads to large values of the widths at half-maximum (2.5 eV). No reasonable attribution can be made for these three components and this decomposition procedure will be rejected. So six-component decomposition for PEEK(woa) and five-component decomposition for PEEK(oa) can be proposed (Fig. 4). The peak at the lowest binding energy represents the hydrocarbon unit (285 eV). The peak shifted by 0.8 eV represents $\underline{C}-CO_2$ carbon atoms. The peaks at higher binding energy (shifts of ~ 1.9 eV and 2.9 eV) represent ether or hydroxyl groups and carboxyl groups, respectively. The latter two peaks with a binding energy shift of ~ 4.2 eV and 5.6 eV represent carboxyl groups in acid or ester and carbonate-type groups. Binding energy values for PEEK(woa) and PEEK(oa) are presented in Table 3 and are in good agreement with those for untreated PEEK (Table 1). The appearance of carbonate-type groups and carboxyl groups onto the PEEK(woa) surface indicates a cleavage of aromatic structure which should correspond to the total disappearance of the shake-up satellite. Indeed, the $\pi-\pi^*$ carbon contribution in the C 1s band of PEEK(oa) is difficult to evaluate; it is far less than 5% (the value for the starting material) so it can be neglected. The $\underline{C}-CO_2/C=O_2$ areas under the C 1s envelope ratio is equal to 1.01 for PEEK(woa) and equal to 1.0 for PEEK(oa). These two values are

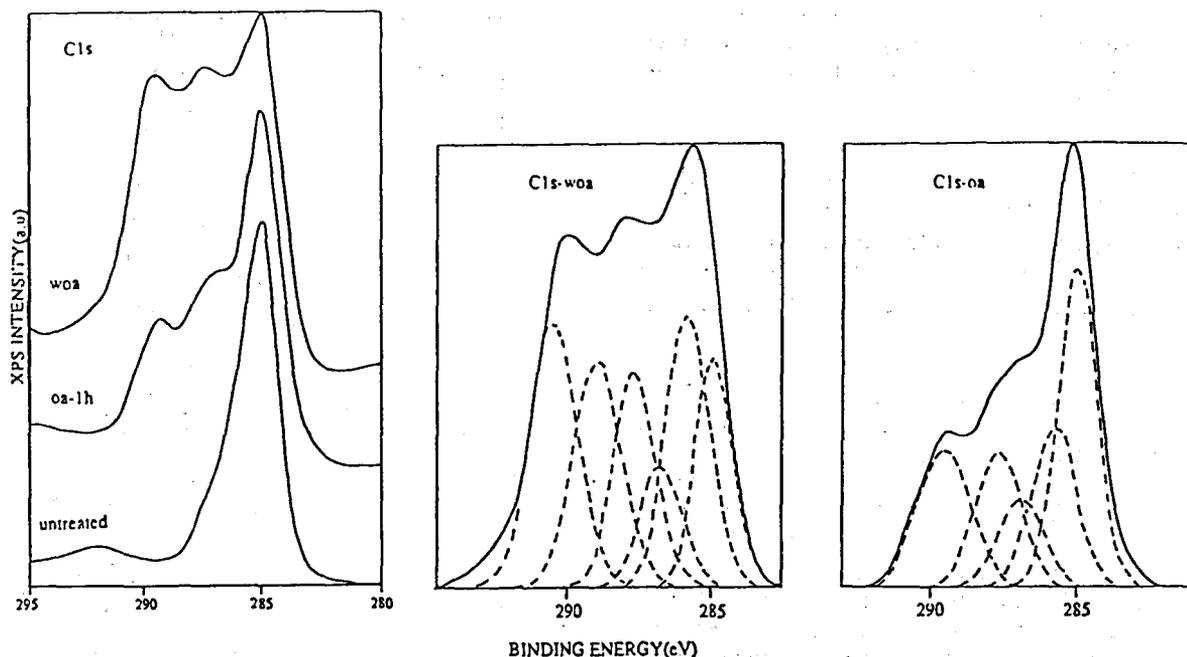


Figure 4. C 1s spectral decomposition for CRNOP-treated PEEK(woa) and PEEK(oa) after 1 h.

Table 3. Binding energy (BE) values (eV) and relative areas under C 1s envelopes

	PEEK(woa), 0 h air exposure		PEEK(oa), 1 h air exposure	
	BE	Comp. (%)	BE	Comp. (%)
$\underline{C}_{\text{aro}}$	285.0	15.0	285.0	34.0
$\underline{C}-\text{CO}_2$	285.9	19.5	285.7	19.5
$\underline{C}-\text{O}$	286.9	9.0	286.9	10.6
$\underline{C}=\text{O}$	287.8	15.7	287.9	16.4
$\underline{\text{CO}}_2$	289.1	19.2	289.4	19.5
$\underline{\text{CO}}_3$	290.6	21.6	—	—

consistent with the expected value of 1.0, assuming that all $\underline{\text{CO}}_2$ groups are bonded to carbon initially identified as $\underline{C}_{\text{aro}}$.

According to the symmetrical appearance of the O 1s band of treated PEEK, it is difficult to suggest a convincing hypothesis about the number of functional groups. Nevertheless, the O 1s PEEK decomposition must agree with the C 1s decomposition. The references in the literature dealing with treated PEEK do not give much detail on the decomposition of the O 1s core

level. For example, the O 1s spectra of treated PEEK are decomposed into the two components $\underline{C}=\underline{\text{O}}$ (in carbonyl and acid-type groups) and $\underline{C}-\underline{\text{O}}$ (in ether and acid-type groups) by Pawson *et al.*¹¹ The O 1s core-level spectra of the CRNOP-treated PEEK specimen have been decomposed. The corresponding binding energy values and the results on the relative compositions (%) of each individual component are reported in Table 4. The measured ratio of the contribution of carbonyl oxygen atoms $\underline{C}=\underline{\text{O}}$ in carboxyl and carbonate-type groups and the contribution of $\underline{C}-\underline{\text{O}}$ in the same groups is equal to 0.96 for PEEK(woa) and 0.99 for PEEK(oa); these two values are close to the theoretical ratio of 1.0. A shift of the apparent kinetic energy at the maximum of the O 1s band of PEEK(woa) is observed as a function of time during XPS analysis. This is due to a modification of the surface charging potential during the photoelectron emission. This apparent modification of kinetic energy is taken into account for the calculation of binding energy values.

In Table 5, X_{O} and the number of oxygen atoms grafted per repeat unit (N_{O}) are reported for CRNOP-treated PEEK. The O 1s/C 1s intensity ratio suggests a big enhancement in the O/C stoichiometry: it varies

Table 4. Binding energy (BE) values (eV) and relative areas under O 1s envelopes

	PEEK(woa), 0 h air exposure		PEEK(oa), 1 h air exposure	
	BE	Comp. (%)	BE	Comp. (%)
$\underline{C}-\underline{\text{O}}$	532.1	10.2	532.2	8.4
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	533.3	41.0	533.3	42.8
$\underline{C}-\underline{\text{O}}$	533.8	6.3	533.7	5.5
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---O} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{---C} \text{---} \text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$	534.2	16.3	534.5	43.3
	534.9	26.3	—	—

Table 5. Elemental composition of oxygen relative to carbon and the number of oxygen atoms grafted for CRNOP-treated PEEK

	X_o	N_o^*
PEEK(woa), 0 h air exposure	0.785	12.0
PEEK(oa), 1 h air exposure	0.636	9.2

* $N_o = 19 \times [X_o - X_o(i)]$; $X_o(i) = 0.150$ is the experimental value of X_o for untreated PEEK and 19 is the total number of carbon atoms per repeat unit.

from 15.0:100 for the starting material to 78.5:100 for the treated PEEK(woa). The effect of a long exposure time was not studied in our work.

Tables 3 and 4 show the disappearance of carbonate-type groups of PEEK(woa) after 1 h of air exposure, leading to a decrease in the total intensity level of oxidized functions. One explanation of the decrease of the O/C ratio after air exposure of the treated PEEK surface is that carbonate-type groups grafted by CRNOP are very labile and lead to a desorption of CO_2 and/or CO. Such an O/C ratio decrease due to the loss of CO_2 and/or CO is accompanied by severe bond breakage and desorption of short-chain species. Such surface rearrangements have already been observed for plasma-treated polycarbonate polymers.¹⁷ This O/C decrease can also be due to a migration into the bulk of small polar groups produced by plasma modification. The migration is caused by an incompatibility between these groups and the less polar subsurface¹⁸ and involves a reorganization of the polymer surface. We have no evidence as to which of these two mechanisms is dominant for our treated specimens. Very precise analyses of desorption products and a comparative study of ageing by storage in air and under vacuum should give, in the future, more details on the ageing mechanisms.

CRNP treatment

After CRNP treatment of PEEK, nitrogen and oxygen atoms are incorporated into the PEEK surface. The N 1s spectra show an intense signal at 400.4 eV. Not only do nitrogen functional groups appear but so also do oxygen functional groups, leading to a complex and very speculative decomposition of C 1s spectra. Such an oxygen incorporation during remote nitrogen plasma treatment is always observed.^{6c} The C 1s core-level spectra for untreated PEEK, treated PEEK(woa) and treated PEEK(oa) for 1 h or 22 h are compared in Fig. 5. The intensity level of grafted oxygenated functions increases after 1 h of air exposure and then decreases after 22 h of air exposure. Table 6 shows X_N , X_O , N_N and N_O values where, as already defined, X_i represents the composition of element i relative to carbon and N_i the average number of element i grafted in one PEEK repeat unit. It appears that the number ($N_N + N_O$) of grafted atoms is very important. Its initial amount for PEEK(woa) with the CRNP treatment is slightly lower (~9.5) than that observed with the CRNOP treatment (~12, Table 5), but after air exposure the results appear similar (1 h air exposure: 9.97 vs. 9.2). The transient increase observed after placing the specimen under

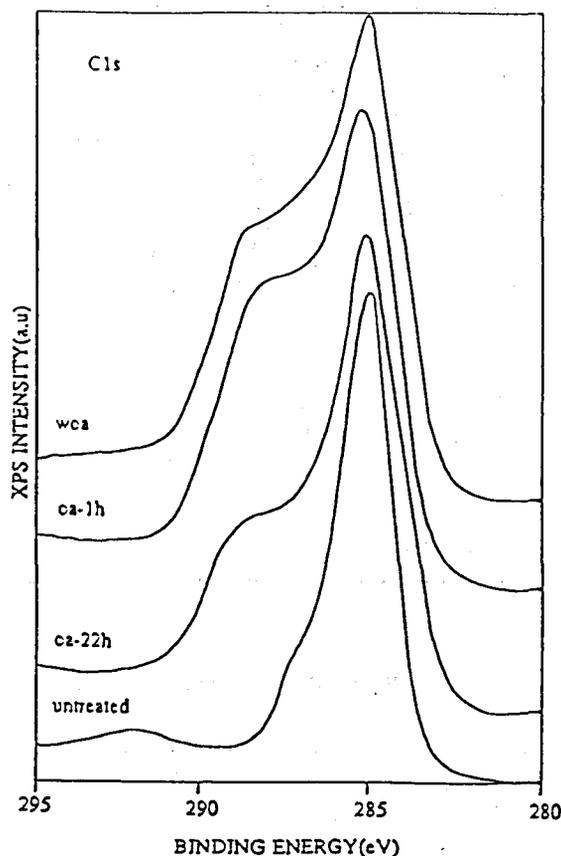


Figure 5. C 1s spectral profiles for the untreated PEEK sample and CRNP-treated PEEK(woa) and PEEK(oa) after 1 h and 22 h.

Table 6. Elemental composition of oxygen and nitrogen relative to carbon and the number of oxygen and nitrogen atoms grafted for CRNP-treated PEEK

	X_N	X_O	N_N	N_O	$N_N + N_O$
PEEK(woa),	0.301	0.333	6	3.07	9.47
PEEK(oa),	0.290	0.385	5.51	4.46	9.97
1 h air exposure					
PEEK(oa),	0.251	0.301	4.77	2.87	7.64
22 h air exposure					

normal atmospheric conditions for 1 h after CRNP treatment is attributed to a fixation of atmospheric oxygen by the radicals present onto the surface of the treated polymer. It is possible that this could lead to a classical auto-oxidative degradation process with the formation of volatile molecules such as CO_2 , CO, NO and NO_2 , which will further desorb. This desorption provides a basis for a possible explanation of the decrease of the intensity level of oxidized functions. The aging process seems therefore to be governed by two successive steps: fixation of atmospheric oxygen, followed by desorption of volatile molecules produced by auto-oxidation of the treated PEEK surface.

CONCLUSION

The effect of CRNP on a PEEK surface is studied and compared to the effect of CRNOP treatment. Oxygen

and nitrogen functionalities are evident by XPS with CRNP treatment but only oxygen functions are detected with CRNOP treatment. In both cases the surprising result is the important amount of nitrogen (and/or) oxygen incorporation onto the PEEK surface. Without air exposure of the PEEK specimens after the remote plasma treatments, the amount of grafted oxygen or oxygen + nitrogen is ~9.5–12 per polymer repeat unit containing 19 carbon atoms. The PEEK

surface is therefore considerably affected by such treatments. The aging process of treated PEEK in the open air is quantitatively different for the two kinds of plasma (CRNOP or CRNP). For the CRNOP treatment, N_O decreases from 12.0 to 9.2 (~23%) by carbonate function departure (desorption from the surface or deep incorporation into the polymer framework) whereas for the CRNP treatment $N_N + N_O$ goes through a maximum after 1 h of air exposure.

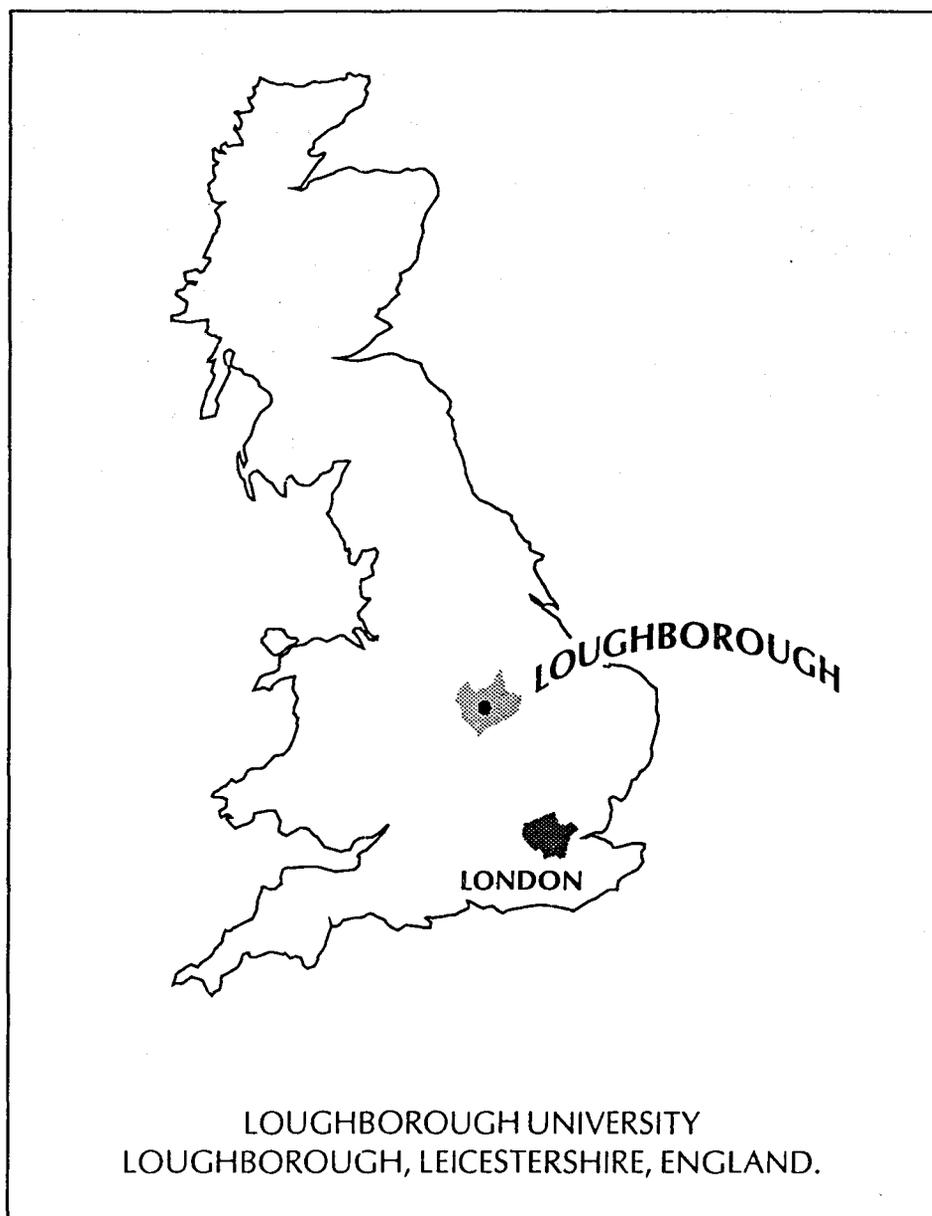
REFERENCES

1. J. Friedrich, I. Loeschcke, H. Frommelt, H. D. Reiner, H. Zimmermann and P. Lutgen, *Polym. Degrad. Stabil.* **31**, 97 (1991).
2. E. M. Liston, *J. Adhes.* **30**, 199 (1989).
3. H. V. Boenig, *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology*. PA Technonic Publ. Co., Lancaster (1988).
4. S. S. Kim, D. V. Tsu and G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 1740 (1988).
5. K. Fukuta, T. Kaneko and Y. Takahashi, E.P. nos 0120307 and 841019268 (1984).
6. (a) R. Foerch, N. S. McIntyre and D. H. Hunter, *J. Polym. Sci., Part A* **28**, 193, 803 (1990); (b) R. Foerch, *Le Vide, les Couches Minces, Suppl.* **246**, 213 (1989); (c) R. Foerch, N. S. McIntyre, R. N. S. Sodhi and D. H. Hunter, *J. Appl. Polym. Sci.* **40**, 1903 (1990); (d) R. Foerch and G. Beamson, 10th I.S.C.P., Bochum, Germany, Vol. 3, 2.5.2.
7. (a) O. Dessaux, B. Mutel and S. Szarzynski, E.P. no. 0296002 (1991); (b) O. Dessaux, B. Mutel, P. Goudmand, J. Grimblot, A. Carpentier and S. Szarzynski, *Rev. Phys. Appl.* **23**, 1253 (1988).
8. W. J. Brennan, W. J. Feast, H. S. Munro and S. A. Walker, *Polymer* **32**, 1527 (1991).
9. H. S. Munro and D. I. McBriar, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **56**, 337 (1987).
10. J. R. G. Evans, R. Bulpitt and M. Ghezal, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1**, 291 (1987).
11. D. J. Pawson, A. P. Ameen and R. D. Short, *Surf. Interface Anal.* **18**, 13 (1992).
12. C. J. Powell and P. E. Larson, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 186 (1978).
13. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, 129 (1976).
14. J. J. Pireaux, J. Riga, R. Caudano and J. Verbist, in *Photon, Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties*, ed. by D. W. Dwight and H. R. Thomas, p. 169. Am Chem. Soc., Washington (1981).
15. R. Lazzaroni, N. Sato, W. R. Salaneck, M. C. Dos Santos, J. L. Bredas, B. Tooze and D. T. Clark, *Chem. Phys. Lett.* **175**, 3, 173 (1990).
16. A. Michael, A. Clyne and W. S. Nip, *Reactive Intermediates in the Gas Phase*, ed. by D. W. Setser, Chapt. 1, p. 10. Academic Press, New York (1979).
17. L. J. Gerenser, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **62**, 125 (1990).
18. H. S. Munro and D. I. McBriar, *J. Coat. Technol.* **60**, 41 (1988).

11th INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PLASMA CHEMISTRY

Sunday 22nd August – Friday 27th August 1993

SYMPOSIUM PROCEEDINGS



IUPAC



LUT

Volume 1

Sponsored by the International Union of Pure and Applied Chemistry.
Co-sponsored by the Institution of Electrical Engineers.

Edited by John Harry

COLD REMOTE NITROGEN PLASMA TREATMENT OF GRAPHITIC CARBON SURFACE : XPS STUDY.

C. Jama*, O. Dessaux*, P. Goudmand*, L. Gengembre⁺ and J. Grimblot⁺.

*Laboratoire de PhysicoChimie de l'Energétique et des Plasmas

⁺Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène - URA CNRS 04020

Université des Sciences et Technologies de Lille

59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (FRANCE)

ABSTRACT

The surface of graphitic carbon has been treated by a Cold Remote Nitrogen Plasma (CRNP) or N₂+O₂ plasma (CRNOP). The treatment leads to a functionalization and a modification of the surface chemistry. Structural changes after the exposure to open air of the treated graphitic carbon surface are considered. The ageing process is followed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) technique.

INTRODUCTION

Surface functionality is a main factor in carbon matrix adhesion and thus in mechanical performance of composite materials. Graphitic carbon is usually treated by oxidative methods in order to increase the density of functional groups on its surface. Cold "Remote" Nitrogen Plasma (CRNP) treatment provides an interesting recent method applied to surface treatment. This treatment is exempt from ionic bombardement or UV light, so allows better control and greater understanding of the chemistry of the treated surface. In comparison with "direct" plasma surface treatment, CRNP is a much less destructive method and allows a greater control over the number of unwanted reaction pathways.

It is widely known that plasma treated surface shows a decrease in adhesion performance after air exposure. The effect of exposure to open air of plasma treated Kevlar surface has been studied /1/. The author suggests that a such decay is due to a recombinaison of free radicals and/or oxidation of activated sites. In a previous paper /2/, we studied the ageing process in open air of CRNP treated PEEK. In this paper, a preliminary work is made to understand the behaviour of CRNP treated graphitic carbon after air exposure. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique is used.

EXPERIMENTAL

Plasma set-up

Two experimental set-up are used. The first one is shown in Fig.1. Nitrogen plasma was created in a 12 mm diameter pyrex tube by Broida

cavity /3/ related to a 2450 MHz microwave generator. The absorbed power was 200 W. During exposure to the remote plasma a gas flux of 1.5 slpm (standard liter per min) was maintained giving a pressure of 4.2 hPa. The second one is described in /2/, with a new cavity /4/. The absorbed power was 500 W. A gas flux of 12 slpm was maintained giving a pressure of 6.2 hPa. Plasma gases were either commercial nitrogen (Air Liquide "R" quality (level of O₂ and H₂O less than 5 ppm)) or 10% O₂ in N₂. Gas flows were measured with RDM 280 AlphaGaz mass flow controllers. Pressure in the reactor was measured by a Pirani gauge. In this study the exposure duration to the plasma was maintained constant at 15 min. After the treatment, the carbon samples (cut as small pieces 18 mm x 8 mm) were immediately admitted into the XPS analyzer - the time of contact with open air less than 5 min was considered equal to zero hour : (oa) 0h- or placed on purpose in the open air for (oa) 1h, 2h, 4h, or 24 hours before the XPS analysis.

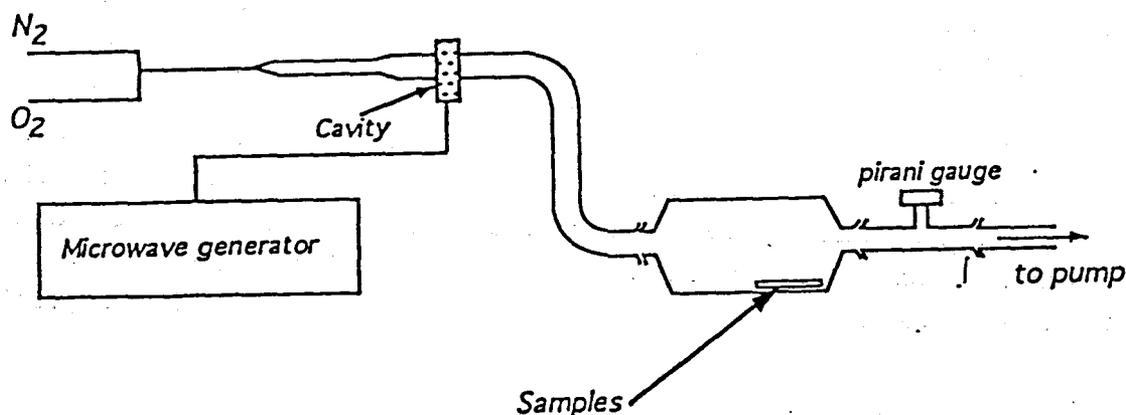


Fig.1 : schematic diagram of cold remote plasma unit

Samples

The studied samples are graphitic carbon (99.9%) as one mm thick film and are provided by Goodfellow. The samples are either treated without any previous cleaning in the reactor Fig.1 (these treatments are denoted CRNP1 or CRNOP1) or degreased with methyl-ethyl-ketone (MEK) and then CRNP treated in the reactor described in /2/ (CRNP2).

Surface analysis equipment

XPS measurements were performed on an AEI ES200B spectrometer. The AlK_α X-ray source was operated at 10KV and 20mA current emission. Binding energy calibration was based on the Au4f_{7/2} at 84eV, Ag3d_{5/2} at 386.2eV and Cu2p_{3/2} at 932.7eV. Starting from the photopeaks intensities ratios, the atomic stoichiometries were determined

according to the first principles model /5/, using the following expression:

$$n_{\alpha}/n_{\beta}=I_{\alpha i}/I_{\beta j} \times K_{\beta j}/K_{\alpha i}$$

where $I_{\alpha i}(\beta j)$ is the $i(j)$ photopeak intensity (area) of element $\alpha(\beta)$ and $K_{\alpha i}(\beta j)$ is a term that takes into account : the cross-section /6/ of the $i(j)$ core level orbital, the inelastic mean free path and transmission factor of the analyzer which are both kinetic energy-dependent. The efficiency of the electron detector was considered to be constant.

RESULTS

Untreated carbon

The widescan spectrum of untreated carbon shows C1s and O1s signals. No N1s peak is observed. The elemental composition of oxygen relative to carbon determined from C1s and O1s signals is $X_o=0.05$, where X_o , represents the composition of oxygen relative to carbon. The C1s spectrum for untreated graphitic carbon presents a high intensity peak at 284.6eV which characterizes the carbon atoms not bonded to oxygen atoms and identified as "graphitic" carbon. The part of the spectrum corresponding to the carbon atoms positively polarized by neighbouring oxygen appears on the high energy side of the peak. This part is decomposed in three peaks, chemically shifted by 1.5, 3, and 4.5eV from the former and probably corresponds respectively to -C-OH, -C=O and COOH groups. A plasmon feature is found around 6.9eV from the graphitic peak.

CRNP1 Treatment

After CRNP treatment of graphitic carbon, not only do nitrogen functional groups appears, but also do oxygen functional groups, leading to a complex and very speculative decomposition of C1s spectra. Such an oxygen incorporation is always observed /7/. No new oxygen species is detected at other binding energy. The N1s spectra show a signal at 400.3eV. The N1s signal could rise from nitrile functionality at 399.6eV /8/ and/or pyrolylium nitrogens (-NH- structure) at 399.7eV /9/ and also from imine nitrogens (=N- structure) at 398.1eV, amine nitrogens at 399.3eV, positively charged nitrogens (-NH⁺- structure) at > 401eV /9/. The Table 1 shows X_N and X_o values. The X_o and X_N values remain stable suggesting no particular evolution in the surface chemistry after 24 hours of ageing in open air. The effect of a long time exposure was not studied in our work.

Table 1. Elemental composition of oxygen and nitrogen relative to carbon for CRNP1 treated carbon

Time of air exposure	XN	Xo
0h	0.039	0.126
1h	0.042	0.118
2h	0.036	0.114
4h	0.034	0.113
24h	0.033	0.128

Table 2. Elemental composition of oxygen relative to carbon for CRNOP1 treated carbon

Time of air exposure	Xo
0h	0.190
1h	0.198
2h	0.173
4h	0.183
24h	0.162

CRNOP1 Treatment

Cold remote N_2+O_2 plasma is mainly a source of $O(^3P)$ atoms by means of the well-known reaction /10/: $NO + N \rightarrow N_2 + O$; NO is formed in the discharge. After the CRNOP treatment, the N1s signals appear with very low intensity and the amount of nitrogen relative to carbon can be neglected. The C1s core level spectra reveal that no new oxidized function is graft onto the surface. In the Table 2, Xo values are reported for CRNOP treated carbon. The Xo ratio suggests a big enhancement in O/C stoichiometry. It varies from 0.05 for the starting material to 0.19 for the treated carbon (t=0). The Xo values vary very slightly after placing the treated specimen under standard atmospheric conditions, for 24h a decrease is evidenced.

Degreased carbon

In order to study the possible effect of the degreasing process on the elemental composition of "as received" carbon, some samples were degreased by ultrasonic cleaning with MEK and then dried during 4 hours at 60°C before XPS analysis. The O1s intensity signal of degreased carbon increases and the corresponding Xo is equal to 0.12. This result suggests that the carbon surface presents sites for solvent adsorption.

CRNP2 Treatment

The C1s spectra profiles for the CRNP2 treated carbon are shown in Fig.2. The corresponding Xo and XN values are reported in Table 3. Xo remains stable and isn't affected by the CRNP2 treatment (0.12 for the starting material and 0.11 for the treated carbon (t=0)). In comparison with CRNP1 nitrogen fixation is greater. For CRNP2, the concentration of atomic nitrogen $N(^4S)$ (denoted [N]) is higher leading to a higher fixation rate. $N(^4S)$ is one of the most reactive species of the CRNP. The surprising result is the increase of XN after placing the treated specimen in open air. The C1s spectra show a shoulder to binding energy corresponding to carbon atoms bonded to nitrogens structure, in

agreement with the increase of XN values, this shoulder also increases and stabilizes after two hours of air exposure.

Table 3. Elemental composition of oxygen and nitrogen relative to carbon for CRNP2 treated carbon

Time of air exposure	XN	Xo
0h	0.076	0.110
1h	0.124	0.113
2h	0.184	0.154
4h	0.187	0.145
24h	0.170	0.148

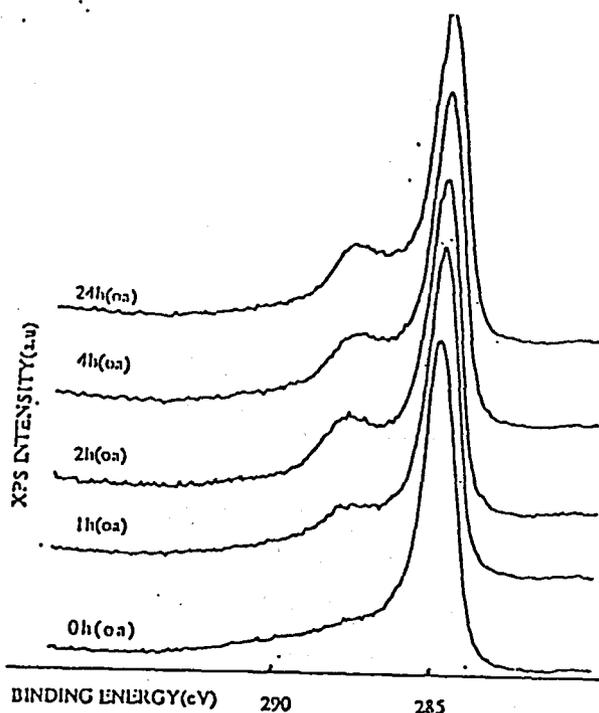


Fig.2 : The C1s spectra profiles for the CRNP2 treated carbon.

DISCUSSION

The XPS data obtained for CRNP1 and CRNOP1 consistently doesn't show significant decrease or increase in the amount of oxygen or nitrogen after air exposure. However for CRNP2, which present a higher [N], does show a significant increase in the amount of nitrogen after air exposure. It is probable that plasma treatment produces incorporation of polar groups at the surface, and further into the bulk incorporation of polar groups becomes progressively lower from the surface to the bulk. More the [N] is important in the plasma more important the incorporation into the bulk is. One explanation for the increase of XN after air exposure is the migration of these polar groups from the bulk to the surface. This migration could result in an incompatibility between these groups and the less polar nature of the material, thus providing a driving force for migration to the surface then a reorganization and stabilization of the surface chemistry. A reasonable explanation of the stabilization of the surface chemistry for CRNP1 and CRNOP1 is that the incorporation into the bulk doesn't take place.

CONCLUSION

The dynamic of the ageing of treated carbon in open air is very complex and governed by many parameters : the plasma gas, the surface energy and the storage conditions of the treated surface. The increase

in the elemental composition after air exposure results from a migration process which takes place after treatment by the high density plasma.

REFERENCES

1. M. R. Wertheimer and H. P. Schreiber, *J. Appl. Polym. Sci.* 26, 1981, p.2087.
2. C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre and J. Grimblot, *Surf. Interf. Anal.* 18, 1992, p.751.
3. H. P. Broida and M. W. Chapman, *An. Chem.* 30, 1950, p.2049.
4. C. Dupret, O. Dessaux, P. Goudmand and C. Hoyez, BF n°9302609, (1993).
5. C. J. Powell and P. E. Larson, *Appl. Surf. Sci.*, 1, 1978, p.186.
6. J. H. Scofield, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 8, 1976, p.129.
7. R. Foerch, N. S. McIntyre, R. N. S. Sodhi and D. H. Hunter, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 1990, p.1903.
8. S. H. Goh, H. S. O. Chan and K. L. Tan, *Appl. Surf. Sci.*, 52, (1991), p. 1.
9. E. T. Kang, K. G. Neoh and K. L. Tan, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 53, (1992), p. 275.
10. A. Michael, A. Clyne and W. S. Nip, *Reac. Intern. In the phase gas*, ed. by D. W. Setser, Chapt.1, Academic Press, New York (1979), p.10.

IV. Traitement de Surface de Polycarbonate (PC) et de Polyéthylène téréphtalate (PET) par plasma froid différé.

IV. 1. Introduction

En 1953 Schnell et ses collaborateurs (Bayer) /2/ ont obtenu à partir du bis-(hydroxy-4-phényl)-2,2-propane, ou bisphénol A les premiers polycarbonates aromatiques présentant un intérêt industriel en raison de leur caractère thermoplastique. Indépendamment des travaux de Schnell, Fox (General Electric) avait synthétisé à la même époque un polycarbonate de bisphénol A, dans le cadre de ses travaux sur les polyesters /2/.

Les polycarbonates sont des matières plastiques amorphes et transparentes, très résistantes à la chaleur. Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques (résistance à la traction, rigidité, résistance au choc), thermiques ou d'inertie physiologique très intéressantes (voir annexe). En plus la transparence des polycarbonates associée à leurs bonnes propriétés optiques permet un grand nombre d'applications dans le domaine de l'éclairage et de l'optique.

Cependant, une activation de la surface des polycarbonates est toujours nécessaire avant leurs mise en peinture, impression ou collage. On se propose d'augmenter par un traitement PFD leurs performances d'adhésion et de caractériser les modifications de surface induites par ce traitement.

A notre connaissance aucun travail ne porte sur le traitement du PC en plasma post-décharge. Dans la littérature, les travaux concernent surtout le traitement par plasma dans la zone de décharge /3-7/. Les techniques SSIMS et XPS sont les plus souvent utilisées pour la caractérisation des modifications chimiques de surface du PC. Une caractérisation par ellipsométrie IR des modifications chimiques du PC traité successivement par un plasma de décharge d'argon puis par un plasma de décharge d'ammoniac dilué dans l'argon a récemment été décrite /8-10/. Les auteurs mettent en évidence une densification dans le volume et une activation de la surface du PC par la formation de liaisons C-N.

Le traitement du PC par plasma d'oxygène /3,6/ ou d'azote /5/ entraîne la formation d'espèces de faible poids moléculaire qui peuvent être extraites par un solvant. Ces espèces sont créées par des processus de rupture de chaînes moléculaires induits dans le polymère par les traitements.

Dans ce qui suit nous examinons l'effet du traitement par PFD sur du PC. La microscopie électronique à balayage est mise en oeuvre pour observer les modifications physiques de la surface. Nous présentons également les résultats de caractérisation par XPS et nous complétons cette étude par une caractérisation par ellipsométrie IR. Comme ces traitements sont destinés à améliorer la mouillabilité du PC, nous étudions l'évolution de

celle-ci par mesure d'angle de contact, et nous tenterons de corrélérer les observations spectroscopiques avec cette mesure.

Nous présentons également de nouveaux résultats d'analyse complémentaire par ellipsométrie IR du PET traité PFDA. Ces résultats sont comparés aux résultats XPS de la littérature /1/.

Ces deux polymères possèdent plusieurs sites réactifs vis à vis du traitement PFD. Nous tenterons d'envisager des mécanismes réactionnels expliquant leur fonctionnalisation.

IV.2. Matériaux

Le PC et le PET sont des matériaux GOODFELLOW, les caractéristiques de ces matériaux sont présentés dans l'annexe I.

Pour le PC, toutes les analyses ont été effectuées sur des films d'épaisseur 80 μm , sauf pour l'analyse par ellipsométrie IR pour laquelle les échantillons sont des carrés de 25 mm de côté et d'épaisseur 2 mm.

Pour le PET, les films utilisés sont des carrés de 25 mm de côté et d'épaisseur 5 mm.

IV.3. Résultats.

