



Université de Strasbourg

CRP Henri Tudor - AMS

Thèse de doctorat

Présentée par

Julien PETERSEN

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : **Physique et Chimie Physique** Spécialité : **Sciences des Matériaux**

**Développement de surfaces fonctionnelles par polymérisation plasma
à la pression atmosphérique : Applications aux propriétés
superhydrophobes, barrières aux gaz et aux UV**

Soutenue le 29 Novembre 2012

Membres du jury :

Rapporteur externe	Dr. Françoise Massines	PROMES - Université de Perpignan
Rapporteur externe	Dr. Luc Stafford	GPP – Université de Montréal (Canada)
Examineur interne	Pr. Vincent Ball	INSERM - Université de Strasbourg
Examineur externe	Pr. Gaétan Laroche	GMN – Université de Laval (Canada)
Co-Directeur de thèse	Dr. David Ruch	CRP Henri Tudor – AMS (Luxembourg)
Directeur de thèse	Pr. Aziz Dinia	IPCMS – Université de Strasbourg

Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg

CRP Henri Tudor - Advanced Materials and Structures

**« Aucun de nous, en agissant seul,
ne peut atteindre le succès. »**

Nelson Mandela

Extrait du Discours d'investiture - 10 Mai 1994

Pour la famille

Comme il est de tradition, je tiens à remercier les différentes personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail.

Mes travaux ont été effectués en collaboration entre le département AMS du CRP Henri Tudor sous la direction de David Ruch et l'institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg sous la direction du Pr. Aziz Dinia. Je tiens à les remercier pour leurs confiances, leurs conseils et leurs disponibilités tout au long de mes travaux.

Je tiens à remercier Mme Françoise Massines, Directrice de recherche au CNRS de Perpignan, Mr. Luc Stafford, Professeur de l'université de Montréal, Mr. Vincent Ball, Professeur de l'université de Strasbourg et Mr. Gaetan Laroche, professeur de l'université de Laval pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir jugé ce travail.

Je tiens aussi à remercier Vincent Roucoules et Nicolas Ghérardi pour avoir accepté d'être présent lors de mon jury de thèse. Un « *deuxième* » merci à Nicolas Ghérardi pour nous avoir laissé à disposition son prototype plasma et surtout pour ses conseils et remarques et à Vincent de toujours partager ses pensées.

Ce travail n'aurait jamais pu aboutir sans le soutien financier du Fonds National de Recherche (FNR) du Luxembourg et le soutien du Collège Doctoral Européen de Strasbourg.

Evidemment je remercie tous mes collaborateurs de l'IPCMS qui ont eu la gentillesse de partager leur savoir avec moi et en particulier Guy Schmerber, Silviu Colis, Jean-Luc Rehspringer et Mathieu Gallart. Merci à Abdelilah Slaoui de l'Iness et Aziz Dinia de m'avoir permis d'effectuer mes stages de Master au sein de leurs équipes.

Je souhaite remercier aussi Dominique Muller, ingénieur de Recherche de l'InESS pour les mesures RBS et NRA. Un merci à Dris Ihiawakrim de l'IPCMS, gars de Behren (ils sont partout ceux-là !!!), pour sa disponibilité et sa générosité. Mais bon faut qu'il travaille encore ces crochets pied droit....

Je voudrai aussi exprimer mes remerciements aux personnes que j'ai pu côtoyer dans les labos pendant ma thèse : Reda Moubah, Nabil Najjari, Abdou Diongue (le Black Mamba), Alejandro Delgado, Cédric Amorosi, Thierry Fouquet, Djé Bour, Doriane Delfrari, Greg Mertz, Georgio KFoury (Mr Salsa...) et surtout à ne pas oublier « biiiip biiiip biiiip » Kadir Apaydin!!!

Une spéciale dédicace pour le team thermique, Claude Becker, Régis Vaudemont (le survivant...), Stéphanie Etienne, Ben Marco, Rony Bechara (baaahhhh ben ouaiiii... mdr), l'équipe de recherche la plus cintrées... Merci d'avoir partagé les apéros, les soirées et surtout les restos et les grands chelems au Gigi, les parties de football et d'autres trucs « chelou » que l'on se jetait au labo.

Une grosse pensée à la grosse équipe toujours là depuis bientôt 15 ans... Dedicace à Moha S'ghir pour toutes les histoires traversées... Je crois bien que l'on pourra bientôt écrire un bouquin en plusieurs exemplaires...

Je remercie tout particulièrement toute ma famille qui a veillé sur moi et qui m'ont toujours aidé autant qu'il le pouvait. Je tiens à souligner la grande gentillesse de mes 2 sœurs à me supporter autant...un grand merci. Dedicace aussi à Chris et à mon petit Noah A mes parents qui sont la base de tout...

Liste des abréviations

Aam	Allylamine
AFM	Atomic Force Microscopy
BIF	Barrier Improvement Factor
CVD	Chemical Vapor deposition
CA	Contact angle
DBD	Décharge par Barrière Diélectrique
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FTIR	Fourier Transform Infrared
HMDSO	Hexaméthylidisiloxane
<i>i</i>CVD	<i>Initiated</i> Chemical Vapor Deposition
MALDI-ToF/MS	Matrix Assisted Laser Desorbtion Ionisation – Time of Flight/ Mass Spectrometry
MEB	Microscopie électronique à Balayage
OTR	Oxygen Transmission Rate
<i>pp</i>-Aam	Polymère plasma - Allylamine
PET	Polyethylene terephthalate
PEN	Polyethylene naphthalate
PFDA	Perfluorodecyl acrylate
<i>pp</i>-PFDA	Polymère plasma - Perfluorodecyl acrylate
<i>pp</i>-HMDSO	Polymère plasma - Hexaméthylidisiloxane
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RMS	Root Mean Square
SIMS	Secondary Ion Mass spectrometry
Tibislac	Titane (IV) bis(ammonium lactacto) dihydroxide
Tris	Tris(hydroxyméthyl) Aminométhane
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Sommaire

Introduction	4
Chapitre 1: Etat de l'art	9
I. Procédés d'élaboration de films minces	9
1. Approche « <i>top – down</i> »	10
2. Approche « <i>bottom – up</i> »	11
II. Plasma à pression atmosphérique	15
1. Définition d'un plasma	15
2. Les décharges contrôlées par barrière diélectrique	16
3. Régime de décharge à pression atmosphérique	18
III. Polymérisation induite par plasma	25
1. Généralités sur les « <i>polymères plasma</i> »	25
2. Mécanisme de croissance	26
3. Cinétique de croissance	27
4. Caractérisations des films polymères plasma	29
5. Influence des paramètres plasma	34
IV. Applications des polymères plasma	37
1. Généralités	37
2. Surfaces superhydrophobes	38
3. Films barrière aux gaz	48
4. Film nanocomposite barrière aux ultraviolets	54
V. Conclusion bibliographique	57
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	58
I. Dispositif expérimental	59
1. Le réacteur plasma	59
2. Matériaux utilisés	62
II. Technique d'analyse de la structure moléculaire	65
1. Spectroscopie infrarouge	65
2. Résonance Magnétique Nucléaire	66
3. Spectrométrie de masse à temps de vol par désorption/ionisation laser assisté par matrice	67
4. Diffraction des rayons X	69
5. Microscopie Electronique à Transmission	70
III. Technique d'analyse de surface	72
1. Ellipsométrie spectroscopique	72
2. Spectroscopie de photoélectrons X	73
3. Rutherford Backscattering Spectrometry	75

4. Microscopie électronique à balayage.....	75
5. Microscopie à Force Atomique.....	76
6. Mesure du potentiel d'écoulement.....	78
7. Mesure de mouillabilité.....	79
IV. Autres techniques de caractérisations.....	81
1. Mesure de la perméabilité aux gaz.....	81
2. Calorimétrie différentielle à balayage.....	82
3. Spectrophotométrie UV-Visible.....	82

Chapitre 3: Génération de films poly(*n*-fluorodecyl acrylates) par polymérisation plasma : Applications aux surfaces superhydrophobes..... 84

I. Optimisation de la croissance des films <i>pp</i>-PFDA.....	87
1. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres plasma.....	87
2. Caractérisation de l'architecture moléculaire.....	91
3. Influence des paramètres plasma sur les propriétés de surface.....	107
4. Etude de la structure du film déposé sous azote.....	116
II. Etude de la mouillabilité.....	121
1. Influence des paramètres plasma.....	121
2. Etude du régime de mouillabilité.....	124
III. Conclusion.....	135

Chapitre 4: Elaboration de films siloxanes par procédé plasma en décharge filamentaire et homogène : effet de l'architecture moléculaire et de la température du substrat sur les propriétés barrières..... 136

I. Elaboration de films organiques de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$.....	138
1. Dépôt en décharge filamentaire N_2	138
2. Dépôt en décharge de Townsend sous N_2	148
II. Elaboration de films inorganiques SiO_x.....	156
1. Dépôt en décharge filamentaire N_2/O_2	156
2. Dépôt en décharge de Townsend $\text{N}_2/\text{HMDSO}/\text{N}_2\text{O}$	160
III. Performances barrières aux gaz.....	164
IV. Effet de la température du substrat.....	166
1. Evolution de la croissance du film.....	166
2. Influence de la température du substrat sur la structure SiO_x	167
3. Performances barrières.....	170
V. Conclusion.....	174

Chapitre 5: Production d'une matrice polymère plasma réactive pour la croissance de nanoparticules inorganiques : Application aux propriétés de films absorbeurs d'UV..... 175

I. Elaboration de la matrice réactive.....	177
---	------------

1. Dépôt de films aminés	177
2. Stabilisation de fonctions aminées dans une matrice siloxane	181
3. Etude de la structure du film copolymère	184
II. Caractérisation du film nanocomposite	187
1. Croissance de TiO ₂	187
2. Etude des propriétés structurales et optiques du film nanocomposite	190
III. Conclusion	196
Conclusion Générale.....	197
Références.....	203

Introduction

Le succès des matériaux et techniques modernes qui nous entourent est dû, en partie, aux propriétés et aux performances des surfaces fonctionnelles des revêtements polymères qui les constituent. Dans ce contexte, les procédés de fabrication de couches minces est un axe de recherche important permettant de répondre à de nombreuses problématiques dans des domaines aussi divers que la santé, la micro-électronique, l'adhésion ou l'énergie. Les avancées récentes, à la fois, dans le domaine de l'ingénierie des surfaces et dans celui des technologies dédiées aux polymères permettent aujourd'hui de développer des surfaces de plus en plus performantes en introduisant des nouvelles propriétés ou fonctionnalités en fonction de l'application visée. C'est dans ce contexte, au carrefour de l'ingénierie et de la physico-chimie des polymères, que se situent les travaux de cette thèse.

Ce travail de recherche a été développé sous l'impulsion du Département Advanced Materials and Structure (AMS) du Centre de Recherche Public Henri Tudor (CRP-HT) en association avec le Département de Chimie des Matériaux Inorganiques (DCMI) de l'Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) et est dédiée à l'élaboration de différents matériaux homogènes/hétérogènes plasma polymères déposés par un procédé plasma à pression atmosphérique pour adresser différentes performances barrières tant aux gaz, qu'aux liquides ou encore aux ultra-violet (UV). Le développement de ce type de systèmes barrières est d'intérêt pour de nombreuses applications d'encapsulation de système microélectronique (OPV, OLED, piste de circuit...), d'emballage alimentaire ou médical.

Pour réaliser nos différents systèmes, notre choix s'est porté sur la polymérisation plasma par Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) à la pression atmosphérique. Ce procédé d'élaboration de film mince par « *voie sèche* », constitue une alternative intéressante comparée aux procédés par « *voie humide* » ou aux plasmas à pression réduite. Comme il est reporté sur la Fig. 1, depuis les années 1990, l'attention de nombreux groupes de recherches s'est accrue sur les technologies plasma froid à pression atmosphérique dû en grande partie à l'obtention de décharge homogène et luminescente à pression atmosphérique dans différents gaz.^{1,2} Ce type de décharges permet ainsi des traitements de surfaces plus efficaces et plus contrôlés.³

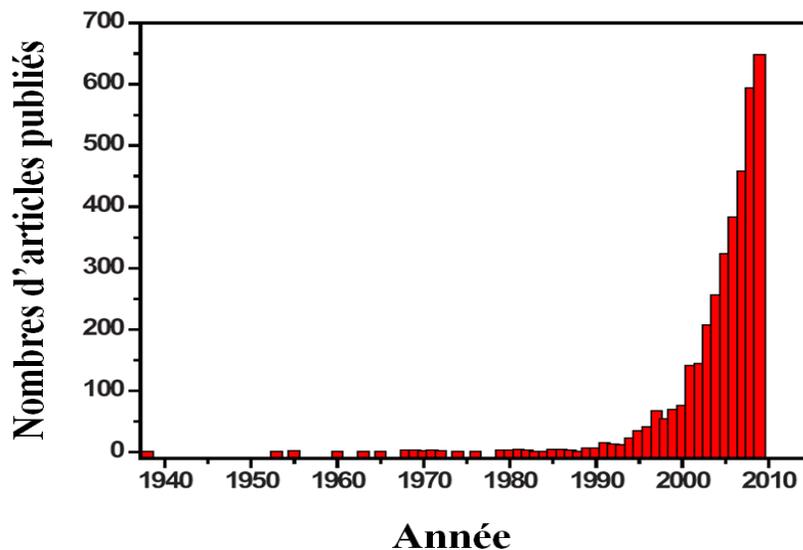


Figure 1: Evolution du nombre d'article publié lié à la technologie plasma froid à pression atmosphérique⁴

Depuis, les technologies plasma à pression atmosphérique ont déjà montré leur facilité d'adaptabilité sur des procédés « *roll-to-roll* » en ligne pour l'activation ou le nettoyage de surface. De plus, de grandes surfaces de natures différentes peuvent être traitées. La polymérisation plasma est une technique de dépôt de films minces où les processus de croissance sont multiples et principalement basés sur des processus radicalaires. Par un choix judicieux du précurseur et des paramètres plasma, la structure moléculaire du film peut être adaptée. Cependant il est admis dans la communauté scientifique que les polymères plasma sont considérés comme complètement différents des polymères conventionnels puisque leurs structures sont hautement réticulées et ramifiées. Même si ces configurations sont d'intérêt les progrès en plasma polymères nécessitent donc des approches adaptées pour engendrer des structures chimiques et des architectures moléculaires en adéquation avec les applications visées.

Ce travail repose donc d'une part sur l'introduction d'une composante chimique plus marquée par l'utilisation de nouveaux types de précurseurs enclins à engendrer des mécanismes de polymérisation plus contrôlés et permettant d'offrir de nouvelles fonctionnalités. D'autre part la maîtrise des structures chimiques et architectures moléculaires mises en jeu est une étape importante afin d'obtenir les comportements macroscopiques souhaités.

Notre étude s'est donc essentiellement articulée autour de trois axes:

➤ le développement et l'étude de nouvelles architectures moléculaires de films « *polymères plasma* » dont l'objectif est de montrer la possibilité de moduler leurs propriétés structurales en fonction des paramètres plasma. La palette de solutions s'étend du choix de molécules permettant l'obtention de film nanostructurés jusqu'à des architectures multicouches alternant différentes structures chimiques. L'élaboration de film jouant le rôle de réservoir pour la croissance de nanoparticules peut être une alternative pour l'obtention de polymère plasma nanocomposite.

➤ le développement d'une approche multi-technique de caractérisation des films minces permettant une meilleure compréhension des mécanismes de croissance et de l'architecture des films polymères plasma. Cette méthodologie consiste à caractériser le film polymère plasma dans le cœur du matériau, par des techniques complémentaires comme la résonance magnétique du solide et la spectrométrie de masse, et en extrême surface du matériau par des techniques physico-chimiques comme la spectroscopie de photoélectrons X, la mesure d'angle de contact ou la dérivation chimique.

➤ l'étude des relations structures-propriétés-performances pour mieux adapter les structures chimiques des films polymères plasma.

Ce manuscrit s'articulera autour de cinq chapitres dont voici la description :

Le chapitre 1 présentera un état de l'art dont la première partie est focalisée sur la description des différentes techniques d'élaboration de films minces organiques. Par la suite, une description plus approfondie de la technologie DBD plasma à pression atmosphérique a été faite. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée aux ingrédients nécessaires pour l'obtention des différentes propriétés barrières recherchées.

Le chapitre 2 consistera en une description du prototype plasma et des matériaux utilisés pour élaborer les films minces. Les différents moyens de caractérisations utilisés durant le travail de thèse seront aussi présentés.

Le troisième chapitre mettra en évidence la possibilité d'obtenir des films polymères plasma nanostructurés par polymérisation plasma de molécule acrylate possédant une chaîne pendante fluorée. Dans un premier temps, une étude de l'architecture des films en fonction des paramètres plasma a été effectuée par une approche multi-techniques permettant d'avoir une information

moléculaire dans le cœur du matériau et à la surface du film. Cette première étude mettra en évidence la possibilité d'obtenir des films constitués de mélanges d'oligomères semi-cristallins. Ainsi le comportement des films polymères plasma est similaire aux polymères synthétisés par voie conventionnelle de polymérisation. Dans un second temps, la caractérisation de la mouillabilité des films obtenus montrera l'influence des paramètres plasma sur les performances du film ainsi que l'intérêt d'avoir une organisation des chaînons fluorés en surface. De plus, il y sera montré que la réalisation de surfaces superhydrophobes s'obtient dans des conditions de plasma particulières.

Le quatrième chapitre présentera l'intérêt de dépôt de structures siloxanes par polymérisation plasma à pression atmosphérique pour améliorer les performances barrières aux gaz d'un substrat polymère. Au cours de ce chapitre, il sera démontré la possibilité de moduler la structure du film en fonction des paramètres plasma pour obtenir une architecture organique proche du polydimethyldisiloxane ou inorganique de type SiO_x . Pour optimiser les performances barrières des structures multicouches alternants couche organique et couche inorganique ont été évaluées. Aussi, l'influence de la température du substrat sera traitée sur la structure et les propriétés barrières du film inorganique.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre consistera à mettre en avant l'intérêt des films polymères plasma comme initiateur de la croissance de nanoparticule inorganique absorbant d'ultraviolet. Il sera présenté une approche permettant d'obtenir une matrice polymère plasma déposée en une étape contenant des fonctions basiques stables dans l'eau. La diffusion d'un précurseur hydrosoluble de titane IV à travers le film permet au contact des fonctions basiques de faire croître des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) à basse température. Ainsi, un film polymère plasma nanocomposite peut être obtenu par une croissance *in-situ* des nanoparticules.

Chapitre 1

Etat de l'art

I. Procédés d'élaboration de films minces	9
1. Approche « top – down »	10
2. Approche « bottom – up »	11
II. Plasma à pression atmosphérique	15
1. Définition d'un plasma	15
2. Les décharges contrôlées par barrière diélectrique	16
3. Régime de décharge à pression atmosphérique	18
III. Polymérisation induite par plasma	25
1. Généralités sur les « <i>polymères plasma</i> »	25
2. Mécanisme de croissance	26
3. Cinétique de croissance	27
4. Caractérisations des films polymères plasma	29
5. Influence des paramètres plasma	34
IV. Applications des polymères plasma	37
1. Généralités	37
2. Surfaces superhydrophobes	38
3. Films barrière aux gaz	48
4. Film nanocomposite barrière aux ultraviolets	54
V. Conclusion bibliographique	57

Le principal but de cette thèse a été d'élaborer des films minces à base polymère possédant des propriétés spécifiques telles que des propriétés « *anti-adhésion* » et « *barrière* ». Dans la littérature, de tels films ont déjà été obtenus grâce à différentes techniques de préparation dont les avantages et limitations seront décrits dans la première partie de ce chapitre. La seconde partie de ce chapitre décrira la technologie plasma et les concepts de la polymérisation plasma. La dernière partie exposera la stratégie que nous avons employée afin de créer des architectures par le biais d'une technique originale : le dépôt par procédé plasma à pression atmosphérique.

I. Procédés d'élaboration de films minces

L'ingénierie des surfaces permet l'élaboration d'architectures dont les propriétés peuvent être choisies en fonction des matériaux utilisés et du mode de préparation. Afin de créer ce type de

structures deux voies distinctes ont été très largement investiguées : la voie descendante dite « *top – down* » et la voie ascendante dite « *bottom – up* ».

1. Approche « *top – down* »

La fabrication par la voie descendante, en anglais « *top – down* », consiste en une structuration des surfaces à l'échelle sub-micrométrique de matériaux macroscopiques par des techniques de lithographie⁵ (optique, électronique ou ionique) ou de gravure⁶. Dans le cadre de mise en forme de nanostructures organiques, des techniques par emboutissage⁷ (« *imprint process* ») ou d'écriture par transfert direct⁸ (« *dip-pen nanolithography* ») ont été développées. Le premier procédé consiste à emboutir un film de polymère déposé sur un substrat. Ce procédé représenté sur la Fig.2.a permet de nano-structurer une surface de manière reproductible avec toutes sortes de motifs avec une résolution de 10 nm⁹. Le second est un procédé d'écriture directe de nanostructures (Fig.2.b). La manipulation et/ou la modification des molécules (peptides, protéines, ...) à la surface d'un substrat s'effectue à l'aide d'une pointe d'un microscope à force atomique sur une surface avec une résolution supérieure à 100 nm¹⁰. Ces deux techniques sont largement utilisées pour la formation de nanofils de polymères conducteurs dans le cadre de la réalisation de nano-capteurs¹¹. La lithographie a été utilisée notamment pour élaborer des surfaces modèles pour une meilleure compréhension des phénomènes de mouillabilité et de superhydrophobicité. En fonction de la taille, de la forme ou de la hauteur ces surfaces présentent des caractéristiques particulières.

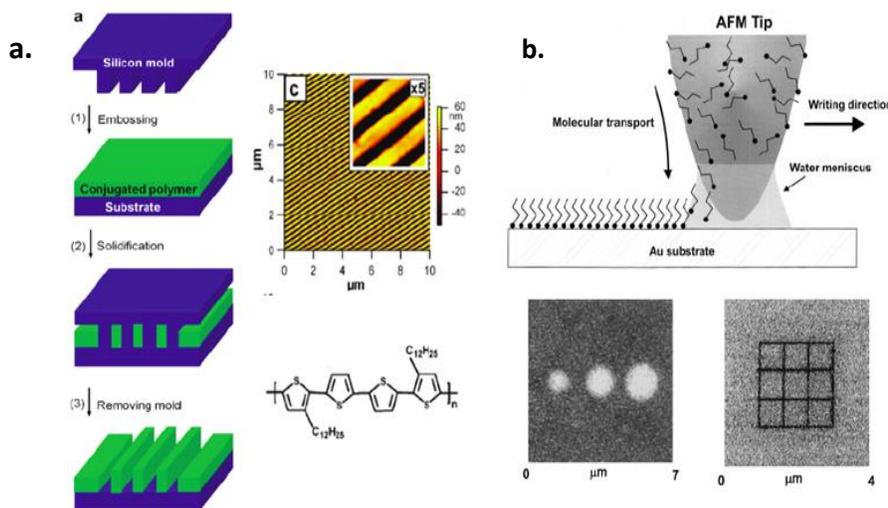


Figure 2: Principe de l'emboutissage³ (a) et de l'écriture par transfert direct⁶ (b)

La voie « *top-down* » est la plus utilisée dans le domaine de la micro et de la nano – électronique car elle permet un contrôle précis à l'échelle micro- et nano-métrique des dispositifs à circuit

intégré. Cependant, ces techniques présentent l'inconvénient d'être onéreuses et réservées aux systèmes à haute valeur ajoutée.

2. Approche « *bottom – up* »

L'élaboration de structures par l'approche « *bottom – up* », c'est-à-dire par la voie ascendante, consiste à organiser la matière par l'assemblage d'atomes ou de molécules. Cette voie permet d'obtenir des nanostructures complexes via des procédés rapides et peu onéreux dont les plus courants peuvent être séparés en deux groupes distincts: les dépôts par voie humide et les dépôts par voie sèche.

a. Procédé de dépôt par voie humide

➤ Le procédé « *Langmuir Blodgett* »

Le procédé d'élaboration de films par la méthode « *Langmuir-Blodgett* »¹², décrit par la Fig. 3 peut être séparé en deux étapes. La première étape consiste à recouvrir une surface d'eau d'une solution d'un composé organique à longue chaîne typiquement amphiphile, c'est à dire possédant une extrémité hydrophile et une extrémité hydrophobe. Après évaporation du solvant, ces molécules vont s'auto-organiser à l'interface eau/air pour finalement former une monocouche. La deuxième étape consiste en la formation du film de *Langmuir* qui s'obtient en immergeant puis en retirant lentement un substrat perpendiculairement à la surface d'eau. A l'aide de deux barrières mobiles, il est possible de compresser les molécules afin d'obtenir une organisation des molécules plus compacte. Les molécules se fixent par capillarité sur le substrat formant un film monomoléculaire. De plus, en procédant par plusieurs phases d'immersion et d'extraction du substrat, il est également possible d'obtenir un empilement de monocouches et ainsi de conférer aux films les propriétés désirées. Cette technique présente également l'avantage de pouvoir empiler des matériaux tels que des colloïdes, des oxydes¹³ (par exemple CdS, Fe₂O₃,...), des nano-bâtonnets¹⁴, nanotubes de carbones¹⁵ ou du graphène¹⁶. Par conséquent, cette méthode de dépôt est utilisée dans de nombreux domaines tel que la catalyse, le biomédical ou l'optoélectronique. Pour des questions de reproductibilité, cette technique doit s'effectuer dans des conditions expérimentales très strictes et précises (utilisation d'eau ultra pure, cuve en téflon) pour avoir un contrôle précis du procédé et pour avoir une reproductibilité élevée. Le procédé est cependant limité par l'utilisation de matériaux amphiphiles ou tensio-actifs, par la forme du substrat ainsi que par les solvants utilisés qui peuvent, dans certains cas, créer des réactions parasites.

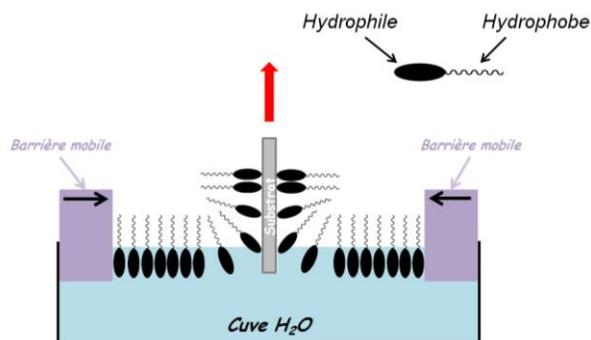


Figure 3: Schéma représentant le procédé de *Langmuir-Blodgett*

➤ L'auto-assemblage

Une voie possible permettant d'élaborer des surfaces est basée sur l'auto-organisation de molécules, de polymères ou de nanoparticules pour l'obtention de structures organisées. S'inspirant des travaux effectués avec la méthode de Langmuir-Blodgett, la méthode dite « *couche par couche* », plus connue sous le nom de « *layer by layer* »¹⁷ et permet la formation d'un film par l'alternance d'espèces chargées à chaque couche comme représenté sur la Fig.4. Cette méthode consiste à immerger successivement un substrat chargé négativement ou positivement dans une solution de polyélectrolytes de charge opposée. Les espèces présentes en solution s'adsorbent sur la surface du substrat et celles qui n'ont pas ou peu réagi sont éliminées par rinçage. La surcompensation des charges lors de l'adsorption conduit à inverser le signe de la charge de surface. La croissance du film est due, généralement, à des interactions électrostatiques entre chaque couche de polyélectrolytes. G. Décher¹⁸ a mis en évidence la formation de films multicouches polyélectrolytes afin de concevoir des surfaces fonctionnelles et ordonnées avec une précision de l'ordre du nanomètre. Il a été montré, que la croissance de ces films peut être influencée et contrôlée par les paramètres physico-chimiques tels que le pH, la température, la force ionique mais aussi par le choix des polyélectrolyte employés^{19, 20}. Ce procédé permet également d'élaborer de manière simple des films ayant des nanostructures complexes dans lesquelles différents matériaux peuvent être insérés lors de la construction comme par exemple des argiles²¹, des biomolécules²², des vésicules²³, des colloïdes²⁴ ou des protéines²⁵. Cependant, ce procédé est limité notamment par les faibles vitesses de croissance du film (quelques nanomètres par cycle) et par la difficulté à être appliqué à l'échelle industrielle, même si un procédé par pulvérisation²⁶ a été développé permettant d'accroître de 50 à 150 fois la vitesse de formation d'un film suivant le système étudié.