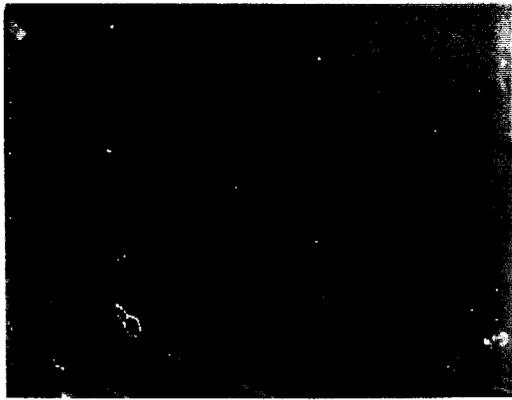
Les échantillons PC et PET traités par PFD sont placés à une distance de 1,50 m de la zone de décharge dans le réacteur décrit chapitre II (p. 60) à une pression égale à 5 hPa correspondant à un débit total de 12 l/min.

IV.3.1. Polycarbonate (PC)

Les échantillons PC sont traités par PFDA ou PFDAO. La puissance microonde transmise au gaz est de 900W. Le temps de traitement par PFDA, PFDAO (4%) et PFDAO (10%) est maintenu constant et égal à 5min.

IV.3.1.a. Caractérisation par MEB

Les photographies au MEB (Fig. IV.1) montrent que les traitements PFDA et PFDAO (4%) n'ont aucun effet mécanique sur la surface. Cependant une microrugosité apparaît sur les échantillons traités PFDAO(10%).



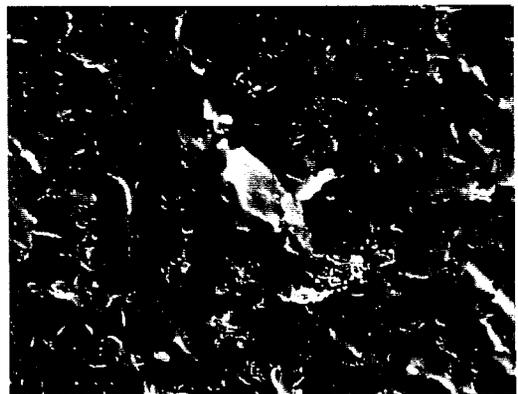
Film de polycarbonate non traité.



Film de polycarbonate traité PFDA.



Film de polycarbonate traité PFDAO (4%).



Film de polycarbonate traité PFDAO (10%).

Figure IV. 1 : Photographies au MEB du PC traité PFD.

IV.3.1.b. Caractérisation par XPS

Le spectromètre XPS est décrit dans le chapitre II (p. 61)

a) PC non traité

La figure IV. 2 montre les spectres C1s et O1s du PC non traité. Le spectre C 1s du PC non traité présente quatre composantes : CHx (aromatique et aliphatique, carbone de type 1) à 285 eV, $\underline{\text{C}}\text{-O}$ carbone aromatique lié au groupement carbonate (carbone de type 2) à 286,5 eV, carbone de la fonction carbonate $\text{O}(\underline{\text{C}}\text{O})\text{O}$ (carbone de type 3) à 291,1 eV et une structure satellite correspondant à la transition $\Pi \rightarrow \Pi^*$ caractéristique du noyau aromatique /11/ à 292,9 eV.

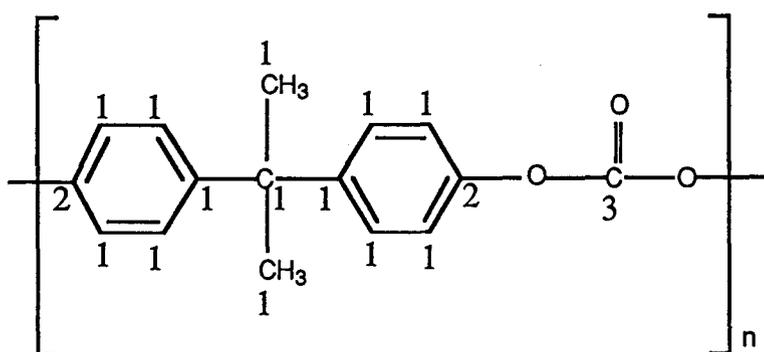


Figure IV. 3 : Structure du motif du PC.

Ces composantes sont bien représentatives de la structure du PC (Fig. IV.3). Le spectre O1s présente deux composantes $\text{C}\text{-}\underline{\text{O}}$ et $\text{C}=\underline{\text{O}}$ représentatives de la fonction carbonate du polymère. Dans un motif PC, on peut repérer trois environnements différents pour le carbone, on note alors 13 atomes de carbone de type 1, deux atomes de carbone de type 2 et un atome de carbone de type 3. On peut également en déduire une stoechiométrie théorique correspondant à un rapport O/C de 3/16 correspondant au rapport du nombre d'atomes d'oxygène sur le nombre d'atomes de carbone par motif PC, soit une stoechiométrie théorique $X_{\text{o(th)}}=0,187$. La valeur expérimentale de X_{o} égale à 0,192, est en très bon accord avec la valeur théorique.

Le tableau IV.1 présente les résultats de décomposition des spectres XPS des niveaux de coeur C1s et O1s. La largeur à mi hauteur des différentes composantes est de 1,9 eV. Ces résultats sont en assez bon accord avec les résultats théoriques témoignant ainsi d'une structure chimique de surface respectant la structure du motif du PC non traité.

Le spectre du carbone 1s du PC non traité est stable et aucune évolution n'est enregistrée; l'effet du rayonnement X sur le polymère est totalement nul après 30 minutes de séjour dans la chambre d'analyse du spectromètre. Ce résultat est en accord avec la valeur de l'indice de dégradation donné pour ce polymère /12/.

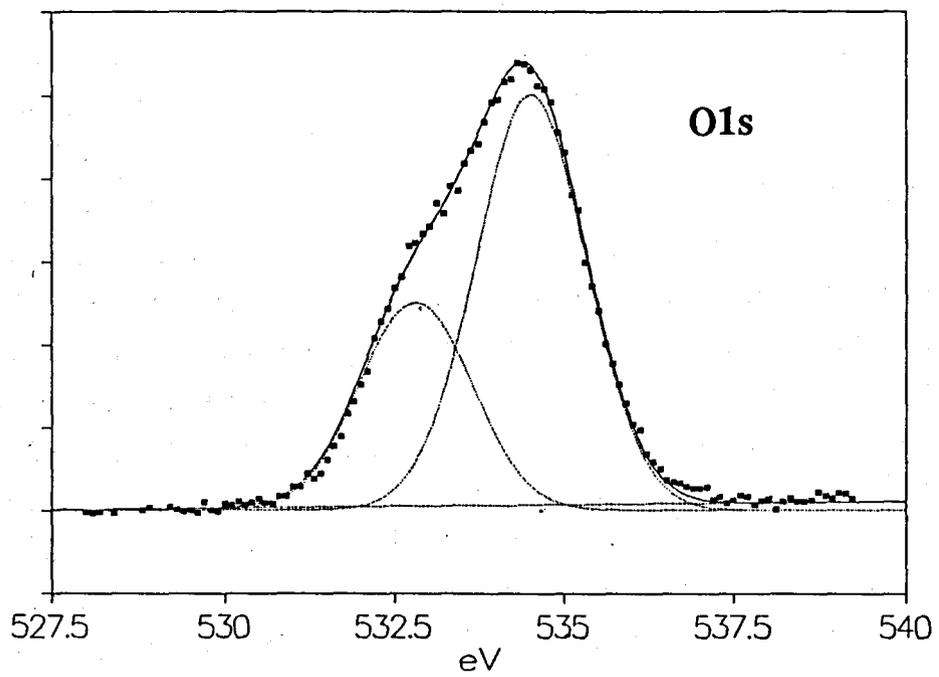
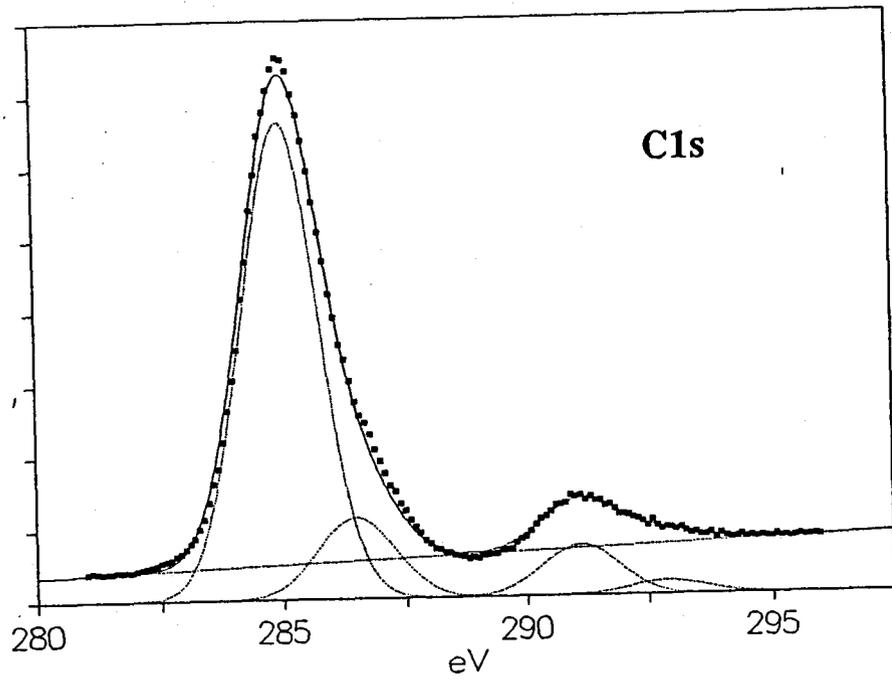


Figure IV. 2 : Spectres C1s et O1s du PC non traité.

	CH _x	<u>C-O</u>	<u>C=O</u>	Π-Π*	<u>C=O</u>	<u>C-O</u>
E _l (eV)	285	286,5	291,1	292,9	532,8	534,5
% atom.(exp)	77,25	13,50	7,00	2,25	33,33	66,67
% atom.(exp) *	79,50	13,50	7,00	-	33,33	66,67
% atom. (theo)	81,25	12,5	6,25	-	33,33	66,67

E_l (eV) = Energie de liaison en eV; (exp)* la contribution du Π-Π* est additionné à celle des CH_x afin de comparer les résultats expérimentaux et théoriques.

Tableau IV. 1 : Résultats de la décomposition des spectres 1s du carbone et de l'oxygène du PC non traité.

b) PC traité PFD

L'évolution du signal C1s (fig. IV. 4) du PC traité PFDA ou PFDAO montre en fonction du temps d'analyse une diminution très rapide de l'intensité des espèces oxydées (azotées et/ou oxygénées) situées vers les énergies de liaison élevées et qui correspondent à des fonctions liées à l'azote, s'il est implanté par le traitement plasma et/ou oxygénées. Après 30 minutes de séjour dans la chambre d'analyse du spectromètre, on retrouve un spectre du carbone 1s pratiquement identique à celui du PC non traité; l'effet du PFD semble donc totalement annulé. Cependant cet état "stabilisé" est légèrement différent selon la quantité d'oxygène présent dans le plasma : la vallée entre le pic intense à 285 eV et l'autre composante, la plus oxydée, vers 290,5 eV est moins creusée s'il n'y a pas d'oxygène dans le plasma; cette différence peut être due à l'effet de l'implantation d'azote. Par ailleurs, une analyse XPS du PC traité PFD maintenu à une température de -60°C dans le spectromètre montre une très nette stabilisation du signal carbone 1s du PC traité. L'échauffement de l'échantillon sous l'effet des rayons X entraînerait la désorption des petits fragments moléculaires formés par l'action du PFD et donc une chute dans l'intensité des fonctions oxydées. On peut en conclure que l'évolution du PC traité par PFD lors de l'analyse XPS est essentiellement due à un effet thermique combiné au maintien sous ultra-vide de l'échantillon. En effet, l'action du PFD induit majoritairement des processus de rupture de chaînes avec formation d'espèces de faible poids moléculaire qui peuvent désorber sous vide. Ces espèces peuvent, de façon analogue, être extraites par solvant /3,5,6/. L'activation thermique de la surface qui provoque la désorption est essentiellement due à l'irradiation par les rayons X dont la source est très proche du porte échantillon. Il est dès lors évident que, dans ces conditions d'évolution mal contrôlées, les informations quantitatives déduites des mesures XPS et l'étude du vieillissement des échantillons traités seront considérées avec prudence.

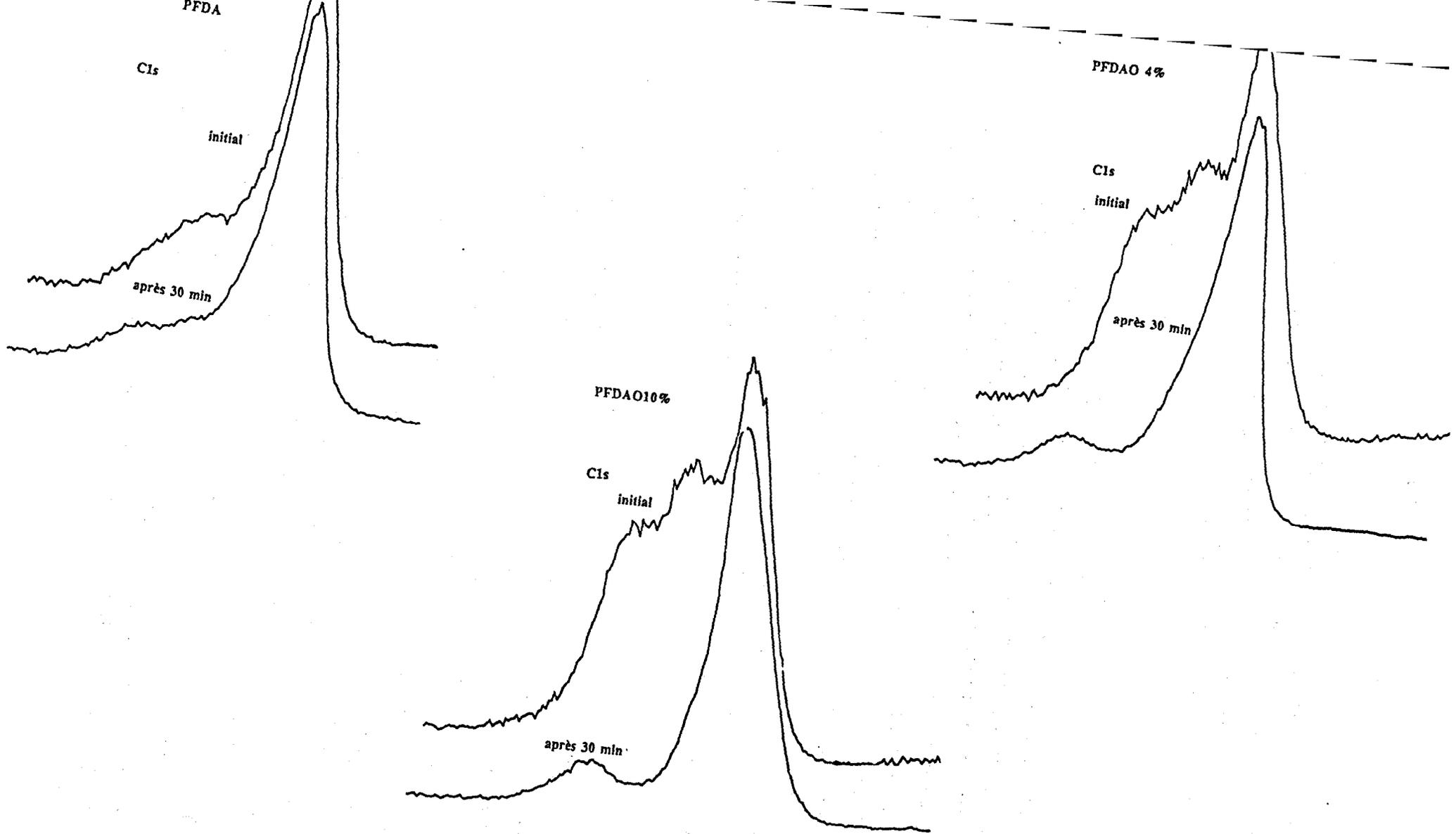


Figure IV. 4 : Evolutions dans la chambre d'analyse des spectres du C1s du PC traité PFD.

b-1) PC traité PFDA

La figure IV. 5 montre les spectres C1s, N1s et O1s du PC traité PFDA. La modification apportée par le PFDA concernant la fonctionnalité de surface du PC consiste en un greffage d'azote et d'oxygène. Le spectre C1s devrait être décomposé en huit composantes compatibles avec les observations en ellipsométrie IR (Cf paragraphe IV.3.1.c) correspondant à des CHx (aromatiques et aliphatiques) à 285 eV, des $\underline{\text{C}}\text{-CO}_2$ et $\underline{\text{C}}\text{-N}$ à 285,6 eV, des $\underline{\text{C}}\text{-O}$ à 286,5 eV, des $\underline{\text{C}}\text{=O}$ à 287,7 eV, des carbones de la fonction amide $\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-N}$ à 288,2 eV, des carbones de la fonction ester ou acide $\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O}$ à 289,4 eV, des carbones de la fonction carbonate $\text{O}(\underline{\text{C}}\text{O})\text{O}$ à 291,1 eV et la structure satellite de type shake-up correspondant au $\Pi\text{-}\rightarrow\text{Pi}^*$ caractéristique du noyau aromatique à 292,9 eV. Toute tentative de décomposition du C1s dans ces conditions serait purement spéculative, aussi nous sommes uniquement intéressés aux spectres O 1s et N 1s. Le spectre O1s peut être décomposé en deux composantes qui correspondent à C-O (533,6 eV) et C=O (532,2 eV). Le spectre N 1s est décomposé en deux composantes correspondant à deux types d'environnement chimique différent pour l'azote. Une composante à 399,6 eV compatible avec une fonction amine et une composante à 401,1 eV compatible avec une fonction amide.

b-2) PC traité PFDAO

L'analyse XPS des échantillons traités PFDAO ne révèle aucun greffage d'azote. La figure IV. 6 montre les spectres C1s et O1s du PC traité PFDAO. La modification apportée par les traitements PFDAO(4%) et PFDAO(10%) concernant la fonctionnalisation de surface du PC consiste en un greffage sélectif et exclusif d'oxygène. Le spectre C 1s du PC traité PFDAO présente un changement très spectaculaire dû à une forte augmentation de l'intensité des quatre composantes oxydées $\underline{\text{C}}\text{-O}$, $\underline{\text{C}}\text{=O}$, $\text{O}-\underline{\text{C}}\text{=O}$ et $\text{O}_2\underline{\text{C}}\text{=O}$. Il peut être décomposé en sept composantes correspondant à des CHx (aromatiques et aliphatiques) à 285 eV, des $\underline{\text{C}}\text{-CO}_2$ à 285,6 eV, des $\underline{\text{C}}\text{-O}$ à 286,5 eV, des $\underline{\text{C}}\text{=O}$ à 287,7 eV, des carbones de la fonction ester ou acide $\text{O}=\underline{\text{C}}\text{-O}$ à 289,4 eV, des carbones de la fonction carbonate $\text{O}(\underline{\text{C}}\text{O})\text{O}$ à 291,1 eV et le shake-up satellite correspondant au $\Pi\text{-}\rightarrow\text{Pi}^*$ caractéristique du noyau aromatique à 292,9 eV. Le spectre O1s présente deux composantes qui correspondent à C-O (533,6 eV) et C=O (532,2 eV).

b-3) Comparaison des traitements

Comme nous l'avons décrit et montré sur la figure IV. 4 le spectre du PC traité PFDA ou PFDAO montre en fonction du temps d'analyse une diminution très rapide de l'intensité des espèces oxydées (azotées et/ou oxygénées). L'état "stabilisé" atteint après 30 minutes de séjour dans la chambre d'analyse du spectromètre est légèrement différent

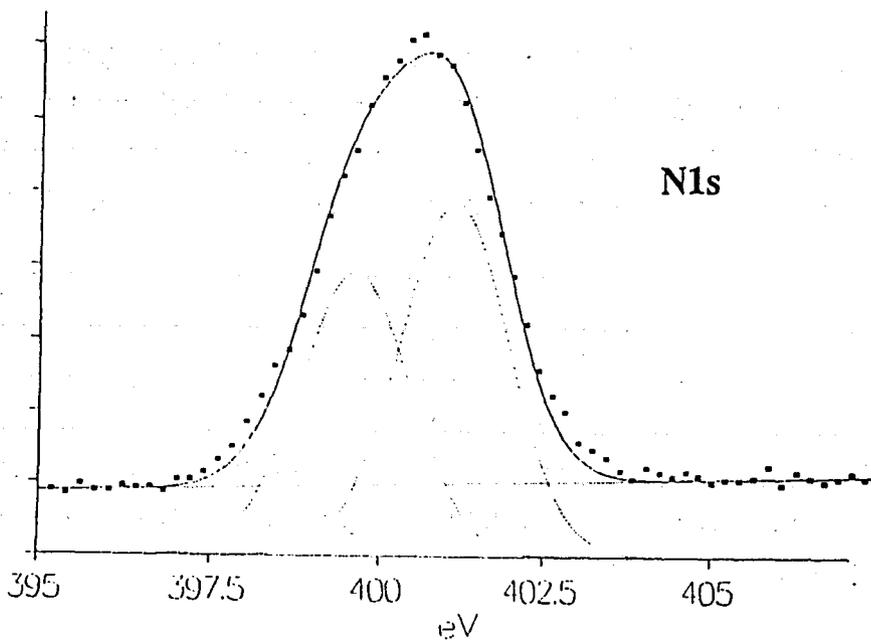
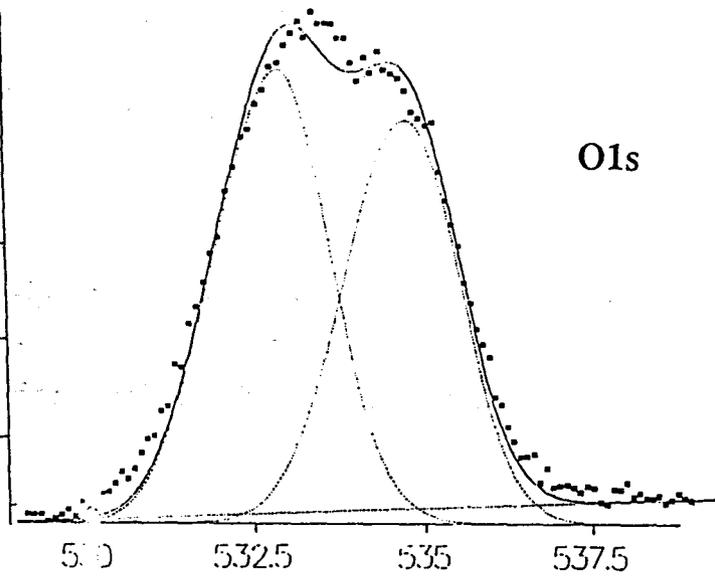
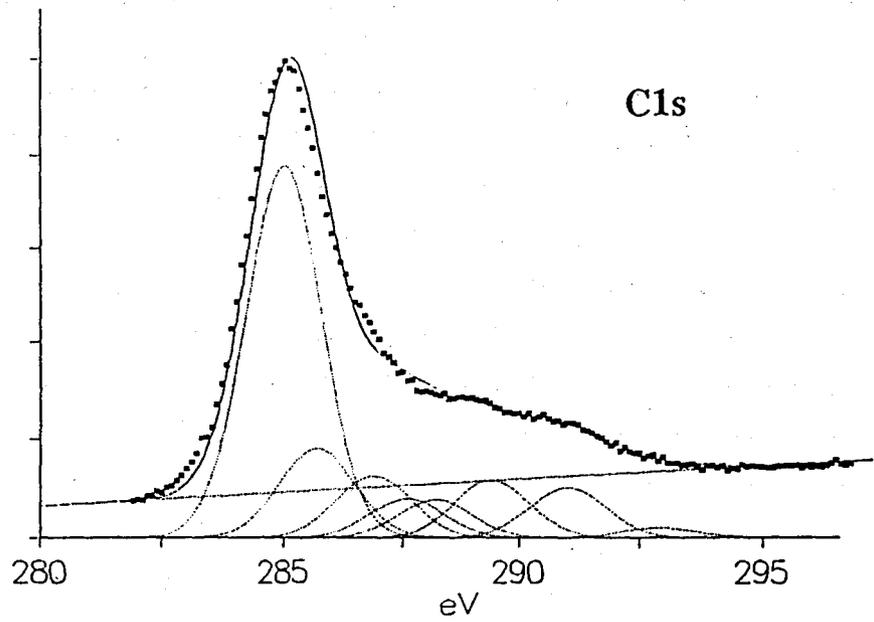


Figure IV. 5 : Spectres C1s O1s et N1s du PC traité PFDA.

selon la quantité d'oxygène présent dans le plasma. Afin de comparer la stabilité des différents traitements, nous avons effectué la différence entre le spectre du carbone 1s après 30 min dans le spectromètre et celui du PC non traité. Le résultat de cette différence peut être décomposé en trois composantes, la première à 286,5 eV, la seconde à 287,7 eV et la dernière à 289,4 eV. Le tableau IV. 2 présente les résultats de la décomposition de cette différence. La largeur à mi hauteur des différentes composantes est de 1,9 eV. Ces résultats montrent surtout, malgré l'évolution in situ, qu'il y'a un effet mémoire du traitement et qu'après 30 minutes de séjour dans la chambre d'analyse du spectromètre l'intensité des fonction oxydées est non nulle. Cette intensité dépend du traitement effectué. L'effet du PFD n'est donc pas totalement annulé. D'autre part l'état stabilisé atteint après 30 min dans la chambre d'analyse du spectromètre montre une équivalence dans la répartition de ces trois composantes pour les traitements PFDAO 4 % et PFDAO 10% .

	286,5 eV	287,7 eV	289,4 eV
PFDA	16	37	47
PFDAO4%	20	47	33
PFDAO10%	22	48	30

Tableau IV. 2 : Différence entre les spectres du carbone 1s du PC non traité et traité.

c) vieillissement à l'air ambiant

Les échantillons traités ont été conservés en atmosphère ambiante plusieurs heures après le traitement. Soit τ cette durée de vieillissement. L'évolution des rapports stoechiométriques X_O et X_N du PC traité PFD en fonction du temps τ de vieillissement à l'air ambiant est étudiée.

c-1) PC traité PFDA

Le tableau IV. 3 représente les rapports stoechiométriques X_O et X_N d'oxygène et d'azote observés à la surface du PC traité PFDA juste après le traitement $\tau = 15$ min puis pour $\tau = 5$ h et $\tau = 200$ h. Ces résultats ne sont pas totalement représentatifs d'un changement réel des rapports X_O et X_N en fonction de τ puisque le matériau traité évolue dans la chambre d'analyse.

τ	X_O	X_N	$X_O + X_N$
15 min	0,245	0,187	0,432
5 h	0,268	0,244	0,512
200 h	0,340	0,079	0,419

Tableau IV. 3 : Evolution de la composition chimique du PC traité PFDA en fonction du temps de vieillissement.

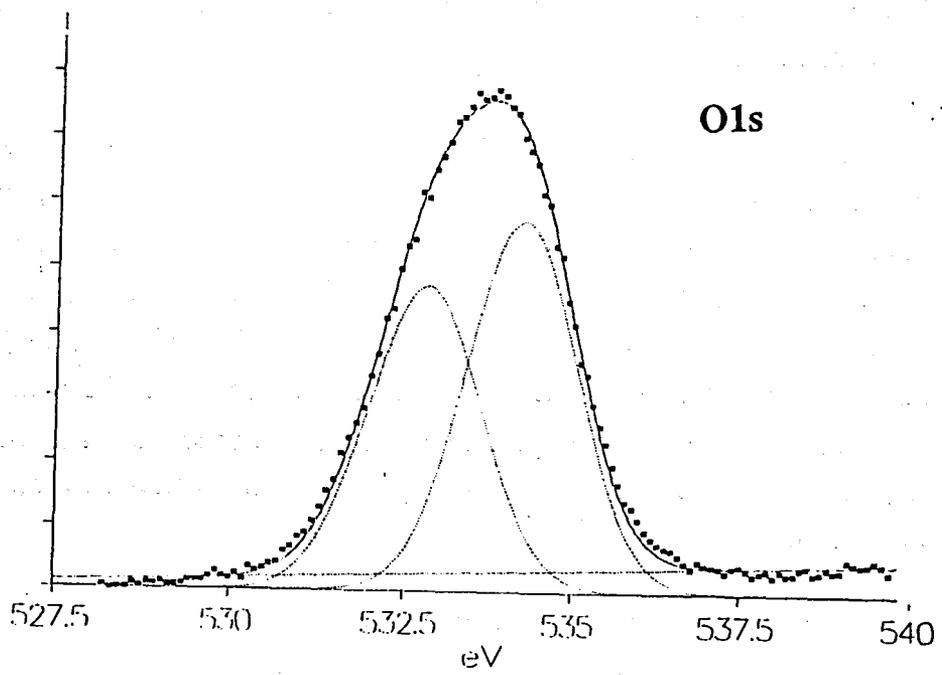
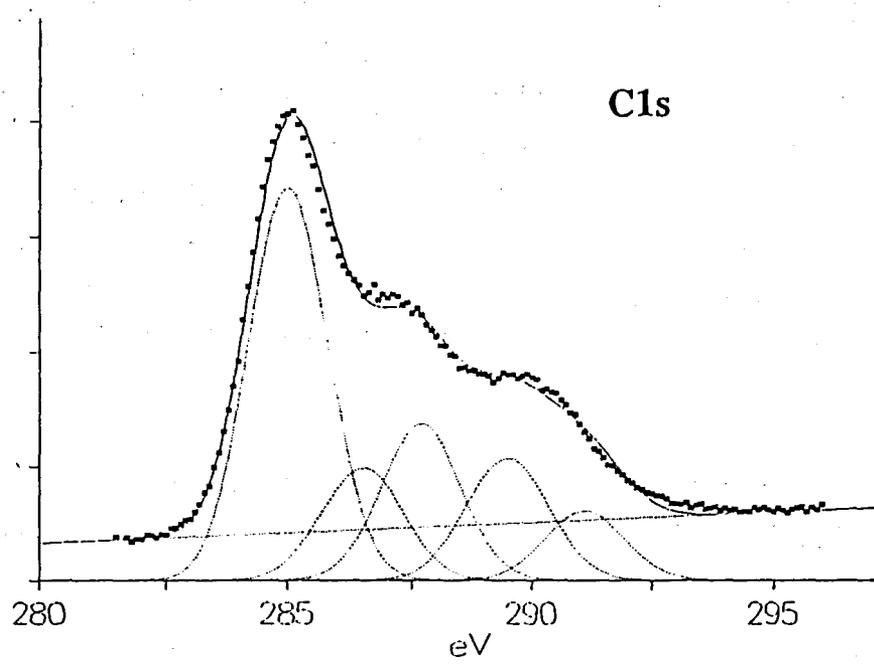


Figure IV 6 : Spectres C1s et O1s du PC traité PFDAO 10%.

Si l'évolution des rapports X_O et X_N pour $\tau=15$ min et $\tau=5$ h est très peu significative, on peut néanmoins remarquer qu'il y a diminution de X_N et une augmentation de X_O significatives pour $\tau=200$ h. Globalement, il y a remplacement des sites azotés par des sites oxygénés, la concentration globale X_O+X_N restant approximativement constante (0,432-->0,419). L'accroissement transitoire de X_N peut s'expliquer par une migration de l'azote des sous couches superficielles vers la surface pour un temps de vieillissement court entraînant une augmentation de X_N en surface ($\tau=5$ h) et une substitution par action de l'oxygène sur les sites azotés entraînant sa disparition progressive ($\tau=200$ h).

c-2) PC traité PFDAO

Le tableau IV. 4 représente les rapports stoechiométriques X_O d'oxygène observés à la surface du PC traité PFDAO juste après le traitement $\tau=15$ min puis pour $\tau=5$ h et $\tau=200$ h.

τ	X_O PFDAO(4%)	X_O PFDAO(10%)
15 min	0,437	0,332
5 h	0,449	0,348
200 h	0,345	0,340

Tableau IV.4 : Evolution de la composition chimique du PC traité PFDAO en fonction du temps de vieillissement.

L'évolution du PC traité PFDAO dans la chambre d'analyse est d'autant plus importante que le matériau contient plus d'oxygène, ce qui rend complexe l'interprétation des résultats. On peut néanmoins faire quelques remarques, la première est qu'il y a une chute significative de X_O pour $\tau=200$ h pour l'échantillon traité PFDAO (4%), cependant aucune variation de X_O n'est observée pour l'échantillon traité PFDAO (10%). Les deux traitements conduisent à une valeur identique de X_O après 200h de vieillissement.

On peut également remarquer la quasi équivalence des taux de greffage ($X_O + X_N$) par PFDA et X_O par PFDAO(4%) pour $\tau=15$ min, celle-ci n'est plus vérifiée pour $\tau=5$ h et 200h.

IV.3.1.c. Caractérisation par ellipsométrie IR

Le principe de cette technique est exposé dans le chapitre I de ce manuscrit.

a) PC non traité

La constante diélectrique ϵ du PC non traité (Fig. IV. 7) est caractéristique de sa structure chimique (Fig. IV. 3) : elle contient un certain nombre de modes de vibration que l'on peut attribuer (Tableau IV. 5) aux différentes liaisons chimiques du polymère /13, 14/ :

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
1015, 1166, 1505	noyau benzénique
1232	la liaison O-aryl
1775	la liaison C=O du carbonate
2875	élongation symétrique de CH dans CH ₃
2970	élongation asymétrique de CH dans CH ₃

Tableau IV. 5 : Modes de vibration correspondants aux différentes liaisons chimiques du PC /13,14/.

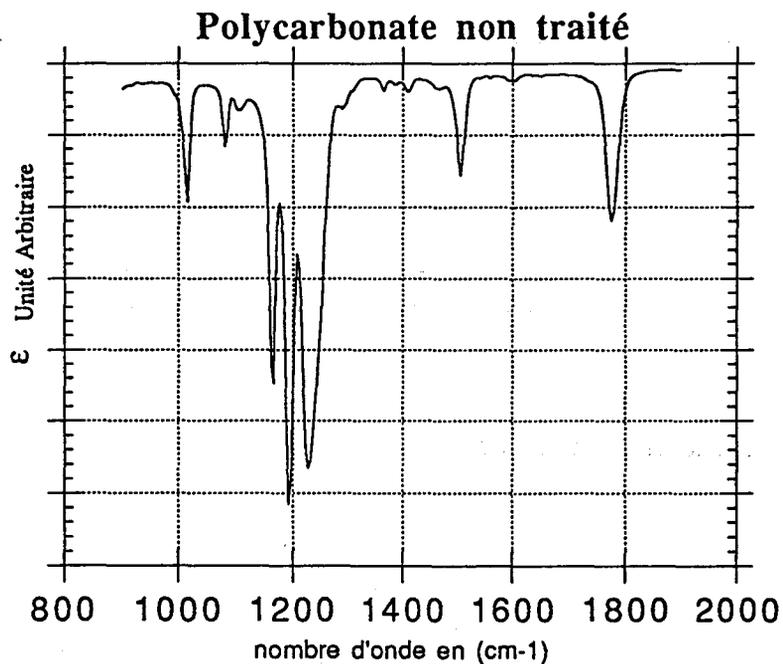


Figure IV. 7 : Constante diélectrique du PC non traité : partie réelle

b) PC traité PFD

On remarque que la densité optique D (définie au chapitre I p. 30) est non nul, ce qui signifie que le traitement PFDA a créé un film superficiel différent du substrat. La différence entre ce film et le substrat peut provenir d'un changement d'indice (par ex. réticulation et/ ou création d'une rugosité de surface) et/ou de greffage de nouvelles liaisons chimiques. Les trois traitements PFDA, PFDA04% et 10% donnent des résultats très similaires.

b-1) C-N / C-O

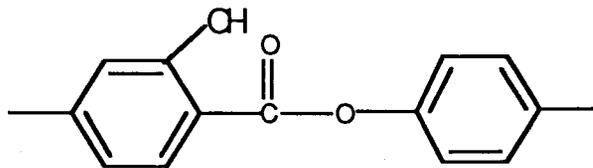
Dans la région 1250-1300 cm⁻¹ un nouveau mode de vibration apparaît à 1270 cm⁻¹ (Figure IV. 8), un point d'inflexion avec pente négative de $\text{Im}(D)$ correspond

bien à une liaison chimique dans le film comme nous l'avons déjà signalé (p. 31). Ce mode de vibration a déjà antérieurement été caractérisé par la même technique à la surface du PC traité successivement par deux plasmas de décharge Ar puis NH₃/Ar /8-10/. Les environnements chimiques compatibles avec la fréquence de 1270 cm⁻¹ sont : R-NH₂ amine liée à un carbone tertiaire, Φ-NH₂, Φ-NHR, C(=O)-NHR, R-OH alcool liée à un carbone tertiaire, Φ-OH et C(=O)-OH.