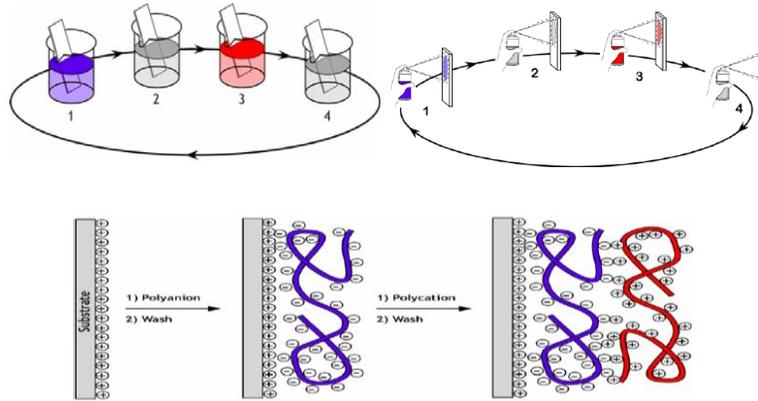


Figure 4: Représentation schématique du procédé « couche par couche »¹⁴

➤ Le procédé par centrifugation

Le procédé par centrifugation est largement utilisé dans de nombreux domaines de recherche et industriel et en sciences des matériaux tel que les films barrières aux gaz, anti rayures ou des dispositifs électroniques. Ce procédé est utilisé pour la mise en forme de films minces organiques ou inorganiques et consiste à déposer une solution à étaler (polymère, dispersion colloïdale...) sur un substrat. La force centrifuge permet à la solution de s'étaler sur toute la surface du substrat et l'excès de solvant est éjecté ou évaporé. Un traitement thermique est souvent nécessaire pour éliminer les résidus du solvant ou pour améliorer la qualité du film (structuration, adhésion, défaut,...). C'est une technique de dépôt simple qui permet d'obtenir des films homogènes et continus avec une bonne reproductibilité. L'épaisseur et la vitesse de dépôt sont contrôlées par la viscosité de la solution, la température du substrat, la vitesse de rotation, la concentration ou le poids moléculaire.

Bien que très prometteuses, toutes ces techniques ont montré un certain nombre de limitations notamment pour leurs adaptabilités (vitesse de dépôt, taille du substrat, cout de mise en œuvre,...) sur des procédés industriels. La suite de ce chapitre aura pour objectif de présenter des techniques originales d'élaboration de films minces par voie sèche et notamment le procédé plasma qui constitue la base de ce travail de thèse.

b. Procédé de dépôt par voie sèche

➤ Dépôt chimique en phase vapeur

Les techniques de dépôt en phase vapeur permettent l'élaboration de films minces par réaction chimique au sein de la phase vapeur. Cette technique, souvent utilisée pour déposer des oxydes ou des nitrures permet un contrôle de la croissance à des échelles micro- et nanométriques. Cette

technique permet aussi d'évaporer des molécules spécifiques (oligomères π -conjugués, phtalocyanine, polymère cristaux liquides,...) pour obtenir des films minces fortement structurés^{27,28,29}. Les travaux du groupe de K. K. Gleason ont permis d'élargir cette technique de dépôt à l'élaboration de films polymères par des procédés nommés « *Initiated* » et « *Oxidative* » Chemical Vapor Deposition (*iCVD* et *oCVD*)³⁰. Le principe de ces techniques, représenté sur la Fig.5.a consiste à introduire de manière contrôlée un monomère et son amorceur de polymérisation dans une enceinte à température et pression contrôlée. Le mécanisme général de polymérisation schématisé sur la Fig.5.b se déroule en trois étapes :

i) Amorçage : l'activation thermique du monomère permettant la formation de radicaux qui vont réagir en phase gazeuse avec l'amorceur de polymérisation.

ii) Propagation et terminaison: durant l'étape de propagation les espèces radicalaires vont réagir entre elles pour former un film polymère.

Le mécanisme de polymérisation proposé ici est très similaire à ceux décrit pour la voie humide classique.²⁶ La possibilité de réaliser des films sur des structures complexes avec des vitesses de dépôts pouvant atteindre 250 nm/min³¹ permettent à ce procédé de connaître un réel essor pour la réalisation de films polymères couvrant diverses applications telles que, par exemple, des films intelligents (c'est-à-dire répondants à des stimuli externes)³², des électrodes transparentes³³ ou des membranes³⁴...

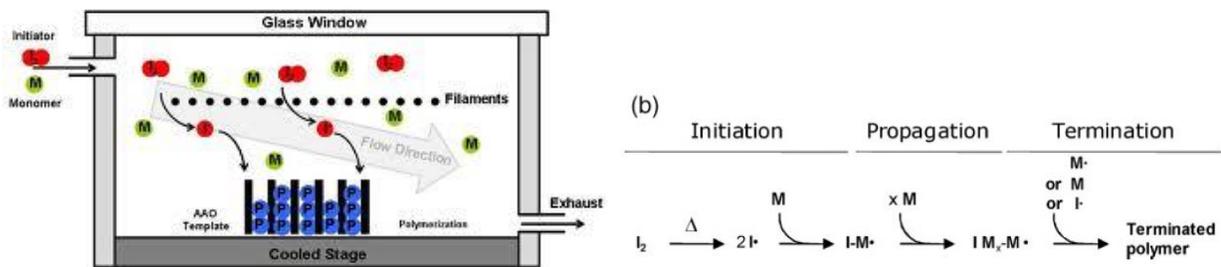


Figure 5: Principe de dépôt de film polymère par le procédé *iCVD*²⁶

➤ Les procédés plasmas

Les technologies plasma ont souvent été étudiées puis employées pour la modification de surface des matériaux³⁵, le nettoyage de surface³⁶, le greffage de fonctions chimiques³⁷ ou le dépôt de couches minces³⁸. La formation du film consiste à introduire un précurseur (gaz polymérisable, monomères ou molécules spécifiques) dans un gaz ionisé. Sous l'effet des espèces actives du plasma, les molécules subissent différentes interactions (dissociation, fragmentation, oxydation,...) permettant la formation de radicaux ou de molécules ionisées qui vont réagir entre

elles formant une structure réticulée, ramifiée et faiblement soluble. Le procédé plasma permet l'obtention de structures complexes dont les propriétés peuvent être appliquées à divers domaines tels que les couches barrières (aux gaz, aux ions, aux liquides)^{39,40}, biomédicale⁴¹ ou primaire d'adhésion⁴². Cette technique présente de nombreux avantages telles que les vitesses de dépôts (nanomètre au micromètre /min), un contrôle de l'épaisseur et la non utilisation de solvant.

Les techniques de dépôt sous vide permettent de travailler dans des environnements bien contrôlés avec très peu d'impuretés. Elles sont généralement utilisées dans l'industrie pour des matériaux ou des systèmes à haute valeur ajoutée ou lorsque le plasma est la seule méthode appropriée puisqu'elles sont très onéreuses. Cependant, depuis la dernière décennie, les procédés plasmas à pression atmosphérique connaissent un réel essor notamment pour leur utilisation moins onéreuse que celle du vide, dans la plupart des cas (possible recyclage des gaz résiduels) et leur facilité à être intégré sur des procédés industriels en ligne.

II. Plasma à pression atmosphérique

Cette partie est dédiée à la description de la technologie plasma et plus particulièrement à la technologie des décharges contrôlées par barrière diélectrique à la pression atmosphérique qui a été utilisée dans ce travail de thèse.

1. Définition d'un plasma

Les plasmas sont des gaz partiellement ionisés composés d'électrons, d'ions, de particules ioniques chargées positivement ou négativement, d'atomes neutres et de molécules. Les plasmas sont électriquement neutres et sont assimilés au quatrième état de la matière plus réactif que les états solides, liquides ou gazeux. L'ionisation d'un gaz se produit lorsqu'un atome ou une molécule acquiert assez d'énergie provenant d'une source extérieure d'excitation ou via une collision avec une autre particule. Le plasma est généralement initié en soumettant un gaz à un fort champ électrique⁴³ ou à un champ électromagnétique de haute fréquence⁴⁴ (13,56 MHz ou 27,12 MHz) ou aux micro-ondes⁴⁵ (433 et 915 MHz ou 2,45 GHz). Les électrons libres sont alors accélérés et acquièrent de l'énergie. Au cours de leur déplacement ils entrent en collision avec les autres espèces présentes dans le plasma. Ainsi, le gaz passe d'un état d'isolant électrique à un état de conducteur par production d'espèces libres chargées. Le passage de l'état excité à l'état fondamental des molécules et atomes engendre l'émission de photons dans une large gamme spectrale allant de l'infrarouge à l'ultraviolet lointain.

On peut distinguer deux catégories de plasma :

- les « plasmas thermiques », en équilibre thermodynamique locale, sont fortement ionisés avec une densité d'énergie élevée. Les températures des ions et des électrons sont égales.

- les « plasmas froids », hors équilibre thermodynamique, ont un faible taux d'ionisation (de l'ordre de 10^{-4}), et possèdent une densité d'énergie plus faible que les plasmas chauds. Ils sont caractérisés par trois températures (T_e est la température électronique, T_i est la température ionique et T_n est la température des neutres).

Au cours de nos travaux, nous utiliserons le procédé de plasma froid que sont les décharges à barrière diélectrique à la pression atmosphérique. Etant donné que cette technique s'effectue à des températures faibles, il est alors possible de fonctionnaliser ou de traiter des substrats sensibles à la température, et donc de pallier aux problèmes liés à leur dégradation. Le paragraphe suivant explicitera les conditions opératoires et les paramètres physiques nécessitant l'obtention d'un régime plasma.

2. Les décharges contrôlées par barrière diélectrique

La première observation d'une décharge contrôlée par barrière diélectrique (DBD) a été faite par Siemens en 1857 pour la génération d'ozone⁴⁶. Les DBD ou « décharges silencieuses » ont tout d'abord été utilisées par leur caractère filamentaire dans de nombreuses applications telles que la dépollution de l'eau, le nettoyage ou la stérilisation de surface. Les décharges à pression atmosphérique hors équilibre sont souvent identifiées en tant que décharges partielles. Elles sont localisées ou confinées, et montrent souvent un caractère mobile. Il existe une grande diversité de configurations permettant l'obtention d'un plasma à pression atmosphérique : les DBD, les décharges corona^{47, 48}, les décharges couronnes⁴⁹ ou les plasma radio-fréquence et micro-onde. La suite de cette partie de ce chapitre présentera une brève présentation des différents régimes de décharge à pression atmosphérique.

a. Obtention d'une décharge plasma

L'ionisation d'un gaz est réalisée lorsqu'un gaz neutre, introduit entre deux électrodes, est soumis à un champ électrique fort. La formation d'un plasma dépend de la distance entre les deux électrodes d et de la pression p . Cette dépendance peut être décrite par la loi de Paschen⁵⁰:

$$V_b = \frac{B(p.d)}{\ln[A(p.d)] - \ln\left[\ln\left(\frac{1}{\gamma_{se}}\right)\right]}$$

Où A et B sont des constantes expérimentales et γ_{se} est le coefficient d'émission d'électrons secondaires de la cathode. Les courbes de Paschen de différents gaz sont montrées sur la Fig. 6.

Elle montre la dépendance entre la tension de claquage à pression donnée et de l'espacement entre les deux électrodes. Ainsi, à chaque gaz correspond une distance inter-électrode et une pression donnée pour lesquelles l'ignition de la décharge se produit. La Fig. 6 montre que pour les différents gaz (N_2 , He, Ne, Ar, H_2 , Air) ces valeurs se situent entre 1 et 10 cm Torr avec une tension de claquage de l'ordre de $2 \cdot 10^2$ V à $5 \cdot 10^2$ V.

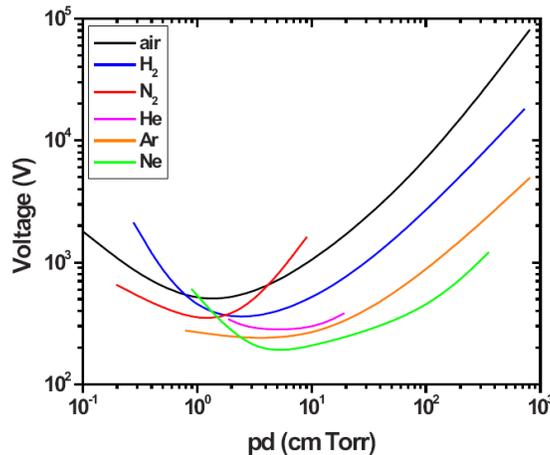


Figure 6: Relation entre le potentiel de claquage de différents gaz en fonction de la pression et de la distance⁴

A pression atmosphérique la difficulté réside dans le maintien d'une décharge constante. Aussi, une manière de pallier ce problème est d'utiliser des tensions très élevées (plusieurs dizaines de kV) afin de dépasser la tension de claquage V_b du gaz vecteur. Toutefois afin d'éviter le passage à l'arc électrique, différentes solutions peuvent être envisagées comme réduire le produit $p.d$ pour obtenir des claquages de type Townsend en diminuant la distance inter-électrodes, limiter le courant fourni par l'alimentation ou localiser la décharge. Une solution alternative souvent utilisée est de placer un diélectrique entre les deux électrodes (séparé de quelques millimètres) afin de limiter le courant. On parle ainsi de Décharge contrôlée par Barrière Diélectrique (DBD).

b. Principe de la DBD

Cette technique regroupe les configurations de décharges pour lesquelles un courant transite entre deux électrodes métalliques séparées par un gaz et par au moins une couche d'un matériau isolant⁵¹. Il existe différentes configurations DBD comme la géométrie plan/plan, pointe/plan, couteau/cylindre, cylindre/cylindre ou fil/cylindre. La plus courante d'entre elles est celle où les deux électrodes sont parallèles avec un diélectrique sur l'une des deux électrodes comme montrées sur la Fig. 7. C'est précisément cette configuration que nous allons utiliser tout au long de ce travail de thèse.

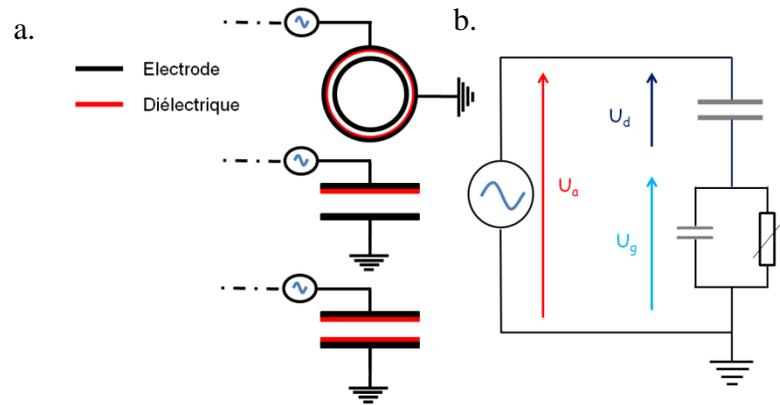


Figure 7: Différentes configurations de décharge DBD (a). En rouge est représenté le diélectrique et en noir les électrodes. (b) Schéma électrique d'une décharge plasma DBD

Le régime d'une DBD dépend du type de claquage du gaz. Suivant les champs utilisés et les paramètres plasma, les décharges par barrière diélectrique peuvent être filamenteuses, homogènes ou luminescentes. A pression atmosphérique, la distance inter-électrode d est de l'ordre du millimètre, le produit Pd devient supérieur à 100 Torr.cm provoquant une décharge de type filamentaire. Toutefois, dans certaines conditions plasma, l'obtention d'une décharge homogène ou luminescente est possible. L'« effet mémoire » sur le diélectrique est un phénomène important dans le maintien de la décharge et l'homogénéité des traitements de surface. Les charges stockées à la surface du diélectrique dues aux micro-décharges créent un champ électrique opposé au champ externe qui arrête la décharge et empêche la formation d'une autre décharge aux mêmes endroits. Lors de la demi-période suivante, la tension sera inversée et les prochaines micro-décharges auront tendance à se former exactement aux endroits des micro-décharges du cycle précédent. Puisque la tension a chuté à ces endroits, l'atteinte de la tension de claquage dans la demi-période suivante nécessite une différence de potentiel externe plus faible. La suite de cette partie est consacrée à une brève présentation des différents régimes de décharges DBD à pression atmosphérique.

3. Régime de décharge à pression atmosphérique

Pour des valeurs du produit $P.d$ inférieures à quelques Torr.cm, le claquage est de type Townsend ce qui mène à une décharge homogène et dans certain cas luminescente. Lorsque ce produit est très élevé le claquage est de type « streamer » ce qui conduit à une décharge de faible rayon très énergétique et non homogène.

a. *Claquage de type streamer et régime filamentaire*

Le claquage de type streamer est formé par l'application d'un champ électrique fort entre deux électrodes approvisionnées en gaz et où le produit pd est supérieur à 10 Torr.cm en fonction du gaz utilisé. L'apparition de filaments s'effectue en plusieurs étapes comme montré sur la Fig. 8. Après excitation, un électron primaire va être accéléré par le champ électrique et créer une avalanche électronique primaire. Les électrons les plus légers vont migrer vers l'anode tandis que les ions plus lourds qui se déplacent beaucoup plus lentement vont créer une charge d'espace. Lorsque cette charge d'espace atteint un seuil critique générant un champ électrique du même ordre de grandeur que le champ extérieur appliqué, la distorsion de ce dernier est tel qu'une onde d'ionisation va se former et se propager de l'anode à la cathode. La propagation de cette onde repose principalement par des transitions successives d'avalanches électroniques.

La génération de nouveaux électrons germes se fait par photo-ionisation due aux désexcitations radiatives des molécules ayant subi l'avalanche précédente. Ainsi, sous l'effet du champ électrique généré par cette même charge d'espace, ces nouveaux électrons germes sont accélérés et induisent de nouvelles avalanches électroniques. Ces avalanches secondaires se mêlent aux ions générés par l'avalanche précédente et forment un plasma quasi neutre. L'avalanche secondaire d'ions va renforcer la charge positive près de la cathode et faire ainsi évoluer le canal de plasma jusqu'à la cathode. Ce canal est composé d'électrons, d'ions, d'espèces radicalaires et de métastables.

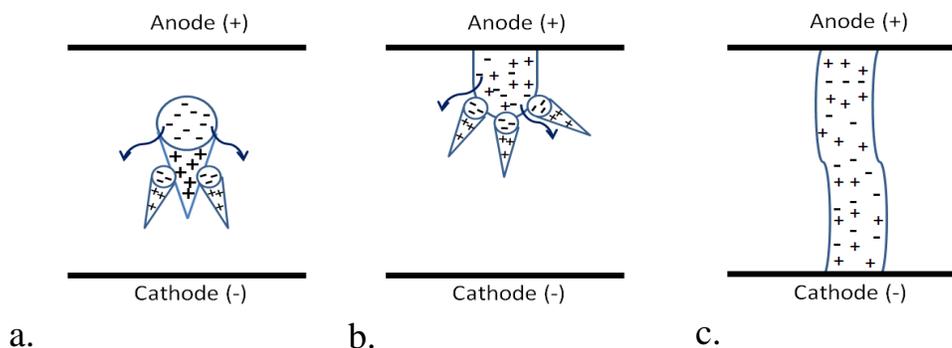


Figure 8: Schéma de l'amorçage d'un streamer. Transition avalanche – streamer (a) Propagation du streamer vers la cathode (b) Formation du canal de micro décharge (c) ⁵²

La décharge filamentaire est le premier régime de décharge par barrière diélectrique observé. Ce régime est constitué de micro-décharges qui sont distribués de manière aléatoire dans l'espace inter-électrode. La création de chaque micro-décharge est indépendante les unes des autres. Ceci peut être observé par la mesure de l'intensité et par la présence d'une forêt de pulses très courts dont la distribution est non reproductible d'une décharge à l'autre (Fig. 9.a). Ces décharges peuvent être observées par photographie en vue transverse qui démontre une distribution aléatoire et uniforme de ces micro-décharges (Fig. 9 b). La décharge filamentaire est caractérisée par un grand nombre de micro-décharges par unité de surface ainsi qu'une durée de vie d'une dizaine de nanosecondes (environ $10^6/\text{cm}^2$ micro-décharges par seconde)⁵³. Les micro-décharges sont principalement liées à la puissance appliquée sur les électrodes dont les principales caractéristiques sont représentées dans le Tabl. 1. Compte tenu de son caractère aléatoire, les décharges filamentaires permettent de faire des dépôts sur quasiment tout type de substrats (isolant ou conducteur).

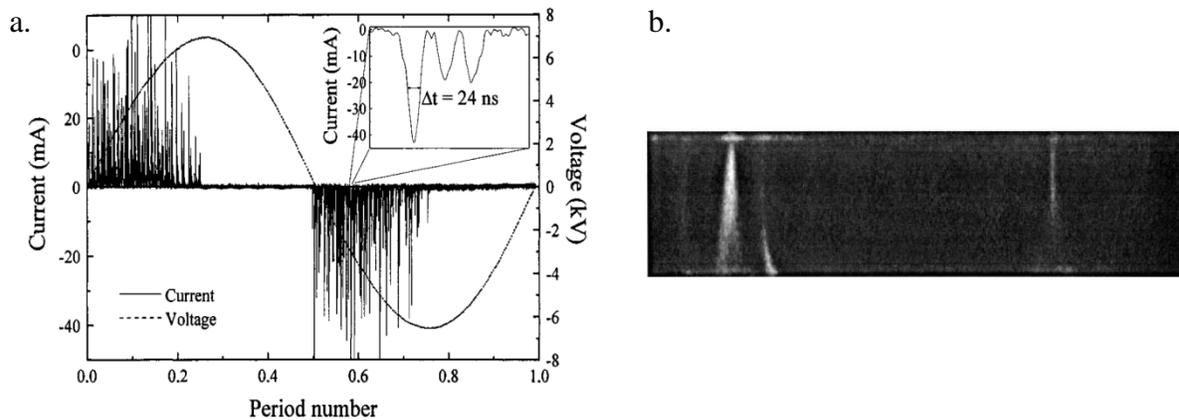


Figure 9: Observation d'une décharge filamentaire par oscilloscope (a) et par photographie(b)⁵⁴

Tableau 1: Caractéristiques d'une micro-décharge à pression atmosphérique

Rayon des filaments	10 – 300 μm
Amplitude	100 mA
Densité de courant	100 – 1000 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
Densité électronique moyenne	$10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Energie moyenne des électrons	1 -10 eV
Vitesse de propagation	$7\cdot 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Durée à mi-hauteur	1- 100 ns
Densité ionique	$10^{12} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Densité de métastables	$10^{13} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$

b. Régime homogène et luminescent

A la fin des années 90, Kanazawa et al. ont observé pour la première fois à pression atmosphérique une décharge d'aspect homogène comme celles obtenues à basse pression. Ces décharges dites luminescentes à la pression atmosphérique⁵⁵ sont obtenues sous des conditions très spécifiques qui sont:

- une fréquence d'excitation au dessus de 1kHz,
- un diélectrique entre les deux électrodes,
- et l'hélium comme gaz porteur.

Par la suite, de nombreux travaux se sont portés sur la physique de la décharge avec un gaz noble (argon, hélium ou Xénon) ou sous azote.^{2, 56} Deux types de décharges homogènes à pression atmosphérique avec une configuration DBD ont pu être distingués: « Décharge Luminescente à Pression Atmosphérique » (DLPA) obtenues dans l'hélium et autres gaz nobles et la « Décharge de Townsend à Pression Atmosphérique » (DTPA) obtenues dans l'azote. Dans les deux cas, l'initiation de la décharge est régie par un claquage de Townsend où la concentration des électrons germes doit être suffisamment importante pour permettre la formation d'avalanches sous un champ faible.

Initiation de Townsend

Le mécanisme d'émission secondaire d'électrons à la cathode a un rôle important pour l'obtention d'une décharge homogène. A basse pression, ce processus est initié par le bombardement des ions à la cathode. La Fig. 10 représente la caractéristique courant-tension d'une décharge plasma à basse pression. Cette mesure permet de révéler les différents régimes plasma. La zone 1 correspondant à un domaine de faible courant nécessitant une source extérieure d'électrons pour obtenir une décharge plasma. La zone située entre 2 et 3 correspond à un régime de décharge sombre de Townsend où les processus d'auto-entretien de la décharge deviennent importants. A plus fort courant, le champ électrique commence à s'accumuler à proximité de l'anode. Puis une chute cathodique est observé jusqu'à atteindre la tension de claquage du gaz c'est-à-dire le minimum de la courbe de Paschen. Dans ce cas, une décharge luminescente normale est obtenue. L'augmentation de la tension permet de basculer vers une décharge luminescente anormale. Elle correspond à un régime de plasma hors équilibre fortement énergétique.

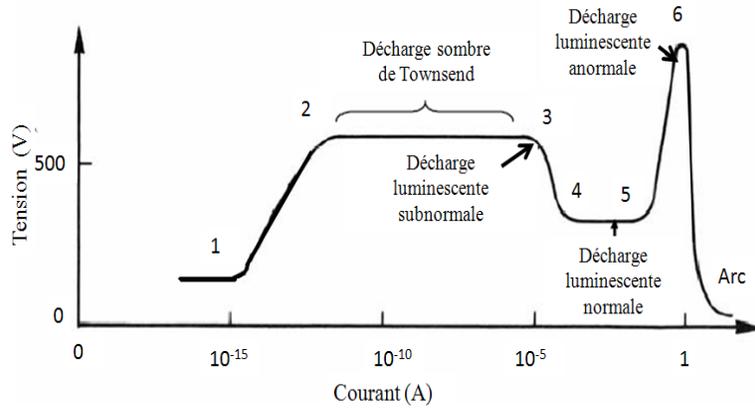


Figure 10: Caractéristique courant-tension des différents régimes de décharge en courant continu faible pression⁵⁷

Le mécanisme d'amorçage de Townsend est régi par la création d'une avalanche électronique sous faible champ. Cela nécessite un nombre suffisant d'électrons germes qui sous l'influence d'un champ vont acquérir suffisamment d'énergie pour ioniser une espèce neutre du gaz par collision. Ainsi, les deux électrons résultant du choc sont alors à nouveau accélérés et entrent à leur tour en collision avec d'autres espèces qui engendrent une avalanche électronique. L'augmentation de la densité d'électrons le long de la colonne est déterminée par le coefficient d'ionisation (1^{er} coefficient de Townsend). Ce processus est schématisé sur la Fig. 11.a. Au même instant, les ions sont accélérés dans le sens opposés et provoquent ainsi une émission d'électrons secondaires par collisions avec la cathode comme représentés sur la Fig. 11.b. La probabilité d'émission d'un électron est appelée coefficient d'émission secondaire compris en 10^{-4} et 10^{-2} . Ce coefficient dépend de la nature du diélectrique, de l'état de surface et de l'ion. L'émission d'électron secondaire est également due à la recombinaison d'espèces excités et des photons.

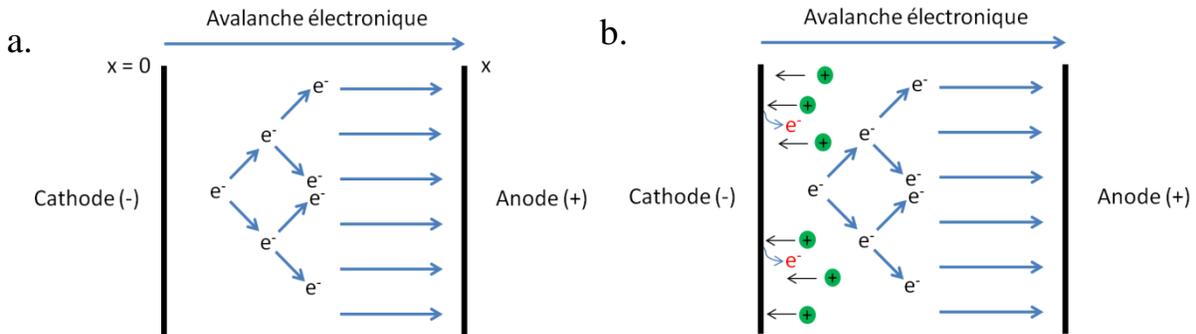


Figure 11: Schéma d'une avalanche électronique (a) et schéma représentant le claquage d'une décharge de Townsend (b)

Ainsi, pour initier périodiquement le claquage de Townsend, il est nécessaire d'avoir suffisamment d'électrons primaires avant l'amorce et avant que le champ soit suffisant pour induire la formation d'avalanches électroniques localisées. Pour un maintien de la décharge, le processus d'émission

secondaire à la cathode doit être suffisamment élevé pour amorcer de nouvelles avalanches et entretenir la décharge. A pression atmosphérique, on peut distinguer les décharges homogènes par couplage (sous N_2) ou les décharges lumineuses (gaz noble).

Régime homogène dans l'azote

Les travaux expérimentaux et numériques de F. Massines et de P. Ségur^{2, 58} ont montré le rôle important des métastables d'azote notamment pour favoriser la création élevée d'électrons primaires. Dans l'azote, les métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ induisent l'émission secondaire d'électrons par collision avec la cathode. Par conséquent, plus la densité en espèces métastables sera grande, plus l'émission sera élevée et donc l'initiation d'une décharge de Townsend est possible. Le processus d'ionisation Penning en azote est limité par le *quenching* des métastables $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ par l'azote menant à une décharge de Townsend.

Régimes lumineux dans l'hélium

Dans le cas des gaz noble la formation d'une décharge lumineuse est basée sur l'ionisation Penning qui permet de créer suffisamment d'électrons germes pour réamorcer la décharge.⁵⁶ L'utilisation de l'hélium comme gaz plasmagène permet d'ioniser toutes les impuretés présentes dans la zone plasma grâce aux niveaux énergétiques des métastables très élevés (19.82 eV pour He 2^3S et 20.61 eV pour He (2^1S)) menant ainsi à un nombre d'électrons germes suffisamment élevés. Le régime lumineux est caractérisé par une répartition spatiale homogène de la luminescence qui est localisée près d'une électrode lorsque la décharge est établie comme représenté sur la Fig. 12. La décharge dans ce cas est de type lumineuse subnormal.

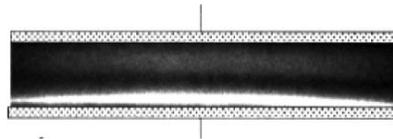


Figure 12: Photographie d'une décharge lumineuse dans l'hélium prise au maximum du courant

La présence de métastables et d'impuretés (N_2^+) assure ainsi la création d'électrons germes pour générer une décharge sous champ faible. Dans le cas de l'argon, le niveau d'énergie des métastables est plus faible (11,7 eV) et nécessite d'ajouter un gaz ou des impuretés ayant un seuil d'ionisation plus faible.

Le quenching des métastables est un facteur limitant qui peut faire transiter une décharge homogène vers une décharge filamentaire. Par exemple l'ajout d'oxygène, de précurseurs réactifs ou l'utilisation de forte puissance sont autant de paramètres pouvant déstabiliser la décharge.⁵⁴

Aussi, pour caractériser ces différentes décharges des méthodes spectroscopiques et électriques sont nécessaires. La Fig. 13 montre que l'allure des courants de décharge est similaire en décharge lumineuse et homogène. On peut noter que le courant dans l'hélium est beaucoup plus élevé avec une durée plus courte. Le taux d'ionisation maximum est très différent : 10^{-11} pour une décharge de Townsend et 10^{-8} pour une décharge lumineuse. De plus, la durée des pulses de la décharge ainsi que la densité des atomes et molécules métastables sont significativement différentes, $10^{11}/\text{cm}^3$ dans l'hélium et $10^{13}/\text{cm}^3$ dans l'azote et par conséquent, la puissance dissipée dépend du gaz utilisé pour obtenir une décharge lumineuse.

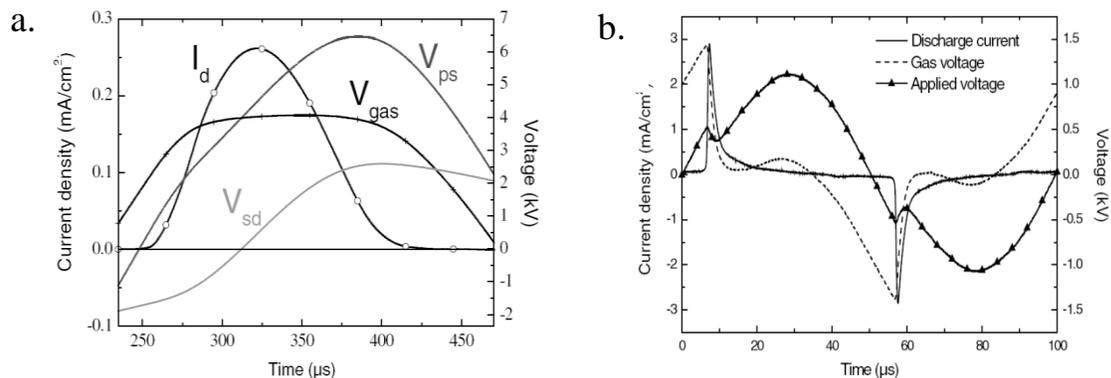


Figure 13: Caractéristiques électriques expérimentales d'une décharge de (a) Townsend (N_2 , gap= 1mm) et (b) lumineuse (He , gap = 5mm)²

De nombreux travaux ont montré l'influence du régime de la décharge sur les performances du procédé plasma. Les différents résultats montrent que les traitements de surface avec une décharge homogène ou lumineuse sont beaucoup plus efficaces que ceux effectués en décharges filamentaires.^{59,60} La technologie plasma peut être utilisée pour l'activation ou le nettoyage de surface³, le greffage de fonction chimique et pour la synthèse de films fonctionnels. Durant nos travaux, nous utiliserons le procédé DBD plasma à pression atmosphérique dans le but d'élaborer des films minces ayant des propriétés barrières et anti-adhérentes. En fonction des caractéristiques et des propriétés des films désirées, le choix des paramètres plasma et notamment du gaz plasmagène a été une donnée importante. Ainsi, la prochaine partie de ce chapitre sera consacré à la polymérisation plasma et les paramètres influençant la croissance de film.

III. Polymérisation induite par plasma

1. Généralités sur les « polymères plasma »

Le terme « *polymère plasma* » regroupe les films obtenus à partir d'une série d'activation et de recombinaison de précurseurs organiques au contact d'une décharge électrique. Ces films possèdent une structure moléculaire différente des polymères synthétisés par voie conventionnelle. Comme montré sur la Fig. 14, un polymère « *conventionnel* » est constitué d'une unité monomérique qui se répète une multitude de fois. Par contre, un polymère plasma est constitué des fonctions chimiques du précurseur qui ont tendance à se recombinaison aléatoirement à la surface du substrat formant un film fortement réticulé et souvent amorphe. L'architecture des films polymères plasma peut être contrôlée par les paramètres opératoires lors du dépôt⁵⁶. En effet, comme il sera discuté par la suite, pour des conditions plasma fortement dissociantes, le film obtenu est très réticulé. A l'inverse, pour des conditions plasma dite « *douces* », la structure du film est plus régulière se rapprochant d'un polymère conventionnel, généralement d'un oligomère, avec un taux de rétention des fonctions chimiques du monomère élevé.

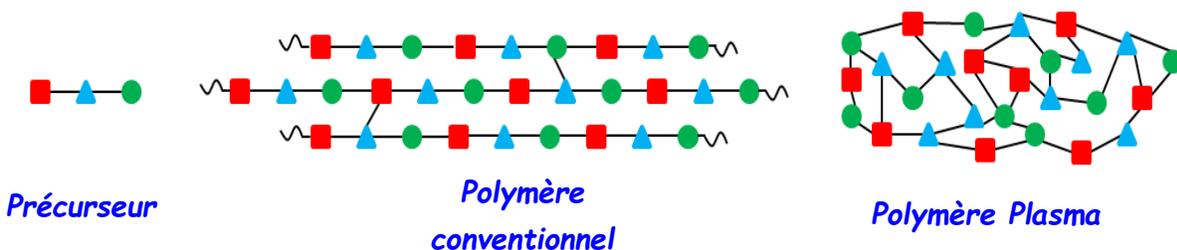


Figure 14: Comparaison schématique d'un polymère conventionnel et un polymère plasma à partir du même précurseur

La polymérisation plasma permet l'utilisation d'une large gamme de précurseurs (gaz polymérisables, monomères saturés ou insaturés,...) pour l'élaboration de films minces⁶¹. Le procédé plasma présente de nombreux avantages par rapport à la polymérisation dite « classique » en milieu liquide. Les quantités de monomères utilisés sont en général plus faibles et la polymérisation n'entraîne pas de sous-produits issus de l'utilisation de solvants. La technologie plasma présente également l'avantage d'être utilisée de manière reproductible sur une grande variété de substrats et quel que soit leurs géométries. L'utilisation de la technologie plasma permet l'élaboration de films multicouches de natures différentes sans altérer la couche précédente.⁶² Cette technologie permet en général une bonne adhésion avec de nombreux types de substrat (polymères, métaux, céramiques...) et peut donc être employée dans de nombreux domaines d'application

comme les couches protectrices, les isolants électriques, les biocapteurs, les primaires d'adhésion. Toutefois, plusieurs désavantages sont à noter comme le coût d'entretien ou l'utilisation importante de gaz pour entretenir la décharge notamment à pression atmosphérique. De plus, les mécanismes de croissance sont encore très complexes et difficiles à déterminer.

2. Mécanisme de croissance

La distribution d'énergie des électrons pour un plasma hors équilibre est souvent décrite par l'approximation de Druyvesteyn (Fig. 15.a). La gamme d'énergie de la plupart des électrons (1-6 eV) et des métastables est assez élevée pour dissocier presque toutes les liaisons chimiques impliquées dans les structures organiques et créer des espèces actives telles que des radicaux libres capables de se réorganiser pour former une structure macromoléculaire. L'énergie nécessaire à l'ionisation d'une molécule organique est généralement supérieure à 8 eV. Ainsi seule une petite partie des électrons du plasma a une énergie suffisante pour ioniser la molécule du précurseur.

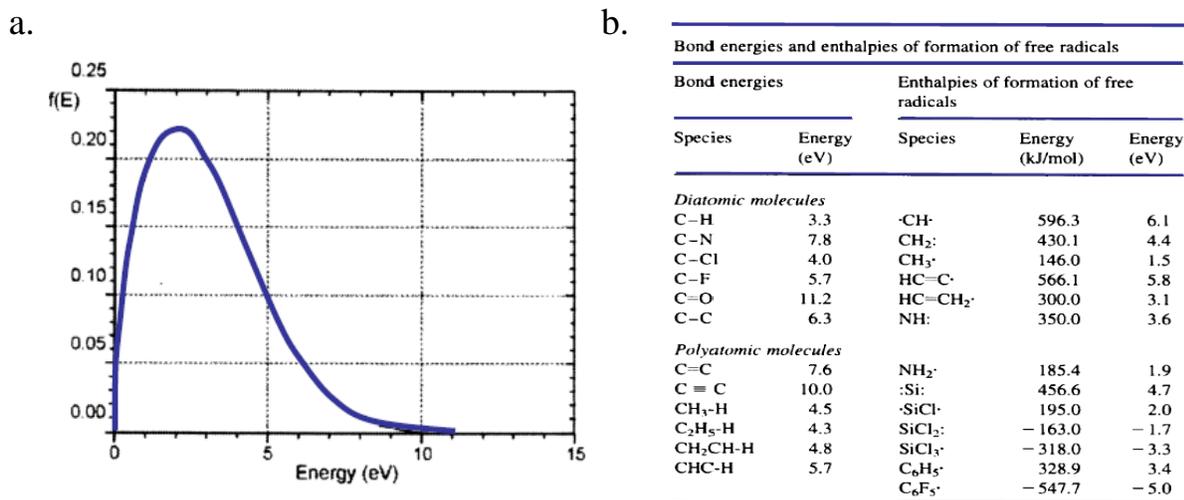


Figure 15: Distribution de la densité des électrons en fonction de leur énergie (a). Tableau des énergies de liaisons fréquemment étudiées (b)

Toutefois, la présence d'ions, d'ultraviolets et de métastables joue un rôle important durant la croissance des films.⁶³ En effet, suivant les conditions de dépôt (pression, gaz, puissance,...) l'énergie de certaines espèces comme les métastables (notamment avec l'hélium comme gaz plasmagène) peuvent ioniser ou dissocier toute les liaisons organiques. La Fig. 16 schématise les principaux mécanismes dans la phase gaz intervenant durant un dépôt plasma. Après excitation du précurseur par les espèces présentes dans le plasma, la croissance du film peut s'effectuer directement dans la phase gaz ou à partir de la surface. Le procédé plasma peut aussi conduire à un phénomène d'ablation⁶⁴ de la surface.

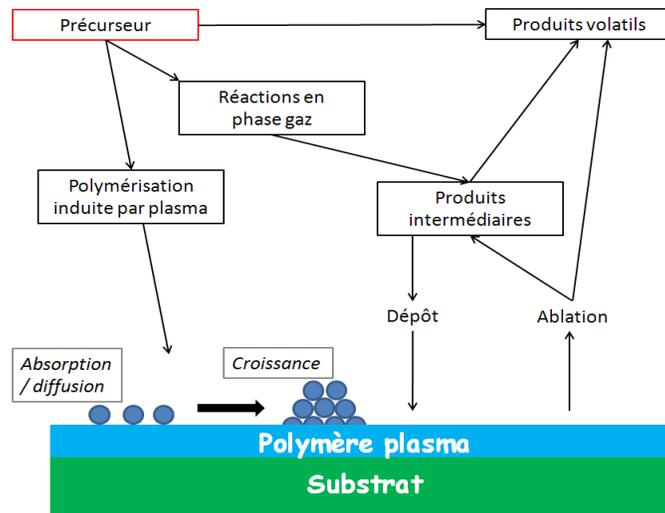


Figure 16: Mécanisme en phase gaz durant la croissance de film

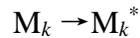
De nombreuses études ont montré qu'en adaptant les paramètres plasma (nature des gaz, type de décharge, puissance, fréquence) un contrôle de la croissance est possible. Dans le cas de dépôt à pression atmosphérique, les phénomènes de croissance sont souvent proches de ceux observés à basse pression mais font encore l'objet d'études. Effectuer des dépôts à pression atmosphérique génère des effets importants sur la cinétique de croissance ou sur le transport des espèces qui sont limités par la vitesse lente de diffusion par rapport à la convection. Aussi, un plus grand nombre de collisions entre les espèces réactives est obtenu pouvant conduire à une croissance préférentielle en phase gaz et à la formation de poudres. Par ailleurs, les outils de diagnostics de la phase plasma sont plus complexes à mettre en œuvre du fait de la large disparité de densité et d'énergie des espèces.

3. Cinétique de croissance

Les différences entre un polymère plasma et un polymère conventionnel proviennent principalement des mécanismes réactionnels qui régissent l'étape d'élaboration des films. Depuis les années 1970, les mécanismes de croissance des films polymères plasma se basent sur des mécanismes radicalaires ou ioniques.⁶⁵ Les premiers modèles sont basés sur des procédés de dépôts plasma à basse pression. L'activation du précurseur par la décharge plasma crée un radical ou un bi-radical par des processus de déshydrogénation, d'ouverture de cycle ou par dissociation d'une liaison chimique. La formation du film résulte d'une poly-recombinaison aléatoire des espèces radicalaires. H.Yasuda^{66, 67} a proposé un mécanisme général atomistique de polymérisation par plasma. Ce modèle tient compte du fait que chaque molécule du précurseur est

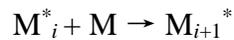
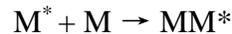
dissociée en espèce monoatomique qui se recombine pour former une structure macromoléculaire fortement réticulée. Ce concept de *polymérisation atomique*, représenté sur la Fig. 17 se déroule selon 3 étapes:

➤ Lors de la phase d'amorçage ou de re-amorçage: des radicaux libres sont produits par collision entre espèces actives du plasma et les molécules du précurseur ;

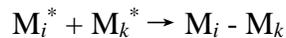


Où i et k représente le degré de répétition de la molécule de départ et M^* représente les espèces activées (ions ou radical venant de M)

➤ La deuxième étape consiste en la propagation de la polymérisation par réactions entre espèces excitées en phase gaz et/ou sur la surface du matériau ;



➤ Finalement, la terminaison se produit par recombinaison des espèces radicalaires générant des composés plus stables



Après l'étape de terminaison, les espèces recombinaisonnées à la surface du substrat peuvent se réactiver sous l'effet continu du plasma. Ce phénomène est représenté par les cycles I et II et permet une croissance continue de la chaîne. Le cycle I prend en compte l'activation et la recombinaison des mono-radicaux alors que le cycle II s'effectue via les bi-radicaux. Les réactions 1 et 4 correspondent à l'étape de propagation des espèces durant la polymérisation plasma. La réaction 2 représente l'étape de terminaison. La réaction 3 implique la recombinaison d'un mono et d'un bi radical. Enfin, la réaction 5 correspond à la recombinaison des bi-radicaux.

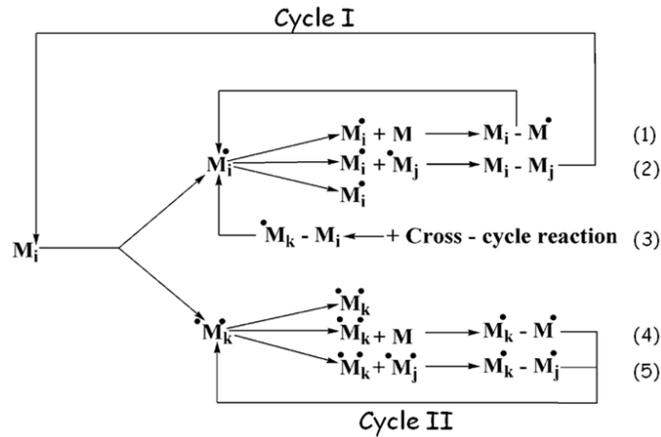


Figure 17: Mécanisme général réactionnel de polymérisation plasma

D'autres auteurs ont proposé des mécanismes de polymérisation par plasma. En fonction des précurseurs utilisés, différents processus de dissociation et par conséquent de recombinaison ont lieu⁶⁷. La revue de J. Friedrich⁶⁸ en 2011, résume l'ensemble des mécanismes de croissance des films polymères plasma. On peut toutefois, citer les modèles de Tibitt⁶⁹ et celui de Stille⁷⁰ qui proposent des mécanismes de polymérisation plasma où les molécules de départ ne sont pas totalement fragmentées. Dans le cas de la polymérisation de l'éthylène, la formation de macrocycle a été observée par recombinaison des radicaux induits par des phénomènes de déshydrogénation. De plus, plusieurs études montrent aussi l'influence des ions^{71, 72} durant la croissance du film complétant les premières observations où la croissance des films est due principalement à des réactions radicalaires.

La polymérisation plasma est une technique de dépôt permettant l'élaboration de film polymère avec des structures beaucoup plus compliquées que par voie de synthèse. Les mécanismes de polymérisation plasma sont principalement basés par des processus radicalaires complexes et aléatoires. Par conséquent les films possèdent une architecture moléculaire désorganisée et fortement réticulée. Ainsi, pour une meilleure compréhension des propriétés des films polymères plasma, une étude de la phase gaz et de la structure moléculaire du film est nécessaire.

4. Caractérisations des films polymères plasma

Les premières études de la structure moléculaire des films polymères plasma ont été effectuées à partir des procédés à basse pression qui permettent un contrôle précis des conditions de dépôts avec une faible contamination de la chambre. Suivant la molécule de départ et les paramètres plasma choisis, différents processus de croissance sont en compétition pour l'obtention d'un film. L'amorçage est dû à des processus complexes de dissociation de liaison chimique de

déshydrogénation ou d'ionisation du précurseur. Par conséquent, leur architecture moléculaire et leur croissance étant très difficile à prédire, des approches *in situ* et *ex situ* de caractérisation ont été utilisées afin de prédire ou de déterminer la structure du film.⁷³

Analyse de la phase gaz

Le groupe de R.D. Short s'est intéressé à la polymérisation plasma à base d'acide acrylique⁷⁴ par polymérisation plasma à basse pression en décharge continue. L'étude de la phase gaz, par spectrométrie de masse, a permis de révéler la formation d'oligomères d'acide polyacrylique à faible puissance (0,5 W avec un flux de monomère de $1,4 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{min}^{-1}$). Les auteurs suggèrent que la formation d'oligomères s'effectue par réaction cationique entre les molécules d'acide acrylique. Par la suite, une étude du même groupe en utilisant le mode pulsé⁷¹ a montré que durant la période t_{on} la formation du film est due à l'oligomérisation par les cations et durant la période t_{off} ce sont les radicaux les responsables. Ainsi, l'utilisation du mode pulsé a permis d'obtenir un film avec une composition chimique du film *pp*-acide acrylique semblable à celle obtenue par voie conventionnelle.

Les études *in situ* des réactions qui se produisent dans la phase plasma permettent une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des films polymères plasma. Il est possible de déterminer la nature et la densité des espèces présentes dans la décharge par des techniques de sondes électrostatiques, de spectroscopie d'émission optique ou de spectrométrie de masse. Ainsi les principaux mécanismes de dissociation et/ou de recombinaison des espèces peuvent être déterminés. M. R. Alexander et al.⁷⁵ ont étudié le mécanisme de croissance d'un film siloxane à partir du précurseur hexamethyldisiloxane (HMDSO) avec un procédé plasma radiofréquence basse pression. La phase gaz a été étudiée *in situ* par spectrométrie de masse. Les résultats montrent avec des puissances plasma faibles une phase d'oligomérisation du précurseur par la dissociation de la liaison Si-CH₃ qui permet d'obtenir des films ayant une structure proche du polydimethylsiloxane (PDMS). A plus forte puissance, les molécules de HMDSO sont beaucoup plus fragmentées menant à une perte de fonctions carbonées.

Les informations obtenues par spectroscopie FTIR permettent d'identifier les bandes de vibrations des espèces neutres. Ainsi, P. Raynaud et al. ont pu proposer un mécanisme de dépôt de film à base d'HMDSO via un réacteur basse pression micro-ondes. Ils montrent que la dissociation s'effectue comme dans un plasma RF basse pression par deux mécanismes. Sous l'effet de l'impact électronique, la dissociation du précurseur peut se faire par la liaison Si-O ou Si-C. Récemment, les travaux de Fornelli et al.^{76, 77} ont porté sur l'analyse de la phase gaz par chromatographie

couplée à la spectrométrie de masse sur des procédés plasma à basse pression et à pression atmosphérique à partir de précurseur siloxane. Les analyses montrent dans les deux cas, la formation d'oligomères de siloxanes pour des conditions plasma modérées. Les résultats montrent aussi que la dissociation de liaison Si-O est prépondérante à basse pression résultant d'une plus forte fragmentation. De plus, le flux d'oxygène dans le plasma influence la concentration des sous-produits formés dans le plasma et tend vers une structure inorganique SiO_x. Toutefois, l'analyse de la phase plasma, surtout à pression atmosphérique, reste compliquée due à une forte présence d'une multitude d'espèces ou à des contraintes techniques liées à la méthode de caractérisation.

Etude de l'architecture du film

Duval et Theoret⁷⁸, ont montré par des analyses de chromatographie en phase liquide sur la partie soluble du film polymère plasma à partir de la molécule de benzène, la présence de plusieurs espèces de différentes masses au sein de films hydrocarbonés. R. Mix et al.⁷⁹ ont détecté la présence d'espèces de poids moléculaires entre 700 et 8000 g/mol lors de la polymérisation plasma de la molécule de styrène à partir d'un procédé basse pression radiofréquence. Dans la plupart des cas, la présence de différentes espèces est due à la formation d'oligomères avec un indice de polydispersité très grand (de l'ordre 3-5) en raison d'une recombinaison aléatoire des radicaux. La détermination de la structure chimique de ces différentes espèces est très complexe et nécessite encore des approfondissements notamment sur les parties insolubles des films. De nombreuses études de la structure des films polymères plasma ont été effectuées par des techniques de spectrométrie de masse (SIMS notamment), de spectroscopie infrarouge ou de photoélectron X (XPS).^{80, 81} Ces techniques permettent de déterminer la composition atomique et les fonctions chimiques présentes dans le film. Cependant, ces analyses ne permettent pas de déterminer exactement la structure du film notamment sur la densité de fonctions chimiques présentes dans le film, le degré de réticulation ou la longueur des oligomères. Récemment, une étude menée par L. Peng et G. R. Kinsel⁸² sur la polymérisation plasma (plasma radiofréquence à basse pression) de monomère vinylique (allyl alcool, di(éthylène glycol) vinyle éther et éthylène glycol butyle vinyle éther) a montré la présence d'oligomère linéaire (une vingtaine d'unité répétitif ont été détecté) dans la partie soluble du film par spectrométrie de masse par désorption laser assisté par une matrice. Les résultats montrent la même répétition de l'unité monomérique (-C₂H₄O-) pour les différents précurseurs. Les auteurs suggèrent une meilleure stabilité de ces espèces durant la phase plasma.

Dans le cas de dépôts de films aminés ou carboxyliques, des techniques de dérivation chimique ont été développées afin de quantifier les différentes fonctions chimiques.^{83, 84} Ces méthodes consistent à fonctionnaliser les fonctions chimiques présentes à la surface du film par des molécules ayant par la suite une fonction facilement discernable du film polymère plasma. Les fonctions sont quantifiées par des mesures XPS ou par spectroscopie UV-Vis. La dérivation peut se faire par réactions chimiques en phase vapeur ou liquide. Ces deux techniques possèdent toutes deux leurs avantages et inconvénients. En effet, par voie chimique les films peuvent se dégrader au contact du solvant. Dans certains cas, la molécule cible peut diffuser dans l'épaisseur du film et ainsi altérer la quantification. Ainsi pour une préservation du film la méthode en phase vapeur est souvent privilégiée mais peut être influencée aussi par des réactions parasites avec d'autres fonctions chimiques à la surface du film⁸⁵. Souvent une étude préliminaire d'optimisation des conditions de dérivation est nécessaire pour déterminer la meilleure molécule cible ou le temps de réaction nécessaire. C. Sarra-Bournet et al.⁸⁶ ont permis de montrer l'intérêt du procédé plasma DBD à pression atmosphérique comparé à un procédé plasma RF basse pression pour le greffage de fonctions aminées à la surface du PTFE. Des études ont porté sur l'influence de la puissance de la décharge sur le taux de rétention des fonctionnalités du précurseur. Ainsi, une meilleure conservation en surface des fonctions de départ est souvent observée par l'utilisation de paramètres plasma doux et notamment le mode « *pulsé* »^{87, 88} qui limitent la fragmentation des molécules du précurseur. Récemment L. Denis et al.⁸⁹ ont étudié les différents mécanismes de dissociation entre la cyclopropylamine (CPA) et l'allylamine (Aam). Ces études ont montré une meilleure préservation des groupes NH₂ avec la CPA due au processus d'ouverture du cycle qui consomme plus d'énergie que l'ouverture de la double liaison de l'Aam. Ces résultats ont été confirmés par des études par spectrométrie de masse ainsi que par dérivation couplée à l'analyse XPS et confrontés avec des calculs d'ionisation par la théorie de densité fonctionnelle.

Afin d'étudier le degré de réticulation des films polymères plasma, des méthodes de mesure de gonflement ont été utilisées^{90, 91, 92}. Cette méthode consiste à mesurer la prise de poids du film après immersion dans un solvant. Basée sur la loi de Flory⁹³, le nombre de point de réticulation présents au sein du film peut être déterminé en fonction des paramètres plasma. Ainsi, Y. H. Chang et al.⁹⁴ ont montré une augmentation de la densité de réticulation du film polymère plasma à base d'acide lactique en fonction de l'augmentation de la puissance de la décharge. Cette augmentation est due à une fragmentation plus élevée du précurseur à forte puissance favorisant la formation de molécules réactives de petite taille. Les valeurs de densité de réticulation pour les films polymères plasma (v_e se situe entre 2 – 6 mmol.cm⁻³) sont d'un ordre de grandeur plus élevées que le

polymère original ($v_e = 0,16 \text{ mmol.cm}^{-3}$). Les travaux de Choukourov et al.⁹⁵ montrent la possibilité de contrôler le nombre d'unités monomères du polyéthylène oxyde entre chaque point de réticulation en modulant la puissance de la décharge plasma. Ces travaux montrent un lien direct entre l'augmentation de la réticulation et les propriétés mécaniques du film. Toutefois, cette technique est limitée par la stabilité du film dans le solvant.

Vieillessement et stabilité des films polymères plasma

Un autre point d'étude des polymères plasma est leur vieillissement (UV, thermique, oxydation) et leur stabilité dans un environnement. Le vieillissement des surfaces est la conséquence de facteurs interne (densité de réticulation, composition chimique,...) et externe (oxydation, température, environnement corrosif,...)⁹⁶ et peut se manifester par la modification de l'architecture du film. Le type de vieillissement est généralement divisé en deux catégories que sont le vieillissement physique (plastification – gonflement) et chimique (solubilisation, modification chimique, oxydation).