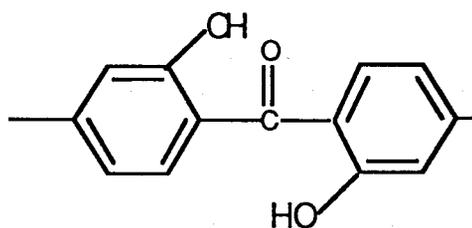
b-2) C=O

Dans la région 1650-1800 cm⁻¹ (Fig. IV. 9) on observe deux nouveaux modes de vibration, en plus du mode correspondant au substrat à 1775 cm⁻¹. Ce dernier se trouve dans la région du mode d'élongation de C=O et correspond à Φ-O-(C=O)-O-Φ. Les environnements chimiques compatibles avec les nouvelles fréquences sont :

* pour le mode à 1750 cm⁻¹.



* pour le mode à 1700 cm⁻¹.



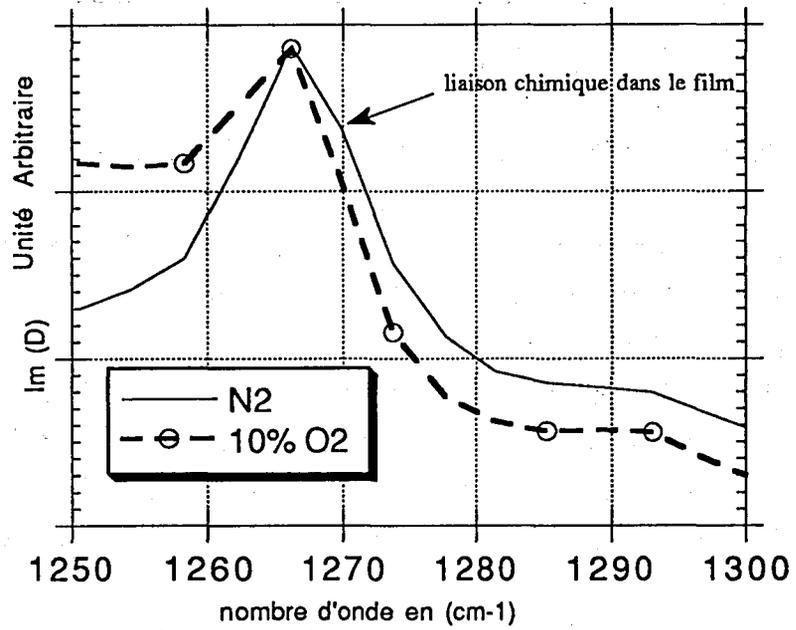


Figure IV. 8 : Variation de Im D du PC traité PFDA et PFDAO10% dans la région du mode d'élongation de liaison C-N/C-O.

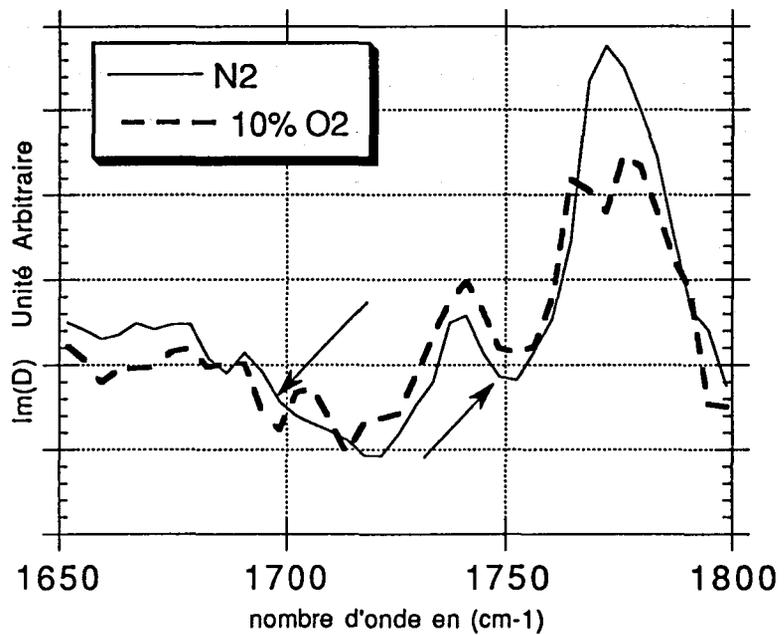


Figure IV. 9 : Variation de Im D du PC traité PFDA et PFDAO10% dans la région du mode d'élongation de liaison C=O.

IV.3.1.d. Caractérisation par angle de goutte

Le principe de cette technique est exposé dans le chapitre I de ce manuscrit.

a) Influence du temps de traitement :

L'évolution de l'angle de contact θ_c (cf p. 23) avec le formamide et l'eau distillée en fonction du temps de traitement PFDA (t) du PC est représentée sur la Figure IV. 10. On observe une décroissance très rapide de θ_c avec t , suivie d'un palier. Les valeurs de θ_c égales initialement à 70° pour l'eau et 61° pour le formamide, atteignent respectivement 25° et 5° à partir de $t = 5$ min, soit une diminution respectivement d'environ 65% et 90%. Au-delà de 5 min de traitement, il ne semble plus y avoir d'évolution. L'existence de cette limite peut s'expliquer par une saturation en surface des fonctions organiques créées par le traitement plasma, entraînant une stabilisation de la fonctionnalisation par le greffage de fonctions chimiques azotées et oxydées et par la même une stabilisation de l'énergie libre de surface.

Une durée de traitement par PFDAO (10%) du polymère supérieure au temps nécessaire pour l'obtention de la stabilisation entraîne une dégradation de la surface par la création et la désorption de groupements chimiques volatils. Cette dégradation est à l'origine de la microrugosité de surface qui apparaît très clairement sur les photographies au MEB de l'échantillon traité par PFDAO(10%) pendant 5 min (Fig.IV.1). La microrugosité de surface tend à améliorer la mouillabilité (un ponçage est très souvent préconisé pour faciliter l'adhésion) mais tend à modifier l'angle de contact dans une proportion mal définie. La mesure de l'angle de contact observée pour les échantillons traités PFDAO(10%) durant un temps supérieur ou égal à 5 min ne peut donc pas être représentative de la mouillabilité du fait de l'apparition de cette microrugosité de surface.

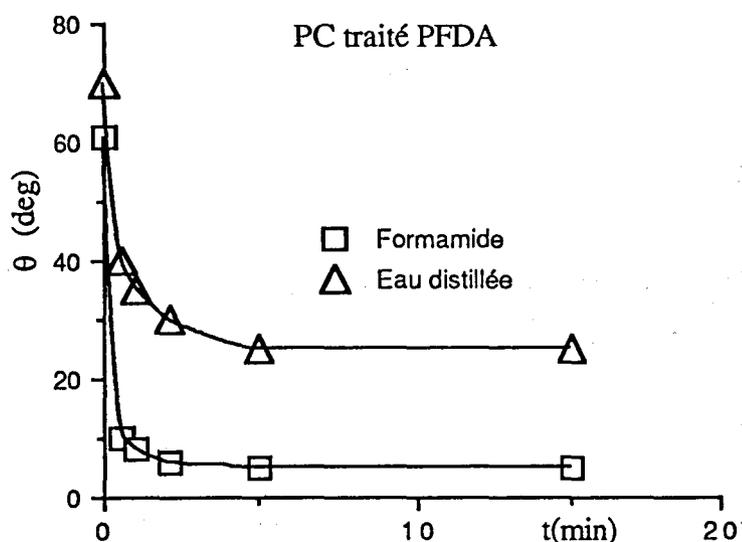


Figure IV.10 : Evolution de l'angle de goutte en fonction du temps de traitement du PC par PFDA (t).

b) Influence de la composition du mélange $N_2 + O_2$:

L'influence de ce paramètre a été étudié pour deux teneurs en oxygène de 4% et 10% dans l'azote. Les figures (IV. 11. et IV. 12). montrent l'évolution de l'angle de contact en fonction du temps de traitement. Ces figures révèlent une mouillabilité équivalente obtenue par traitement PFDA et PFDAO (4%). On constate également que la mouillabilité obtenue par le traitement PFDAO (10%) est moins importante que celle obtenue à partir du PFDA et du PFDAO (4%). Ceci peut sans doute s'expliquer par une dégradation du matériau au cours du traitement. Celle ci peut être le produit d'une oxydation par des espèces actives oxydantes, qui apparaissent à des teneurs en oxygène élevées, telles NO_2 ou en concentration plus élevée O_3 entraînant une décarboxylation et donc une dégradation de la surface.

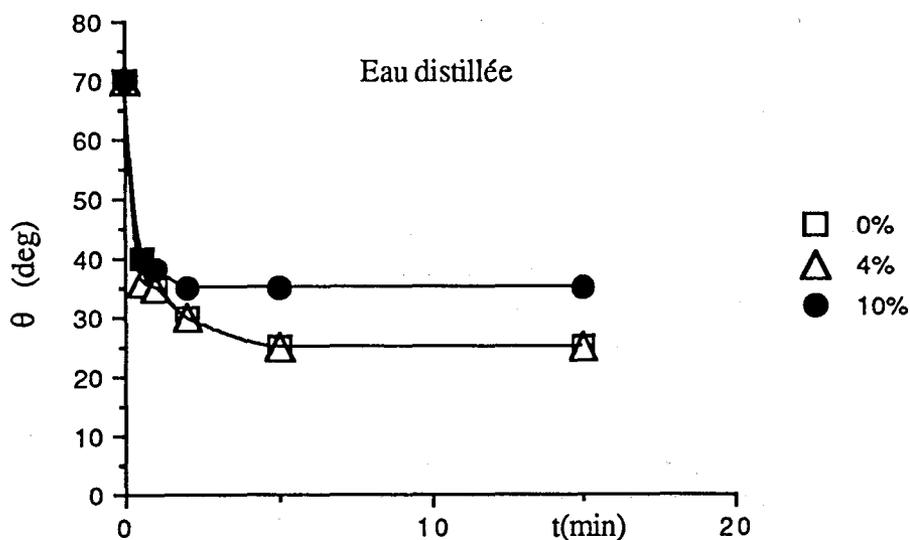


Figure IV.11 : Evolution de l'angle de contact avec l'eau distillée en fonction du temps de traitement du PC par PFDA, PFDAO (4%) et PFDAO (10%).

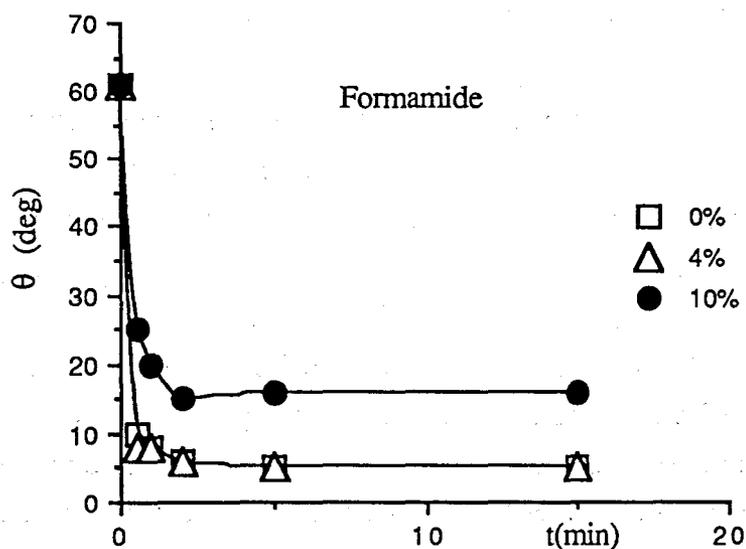


Figure IV.12 : Evolution de l'angle de contact avec le formamide en fonction du temps de traitement du PC par PFDA, PFDAO (4%) et PFDAO (10%)



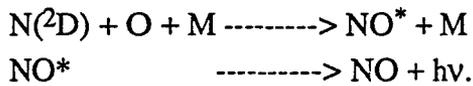
C) Vieillessement à l'air ambiant

Nous avons observé l'évolution de l'angle de contact avec l'eau distillée et le formamide de PC traité PFD en fonction du temps τ de vieillissement à l'air ambiant. Des échantillons traités 5 minutes ont été conservés en atmosphère ambiante plusieurs heures après le traitement. Les figures IV. 13. et IV. 14 représentent l'évolution à l'air ambiant de

l'angle de contact pour différentes teneurs en oxygène. Elles montrent que, quel que soit τ , l'équivalence du PFDA et du PFDAO (4%) est conservée et que ces traitements sont les plus performants. La mouillabilité obtenue par le traitement PFDAO (10%) est la moins importante, les traitements 1% et 2,5% donnent des résultats intermédiaires.

Ce phénomène peut paraître surprenant car on attribue à l'oxygène atomique le rôle clé dans toutes les applications impliquant les plasma (N_2+O_2), la densité d'oxygène atomique augmentant linéairement quand le pourcentage d'oxygène augmente jusqu'à 80% d' O_2 dans le mélange /15/. On ne peut donc pas attribuer à l'oxygène atomique seul ce phénomène, car alors on devrait observer une amélioration progressive de la mouillabilité. Cependant ce comportement peut s'expliquer par la présence d'espèces réactives différentes pour les faibles pourcentages d'oxygène de celles apparaissant pour des teneurs plus élevées. En effet pour les plasmas à des teneurs en O_2 de 1 et 2,5% une émission bleue est observée, elle est jaune verdâtre pour des teneurs supérieures à 3% en oxygène.

L'émission bleue est caractéristique de la réaction :



L'émission jaune verdâtre est caractéristique de la réaction :



Ces constatations montrent clairement que les espèces réactives prédominantes varient au fur et à mesure que le pourcentage d'oxygène augmente.

Le vieillissement à l'air ambiant du matériau traité montre une évolution notable dès les premiers jours. Au-delà de 150 h (6 jours), il semble y avoir une stabilisation de l'état de surface. Dans le cas du PFDAO (10%), les valeurs de θ_c se stabilisent respectivement à 45° et 35° pour l'eau et pour le formamide. Pour le PFDA, les valeurs de θ_c atteignent respectivement 40° et 20° pour l'eau et pour le formamide, soit une diminution d'environ 50% par rapport au matériau non traité.

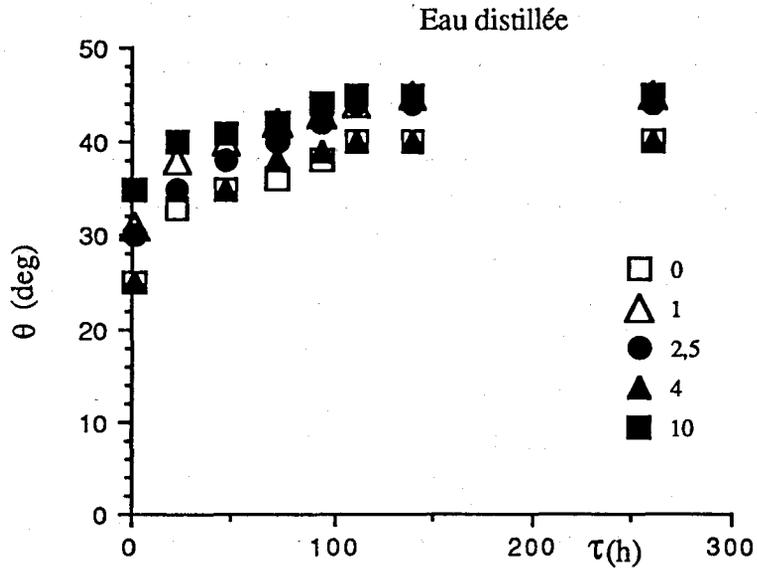


Figure IV. 13 : Evolution de l'angle de contact avec eau distillée en fonction du temps de vieillissement (τ) à l'air ambiant du PC traité PFDA, PFDAO (1; 2,5; 4 et 10%).

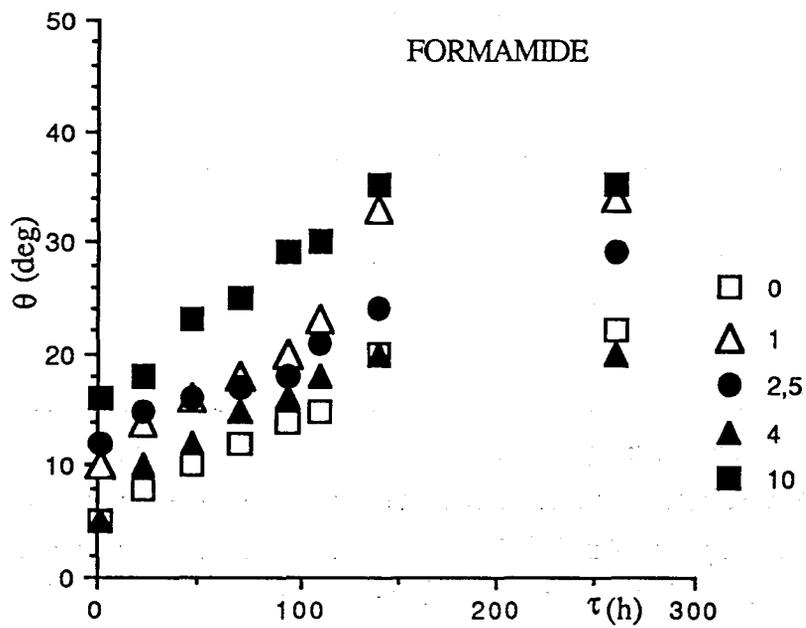


Figure IV. 14 : Evolution de l'angle de contact avec le formamide en fonction du temps de vieillissement (τ) à l'air ambiant du PC traité PFDA, PFDAO (1; 2,5; 4 et 10%).

IV.3.1.e. Conclusion

En conclusion, la Microscopie Electronique à Balayage nous a permis de mettre en évidence une dégradation de l'état de surface avec l'apparition d'une microrugosité pour les échantillons PC traités PFDAO (10%). Les résultats des caractérisations XPS et ellipsométrie IR nous ont conduit, par ailleurs à identifier les fonctions chimiques greffées par traitement PFDA ou PFDAO. Les résultats XPS montrent, malgré l'évolution in situ, qu'il y'a un effet mémoire du traitement. D'autre part l'état stabilisé atteint après 30 min dans la chambre d'analyse du spectromètre montre une équivalence dans la répartition des composantes oxydées pour les traitements PFDAO 4 % et PFDAO 10% . Cependant, la quasi équivalence des taux de greffage ($X_O + X_N$) par PFDA et X_O par PFDAO(4%) est démontré pour $\tau=15$ min, celle-ci n'est plus vérifiée pour $\tau=5h$ et 200h.

Les résultats des essais de mouillabilité révèlent très clairement une efficacité des traitements PFDA et PFDAO et montrent que les traitements PFDA et PFDAO(4%) sont d'une part équivalents et d'autre part sont les plus performants.

IV.3.2. PolyEthyleneTéréphtalate (PET)

La puissance microonde transmise est de 3000 W. Les temps de traitement sont de 15, 30 et 60 min.

IV.3.2.a. Caractérisation par ellipsométrie IR

a) PET non traité

La constante diélectrique du PET non traité (Fig. IV. 15) est caractéristique de sa structure chimique (Fig. IV. 16) : elle contient un certain nombre de modes de vibration que l'on peut attribuer (Tableau IV. 6) aux différentes liaisons chimiques du polymère /13,14/ :

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attributions
1021, 1101, 1409, 1505	noyau benzénique
1126	vibration du squelette du polymère
1044	élongation de la liaison O-CH ₂
1260	élongation de la liaison C-O de l'ester
1343	groupement CH ₂
1721	élongation du groupement carbonyle

Tableau IV. 6 : Modes de vibration correspondants aux différentes liaisons chimiques du PET /13,14/.

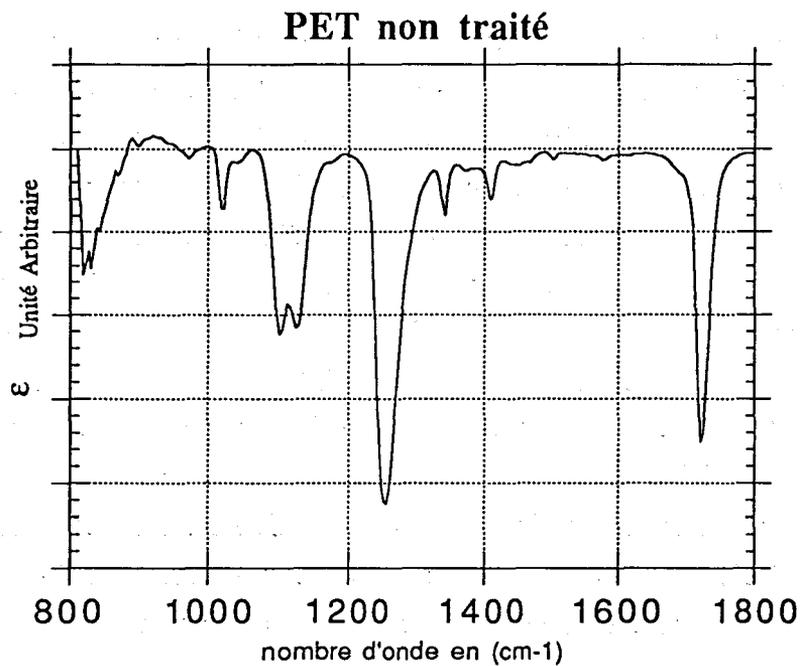


Figure IV. 15 : Constante diélectrique du PET non traité : partie réelle

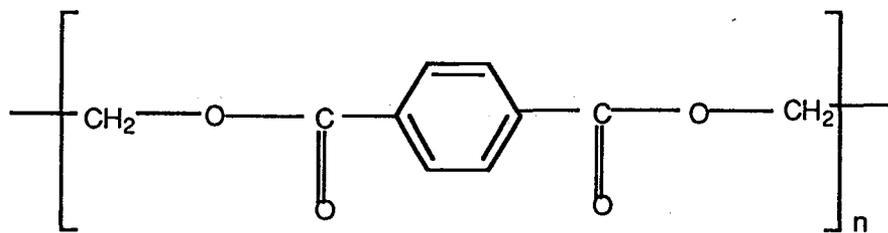


Figure IV. 16 : Structure du motif du PET.

b) PET traité PFDA

De la même manière que pour le PC, on remarque que D est non nul (Fig. IV. 17). D'autre part D ne varie pas de façon monotone avec la durée du traitement. Ce serait le cas si pour les différents échantillons la constante diélectrique du film était la même, avec une épaisseur d_f qui augmenterait avec le temps de traitement (puisque D est proportionnel à d_f).

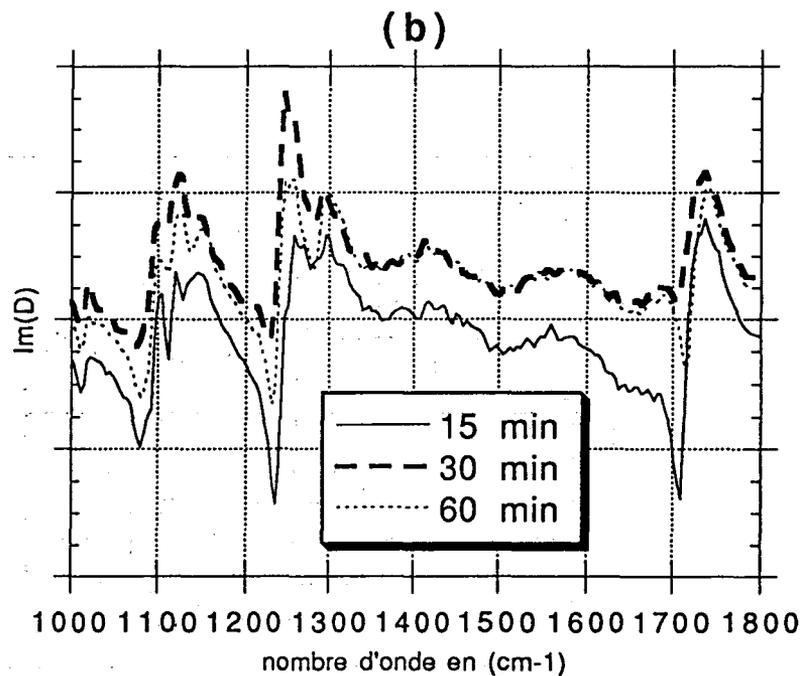
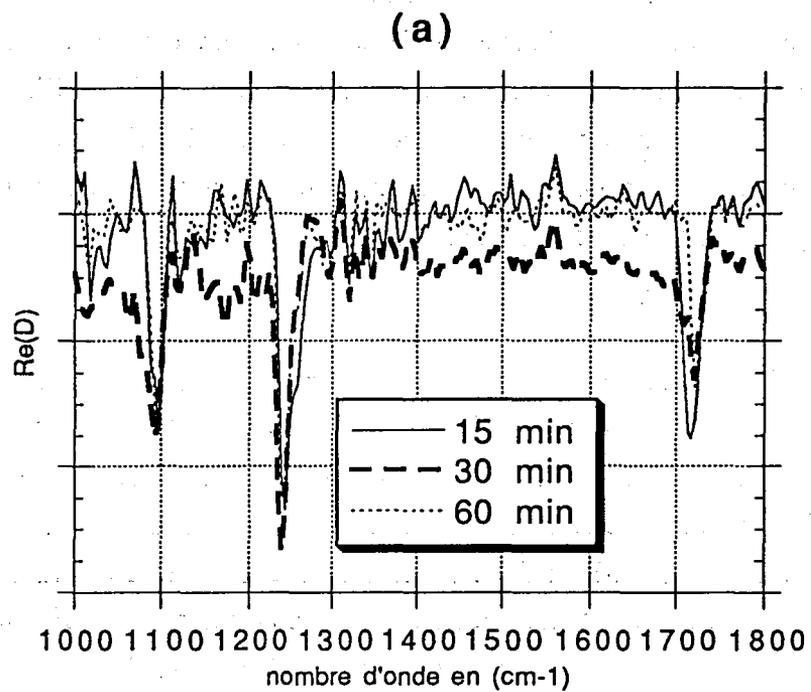


Figure IV. 17 : Effet du PFDA sur le PET avec différentes durées de traitement; (a) $\text{Re}(D)$;
(b) $\text{Im}(D)$.

Mais la constante diélectrique, en dehors des contributions des liaisons chimiques, est liée à la densité du matériau : dans la théorie des milieux effectifs, l'indice augmente avec la densité. Une première explication du décalage dans $\text{Re}(D)$ entre les échantillons traités 15 et 30 min pourrait être une augmentation de ϵ_f , qui s'expliquerait par une

densification de la couche modifiée. Mais, ce décalage pourrait également trouver son origine dans le fait que l'état de surface des échantillons avant le traitement n'est pas rigoureusement le même dans les différents cas, et donc pour s'affranchir de ce problème il faudrait prendre comme référence le spectre de chaque échantillon avant traitement et le comparer par rapport au spectre de l'échantillon modifié. Dans notre cas, nous avons gardé la même référence pour tous les échantillons. Il nous est donc impossible d'attribuer ce décalage à l'un ou l'autre des phénomènes.

b-1) C-N / C-O

Dans la région $1250-1300\text{ cm}^{-1}$ le comportement de D (Fig. IV. 18) ne s'explique pas par les modes de vibration du substrat (C-O et CH_2). Un nouveau mode de vibration à 1270 cm^{-1} apparaît : un point d'inflexion avec pente négative de $\text{Im}(D)$ correspondent bien à une liaison chimique dans le film. La fréquence de 1270 cm^{-1} se trouve dans la région des modes d'élongation C-N et C-O. Les fonctions chimiques compatibles avec cette fréquence sont /13, 14/ : R-NH₂ amine liée à un carbone tertiaire, $\Phi\text{-NH}_2$, $\Phi\text{-NHR}$, C(=O)-NHR, R-OH alcool liée à un carbone tertiaire, $\Phi\text{-OH}$, $\Phi\text{-OR}$, C(=O)-OH. Le greffage des fonctions de type amine ou alcool liées à un carbone tertiaire est très peu probable compte tenu de la structure chimique du PET.

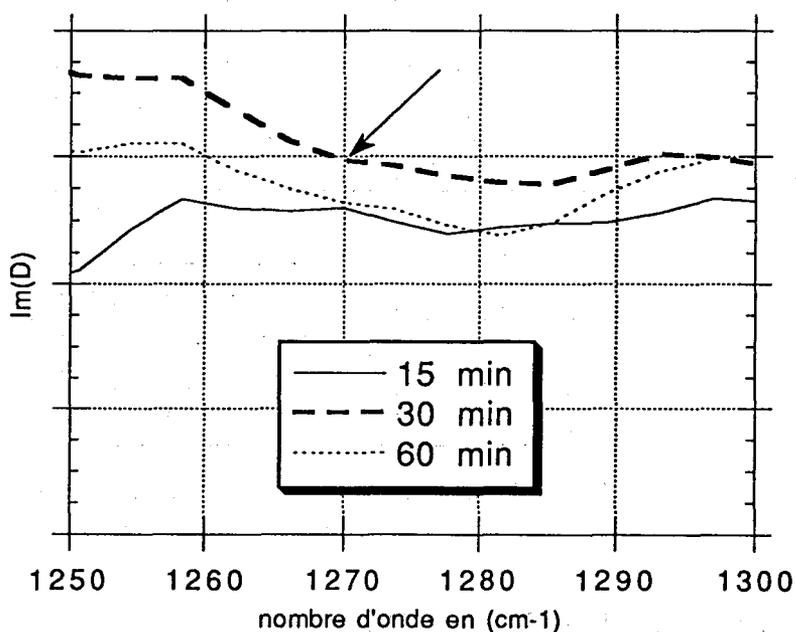


Figure IV. 18 : Variation de $\text{Im} D$ du PET traité PFDA dans la région du mode d'élongation de liaison C-N ou C-O en fonction du temps de traitement.

b-2) C=O

Dans la région 1700-1750 cm^{-1} , D (Fig. IV. 19) présente deux nouveaux modes de vibration à 1714 et 1741 cm^{-1} , en plus du mode correspondant au substrat à 1721 cm^{-1} : deux maxima de $\text{Re}(D)$ et deux points d'inflexions avec pente négative de $\text{Im}(D)$ correspondent bien à deux nouveaux environnements chimiques de la liaison chimique C=O dans le film. L'intensité de ces modes varie peu avec le temps de traitement. La fréquence de 1721 cm^{-1} du substrat se trouve dans la région des modes d'élongation C=O et correspond à $\Phi\text{-(C=O)-O-C}$. Les environnements chimiques compatibles avec les nouvelles fréquences sont :

- * C-(C=O)-O-C pour le mode à 1741 cm^{-1} .
- * C-(C=O)-C pour le mode à 1714 cm^{-1} .

La présence du mode à 1741 cm^{-1} sur le PET traité est attribué à l'élongation de la liaison C=O d'une fonction ester ou acide lié à un carbone aliphatique. Elle s'explique par une attaque du noyau aromatique entraînant une perte de l'aromaticité par ouverture du cycle aromatique

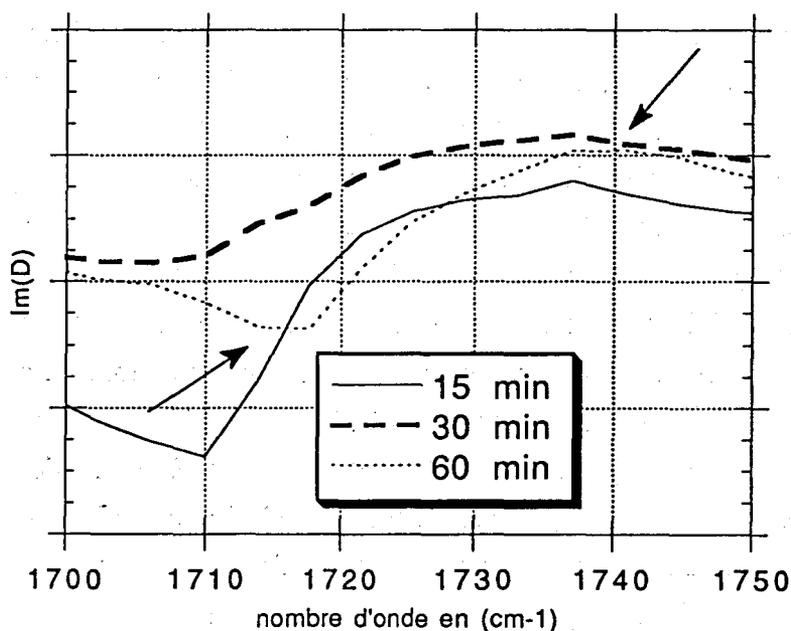


Figure IV. 19 : Variation de $\text{Im} D$ du PET traité PFDA dans la région du mode d'élongation de liaison C=O en fonction du temps de traitement.

IV.3.2.b. Etudes comparatives des résultats obtenus par XPS et par ellipsométrie IR

Les fonctions azotées greffées détectées par ellipsométrie IR sont uniquement des fonctions C-N. Nous avons tenté de comparer ces résultats à ceux concernant l'analyse XPS du PET traité PFDA /1/ bien que l'origine du matériau (Dupont de Nemours) et différents paramètres expérimentaux ne soient pas les mêmes que ceux utilisés dans le présent travail. Cette étude XPS mettait en évidence une incorporation d'azote sous forme de deux fonctions azotées, l'une correspondant à une amine et une autre composante à 288,2 eV attribuée à une fonction nitrile. Les valeurs constantes d'une part de la largeur à mi hauteur du pic O 1s et d'autre part du taux d'oxygène greffé, quel que soit le temps de traitement $0 < t \text{ (min)} < 120$ permettaient de conclure qu'aucune nouvelle espèce oxygénée n'apparaissait par traitement PFDA du PET.

A la lumière des résultats obtenus par ellipsométrie IR, il apparaît que la deuxième fonction azotée est une fonction amide. En effet le mode de vibration à 1270 cm^{-1} concerne notamment des fonctions amines liées à un noyau benzénique et aussi la fonction amide.

Il nous a semblé utile de réexaminer les résultats concernant les fonctions oxygénées puisque ces derniers semblent en contradiction avec ceux obtenus par ellipsométrie IR. La bande O1s du PET non traité présente deux maxima apparents correspondant à deux environnements chimiques différents de l'oxygène. Cette bande peut être décomposée en deux pics, le premier à 532,2 eV correspondant au C=O de la fonction ester, le deuxième à 533,5 eV correspondant au C-O de cette même fonction. D'après la structure chimique du PET, ces deux contributions doivent être égales dans le PET non traité. Or, le spectre O 1s de ce dernier présente une petite dissymétrie caractérisée par une légère dominance de la composante C-O attribuée à la présence d'impuretés sur l'échantillon non traité /1/. Par augmentation du temps de traitement, la forme du pic O 1s change progressivement pour conduire au bout de 120 min de traitement à un pic asymétrique avec une prédominance de la composante C=O. Le tableau IV. 7 rend compte de cette évolution. Elle n'est pas incompatible avec l'apparition de nouvelles fonctions oxygénées mises en évidence par ellipsométrie. Les résultats XPS de B. Mutel et Coll. /1/ permettent de préciser qu'elle s'effectue avec conservation du taux d'oxygène en surface. La formation de ces nouvelles fonctions oxygénées peut se produire "in situ" lors du traitement PFDA ou "ex situ" après remise à l'air de l'échantillon traité.

L'apparition du nouveau mode C=O à 1741 cm^{-1} attribué à une fonction acide ou ester liée à un carbone aliphatique témoigne de l'ouverture du cycle aromatique. Cette dernière constatation est en accord avec les observations effectuées par XPS concernant la décroissance significative et continue en fonction du temps de traitement de la contribution des CH aromatiques du signal C 1s.

Temps de traitement	C=O (532,2 eV)	C-O(533,5 eV)
non traité	48	52
15 min	50	50
30 min	55	45
120 min	56	44

Tableau IV. 7 : Pourcentages des composantes résultantes de la décomposition de la bande O1s du PET en fonction du temps de traitement PFDA.

IV.3.3. Conclusion

En conclusion le traitement du PC et du PET par PFDA ou PFDAO induit en surface l'apparition de plusieurs types de fonctions azotées et / ou oxygénées. La répartition de ces fonctions peut dépendre de la nature du traitement PFD puisque l'XPS ne révèle pas la présence de fonction azotées après traitement PFDAO. Les fonctions qui ont pu être détectées par XPS ou par ellipsométrie sont : les fonction de type alcool : C-O, les fonctions de type carbonyle : C=O et les fonctions de type ester (ou acides) : O-C=O. Outre ces fonctions oxygénées, les fonctions de type amine : C-N et les fonctions de type amide : (C=O)-N ont été également mises en évidence après traitement PFDA.

Nous tenterons maintenant de proposer des schémas réactionnels qui permettraient d'expliquer l'obtention des fonctions chimiques organiques mises en évidence pour les deux polymères PC et PET.

IV.4 Etude mécanistique.

Dans ce qui suit nous présenterons un mécanisme compatible avec la fonctionnalisation de surface mise en évidence par les analyses IR et XPS. D'une manière générale la réactivité d'un plasma vis à vis d'un polymère peut être décomposée en deux étapes:

1-Réaction directe des espèces activées du plasma sur la surface du polymère entraînant des réactions d'incorporation d'azote ou d'oxygène.

2-Formation de radicaux libres en surface entraînant des réactions d'incorporation, réarrangement, dégradation,...

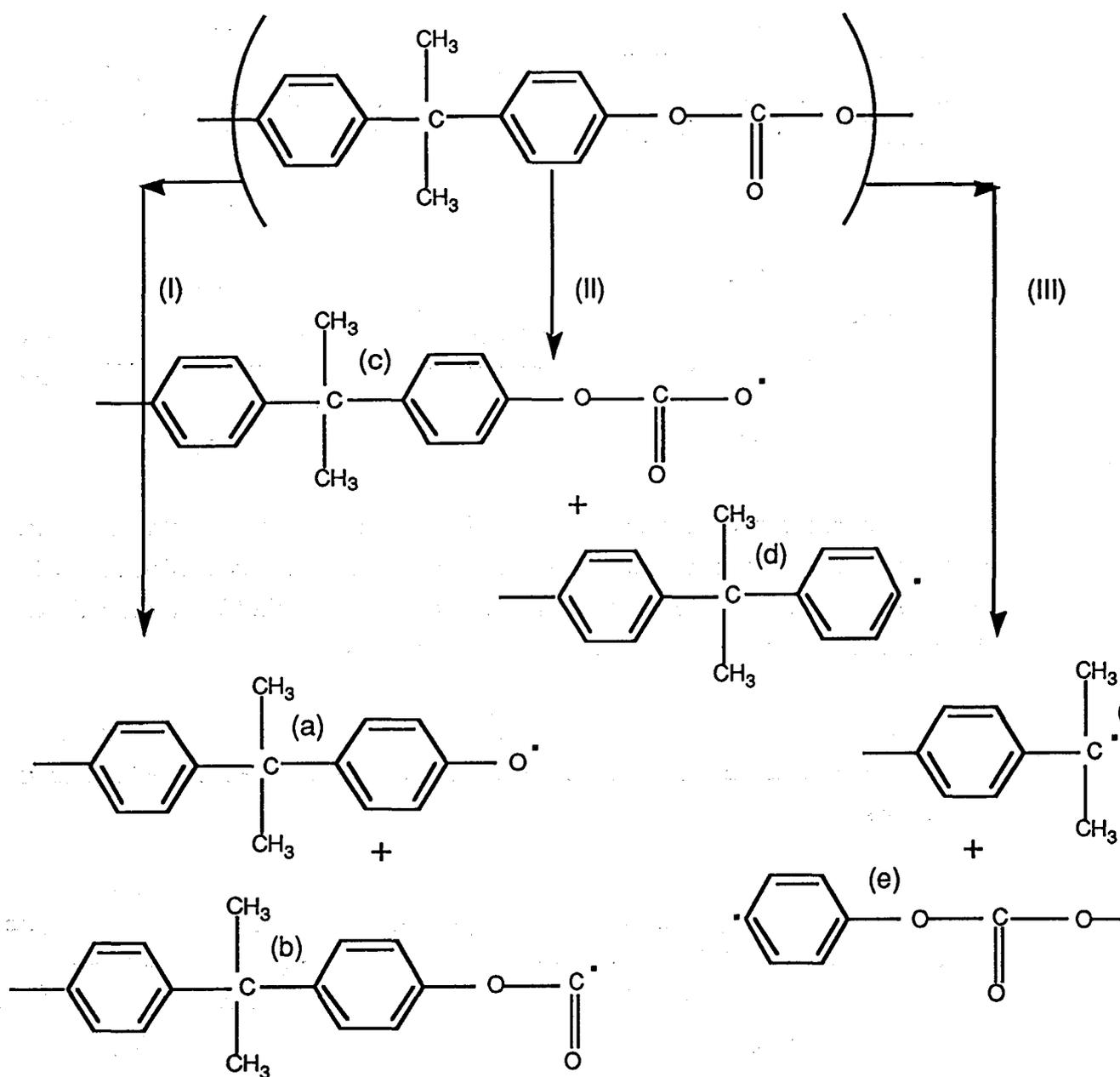
La réaction dominante lors des traitements plasma dépend de la combinaison nature du gaz plasmagène et structure chimique du polymère. Dans le cas du PC et du PET, la structure de ces polymères est très complexe puisqu'il s'agit d'un polyester et d'un polycarbonate de type aromatique. Une conséquence directe de ces structures est que plusieurs sites sont alors concernés par l'action du PFDA ou du PFDAO. Le cycle aromatique pourrait constituer un site réactif vis à vis des traitements.

IV.4.1. Polycarbonate

L'analyse XPS révèle sans aucune ambiguïté une réactivité plus importante du PFDAO comparée à celle du PFDA. En effet, une plus forte intensification des composantes des fonctions oxydées des spectres du carbone 1s du polymère traité par PFDAO est observée. Ceci laisse supposer que la réaction des espèces activées du PFDAO sur la surface du polymère, entraînant des réactions d'incorporation d'espèce, est très efficace. Par ailleurs, on constate d'une manière générale que les teneurs en oxygène greffées sont élevées après un traitement PFDA. Cette observation laisse supposer que la seconde étape serait dominante. La réaction des espèces activées du PFDA sur la surface du polymère permettrait surtout la formation de radicaux libres en surface. Les réactions d'incorporation in situ d'espèces réactives du PFDA ou d'oxygène après remise à l'air peuvent alors avoir lieu par réactions sur ces radicaux.

Compte tenu de la complexité et du nombre important de réactions qui peuvent être mises en jeu par le traitement PFDAO, nous limiterons cette étude mécanistique au traitement par PFDA. Par analogie avec les mécanismes d'oxydation et dégradation du polymère par action des UV/16/, nous envisagerons tout d'abord des mécanismes de rupture probables.

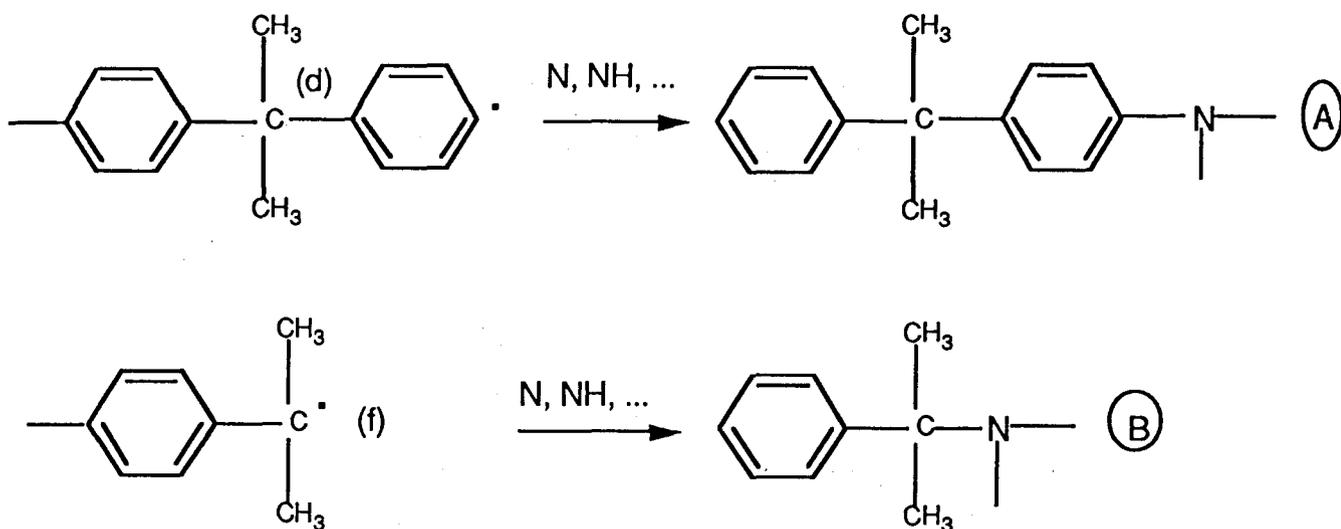
Les espèces réactives du PFDA peuvent réagir à la surface d'un polymère selon plusieurs mécanismes : arracher un hydrogène, provoquer une rupture de la liaison C-C. Le PC pourrait sous l'action du plasma se rompre en des sites différents selon le mécanisme de rupture suivant :



Mécanismes de rupture du PC.

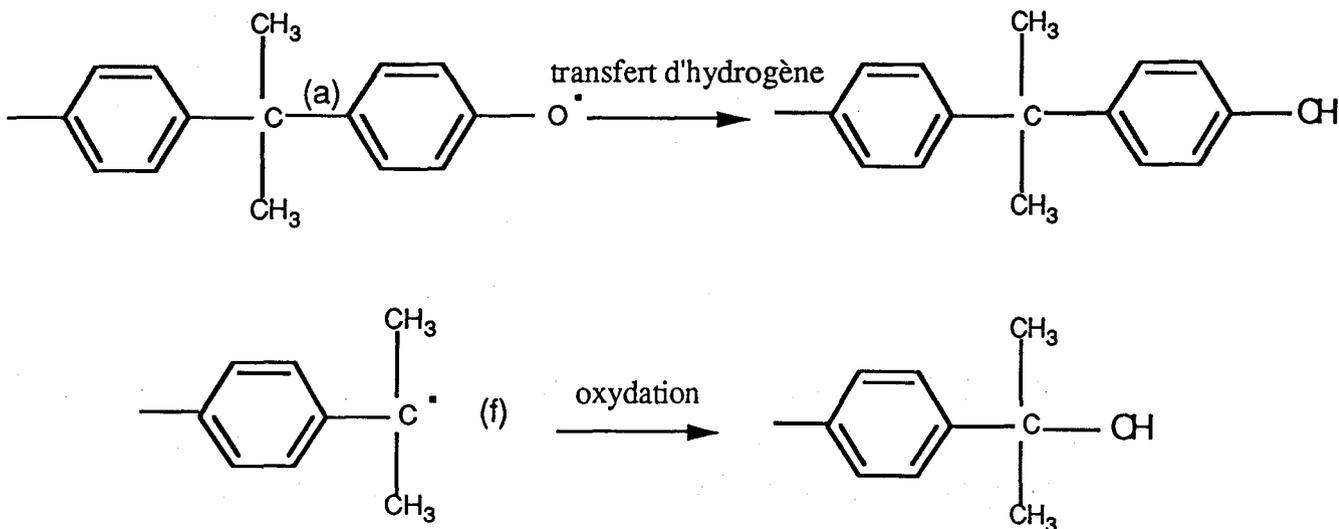
Les espèces (b) et (c) peuvent facilement perdre $\text{CO}_2(\text{g})$ qui peut se désorber "in situ" ou dans le spectromètre. Elles donnent respectivement les espèces (d) et (a).

En présence d'espèces réactives N ou NH, les radicaux (d) et (f) mis en évidence par le processus de rupture peuvent réagir et former des fonctions chimiques suivant les mécanismes:

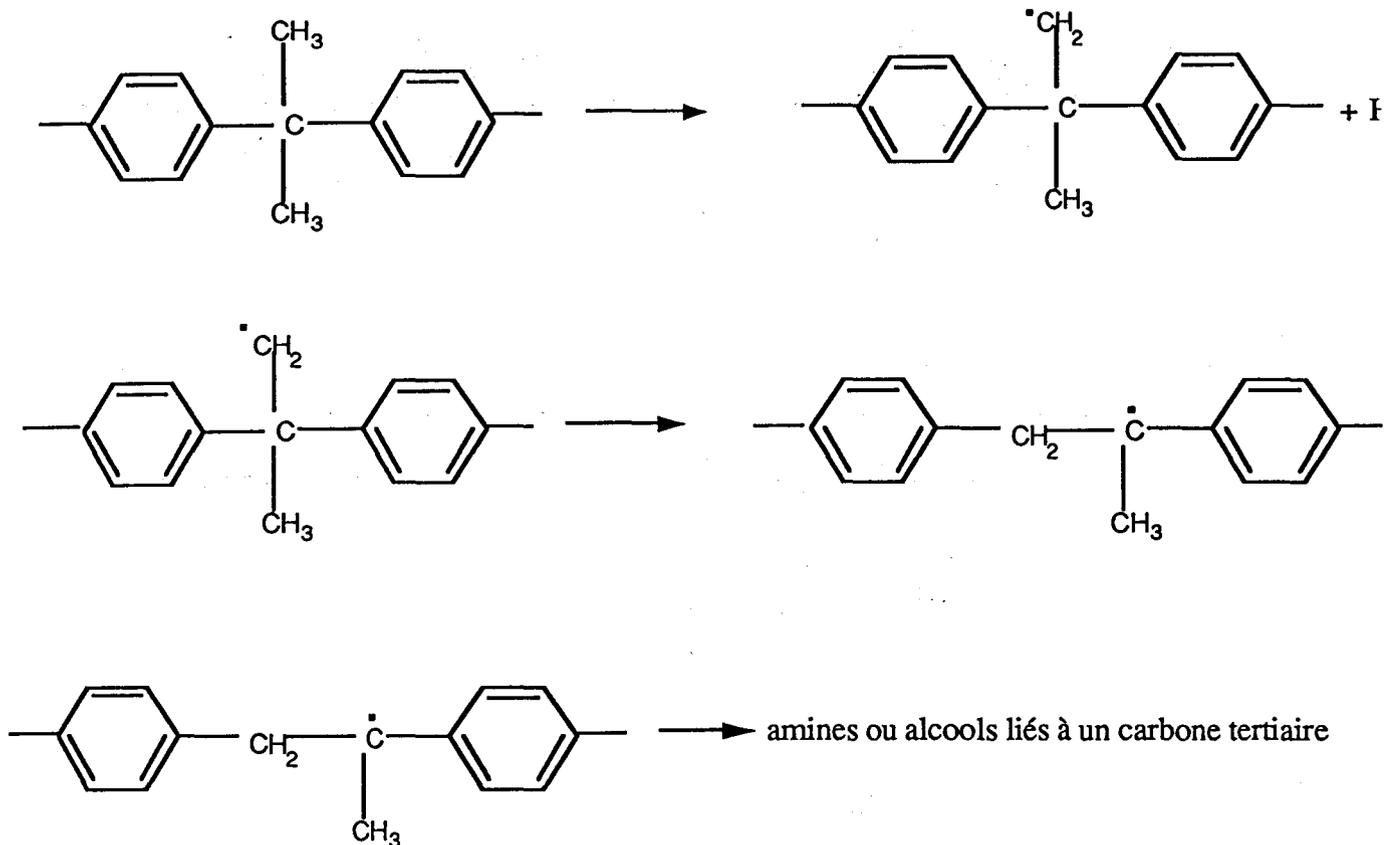


Les substituants sur l'azote sont soit l'hydrogène, soit un autre groupement provenant de la recombinaison sur ou dans le polymère des radicaux voisins. Les espèces (A) et (B) (amine aromatique (A) et amine liée à un carbone tertiaire(B)) correspondent à la vibration à 1270 cm^{-1} mise en évidence par ellipsométrie IR.

On peut former des phénols à partir de (a) et (f) respectivement par transfert d'hydrogène et par oxydation in situ lors du traitement PFDA ou après remise à l'air suivant les réactions :

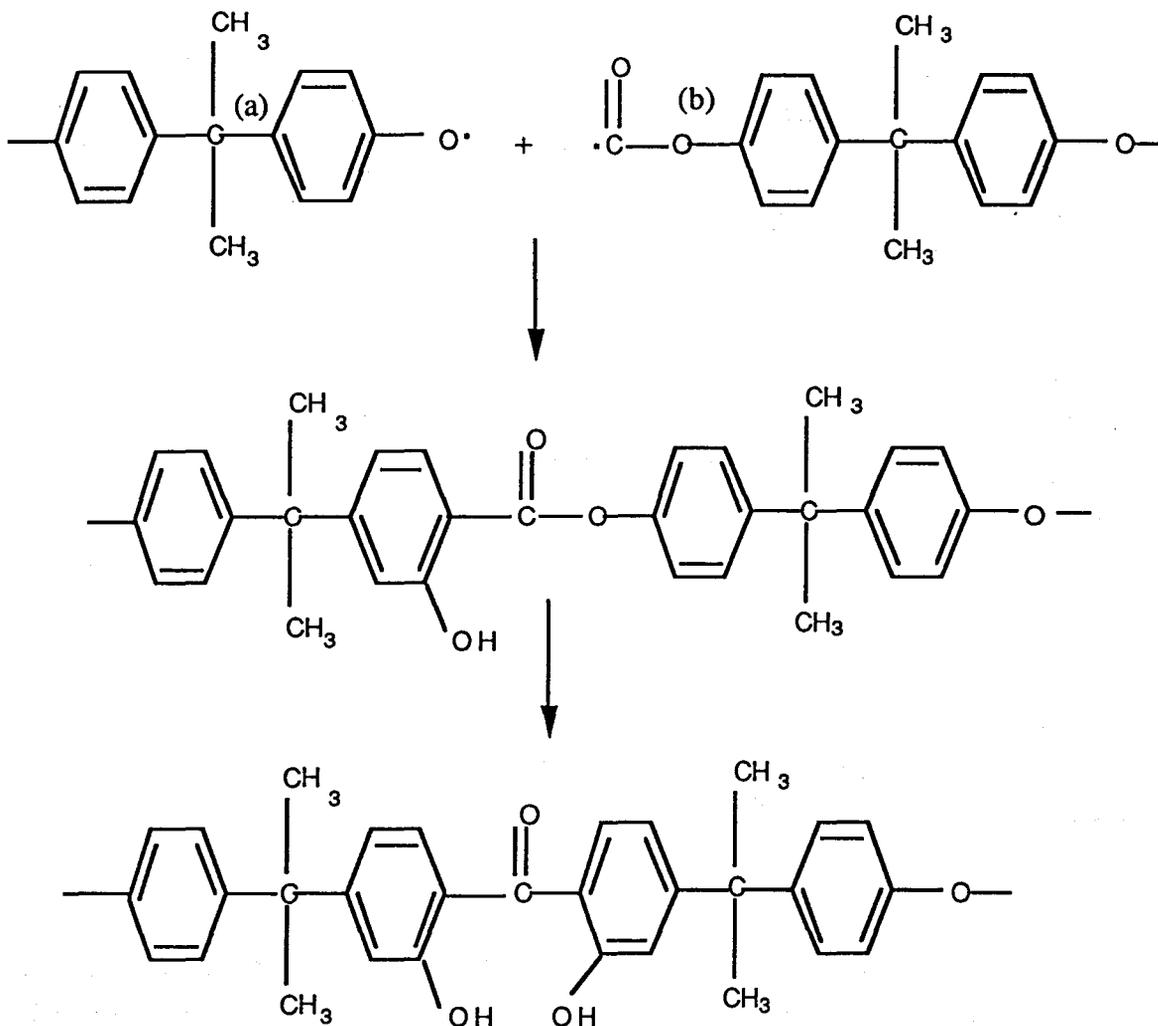


L'arrachement d'un hydrogène au groupement méthyle du polymère peut également conduire à la formation de fonctions amines ou alcools liées à un carbone tertiaire suivant le schéma :



Toutes les liaisons C-N ou C-O mises en évidence par spectroscopies XPS et ellipsométrie IR peuvent ainsi s'expliquer par la réaction de l'azote atomique, du radical NH ou par des réactions d'oxydation avec les radicaux formés mis en évidence par le mécanisme de rupture du polymère.

L'attaque de la fonction carbonate explique sans aucune ambiguïté la présence des deux nouveaux environnements chimiques de la liaison C=O détectés sur le PC traité. Le processus conduisant à la formation de ces nouveaux groupements s'explique suivant le schéma :



IV.4.2. Polyéthylènetéréphtalate

La fonction ester du polymère pourrait sous l'action du plasma se rompre à trois endroits différents. Le PET pourrait sous l'action du PFDA conduire aux mêmes processus que ceux rencontrés pour le PC.

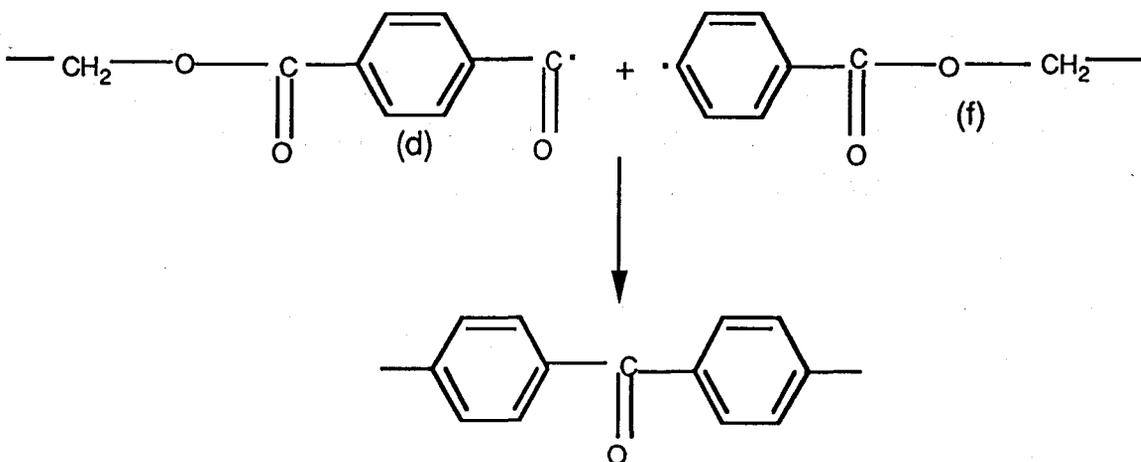
Le greffage de fonction chimique de type R-NH₂ où l'amine est liée à un carbone tertiaire est peu probable car le PET ne contient pas de carbone tertiaire et les mécanismes de recombinaison de radicaux formés par le processus de rupture ne permettent pas d'en produire.

Il est évident que la remise à l'air des échantillons traités peut favoriser les liaisons C-O par réactions entre l'oxygène moléculaire et les radicaux formés durant le traitement. La formation de C-O "in situ" peut s'expliquer quant à elle, par la formation de liaisons entre les radicaux alkoxy (R-O•) mis en évidence par les phénomènes de rupture de chaînes avec d'autres radicaux.

Le groupement C=O est initialement présent dans le polymère non traité. Les techniques d'analyse utilisées ont permis de mettre en évidence l'existence de deux environnements chimiques nouveaux pour cette liaison.

Le premier correspond à C=O d'une fonction ester C-(C=O)-O-C dans laquelle tous les carbones sont aliphatiques. La recombinaison entre les radicaux formés lors du processus de rupture et/ou une attaque du noyau aromatique peut expliquer le greffage de cette fonction.

Le deuxième, détecté à 1714 cm⁻¹ par ellipsométrie, correspond à C-(C=O)-C. Cette fonction peut être formée en surface par recombinaison entre les radicaux formés par l'action du PFDA et peut être produit selon le schéma réactionnel suivant:



Toutes les étapes décrites précédemment n'ont probablement pas les mêmes probabilités de sorte que la répartition en produits formés n'est sûrement pas statistique. Néanmoins ces mécanismes sont conformes aux observations qualitatives IR et XPS.

IV. 5. Comparaisons et tentatives d'interprétation générale

Les impératifs des différentes relations contractuelles dans le cadre desquelles ces recherches ont été effectuées ne nous ont pas permis d'utiliser les mêmes paramètres expérimentaux : distance par rapport à la décharge, puissance micro-onde, temps de traitement, ... pour toutes ces études, néanmoins il nous a semblé intéressant de faire une comparaison des résultats concernant l'analyse XPS des différents matériaux traités par PFDA et/ou PFDAO. Comme nous l'avons exposé dans ce chapitre, le traitement PFDA ou PFDAO permet d'enrichir la surface du polymère traité en fonctions chimiques polaires (azotées ou oxygénées). Cet enrichissement a pour conséquence l'augmentation de la polarité de surface et l'amélioration de la mouillabilité.

Le tableau IV.8 rassemble les résultats de l'analyse XPS du PEEK et du PC traités PFDA ou PFDAO10%. La première constatation est que dans les deux cas PC et PEEK les taux de greffage sont très importants.

	t (min)	τ (min)	non traité		PFDAO	PFDA		
			Xo(th)	Xo(exp)	Xo	Xn	Xo	Xo+Xn
PEEK	15	60	0,158	0,150	0,636	0,290	0,385	0,675
PC	5	15	0,187	0,192	0,332	0,187	0,245	0,432

Tableau IV.8 : Résultats XPS du PEEK et PC traités PFDA ou PFDAO10%.

Le tableau IV.9 rassemble les résultats de l'analyse XPS du PEEK, PC et PET traités PFDA ou PFDAO10% et vieillis à l'air ambiant. Ces résultats montrent que dans le cas du PC et du PEEK les taux de greffage restent encore très importants après vieillissement à l'air, cependant dans le cas du PET celui-ci est faible. Ce résultat peut paraître contradictoire car d'une part les trois polymères ont des structures chimiques très voisines, d'autre part la puissance micro-onde utilisée pour le traitement du PET (3000 W) est supérieure à celle utilisée pour les traitements PC et PEEK (500 W).

	t(min)	τ (h)	non traité		PFDAO	PFDA		
			Xo(th)	Xo(exp)	Xo	Xn	Xo	Xo+Xn
PEEK	15	22	0,158	0,150	-	0,251	0,301	0,552
PET /1/	15	48	0,286	0,270	-	0,087	0,287	0,374
PET /1/	5	48			-	0,075	0,245	0,320
PC	5	5	0,187	0,192	0,348	0,244	0,268	0,512
PC	5	200	0,187	0,192	0,340	0,079	0,340	0,419

Tableau IV.9 : Résultats XPS du PEEK, PC et PET traité PFDA ou PFDAO10% après vieillissement à l'air ambiant.

Une explication est que plus la valeur de X_o du polymère non traité est faible plus les taux de greffage par PFDA ou par PFDAO sont importants. En d'autres termes, pour des structures chimiques voisines, la valeur de X_o du polymère non traité serait donc un paramètre qui exprimerait le potentiel de la surface à être oxydée, c'est à dire que plus la valeur de X_o est faible plus l'action du plasma et donc les modifications de la surface traitée sont importantes. Pour étayer cette hypothèse, il serait nécessaire d'étendre l'étude à d'autres polymères.

Le tableau IV.10 rassemble les résultats de l'analyse XPS du PP /17/ et du graphite (para. II de ce chapitre) traités PFDA ou PFDAO10%. Pour ces matériaux ne contenant pas d'oxygène, traités dans des conditions très similaires à celles du PEEK et du PC, on constate que ces taux sont faibles et très inférieurs à ceux obtenus pour le PC et PEEK.

	t	non traité		PFDAO	PFDA		
		$X_o(th)$	$X_o(ex)$	X_o	X_n	X_o	X_o+X_n
PP	45s	0,00	0,007	0,184	0,030	0,137	0,167
Graphite	15 min	0,00	0,05	0,190	0,039	0,126	0,165

Tableau IV.10 : Résultats XPS du PP et du graphite traités PFDA ou PFDAO10%.

Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les sites d'attaque du polymère induisent un phénomène de rupture de chaînes en surface avec la formation de petits fragments. La mobilité de ces fragments formés en surface est très élevée, ils seront donc évacués lors du traitement ou après remise à l'air de l'échantillon traité. Les fragments plus larges possédant une mobilité plus réduite demeureront. L'action du PFDA consisterait essentiellement à la formation de radicaux libres en surface puisque X_n est faible. Seules les réactions in situ ou ex situ impliquant des radicaux formés sur des chaînes plus longues entraîneront des modifications observables et participeront par la même à l'amélioration des performances de mouillabilité du polymère.

Par ailleurs, les mesures de mouillabilité montrent que l'état de surface stabilisé n'est atteint qu'après 5 min de traitement pour le PC alors que dans le cas du PP, il est atteint pour un temps de traitement inférieur à la minute. Ceci peut être du au nombre de sites réactifs plus important dans le cas du PC entraînant une réactivité plus importante. Cette réactivité pouvant se traduire également par l'attaque du noyau aromatique. En effet, celle-ci est clairement mise en évidence dans le cas du PEEK, le traitement plasma de ce matériau induit la disparition de la structure satellite $\Pi-\Pi^*$, caractéristique de la structure aromatique.

L'étude spectroscopique a été menée "ex situ", avant analyse les échantillons traités sont remis à l'air, les radicaux formés à la surface du polymère ayant une longue durée de vie peuvent réagir avec l'oxygène atmosphérique entraînant plusieurs types de

réactions, réarrangement, oxydation, ... Seules des analyses complémentaires " in situ " permettront de mettre en évidence de façon plus précise l'incidence de la remise à l'air des matériaux traités et l'importance des phénomènes qu'elle peut engendrer. Très conscient de l'intérêt scientifique que cette étude " in situ " peut représenter nous rappelons que nos travaux ont été menés en collaboration avec des industriels pour lesquels cette étude ne représentait aucun intérêt technico-économique.

Références

1. B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot, *Surf. Interf. Anal.*, Vol 20, 283 (1993).
2. Techniques de l'ingénieur,
D. A. Folatjar, K. Horn, A 3 381, (1986).
3. M. Morra, E. Occhiello et F. Garbassi
Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 189, 125 (1991).
4. E. Occhiello, F. Garbassi et M. Morra,
Surf. Sci., 211-212, 218 (1988).
5. J. Lub, F. C. B. M. Van Vroohoven, E. Bruninx et A. Benninghoven,
Polymer, 30, 40 (1989).
6. J. Lub, F. C. B. M. Van Vroohoven, D. Van Leyen et A. Benninghoven,
Polymer, 29, 998 (1988).
7. B. L. Chow et D. J. Whittle,
J. Adhesion Sci. Technol., 2, N° 5, 363 (1988).
8. S. Vallon, B. Drévillon et J. C. Rostaing,
Thin Solid Films, 233, 256 (1993).
9. B. Drévillon, J. C. Rostaing et S. Vallon,
Thin Solid Films, 236, 204 (1993).
10. S. Vallon, B. Drévillon, C. Sénémaud, A. Gheorghiu et V. Yakovlev,
J. Electron Spect. and Related Phenomena, 64-65, 849 (1993).
11. Photon Electron and Ion Probes of Polymer Structure and Properties,
by J. J. Pireaux, J. Riga, R. Caudano et J. Verbist,
ed. D. W. Dwight and H. R. Thomas, p. 169 *Am. Chem. Soc.*, Washington
(1981).

12. " High Resolution XPS of Organic Polymers"

G. Beamson and D. Briggs,

John Wiley et sons, Chichester, (1992).

13. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules,

D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley et J. G. Grasselli eds., Academic press, Boston (1991).

14. Fourier Transform Infrared Spectroscopy,

L. D'Esposito et J. L. Koenig, in J. R. Ferao et L. J. Basile eds., vol. 1,p.66, Academic Press, New York (1978).

15. R. Safari

Thèse, n° 2353, Univ. Paris-Sud, Orsay (1992).

16. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,

John Wiley et Sons Inc., (1986)

17. C. Hoyez

Thèse, n° 1265, Univ. Lille, (1994).

Chapitre IV - DEPOTS ASSISTES PAR PLASMA FROID
DIFFERE D'AZOTE à PARTIR DE COMPOSES
ORGANOSILICES VOLATILS

I. Introduction

Dans ce chapitre nous traiterons de la polymérisation assistée par PFDA à partir de monomères organosilicés. Une littérature abondante traite de la polymérisation assistée par plasma de ces monomères. Plusieurs raisons expliquent le grand nombre de travaux dans ce domaine :

- cette famille de monomères comprend plusieurs centaines de monomères,
- les monomères organosilicés sont relativement non toxiques, peu chers et disponibles dans le commerce,
- les polymères organosilicés conventionnels jouent un rôle important dans la chimie macromoléculaire aussi bien du point de vue fondamental qu'appliqué. Il est dès lors logique que les chercheurs s'intéressent à l'exploration des dépôts issus de la polymérisation par plasma de ces produits.
- la technologie des semi-conducteurs modernes repose sur une très grande utilisation de ces produits.

Nombre d'organosilicones ont été polymérisés en couches minces par plasma sur une large gamme de substrats métalliques, organiques ou minéraux. Ces films offrent d'excellentes propriétés thermiques, diélectriques, optiques ou de biocompatibilité /1-4/. Ils sont utilisés comme diélectriques en micro-électronique /5, 6/, comme couches anti-reflet en optique /7/ ou comme couches protectrices et encapsulantes/8/. Les films polymérisés par plasma sont, en général, réticulés et possèdent une adhésion supérieure par rapport aux films polymérisés par des procédés chimiques classiques.

Ce chapitre concerne les dépôts en couches minces de films polymériques à partir de Composés OrganoSilicones Volatils (COSV) /9/. Une étude détaillée sur les silazanes établira leur éventuelle polymérisation par PFDA. Dans cette optique, nous avons étudié le tétraméthylsilazane (TMDSN) et l'hexaméthylsilazane (HMDSN). L'objet de ce travail est de définir la structure des couches déposées lorsque le TMDSN seul ou le (TMDSN+O₂) est injecté dans une post décharge d'azote. L'évolution de la composition du dépôt en fonction du pourcentage d'oxygène et le rôle important que joue celui-ci sur la vitesse de croissance est également présenté. Nous nous proposons, à partir d'observations spectroscopiques, de tenter de suivre le comportement des espèces émettrices et d'établir un mécanisme réactionnel cohérent avec les phénomènes observés par spectroscopie d'émission en phase gazeuse et par spectroscopies IRTF et micro Raman des dépôts obtenus. Compte tenu de la complexité des phénomènes réactionnels dans le système PFDA, TMDSN+ O₂, nous avons procédé par étapes : étude de la post décharge d'azote seul puis de l'interaction de l'oxygène moléculaire avec le PFDA et finalement de l'interaction du mélange (TMDSN+O₂) avec le PFDA.

Les caractéristiques des dépôts issus d'alkoxysilanes, en particulier du triméthoxysilane (TMOS) et du tétraméthoxysilane (TeMOS) sont analysées par

spectroscopie IR et les vitesses de dépôt sont étudiées succinctement en fonction du débit d'oxygène ajouté.

Ce travail fait également suite aux travaux sur le tétraméthylsiloxane (TMDS) menés par F. Callebert et P. Supiot /10, 11/. Dans une étude de la phase gazeuse par spectroscopie optique d'émission (SOE), un effet de l'exposition aux PFD des dépôts assistés par PFDA issus du TMDS a été mis en évidence /12/. Cette étude montre que le nombre de sites d'adsorption pour l'oxygène croît avec le temps d'exposition au PFDA, cette exposition induisant une forte augmentation de la porosité du dépôt vis à vis des espèces oxygénées. Cependant, selon ce même travail ce phénomène n'est plus observé par augmentation du temps d'exposition des dépôts au PFDA avec une adjonction d'oxygène en post décharge. Nous présentons des résultats nouveaux sur la mise en évidence de cet effet. L'évolution de la composition élémentaire de la surface des dépôts, déterminée par XPS, en fonction du vieillissement dans le plasma est exposée. Nous tenterons également de corrélérer les observations mises en évidence par SOE /12/ avec l'évolution de la composition du film et de son aspect.

D'autre part les films issus de la réaction du PFDA sur le TMDS ont été utilisés comme revêtement sur des bouchons pharmaceutiques pour remédier à un problème de diffusion d'ions Zn^{++} présents dans ces bouchons. En effet lorsqu'un tel bouchon pharmaceutique est immergé dans un solvant, un transfert d'ions Zn^{++} a lieu du bouchon vers la solution médicamenteuse. Nous évaluerons les performances de ces dépôts comme barrière à la diffusion d'ions Zn^{++} en fonction de l'adjonction de l'oxygène au TMDS. Cette étude est effectuée en fonction des deux principaux paramètres contrôlant la diffusion : la concentration initiale de la substance diffusante (Zn^{++}) et la température du liquide d'extraction (l'eau).

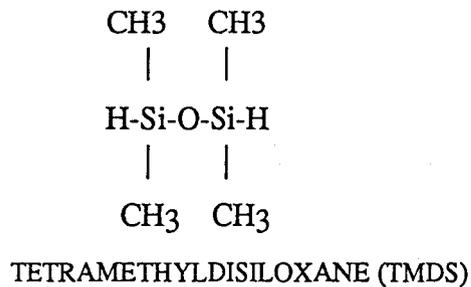
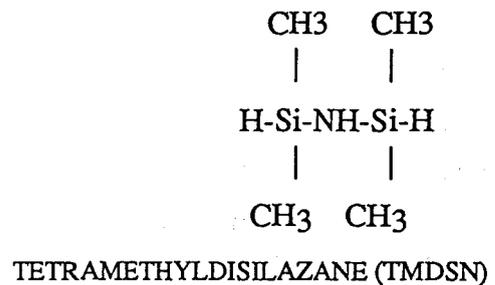
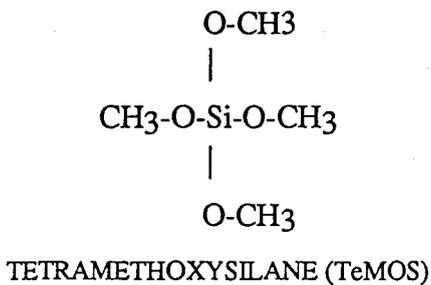
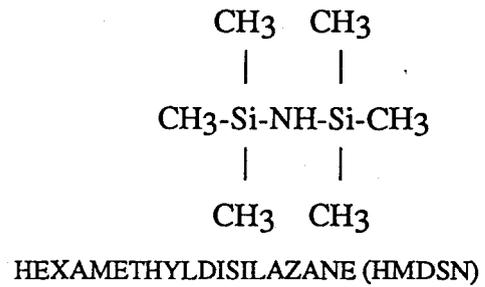
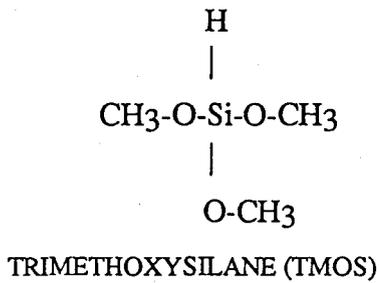
II. Conditions expérimentales

Le réacteur utilisé est décrit dans chapitre II p. 65. Le plasma d'azote est créé au sein d'une cavité coaxiale résonnante Dupret-Sommer /13/ dans un tube pyrex de 38 mm de diamètre intérieur. Le générateur Micro-Onde de fréquence 433 MHz délivre une puissance utile P_u (puissance incidente - puissance réfléchie) maintenue constante et égale à 300 W. Le débit d'azote N_2 maintenu constant est de $1,65 \text{ l.min}^{-1}$, la pression de travail de 4,2 hPa.