Le dépôt de fonctions chimiques spécifiques telles que les amines, carboxylates ou hydroxyles a été fortement étudié du fait de l'importance de leur réactivité chimique. En fonction, des précurseurs et des paramètres plasma le vieillissement peut être plus ou moins rapide. En solvants aqueux, plusieurs travaux mentionnent après immersion dans la solution des modifications topographiques et chimiques du film. Ces études se sont notamment portées sur les films aminés sensibles à l'eau et à l'oxygène. K. Vasilev et al.⁹⁷ ont étudié la stabilité de film *pp*-heptylamine dans l'eau en fonction du temps d'immersion et des paramètres plasma. Une diminution de l'épaisseur est observée pour des conditions plasma à faible puissance. La formation d'une porosité est liée à l'extraction de petites molécules qui sont faiblement liées à l'ensemble de l'architecture du film. Comme Zhang et al.⁹⁸ l'ont montré, dans le cas des films élaborés à faible puissance, la diminution de la concentration des fonctions chimiques est liée à la solubilisation de petites molécules ou d'oligomères qui ne sont pas liés par des liaisons covalentes à l'ensemble de la structure du film. Avec des puissances plasma plus élevées la faible stabilité des films est causée par un degré de réticulation élevé menant à des films plus rigides et donc plus cassant⁶⁵. La haute réactivité des films polymères plasma peuvent induire des réactions avec la solution durant l'immersion. Au contact de l'eau, des processus d'hydrolyse ou d'oxydation peuvent avoir lieu. De plus en fonction du pH de la solution des phénomènes de gonflement peuvent être observés.⁹⁹ Par exemple, Krishnamurthy et al.¹⁰⁰ reportent un gonflement de 15% d'un film déposé par un procédé plasma (20 W en mode continu) à base d'allylamine après immersion dans de l'eau. Dans

le cas d'un film à base d'heptylamine le gonflement est seulement de 1%. Ces différences de comportement sont tributaires de la structure et de la composition du film polymère plasma.

En résumé, les différentes études montrent que la structure et les propriétés du film dépendent de nombreux paramètres plasma (nature du précurseur, du gaz plasmagène ou de la puissance). L'architecture moléculaire des films polymères plasma est très complexe et nécessite une approche pluridisciplinaire. En effet, plusieurs travaux ont révélé la formation de plusieurs espèces oligomériques durant la croissance avec des poids moléculaires différents associés à un réseau réticulé. Les réactions en phase gaz sont multiples et principalement basées sur des processus radicalaires. Ainsi une étude préliminaire est nécessaire pour optimiser les propriétés du film.

Dans la suite de ce chapitre, nous verrons différents moyens permettant non seulement de contrôler les mécanismes de croissance des films polymères mais également de limiter la dissociation des molécules du précurseur au sein du plasma.

5. Influence des paramètres plasma

a. Nature des gaz

De nombreuses études ont montré l'influence du gaz sur la nature de la décharge plasma. L'utilisation d'un gaz neutre comme l'hélium ou l'argon permet aisément d'obtenir des décharges homogènes ou luminescentes à basse pression et à pression atmosphérique. L'utilisation de gaz comme l'azote ou l'oxygène permet de rendre le plasma chimiquement réactif¹⁰¹. L'exemple le plus étudié est le dépôt de film SiO₂. L'ajout d'un gaz oxydant comme O₂ ou N₂O, permet d'oxyder les précurseurs organosilicés ce qui conduit à la formation de silice amorphe¹⁰². L'utilisation d'azote ou d'ammoniac permet le greffage de fonctions aminées à la surface d'un matériau par activation. Afin d'obtenir un film polymère plasma aminé, un mélange de gaz avec des hydrocarbures peut être une alternative pour éviter l'utilisation de précurseur toxique ou corrosif.^{103, 104} L'utilisation de gaz polymérisables^{105, 106} comme le CF₄, C₂H₂, CH₄ permet aussi d'apporter de nouvelles fonctions à la surface d'un matériau.

b. Puissance de la décharge

Dans le cadre de l'élaboration de films polymère plasma, l'étude de l'influence de la puissance de la décharge a été beaucoup étudiée.^{107, 108} Il a été montré que la puissance appliquée a une influence sur la cinétique de formation des espèces dans le plasma et notamment sur la densité d'électrons et sur l'importance des rayonnements ou du bombardement ionique. Par conséquent, la puissance

influence directement la croissance du film tant sur la vitesse de dépôt du film que sur sa structure chimique¹⁰⁹.

Pour contrôler la puissance de la décharge, le contrôle des paramètres électriques et du flux du précurseur est nécessaire. En fonction de ses paramètres, la composition chimique des films évolue. Afin de simplifier la comparaison entre chaque dépôt plasma, H. Yasuda a proposé d'introduire le paramètre W/FM ¹¹⁰ (W correspond à la puissance de la décharge, F est le flux de précurseur et M le poids moléculaire du précurseur de polymérisation) qui correspond à une distribution d'énergie injectée par le plasma par unité de masse de molécule. Souvent, seul le rapport W/F est utilisé. Ce paramètre a été utilisé dans un premier temps afin d'optimiser la vitesse de dépôt en fonction des paramètres opératoires. La Fig. 18 représente le modèle schématique proposé par Yasuda qui concerne la cinétique de dépôt.

Trois zones distinctes peuvent être distinguées. La première correspond à un régime de croissance qui est déficient en énergie où la fragmentation est limitée par la quantité de matière élevée dans le phase plasma. Lorsque la puissance par unité de monomère augmente la vitesse de dépôt croît linéairement jusqu' à arriver à une stabilisation. La zone qui décroît correspond à un régime où la concentration de monomère est déficiente. Dans cette région, la croissance est limitée par une forte fragmentation des espèces dans le plasma ou les processus d'ablation deviennent importants réduisant la vitesse de dépôt du film. La zone stable est une région qui est un compromis entre le flux et la puissance de la décharge où la vitesse de dépôt est maximisée.

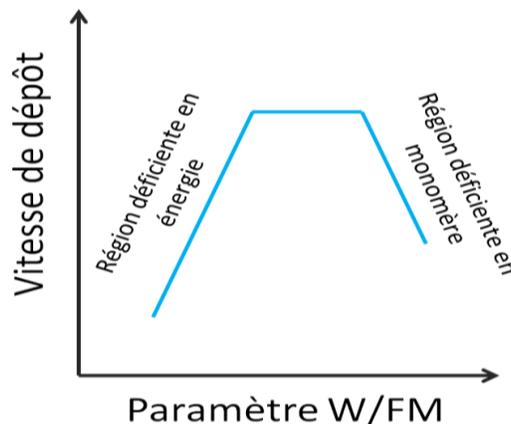


Figure 18: Courbe modèle de la vitesse de dépôt en fonction du paramètre W/FM d'après la théorie de H. Yasuda

Depuis, plusieurs travaux ont porté sur l'étude de l'influence du paramètre W/F sur les propriétés structurales du film polymère plasma déposé à basse pression. Ces travaux ont été effectués sur des procédés plasma basse pression avec différentes molécules telles que des carboxylates^{111, 112}, des molécules aminées¹¹³, fluorées¹¹⁴ ou siloxanes¹¹⁵. Ces études montrent que le régime déficitaire en énergie permet de conserver les fonctionnalités du monomère. Dans certains cas la formation de structure oligomérique proche du polymère conventionnel a été observée¹¹⁶. A contrario, la structure chimique du précurseur est peu préservée à forte fragmentation et engendre des films fortement réticulés. Cette réticulation est due à une dissociation élevée des molécules du monomère augmentant le nombre de réaction avec les espèces du plasma. Pour l'obtention de films polymère plasma le plus régulier possible avec un maximum de fonctionnalités préservées, l'utilisation notamment du mode pulsé permet de limiter la fragmentation du précurseur en favorisant la polymérisation par des processus radicalaires.

c. Le mode pulsé

Le mode pulsé a montré son intérêt car il permet de limiter la fragmentation des molécules dans le plasma.^{117, 118} Ce mode est caractérisé par son cycle de pulsation, DC (*duty cycle*), donnée par l'équation suivante :

$$DC = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$$

Ce mode permet d'alterner les périodes où le plasma est allumé (t_{on}) ou éteint (t_{off}). Afin de diminuer la puissance plasma, il est nécessaire de travailler avec des faibles DC.

Pendant le temps « t_{on} », le monomère est excité par le plasma formant des radicaux qui vont se recombinaison durant la phase « t_{off} » avec les molécules non affectées par le plasma. Ce mode permet une polymérisation plasma plus « douce ». De nombreux travaux ont montré un plus grand taux de rétention de fonctions chimiques avec le mode pulsé.^{119, 120} L'utilisation de ce mode permet d'obtenir des films polymères plasma ayant une structure plus régulière favorisant la conservation des fonctions chimiques du précurseur.

d. Autres paramètres

Les caractéristiques générales du réacteur tel que le volume, la forme, la fréquence d'oscillation du champ électrique ou la température jouent aussi un rôle sur la croissance de film. La position du substrat par rapport à l'injection des gaz permet de récupérer les espèces condensables soit dans la phase plasma soit en « *post-décharge* ». ¹²¹ Dans le second cas, le substrat est placé dans la direction du flux afin de recueillir les espèces actives du plasma sur un substrat en sortie de la

décharge. L'injection des précurseurs dans la phase gaz sous forme vapeur ou d'aérosols permet l'obtention de film plus ou moins denses. Les groupes de J. P. Borra¹²³ et de J.P.S Badyal¹²² ont par exemple développé des systèmes d'injections ultrasoniques de précurseur permettant d'introduire les précurseurs au sein du plasma sous la forme nano- gouttelettes. Ainsi, les films obtenus sont caractérisés par une forte rétention des fonctions chimiques du précurseur en raison d'une fragmentation plus faible du précurseur.

La pression joue un rôle aussi important pour l'élaboration de films minces notamment sur les phénomènes de transport, d'énergies et densité des espèces. D'après l'équation de Debye, l'augmentation de la pression augmente directement la densité de particules dans le plasma ce qui induit une diminution du libre parcours moyen des électrons menant à une augmentation du nombre de collisions. De ce fait, l'énergie cinétique des espèces est ainsi diminuée ne favorisant pas les collisions inélastiques pour générés de nouvelles espèces.

Les différentes études menées ont montré que l'architecture des films polymères plasma était très complexe à déterminer. Plusieurs paramètres influencent directement à des degrés différents, les propriétés physico-chimiques des films. Une analyse de la phase plasma corrélée à la caractérisation des films permettraient d'appréhender au mieux l'influence des paramètres plasma sur les mécanismes de croissance. Au cours de notre étude, nous nous sommes intéressés à étudier la relation entre les paramètres plasma/ la structure et les propriétés du film.

Jusqu'à présent, ce chapitre de thèse avait pour but de nous familiariser avec le procédé plasma à pression atmosphérique et sur la polymérisation plasma en général. La suite de ce chapitre, va quant à elle, se consacrer plus particulièrement aux propriétés et applications recherchées lors de ce travail de thèse.

IV. Applications des polymères plasma

Cette partie est dédiée aux aspects et aux « ingrédients » nécessaires afin de réaliser des systèmes possédant des propriétés particulières. La suite de ce chapitre présentera brièvement les applications des films polymères plasma puis se focalisera sur les surfaces dites « autonettoyantes » puis sur les systèmes barrières aux gaz et aux ultraviolets.

1. Généralités

Les polymères plasma ont des applications dans des domaines très variés tels que les nano-biotechnologies, la microélectronique, l'adhésion ou les surfaces protectrices.¹²³ Leurs performances dépendent essentiellement de leurs propriétés structurales ou chimiques. La

formation de films azotés ou carbonyles donnent lieu à la formation de groupements souvent réactifs à leur environnement. Les précurseurs utilisés sont généralement des monomères vinyliques tels que l'allylamine, l'heptylamine ou le propylamine pour la formation de films azotés et l'acide acrylique – methacrylique ou maléique anhydride pour la formation de films carbonyles. Toutefois, l'utilisation de mélange de gaz polymérisable est une alternative intéressante aux précurseurs nocifs pour l'élaboration de fonctions chimiques spécifiques. La co-polymérisation par plasma peut être aussi une alternative pour moduler les propriétés des films minces. E. Sardella et al.¹²⁴ ont déposé des films polymères plasma par co-injection d'acide acrylique et d'allylamine. Par ce procédé, les propriétés acido-basiques peuvent être modulées en fonction des ratios molaires des précurseurs. H. Jiang et al.¹²⁵ ont utilisé la copolymérisation plasma de molécule de benzène et d'octafluorocyclobutane pour contrôler les propriétés optiques du film. Ainsi, l'indice de réfraction du film peut être modulé en fonction du ratio molaire du précurseur entre 1,64 et 1,36.¹²⁶

L'élaboration de structure multicouche a pour but d'utiliser la synergie des deux couches pour améliorer les propriétés finales (optique, barrière ou électronique). L'élaboration d'une structure siloxane multicouche composée d'une couche SiO_x et $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ par PECVD a permis d'améliorer les propriétés anticorrosion d'un substrat acier.⁶⁰ Le film inorganique possède les propriétés barrières aux ions Cl^- et la couche organique augmente le parcours des ions dans la structure multicouche. D. Bhattacharyya et al.¹²⁷ ont fabriqué une structure multicouche en alternant un film polymère plasma qui contient des groupements aminés et carboxyliques. Ainsi une structure bipolaire est obtenue par transfert de proton aux interfaces entre l'acide et l'amine. Des mesures électriques ont montré l'augmentation de la constante diélectrique en fonction du nombre de paires de couches qui est induit par le nombre croissant de dipôles aux interfaces.

Au cours de ce travail de thèse, le développement de systèmes barrières a nécessité l'utilisation de différentes stratégies pour l'obtention des propriétés recherchées. Comme plusieurs travaux l'ont montré, la technologie permet de moduler l'architecture des films en fonction des propriétés recherchées.

2. Surfaces superhydrophobes

Lorsque l'on dépose une goutte d'un liquide sur une surface, par exemple le verre, généralement elle prend la forme d'une calotte sphérique. Si on réalise cette expérience avec une goutte d'huile, d'alcool ou d'eau, on remarquera que l'étalement du liquide sur la surface ne sera pas identique à

celui de l'eau. A présent, si on dépose une goutte d'eau sur une feuille de lotus, la goutte prend la forme d'une perle et glisse lorsque l'on incline le plan. Ce phénomène d'extrême non-mouillage est plus communément appelé superhydrophobie ou effet lotus et trouve de nombreuses applications dans des domaines tels que l'automobile, la médecine ou la micro-fluidique. Notre démarche a consisté à développer par procédé plasma, un revêtement ayant une faible affinité pour l'eau et les huiles. Dans cette partie nous aborderons tout d'abord les phénomènes de mouillabilité puis les composés nécessaires à la réalisation de surface superhydrophobes. Enfin, nous ferons une description des différentes techniques d'élaborations déjà utilisées permettant d'obtenir ce type de surfaces.

a. Rappels sur les phénomènes de mouillabilité

Les phénomènes de mouillabilité entre un solide et un liquide sont principalement dus et expliqués par les propriétés interfaciales¹²⁸. On utilise le terme de tension de surface pour déterminer l'énergie par unité de surface nécessaire pour former une interface. L'unité de mesure de la tension superficielle généralement utilisée est le newton par mètre ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$). Plus la tension de surface est élevée, plus l'adhésion entre un liquide (colle, encre, huile...) et un matériau sera bonne.

La capillarité permet d'expliquer en partie les phénomènes de mouillabilité. Elle permet d'évaluer la forme de l'interface qui résulte d'une minimisation des énergies de surface. Lorsque la capillarité est prépondérante par rapport à la gravité, l'interface a tendance à former une sphère, comme dans le cas d'une goutte dans l'air. La longueur de capillarité κ^{-1} est donnée par la relation suivante.

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

Avec γ l'énergie de surface de liquide, ρ la masse volumique et g la gravité. Dans le cas de l'eau, la longueur de capillarité vaut 2,7 mm avec la tension de surface de 72 mN/m à 25°C.

Pour décrire la mouillabilité entre une surface solide et un liquide, on doit considérer les énergies aux interfaces liquide/ solide (γ_{ls}), liquide/vapeur (γ_{lv}) et solide/vapeur (γ_{sv}). Le bilan des tensions de surface permet de déterminer le paramètre d'étalement S par la relation :

$$S = \gamma_{sv} - (\gamma_{sl} + \gamma_{lv})$$

Lorsque le paramètre S est positif, la goutte s'étale complètement sur la surface, au contraire s'il est négatif le mouillage est partiel. La technique d'analyse pour observer les phénomènes de mouillabilité est la mesure de l'angle de contact basée sur la relation de Young, où l'angle d'équilibre θ_e est donnée par l'équation suivante.

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Une surface est dite hydrophobe pour un angle de contact supérieur à 90° . Le caractère superhydrophobe est obtenu à partir d'un angle de contact de 150° . Pour une analyse précise de la mouillabilité il est nécessaire en plus de mesurer l'angle d'avancée et de recule d'une goutte sur une surface solide. Elle permet de déterminer le caractère collant ou glissant de la surface. Un angle d'hystérèse inférieur à 5° correspond à une surface avec un caractère glissant et au-dessus de cette valeur le caractère est dit collant.

b. Surface non-mouillante

➤ Les surfaces naturelles

Barthlott et Neinhuis^{129, 130} ont mené de nombreuses études sur les propriétés de surface des espèces végétales comme la feuille de Lotus (Fig. 19.a). Ils ont ainsi pu montrer le caractère superhydrophobe et auto-nettoyant de ces surfaces, plus connu sous le nom « *d'effet lotus* » où lorsqu'une goutte ruisselle sur la surface, elle emporte en même temps les poussières. Des animaux possèdent aussi des surfaces superhydrophobes comme la peau de requin, de scarabée, les oreilles d'éléphant ou les pattes du gerris comme montré sur la Fig. 19.b. L'étude de leur microstructure montre une rugosité à double l'échelle micronique et sub-micronique. La topographie de surface peut avoir différentes formes (pointes, globule, tubulaire,...). Ces surfaces rugueuses sont recouvertes de cire ou de molécules hydrophobes. L'addition des deux échelles de rugosité et du caractère hydrophobe de la chimie de surface est responsable des propriétés de superhydrophobie.

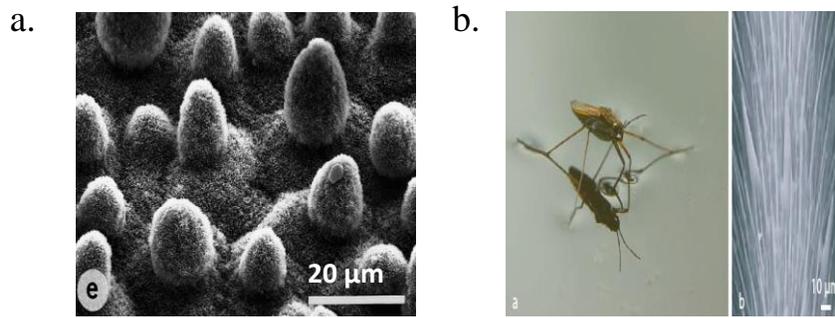


Figure 19: Image au microscope électronique de la microstructure de la feuille de lotus (a) et d'une patte de gerris (b)

➤ Influence de la rugosité

L'observation de la physico-chimie des surfaces naturelles a permis de mieux comprendre les phénomènes de mouillabilité pour pouvoir imiter la nature et pour fabriquer des surfaces superhydrophobes¹³¹. Il a été montré que la double rugosité joue un rôle essentiel. B. Bushan et al.¹³² ont élaboré des surfaces modèles par lithographie. Comme représenté sur la Fig.20 une forte rugosité limite le contact de la goutte avec le solide qu'il mouille et favorise le contact avec l'air qu'il ne mouille pas. La double rugosité, à une échelle plus faible, permet d'amplifier l'aspect superhydrophobe en accentuant le contact avec l'air sur le sommet des picots. Cependant, s'il y a trop peu d'aspérités ou si la goutte est trop lourde, elle risque de s'enfoncer entre les aspérités. La principale difficulté à réaliser ce type de structure est le contrôle de la rugosité à différentes échelles avec des procédés simples et peu onéreux.

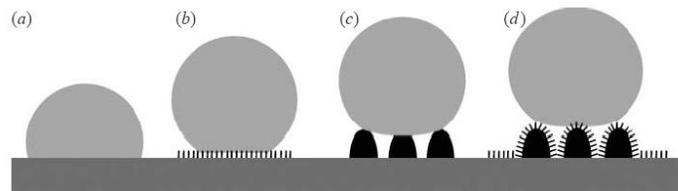


Figure 20: Représentation schématique de l'influence de la rugosité sur la mouillabilité (a) surface lisse, (b) et (c) surface rugueuse et (d) surface avec une double rugosité

➤ Influence de la chimie de surface

Pour obtenir des surfaces superhydrophobes, la chimie de surface joue aussi un rôle important. En effet, les feuilles de lotus sont recouvertes d'une cire hydrophobe, l'hexatriacontane, qui est composée d'une longue chaîne aliphatique avec des groupements méthyles hydrophobes. Le matériau le plus connu ayant une très faible énergie de surface est le Teflon. Il est composé de

longues chaînes carbofluorées (-CF₂). On peut aussi citer le polydiméthylsiloxane (PDMS), ou la surface du polymère qui est enrichie de groupements méthyles. Les travaux de Zisman et *al.*^{133,134} ont permis d'évaluer l'énergie de surface des groupements chimiques. Les valeurs de tension de surface sont regroupées dans le Tabl.1. Le groupement chimique qui possède la plus faible énergie de surface est le groupement -CF₃. Aussi, un grand nombre de laboratoires s'est intéressé à la synthèse de molécules possédant des groupements -CF₃. La mise en forme de ces molécules a été effectuée par diverses techniques comme par exemple des procédés plasma, par évaporation ou par centrifugation. Malgré des résultats prometteurs, l'angle de contact, mesuré sur des surfaces lisses, ne dépasse généralement pas 120°. Aussi, afin d'augmenter cet angle, il est nécessaire d'augmenter la rugosité des films pour obtenir une surface hétérogène liant les propriétés d'interfaces de l'air et du film.

Tableau 1: Valeur d'énergie de surface de groupements chimiques

Groupements chimiques	Energie de surface (dyn/cm)
-CH ₂	36
-CH ₃	30
-CF ₂	23
-CF ₃	15

➤ Modèle de Wenzel et de Cassie Baxter

L'expérience de Johnson et Dettre¹³⁵ de 1964 résume l'influence de la rugosité et de la chimie de surface sur la mouillabilité. Elle consiste à évaluer l'influence de la rugosité d'une surface sur les angles de contact en avancée et en recule d'une goutte d'eau. Le substrat est une cire hydrophobe où la rugosité est contrôlée par un traitement thermique. Les résultats sont représentés sur la Fig. 21. La courbe de mouillabilité montre que lorsque la surface est lisse l'angle de contact est de 110° avec une hystérèse d'environ 15°. L'augmentation de la rugosité montre un accroissement de l'angle d'avancé et un accroissement élevé de l'hystérèse. A partir d'une certaine rugosité, une transition est observée et les angles d'avancée et de reculée sont supérieurs à 150° avec une hystérèse variant entre 4° et 12°. Dans le domaine de faible rugosité, la goutte d'eau épouse bien la rugosité de la surface du substrat jusqu'à une certaine rugosité où la ligne de contact est modifiée. Ceci peut être expliqué par la formation de poche d'air à l'interface solide/liquide. Afin

expliquer ces observations, les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter pour des surfaces rugueuses ou hétérogènes sont en général utilisés.

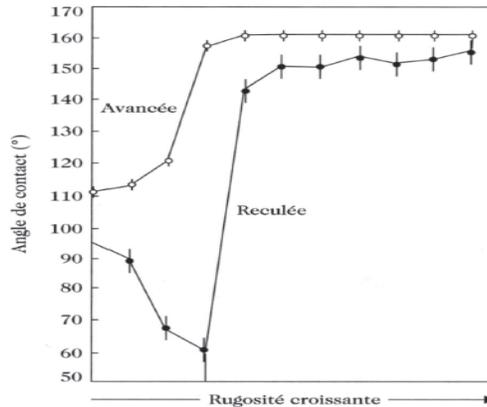


Figure 21: Résultat de l'expérience de Johnson et Dettre

▪ Le modèle de Wenzel

Le modèle de Wenzel¹³⁶ prend en compte l'influence de la rugosité à l'échelle locale sur l'angle de contact d'un liquide sur un solide. Il suppose que la goutte posée épouse entièrement la rugosité de la surface comme représenté sur la Fig. 22.

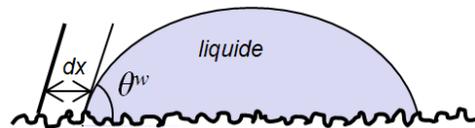


Figure 22: Représentation schématique du modèle de Wenzel

Par conséquent un facteur de rugosité est introduit, r , qui est sans dimension et supérieur ou égale à 1. Ce facteur est déduit du rapport entre la surface réelle sur la surface apparente. A l'équilibre thermodynamique sur une surface chimiquement homogène et en utilisant la loi de Young, on obtient l'équation suivante, dite relation de Wenzel :

$$\cos \theta^w = r \cos \theta_e$$

Il apparaît clairement que la rugosité amplifie l'angle de contact pour une surface hydrophobe et inversement une surface hydrophile devient encore plus hydrophile. Cependant ce modèle prédit que l'on peut obtenir des angles de contact de 180° (ou 0°) mais, aucune donnée expérimentale n'a pu vérifier ces prédictions. De plus dans cet état d'équilibre, il a été montré que l'hystérèse est élevée et est supérieure à 10° .

- **Le modèle de Cassie-Baxter**

Cassie et Baxter¹³⁷ se sont intéressés à décrire l'étalement d'un liquide sur des surfaces poreuses comme représenté sur la Fig. 23. L'approche méthodologique est la même que celle pour Wenzel. Toutefois, ils considèrent que la surface est chimiquement hétérogène et est composée d'un matériau solide (S_1) et de poche d'air (S_2) ayant pour fraction surfacique f_1 et f_2 comme représenté sur la Fig. 21.

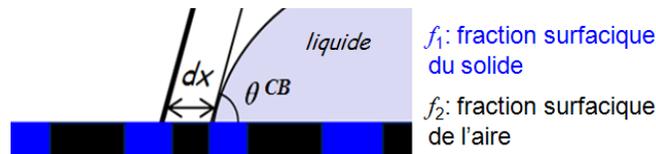


Figure 23: Déplacement de la ligne de contact sur une surface hétérogène

A l'équilibre, l'énergie est minimale. En associant l'équation précédente à la loi de Young on obtient :

$$\cos \theta^{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

Dans le cas d'une surface constituée de poche d'air, l'angle θ_2 est de 180° , d'où $\cos \theta_2$ est égal à -1 . L'angle θ_1 correspond à l'angle d'équilibre θ_e . Comme la fraction surfacique f_2 de l'air équivaut à $1-f_1$, on obtient la relation de Cassie Baxter :

$$\cos \theta^{CB} = -1 + f_1(1 - \cos \theta_e)$$

Cette relation prévoit que pour une fraction surfacique de solide très faible, l'angle de contact tend vers 180° avec une faible hystérèse.

Si l'on revient à l'expérience de Johnson et Dettre, on peut noter que la première partie de la courbe, caractéristique d'une faible rugosité, est représentative du modèle de Wenzel. La goutte épouse parfaitement les aspérités de la surface. A partir d'une certaine rugosité, l'état de mouillabilité passe à un état Cassie Baxter où l'interface est composée de solide et de poche d'air. Dans cet état, la goutte repose sur les sommets des aspérités et est caractérisée par un angle de contact de 160° avec une hystérèse inférieure à 10° . La Fig. 24 représente les deux états Wenzel et Cassie Baxter.