III. Dépôts en couches minces à partir des COSV

Monomères

Les monomères TMDS, TMOS, TeMOS, TMDSN ou HMDSN possèdent une pression de vapeur suffisante pour être vaporisés dans les conditions de travail sans nécessiter de chauffage.



Paramètres de dépôt

-Le débit d'oxygène Φ_{O_2} varie de 0 à 98 sccm.

-Le débit du monomère Φ_{M} est de 5, 10 ou 15 sccm.

III. 1 Polymérisation des Silazanes par PFDA

III. 1. 1 Caractérisation des dépôts

Pour l'essentiel, les analyses de composition sont faites en absorption réflexion spéculaire de 15° en IRTF. Les dépôts sont effectués sur un disque d'aluminium poli. Des disques de 5 cm^2 sont disposés perpendiculairement à l'axe d'écoulement. Ils permettent, par la qualité de leur pouvoir réfléchissant (98% du signal réfléchi), d'étudier directement en réflexion les films déposés. Après quelques précisions sur l'aspect des films, nous présentons l'étude de leur vitesse de dépôt en fonction du rapport débit d'oxygène / débit d'azote en pourcentage dénommé τO_2 puis les résultats de leur caractérisation par spectroscopies IR et Raman.

Pour des épaisseurs de films supérieures à $1\mu\text{m}$, le dépôt est incolore. Pour des épaisseurs plus faibles, il y a interférence entre l'onde lumineuse réfléchie à la surface du dépôt et celle qui, après réfraction, est réfléchie à la surface du substrat. La couleur du film évolue donc considérablement suivant l'épaisseur (du brun au rouge en passant par le bleu !!!).

III. 1. 1. a Etude par MEB

Conditions de dépôt :

$$\Phi_{\text{m}} = 10 \text{ sccm}$$

$$\Phi_{\text{O}_2} = 50 \text{ sccm}$$

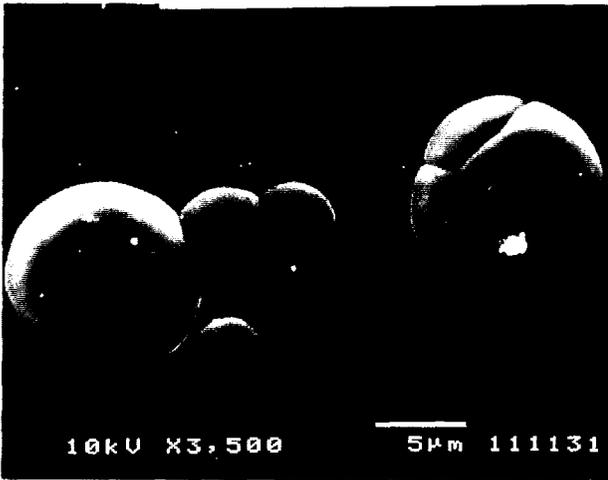
Le temps de dépôt $t_{\text{d}} = 15 \text{ min}$

L'observation au MEB des dépôts obtenus à température ambiante sur différents substrats (Aluminium, Silicium, Lame de Verre, Polycarbonate) montre clairement l'influence de celui-ci sur le mode croissance des films (Figure III. 1). En effet, la morphologie des films déposés apparaît très fortement dépendante de la nature du substrat. Ainsi, on distingue sur le film réalisé sur le substrat Aluminium un mode de croissance de film de type " choux fleur ", cependant sur le substrat Silicium un film parfait est obtenu. Par ailleurs ces photos montrent très clairement la présence de grains qui peuvent être créés lors de la nucléation en volume de radicaux. Ces grains peuvent se déposer sur le substrat et être inclus dans le film.

III. 1. 1. b Vitesse de dépôt

Aucun dépôt significatif n'est obtenu à partir du HMDSN. Aussi, seuls les résultats concernant les dépôts issus du TMDSN sont présentés. La figure III. 2 représente l'évolution de la vitesse de dépôt V_{d} en fonction de τO_2 pour différents débits du

(a)



(c)



(b)



(d)

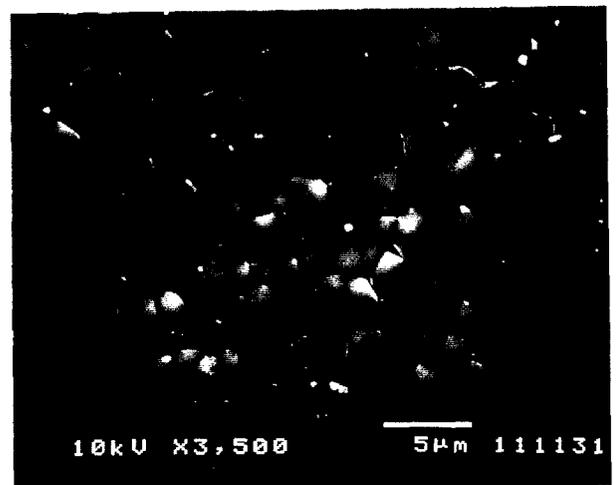


Figure III. 1 : Photographies au MEB du dépôt issu du TMDSN sur différents substrats. (a) : Silicium; (b) : Lamme de verre; (c) : Polycarbonate; (d) : Aluminium.

monomère (Φ_m). V_d croît avec τ_{O_2} . Les profils V_d en fonction de τ_{O_2} sont identiques pour les différentes valeurs de Φ_m . V_d augmente linéairement pour les faibles valeurs de τ_{O_2} et tend à se stabiliser pour des valeurs supérieures. Pour $\Phi_m=5$ sccm et à partir de $\tau_{O_2}=3\%$, V_d n'augmente plus de façon importante et s'établit vers $0,92 \text{ mg/cm}^2\text{h}$.

Dans ces dernières conditions, les épaisseurs de film, pour des temps de dépôt t_d de 30 min, sont de $3,66 \mu\text{m}$ et $3,27 \mu\text{m}$ respectivement au centre et à l'extrémité du disque échantillon. Ainsi la densité du film serait environ de $1,5 \text{ g/cm}^3$.

La comparaison des profils V_d en fonction de l'addition d'oxygène au monomère (fig.III.2) avec ceux obtenus pour les dépôts à partir de TMDS /10/ montre que V_d se comporte de la même façon dans les deux cas en fonction de l'addition de l'oxygène : V_d croît linéairement et tend à se stabiliser pour des valeurs de τ_{O_2} croissantes. Cependant l'augmentation de V_d par addition d'oxygène apparaît nettement plus efficace pour le TMDS. A $\Phi_m=5$ sccm, V_d s'établit vers $0,92 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ pour le TMDSN alors qu'elle est près de deux fois plus importante pour le TMDS dans les mêmes conditions. Ceci peut être expliqué par la différence de structure chimique qui existe entre ces deux COSV qui consiste en la présence de l'oxygène à la place de NH dans le TMDS. Aucun dépôt huileux n'est obtenu à partir du TMDSN à la différence du TMDS qui conduit à un tel dépôt à $\Phi_m=15$ sccm et $\Phi_{O_2}=98$ sccm.

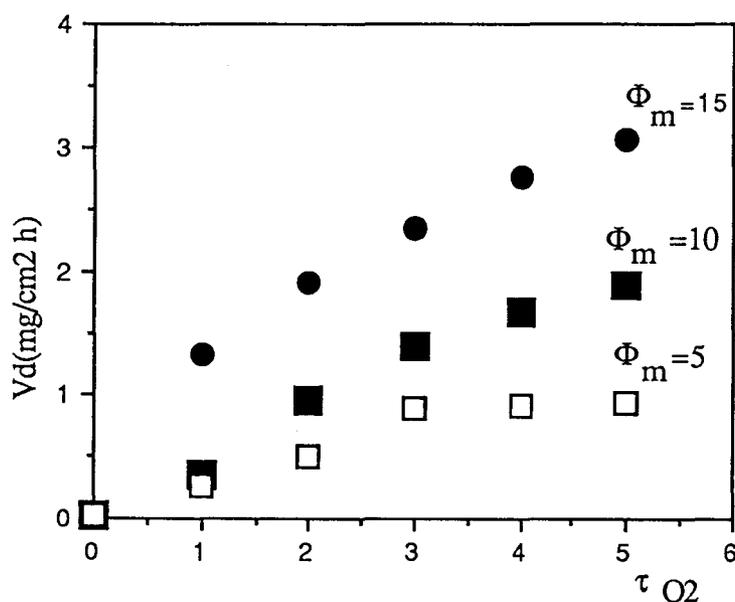


Figure III. 2 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de τ_{O_2} pour différents débits Φ_m de TMDSN .

III. 1. 1. c Analyses IR et Raman

Les figures III. 3 et III. 4 montrent respectivement les spectres IR et Raman, des dépôts issus du TMDSN pour $\Phi_m = 5$ sccm, en fonction de τ_{O_2} . Les attributions des bandes principales d'élongation (ν) et de déformation (δ), sont regroupées dans le tableau III. 1 /14/. Les caractéristiques majeures des spectres ne sont pas affectées par l'augmentation de τ_{O_2} , exception faite d'un large massif à 1650 cm^{-1} (attribué à $\nu\text{Si-C=N}$) qui apparaît à $\tau_{O_2}=2\%$.

La structure du film est comparable à celle des polysiloxanes /15/. C'est à dire que le squelette du film est constitué essentiellement par une structure -Si-O-Si- caractérisée par une bande étroite $\nu\text{Si-O-Si}$ à 1000 cm^{-1} . Celle-ci croît en intensité avec l'addition de dioxygène et devient intense à $\tau_{O_2}=5\%$. L'étalement de la bande $\nu\text{Si-O-Si}$, du fait de ces modes d'élongation peu étendus, semble indiquer que le réseau polymérique doit être faiblement réticulé.

En plus de cette structure siloxane, les bandes à 900 cm^{-1} et à 1160 cm^{-1} correspondant à $\nu\text{Si-N-Si}$ et à $\delta\text{N-H}$ respectivement nous montrent la présence d'une structure silazane dans le squelette. Notons que la bande $\nu\text{N-H}$, normalement présente à 3500 cm^{-1} , est noyée dans la bande large et intense νOH à 3400 cm^{-1} . Les spectres IR réalisés sur dépôts en l'absence d'oxygène avec des temps de dépôts longs ($t_d=10$ heures) confirment cette hypothèse.

En plus de ces deux structures formant la charpente du polymère on peut caractériser différents groupements latéraux tels que les méthyls (νCH et δCH) et les silanols ($\nu\text{Si-OH}$).

Vibration	ν (cm^{-1})	Bandes
ν Si-O-Si	1000	intense
ν Si-OH	3350	intense
ν Si-N-Si	900(as)	moyennes
ν C-H	2965(as) - 2900 (s)	intense et étroite pour as
δ C-H	1410(as) - 1260 (s)	intense et étroite pour s
ν Si-C=N	1650	faible
δ N-H	1160	moyenne

(Modes de vibration : ν , élongation, et δ , déformation; s : symétrique; as : antisymétrique)

Tableau III.1 : Attributions des modes de vibration des spectres des dépôts issus du TMDSN.

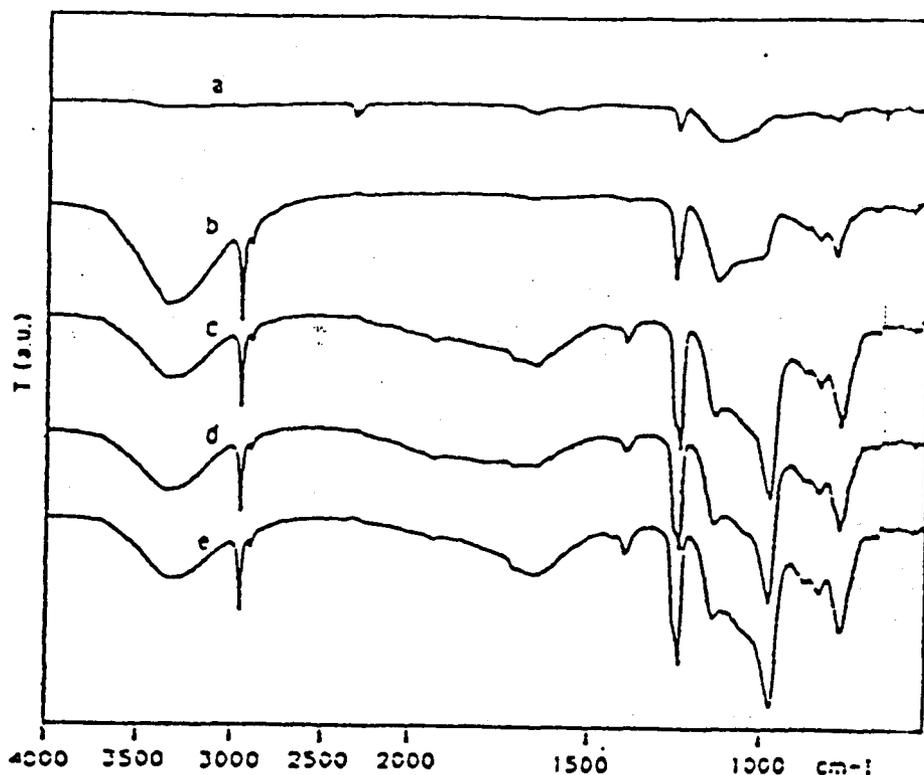


Figure III. 3 : Spectres IR-TF des dépôts issus du TMDSN pour $\Phi_m=5\text{sccm}$ et pour différentes valeurs de τ_{O_2} a: 0; b: 1; c: 2; d: 3; e: 5

Les spectres en microscopie Raman (Figure III. 4) confirment les informations recueillies en IR. Ils sont caractérisés par la présence de bandes intenses situées à 2970 cm^{-1} et 2940 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes d'élongation antisymétrique et symétrique des groupements méthyls. On peut leur faire correspondre les bandes de déformation, antisymétrique et symétrique, des méthyls, à 1412 cm^{-1} et 1261 cm^{-1} . La bande d'élongation symétrique correspondant à R-Si-O-Si-R est observée à 488 cm^{-1} . De plus, on met en évidence les bandes à 792 cm^{-1} , 699 cm^{-1} et 161 cm^{-1} correspondant respectivement aux modes de déformation de H-Si-C, d'élongation symétrique de Si-C et de déformation de C-Si-O.

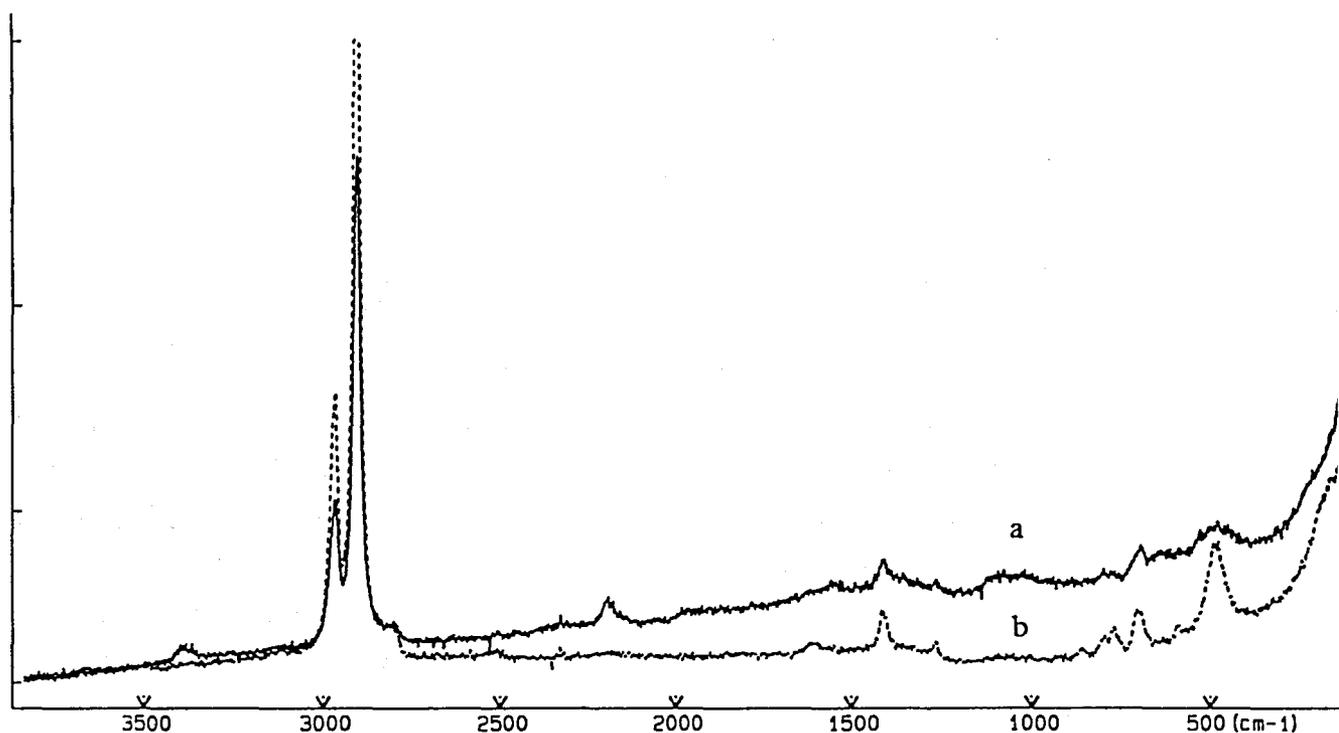


Figure III. 4 : Spectres microRaman des dépôts issus du TMDSN pour $\Phi_m=5\text{sccm}$ et pour différentes valeurs de τ_{O_2} a: 0; b: 5.

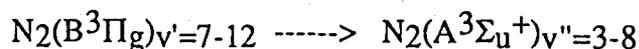
III. 1.2. Etude par spectroscopie optique d'émission (SOE).

Nous présentons dans ce qui suit une étude spectroscopique du milieu gazeux dans la post décharge. Elle est effectuée à l'aide du dispositif décrit p. 69. L'enregistrement des émissions est réalisé à environ 1,5 m du gap de la cavité. Le domaine de longueur d'onde exploré est compris entre 190 et 660 nm.

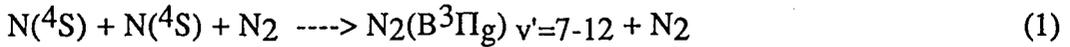
Nous envisagerons successivement la caractérisation spectroscopique des systèmes suivants : PFDA; PFDA - O_2 ; PFDA - (TMDSN/ O_2).

III. 1. 2. a PFDA.

La seule émission présente en post décharge lointaine d'azote dans nos conditions expérimentales est celle caractérisant la luminescence de Lewis Rayleigh (L. R.) du premier système positif de l'azote, dénommé 1^+ :



L'azote apparaît fortement excitée vibrationnellement. On observe pour les états $B^3\Pi_g$, des valeurs de v' allant jusqu'à 12. Le mécanisme principal de formation de niveaux vibrationnels de l'état Π_g supérieur à $v'=7$ est la recombinaison atomique des atomes d'azote /16/ :



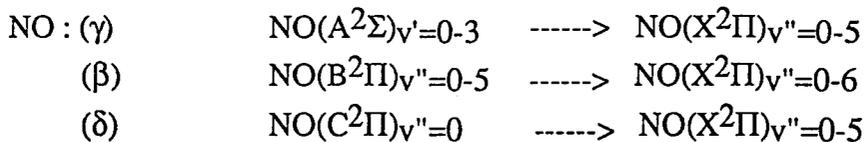
La durée de vie radiative de l'état $N_2(B^3\Pi_g)_v$ est de $8\mu s$ /17/. Le mécanisme de destruction de cet état par cascade radiative vers l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)_v$ est très efficace. Il n'interviendra pas dans la mécanistique des réactions avec le TMDSN.

Les vecteurs d'énergie susceptibles d'intervenir dans le mécanisme de polymérisation sont alors : les atomes d'azote à l'état fondamental $N(^4S)$, les molécules d'azote dans l'état électronique fondamental vibrationnellement excitées $N_2(X)_v$ et les molécules d'azote électroniquement excitées à l'état triplet de plus faible énergie $N_2(A)$.

Nous allons maintenant étudier l'interaction de l'oxygène moléculaire avec le PFDA et rendre compte de la concentration en atomes d'azote en fonction du pourcentage d'oxygène ajouté.

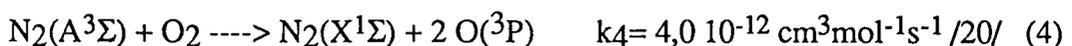
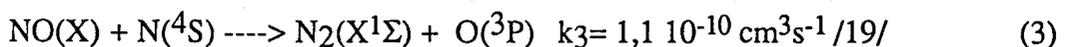
III. 1. 2. b Interaction du PFDA avec l'oxygène.

L'addition du dioxygène dans la post décharge d'azote entraîne l'apparition de nouvelles émissions. Outre le 1^+ de l'azote, ce sont les suivantes :



Les états de NO émetteurs de ces transitions résultent de la recombinaison entre l'azote atomique $N(^4S)$ et l'oxygène atomique $O(^3P)$.

L'oxygène atomique peut être formé selon les réactions suivantes de destruction de $N(^4S)$ et de $N_2(A)$ par O_2 :



Seul le niveau électronique fondamental de NO est créé par la réaction (2) avec $v < 8$. Les émissions de NO peuvent s'expliquer par :



Par addition progressive d'oxygène moléculaire dans la post décharge d'azote on observe une augmentation de l'intensité de la luminescence de Lewis Rayleigh I(LR) pour des pourcentages $\tau\text{O}_2 < 1\%$, puis cette dernière passe par un maximum et décroît. A 4,2 hPa, I(LR) atteint son maximum situé au voisinage de $\tau\text{O}_2 = 0,5 \%$ et chute de plus de 30% pour $\tau\text{O}_2 = 6\%$. Cette augmentation de I(LR) et donc de la concentration en azote atomique [N] pour de faibles teneurs en O_2 ajoutées, s'explique par l'adsorption d'espèces oxygénées, et en particulier d'atomes d'oxygène, plus efficace que celle des atomes d'azote. Ces derniers sont alors préservés en phase gazeuse jusqu'à ce qu'ils soient consommés de façon efficace par les réactions (2) et (3) /12/.

L'évolution de l'émission la plus intense du système NO (γ), $\text{NO}(\text{A}^2\Sigma \text{ --> } \text{X}^2\Pi)$ 0-2 à ($\lambda=241,7 \text{ nm}$) en fonction de τO_2 montre que l'intensité de celle-ci croît linéairement quand τO_2 croît et atteint une valeur stable à partir de τO_2 égal 3%.

III. 1. 2. c Interaction avec le mélange (TMDSN / O_2).

Une étude systématique a été réalisée afin d'enregistrer les émissions provenant de l'interaction du TMDSN avec le PFDA pour différentes valeurs de τO_2 . Les émetteurs caractérisés sont :

* En l'absence d'oxygène :

- $\text{N}_2(1^+)$; l'ajout de monomère ($\Phi_m=5 \text{ sccm}$) diminue l'intensité de la transition la plus intense 11-7 ($\lambda=580,4 \text{ nm}$) d'environ 50%.

- Les transitions du Silicium atomique entre 197,9 nm et 304,8nm,

- $\text{SiN}(\text{B}^2\Sigma^+ \text{ --> } \text{X}^2\Sigma^+)$ pour les niveaux vibrationnels $v' < 8$,

- CN : système violet ($\text{B}^2\Sigma^+ \text{ --> } \text{X}^2\Sigma^+$),

- système rouge ($\text{A}^2\Pi \text{ --> } \text{X}^2\Sigma^+$),

- $\text{CH}(\text{A}^2\Delta \text{ --> } \text{X}^2\Pi)$ transition 0-0 à $\lambda=431,4 \text{ nm}$.

* En présence d'oxygène : En plus des émissions rencontrées en l'absence d'oxygène, on observe :

- NO : (γ) $\text{NO}(\text{A}^2\Sigma \text{-----} \rightarrow \text{X}^2\Pi)$
- (β) $\text{NO}(\text{B}^2\Pi \text{-----} \rightarrow \text{X}^2\Pi)$
- (δ) $\text{NO}(\text{C}^2\Pi \text{-----} \rightarrow \text{X}^2\Pi)$
- NH ($\text{A}^3\Pi \text{--} \rightarrow \text{X}^3\Sigma$) la bande 0-0
- OH ($\text{A}^2\Sigma \text{--} \rightarrow \text{X}^2\Pi$) la transition 0-0.
- Aucune émission de SiO n'est observée.

III. 1. 2. d Evolution des émissions.

Les figures III. 5, III. 6, III. 7 montrent les variations des intensités des émissions observées. Nous avons suivi pour chaque émetteur, l'évolution d'intensité d'une des émissions les plus intenses :

Fig.III. 5 $\text{Si}(\text{}^3\text{P}^0_2 - \text{}^3\text{P}_2)$ à ($\lambda=251,6$ nm)
 $\text{SiN}(\text{B}^2\Sigma^+ \text{--} \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+)$ 5-4 à ($\lambda=408,7$ nm)

Fig. III.6 $\text{N}_2(1^+)$ 11-7 ($\lambda=580,4$ nm)
 $\text{CN}(\text{B}^2\Sigma^+ \text{--} \rightarrow \text{X}^2\Sigma^+)$ 0-0 à ($\lambda=388,3$ nm)
 $\text{CH}(\text{A}^2\Delta \text{--} \rightarrow \text{X}^2\Pi)$ 0-0 à ($\lambda=431,4$ nm)

Fig. III. 7 $\text{NO}(\gamma)$ ($\text{A}^2\Sigma \text{--} \rightarrow \text{X}^2\Pi$) 0-2 à ($\lambda=247,1$ nm)
 $\text{NH}(\text{A}^3\Pi \text{--} \rightarrow \text{X}^3\Sigma)$ 0-0 à ($\lambda=336,0$ nm)
 $\text{OH}(\text{A}^2\Sigma \text{--} \rightarrow \text{X}^2\Pi)$ 0-0 à ($\lambda=309,0$ nm)

La figure III. 5 montre une décroissance très rapide des émissions de Si et SiN selon une loi exponentielle avec l'ajout de l'oxygène. Cela semble indiquer une cinétique de premier ordre dans les réactions d'excitation de ces émetteurs lors de l'interaction entre le TMDSN et le PFDA. En effet, la décomposition du monomère par le plasma, très efficace en l'absence du dioxygène, diminue rapidement avec l'ajout de celui ci. Il semblerait qu' au delà de 2% O_2 , la décomposition totale du TMDSN impliquant la formation d'espèces atomique Si ou moléculaire SiN est moins efficace.

L'intensité du 1^+ décroît avec l'addition du dioxygène (Figure III.6). Les émissions de CN et CH suivent un comportement semblable. Au delà de 2% en O_2 , ces émissions décroissent de façon exponentielle.

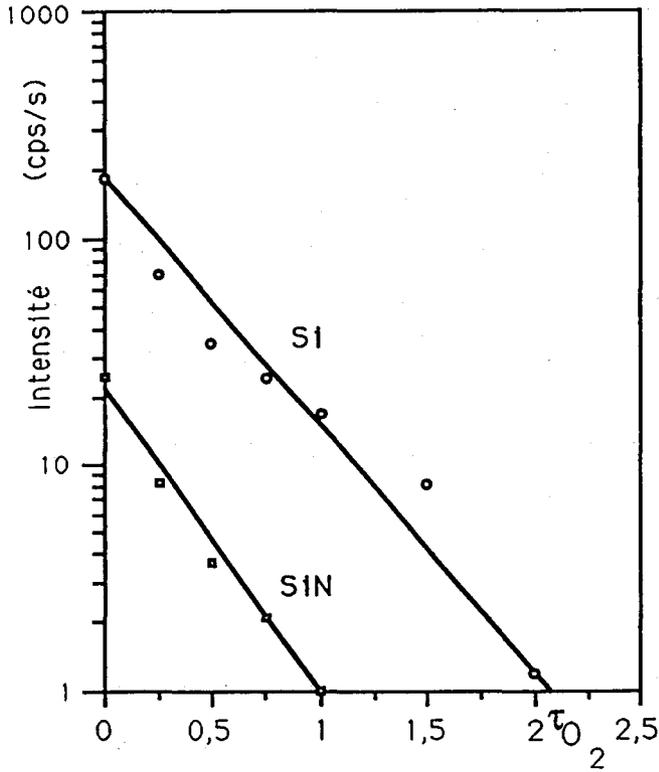


Figure III. 5 : Evolution des émissions de Si et SiN dans le système PFDA/ TMDSN/ O2

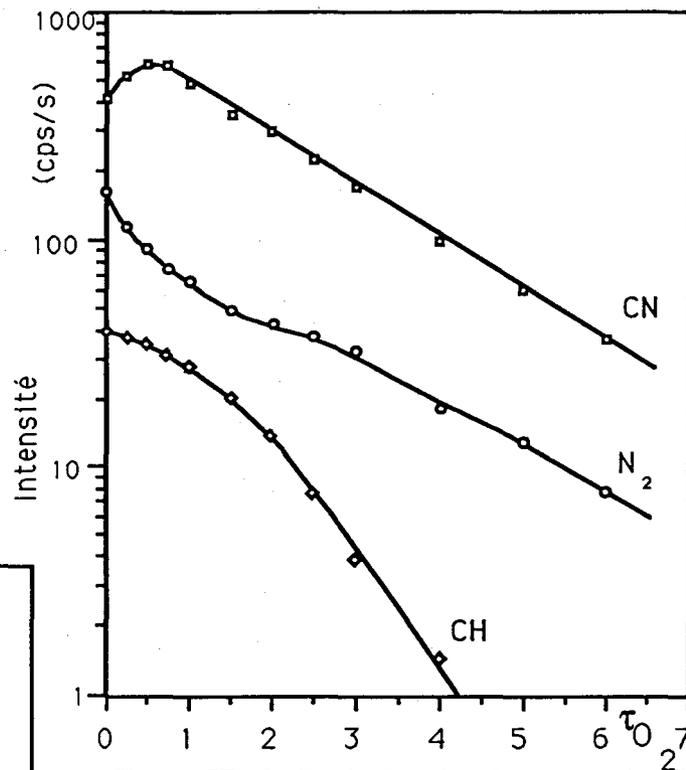


Figure III. 6 : Evolution des émissions de CN, CH et N₂ dans le système PFDA/ TMDSN/ O2

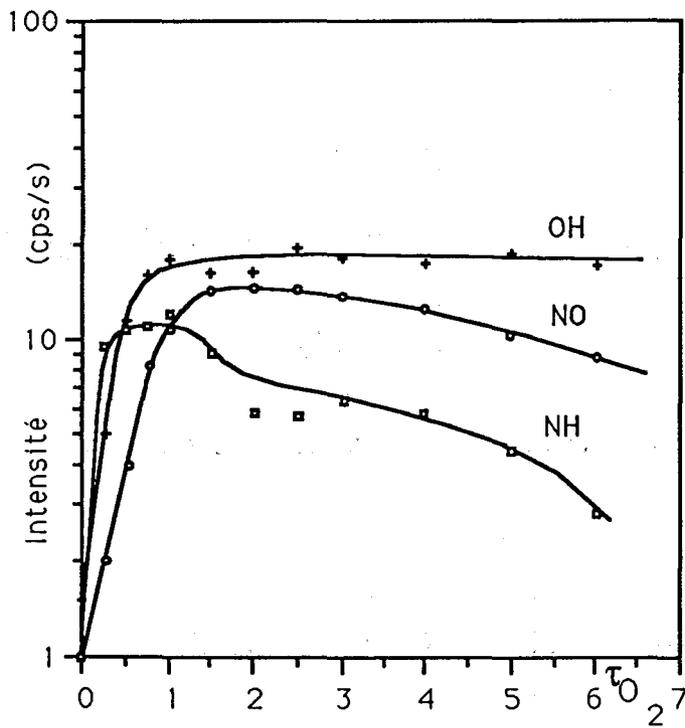


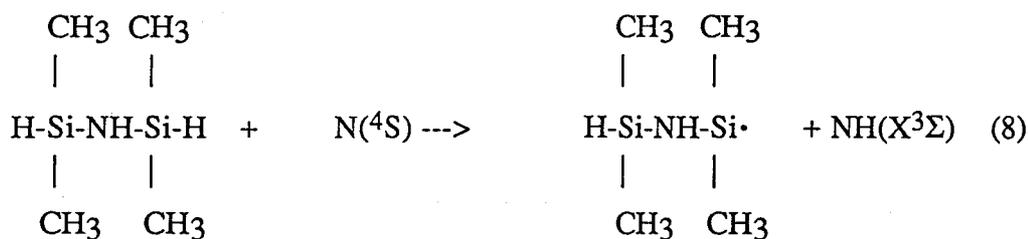
Figure III. 7 : Evolution des émissions OH, NO et NH dans le système PFDA/ TMDSN/ O2

Les émissions de OH, NO, et NH, du fait de leur intensité d'émission très faible, sont très difficiles à mesurer. Néanmoins, on peut percevoir une certaine similitude dans le comportement de ces trois émetteurs, les intensités de ces trois émissions atteignent pour τ_{O_2} voisin de 1% un maximum puis se stabilisent (OH) ou décroissent (NO et NH). Ces observations peuvent paraître, à première vue, surprenantes : on aurait pu s'attendre à ce que l'augmentation de τ_{O_2} entraîne un accroissement de la densité d'oxygène atomique et par voie de conséquence une intensification des émissions de OH et NO. La stabilisation ou la légère diminution de ces intensités peut s'expliquer par une cinétique de destruction de l'oxygène atomique plus efficace que celle aboutissant à la formation des espèces OH et NO.

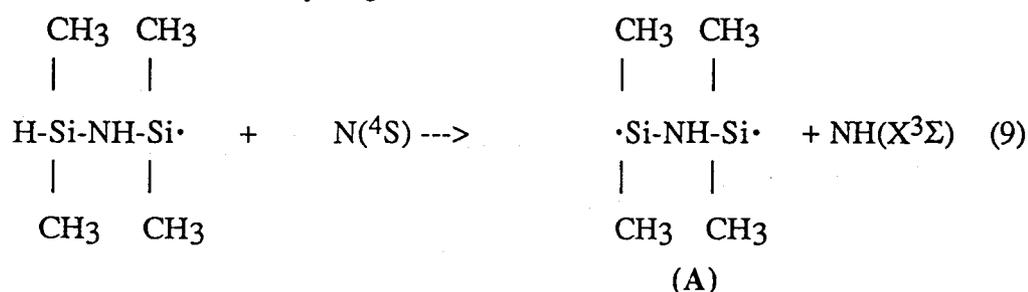
A partir de ces constatations spectroscopiques nous allons maintenant proposer un mécanisme de formation des dépôts issus du TMDSN.

III.1.3 Mécanismes

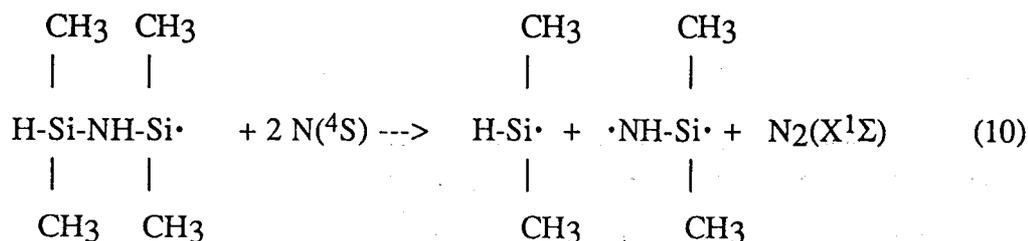
Les réactions d'initiation par ablation de l'hydrogène labile dans les réactions impliquant des molécules hydrogénées et des atomes d'azote $N(^4S)$ sont très connues /11, 17/. Les étapes d'initiation se définissent alors par l'abstraction d'un ou de deux hydrogène par $N(^4S)$:

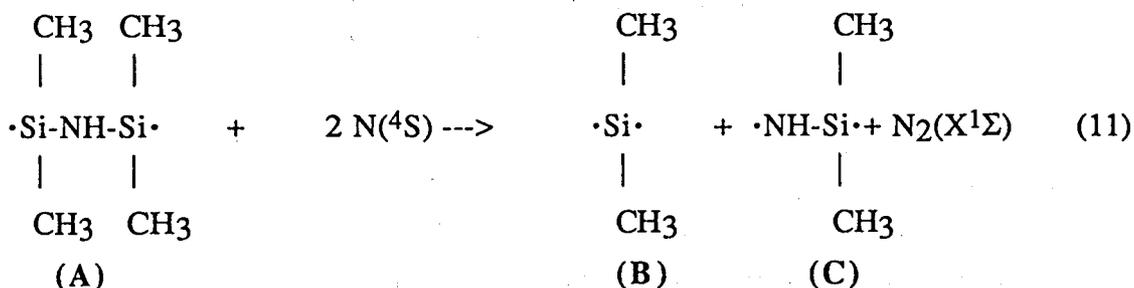


L'ablation du deuxième hydrogène conduit au diradical (A) :



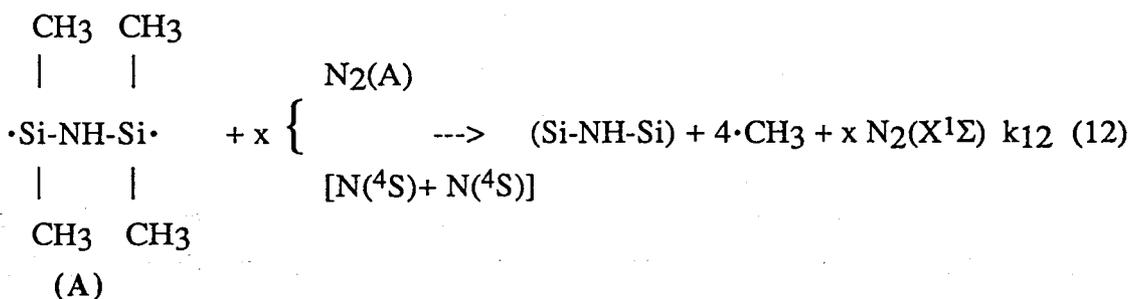
Par un processus de collision avec deux atomes d'azote, ces radicaux peuvent conduire à une fragmentation :





H-Si·(CH₃)₂ peut réagir avec N(⁴S) dans une réaction équivalente à (8) pour conduire à la formation de (B). Les principaux radicaux issus de la fragmentation du monomère sont : (A) (B) et (C).

En l'absence d'oxygène, les réactions d'abstraction de méthyles pourrait mettre en jeu la molécule de N₂(A) ou l'azote atomique N(⁴S) selon le mécanisme global :



La réaction avec N₂(A) étant concurrencée par la réaction efficace suivante :

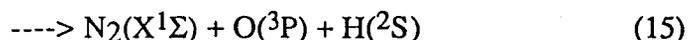
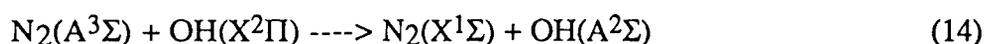


La réaction de fragmentation (12) est très fortement dépendante de la présence ou non d'oxygène. En effet, sans oxygène les émissions de Si et SiN sont très intenses, la réaction (12) d'ablation des méthyles est très efficace.

Rôle de l'oxygène

Nous avons mis en évidence, par analyse IR des dépôts que l'addition d'oxygène au monomère entraîne une intensification des différents groupements latéraux tels que les méthyles (νCH et δCH) et les silanols (νSi-OH). En outre l'analyse SOE montre que l'intensité des émissions Si et SiN décroît rapidement. On peut distinguer :

- d'une part le rôle de l'oxygène moléculaire qui serait d'inhiber l'abstraction des méthyles par consommation de N₂(A) ou de ses précurseurs N(⁴S) selon les réactions (2), (3), (4), (6), (7) et



- et d'autre part le rôle des atomes d'oxygène $\text{O}(\text{P}^3)$ formés par (2) (3) et (4) qui seraient en compétition avec $\text{N}(\text{S}^4)$ et $\text{N}_2(\text{A})$ dans les étapes d'initiation et d'abstraction des méthyles. Les réactions d'abstraction d'hydrogène conduiraient à la formation de OH, pouvant lui même donner lieu à la réaction de terminaison :



Les atomes d'oxygène peuvent aussi se fixer selon :



les radicaux $\text{Si-O}\cdot$ étant des promoteurs efficaces de polymérisation :



Par ailleurs l'absence de l'émission de NH dans le système PFDA/TMDSN est très surprenante. Ce radical peut être formé en phase gazeuse par les réactions d'initiation (8) et (9) ou par des réactions de ruptures équivalentes aux réactions (10) et (11). En présence d'oxygène, il peut être excité à l'état $\text{A}^3\Pi$ par transfert d'énergie électronique à partir de $\text{OH}(\text{A})$ ou NO^* .

Ces considérations sont en bon accord avec la structure de type polysiloxane mise en évidence par analyse IR des dépôts. Ce mécanisme rend également bien compte des résultats obtenus par analyse SOE et de l'augmentation de vitesse de dépôt par addition d'oxygène.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus pour les dépôts à partir du TMDS /11/ laisse supposer un mécanisme de polymérisation très voisin pour les deux monomères.

III. 2 Polymérisation des alcoxysilanes par PFDA

III. 2.1 Caractérisation des dépôts

III. 2. 1. a Vitesse de dépôt

Les vitesses de dépôt des alcoxysilanes (Vd) sont très dépendantes de la position relative des échantillons par rapport à l'injecteur dans la chambre de réaction. Aucun dépôt

n'est obtenu pour les distances injecteur substrat supérieures à $3 \cdot 10^{-2}$ m. Les dépôts étudiés ont été réalisés à une distance de $2 \cdot 10^{-2}$ m. Ce phénomène peut s'expliquer soit par le fait que les radicaux formés ont une durée de vie courte et perdent leur énergie avant d'atteindre le substrat ou par une réaction de dépôt mettant en jeu l'adsorption d'un radical spécifique. Celui-ci lorsque la distance injecteur substrat augmente se désactive par collisions en phase gazeuse ou forme des radicaux ne pouvant pas s'adsorber et conduire à un dépôt.

Les vitesses de dépôt V_d obtenues à partir du TeMOS (Fig.III. 8) et à partir du TMOS (Fig. III. 9) croissent linéairement quand τ_{O_2} augmente. Pour $\Phi_m=5$ sccm, V_d TeMOS, nulle en absence de dioxygène, atteint un palier à $0,32 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ pour $\tau_{O_2}=3\%$. La vitesse V_d à partir du TMOS croît continuellement depuis $0,24 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ à $\tau_{O_2}=0\%$ pour atteindre à $\tau_{O_2}=6\%$ respectivement les valeurs de V_d de 0,84, 1,05 et $1,2 \text{ mg/cm}^2\text{h}$ pour $\Phi_m=5, 10$ et 15 sccm. Les vitesses V_d à partir du TMOS sont supérieures à celles obtenues à partir du TeMOS. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'une liaison Si-H dans la structure chimique du TMOS entraînant une étape d'initiation plus rapide et par voie de conséquence des vitesses de dépôt plus importantes.

Les vitesses V_d obtenues dans le cas du TMOS et du TeMOS sont généralement plus faibles que celles obtenues pour le TMDSN. Le processus de polymérisation pourrait conduire plus rapidement à des fragments de molécules de taille supérieure dans le cas du TMDSN par rapport à ceux formés dans le cas des alcoxysilanes. Ces gros fragments formés en phase gazeuse ou à la surface du substrat s'adsorbent sur celui ci et forment le dépôt. En effet après initiation, une molécule TMDSN donne un fragment Si-NH-Si alors que l'alkoxysilane conduit au fragment Si-O. On peut donc aisément imaginer que les fragments issus de TMDSN vont croître plus rapidement entraînant des vitesses V_d plus importantes.

III. 2. 1. b Caractérisation IR

Les différents spectres IR des dépôts issus du TMOS (Fig.III. 10) et du TeMOS (Fig.III. 11) sont étudiés en fonction de τ_{O_2} pour Φ_m constant et égal à 5 sccm. La nature des dépôts diffère grandement avec l'addition de dioxygène. Les principales attributions /14/ des bandes d'élongation (ν) et de déformation (δ) sont données dans le tableau III. 2.

Dans le cas du TMOS, la principale caractéristique est la présence dans chaque spectre d'une bande complexe de structure principale proche de SiO_2 amorphe à 1202 cm^{-1} . Lorsque τ_{O_2} croît on observe, une intensification de cette bande accompagnée d'un glissement vers les grands nombres d'onde. Cette bande étroite initialement se différencie en deux bandes distinctes à 1150 cm^{-1} et 1060 cm^{-1} , correspondant respectivement à $\nu_{\text{Si-O-C}}$ et $\nu_{\text{Si-O-Si}}$.

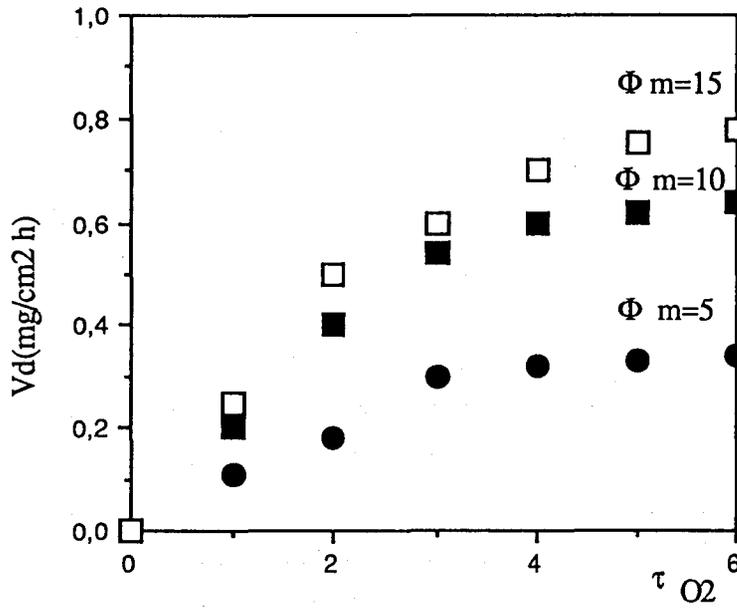


Figure III. 8 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de τ_{O_2} pour différents débits Φ_m de TeMOS .

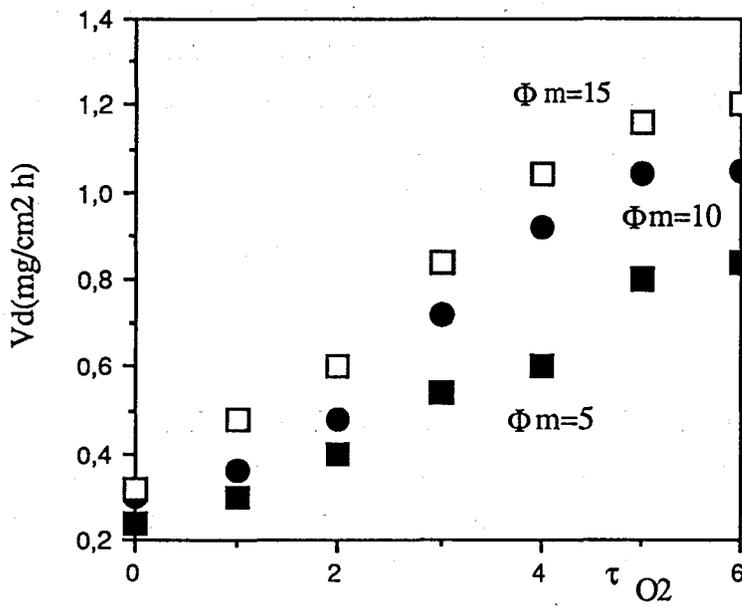


Figure III. 9 : Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de τ_{O_2} pour différents débits Φ_m de TMOS.

Pour des valeurs importantes de τ_{O_2} , une bande large et intense de silanol apparaît à des nombres d'onde 3350-3450 cm^{-1} , on lui associe $\nu\text{Si-O}$. Les vibrations correspondant au groupement (-O-CH₃), présent dans la structure du monomère, apparaissent à des faibles valeurs de τ_{O_2} et augmentent avec ce dernier, on distingue $\nu\text{C-H}$ (s et as), $\delta\text{C-H}$, $\nu\text{Si-OC}$ (s et as).

Vibration	ν (cm^{-1})	Bandes
SiO ₂ amorphe	1200 → 1250	larges avec épaulements
$\nu\text{Si-O-Si}$	1060 → 980	importante à τ_{O_2} élevé
$\nu\text{Si-OH}$	3350-3450	intense
$\nu\text{Si-OC}$	1140(as) - 820(s)	moyenne
$\nu\text{C-H}$	2950(as) - 2850 (s)	étroite et intense
$\delta\text{C-H}$	1460	faible
$\nu\text{Si-H}$	2245	faible et étroite
$\delta\text{Si-H}$	890	faible et étroite

Tableau III. 2 : attributions des spectres FT-IR des dépôts issus du TMOS.

Concernant les dépôts issus du TeMOS, les spectres IR montrent une nature du film moins complexe et moins évolutive que celle issue du TMOS. Essentiellement, la bande correspondant à SiO₂ amorphe à 1205 cm^{-1} est large et présente un épaulement à 1132 cm^{-1} ($\nu\text{Si-O-C}$ (as)). Les intensités de ces bandes augmentent avec τ_{O_2} puis se stabilisent à partir de $\tau_{O_2}=3\%$.

Ce comportement peut être rapproché de celui des vitesses de dépôt à partir du TeMOS en fonction de τ_{O_2} . Les bandes correspondant à $\nu\text{Si-OH}$, $\nu\text{Si-O}$, νCH (as et s) et δCH sont présentes avec de faibles niveaux d'intensité.

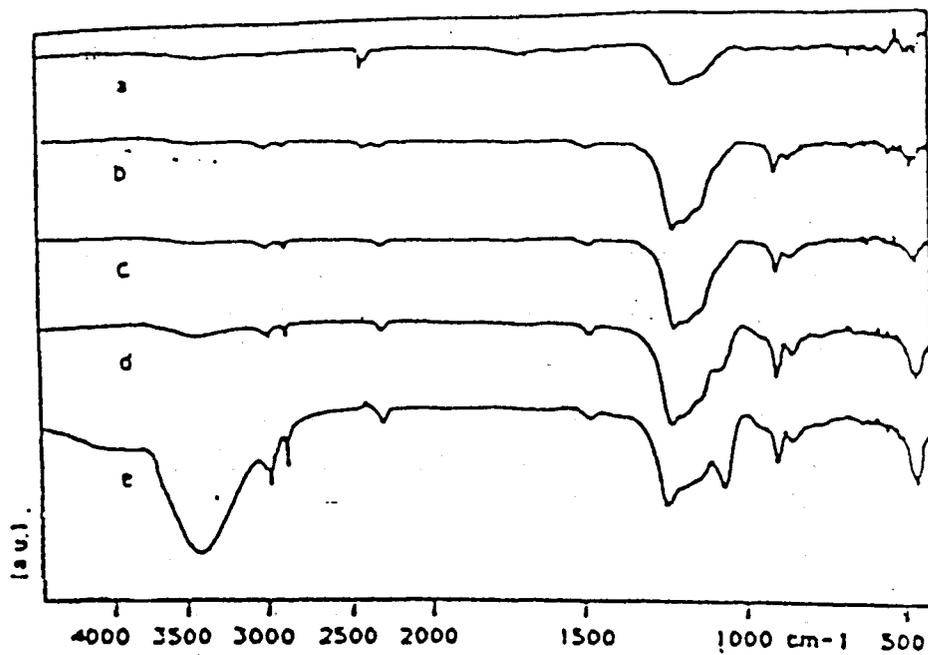


Figure III.10 : Spectres IR-TF des dépôts issus de TMOS en fonction de τO_2 (en %) : a: 0; b: 1; c: 2; d: 4; e: 6.

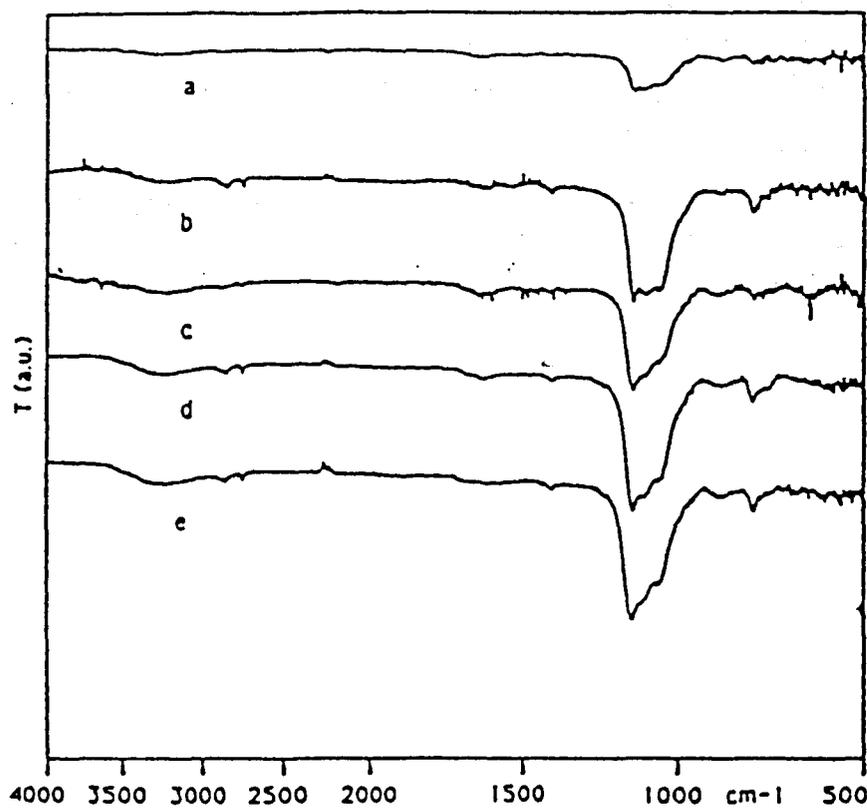


Figure III. 11 : Spectres IR-TF des dépôts issus de TeMOS en fonction de τO_2 (en %) : a 0; b: 1; c: 2; d: 3; e: 6.

III. 2.2. Etude par spectroscopie optique d'émission

Les spectres d'émission en phase gaz du TMOS et du TeMOS présentent des bandes dont la faible intensité rend très difficile une éventuelle attribution.

L'ajout de monomère ($\Phi_m=5$ sccm) entraîne une très forte diminution de l'intensité de la transition la plus intense de $N_2(1^+)_{11-7}$ à ($\lambda=580,4$ nm). On observe uniquement les émissions de CH et de CN. Aucun émetteur silicé n'est observé (Si atomique, SiN, SiO,...).

III.2.3. Mécanismes

Nous allons tout d'abord énumérer quelques remarques que suggèrent les différentes analyses effectuées.

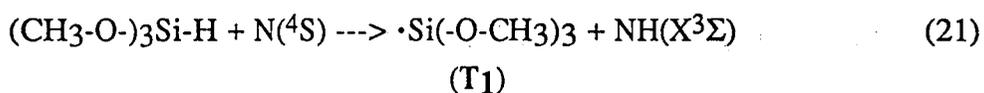
L'analyse SOE n'a pas permis de connaître toutes les caractéristiques de la phase gazeuse indispensables pour corroborer les analyses de la structure chimique des dépôts. Néanmoins on peut affirmer que, par comparaison avec les résultats SOE observés dans les systèmes PFDA-TMDS ou PFDA-TMDSN, la décomposition du monomère par le PFDA n'est que partielle car aucun émetteur silicé n'est observé.

L'ablation successive des groupements alkoxy est nécessaire à la formation d'un dépôt polymérique. Cependant, celle-ci est incomplète puisque les spectres IR nous montrent la présence de groupements -O-CH₃ et Si-O-C.

Ces résultats semblent indiquer que le mécanisme de la réaction du PFDA avec le TMOS ou le TeMOS est voisin de celui publié dans la littérature pour la synthèse de SiO₂ à partir d'une post décharge d'oxygène /25-28/ ou d'azote /28/. On peut donc ainsi résumer le mécanisme de formation du dépôt :

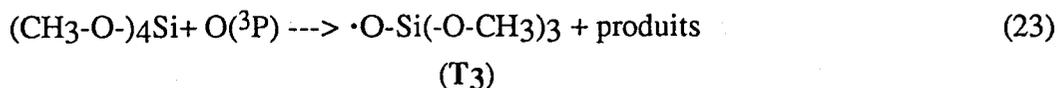
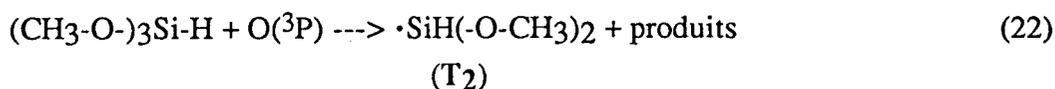
étape d'initiation

En absence d'O₂



En présence d'O₂

L'obtention d'un dépôt à partir du TeMOS d'une part et la présence des modes de vibration ν et δ de la liaison Si-H dans le cas du TMOS d'autre part indiquent clairement que cette réaction est concurrencée par la réaction efficace entraînant la rupture de la liaison O-CH₃ lorsque l'oxygène est additionné au monomère. Les réactions d'initiation suivantes sont alors possibles :



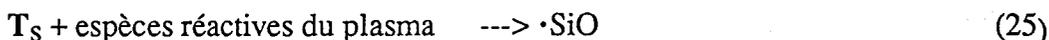
O(³P) est formé selon les processus énumérés dans le paragraphe III.1.2. b.

les radicaux (T₁) (T₂) (T₃) dénommés (T) ci dessous, formés en phase gazeuse, peuvent être adsorbés à la surface du substrat et seraient donc le siège d'une réaction adsorption- désorption à la surface.



T_s correspond au radical T adsorbé à la surface du substrat.

S. Wickramanayaka et al /28/ constatent que la vitesse Vd de dépôt films de SiO₂ obtenus dans une post décharge d'azote à partir du Tétra-EthOxySilane TEOS décroît lorsque la température du substrat augmente /28/. L'étape (24) serait ainsi l'étape déterminante dans le processus de formation du film.



Lorsque l'oxygène est additionné dans la post décharge la réaction (25) devient très efficace. Selamoglu et al /25/ ont montré, dans une post décharge RF dans le système TEOS/O₂, qu'une seule liaison de la molécule initiale était conservée dans un réseau SiO₂ formé, les autres provenant de la molécule d'oxygène.

La vitesse de dépôt Vd nulle en l'absence d'oxygène pour le TeMOS montre, comme nous l'avons constaté pour les silazanes et les siloxanes, la spécificité et la grande sensibilité de la réaction de dépôt par rapport à la présence ou non de la liaison SiH.

Des analyses ultérieures par d'autres techniques spectroscopiques telle la spectroscopie de masse s'avèrent donc nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes contrôlant la polymérisation des alkoxyxilanes.

III. 3. Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la nature du monomère sur la vitesse de dépôt. Les différences de vitesse de dépôt, plus marquée en l'absence de dioxygène, entre le TMOS et le TeMOS d'une part et entre le TMDSN et HMDSN d'autre part peuvent être expliquées par la présence de la liaison Si-H dans le COSV. La présence de cette liaison dans le COSV favorise l'étape d'initiation et par voie de

conséquence oriente la fragmentation vers la formation de radicaux impliquant la formation du dépôt.

L'effet de l'addition du dioxygène au monomère entraînant un accroissement de V_d est expliqué dans le cas des silazanes par une diminution de la probabilité de la réaction de fragmentation complète par réaction avec $N_2(A)$.

Dans le cas des alkoxy-silanes, la réaction de dépôt est contrôlée par l'étape adsorption-désorption d'un intermédiaire réactionnel T . L'augmentation de V_d est interprétée par un greffage direct d'espèces réactives oxygénées sur le radical T_S adsorbé à la surface du substrat.

IV. Effet du vieillissement dans le plasma des dépôts obtenus à partir du TMDS : Investigation par Analyse XPS

Dans une récente étude menée au laboratoire par P. Supiot et coll. il a été mis en évidence par spectroscopie optique d'émission (SOE) l'effet de l'exposition aux PFD des dépôts issus du TMDS /12/. Cette étude montre que le nombre de sites d'adsorption pour l'oxygène croît avec le temps d'exposition au PFDA, cette exposition induisant une forte augmentation de la porosité apparente du dépôt vis à vis des espèces oxygénées. Cependant, selon ce même travail ce phénomène n'est observé que pour de faibles temps d'exposition des dépôts au PFDA additionné d'oxygène en post décharge.

Dans ce paragraphe, nous tentons de corréliser ces observations mises en évidence par SOE à l'étude de l'évolution de la composition élémentaire de la surface des dépôts réalisés à partir du TMDS ou de TMDS additionné d'oxygène en fonction du temps d'exposition des dépôts au PFDA avec ou sans adjonction d'oxygène en post décharge. La composition élémentaire est déterminée, par XPS, à partir des rapports d'intensité des pics des différents éléments présents en surface par rapport au silicium.

IV. 1 Dépôt non vieilli dans le plasma

La vitesse de dépôt étant très faible pour le dépôt sans oxygène, le temps de dépôt est alors de 30 min dans ce cas, alors qu'il est maintenu fixe à 15min pour tous les autres dépôts. Les débits utilisés sont : $\Phi_{\text{TMDS}} = 20$ sccm, $\Phi_{\text{O}_2} = 20$ sccm et $\Phi_{\text{N}_2} = 2000$ sccm.

IV. 1. 1 Dépôt à partir du TMDS seul

La composition élémentaire de la surface de ce dépôt présentée dans les tableaux IV. 1 montre qu'il est très organique et contient un taux de carbone élevé. La formule empirique globale obtenue par XPS pour ce dépôt est $\text{SiC}_{1,76}\text{O}_{0,94}\text{N}_{0,37}$. Celle-ci ne tient pas compte de l'hydrogène présent dans ce dépôt, ce dernier ne possédant que des électrons de coeur, il ne peut être détecté par XPS. Il peut être lié au Silicium (Si-H), à l'oxygène (O-H), à l'azote (NH) et/ou au carbone (CH₃).

dépôt	C/Si	O/Si	N/Si	FORMULE
TMDS	1,76	0,94	0,37	$\text{SiC}_{1,76}\text{O}_{0,94}\text{N}_{0,37}$
TMDS/O ₂	1,62	1,164	0,015	$\text{SiC}_{1,62}\text{O}_{1,16}$

Tableau IV. 1-a: Composition élémentaire des dépôts rapportée au Silicium.

Dépôt	Si	C	O	N
TMDS	24,57	43,24	23,10	9,09
TMDS/O ₂	26,32	42,64	30,64	0,40

Tableau IV. 1-b: Composition élémentaire des dépôts en pourcentage.

La position en énergie des pics des différents éléments (Si(2p), O(1s), C(1s), N(1s)) est présentée dans le tableau IV. 2. Pour ce dépôt l'énergie de liaison du pic Si2p à 102,4 eV avec une largeur à mi hauteur de 2,3 eV suggère la présence d'au moins deux types de silicium : un silicium lié à deux atomes d'oxygène ou d'azote et un autre lié à trois atomes d'oxygène ou d'azote. L'XPS peut bien évidemment différencier les différents types de silicium liés à l'azote ou à l'oxygène. La position du pic Si2p varie suivant le nombre d'atomes d'oxygène ou d'azote vicinaux. Différents travaux montrent que pour le polydiméthylsiloxane (PDMS) ne contenant que des groupements O-Si-O, le pic de l'oxygène apparaît à 532,4 eV et le pic Si2p correspondant à 102,4 eV /29/ alors qu'il apparaît à 103,5 eV dans une structure SiO₂, le pic de l'oxygène apparaissant alors à 533 eV /30, 31, 32/.

Les valeurs des énergies de liaison obtenues pour ce dépôt, voisines de celles obtenues pour le PDMS, montrent que le dépôt se comporte comme un PDMS, donc est constitué de chaînes linéaires et peu réticulées. Cependant la comparaison de la stoechiométrie de ce dépôt SiC_{1,76}O_{0,94}N_{0,37} avec celle du PDMS (2C:1Si:1O soit SiC₂O rapportée au silicium) indique que celle-ci s'écarte bien de celle du PDMS, du fait de la présence non négligeable de l'azote dans la stoechiométrie. L'accord en énergie de liaison avec le PDMS peut trouver son origine dans une répartition des atomes de carbone, d'azote et d'oxygène autour du silicium voisine de celle du PDMS. En effet, la quantité d'oxygène est très voisine dans les deux cas et de plus la somme du taux de carbone (1,76) et de celui d'azote (0,37), égale à 2,03, est très voisine du taux de carbone dans le PDMS(2). Il semblerait donc que l'azote se soit préférentiellement fixé à la place du carbone.

Energie (eV)	(C1s)	(O1s)	(N1s)	(Si2p)
TMDS	285,0 (2,1)	532,3 (2)	398,7 (2,1)	102,4 (2,3)
TMDS/O ₂	285,0 (1,9)	533,0 (1,8)	399,9*	102,9 (2)

Tableau IV. 2: Valeurs des énergies de liaison des différentes espèces en eV.

() = largeur à mi hauteur du pic correspondant en eV. * Pic de très faible intensité.

Compte tenu de la quantité d'azote présente, il est clair que nous avons dans ce cas un mécanisme faisant intervenir des espèces azotées durant la phase de croissance ou durant

l'étape de terminaison. La forme des spectres C1s (largeur à mi hauteur de 2,1 eV), O1s (largeur à mi hauteur de 2,0 eV) et N1s (largeur à mi hauteur de 2,1 eV) laisse supposer qu'ils correspondent à une seule espèce et sont attribués respectivement à C-Si à 285 eV, O-Si à 532,3 eV et N-Si à 398,7eV. La position en énergie de ces différents pics est en accord avec celle donnée dans la littérature /31, 32/.

IV. 1. 2 Dépôt à partir du mélange TMDS/O₂

La formule empirique obtenue pour ce dépôt est SiC_{1,62}O_{1,16} (Tableau IV. 1). On observe une disparition quasi totale de l'azote de la surface du dépôt. Tout se passe comme si l'oxygène remplace l'azote sur tous les sites d'adsorption et le pourcentage en carbone est quasiment identique à celui du dépôt sans adjonction d'oxygène au TMDS (tableau IV. 1-b).

L'énergie de liaison du Si2p est de 102,9 eV avec une largeur à mi hauteur de 2eV. Ce pic peut être résolu en une seule composante, le déplacement chimique observé sur ce spectre (0,5 eV vers les hautes énergies), par rapport au silicium dans le dépôt obtenu à partir du TMDS seul, s'explique par cette disparition de l'azote. La position en énergie du Si 2p dans des liaisons Si-N, plus faible que celle dans Si-O, conforte cette explication /32/.

IV. 2 Dépôt vieilli dans les PFD

Les dépôts à partir de TMDS/O₂ sont vieillis par exposition dans le plasma froid différé d'azote PFDA seul ($\Phi_{N_2}=2000$ sccm) ou avec une adjonction d'oxygène ($\Phi_{O_2} = 40$ sccm) en post décharge PFDA/O₂ pendant 1h ou 6h.

La composition élémentaire de la surface de ces dépôts est représentée dans les tableaux IV. 3. Ces résultats montrent qu'après exposition aux plasmas différés la structure des dépôts tend vers une structure inorganique et que cette structure est d'autant plus marquée que les temps de traitement sont plus longs et que l'oxygène est présent.

La position en énergie des pics Si(2p) et O1s présentée (tableau IV. 4) est compatible avec un dépôt type SiO₂.

Dépôt	C/Si	O/Si	N/Si	FORMULE
non vieilli	1,62	1,16	0,015	SiC _{1,62} O _{1,16}
1h-PFDA	1,01	1,87	0,13	SiC _{0,87} O _{1,13} N _{0,13}
1h-PFDA/O ₂	0,62	1,95	0,08	SiC _{0,62} O _{1,95} N _{0,08}
6h-PFDA	0,90	1,91	0,08	SiC _{0,90} O _{1,91} N _{0,08}
6h-PFDA/O ₂	0,50	1,80	0,03	SiC _{0,50} O _{1,80} N _{0,03}

Tableau IV. 3-a : Composition élémentaire des dépôts exposés aux PFD rapportée au Silicium.

Dépôt	Si	C	O	N
non vieilli	26,32	42,64	30,64	0,4
1h-PFDA	24,96	25,12	46,68	3,24
1h-PFDA/O ₂	27,36	16,96	53,44	2,24
6h-PFDA	25,68	23,18	50,14	2
6h-PFDA/O ₂	30,04	14,93	54,01	1,02

Tableau IV. 3-b : Composition élémentaire des dépôts exposés aux PFD en pourcentage.

L'action du PFDA ou du PFDA/O₂ sur les dépôts obtenus par action du PFDA sur le mélange TMDS/O₂ entraîne un greffage d'azote et d'oxygène. L'azote greffé par vieillissement dans le PFDA apparaît à 400,3 eV, et est donc différent de celui observé sur le dépôt obtenu à partir du TMDS seul (398,7 eV). Dans ce dernier cas, il serait compatible avec l'azote dans un environnement Si-N alors qu'à 400,3 eV il correspondrait à un azote simplement ou doublement lié au carbone /33/. Le taux de greffage de l'azote, à temps d'exposition égal, est plus faible avec le plasma PFDA/O₂ qu'avec le PFDA. Il passe de 0,4% pour le matériau non traité à 3% au maximum (valeur atteinte après 1h de traitement PFDA). Lorsqu'on augmente le temps de traitement de 1h à 6h le taux de greffage diminue pour les deux types de plasmas.

E(eV)	(C1s)	(O1s)	(N1s)	(Si2p)
1h-PFDA	285,0 (2,1)	532,6 (2)	400,3 (2,2)	103,0 (2,2)
1h-PFDA/O ₂	285,0 (2,1)	533,0 (2)	400,7*	103,3 (2,2)
6h-PFDA	285,0 (2,2)	532,9 (2)	400,3*	103,3 (2,1)
6h-PFDA/O ₂	285,0 (2,2)	533,0 (2)	400,9*	103,4 (2,1)

() = largeur à mi hauteur du pic correspondant en eV. * Pic de très faible intensité.

Tableau IV. 4: Valeurs des énergies de liaison des différentes espèces en eV pour les dépôts exposés aux PFD.

Un greffage d'oxygène est observé après vieillissement du dépôt dans le PFDA ou le PFDA/O₂, la remise à l'air ambiant de l'échantillon pouvant y contribuer. En effet un temps de 20 à 30 min s'écoule avant d'introduire l'échantillon dans la chambre d'analyse.

Une augmentation en intensité du pic O1s est observée dans tous les cas, celle-ci est d'autant plus marquée que le temps d'exposition est plus élevé dans le cas de

l'exposition du dépôt au PFDA. La largeur à mi hauteur du pic O1s (2 eV) suggère une seule composante, ce pic apparaît, pour l'échantillon non vieilli ou quelque soit le vieillissement effectué, à 533,0 eV sauf pour le dépôt traité 1h par PFDA où il apparaît à 532,6 eV. La position du pic de l'oxygène à 533eV correspondrait à l'oxygène de Si-O dans une structure très proche de SiO₂/32/. Le déplacement chimique de 0,4 eV observé sur le dépôt traité 1h pourrait être dû à l'apparition de fonctions liant l'oxygène au carbone à 532 eV. L'exposition prolongée du dépôt au PFDA peut entraîner la formation de fragments carbonés volatils impliquant une baisse dans l'intensité du carbone C1s. Cette baisse de l'intensité du carbone accompagnée d'une augmentation du taux d'oxygène explique l'apparition du pic de l'oxygène à 533 eV après 6h d'exposition au PFDA.

La Figure IV. 1 met en évidence un changement dans le profil du pic C1s. Un épaulement apparaît vers les énergies de liaison les plus élevées, correspondant à une polarisation positive du carbone induite par des groupements attracteurs d'électrons compatible avec des liaisons types C-N, C=N ou C=O voire même des fonctions encore plus oxydées de types acide, ester ou nitrile, cet épaulement est absent dans le cas du dépôt à partir du TMDS seul non vieilli confirmant l'hypothèse que dans ce dernier cas l'azote est lié au silicium et non au carbone. Une diminution en intensité du pic C1s est observée dans tous les cas, elle est particulièrement marquée pour une exposition du dépôt au PFDA/O₂. Quel que soit le type du plasma l'augmentation du temps d'exposition du dépôt aux PFD accroît cet effet.

IV. 3 Comparaison avec les résultats de l'analyse par spectroscopie optique d'émission

Le tableau IV. 3. b montre très clairement que le vieillissement prolongé dans le PFDA entraîne un greffage continu de l'oxygène. En effet le pourcentage d'oxygène en surface après vieillissement d'une 1 heure dans le PFDA égal à 46,68% passe à un pourcentage de 50,14% après 6 heures d'exposition au PFDA. Cependant l'exposition prolongée du dépôt au PFDA/O₂ n'entraîne pas de greffage d'oxygène supplémentaire. En effet ce pourcentage, égal à 53,44% après 1 heure d'exposition au PFDA/O₂, est de 54,01% après 6 heures d'exposition à ce traitement. Il demeure donc presque inchangé. Tout se passe comme si la surface était saturée en oxygène au bout d'une 1 heure d'exposition.

Ces résultats sont en parfait accord qualitatif avec ceux obtenus par analyse SOE de la phase gazeuse /12/. En effet, cette étude a démontré une porosité apparente du dépôt vis à vis des espèces oxygénées, observée de façon permanente quand le dépôt est exposé au PFDA pendant des temps inférieurs à 6h, mais durant un temps d'exposition limité à 1 heure quand le dépôt est exposé au PFDA/O₂.

Les photographies au MEB (Figure IV. 2) montrent une différence de morphologie du dépôt exposé aux différents plasma, mais ne permettent pas de conclure quant à cette différence de porosité apparente.