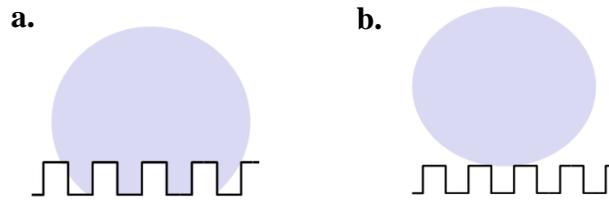


Figure 24: Schéma représentatif de l'état Wenzel (a) et Cassie Baxter (b)

c. Réalisation de surfaces à faible énergie de surface

Les premiers travaux de T. Onda ont montré la possibilité de réaliser des surfaces ayant des propriétés superhydrophobes avec des angles de contacts de 174° .¹³⁸ Les films ont été préparés par la méthode « drop-casting » qui a consisté à fonctionnaliser une surface par un mélange de molécules composé de longues chaînes alkyl, le alkylketene dimer et dialkylketone. Après solidification du mélange la topologie de surface du film est fractale et très rugueuse comme montré sur la Fig.25. a. L'obtention d'une surface superhydrophobe est due principalement à l'effet topographique où la goutte repose sur une surface hétérogène composée de cavités d'air. Mc Carthy et D. Quéré ont quant à eux utilisé les procédés de microfabrication par lithographie pour élaborer des surfaces modèles.^{139, 140} Ces surfaces hétérogènes, ressemblant à un tapis de fakir, sont très structurées et peuvent avoir différents motifs. Ils ont pu ainsi étudier l'influence de la taille, de la hauteur et de la forme des aspérités sur la mouillabilité. Ils ont observé qu'en fonction de la distance entre les plots, la goutte d'eau repose soit entre ou sur les sommets des aspérités. Dans ce cas, la goutte prend la forme d'une perle. La forme de l'aspérité, représentée sur la Fig. 25.b (étoiles, losanges,...), modifie principalement les lignes de contact et influence l'hystérèse de mouillabilité. Ces surfaces ont permis une meilleure compréhension des phénomènes de mouillabilité et donc de superhydrophobicité.

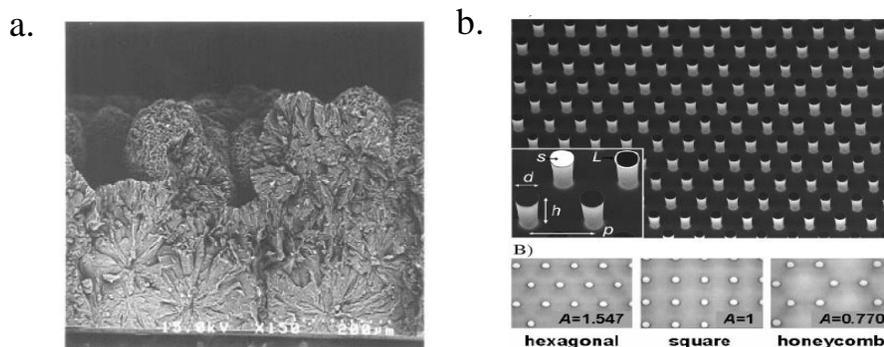


Figure 25: Observation au microscope d'une surface fractale (a) et d'une surface préparé par lithographie électronique¹⁴¹ (b)

Durant la dernière décennie¹⁴², de nombreuses techniques ont été proposées afin d'obtenir des surfaces superhydrophobes. Certains procédés consistent tout d'abord en une texturation de la surface puis en une modification de la chimie de surface par des groupements chimiques hydrophobes. La texturation peut se faire par un procédé laser¹⁴³, plasma¹⁴⁴ ou par dépôt de micro et nanoparticules (Fig. 26.a)^{145,146}. K. K. S. Lau et al.¹⁴⁷ ont obtenu des surfaces superhydrophobes en mimant un tapis de fakir, représentées sur la Fig.26 b, en fonctionnalisant des nanotubes de carbone par du fluor en CVD. Cette étude montre qu'une goutte d'eau peut rebondir sur ces surfaces qui possèdent des angles de contact supérieurs à 170° avec une hystérèse inférieure à 5°.

N.Yang¹⁴⁸ et al. ont réalisé des surfaces superhydrophobes par auto-assemblage de polyélectrolytes par la méthode « *couche par couche* ». L'assemblage par alternance d'un film polymère polyélectrolyte avec des nanoparticules de différents diamètres augmentent la rugosité du film jusqu'à obtenir des angles de contact supérieurs à 150°. A. Tuteja et al.¹⁴⁹ ont élaboré des nanofibres à partir de copolymère fluoroPOSS par filage électrique montré sur la Fig. 26 c. Ce procédé permet à la fois d'obtenir des propriétés superhydrophobes et superoléophobes grâce à la microstructure des fibres.

Dans le cas des procédés plasma, M. Morra et al.¹⁵⁰ ont montré qu'un simple traitement plasma, permet d'augmenter la rugosité par ablation de la surface du Teflon pour le rendre superhydrophobe. Les travaux du groupe de R. d'Agostino^{151, 152} ont démontré le potentiel de la polymérisation plasma sous vide et à pression atmosphérique pour obtenir des films superhydrophobes. L'utilisation de précurseur siloxane permet de déposer des films fortement enrichis en groupements hydrophobes ($-\text{CH}_3$).¹⁵³ Les conditions inertes du plasma et une faible fragmentation à partir du précurseur permettent d'obtenir des surfaces rugueuses et superhydrophobes. Les valeurs d'angles de contact obtenues avec l'eau sont supérieures à 150° avec toutefois des angles d'hystérèse supérieurs à 15° menant à une certaine adhésion. Les dépôts utilisant des précurseurs uniquement fluorés (CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 ,...) permettent d'obtenir des surfaces très enrichies en fluor. Les mesures XPS révèlent la présence des fonctions $-\text{CF}_3$, $-\text{CF}_2$ et $-\text{CF}$ résultant d'une recombinaison aléatoire des espèces à la surface du film. La topographie de surface de ces films est contrôlée par les paramètres plasma, notamment par la fréquence de pulse du plasma menant à des nanostructures fibrillaires ou sphériques favorables à la superhydrophobicité.

Récemment, S. H. Lee et al.¹⁵⁴ ont obtenu des films superhydrophobes par un procédé plasma radiofréquence à pression atmosphérique de précurseurs hydrocarbonés. Les films ont été réalisés

sous atmosphère inerte (hélium) et sur substrat lisse. Les propriétés superhydrophobes résident dans l'obtention de nanosphères hydrocarbonées qui augmente la rugosité du film qui est contrôlé par le temps de dépôt.

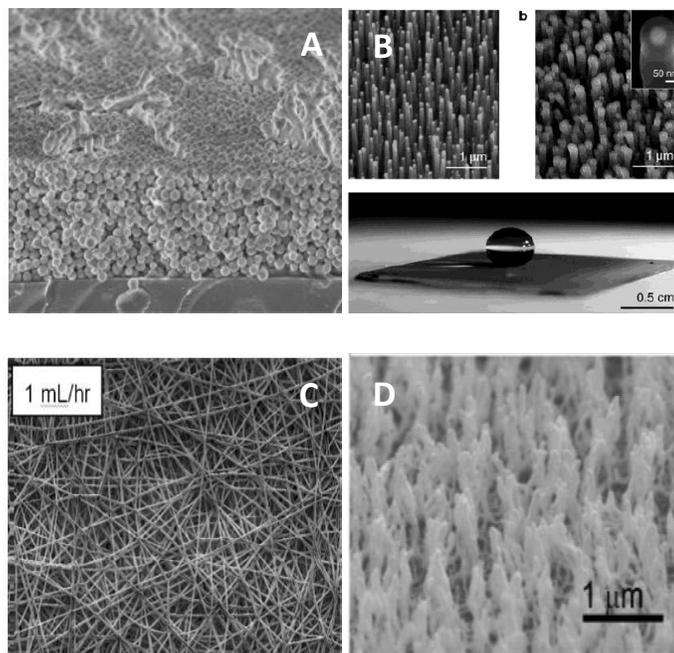


Figure 26: Observation au microscope électronique de surfaces superhydrophobes élaborées par dip-coating (a), CVD (nanotube de carbone) (b), électrospinning (c) et par ablation plasma (d)

Plusieurs travaux ont montré la possibilité d'obtenir des films qui répondent à un stimulus externe comme la température¹⁵⁵, le pH¹⁵⁶ ou les ultraviolets¹⁵⁷ où l'angle de contact transite d'un état superhydrophobe à hydrophile ou superhydrophile.

Stratégie adoptée

L'objectif de nos travaux est d'élaborer des films superhydrophobes par polymérisation plasma à pression atmosphérique sur substrat polymère. Au cours de notre étude, nous nous sommes intéressés à la polymérisation plasma du monomère *1H, 1H, 2H, 2H* perfluorodecyl acrylate. Nous avons choisi ce monomère pour son caractère amphiphile composé de groupement fluorés avec 7 liaisons $-CF_2$ et une liaison $-CF_3$ en bout de chaîne. La polymérisation peut s'effectuer par la fonction acrylate menant à des films de très faible énergie de surface grâce à une forte abondance des groupements $-CF_3$ en surface. La difficulté réside dans l'obtention d'une surface rugueuse pour accroître l'hydrophobicité avec une conservation des groupements $-CF_2$ et $-CF_3$.

La suite de ce chapitre est consacrée aux caractéristiques nécessaires pour obtenir des couches barrières aux gaz. Il y sera consacré tout d'abord à une description des mécanismes de perméabilité aux gaz puis les différentes stratégies utilisées pour l'obtention de films minces barrière aux gaz.

3. Films barrière aux gaz

Des secteurs tels que l'emballage alimentaire, médical ou encore l'optoélectronique organique requièrent la fabrication de matériaux présentant un caractère barrière aux gaz, essentiellement à la vapeur d'eau et à l'oxygène pour des raisons de durabilité. Il a été montré que les substrats polymères les plus utilisés tels que le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyéthylène naphthalate (PEN) possèdent déjà d'intéressantes propriétés pour la perméabilité à l'oxygène. Suivant l'application recherchée, différents niveaux de perméabilité sont nécessaires¹⁵⁸ ($1 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{atm}$ pour l'emballage et $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{atm}$ pour l'électronique organique). Les contraintes liées au vieillissement ou à la sensibilité à l'oxygène des systèmes électroniques organiques nécessitent un taux de perméabilité très bas. Afin d'améliorer davantage leurs propriétés barrières il est nécessaire d'élaborer des couches minces à basse température avec un procédé d'élaboration peu onéreux. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la perméabilité de films minces déposés sur un substrat polymère et aux différents procédés utilisés pour limiter la diffusion de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

a. Mécanisme de la perméabilité aux gaz

Le mécanisme de perméabilité aux gaz dans un film polymère est décrit sur la Fig. 27. Il peut être décomposé en trois étapes qui consistent en :

- L'absorption de molécules d'oxygène à la surface du polymère
- La diffusion de la molécule via les défauts
- La désorption sur l'autre face du polymère

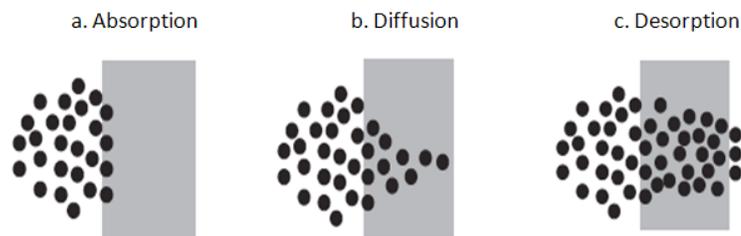


Figure 27: Mécanisme de perméabilité au gaz d'un film polymère

Des modèles mathématiques sont généralement utilisés pour décrire le phénomène de perméation de l'oxygène dans un matériau. La première étape est l'adsorption de l'oxygène à la surface du

substrat qui est décrit par un coefficient de solubilité s de l'oxygène par le polymère. Ce coefficient est défini par le ratio de la concentration c_s de gaz présent dans le polymère, par la concentration c_0 des molécules d'oxygène dans la phase gazeuse à pression atmosphérique (estimé à $24,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$).

$$s = \frac{c_s}{c_0}$$

La seconde étape qui correspond à la diffusion des molécules d'oxygène dans le polymère est décrite par la loi de Fick :

$$J(x,t) = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

où J est la densité du flux d'oxygène qui dépend du temps t et de la coordonnée x , qui correspond à la direction perpendiculaire à la surface du polymère. D est la constante de diffusion du gaz. La seconde loi de Fick permet de déterminer le temps de diffusion des molécules d'oxygène :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

Le principe de tout test de perméabilité consiste à fixer la pression partielle sur une des faces de l'échantillon (face amont) et à mesurer le flux de gaz traversant l'éprouvette du côté aval. Les éléments importants à considérer sont la pression partielle du gaz en amont, l'hygrométrie relative RH (qui indiquera la pression partielle pour les mesures d'eau) et la température.

Le flux de perméation J , est généralement nommé OTR pour Oxygen Transmission Rate et WVTR pour Water Vapor Transmission Rate et est fréquemment normalisé par rapport à la surface. L'amélioration des propriétés barrières d'un substrat par un dépôt s'exprime en BIF (Barrier Improvement Factor) qui exprime le rapport des flux stabilisés entre un substrat revêtu et le substrat nu. Il existe aussi des mesures indirectes de la perméabilité par des tests au calcium.¹⁵⁹ Il s'agit de déposer une couche de calcium avec une épaisseur connue sur un substrat transparent, puis de l'encapsuler par la couche barrière à caractériser et de l'exposer à des flux d'oxygène connus. En suivant l'oxydation du calcium par spectroscopie UV-Visible dans le temps, on peut estimer le flux de perméation par un calcul empirique.

b. Paramètres influant la perméabilité

Différentes études ont été menées afin de déterminer les paramètres qui régissent les propriétés barrières aux gaz tel que l'épaisseur de la couche et ses propriétés mécaniques.^{160, 161} La Fig. 28 résume les résultats des mesures de perméabilité barrière à l'oxygène obtenus avec différents procédés de dépôt (Evaporation, Pulvérisation magnétron et PECVD) de couches minces inorganiques. Ces études ont permis de déterminer l'existence d'une épaisseur critique qui correspond à l'épaisseur en dessous de laquelle il n'y a pas d'effet barrière. Les résultats reportés montrent qu'avec une couche d'oxyde d'environ 100 nm, un pouvoir barrière est obtenu avec les trois procédés. Au-dessus de cette épaisseur, la perméation est rapidement gérée par les défauts et la courbe donnant l'OTR en fonction de l'épaisseur restant constante. Au-delà d'une certaine épaisseur, l'OTR peut remonter en raison d'un niveau de contrainte trop élevé.

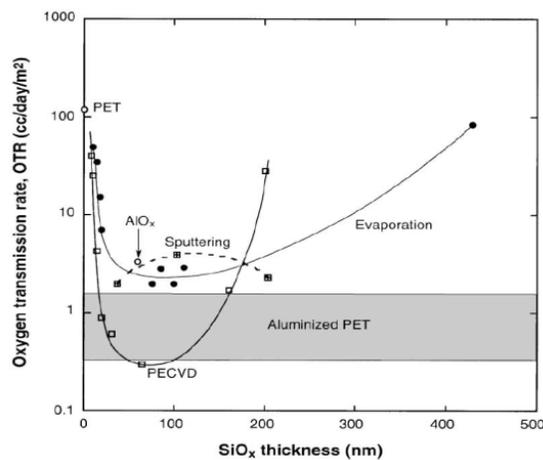


Figure 28: Influence de l'épaisseur de film de différentes natures sur les propriétés barrières à l'oxygène

La réalisation de dispositifs sur substrats souples engendre des contraintes supplémentaires telles que la flexibilité et la souplesse. La contrainte intrinsèque est un paramètre important, elle peut avoir un impact non négligeable sur les performances du système^{162, 163, 164}. En effet, une forte contrainte en tension, supérieure à la force de cohésion entre la couche et le substrat, mène à des fissures, tandis qu'un niveau élevé de contraintes en compression peut engendrer un phénomène d'« enroulement » du substrat. Cette contrainte a deux origines qui peuvent provenir:

- de la croissance de la couche et du désordre associé,
- du gradient de température existant lors du dépôt correspond à la contrainte thermique.

La contrainte intrinsèque peut être due, comme dans le cas d'un dépôt SiO_x, à un état de désordre associé à la présence de défauts dans le réseau Si-O. Ces défauts peuvent être de différents types : il peut s'agir de nanopores (0,3 – 1nm), de macro-défaut (>1 nm) ou de liaisons pendantes Si-OH.^{165,166,167} Les contraintes au sein de la couche protectrice peuvent provenir aussi du substrat et en

particulier à l'interface polymère/film.¹⁶⁸ En effet, si le substrat possède une forte rugosité ou une faible affinité avec le film, la qualité de la couche barrière peut être altérée.^{169, 170}

c. Les différents systèmes

Pour la réalisation de films barrières aux gaz, différentes stratégies ont été abordées. Les premiers films barrières étaient des systèmes en monocouche élaborés par des procédés plasma ou par voie humide. Les systèmes multicouches se sont révélés plus efficaces pour la réalisation de film barrière haute performance.

➤ Systèmes monocouches

La voie la plus utilisée pour la réalisation de films barrières au gaz est le dépôt de film d'oxyde de silicium ou d'aluminium sur l'une ou les deux faces du substrat polymère. Yelena et al.¹⁷¹ ont étudié le transport d'oxygène et de vapeur d'eau à travers différents systèmes composés de PET et d'oxyde de silicium déposés par pulvérisation magnétron. Les propriétés barrières sont induites par les défauts de la couche de silice. Le dépôt de couche SiO_x sur les deux faces du substrat permet de gagner un ordre de grandeur sur la perméabilité. Par contre ces couches possèdent de moins bonnes performances barrières à la vapeur d'eau. Ceci est lié aux interactions entre les molécules d'eau et l'oxyde. Les films barrière à base d'alumine (Al_2O_3) ont montré d'excellentes propriétés barrière aux gaz notamment à la vapeur d'eau.¹⁷² Les films ont été réalisés par ablation laser avec une température de dépôt à 120°C sur des substrats en polyéthyl naphthalène (PEN) permettant d'obtenir des films très denses avec très peu de défauts structuraux. Les valeurs WVTR sont de l'ordre de 10^{-3} g/m²/j avec une épaisseur de seulement quelques dizaines de nanomètres.

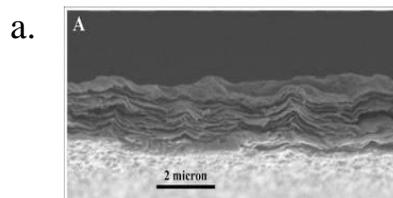
Généralement, l'obtention d'une couche SiO_x de bonne qualité avec différents précurseurs permet d'obtenir des valeurs de perméabilité à l'oxygène de l'ordre de 10 cm³/m²/j¹⁷³ et de $0,3$ g/m²/j pour la vapeur d'eau.¹⁷⁴ A pression atmosphérique, les premières études des propriétés barrières ont été réalisées en décharge filamentaire. Dans ce type de décharge, les films ont trop de défauts structuraux pour avoir un pouvoir barrière notable. D'autres études ont montré que les films SiO_x déposés en décharge homogène possèdent un pouvoir barrière. Cependant, les valeurs de perméabilité leur permettent de viser des applications dans l'emballage alimentaire. Récemment le groupe de M. C. M. Van den Sanden a élaboré des films avec des propriétés barrières aux gaz exceptionnelles à pression atmosphérique¹⁷⁴. Pour des épaisseurs d'environ 200 nm, les valeurs de perméabilité sont en dessous des seuils de détection de l'appareil pour l'oxygène et la vapeur d'eau. Ils relient les propriétés barrières obtenues grâce à une excellente qualité de SiO_x .

Les films SiN_x possèdent aussi de bonnes propriétés barrières aux gaz. E. Lay et al.¹⁷⁵ ont développé des couches SiN_x par un procédé plasma à inductance couplé à la CVD avec un mélange de gaz SiH_4/NH_3 . Les résultats montrent un lien direct entre les contraintes internes et le niveau de perméabilité. Lorsque la contrainte interne de la couche (contrôlé par le ratio NH_3/SiH_4) devient trop élevé (environs – 100 MPa), les performances de la couche diminuent drastiquement. Les auteurs montrent en plus que l'amélioration de l'adhésion de la couche par un prétraitement plasma améliore les performances barrières (valeurs WVTR avant traitement 0,05 $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$ – après traitement 0,02 $\text{g}/\text{m}^2/\text{j}$).

➤ Systèmes multicouches

Pour des applications qui demandent des taux de perméation très faibles, les systèmes d'encapsulation en monocouche ne sont généralement pas suffisants. Des empilements alternant des couches « dures » et « molles » (polymère/inorganique) ont été développés. La couche polymère permet d'apporter de la flexibilité au système et de limiter la propagation des défauts de la couche dure. Les propriétés barrières aux gaz sont régies par les parties inorganiques de la structure. Ainsi, la tortuosité du passage du gaz est augmentée.

Le procédé de dépôt « *couche par couche* » a été utilisé pour la fabrication de films hydrides et conforte l'intérêt d'augmenter la tortuosité du passage du gaz. La stratégie de base est d'assembler des nanocharges inorganiques lamellaires avec des polymères polyélectrolytes comme représenté sur la Fig. 29 . Les nanocharges sont des argiles montmorillonites d'épaisseur de 2-3 nm et avec une surface de l'ordre du micromètre carré. Ainsi, des films avec une structure multicouche ayant des propriétés mécaniques proches de l'acier ont été obtenus avec des valeurs de perméabilité aux gaz très faibles^{176, 177}. Le résultat le plus remarquable provient des travaux de M. A. Priolo et al.¹⁷⁸ avec un film multicouche de PEI/PAA/MTM (polyéthylène imines/ polyacrylique acide/ Montmorillonites) possédant des propriétés « *super gas barrier* » transparentes avec des épaisseurs inférieures à 100 nm. Ces résultats sont dus à la fois à l'ordonnement des lamelles des argiles mais aussi à la réticulation entre les couches polymères qui apportent elles aussi des propriétés barrières.



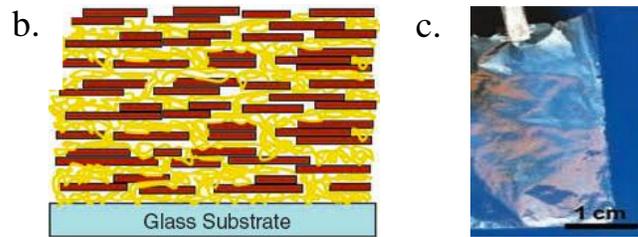


Figure 29: Structure typique d'un film nanocomposite élaboré par la méthode couche par couche¹⁷⁹. La Fig. A est une observation au microscope électronique en vue transverse. La Fig. B une représentation schématique de la structure du film et C est une photographie du film

Des travaux ont montré que l'alternance des couches inorganiques de natures chimiques différentes permettrait de bloquer la propagation des défauts d'une couche à l'autre.^{180, 181} Les valeurs de perméabilité sont de l'ordre de 0,28 mL/cm²/j pour l'oxygène et 0,01 gr/cm²/j pour l'eau. Toutefois, au dessus d'une certaine épaisseur la contrainte appliquée au système est trop importante menant à des craquelures ou des fissures. Plusieurs auteurs ont montré la possibilité d'obtenir des alternances couches organiques/inorganiques par procédé plasma¹⁸². Un système multicouche composé d'une alternance de couches organiques (*pp*-SiO_xC_yH_z) et inorganiques (SiO_x) a été déposé à partir d'un même précurseur organosilicé (HMDSO) par PECVD à température ambiante. Les auteurs n'ont pu déterminer les valeurs de WVTR et d'OTR de leur système car les valeurs étaient en dessous du seuil de détection de leur appareil (inférieures à 5.10⁻³ g/m²/j et 5.10⁻³ cm³/m²/j pour respectivement la vapeur d'eau et l'oxygène). A. M. Coclite et al.¹⁸³ ont utilisé un couplage entre la technique *i*CVD et plasma pour réaliser un multicouche siloxane SiO_xC_yH_z/SiO_x. Le film SiO_x est déposé par PECVD avec un mélange stœchiométrique HMDSO/O₂. L'influence de la méthode de dépôt du film organique est comparée et ne montre pas de pouvoir barrière. Les mesures topographiques révèlent une rugosité plus faible que le substrat en utilisant la technique *i*CVD. Ainsi, les défauts d'aspérités de la surface du substrat sont recouverts par ce procédé. Les mesures de perméabilité montrent une amélioration du pouvoir barrière en augmentant le nombre de bicouches jusqu'à un facteur 100 obtenu avec 3 couches de SiO_x d'épaisseur de 100 nm.

L'obtention de films barrière aux gaz dépend de nombreux paramètres tel que la nature de la couche, le procédé d'élaboration, le type de défaut de la couche ou la qualité des interfaces entre chaque couche. L'utilisation de la technologie plasma à pression atmosphérique a de nombreux avantages pour la réalisation de couche barrière au gaz. Elle permet notamment de réaliser des films SiO_x de bonne qualité à basse température. De part son côté industrialisable, ce procédé permet aussi d'élaborer des films transparent en monocouche ou en multicouche.

Stratégie adoptée

Dans le cas de l'élaboration de films barrières aux gaz par un procédé plasma, différentes stratégies peuvent être utilisées. La structure la plus préconisée est la silice. Toutefois, à pression atmosphérique l'obtention de monocouche hautement performante est difficile. Pour cela un système multicouche composé de film organique et inorganique est envisagé. Le précurseur utilisé est l'hexamethyldisiloxane qui permet en fonction des paramètres plasma l'obtention d'un film ayant une structure chimique proche du SiO_x ou du polydimethyldisiloxane. L'objet de notre travail portera sur l'aspect caractérisation des couches minces siloxanes en fonction des paramètres plasma et sur l'amélioration des performances barrières des films SiO_x .

4. Film nanocomposite barrière aux ultraviolets

L'élaboration de films minces absorbant les UV a un intérêt dans plusieurs domaines tel que l'emballage alimentaire, la protection de panneaux d'affichage ou la microélectronique organique. Souvent ces films sont associés à une couche barrière à l'oxygène pour ralentir le processus de vieillissement. Ces films ont pour but de minimiser le vieillissement de matériaux sensibles aux UV qui souvent jaunissent ou craquèlent par des processus de réticulation, d'oxydation ou de coupure de chaîne polymère. Le but des films nanocomposites est de combiner à la fois les propriétés de la matrice polymère et des propriétés des matériaux inorganiques.

a. Intérêt de TiO_2

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur à large bande interdite. Ses propriétés électroniques, optiques ou catalytiques dépendent fortement de la structure cristallographique. L'agencement cristallographique du TiO_2 peut se présenter sous trois formes différentes qui sont la brookite (orthorhombique), l'anatase (tétragonale) et le rutile (tétragonale). Ces différentes structures cristallisent en fonction du mode de synthèse utilisé. L'anatase et le rutile sont les formes les plus stables et étudiées. La différence entre ces structures est due aux distances entre les atomes de titane et d'oxygène comme représenté sur la Fig. 30.

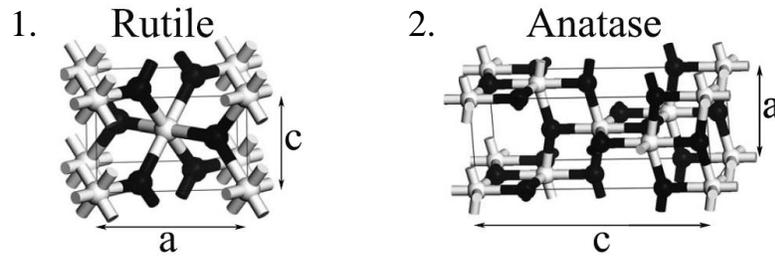


Figure 30: Structure cristallographique de la structure rutile (1) et anatase (2). Les atomes de titane et d'oxygène sont respectivement en blanc et noir

Dans le cadre de films barrières aux UV, nous nous sommes intéressés à TiO_2 pour ces propriétés optiques et notamment à sa largeur de bande interdite. Plus celle-ci sera grande plus les photons de grande énergie seront absorbés. Suivant la méthode d'élaboration, la valeur de cette bande est variable. Elle est généralement de 3eV pour le rutile et 3,2 eV pour l'anatase.

b. Films nanocomposites

L'obtention de films nanocomposites est encore à ce jour un objet d'attention dans de nombreux thèmes de recherche. Dans ce contexte, diverses stratégies ont été adoptées. Les premières méthodes ont consisté à introduire des nanoparticules de TiO_2 modifiées dans une solution de polymère. La mise en forme du film s'effectue à l'aide de la tournette. Cependant, cette stratégie nécessite la manipulation et la modification chimique des nanocharges pour une meilleure dispersion des nanocharges dans la matrice. Une autre voie consiste à l'élaboration de film poreux ou mésoporeux pour la synthèse de nanocristaux. T. C. Wang *et al.* ont démontré la possibilité de synthétiser *in-situ* des nanoparticules d'argent d'environ 10 nm au sein d'une matrice polyélectrolyte à l'aide de la méthode dite « couche par couche »¹⁸⁴. L'idée de base est d'élaborer un film contenant des groupements chimiques jouant le rôle de nano-réacteurs pour la croissance de nanoparticules. Dans ce travail la croissance de nanoparticules d'argent s'effectue par réduction de l'acétate d'argent via des interactions ioniques avec le polyélectrolyte et une réduction de H_2 . Les films nanocomposites ont été observés par microscopie électronique en transmission et les images sont représentées sur la Fig. 31.