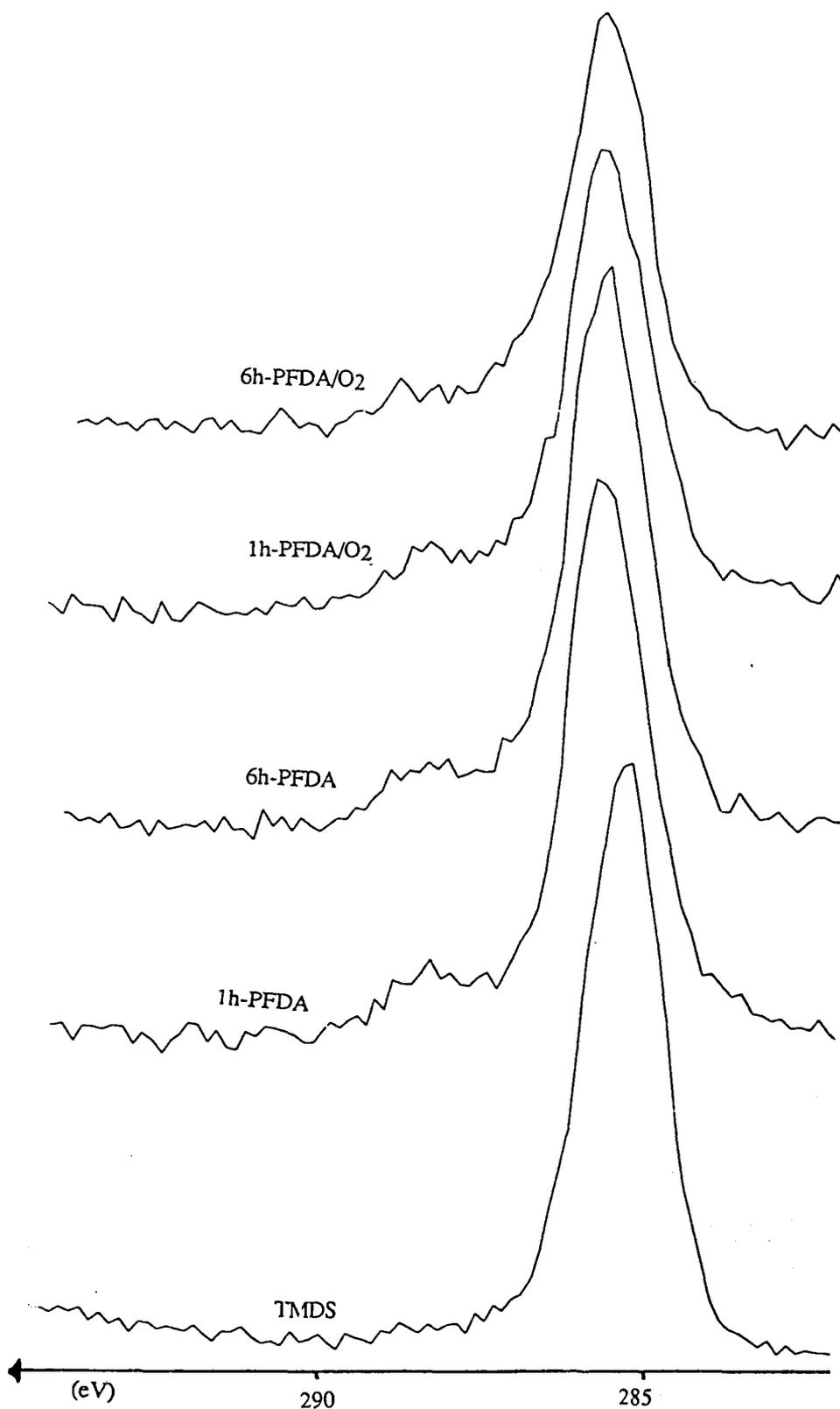
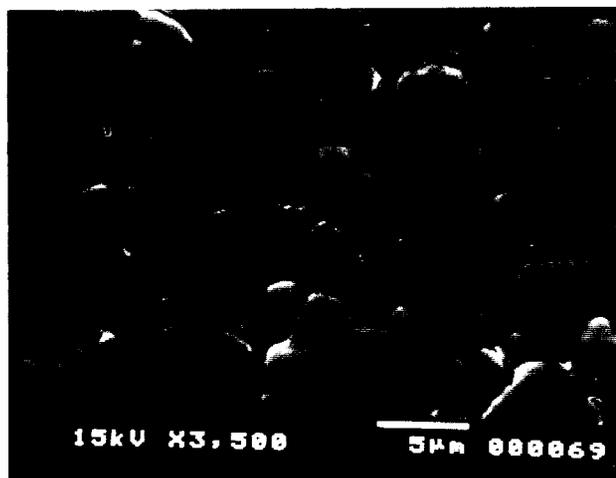


Figure IV. 1 : Changement du profil du pic C1s.

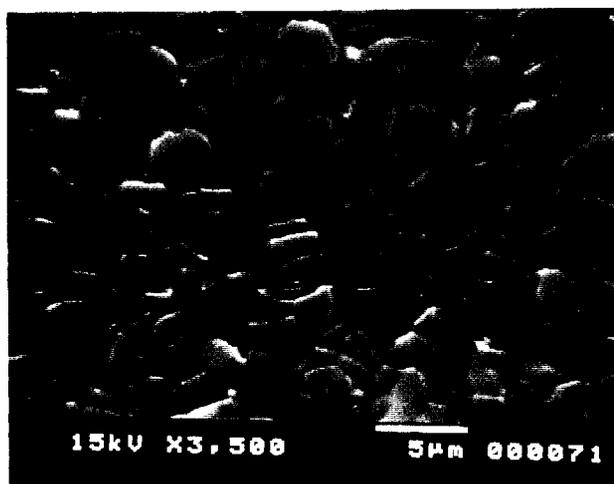
(a)



(c)



(b)



(d)

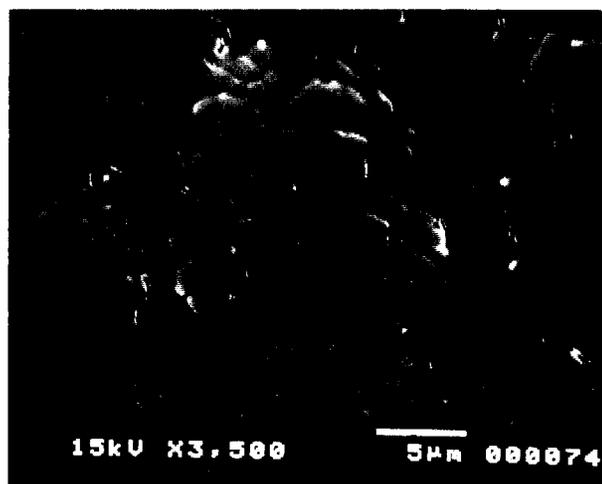


Figure IV. 2 : Photographies au MEB du dépôt issu du TMDS
vieilli dans les différents PFD. (a) : 1h-PFDA;
(b) : 6h-PFDA; (c) : 1h-PFDA/O₂; (d) : 6h-PFDA/O₂.

IV. 4 Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence que les dépôts non vieillis dans le plasma sont très riches en carbone et contiennent de l'azote quand les dépôts sont obtenus en absence d'oxygène. L'adjonction de ce dernier entraîne une disparition quasi totale de l'azote et on observe une substitution des sites azotés par des sites oxygénés.

L'effet du vieillissement des dépôts par exposition dans le PFDA ou dans le PFDA/O₂ montre que l'action du plasma consiste essentiellement en une ablation du carbone et une substitution par l'oxygène des sites occupés par ce dernier. Ce phénomène est particulièrement rapide lorsque l'oxygène est additionné dans la post décharge d'un plasma d'azote. L'action de l'exposition aux PFD d'un dépôt organosilicé se résume en l'obtention en surface d'une structure qui tend vers celle de la silice.

V. Dépôts obtenus par réaction du PFDA sur le TMDS : Etude de leur effet barrière à la diffusion d'ions Zn^{2+}

Quand un matériau plastique ou caoutchouteux est en contact avec un liquide, le matériau peut être imperméable ou perméable au liquide. Si celui-ci est perméable au liquide, un transfert de matière a lieu, il apparaît généralement comme un inconvénient.

Ainsi, quand un bouchon en caoutchouc à usage pharmaceutique est en contact avec un liquide, un double transfert de matière a lieu : le liquide pénètre le polymère provoquant un léger gonflement et facilite la libération d'agents chimiques tels l'ion Zn^{2+} avec différents inconvénients telle la contamination de la solution médicamenteuse par Zn^{2+} et autres additifs.

Plusieurs travaux concernent les dépôts par plasma sur des différentes membranes à partir d'organosilicones pour la séparation de gaz /34,35/. La perméabilité et la sélectivité de ces membranes sont très fortement dépendantes des conditions opératoires. Dans une récente invention développée au laboratoire, il a été démontré que les films obtenus par réaction du PFDA sur le mélange TMDS/ O_2 et déposés sur une fibre textile présentent des propriétés d'antimouillabilité et d'antiallure très performantes /13/.

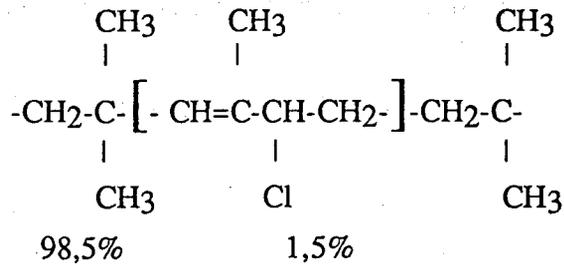
Dans ce paragraphe, nous présentons des résultats démontrant l'efficacité des dépôts obtenus par polymérisation du TMDS par PFDA sur un caoutchouc, comme barrière à la diffusion d'espèces ioniques. En effet lorsqu'un matériau caoutchouteux synthétique est au contact de l'eau, l'affinité de celui-ci pour le zinc est à l'origine de la force motrice responsable du transfert, la matrice du polymère opposant résistance à la migration. L'ampleur de cette résistance dépend de la configuration des chaînes ainsi que des forces existant entre les agents chimiques (ici le ZnO) et la matrice caoutchouteuse.

Nous nous intéresserons aux facteurs essentiels susceptibles d'influencer la migration du zinc, à savoir la température du liquide, le temps d'immersion et la concentration initiale en zinc dans le matériau. L'effet de l'adjonction de l'oxygène au monomère sur les propriétés de barrière à la diffusion du dépôt est étudié.

V. 1 Méthodologie de l'étude du transfert du Zinc

V.1.1 Matériau

Le matériau utilisé est un élastomère préparé par la société Stelmi. L'élastomère étudié est un copolymère Isoprène-Isobutylène chloré. La composition de celui-ci figure dans le tableau V. 1. Des disques de caoutchouc sont prélevés dans une plaque. Les dimensions de ces disques sont : 25 mm de diamètre et 2,5 mm d'épaisseur. Deux lots de disques sont préparés, un lot (Mat 1) et un lot (Mat 2) contenant respectivement 2,5 g et 5 g de ZnO dans 100 g de matière.



Structure du copolymère.

Stabilisant: Stéarate de Calcium	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COO}]_2\text{Ca}$
Antioxydant : Phénolique	
Charge minérale: Kaolin calciné	Al_2O_3 ; SiO_2
Agent de vulcanisation : Oxyde de Zinc	ZnO
Pigment: Oxyde de Fer	Fe_2O_3

Tableau V.1 : Composition du matériau étudié.

V.1.2 Traitement Plasma

Le réacteur utilisé est décrit dans le chapitre II p. 67. Les disques sont disposés horizontalement dans le réacteur et subissent un traitement sur chaque face. Le débit de monomère est maintenu constant ($\Phi_m = 80$ sccm) ainsi que le débit d'azote ($\Phi_{\text{N}_2} = 1800$ sccm); la puissance microonde est de 200 W; la pression de travail est 5 hPa; le temps de traitement par face est de 5 min. Les débits d'oxygène sont respectivement de 0, 5, 10 et 15 sccm pour les dépôts dénommés TMDS1, TMDS2, TMDS3, TMDS4.

V.1.3 Méthode d'analyse

Chaque lot est immergé dans de l'eau distillée contenue dans un ballon en verre clos. Les extractions sont réalisées en isotherme en portant les ballons dans des bains d'eau thermostatés. Trois températures sont testées : ambiante, 40°C et 60°C. Les essais sont effectués sans agitation.

On dose les ions Zn^{++} qui ont migré dans le liquide au contact des disques revêtus. Les analyses sont réalisées par Absorption atomique (VARIAN AA6; Détection : Lampe de Zn $\lambda = 213,9$ nm).

V.2 Approche théorique : Modèles utilisés

Quand un liquide peut pénétrer dans un polymère, en contact avec ce liquide, un double transfert de matière a lieu : le liquide pénètre le polymère provoquant la libération d'agents chimiques tels l'ion Zn^{2+} . Dans les deux cas, les deux transferts de matière sont

contrôlés par diffusion en régime transitoire, et le problème est particulièrement complexe puisque les deux diffusivités sont couplées en ce sens qu'elles varient avec la concentration de l'agent chimique diffusant .

Nous nous sommes proposé d'analyser les phénomènes qui interviennent lors du transfert du zinc vers la solution.

L'étude cinétique est réalisée uniquement dans la phase liquide en supposant que le transfert du zinc s'effectue, dans chaque cas, suivant un processus diffusionnel en régime transitoire.

Théorie

Quand un liquide peut pénétrer dans un polymère le long d'un gradient de concentration, le phénomène est contrôlé par la diffusion. Deux lois fondamentales caractérisent la diffusion :

- Le flux de diffusion f est proportionnel à la diffusivité D et au gradient de concentration :

$$f = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

- La variation de concentration dont la vitesse est donnée dans le cas simple d'un transfert unidirectionnel, pour une plaque, par :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right) \quad (2)$$

La cinétique de diffusion est définie par deux paramètres : la diffusivité D qui caractérise la vitesse de diffusion, et la quantité d'agent chimique présente dans la solution quand l'équilibre est atteint, C_∞ .

L'équation (2) est intégrée pour les conditions aux limites correspondant au problème pratique envisagé.

Intégration de l'équation de diffusion

Considérons une plaque homogène, d'épaisseur $2L$, trempée dans un solvant et dans le cas d'une migration dans une solution de volume très grand par les faces de la plaque contenant la substance diffusante répartie de manière homogène : on fait l'hypothèse qu'au temps 0, dès que la plaque de caoutchouc est trempée dans l'eau, la concentration surfacique en ions Zn^{++} est considérée comme nulle. Les conditions aux limites peuvent alors s'écrire :

- $t=0$	- $L < x < L$	$C = C_0$
	$x = \pm L$	$C = 0$
- $t > 0$	- $L < x < L$	$C = f(x,t)$
	$x = \pm L$	$C = 0$

L'équation (2) admet alors pour solution :

$$\pi^2 (M_\infty - M_t) / 8 M_\infty = \sum_{n=0}^{\infty} 1/(2n + 1)^2 \exp (- D \pi^2 (2n + 1)^2 t) / (4 L^2) \quad (3)$$

M_t : masse de Zn^{++} perdu par le disque au profit de la solution après un temps t .

M_∞ : masse correspondante après un temps infini.

Afin de déterminer l'efficacité des dépôts réalisés à partir du TMDS, il est nécessaire de pouvoir estimer le coefficient de diffusion des ions Zn^{++} dans l'eau à partir du matériau non revêtu.

Nous avons examiné l'influence de différents paramètres sur la cinétique de transfert du Zinc du matériau non revêtu vers l'eau en mesurant directement l'enrichissement de l'eau en Zinc.

V. 3 Etude de la diffusion de l'ion Zn^{++} dans l'eau à partir d'un disque non revêtu de polymère

V. 3. 1 Calcul du coefficient de diffusion

La série (3) converge rapidement et seulement le premier terme est significatif pour des temps assez grands. Le coefficient de diffusion D sera par conséquent évalué à partir de l'équation (3) réécrite sous la forme :

$$\text{Log} (M_\infty - M_t) / M_\infty = \text{Log} (8/\pi^2) - D \pi^2 t / 4 L^2 \quad (4)$$

V.3.2 Influence de la concentration initiale

Les expériences ont été réalisées d'une part avec un matériau contenant une concentration initiale de 2,5 g de ZnO dans 100 g de matière (Mat1), et d'autre part avec un matériau contenant une concentration double (Mat2).

Le tableau V. 2 rassemble les valeurs de la concentration en ions Zn^{++} dans la solution, à la température ambiante, en fonction du temps d'immersion. L'influence de la concentration initiale apparaît donc très faible, mais met en évidence une diffusion plus faible pour le matériau le plus riche en ZnO . Ce résultat, en désaccord avec les lois de la diffusion, s'explique par le fait que ZnO est également un agent de réticulation. Donc, plus sa concentration initiale dans le matériau est élevée plus le matériau est réticulé et plus il devient difficile d'extraire le Zinc.

Temps (j)	4	8	15	21	30
(Mat1) (Zn ⁺⁺) (ppm)	0,498	0,689	0,911	1,208	1,371
(Mat2) (Zn ⁺⁺) (ppm)	0,446	0,623	0,879	1,178	1,343

Tableau V. 2 : Evolution en fonction du temps de la concentration en Zn⁺⁺ dans la solution : influence de la concentration initiale.

V.3.3 Effet de la température

Les figures V. 1, V. 2 et V. 3 représentent les résultats des cinétiques expérimentales pour trois températures différentes : ambiante; 40°C et 60°C pour les deux teneurs en ZnO correspondant aux Mat1 et Mat2. Ces résultats montrent très clairement que l'élévation de la température accélère la migration de ZnO. Ainsi, pour le (Mat1), 30 jours d'immersion à la température ambiante sont équivalents, du point de vue quantité de Zn⁺⁺ extraite, à 12 jours à 40°C et à 7 jours à 60°C.

Cependant, il est essentiel de remarquer que la quantité M passée dans l'eau après 30 jours d'immersion est différente pour chacune des trois températures (Tableau V. 3). Ceci met en relief le risque encouru en extrapolant pour t_{∞} des résultats obtenus lors d'analyses rapides à température plus basse. En effet, il est clair qu'au bout de 30 jours d'immersion à la température ambiante la quantité M extraite ne correspond pas à la quantité M_{∞} relative à l'établissement de l'équilibre. La température a bien évident un effet sur M_{∞} et sur la vitesse de transfert, l'effet de celle ci pouvant être plus important sur M_{∞} que celui sur la vitesse de transfert.

Température (°C)	ambiante	40	60
M 30 jours (ppm)	1,371	2,786	3,114

Tableau V. 3 : Influence de la température sur la quantité de Zn⁺⁺ extraite à l'équilibre pour le (Mat1).

Nous avons considéré, pour tracer les courbes expérimentales vérifiant la relation (5), que la quantité M_{∞} est la même pour les trois températures étudiées et égale à la quantité M extraite au bout de 30 jours d'immersion à 60°C : $M_{\infty} = M_{30 \text{ jours}} = 3,114 \text{ ppm}$.

Les courbes expérimentales sont en assez bon accord avec la relation (4). Les coefficients de diffusion moyen sont déterminés à partir des pentes de chaque droite représentée sur la figure V.4 pour chaque température. Les valeurs des coefficients de diffusion obtenues ainsi que les coefficients de corrélation K correspondants sont rassemblés dans le tableau V. 4.

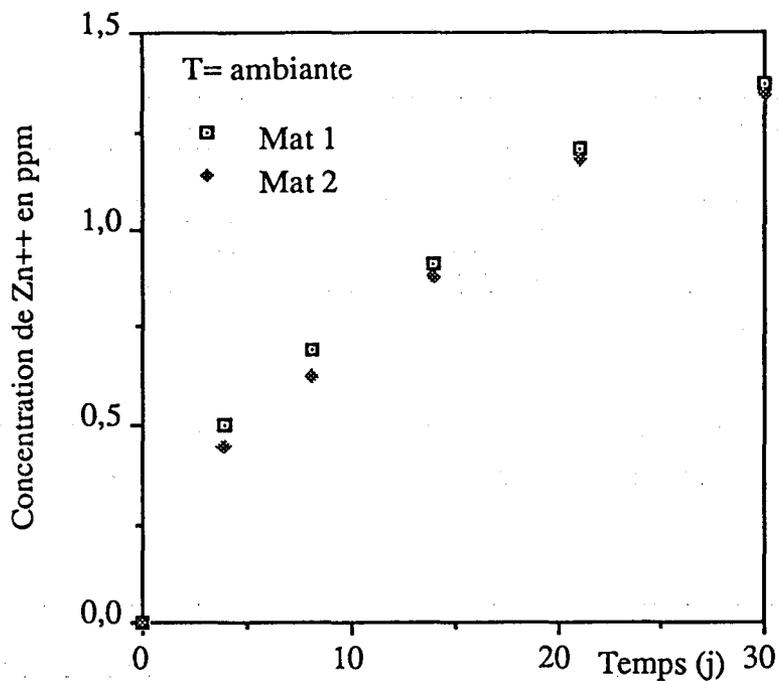


Figure V. 1 : Cinétique d'extraction de Zn⁺⁺ à la température ambiante en fonction de la concentration initiale en ZnO dans le matériau non revêtu

Figure V. 2 : Cinétique d'extraction de Zn⁺⁺ à T = 40°C en fonction de la concentration initiale en ZnO dans le matériau non revêtu

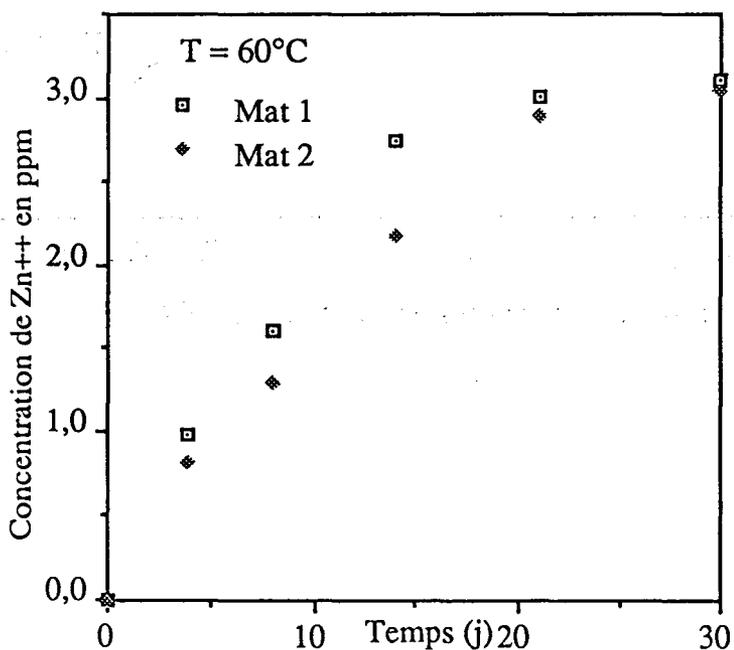
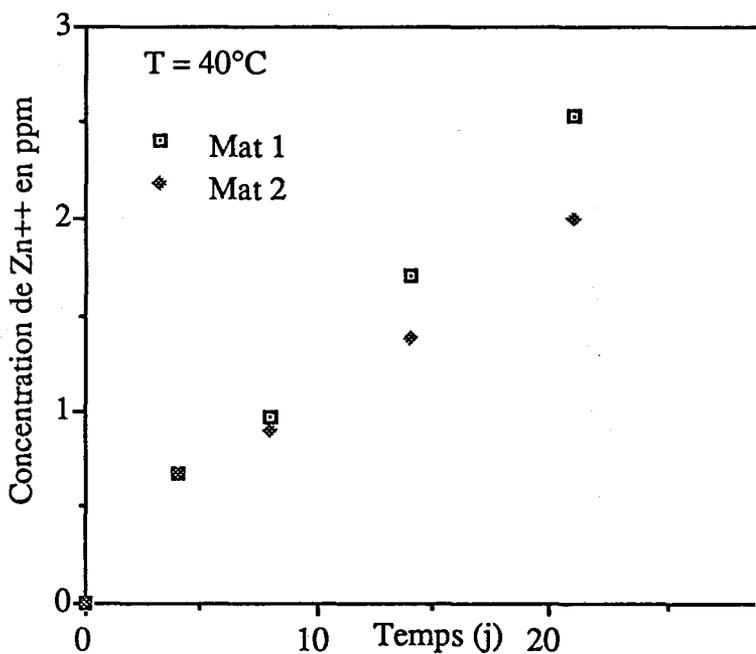


Figure V. 3 : Cinétique d'extraction de Zn⁺⁺ à T = 60°C en fonction de la concentration initiale en ZnO dans le matériau non revêtu

Température (°C)	ambiante	40°C	60°C
$10^9 D$ (cm ² /s)	0,71	3,38	6,01
K	0,99	0,98	0,99

Tableau V. 4 : Coefficients de diffusion moyens D du Zinc dans l'eau et coefficients de corrélation K correspondants pour le (Mat1) .

Les valeurs des coefficients de diffusion ainsi obtenus sont comparables à celles des coefficients de diffusion de plastifiant contenu dans des matériaux polymères tels le PVC/36/.

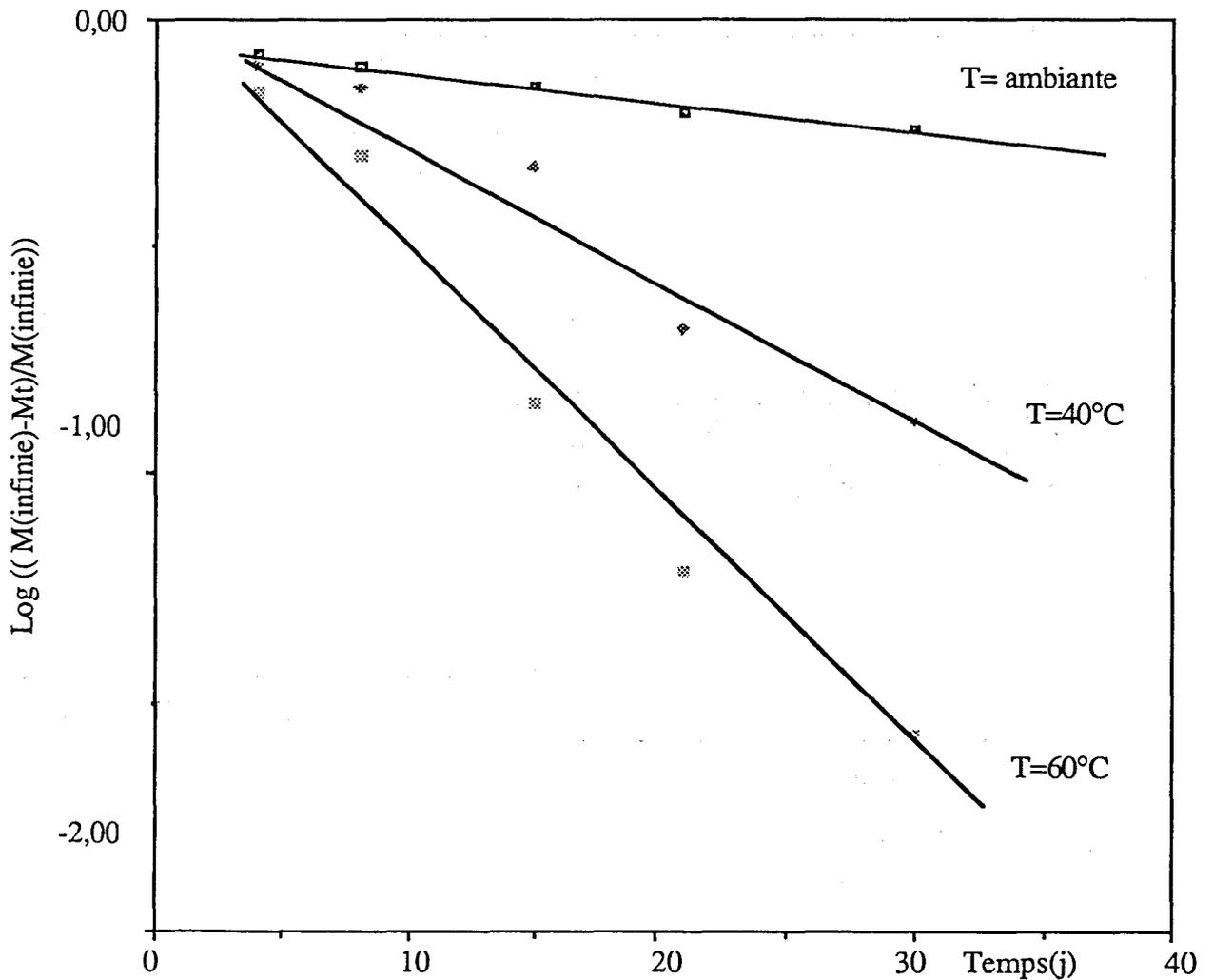


Figure V. 4 : Calcul du coefficient de diffusion moyen D pour (Mat 1)

V. 4 Etude de la diffusion de l'ion Zn^{++} dans l'eau à partir d'un disque revêtu de polymère

V. 4. 1 Effet de l'addition d'oxygène au monomère

Les courbes de la figure V. 5 représentent les résultats des cinétiques expérimentales pour quatre dépôts différents : TMDS1, TMDS2, TMDS3 et TMDS4 définis au paragraphe V.1.2, l'extraction est effectuée à la température ambiante pour le matériau contenant 2,5 g de ZnO dans 100g, dénommé Mat1. Les résultats obtenus établissent clairement l'influence du taux d'oxygène additionné au monomère sur le processus migratoire. La masse de Zinc extraite est d'autant plus importante que le taux d'oxygène ajouté au monomère est faible. On peut proposer les explications suivantes : pour le dépôt issu du monomère seul (TMDS1), la vitesse de dépôt est très faible et donc l'épaisseur déposée est faible, d'autre part, plus le taux d'oxygène est élevé, plus le film déposé est réticulé et plus la barrière à la diffusion du Zinc est efficace.

L'efficacité des dépôts comme barrière à la diffusion des ions Zn^{++} est donc démontrée, la quantité de Zn^{++} extraite au bout de trente jours dans l'eau est de 0,403 ppm pour un matériau revêtu TMDS4 alors qu'elle est de 1,371 ppm pour le matériau non revêtu. Soit une baisse de plus de 70%.

Par ailleurs, on observe (fig. V. 5) un changement dans les profils d'extraction à la température ambiante en fonction du temps d'immersion du matériau revêtu par rapport au non revêtu. En effet, la concentration de Zn^{++} extraite croît linéairement en fonction du temps pour le matériau revêtu jusqu'à $t = 15$ jours, puis le profil est identique à celui du matériau non revêtu. Ceci s'explique par un phénomène migratoire gouverné dans un premier temps par la diffusion à travers le film déposé. Après homogénéisation de la concentration dans ce film, la diffusion est régie par celle dans le matériau.

V. 4. 2 Effet de la température

L'influence d'une élévation de température est étudiée pour des disques revêtus du dépôt TMDS4. Comme nous l'avons constaté pour le matériau non revêtu, l'élévation de la température accélère la migration des ions Zn^{++} (figure V. 6). Si, au bout de trente jours, l'efficacité du revêtement est préservée à la température ambiante et à 40°C, celle-ci baisse de façon très nette après 21 jours à 60°C dans l'eau. Ceci peut être dû à une dégradation du revêtement, peut être même à une dégradation du matériau, entraînant un processus de diffusion après 21 jours d'immersion dans l'eau à 60°C, équivalent pour le matériau revêtu ou non.

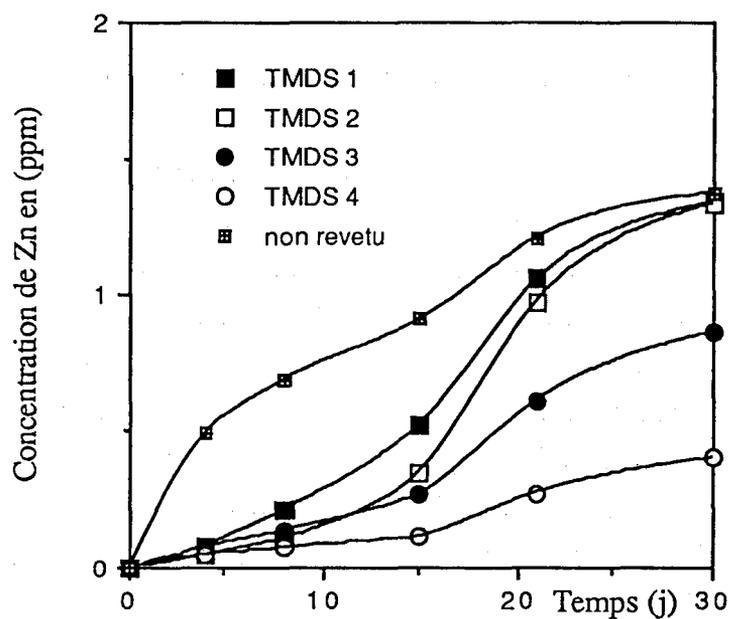


Figure V. 5 : Extraction pour différents débits d'oxygène Φ_{O_2} : TMDS1($\Phi_{O_2}=0$ sccm), TMDS2($\Phi_{O_2}=5$ sccm), TMDS3($\Phi_{O_2}=10$ sccm) et TMDS4($\Phi_{O_2}=15$ sccm)

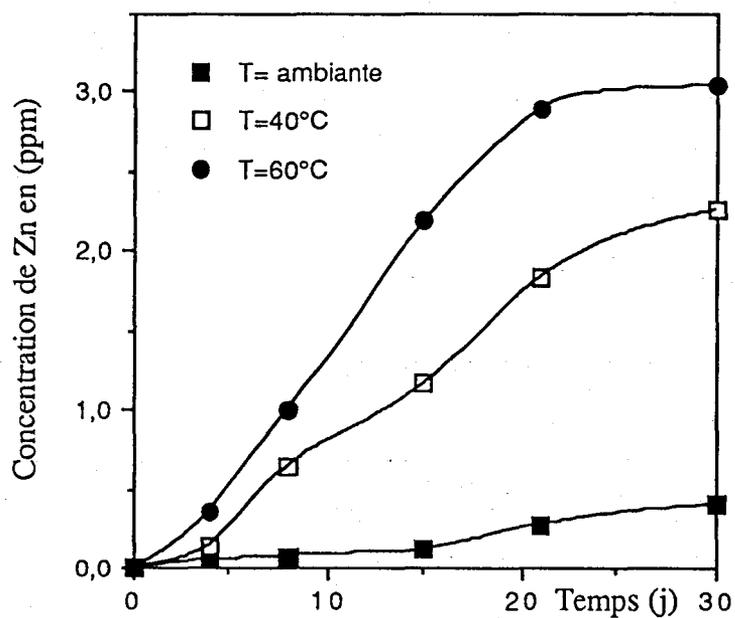


Figure V. 6 : Extraction pour le revêtement TMDS4 en fonction de la température.

V. 5 Conclusion

Les coefficients de diffusion moyens ont pu être déterminés à différentes températures pour le disque non revêtu de polymère. L'efficacité des dépôts comme barrière à la diffusion des ions Zn^{++} est donc démontrée, celle ci croît quand l'oxygène est additionné au monomère. La quantité de Zn^{++} extraite au bout de trente jours dans l'eau est alors diminuée de plus de 70% pour le matériau revêtu par le dépôt obtenu à partir du mélange $\Phi_m=80$ sccm et $\Phi_{O_2}=15$ sccm par rapport à la quantité extraite du disque non revêtu de polymère. L'élévation de la température accélère la migration des ions Zn^{++} , mais si l'efficacité du revêtement est préservée à la température ambiante et à 40°C, celle ci baisse de façon très nette à 60°C.

Un réacteur industriel de volume 0,2 m³ avec une capacité de traitement de 3000 bouchons par cycle a été réalisé au LEFEMO pour la société STELMI. Les performances de barrière à la diffusion de Zinc des dépôts sont confirmés. Des essais sur l'homogénéité du revêtement sur toute la longueur du réacteur (1m) sont en cours de développement.

Références

1. J. Tyczkowski, P. Karimierski and H. Szymanowski,
Proc. 3rd Inter. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials, Tokyo,
IEEE (1991).
2. S.K Ray, C.K Maiti and N.B Chakrabarti,
Journal of Electronic Materials, 20, 11 (1991).
3. J.C Lee,
Applied Opt., 17, 2645 (1978).
4. T. Hirotsu,
J. Appl. Polym. Sci., 24, 1957 (1979).
5. N. Desbrax, Y. Segui and A. Bui,
Phys. Stat. Sol.(a) 33, 247 (1976).
6. J. Tyczkowski and M. Kryszewski,
J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 38, 149 (1984).
7. M. R. Wertheimer, J. E. Klemberg-Sapieha and R. Corriveau,
Can. J. Phys. 60,628 (1982).
8. K. S. Chen, N. Inagaki and K. Katsuura,
J. Appl. Polym. Sci., 27, 4655 (1982).
9. J. D. Quensierre, C. Jama, E. Radeva, O. Dessaux et P. Goudmand,
11th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Loughborough, 3, 1047 (1993).
10. F. Callebert, Ph. Supiot, K. Asfardjani, P. Goudmand, O. Dessaux, P.
Dhamelincourt and J. Laureyns,
J. Appl. Polym. Sci., 52, 1595 (1994).
11. P. Supiot, F. Callebert, O. Dessaux and P. Goudmand,
Plasma Chem. and Plasma Proc., 13, 3 (1993).
12. P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand,
J. of high temperature chemical processes, à paraitre (1995).

13. F. Callebort, C. Dupret, O. Dessaux and P. Goudmand,
PCT/EP 91/01488 (1991).
14. InfraRed, Raman and Ultraviolet Spectroscopy, Analysis of silicone,
D.R. Anderson, Wiley Interscience ed, New-York (1974).
15. J. Gnado and P. Dhamelincourt,
J. Raman Spectrosc., 24, 63 (1993).
16. B. Mutel,
Thèse n° 704 Univ. Lille (1986)
17. Active Nitrogen
A. N. Wright and C. A. Winkler, Academic Press, New York (1968).
18. A. J. Barnett, G. Marston and R. P. Wayne,
J. Chem. Soc. Trans. 83, 1453 (1987).
19. " Reactivity intermediates in the gas phase- generation and monitoring"
M. A. A. Clyne and W. S. Nip,
Academic Press, Edited by D. W. Setser, (1979).
20. A. R. De Souza, M. Touzeau and M. Petitdidier,
Chem. Phys. Lett. 121, 423 (1985).
21. R. R. Herm, B. J. Sullivan and M. E. Whitson
J. Chem. Phys. 79, 2221 (1983).
22. R. A. Young, G. Black and T. G. Salanger,
J. Chem. Phys. 50, 303 (1969).
23. W. B. De More, M. J. Molina, S. P. Sander, R. F. Hampson, M. J. Kurylo,
D. M. Golden, C. J. Howard and Ravishankara,
Evaluation N°8, NASA, JPL Publication 87-41, Sept. 15 (1987).
24. K. L. Wray,
J. Chem. Phys. 44, 623 (1966).

Références

1. J. Tyczkowski, P. Karimierski and H. Szymanowski,
Proc. 3rd Inter. Conf. Properties and Applications of Dielectric Materials, Tokyo,
IEEE (1991).
2. S.K Ray, C.K Maiti and N.B Chakrabarti,
Journal of Electronic Materials, 20, 11 (1991).
3. J.C Lee,
Applied Opt., 17, 2645 (1978).
4. T. Hirotsu,
J. Appl. Polym. Sci., 24, 1957 (1979).
5. N. Desbrax, Y. Segui and A. Bui,
Phys. Stat. Sol.(a) 33, 247 (1976).
6. J. Tyczkowski and M. Kryszewski,
J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. 38, 149 (1984).
7. M. R. Wertheimer, J. E. Klemberg-Sapieha and R. Corriveau,
Can. J. Phys. 60,628 (1982).
8. K. S. Chen, N. Inagaki and K. Katsuura,
J. Appl. Polym. Sci., 27, 4655 (1982).
9. J. D. Quensierre, C. Jama, E. Radeva, O. Dessaux et P. Goudmand,
11th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Loughborough, 3, 1047 (1993).
10. F. Callebert, Ph. Supiot, K. Asfardjani, P. Goudmand, O. Dessaux, P.
Dhamelincourt and J. Laureyns,
J. Appl. Polym. Sci., 52, 1595 (1994).
11. P. Supiot, F. Callebert, O. Dessaux and P. Goudmand,
Plasma Chem. and Plasma Proc., 13, 3 (1993).
12. P. Supiot, O. Dessaux and P. Goudmand,
J. of high temperature chemical processes, à paraître (1995).

25. N. Selamoglu, J. A. Mucha, D. E. Ibbotson and D. L. Flamm,
J. Vac. Sci. Technol. B7, 1345 (1989)
26. C. S. Pai and C. P. Chang,
J. Appl. Phys. 68, 793 (1990)
27. C. P. Chang, C. S. Pai and J. J. Hsieh
J. Appl. Phys. 67, 2119 (1990)
28. Wickramanayaka, A. Matsumoto, Y. Nakanishi, N. Hosokawa and
Y. Hatanaka,
Jpn. J. Appl. Phys.33, 3520 (1994)
29. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,
G. E. Muilenberg Ed., Perkin Elmer, Eden Prairie, MN (1979)
30. K. M. R. Kallury, U. J. Krull and M. Thompson,
Anal. Chem., 60, 169 (1988).
31. D. F. Mitchell, K. B. Clark, J. A. Bardwell, W. N. Lennard,
G. R. Massoumi and I. V. Mitchell,
Surf. Inter. Anal., 21, 44 (1994).
32. R. Saoudi, G. Hollinger and A. Straboni,
J. Phys. III France, 4, 881 (1994).
33. B. Mutel, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre et J. Grimblot,
Surf. Interf. Anal., Vol 20, 283 (1993).
34. N. Inagaki, S. Kondo, M. Hirata and H. Urushibata,
J. Appl. Polym. Sci., 30, 3385 (1985).
35. J. Sakata, M. Hirai and M. Yamamoto,
J. Appl. Polym. Sci., 34, 2701 (1987).
36. D. Messadi, J. Vergnaud and M. Hivert,
J. Appl. Polym. Sci., 26, 667 (1981).

Chapitre V - DEPOTS DE FILMS DE NITRURE DE CARBONE
 CN_x ASSISTES PAR LASER TEA CO₂

FORMATION OF CARBON NITRIDES CN_x FILMS ASSISTED BY T.E.A. CO_2 LASER ABLATION GRAPHITE IN A REMOTE NITROGEN PLASMA

C. Jama⁺, O. Dessaux⁺, N. Duez⁺, C. Dupret⁺, P. Goudmand⁺, L. Gengembre* and J. Grimblot*.

⁺Laboratoire de Physicochimie de l'Energétique et des Plasmas EA MRES 1761

* Laboratoire de Catalyse Homogène et Hétérogène URA CNRS 04020

Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq cedex, France

Abstract:

Hard thin films of carbon nitride CN_x were prepared on a non heated substrate in the pressure range 100 - 1000 Pa. The film is obtained only after few pulses of T.E.A. CO_2 focalised laser on silicon targets. IRTF spectra of the deposit films show a very efficient nitrogen fixation with CN bands characteristic of tetraedric carbon. These results are confirmed by Raman and XPS spectroscopies. The effect of the distance of deposition zone from the discharge is also discussed.

I - Introduction

In the few last years, there has been a surge of activity in the synthesis of carbon nitride thin films. This interest originates from the theoretical work by Liu and Cohen on predicting the extreme hardness, comparable to or greater than diamond, of a hypothetical material $\beta-C_3N_4$ structurally analogous to $\beta-Si_3N_4$ /1/. These films have been synthesized by several deposition techniques, such as reactive rf sputtering of carbon in nitrogen at 2-10 mtorr /2, 3/. Niu and al reported to have synthesized films using laser ablation of graphite at wavelength $\lambda=532$ nm under an atomic nitrogen beam created by rf discharge within a nozzle at pressure of 100 hPa /4/.

In a previous preliminary work on the synthesis and characterization of carbon nitride films CN_x , using T. E. A. CO_2 laser ablation under a plasma denoted cold remote nitrogen plasma (CRNP), we have evidenced the important effect of atomic nitrogen $N(^4S)$ /5/. In the deposition chamber, the CRNP appeared like a yellow afterglow and was characterized by a very low charged particles concentration and an important thermodynamic non-equilibrium /6/. In this paper, we present results on maximized nitrogen content of the films by optimizing the process parameters.

II - Experimental

1° Substrates

The deposition of CN_x films were studied for two kinds of substrates : polished silicon wafers, and high glossy aluminium plate initially protected by an adhesive polymer film. These samples were used without previous cleaning.

2° Film preparation

The experimental set up is shown Fig. 1. The pulsed CO_2 laser (T. E. A. 203 LUMONICS) parameters used were the wavelength $\lambda=10,56$ μm and the pulse

duration of $50 \cdot 10^{-9}$ s. The carbon nitride (CN_x) films were deposited by pulsed CO_2 laser ablation of carbon molecular fragments from a graphite sample in a gaseous flow of pure or doped nitrogen. Films were also obtained under a CRNP plasma at 0,9m from discharge zone. The energy per laser irradiation pulse was 10 joules, and the laser beam was properly focused on the graphite substrate. The nitrogen flow was excited in an electrodeless discharge by mean of a microwave generator. The transmitted power was about 800 W. The discharge was produced in a quartz tube, and, by a continuous pumping, the plasma was led to the reaction chamber. Sputtered graphitic carbon or pyrocarbon fragments combined with nitrogen reactive species were used for CN_x thin films deposition. The nitrogen partial pressure range was equal to 100-1000 Pa.

3°) Film characterization

The films were characterized by IRTF (Perkin Elmer spectrometer) and Raman (Dilor spectrometer using 160 mW laser ray at wavelength 541,5 nm) spectroscopies. The thickness measurements were measured with a profilometer Alpha-Step instrument. The surface composition of the deposited films were characterized by XPS (LHS 10 spectrometer). The Al $K\alpha$ X-Ray source operated at 13 kV and 20 mA current emission. The atomic stoichiometries were determined by the ratio :

$$n_A/n_B = I_{A_i}/I_{B_j} \cdot K_{B_j}/K_{A_i}$$

where $I_{A_i}(B_j)$ is the $i(j)$ photopeak intensity of the element A(B) and $K_{A_i}(B_j)$ is the result term between the cross section of the $i(j)$ core level orbital, the inelastic mean free path and the transmission factor of the analyser, both of the latter being kinetic energy-dependent. The efficiency of the electron detector was considered to be constant.

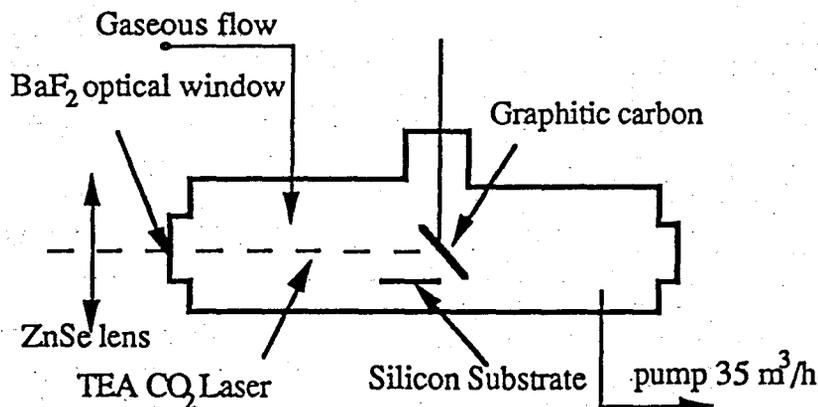


Figure 1 : Experimental set up for CN_x deposition.

III - General film characteristics

Figure 2 shows for two nitrogen pressures, the film thickness as a function of the number of the laser irradiation repetition, denoted N_{ir} , prepared under molecular nitrogen atmosphere. In the same conditions, the film thickness (deposition rate) decreases and the nitrogen composition ratio relative to carbon N/C (denoted X_N) incorporated in the films increases (fig.3) with increasing nitrogen pressure. At a pressure of 500 Pa nitrogen fixation is negligible under non excited Helium/nitrogen mixture flow, while no deposit is obtained when Helium is substituted by Argon. Hydrogenated films are formed under a static non excited nitrogen environment.

No nitrogen fixation is observed when graphite is substituted by pyrocarbon. This result shows the important role of the graphitic structure in the nitrogen fixation mechanism.

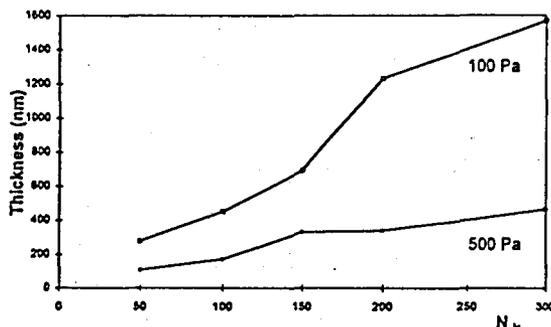


Figure 2 : Film thickness of the deposit versus the laser irradiation number.

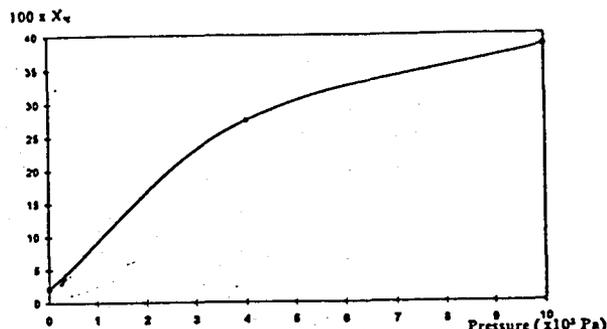


Figure 3 : X_N atomic ratio from XPS as function of the CRNP pressure.

IV- Results and discussion

1° Infrared spectroscopy

The IR spectra obtained under a nitrogen pressure show variation of peak area and height depending on the deposition atmosphere (fig. 4). At a pressure of non excited nitrogen of 1 hPa, the CN_x films show one broad absorption band in the region of 1000-1700 cm⁻¹ which may be related to the diamond like structure /7/ and could correspond to C-N in a tetraedric environment. A weak peak is present between 2000-2350 cm⁻¹, which is attributed to a triple bonded C≡N stretching mode /8/. At 500 Pa, an intensification of this last and a decrease of the width of the band 1000-1700 cm⁻¹ are observed. A complete disappearance of the band 2000-2350 cm⁻¹ is observed when a pressure of 500Pa of a CRNP plasma is used . A spectacular intensification of the C≡N stretching mode is evidenced at a pressure of 500 Pa under non excited Helium 90 %/10% nitrogen mixture environment.

2° Raman spectroscopy

Raman spectra of crystalline and amorphous carbon are well known /9-11/. Graphite shows a single peak at 1582 cm⁻¹ for single crystals and two peaks at 1351 and 1556 cm⁻¹ for polycrystals. Diamondlike amorphous carbon films show two major peaks at 1575 cm⁻¹ (G peak, for graphite) and 1360 cm⁻¹ (D peak, for disorder). Figure 5 shows the Raman spectra of CN_x films deposited at 500 Pa on silicon wafers under CRNP plasma or a non excited helium 90 %/10% nitrogen flow. For films deposited in helium / nitrogen, two main Raman bands at 1363,3 (D peak), 1583,7 (G peak). When deposited with CRNP, the films show Raman bands at 1353,9 (D peak) and 1584,5 (G peak). A peak of a very low intensity at 2324,1 cm⁻¹, characteristic of triple bonded CN stretch, could also indicate that nitrogen is chemically bonded to carbon in the CN_x film. In figure 5, we can observe the variation of the D and G intensities, CN_x films tend to have an intense D peak when they are prepared under CRNP atmosphere. This can be explain in term of structural disorder induced by nitrogen fixation as C-N in tetraedric environment by energetic particles such as nitrogen atoms N(⁴S) and long live excited nitrogen molecules.

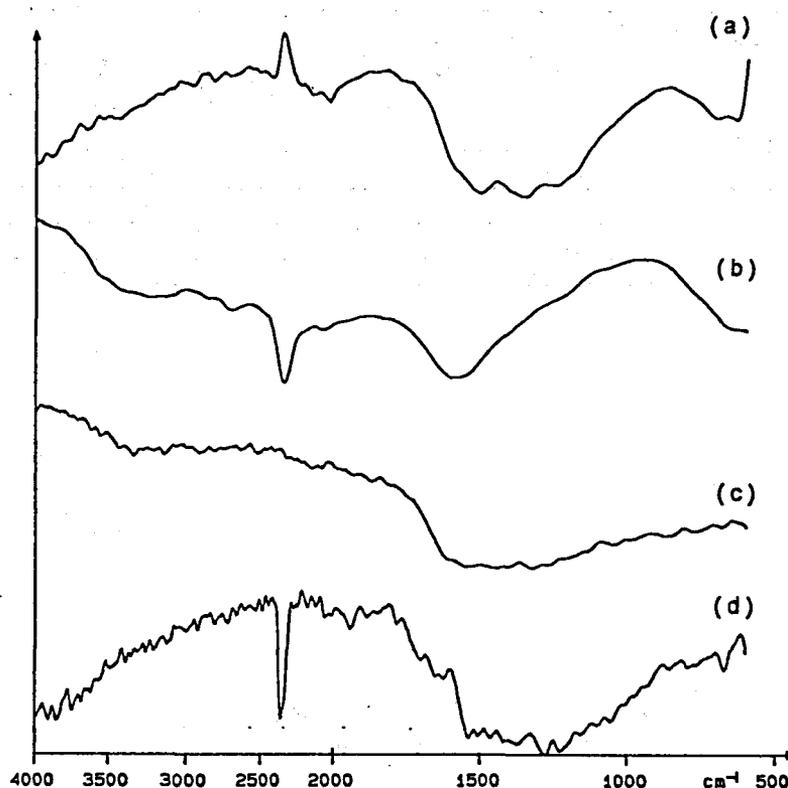


Figure 4 : IRTF transmission spectra of CN_x film deposited in non excited nitrogen at : 100Pa (a); 500Pa (b); in CRNP at 500Pa (c) and in non excited Helium90%/10% nitrogen mixture at 500Pa (d).

3°)XPS spectroscopy

The XPS analysis of CN_x deposited films unambiguously provides evidence of nitrogen incorporation. Variation of this incorporation versus nitrogen pressure is evidenced in figure 2. Moreover XPS analyses indicate the N 1s peak at 399,6 eV C 1s peak at 285 eV and a low intensity peak O 1s at 532,4 eV. The XPS results are similar to that for covalent carbon nitrogen bond /12/. Nitrogen fixation increases when the CRNP plasma is used instead of a non excited nitrogen flow. At 600 Pa nitrogen atomic ratio $X_N=0,31$ is obtained with the non excited nitrogen flow and $X_N=0,38$ when the CRNP is used. This result demonstrates the important role of CRNP energetic species on nitrogen fixation. Figure 6 and figure 7 show respectively the XPS spectra of C 1s and N1s films deposited under CRNP environment at 1000 Pa. The carbon 1s may be curve-resolved into four separate carbon environments. It shows a broad peak of graphite structure at 284,6 eV with a shoulder due to C-N in tetraedric environment called diamondlike covalent bonding at 285,5 eV. The part of the spectrum corresponding to the carbon atoms positively polarized by neighbouring nitrogen appears on the high energy side of the peak. This part is composed in two peaks, at 287,5 eV and 289,3 eV and correspond respectively to C=N and C≡N groups. On the other hand, the N 1s spectrum can be resolved in three peaks at 399,4 eV, 400,8 eV and 402,3 eV which correspond respectively to C-N, C=N (and/or) C≡N, and N-O groups.

Effect of the substrate distance from the discharge.

Table 1 presents the results of the effect of distance between discharge and the deposition zones. The nitrogen fixation in the films increases when the distance decreases. This result can be explain by the presence of high energetic species near the discharge. At 0,4 m the specimen is subjected to some ionic species/13/ while at 0,9 m the yellow Lewis-Rayleigh afterglow is observed /14/. The most important variation between these two afterglows is the presence of ionic species in the pink afterglow.

Distance (m)	X _N
0,4	0,47
0,9	0,38

Table 1 : X_N evolution versus the distance between the discharge and the deposition zone.

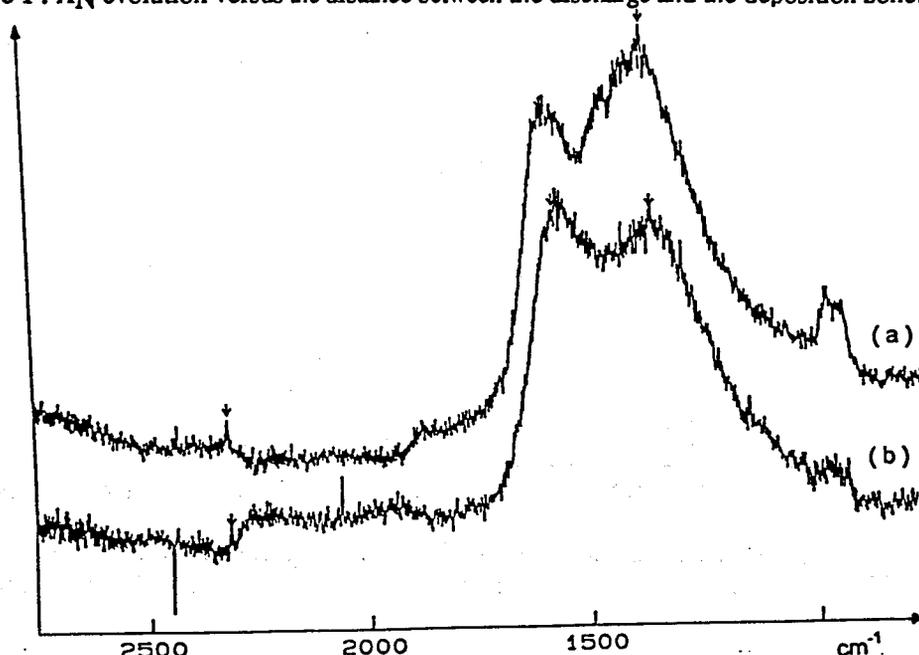


Figure 5 : Raman spectra of CN_x films deposited at 500Pa under (a) CRNP and (b) non excited Helium90%/10% nitrogen mixture.

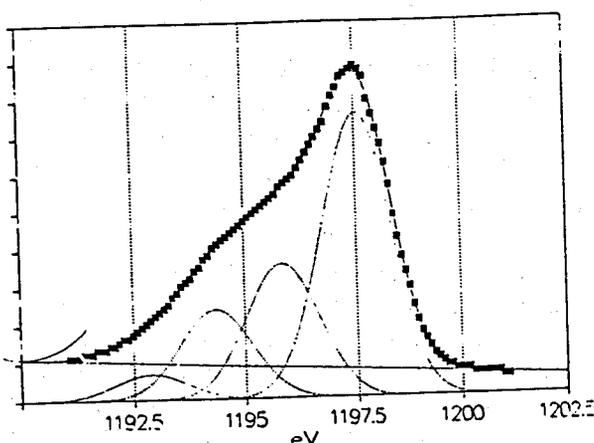


Figure 6 : C1s decomposition of CN_x film

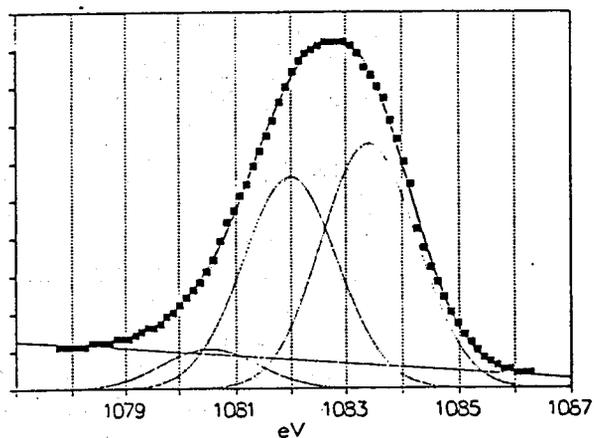


Figure 7 : N1s decomposition of CN_x film

V. Conclusion

Carbon nitride films CN_x are synthesized by TEA CO₂ laser under different atmosphere : a non excited nitrogen/helium mixture, pure nitrogen or CRNP plasma and are characterized by IRTF, X-Ray photoelectron and Raman spectroscopies. No deposit is obtained under nitrogen / argon atmosphere. The important role of the graphitic structure in the nitrogen fixation mechanism is evidenced. The important role of CRNP energetic species on nitrogen fixation is also demonstrated. Nitrogen atomic ratio X_N=0,31 is obtained with the non excited nitrogen flow and X_N=0,38 when the CRNP plasma. A spectacular increase of this last has been noticed when the distance between discharge and deposition zones decreases. X_N increases from 0,38 to 0,47 when the distance decreases from 0,9 to 0,4 m. Structural analysis shows nitrogen fixation. C≡N, C=N and C-N are evidenced. These two last forms of nitrogen fixation are favorised when the CRNP plasma is used.

References

- /1/ A. Y. Liu and M. L. Cohen Phys. Rev. B 41, 10117 (1990).
- /2/ J. J. Cuomo, P. A. Leary, D. Yu, W. Reuter and M. Frish, J. Vac. Sci. Technol., 16 299 (1979).
- /3/ C. J. Trong, J. M. Silvertsen, J. H. Judy and C. Chang, J. Mat. Res. 5, 2490 (1990).
- /4/ C. Niu, Y. Z. Lu, and C. M. Lieber, Science 261, 334 (1993).
- /5/ O. Dessaux, N. Duez, C. Dupret, P. Goudmand and C. Jama, 10th C. I. P., Antibes (1995)
- /6/ B. Mutel, M. Bridoux, M. Crunelle-Cras, O. Dessaux, F. Grase, P. Goudmand and G. Moreau, *Chem. Phys. Lett.* 2 (3), (1984) 290.
- /7/ P. V. Nagarkar, K. E. Sichel, J. Electrochem. 136, 2979 (1982).
- /8/ H. X. Han and B. J. Feldman. Solid State Commun. 65, 921 (1988).
- /9/ R. O. Dillon, J. A. Dillon and V. Katkanant, Phys. Rev. B29, 3482 (1984).
- /10/ D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds and M. R. Anderson, Phys. Rev. B30, 970 (1984).
- /11/ F. Parmigiani, E. Kay and H. Seki, J. Appl. Phys. 64, 3031 (1988).
- /12/ C. Jama, O. Dessaux, P. Goudmand, L. Gengembre and J. Grimblot, Surf. Inter. Anal. 18, 751 (1992).
- /13/ P. Suptot, thesis n° 1200, Lille (1993).
- /14/ B. Mutel, thesis n° 704, Lille (1986).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'applications industrielles mettant en jeu le Plasma Froid Différé d'Azote en écoulement, généré par cavités microondes résonnantes mises au point dans notre laboratoire. Ce milieu est marqué par des discontinuités importantes des propriétés macroscopiques (viscosité, densité électronique, ..) et microscopiques responsables de la réactivité chimique liées aux forts gradients et aux mécanismes de transport des espèces actives. La réactivité spécifique de la zone réactionnelle exempte d'espèces ioniques (post décharge lointaine (PDL)) a été mise à profit, dans le cadre de différents contrats industriels liant le laboratoire LPCEP / LEFEMO avec des entreprises nationales telles l'AEROSPATIALE S.A. et THOMSON S.A. ou des industries régionales REYDEL S.A., STELMI S. A. et POLYFONT S.A. pour ne citer que celles qui ont été concernées par l'une ou l'autre des applications traitées dans le cadre de ce mémoire. Les différentes applications citées imposent une température de déposition inférieure à 50°C. En effet, d'une part, le traitement de surface pour améliorer les performances de collage concerne surtout des matériaux polymériques, et d'autre part les dépôts assistés par PFDA doivent être obtenus sur une très large gamme de substrats, polymériques, caoutchouteux etc ..., et donc requièrent une faible température. Le PFDA est une réponse à toute ces exigences : des films denses et isolants sont déposés à des vitesses de croissance pouvant atteindre 300 Å/s à la température ambiante.

Dans cette étude, conduite en collaboration avec différentes industries, les plasmas froids différés d'azote (PFDA) sont utilisés d'une part, pour traiter en post décharge microonde des matériaux polymériques pour augmenter leur propriétés d'adhésion, et d'autre part pour déposer en post décharge des couches minces à partir de composés organosilicés volatils assurant des performances d'antisallissures (dépôts hydrophobes), d'isolation intermétallique ou de barrière de diffusion. Enfin, l'incidence, très souvent ignorée, de l'exposition de ces dépôts au PFDA sur leurs caractéristiques est précisée.

La caractérisation des processus physicochimiques mis en jeu lors du traitement par plasma froid différé d'azote (PFDA) ou d'azote dopé à l'oxygène (PFDAO) de différents matériaux est étudiée. Les échantillons sont traités en post décharges et sont analysés par différentes techniques. Yasuda et Clark ont été les premiers au cours des années 70 à caractériser les surfaces de polymères traités par plasma par la spectroscopie électronique de photoélectrons. Depuis, cette technique s'est imposée pour les analyses de surface. Il ressort de ce travail que l'ellipsométrie IR peut également caractériser les modifications de surface induites par plasma. L'atout majeur de l'ellipsométrie IR est que le diagnostic optique est non destructif et non perturbateur. Elle ne constitue cependant pas, au stade actuel, une méthode quantitative permettant à elle seule l'étude complète des processus étudiés.

Une importante réactivité et une modification très spectaculaire de la composition chimique des surfaces traitées par plasmas froids différés sont mises en évidence. Ces phénomènes sont d'autant plus importants que l'oxygène est présent dans le gaz plasmagène. Dans le cas du Poly-éther-éther-cétone, la disparition de la structure satellite $\Pi-\Pi^*$, caractéristique de la structure aromatique, après traitement plasma est mise en évidence sans aucune ambiguïté.

Les résultats des caractérisations XPS et ellipsométrie IR des surfaces de polycarbonate et de polyéthylènetéréphtalate traitées nous ont permis de mettre en évidence une réactivité spécifique des traitements PFDA ou PFDAO. Le PFDA induit à la surface du matériau traité l'incorporation de plusieurs types de fonctions azotées et / ou oxygénées. Cependant le greffage de fonctions azotées après traitement PFDAO n'est pas observé. Les fonctions chimiques, très clairement identifiées, greffées par traitement plasma froid différé sont : les fonctions de type alcool : C-O, de type carbonyle : C=O et de type ester (ou acide) : O-C=O. Outre ces fonctions oxygénées, les fonctions azotées de type amine : C-N et les fonctions de type amide : (C=O)-N sont également mises en évidence après traitement PFDA.

Par ailleurs, pour les échantillons de Polycarbonate, la Microscopie Electronique à Balayage a mis en évidence une dégradation de l'état de surface avec l'apparition d'une micro rugosité pour le spécimen traité PFDAO (10%). Des mesures d'énergie libre de surface par la méthode de l'angle de goutte, en fonction du pourcentage d'oxygène dans l'azote, révèlent très clairement une efficacité des traitements PFDA et PFDAO. Les traitements PFDA et PFDAO(4%) sont d'une part équivalents et d'autre part sont les plus performants.

Un mécanisme de fonctionnalisation du Polycarbonate et du Polyéthylènetéréphtalate par PFDA, construit sur la base des résultats des caractérisations spectroscopiques XPS et ellipsométrie IR, est proposé. Il est basé sur les processus de rupture des chaînes de polymères qui peuvent être engendrés par le PFDA.

L'interaction du PFDA avec des composés organosilicés volatils est également étudiée avec l'objectif de comprendre les mécanismes élémentaires conduisant à la formation de dépôt. L'étude de la phase gazeuse par spectroscopie optique d'émission a permis dans le cas du système PFDA / Tétraméthylsilazane de caractériser les émissions du silicium témoignant ainsi d'une très forte dissociation du monomère. L'addition de l'oxygène a pour effet de rendre cette décomposition totale moins efficace entraînant ainsi la disparition des raies atomiques du silicium.

Les analyses IRTF, Raman et gravimétriques ont permis de mettre en évidence l'influence de la nature du monomère sur la structure et sur la vitesse du dépôt. Les différences de vitesse de dépôt (Vd), plus marquées en l'absence de dioxygène, entre le Triméthoxysilane et le Tétraméthoxysilane d'une part, et entre le Tétraméthylsilazane et

l'Hexamethyldisilazane d'autre part, sont expliquées par la présence de la liaison Si-H dans le composé organosilicé. Cette dernière favorise l'étape d'initiation et par voie de conséquence oriente la fragmentation vers la formation de radicaux impliquant la formation du dépôt.

L'effet de l'addition du dioxygène au monomère entraînant un accroissement de V_d est expliqué dans le cas des silazanes par une diminution de la probabilité de la réaction de fragmentation complète du monomère par réaction avec $N_2(A)$. Dans le cas des alkoxy-silanes, la réaction de dépôt serait contrôlée par une étape adsorption-désorption d'un intermédiaire réactionnel T. L'augmentation de V_d est interprétée par un greffage direct d'espèces réactives oxygénées sur le radical T adsorbé à la surface du substrat. L'ajout d'oxygène moléculaire conduit à la formation, en quantité importante, d'oxygène atomique par réactions avec des molécules d'azote excitées. Un rôle important peut alors être joué par les atomes d'oxygène dans les différentes étapes du mécanisme réactionnel conduisant à la formation du dépôt.

Les dépôts obtenus présentent des structures bien différenciées. La polymérisation par PFDA des alkoxy-silanes entraîne la formation de films de type SiO_2 amorphe. Des films de type polysiloxazane sont obtenus dans le cas des silazanes. L'oxygène ajouté au monomère a pour effet l'incorporation de groupements OH. Cette étude a permis également de mettre en évidence que les dépôts issus de la polymérisation par PFDA du TétraMéthylDiSiloxane (TMDS) sont très riches en carbone et contiennent de l'azote quand les dépôts sont obtenus en absence d'oxygène. L'adjonction de ce dernier entraîne une disparition quasi totale de l'azote et une substitution des sites azotés par des sites oxygénés.

L'influence de l'état des parois dans les processus impliquant les phénomènes de transport des espèces est bien connue. Cependant, les travaux de recherche portant sur les dépôts en couches minces par plasma semble négliger ce facteur. Une évolution de la concentration des espèces réactives de la phase gazeuse a été mise en évidence au laboratoire par spectroscopie optique d'émission lors de l'accumulation progressive de dépôt sur les parois du réacteur. Nous avons étudié la modification de la composition chimique de la surface du dépôt après vieillissement dans le PFDA. L'effet du vieillissement dans le PFDA ou dans le PFDA/ O_2 des dépôts issus de la polymérisation par PFDA du TMDS montre que cette action consiste essentiellement en une ablation du carbone et une substitution par l'oxygène des sites occupés par ce dernier. Ce phénomène est particulièrement rapide lorsque l'oxygène est additionné dans la post décharge d'un plasma d'azote. L'action de l'exposition aux PFD d'un dépôt organosilicé se résume en l'obtention en surface d'une structure qui tend vers celle de la silice.

L'efficacité des dépôts issus du TMDS comme barrière à la diffusion d'espèces ioniques Zn^{++} contenues dans des bouchons à usage pharmaceutique est démontrée, celle-ci croît quand l'oxygène est additionné au monomère. La quantité de Zn^{++} extraite au bout de trente jours dans l'eau est diminuée de plus de 70% par rapport à la quantité extraite en

l'absence du revêtement de polymère. L'élévation de la température accélère la migration des ions Zn^{++} . Si l'efficacité du revêtement est préservée à la température ambiante et à 40°C, celle-ci baisse de façon très nette à 60°C. Un réacteur industriel de volume 200 litres avec une capacité de traitement de 3000 bouchons par cycle a été réalisé au laboratoire. Les performances de barrière à la diffusion de Zn^{++} des dépôts sont confirmées. Des essais d'optimisation de l'homogénéité du revêtement dans tout le réacteur sont en cours de développement.

Un dernier thème abordé consiste en l'élaboration de dépôts durs de nitrure de carbone de type CN_x par plasma d'azote induit par laser infrarouge. Les analyses IRTF, Raman et XPS mettent en évidence le rôle essentiel des atomes d'azote triradicalaire à l'état fondamental $N(4S)$.

En ce qui concerne les perspectives de poursuite de ce travail, le rôle que joue chaque espèce réactive du PFDA, c'est à dire les molécules d'azote dans leur état fondamental vibrationnellement excité, électroniquement excité ou les atomes d'azote $N(4S)$, dans les mécanismes impliquant ce procédé mérite d'être précisé. Une fabrication sélective de ces espèces pourrait apporter un élément supplémentaire de compréhension.

L'étude spectroscopique portant sur la fonctionnalisation des matériaux traités par PFDA a été menée "ex situ", aussi les radicaux formés à la surface du polymère ayant une longue durée de vie peuvent-ils réagir avec l'oxygène atmosphérique entraînant plusieurs types de réaction, réarrangement, oxydation, ... Seules des analyses complémentaires "in situ" permettraient de mettre en évidence de façon plus précise l'incidence de la remise à l'air des matériaux traités et l'importance des phénomènes qu'elle peut engendrer.

Les mécanismes de polymérisation proposés permettent de rendre compte des résultats expérimentaux tant en phase gazeuse qu'en phase solide. Toutefois, les rôles attribués aux atomes d'azote $N(4S)$ et d'oxygène $O(3P)$ doivent être confirmés. Une analyse de la phase gazeuse par une autre technique spectroscopique (fluorescence induite par laser, spectroscopie de masse, résonance paramagnétique électronique, ..) permettrait d'y parvenir.

L'amélioration de l'homogénéité des dépôts nécessiterait une modélisation des phénomènes de transport de matière au sein de la chambre réactionnelle. Cette étude conduirait à l'optimisation du système d'injection du monomère, indispensable pour couvrir une très large gamme de substrats de forme géométrique complexe.

ANNEXE

Annexe : Caractéristiques des matériaux étudiés

		PEEK	Graphite	PC	PET
Densité (g/cm ³)		1,26-1,32	2,25	1,2	1,3-1,4
Résistance aux UV		Passable	-	Passable	Bon
Etat		amorphe	-	Orienté monoaxial	Orienté biaxialement
Résistances chimiques	Alcools	Bon		Bon	Bon
	Cétones	Bon		Mauvais	Bon