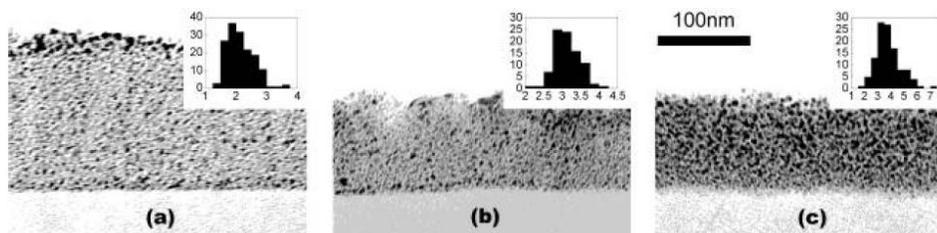


Figure 31: Image TEM de film PAH/PAA à pH 4,5 (a), 3,5 (b) et 2,5 (c)

E. Kharlampieva et al.¹⁸⁵ et T. Coradin et al.¹⁸⁶ ont pu montré la possibilité de faire croître des nanoparticules de TiO₂ et de SiO₂ en s'inspirant des procédés observés dans la nature et plus particulièrement en s'inspirant des algues. En effet, certaines algues ou d'autres plantes, ont la faculté de faire croître des nanostructures inorganiques dans le but de se protéger de leur environnement. Cette voie présente l'avantage de se faire à température ambiante et à pH physiologique. Elle consiste à mettre en contact des biomolécules (protéines, peptides), souvent des acides aminés avec un précurseur de titane comme le [Ti(IV) bis(ammoniumlactato) dihydroxide] (appelé TibisLac par la suite). Ils ont ainsi pu obtenir des particules de TiO₂ de taille nanométrique. Les mesures optiques ont montré une largeur de bande d'énergie interdite à 3,2 eV caractéristique de l'anatase. Cependant, les mesures par diffraction de rayon X n'ont pas permis de déterminer la structure cristalline des nanoparticules, soit pour des raisons liées à une faible concentration en nanoparticules soit tout simplement pour des raisons liées à une structure majoritairement amorphe. Basées sur ces travaux, N. Laugel et al.¹⁸⁷ ont élaboré des films par la méthode « couche par couche » pour la croissance *in situ* de nanoparticules de TiO₂. La croissance du TiO₂ s'est alors effectuée au sein du film par réaction de polycondensation en milieu confiné entre les cations (amines secondaires) du polymère et le TibisLac. Après le dépôt du dépôt, les analyses de diffraction des rayons X, de MET et de spectroscopie UV-Vis ont mis en évidence la formation de nanoparticules de TiO₂ avec une structure cristalline de type anatase. Ce procédé présente l'avantage de préparer *in situ* des nanoparticules sans passer par des étapes de modifications. Toutefois, l'élaboration de ce type de film est lente à mettre en œuvre et le film obtenu possède de mauvaises propriétés mécaniques.

La technologie plasma a déjà été utilisée pour l'élaboration de films nanocomposites. Souvent, durant la polymérisation plasma, une autre technique de dépôt est associée comme l'évaporation thermique ou la pulvérisation pour la formation des nanoparticules inorganiques. Le groupe de H. Biedermann¹⁸⁸ a fortement contribué aux développements de polymères plasma nanocomposites. Leur contribution a très largement été basée sur le dépôt par pulvérisation cathodique de nanoparticules métalliques couplé à l'introduction sous forme gaz de précurseurs hydrocarbonés^{189, 190} ou fluorés¹⁹¹. Ces travaux démontrent la possibilité d'obtenir des films minces homogènes nanocomposites ayant des propriétés optiques, magnétiques ou biologiques intéressantes. A. Kieswov et al.¹⁹² ont élaboré des films polymères plasma à partir de l'hexaméthylsilazane et de nanoparticules d'argent. Une percolation des nanocharges a été obtenue permettant des propriétés de transport par des mécanismes de conduction tunnel.

Stratégie adoptée

S'inspirant des travaux précédents pour l'élaboration de film nanocomposite, nous proposons une stratégie utilisant un polymère plasma comme matrice réactive pour la croissance de nanoparticule de titane. La matrice sera composée d'une structure siloxane dopée par des groupements aminés qui permettront de condenser avec les molécules de TibisLac pour la croissance de nanoparticule de TiO₂. Cette voie permet ainsi l'élaboration d'un film nanocomposite absorbeur d'ultra-violet.

V. Conclusion bibliographique

Comparé aux autres techniques d'élaboration, le procédé plasma à pression atmosphérique constitue un réel intérêt comparé aux autres procédés notamment pour sa facilité d'industrialisation. Ce procédé permet notamment de faire des dépôts sur substrat polymère sur de grandes surfaces. Toutefois, ce procédé nécessite encore des études approfondies sur l'influence des paramètres plasma (influence de la nature du gaz, de la concentration de monomère ou de la puissance) sur la croissance et la structure des films polymères plasma. En effet, généralement la polymérisation plasma génère l'obtention de films réticulés ou ramifiés et amorphes. Cependant, à ce jour l'architecture des films polymères plasma reste complexe à prédire et difficile à déterminer. Dans ce cadre, une approche multi-technique sera utilisée permettant une meilleure compréhension des mécanismes de croissance des films polymères plasma.

L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer et de caractériser des systèmes barrières aux liquides, aux gaz et aux UV déposés par polymérisation plasma par décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique. En fonction du précurseur utilisé et de la propriété recherchée, une adaptation des paramètres plasma est nécessaire. Ainsi au cours de ce travail il y sera développé des structures ou des architectures moléculaires permettant d'atteindre les meilleures performances.

Chapitre 2

Matériels et Méthodes

I. Dispositif expérimental	59
1. Le réacteur plasma	59
2. Matériaux utilisés.....	62
II. Technique d'analyse de la structure moléculaire	65
1. Spectroscopie infrarouge	65
2. Résonance Magnétique Nucléaire.....	66
3. Spectrométrie de masse à temps de vol par désorption/ionisation laser assisté par matrice	67
4. Diffraction des rayons X.....	69
5. Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	70
III. Technique d'analyse de surface	72
1. Ellipsométrie spectroscopique	72
2. Spectroscopie de photoélectrons X.....	73
3. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)	75
4. Microscopie électronique à balayage.....	75
5. Microscopie à Force Atomique (AFM)	76
6. Mesure du potentiel d'écoulement.....	78
7. Mesure de mouillabilité	79
IV. Autres techniques de caractérisations	81
1. Mesure de la perméabilité aux gaz.....	81
2. Calorimétrie différentielle à balayage.....	82
3. Spectrophotométrie UV-Visible	82

Ce chapitre est consacré aux moyens expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse. Tout d'abord, une description du réacteur plasma à pression atmosphérique et des précurseurs est faite. L'architecture des polymères plasmas étant très complexe, une approche multi-technique est réalisée afin d'obtenir un maximum d'informations des espèces formées lors de la polymérisation plasma. Des techniques d'analyses physico-chimiques de surfaces et de structures ont permis d'évaluer l'architecture moléculaire des polymères plasmas en fonction des paramètres plasmas.

I. Dispositif expérimental

1. Le réacteur plasma

Les films polymères plasmas sont élaborés à l'aide d'un prototype plasma semi-industriel dynamique à pression atmosphérique développé par le groupe VITO Plasma Technology et est représenté sur la Fig.32. Le prototype est constitué d'un bloc plasma mobile et d'une table jouant le rôle d'électrode. L'ensemble des deux parties est entouré d'une cage de Faraday pour limiter les nuisances électriques et électromagnétiques. L'électrode de la tête supérieure du plasma est composée de deux plaques d'aluminium de surface $8,8 \times 34,1 \text{ cm}^2$ collées sur deux diélectriques en borosilicate d'épaisseur 3,25 mm. Ces électrodes sont refroidies par un circuit d'eau contrôlé par un refroidisseur WK 500 de Lauda – Brinkmann. L'électrode du bas est une plaque d'aluminium de 1 mètre recouverte d'un film plastique jouant aussi le rôle de diélectrique. La distance entre les deux électrodes est modulable à l'aide de vis disposé autour de l'électrode du haut. Le temps de dépôt est contrôlé par le nombre de passes et la vitesse de déplacement de l'électrode supérieure.

Afin d'obtenir une phase plasma, une tension sinusoïdale (de l'ordre de quelques dizaines de kilovolts) avec une fréquence de 6kHz est appliquée entre les deux blocs électrodes délivré par un générateur G10 S de chez AFS. La tension et l'intensité à la sortie du générateur sont mesurées par un oscilloscope provenant de Tektronix (TDS 1002B)

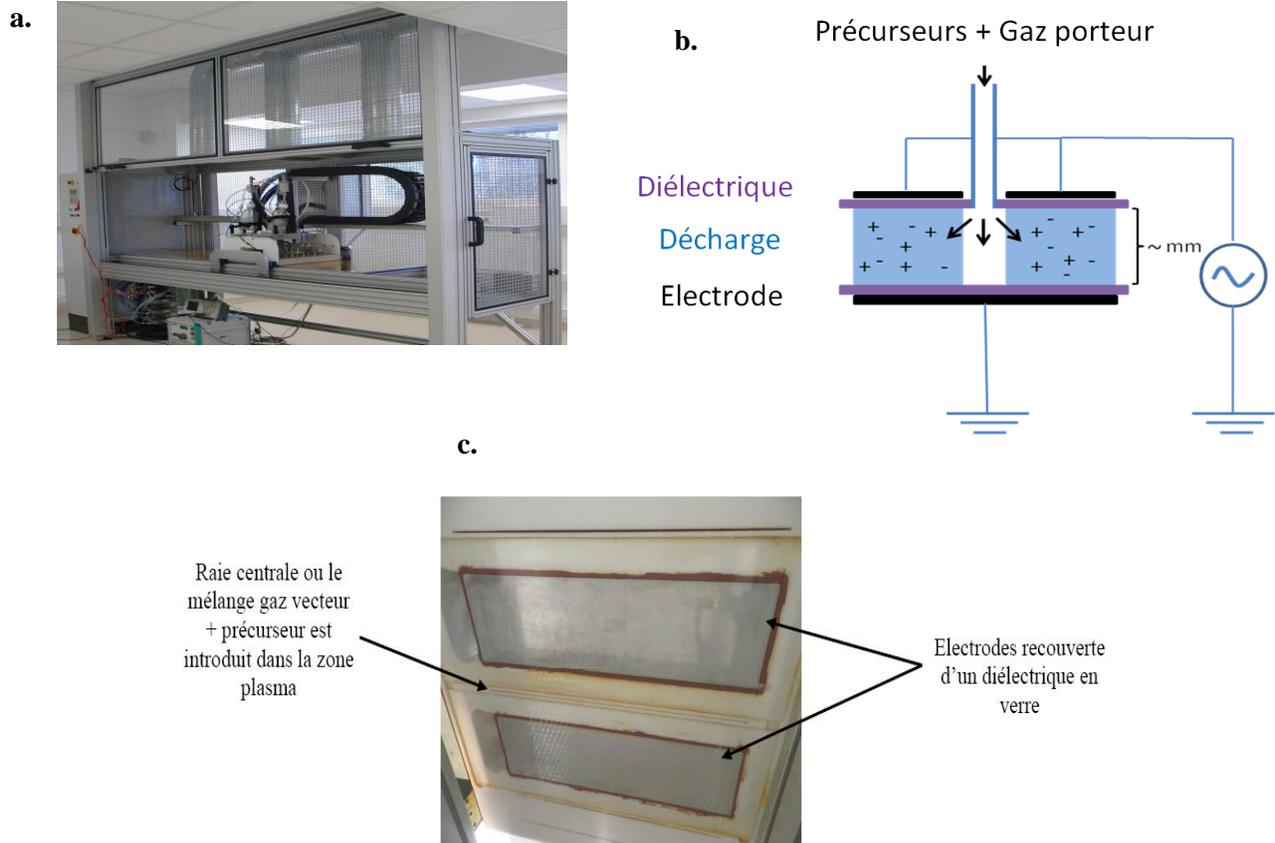


Figure 32 : Photographie du prototype plasma DBD à pression atmosphérique (a), schéma du prototype (b) et photographie des électrodes du bloc mobile (c)

Les précurseurs sont introduits par une fente entre les deux électrodes via un nébuliseur TSI 3076. Le fonctionnement du nébuliseur est représenté sur la Fig. 33. Un gaz est introduit dans l'atomiseur avec un flux défini (de l'ordre de 0,5 – 3 slm), et par capillarité, le précurseur est ainsi injecté dans l'atomiseur. Sous la pression du gaz, un nébullat est formé et est constitué d'une distribution de gouttelettes sub-micrométriques (50 nm à 300 nm). Pour évaluer la consommation de précurseur, une mesure de la masse tube à essais avant et après est effectuée.

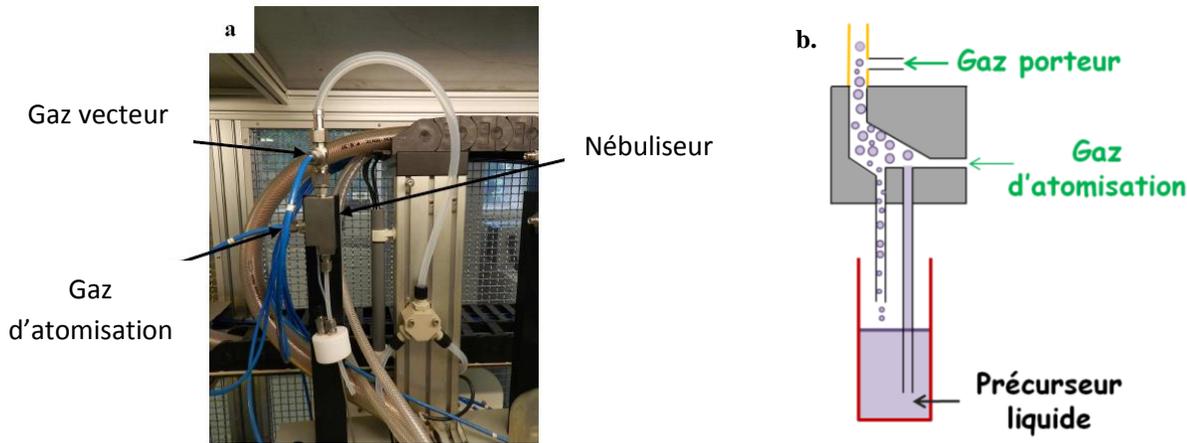


Figure 33: Photographie de l'atomiseur (a) et son schéma de principe (b)

Par la suite, via un gaz porteur, les gouttelettes du précurseur sont introduites au sein du plasma. Le contrôle du flux de gaz et de la pression d'atomisation est effectué à l'aide de régulateur de flux de chez MKS. Les caractéristiques concernant les flux de gaz sont répertoriés dans le Tabl.2. Le flux de gaz est généralement caractérisé par le nombre de Reynolds. Dans notre cas, le régime de flux est laminaire (Régime turbulent : $Re > 2000$).

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des paramètres plasma liés au flux de gaz. Q correspond aux flux de gaz, d_{gap} est la distance inter-électrode, μ et ρ sont respectivement la viscosité et la densité du gaz à 25 °C.

La vitesse est donnée par la relation $v = Q/(d.L)$ et le nombre de Reynolds est calculé par la relation $Re = v.d.\rho / \mu$.

	$Q_{porteur}$ (slm)	$Q_{atomiseur}$ (slm)	Q_{global} (slm)	d_{gap} (mm)	L (mm)	v ($cm.s^{-1}$)	μ (Pa.s)	ρ ($kg.m^{-3}$)	Re
Azote (N₂)	30	0,5 - 5	30 - 35	1,5	8,8	5,69	$17,6.10^{-6}$	1,16	557
Helium (He)	10	0,5 - 5	10 - 15	2	8,8	0,95	$8,8.10^{-6}$	0,08	17,3

La nature de la décharge a une forte influence sur les mécanismes de croissance de film polymère plasma. Cependant, notre dispositif expérimental ne permet pas de déterminer les caractéristiques électriques de la décharge comme le type de décharge ou le nombre et l'énergie d'un filament. Afin de pouvoir comparer les dépôts en fonction des paramètres plasmas, nous prenons en compte seulement la puissance appliquée aux bornes des électrodes mais cette dernière ne correspondant pas à la puissance réelle de la décharge. Pour déterminer une énergie par molécules, la quantité de précurseur est pesée avant et après le dépôt.

Dans le cas de dépôt sur silicium et verre, les substrats ont été préalablement nettoyés de la façon suivante :

- Bain aux ultrasons dans l'eau pendant 10 min ;
- Bain aux ultrasons dans l'éthanol pendant dans 10 min ;
- Immersion des substrats dans une solution piranha (H_2O_2 : H_2SO_4) pendant quelques minutes ;
- Immersion dans l'eau milliQ ultra pure ;
- Séchage sous atmosphère N_2 .

De plus, une étape d'activation par plasma est toujours effectuée afin d'améliorer l'adhésion entre le film polymère plasma et le substrat.

2. Matériaux utilisés

Au cours de ce travail de thèse, trois types de précurseurs ont été utilisés pour l'élaboration de film mince. Le choix des précurseurs est effectué en fonction de propriétés recherchées mais aussi par rapport aux possibilités techniques du prototype plasma. En effet, pour une nébulisation efficace, il est primordial que le monomère soit à l'état liquide avec une faible viscosité à température ambiante. Notre choix c'est porté sur trois monomères pour obtenir les propriétés voulues.

Pour la réalisation de films à faible énergie de surface, un monomère amphiphile, le 1H, 1H, 2H, 2H Perfluorodecyl acrylate est utilisé pour l'obtention de films à très faible énergie de surface. Ce monomère, représenté sur la Fig. 34, peut être décomposé en trois sections. La partie hydrophile est composée d'une fonction acrylate permettant une polymérisation radicalaire en voie conventionnelle par ouverture de la double liaison. La seconde section appelée espaceur est composée de groupements hydrocarbonés. Elle influence la rigidité de la partie hydrophobe par sa longueur et par sa composition chimique. La partie hydrophobe est une chaîne fluorée composée de sept groupements ($-CF_2$) avec un groupement $-CF_3$ en bout de chaîne.

Caractéristiques du 1H, 1H, 2H,2H Perfluorodecyl Acrylate (PFDA):

Masse molaire: 518,17 g/mol

Densité: 1,67 g/mL

Formule semi-développée : $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$

Formule développée:

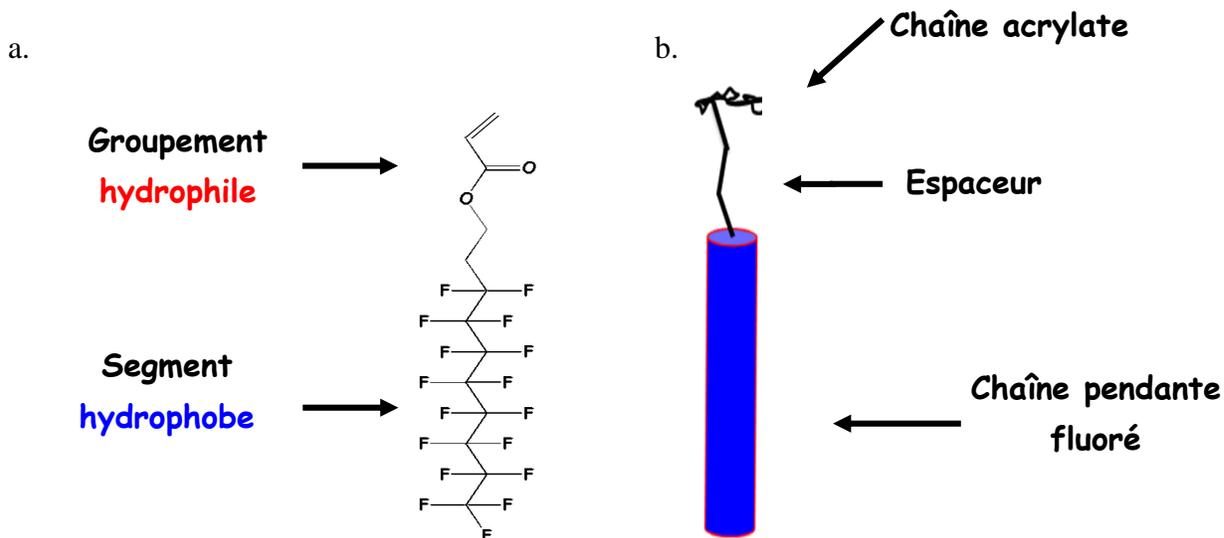


Figure 34: Formule développée (a) et représentation schématique (b) de la molécule de PFDA

L'hexamethyldisiloxane est utilisé dans le cadre de la réalisation de couches barrières aux gaz et comme matrice pour la croissance de nanocristaux de TiO_2 . Ce précurseur permet d'obtenir des films ayant une structure moléculaire proche du polydiméthylsiloxane (PDMS) ou de l'oxyde de silicium (SiO_2) en fonction des conditions de dépôts.

Caractéristiques de l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) :

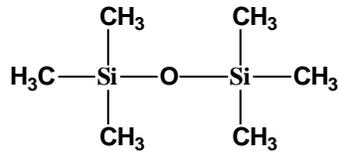
Masse molaire: 162,38 g/mol

Densité : 0,76

Formule semi-développée: $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$

Formule brute : $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSi}_2$

Formule développée :



Dans le but de faire croître des nanoparticules de TiO_2 par des fonctions basiques, notre choix c'est porté sur le monomère allylamine. C'est un monomère insaturé ou la polymérisation par voie conventionnelle s'initie par la double liaison du groupement vinylique

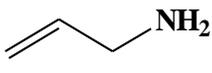
Caractéristiques de l'allylamine (Aam) :

Masse molaire : 57,09 g/mol

Densité : 0,76

Formule semi-développée : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$

Formule brute : $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$

Formule développée : 

La Fig. 35 représente l'évolution de la consommation de molécules des trois précurseurs en fonction de la pression d'atomisation. Les résultats ont été obtenus par mesures de la masse du précurseur avant et après dépôt et montrent une augmentation linéaire de la consommation. Ces valeurs sont représentatives de la consommation de molécules en sortie de l'atomiseur mais elles ne prennent pas en compte les pertes de matière dans le système d'injection vers la zone de décharge.

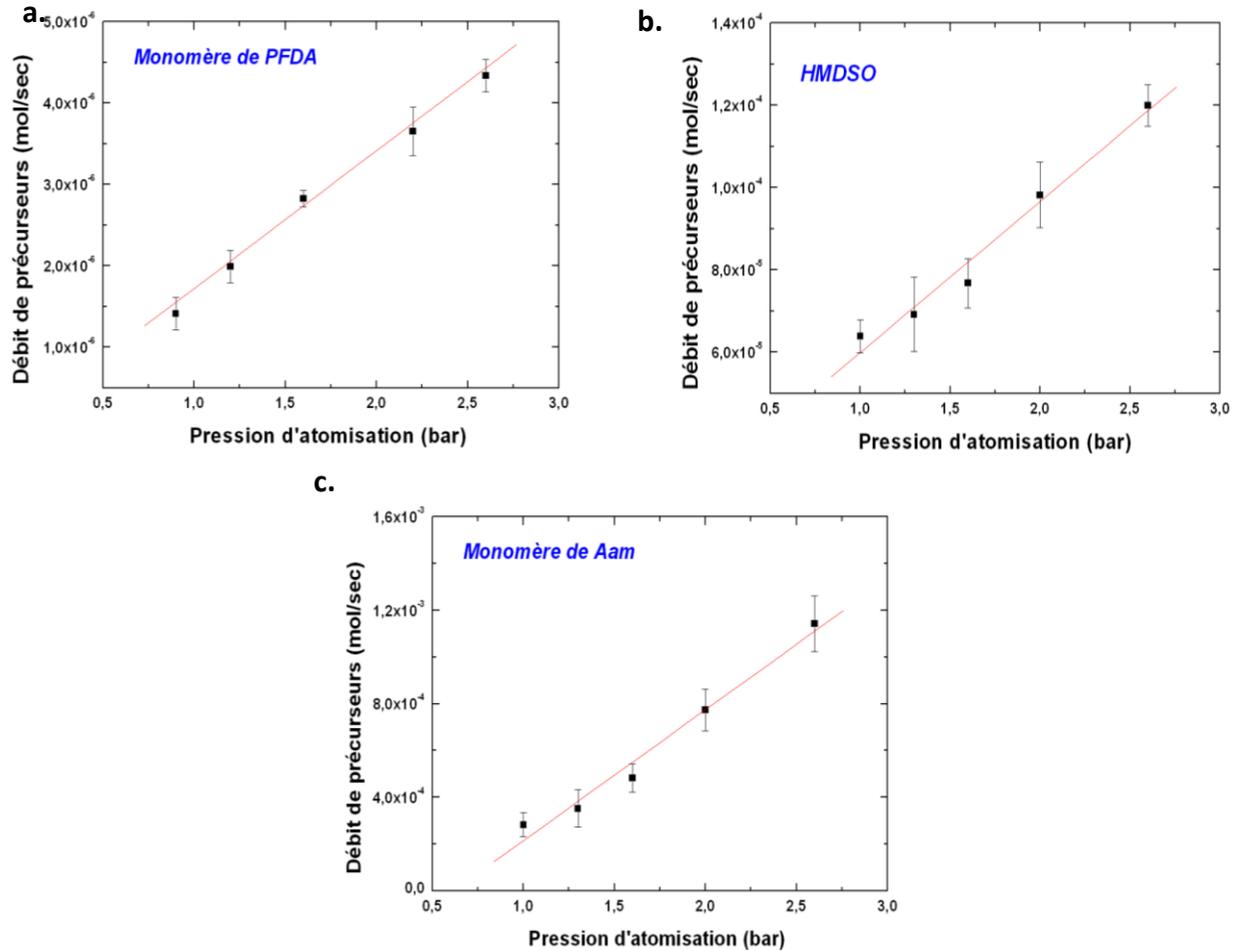


Figure 35: Evolution de la consommation de précurseur en fonction de la pression d'atomisation (a) PFDA (avec un flux de gaz porteur hélium de 10 slm) (b) HMDSO (avec un flux de gaz porteur N₂ de 30 slm) et (c) Aam (avec un flux de gaz porteur N₂ de 30 slm)

Après avoir présenté le prototype plasma ainsi que les précurseurs utilisés pour la construction des films, nous allons à présent décrire les différentes techniques de caractérisation utilisées.

II. Technique d'analyse de la structure moléculaire

1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission est utilisée pour déterminer la composition chimique des films. Cette technique est fondée sur la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon soumis à un rayonnement infrarouge. Selon la loi de Beer Lambert, l'absorption est liée au coefficient

d'extinction molaire ε du matériau, c la concentration du produit et l l'épaisseur de l'échantillon. I_0 est l'intensité du faisceau incident et I l'intensité du faisceau transmis.

$$A = \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cl$$

A chaque fréquence ou mode de vibration, une fonction chimique lui est associée. Les différents modes de vibration dépendent de la géométrie de la molécule, de sa symétrie et aussi de son environnement local. Par conséquent, pour chaque matériau analysé, un ensemble de bandes d'absorptions caractéristiques permet d'identifier les fonctions chimiques. L'appareil utilisé est un spectroscope Bruker Tensor 27. Les films sont directement déposés sur pastille KBr et analysés en mode transmission afin d'avoir également une information sur l'épaisseur de ces derniers.

2. Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique largement utilisée pour la caractérisation moléculaire en sciences des matériaux. Elle consiste, sous l'influence d'un champ magnétique intense, à sonder la réponse des noyaux atomiques possédant un spin nucléaire non nul (^1H , ^{13}C , ...) sollicités par un champ électromagnétique radiofréquence¹⁹³. Le spin peut prendre dans certains cas $2I+1$ niveaux d'énergie par effet Zeeman. Par conséquent, le spin atomique passe d'un niveau d'énergie fondamental à un niveau supérieur. La fréquence (ν), à laquelle se produit la transition, est déterminée par l'équation, avec γ qui correspond au moment gyromagnétique:

$$\nu = \gamma B / 2\pi$$

La mesure RMN sonde l'environnement local du noyau étudié. L'absorption du champ magnétique par un noyau atomique est influencée par son environnement chimique. Par conséquent, la fréquence de résonance dépendra de cet environnement. D'un point de vue expérimental, la mesure de l'absorption de l'échantillon d'un champ magnétique appliqué B_0 est faite en fonction de la fréquence de l'onde de sollicitation.

Suivant l'appareillage, l'échelle de fréquence diffère suivant le champ appliqué. Pour pouvoir comparer les mesures entre elles, une échelle universelle de déplacement chimique δ est utilisée et est définie par :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu_{\text{res}} - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}}$$

La RMN peut s'appliquer aussi bien aux échantillons en phase liquide que solide. La RMN de l'état solide est une technique moins répandue qu'à l'état liquide car les mesures sont plus complexes et difficiles à interpréter. Cette technique reste cependant indispensable à l'étude des molécules insolubles et des matériaux solides, comme dans le cas des polymères plasmas.

Au cours de cette étude, les analyses sont effectuées à l'état solide pour obtenir une information sur la totalité du film polymère plasma. Le spectromètre utilisé durant cette étude est un spectromètre 400 MHz Solid State Avance III de chez Bruker. La référence pour calibrer l'appareillage est le tétraméthylsilane où la résonance est fixée à 0. Les expériences ont lieu à température ambiante. Les échantillons, sous forme de poudres, sont placés dans un rotor en oxyde de zirconium puis pivotés à l'angle magique à une fréquence de l'ordre de la dizaine de kilohertz. Les noyaux étudiés durant ce travail de thèse sont ^{13}C et ^{29}Si .

3. Spectrométrie de masse à temps de vol par désorption/ionisation laser assisté par matrice

Dans le cadre de l'étude de l'architecture moléculaire de film polymère plasma, la spectrométrie de masse est un outil efficace pour identifier les espèces moléculaires présentes dans le film. Dans la littérature, la technique la plus utilisée pour la caractérisation de film mince est la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS) qui est basée sur la détection de particules chargées (ions secondaires) produits par un bombardement d'ion incident (ions primaires). Les ions secondaires émis sont issus des couches superficielles et renseignent sur les fonctions chimiques présentes en extrême surface du matériau. Le SIMS est considéré comme une technique destructive qui ne permet d'analyser que des fragments du matériau. Pour limiter la décomposition des espèces durant l'ionisation, des techniques de désorption/ionisation dites « douces » sont développées. Ces techniques ont pour but de limiter la fragmentation et d'augmenter la gamme de masse des espèces à détecter.

La spectrométrie de masse par désorption/ionisation laser assistée par matrice, plus connue sous « Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation Mass Spectrometry » (MALDI/MS)¹⁹⁴, consiste à irradier un échantillon, nommé analyte, au contact d'une matrice par des impulsions LASER. Le

principe de la mesure est représenté sur la Fig. 36. La matrice a pour but d'absorber de manière sélective l'énergie du LASER conduisant à des phénomènes de désorption et d'ionisation limitant la fragmentation de l'analyte. Il s'en suit la formation et l'expansion d'une phase gaz constituée par des molécules de la matrice et de l'analyte qui sont entraînées dans le détecteur. Ainsi, les molécules cibles se retrouvent de manière intacte dans le détecteur et y sont ionisées par des processus de transferts de protons et/ou de cations. Par conséquent, le choix de la matrice ainsi que la maîtrise des paramètres LASER sont des paramètres importants pour obtenir une analyse efficace et fiable de l'échantillon.

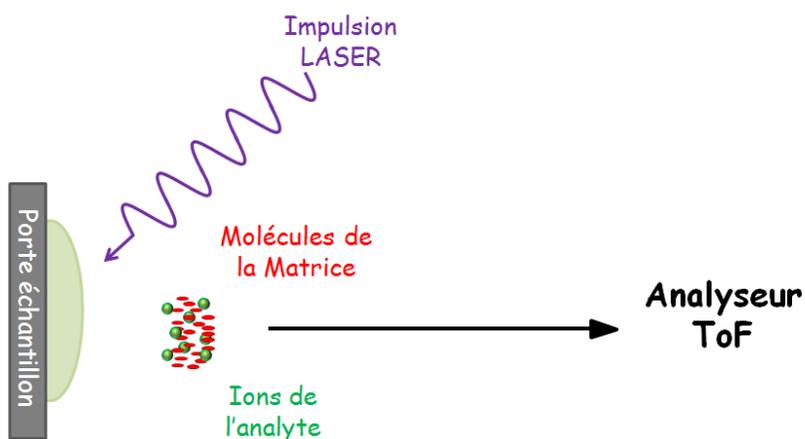


Figure 36 : Représentation schématique d'une analyse MALDI-ToF/MS

Historiquement, le MALDI a surtout été utilisé pour l'analyse de biomolécules puis appliqué à l'analyse de polymères synthétiques¹⁹⁵. La technique MALDI/MS possède de nombreux avantages notamment par sa grande sensibilité (de l'ordre du picomoles). Elle conduit surtout à une désorption et l'ionisation de molécules intactes même de très hauts poids moléculaires. Ceci permet l'étude en masse de molécules beaucoup plus élevées que celles obtenues en SIMS. De plus, la mesure du poids moléculaire et l'analyse de la structure chimique des groupements terminaux sont accessibles. Cependant, la technique MALDI/MS possède une restriction due à la distribution en énergie des ions formés qui est causée par le processus d'ionisation. Par conséquent, tous les ions ne sont pas désorbés et ionisés en même lieu et place. De plus, des collisions peuvent avoir lieu entraînant un ralentissement des molécules de la matrice et de l'analyte. Du fait de ce ralentissement, les ions de même masse n'ont plus la même énergie cinétique et vont arriver à des temps différents sur le détecteur. Dans le cadre de l'étude de la structure moléculaire des films

polymères plasmas, la technique MALDI permet d'étudier uniquement les parties solubles du film. Après désorption, les espèces sont séparées et analysées par un analyseur à temps de vol (ToF pour Time of Flight) qui consiste à séparer les espèces en fonction de leur masse.

Ainsi, la masse moléculaire moyenne en nombre et en masse ainsi que le degré de polymérisation peuvent être déterminée par les équations suivantes :

Masse moléculaire moyenne en nombre :

$$M_n = \frac{\text{Masse totale}}{\text{Nbr total de chaines}} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i}$$

Masse moléculaire moyenne en masse :

$$M_w = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=0}^{\infty} N_i M_i}$$

Indice de polydispersité :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

L'appareillage utilisé est un spectromètre de masse à un temps de vol Autoflex III Smartbeam de Bruker. La désorption s'effectue à l'aide d'un laser nano-pulsé avec une longueur d'onde à 355 nm. La matrice est choisie en fonction de la composition chimique du film et sera indiqué dans la suite du manuscrit.

4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation permettant d'avoir des informations sur la cristallisation des matériaux. Cette technique est basée sur la loi de Bragg et est donnée par l'équation suivante, représentée par la Fig. 37.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Cette relation relie la distance interréticulaire d_{hkl} entre les plans de la famille $\{hkl\}$, θ l'angle d'incidence des rayons X, n un entier et λ la longueur d'onde du rayonnement incident. Les mesures sont effectuées en configuration $\theta - 2\theta$. L'échantillon et le détecteur se déplacent

mutuellement autour du faisceau avec un angle de 2θ . Ainsi, le diffractogramme identifie les plans parallèles à la surface permettant une mesure des paramètres de maille et de la taille des domaines cristallins.

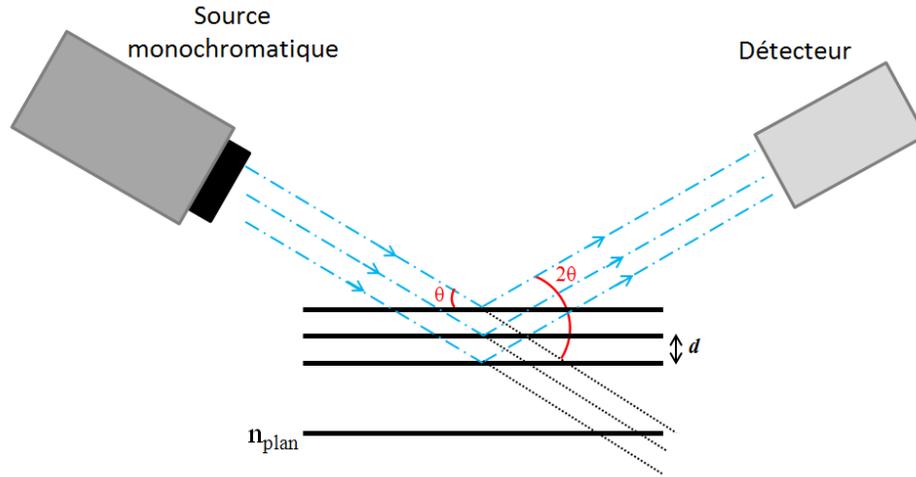


Figure 37: Représentation schématique d'une mesure de diffraction de rayons X en configuration du diffractomètre en θ - 2θ

L'appareil utilisé est un diffractomètre Panalytical X'Pert Pro MPD équipé d'une anode de cuivre émettant la radiation k_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Cette radiation est émise avec une tension d'accélération de 45 kV et avec une intensité de 40 mA. Ainsi, nous avons irradié l'échantillon sur une longueur fixe de 6 mm. La largeur d'irradiation à la surface de l'échantillon est fixée à environ 7 mm à l'aide d'un masque de 5. Une fente anti-diffusion de $0,5^\circ$ est utilisée afin de limiter l'intensité diffusée par le fond continu. L'acquisition est programmée avec un pas angulaire de $0,026^\circ$ ($\times 255$ canaux) et un temps de pause par pas de 150s.

5. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

L'analyse par microscopie électronique à transmission permet d'obtenir des informations complémentaires à l'analyse par diffraction des rayons X. Cette technique consiste à faire traverser un faisceau d'électrons de très haute énergie à travers un échantillon ultramince (inférieur à 200 nm). Suite à l'interaction avec l'échantillon, le faisceau est focalisé par des lentilles électromagnétiques pour former une image de l'échantillon sur un écran fluorescent.

En plus de déterminer la structure cristalline d'un matériau de manière très locale, elle permet aussi de visualiser les plans interréticulaires, les défauts ponctuels ou de déterminer la composition chimique.

Le MET permet aussi de déterminer la structure cristalline à l'aide des clichés de diffraction électronique. La Fig. 38 illustre la diffraction du faisceau d'électrons par un échantillon. Le rayon d'un anneau observé sur un cliché de diffraction correspond à une distance D_{hkl} . Le point central (A) correspond au faisceau transmis sans être altéré par l'échantillon. Le rayon des anneaux équivaut à : $D_{hkl} = L \tan(2\theta) \sim 2L\theta$. Selon la loi de Bragg, $\lambda = 2d_{hkl} \theta$, on obtient : $D_{hkl} * d_{hkl} = \lambda L$.

λL est une constante qui ne dépend que du microscope avec L correspondant à la longueur de la chambre.

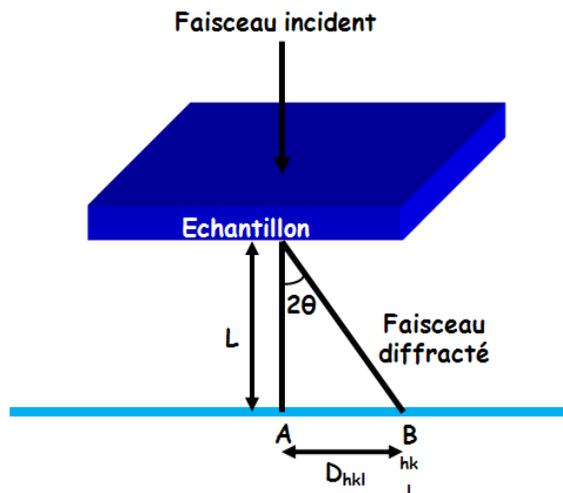


Figure 38: Schéma de principe d'une mesure de diffraction électronique

Les observations sont effectuées par un microscope TOPCON EM-002B constitué d'un filament en LaB_6 émettant des électrons accélérés sous une tension de 200kV permettant une haute résolution spatiale à l'échelle atomique. Malgré les aberrations des différentes lentilles, les images à fort grandissement ont une résolution de 0,18 nm.

La préparation des échantillons pour une observation en vue plane a consisté à récupérer une partie du film en grattant le substrat à l'aide d'une spatule. Finalement, les particules sont déposées sur une grille MET en cuivre.

III. Technique d'analyse de surface

1. Ellipsométrie spectroscopique

Afin d'évaluer la vitesse de croissance des films polymères plasmas, nous avons eu recours à l'ellipsométrie spectroscopique. C'est une méthode optique d'analyse de surface. Elle est basée sur le changement de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion sur une surface. Une onde électromagnétique polarisée, de longueur d'onde λ , illumine la surface d'un échantillon d'indice de réfraction n_2 avec un angle θ_0 , comme représenté sur la Fig.39. Le champ électrique de l'onde incidente peut être décomposé en une composante parallèle (indice p) et une composante normale (indice s). Après réflexion, l'onde incidente est réfléchie et le champ électrique est modifié devenant elliptique.

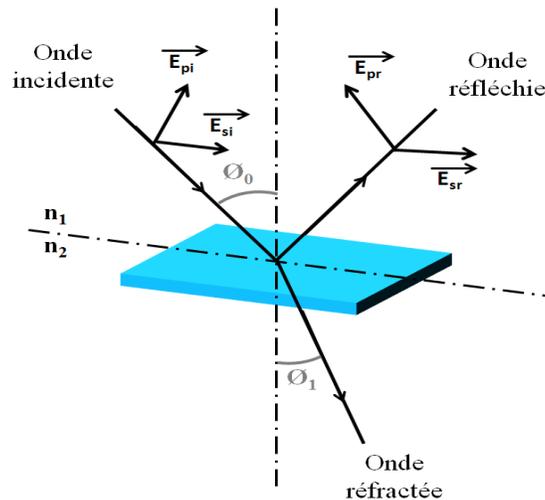


Figure 39: Représentation de la réflexion d'une onde électromagnétique polarisée sur une surface

Pour un échantillon isotrope et massif, les coefficients de réflexion ne dépendent que de θ_0 qui est l'angle d'incidence, θ_1 l'angle de réfraction, n_0 indice de réfraction du milieu extérieur et n_1 l'indice de réfraction du substrat ($N_1 = n_1 + ik_1$, avec n_1 indice de réfraction réel et k_1 le coefficient d'extinction du milieu 1) par la loi de Descartes :

$$N_0 \sin \theta_0 = N_1 \sin \theta_1$$

Ainsi, des coefficients de réflexion r de chaque onde peuvent être déterminés à partir des relations de continuité des champs électriques et magnétiques.

$$r_p = \frac{N_1 \cos \varnothing_0 - N_0 \cos \varnothing_1}{N_1 \cos \varnothing_0 + N_0 \cos \varnothing_1}$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos \varnothing_0 - N_1 \cos \varnothing_1}{N_0 \cos \varnothing_0 + N_1 \cos \varnothing_1}$$

En pratique, la quantité mesurée est le rapport de réflectivité des deux ondes (ρ). Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques, $\tan \Psi$ est le module du rapport des coefficients de réflexions et Δ est la différence de phase entre l'onde p et s .

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp^{i\Delta}$$

Durant ce travail de thèse, nous avons utilisé un ellipsomètre spectroscopique de Horiba Scientifique Auto SE. Il permet une mesure des angles Ψ et Δ sur une gamme spectrale de 200 à 900 nm. Pour déterminer les grandeurs physiques de ces mesures (épaisseur, porosité, indice de réfraction,...) , il est nécessaire d'utiliser un modèle spectroscopique qui se rapproche de la structure du film. Dans notre cas, une loi de dispersion du PMMA avec un modèle simple oscillateur est utilisée.

Les mesures ellipsométriques sont effectuées sur substrat silicium et ont pour objectif de déterminer les épaisseurs et d'évaluer l'homogénéité des films élaborés par plasma.

2. Spectroscopie de photoélectrons X

Pour évaluer la composition chimique des films polymères plasmas, nous avons recours à la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). C'est une technique d'analyse physico-chimique élémentaire d'extrême surface (20 à 50 Å). L'analyse XPS, schématisée sur la Fig. 40, permet de sonder l'environnement chimique des atomes et la structure électronique des solides. Cette technique consiste à étudier l'énergie cinétique des photoélectrons émise par une surface soumise à une excitation par un faisceau de photons X monochromatique¹⁹⁶. Ce sont les électrons de cœur des atomes qui sont arrachés sous l'effet de l'irradiation permettant une identification des éléments chimiques.

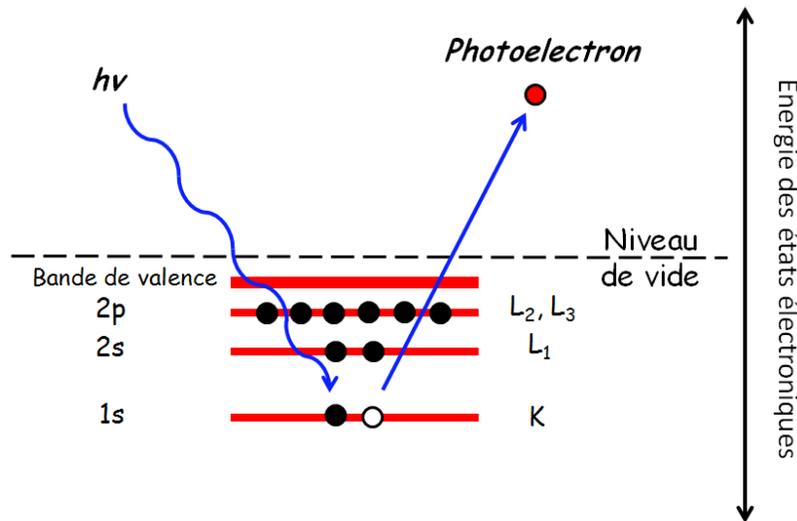


Figure 40: Représentation schématique du principe de la spectroscopie de photoélectron X

Le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie est mesuré en fonction de l'énergie de liaison des électrons. La loi de conservation de l'énergie permet d'obtenir l'énergie de liaison des électrons grâce à la mesure de leur énergie cinétique selon l'équation:

$$E_l = h\nu - E_c - \phi_{spec}$$

où $h\nu$ est l'énergie incidente du faisceau de rayons X, E_c l'énergie de l'électron à la sortie de l'échantillon et E_l l'énergie de liaison de l'électron dans l'atome. ϕ_{spec} est une constante qui correspond au travail de sortie du spectromètre qui est éliminé en observant la densité d'états au niveau de Fermi et en fixant le zéro de l'échelle d'énergie¹⁹⁷.

Les analyses de photoélectrons X renseignent sur l'environnement chimique des atomes sur la nature des liaisons et des interactions entre atomes par l'étude des spectres de valences. Par une étude comparative avec des surfaces de référence, l'étude des pics du cœur permet d'étudier le déplacement chimique de chaque atome en fonction de sa position sur l'échelle de l'énergie de liaison. L'environnement local de chaque atome (degré d'oxydation, nature de l'environnement chimique,...) peut être ainsi déterminé. L'intensité des pics de cœur et les sections efficaces permettent une analyse quantitative de la surface des matériaux.

Les mesures XPS ont été effectuées à partir d'un spectromètre de Specs. La raie $K\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatique est utilisée comme source avec une puissance de 200 W sous un vide poussé ($8.7 \cdot 10^{-9}$ mbar). La taille de spot est de $3,5 \times 1$ mm². Etant donné le caractère isolant

des films étudiés, un canon à compensateur de charge de chez SPECS est utilisé. En fonction des conditions expérimentales et de la nature de l'échantillon, l'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison réelle. Pour cela, un calibrage est effectué à l'aide du pic 1s du carbone de contamination. La valeur communément utilisée est de 284,6 eV. Une étude préliminaire de la dégradation sous le faisceau des échantillons est effectuée pour chaque film.

3. Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS)

Pour évaluer l'homogénéité de la concentration de nanoparticules de TiO₂ dans le film polymère plasma, un profil atomique est effectué par spectrométrie d'ions rétrodiffusés. C'est une méthode d'analyse qui permet d'évaluer la composition chimique dans l'épaisseur. Un faisceau d'ions He⁺ fortement énergétiques (de l'ordre de quelque MeV) est focalisé sur l'échantillon. Le faisceau perd de l'énergie graduellement avec la profondeur en pénétrant la matière par des collisions élastiques avec les noyaux des atomes. La perte d'énergie dépend du numéro atomique, de la composition et de la profondeur d'interaction. Cette mesure permet de donner une information spatiale des différents éléments présents dans le film. Ces mesures sont effectuées avec la collaboration de D. Muller de l'Institut National d'Electronique du Solide et des Systèmes de Strasbourg.

4. Microscopie électronique à balayage

a. Principe général

L'homogénéité et la topographie des films ont été observées par microscopie électronique à balayage en vue plane et en tranche. Ce microscope est basé sur le principe d'interactions électrons-matières. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons émis par effet de champ et accéléré par une tension de l'ordre du kilovolt. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon donne lieu à différents phénomènes telles que la diffusion ou la diffraction d'électrons, l'émission d'électrons secondaire, Auger ou rétrodiffusés et l'émission de rayons X. Ces différents phénomènes permettent d'obtenir différentes informations sur l'échantillon telles que la topographie ou la composition chimique. Suivant le détecteur utilisé, les informations peuvent être récoltées à partir des électrons secondaires et/ou rétrodiffusés et des rayons X.

Les électrons secondaires, qui sont le produit d'un choc entre un électron primaire du faisceau et un atome de l'échantillon, ont une faible énergie et proviennent des premiers nanomètres de

l'échantillon. Par conséquent, ce mode d'imagerie est sensible à la topographie de la surface de l'échantillon. Les électrons rétro-diffusés permettent d'avoir une information sur la composition chimique de l'échantillon. Un contraste est obtenu en fonction du nombre atomique des éléments. Plus le numéro atomique de l'électron d'un atome est élevé, plus il apparaîtra clair et brillant sur l'image finale. Le microscope est aussi équipé d'un système d'analyse élémentaire, EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). Suite à l'émission d'électrons secondaires, les atomes se trouvent dans un état excité. Lors de la recombinaison d'un électron d'un niveau d'énergie élevé vers un niveau d'énergie plus faible, cela génère un rayonnement X caractéristique de la transition et donc de l'élément analysé.

L'appareil utilisé pour observer nos échantillons est un microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) QUANTA FEG 200 de la société FEI. Ce microscope permet de contrôler l'humidité relative, la température et la pression dans la chambre d'analyse.

En plus d'observer la topologie de surface des polymères plasmas, nous avons utilisé le mode environnemental pour observer la croissance de perles d'eau à la surface des films fluorés.

b. Observation de la condensation de l'eau

L'observation de la condensation de l'eau sur une surface peut être effectuée grâce au mode environnemental du microscope¹⁹⁸. Cela permet une observation à l'échelle micronique du contact entre la vapeur d'eau et une surface. Généralement ces observations sont effectuées à l'aide d'un microscope cryogénique. Cependant, les observations sont difficilement interprétables et réalisables sur des surfaces isolantes qui ont tendance soit à se dégrader soit à chauffer dû à l'accumulation des charges. Grâce au mode environnemental un contrôle précis de la condensation en surface des gouttes d'eau est possible. Le substrat fonctionnalisé par un film polymère plasma est placé sur une platine Peltier à 3,5°C. La pression de vapeur d'eau est graduellement augmentée puis maintenue à 5,3 Torr pour avoir un contrôle de la nucléation avec une humidité relative de 100%. Les observations ont été effectuées en vue plane et en inclinaison pour observer le contact entre la surface et la goutte d'eau

5. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'observer la topographie de surface des films polymères. Cependant, les informations obtenues ne permettent pas d'avoir une information locale de la morphologie de surface des films polymères plasmas. Dans le cadre des phénomènes d'interfaces ou de mouillabilité, ces informations sont primordiales pour la compréhension des mécanismes d'adhésions. Ainsi, la microscopie à force atomique est utilisée pour visualiser la topographie de surface de nos films.

Cette méthode d'analyse, représenté sur la Fig.41 enregistre les variations des forces d'attraction interatomiques ($10^{-9} - 10^{-6}$ N) entre une fine pointe (extrémité idéalement monoatomique) et la surface de l'échantillon étudiée. Les déplacements se font grâce à une céramique piézoélectrique. La déflexion du levier du « cantilever » est suivie à l'aide d'un faisceau laser réfléchi par le « cantilever » et est détectée par une photodiode. On peut distinguer deux modes de mesure :

- le mode « *tapping* » où le « cantilever » oscille en surface de l'échantillon à une fréquence proche de sa fréquence de résonance ;
- le mode « *contact* » qui consiste à placer la pointe en contact avec la surface de l'échantillon.

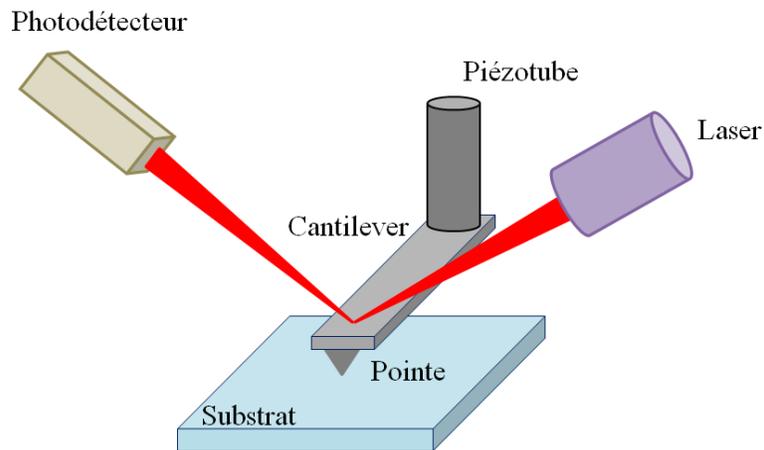


Figure 41: Schéma du principe de l'observation au microscope à force atomique

Tout le long de nos travaux, nous avons utilisé le mode « *tapping* » avec une pointe en nitrure de silicium (Si_3N_4) pour balayer la surface de l'échantillon afin de déterminer la rugosité de nos films polymères plasmas. Le microscope utilisé est un Nanoscope III de digital Instrument.

6. Mesure du potentiel d'écoulement

Le potentiel de surface est déterminé par la mesure du potentiel d'écoulement. Ce dernier est un phénomène électrocinétique largement étudié dans les systèmes colloïdaux. Cette méthode est basée sur la mesure du potentiel *Zêta* qui est la différence de potentiel entre un milieu de dispersion et la couche stationnaire de fluide attachée aux particules dispersées.

Le principe de la méthode décrit sur la Fig. 42 consiste à soumettre un électrolyte à un gradient de pression à travers un canal dont les parois sont électriquement chargées. Les ions de l'électrolyte au contact de la surface auront tendance à interagir ou à être absorbés contre les parois formant une bicouche. La première couche est constituée par les charges de la surface qui ont fortement réagi avec les contre ions de l'électrolyte. La seconde couche est diffuse et est composée d'un gradient de concentration de charge à partir de la surface. Les ions qui sont restés « collés » à la surface de l'échantillon, vont créer un potentiel qui s'oppose à l'écoulement. La neutralité électrique est changée à cause de la couche électrique formée par les contre ions de l'électrolyte, qui eux sont attirés par la charge de la surface. La différence de potentiel est générée par le déplacement des contre ions sous l'effet d'un flux hydrodynamique.

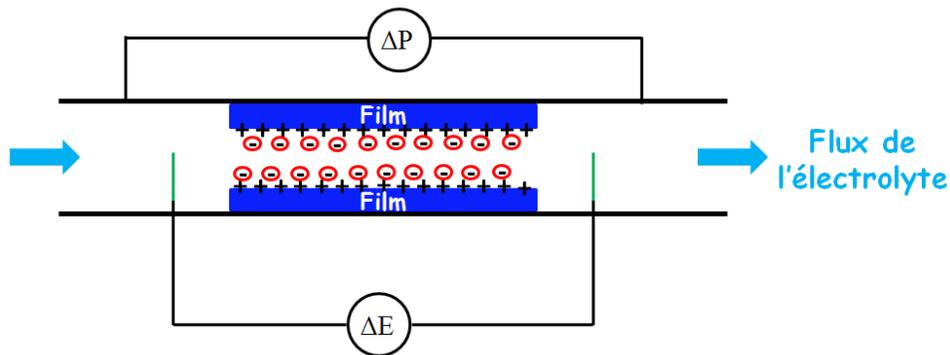


Figure 42: Schéma du principe de la mesure du potentiel d'écoulement

Les électrodes placées de part et d'autre de l'espace entre les deux plaques permettent de mesurer (connaissant la différence de pression entre les deux électrodes) le potentiel d'écoulement lié à ce déplacement de charges. La relation de Smoluchowski¹⁹⁹ permet de déterminer le potentiel de surface donnée par l'équation :

$$\zeta = \frac{\Delta E \eta \lambda}{\Delta P \varepsilon \varepsilon_0}$$

Où ζ est le potentiel *Zéta*, η est la viscosité de la solution, λ correspond à la conductivité de la solution et ϵ est la permittivité diélectrique de l'eau. $\Delta E/\Delta P$ correspond au potentiel d'écoulement, c'est-à-dire à la pente de la courbe représentant la différence des potentiels en fonction de la différence de pression. Cette relation s'applique dans les conditions où la double couche est petite par rapport à l'espacement des plaques.

Les mesures ont été effectuées avec un appareil Zeta Cad device (CAD Instrumentation, Les Essarts le Roi, France). La différence de pression ΔP entre les électrodes est variée entre -300kPa et +300kPa. La différence de potentiel ΔE est mesurée entre deux électrodes de référence Ag/AgCl situées sur chacun des cotés de la cellule de mesure. Le potentiel d'écoulement est défini comme positif lorsque le potentiel électrique est plus haut à l'extrémité du canal où la pression est la plus haute. Les deux surfaces des échantillons sont séparées de 500 μm . L'électrolyte est une solution aqueuse de 5mM de NaCl ou le pH est ajusté avec des solutions de HCl et de NaOH concentrée. Chaque mesure du potentiel *Zéta* à un pH donné est suivie d'un rinçage intensif avec la solution de l'électrolyte au pH désiré.

7. Mesure de mouillabilité

L'étude de la mouillabilité des films polymères plasmas est faite par des mesures d'angles de contact. Les phénomènes de surfaces, tels que l'adhésion, le mouillage ou la friction, résultent des interactions aux interfaces solide/liquide, liquide/vapeur ou liquide/liquide. Aux différentes interfaces, des forces d'attractions et de répulsions sont en compétition. Ces phénomènes sont mis en évidence par des mesures de la tension superficielle caractérisée généralement par la méthode de la mesure de l'angle de contact (θ) entre un liquide et un solide. Pour décrire quantitativement le mouillage, il est nécessaire de considérer les énergies de surface γ_{SL} , γ_{SV} et γ_{LV} liées respectivement aux interfaces solide/liquide, solide/vapeur et liquide/vapeur, représentées sur la Fig. 43.

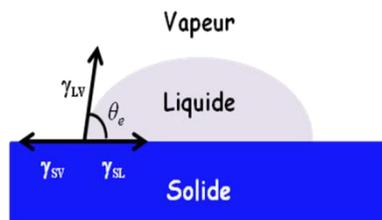


Figure 43: Schéma illustrant les forces aux interfaces liquide, solide et vapeur

L'angle de contact θ est obtenu à l'équilibre des forces de tensions interfaciales s'appliquant au niveau de la ligne de contact, et exprimé par la loi de Young :

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Comme illustré sur la Fig. 44 un mouillage est dit total lorsque θ_e est nul, partiel si θ_e a une valeur non nulle et quasi-nul si θ_e tend vers 180° . Lors de mesure d'angle de contact avec l'eau, une surface est considérée hydrophile si $\theta_e < 90^\circ$ et hydrophobe si $\theta_e > 90^\circ$.

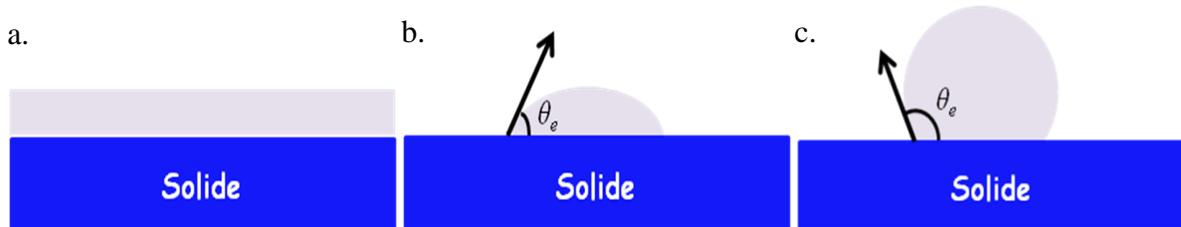


Figure 44: Schéma représentant un mouillage total (a), partiel (b) et quasi-nul (c)

Expérimentalement, les surfaces étudiées sont généralement rugueuses à l'échelle micro- et/ou nanoscopiques et contaminées par des polluants atmosphériques. De plus, l'étalement de la goutte sur une surface dépend fortement de la manière dont est déposée la goutte. L'angle de contact mesuré en mode statique n'est donc pas unique mais compris entre deux valeurs limites. Pour déterminer les phénomènes de mouillabilité des mesures des angles d'avancée et de recule sont effectuées comme représenté sur la Fig. 45. Lorsque la goutte gonfle, l'angle d'équilibre augmente sans que la ligne de contact de la goutte soit perturbée jusqu'à une valeur maximale θ_a appelé « angle d'avancée ». A l'inverse, lorsque l'on diminue la quantité de liquide, il est observé une diminution de l'angle de contact jusqu'à une valeur minimale θ_r appelé « angle de recule ». L'hystérèse de l'angle de contact est définie comme la différence entre ces deux limites : $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$.

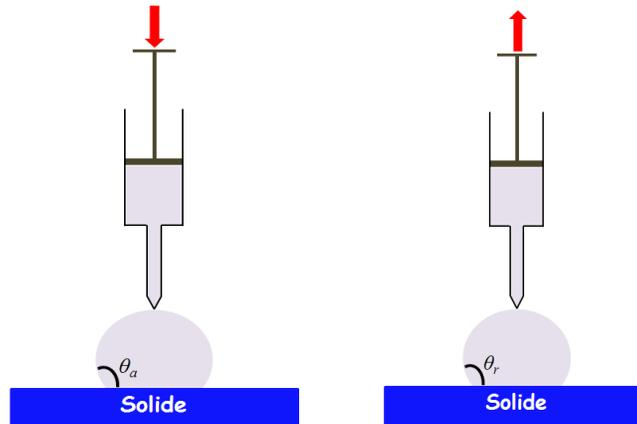


Figure 45: Mesure des angles d'avancée et de recul

La mesure de cette hystérèse est une information nécessaire pour évaluer le caractère superhydrophobe d'une surface. Cette mesure permet d'obtenir des renseignements sur la non-homogénéité physique (rugosité) ou chimique. De plus, les mesures des angles d'avancée et de recule donnent accès à la force nécessaire pour faire glisser la goutte lorsque le substrat est incliné. En effet, une hystérésis de l'angle de contact entre 0 et 5° indique une faible adhésion de la goutte sur la surface.

IV. Autres techniques de caractérisations

1. Mesure de la perméabilité aux gaz

Dans le cadre de l'élaboration de film mince barrière aux gaz, des mesures de perméabilité sont effectuées par la société BioPhy Research. L'appareil utilisé est un Mocon OxTran 2.61 qui permet de mesurer la quantité d'oxygène ou de vapeur d'eau passée à travers le film en fonction du temps. Cette méthode de mesure consiste à placer un échantillon entre deux cavités dans une cellule à pression atmosphérique. Une première cavité est purgée puis remplie par un flux de gaz porteur d'azote (N_2) d'environ 0.5 l/heure. La seconde cavité contient le gaz d'essais, d'environ 0.5 l/heure. Ainsi, le gaz étudié passe au travers du film en étant transporté par le gaz porteur vers le détecteur où un courant de très faible intensité est généré. Le courant est proportionnel à la quantité d'oxygène qui le traverse, par unité de temps et de surface. Une mesure de la ligne de base est d'abord effectuée qui correspond au niveau résiduel d'oxygène dans le circuit de mesure. Le flux d'oxygène ou de vapeur à l'eau est ensuite mesuré pour chaque échantillon successivement. Suivant le pouvoir barrière de l'échantillon, le temps de la mesure varie. La valeur de perméabilité correspond au temps nécessaire pour que le détecteur coulométrique atteigne une valeur stable.

En pratique, une mesure du coefficient de perméabilité P_e est faite et est défini par la relation suivante :

$$P_e = D.S = \frac{Q_{perméant} \times E_{film}}{A_{film} \times Tps \times \Delta P_{perméant}^{Amont/aval}}$$

D (en $m^2.s^{-1}$) est le coefficient de diffusion représentatif de la cinétique du transport et S (en $mol.m^{-3}.Pa^{-1}$) correspond au coefficient de solubilité qui est caractéristique de la quantité de molécules de gaz dissoutes dans le polymère à l'équilibre. A_{film} est l'aire du film mesurée et ΔP est la différence de pression en amont et en aval du film.

La valeur de la quantité d'oxygène, nommée valeur OTR (Oxygen Transmission Rate), transmise par unité de temps et de surface ($cm^3 / m^2.atm.jour$) est donnée par la relation :

$$OTR = \frac{Q_{perméant}}{A_{film} \times Tps}$$

Afin de pouvoir comparer nos valeurs à celles obtenues par d'autres groupes de recherche, nous utiliserons un facteur appelé BIF (Barrier Improvement Factor) qui correspond aux rapports entre la valeur du coefficient de perméabilité du substrat et de l'ensemble substrat/dépôt.

2. Calorimétrie différentielle à balayage

Les mesures de calorimétrie ont permis de déterminer les températures et les enthalpies de transition de phase des films polymères plasmas fluorés. Cette technique, plus connue sous Differential Scanning Calorimetry (DSC) en anglais, permet de mesurer les différences d'enthalpie entre un échantillon et une référence lors d'un programme de température. Dans notre cas, la référence est un creuset vide. Les mesures sont réalisées avec un appareil de Netzsch. Pour obtenir quelques milligrammes nécessaires à la mesure, les films sont grattés à l'aide d'une spatule. Les analyses sont effectuées sous atmosphère inerte d'argon pour éviter tout phénomène d'oxydation du matériau. Les échantillons ont tout d'abord subi une première rampe de température afin d'éliminer tous les effets de la mise en forme du matériau. La mesure exacte des températures et des enthalpies des transitions sont effectuée sur la deuxième rampe de température.

3. Spectrophotométrie UV-Visible

Afin de déterminer les propriétés optiques des films, nous avons eu recours à la spectroscopie ultraviolet – visible. La gamme de la longueur d’ondes étudiées se situe entre 200 nm et 900 nm. Pour cela, une lampe au deutérium est utilisée pour les longueurs d’ondes dans l’ultraviolet et une lampe au tungstène pour les longueurs d’ondes du visible. Cette technique consiste à irradier un matériau par un rayonnement monochromatique et à mesurer les transitions optiques à l’aide d’un photomultiplicateur. Les mesures sont effectuées en mode transmission à l’aide d’un spectrophotomètre Lambda 35 de Perkin Elmer.

Chapitre 3:

Génération de films poly(*n*-fluorodecyl acrylates) par polymérisation plasma : Applications aux surfaces superhydrophobes

I. Optimisation de la croissance des films <i>pp</i>-PFDA	87
1. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres plasma	87
2. Caractérisation de l'architecture moléculaire	91
3. Influence des paramètres plasma sur les propriétés de surface.....	107
4. Etude de la structure du film déposé sous azote	116
II. Etude de la mouillabilité.....	121
1. Influence des paramètres plasma	121
2. Etude du régime de mouillabilité.....	124
III. Conclusion.....	135

L'état de l'art a permis de mettre en avant l'intérêt de la technologie plasma à pression atmosphérique pour la mise en œuvre de surfaces fonctionnelles. En effet, par ce procédé, différentes propriétés peuvent être conférées au substrat grâce à un choix judicieux de la nature du précurseur et des paramètres plasma. Aussi, au cours de ce chapitre, nous nous sommes consacrés au développement de polymères plasma nanostructurés pour atteindre des surfaces superhydrophobes. Cette propriété de surface, souvent observée dans la nature, est régie par l'association d'une propriété physique (la rugosité) et chimique. Par conséquent l'optimisation de l'architecture moléculaire du film déposé est une étape importante à l'obtention des propriétés voulues. Généralement, l'élaboration de ce type de surface nécessite une approche en plusieurs étapes : (i) une structuration de la surface est réalisée pour optimiser la rugosité de la surface, (ii) une fonctionnalisation chimique est effectuée pour conférer au film une faible tension de surface comme les groupements fluorés.

Comme décrit dans le chapitre 1, plusieurs études ont montré la possibilité d'obtenir des surfaces superhydrophobes par des procédés plasma. De nombreuses études utilisent des précurseurs fluorés à l'état gazeux tels que CF₄, C₂F₆, C₃F₈, C₃F₆O, CHF₃ ou C₄F₈^{200, 201, 202} ou siloxane. Les

résultats montrent l'obtention de films à faible tension de surface. Néanmoins, la génération d'une surface rugueuse est difficile à obtenir durant le dépôt et nécessite souvent une pré-étape de modification de la surface du substrat. Récemment, une grande attention s'est portée sur une famille de monomères constitués d'un groupement pendant fluoré et d'une fonction insaturée polymérisable²⁰³ (généralement acrylate ou méthacrylate). Ces précurseurs possèdent d'excellentes propriétés hydrophobes et oléophobes dues à une forte concentration de groupement $-CF_3$ en surface. L'énergie de surface de ce type de film est de l'ordre de 5 – 10 mN/m (suivant la taille et l'organisation moléculaire des chaînes fluorées) qui est une valeur très faible comparée au polytetrafluoroéthylène (PTFE) qui a une énergie de surface de 18 mN/m. Leurs architectures sont constituées d'une chaîne linéaire sur laquelle sont fixées des chaînes latérales de nature chimique différente appelées groupements mésogènes. Ces derniers sont généralement reliés à la chaîne principale par un espaceur. En fonction de la composition chimique des trois entités (chaîne linéaire, espaceur et groupement mésogène), le polymère possèdera des propriétés structurales et physico-chimiques différentes.

La chaîne polymère influence la stabilité thermique et mécanique des phases smectiques. Plus celle-ci est rigide, plus l'organisation moléculaire persiste vers les hautes températures.²⁰⁴ Le rôle de l'espaceur est tout aussi important que les deux autres composantes. Sa rigidité est liée à sa longueur et à sa composition chimique qui permet de contrôler la stabilité thermique et organisationnelle des groupements pendants.²⁰⁵ La nature du groupement mésogène joue un rôle sur l'organisation moléculaire et sur les propriétés de surface. La Fig. 46 représente les résultats obtenus par K. Onda et al.²⁰⁵ Les films ont été élaborés par le procédé « *dip-coating* » sur un substrat en silicium. Les résultats montrent l'influence de la longueur de la chaîne fluorée sur les propriétés structurales et surfaciques. Les mesures d'angle de contact (Fig. 2 b) révèlent un changement de comportement de mouillabilité à partir de 8 groupements $-CF_2$ dans le groupement pendant. La tension de surface diminue grâce à l'organisation des groupements mésogènes qui favorise la présence de $-CF_3$ en surface. Ainsi un lien direct est montré entre les propriétés structurales et la mouillabilité.

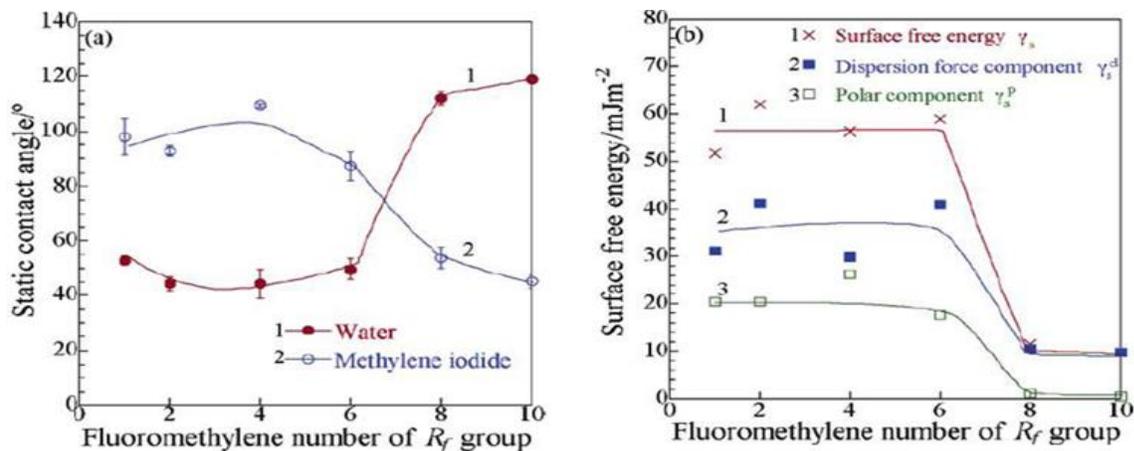


Figure 46: Mouillabilité de film polyacrylate en fonction de la longueur de chaîne pendante selon K. Onda²⁰⁵

D'après les relations de Wenzel et de Cassie-Baxter, la rugosité permet d'amplifier l'hydrophobicité de la surface (et dans le cas opposé l'hydrophilicité). De nombreux travaux ont porté sur l'influence de la structuration de surfaces sur les propriétés de mouillabilité. Pour obtenir le caractère superhydrophobe, il est nécessaire d'obtenir une surface composée du matériau hydrophobe et de poches d'air. Ainsi des morphologies sphériques, en nano-pointe ou cylindrique ont été développées par diverses méthodes. Les résultats montrent que la morphologie (et notamment la distance entre chaque aspérité) influence surtout l'hystérèse de mouillabilité.

Ainsi, dans ce chapitre, nous proposons de développer des films minces élaborés par polymérisation plasma à partir du monomère *1H,1H,2H,2H*-Perfluorodecyl acrylate. Des travaux récents^{206, 207} montrent que par polymérisation plasma à basse pression, le mode pulsé permet une forte rétention de la structure monomère menant à des films à très faible énergie de surface. Herbert et al.²⁰⁸ ont introduit le concept de « *soft plasma polymerization* » par un procédé plasma corona à pression atmosphérique. Les auteurs suggèrent que dans des conditions plasma à faible fragmentation, une conservation élevée des chaînes fluorées est possible. Toutefois, aucune étude de la structure de ces polymères plasma n'a révélé la présence d'une organisation moléculaire ou d'une cristallinité. Le choix s'est porté sur ce monomère car il se présente sous forme liquide à température ambiante et donc nébulisable contrairement aux monomères avec 8, 9 ou 10 atomes de carbone sur la chaîne perfluoré. Une étude de la structure moléculaire et de la rugosité a été effectuée en fonction des paramètres plasma afin d'obtenir la meilleure combinaison possible entre

la chimie de surface et la rugosité. Finalement, nous étudierons les propriétés de mouillabilité par des mesures d'angle de contact.

I. Optimisation de la croissance des films *pp*-PFDA

L'étude de l'architecture moléculaire des films élaborés par polymérisation plasma est une étape importante pour une meilleure compréhension des propriétés finales. La croissance des films par plasma est influencée par de nombreux paramètres tels que la nature du gaz, le temps de rétention, les paramètres électriques ou le type de décharge. Au cours de cette partie, nous avons évalué l'influence de la nature du gaz plasmagène, de la puissance de la décharge et du temps de dépôt sur la structure des films polymères plasma à base de PFDA. La structure des polymères plasma étant très complexe à étudier, une approche multi-techniques a été conduite afin d'évaluer l'influence des conditions de dépôt.

1. Evolution de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres plasma

L'activation et/ou la réactivation des molécules du monomère par les espèces du plasma sont essentiellement dues à des processus de fragmentation par dissociation ou déshydrogénation d'une liaison chimique. Lors de la croissance, différents processus sont en compétition (oligomérisation ou ablation) et peuvent être contrôlés par les paramètres plasma²⁰⁹. La molécule de PFDA est composée d'atomes de carbone, d'oxygène et de fluor. Les énergies de dissociation des différentes liaisons sont de 348 kJ/mol pour la C-C, 360 kJ/mol pour la C-O, 413 kJ/mol pour la C-H, 488 kJ/mol pour la C-F et 264 kJ/mol pour la liaison π de la double liaison C=C. Cette dernière est la moins stable et donc la plus assujettie à la dissociation par les espèces du plasma (électrons, ions, métastables, radicaux...). Les films étant élaborés sous hélium, les espèces énergétiques prépondérantes sont les métastables et les électrons, néanmoins la présence d'émissions UV peut aussi influencer la croissance de films acrylate. Les métastables qui ont des énergies très élevées (He (2^3S) – 19,82 eV et He (2^1S) – 20.61 eV) peuvent ioniser et dissocier toutes les liaisons de la molécule de PFDA. Ainsi une optimisation des paramètres plasma est nécessaire afin d'obtenir des films avec un taux de rétention des fonctionnalités élevé favorisant la formation d'un film ayant une faible tension de surface.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à évaluer la vitesse de dépôt en fonction du flux de monomère et de la puissance appliquée. Comme montré dans la partie expérimentale, la

consommation de monomère augmente linéairement avec la pression d'atomisation. Toutefois, cette valeur ne prend pas en compte les pertes de molécules de monomère dans le système d'injection ou dans la phase gaz. Les épaisseurs des films ont été estimées par ellipsométrie sur des substrats en silicium puis vérifiées par des observations en microscopie électronique à balayage en vue transversale. Les films ont été élaborés avec un flux constant d'hélium (10 slm) et en mode dynamique avec une vitesse de passe de 4 m/sec de l'électrode supérieure avec un espace inter-électrode de 2 mm. Le mode dynamique a été utilisé pour obtenir des films homogènes sur de grandes surfaces. L'étude de la croissance du film en mode statique est donnée en annexe 1.

La Fig. 47 représente les vitesses de dépôt en fonction de la puissance de la décharge (a) et de la pression d'atomisation du monomère (b). Il a été observé que la puissance de la décharge, dans notre gamme d'utilisation, a une faible influence sur la vitesse de dépôt pour des pressions d'atomisation de l'ordre de 1,6 bar et 2,3 bar. En effet, seule une légère augmentation de la vitesse de dépôt est observée. Par contre, à partir d'une puissance de 100 W et avec une pression d'atomisation de 0,9 bar, une diminution de la vitesse de croissance du film est observée. Ceci indique que la croissance a évolué vers un régime où les molécules sont moins nombreuses et subissent davantage de réactions avec les espèces du plasma.

L'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression d'atomisation indique une augmentation de celle-ci jusqu'à une stabilisation de la pression d'atomisation de 1,6 bar. Cette augmentation est due à davantage de consommation en molécules de PFDA par les espèces du plasma. Pour des faibles pressions d'atomisation une vitesse de dépôt plus faible à 120 W qu'à 80W est obtenue. Dans ces conditions il y a une augmentation de la fragmentation des molécules de PFDA en phase gaz ou à la surface du substrat par des phénomènes d'ablation ou de gravure. Ceux-ci deviennent importants et diminuent la vitesse de dépôt du film. A l'inverse, pour des flux de monomère importants, la vitesse de dépôt est plus élevée à forte puissance. Ceci est certainement lié à un meilleur rendement d'activation des molécules de PFDA.

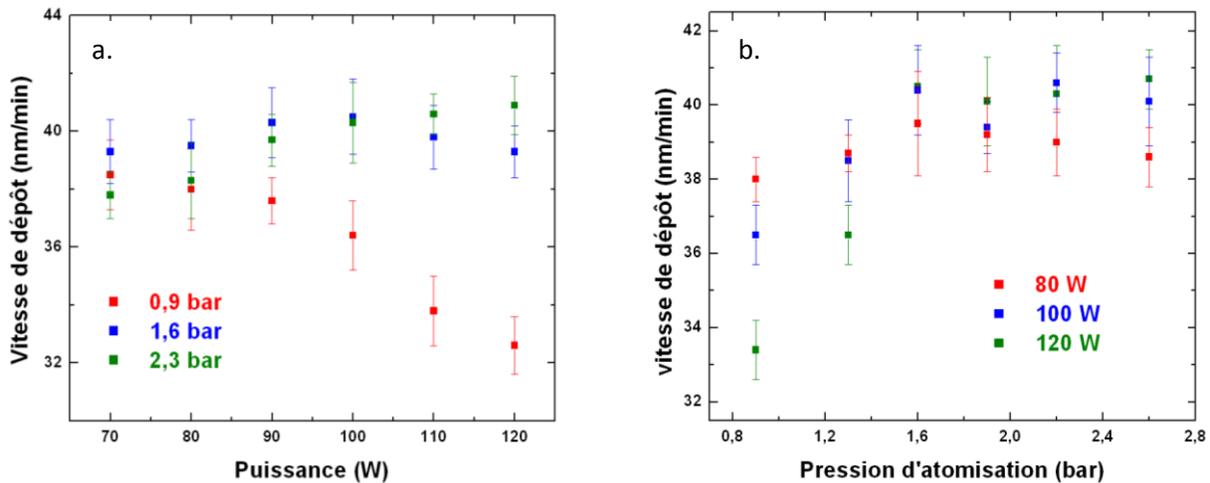


Figure 47: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la puissance de la décharge (a) et de la pression d'atomisation des molécules du précurseur (b).

Le rapport W/F peut être un outil intéressant pour évaluer la croissance du film. Ce rapport représente l'énergie plasma appliquée par unité de molécule du précurseur. Yasuda²¹⁰ a mis en évidence que le tracé de la vitesse de dépôt en fonction du paramètre W/F permettait d'avoir un aperçu sur les mécanismes de croissance du film. Ce paramètre est largement utilisé pour élaborer des films avec des procédés plasma à basse pression mais nécessite encore des approfondissements sur son utilisation à pression atmosphérique. Asandula et al.²¹¹ ont pu montrer *via* ce paramètre des domaines de polymérisation plasma à pression atmosphérique de la molécule de styrène. Ainsi, la vitesse de dépôt a été optimisée pour des conditions situées entre les domaines de haute et faible fragmentation. Morent et al.²¹² ont étudié l'influence du paramètre W/F sur la vitesse de dépôt et sur la structure de films déposés par un procédé DBD plasma à pression atmosphérique en décharge lumineuse à partir de la molécule de HMDSO. Ainsi, les résultats obtenus montrent une vitesse de dépôt maximale pour des conditions plasma situées entre des paramètres faiblement et fortement dissociant. L'analyse de la composition chimique montre une diminution des fonctions Si-CH_3 avec l'augmentation du paramètre W/F en raison d'une plus grande dissociation des molécules HMDSO menant à un film davantage oxydé. Ceci a pour conséquence de changer la composition de surface et d'influencer les propriétés de mouillabilité. Pour des conditions de plasma faiblement dissociant, l'angle de contact avec l'eau est de 109° . L'augmentation du paramètre W/F diminue l'angle de contact à 99° . L'observation des changements de la structure du film en fonction du paramètre W/F a été également observée dans le cas de la polymérisation

par plasma de l'acide acrylique à pression atmosphérique.²¹³ Les auteurs montrent alors une diminution des fonctions acrylate par une augmentation de la puissance de la décharge.

Dans ce contexte et pour une meilleure compréhension de la croissance des films *pp*-PFDA, nous avons évalué la vitesse de dépôt en fonction du ratio W/F. Les courbes sont représentées sur la Fig.48 a et b. On peut constater l'existence de 3 régimes de croissance des films *pp*-PFDA en fonction des conditions opératoires.

- Dans l'intervalle $0,25 \text{ kJ.cm}^{-3}.\text{g}^{-1} - 0,4 \text{ kJ. cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$, la vitesse de dépôt augmente jusqu'à $40,5 \text{ nm/min}$ en moyenne. Cette zone est représentative de la région suffisamment riche en monomère pour limiter la fragmentation des molécules. La vitesse de dépôt augmente avec le ratio W/F grâce à une augmentation de l'activation des molécules de PFDA par les espèces du plasma.

- Une zone de stabilisation de la vitesse de dépôt à 41 nm/min est observée entre $0,4 \text{ kJ. cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$ et $0,7 \text{ kJ. cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$ correspondant à une maximisation de la vitesse de dépôt.

- Enfin, à partir de $0,7 \text{ kJ. cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$, la vitesse de croissance du film diminue en raison à une faible concentration de PFDA. Cette région dénote que la puissance devient trop importante par rapport à la quantité de monomère présente dans la décharge. Dans ce régime déficient en molécules de monomère, celles-ci sont soumises à davantage de réactions compétitives avec les espèces du plasma ou à des phénomènes d'ablation pouvant prendre le dessus en réduisant la vitesse de dépôt. Généralement, les films élaborés dans ces conditions ont un degré de réticulation plus élevé qu'à faible W/F.¹²

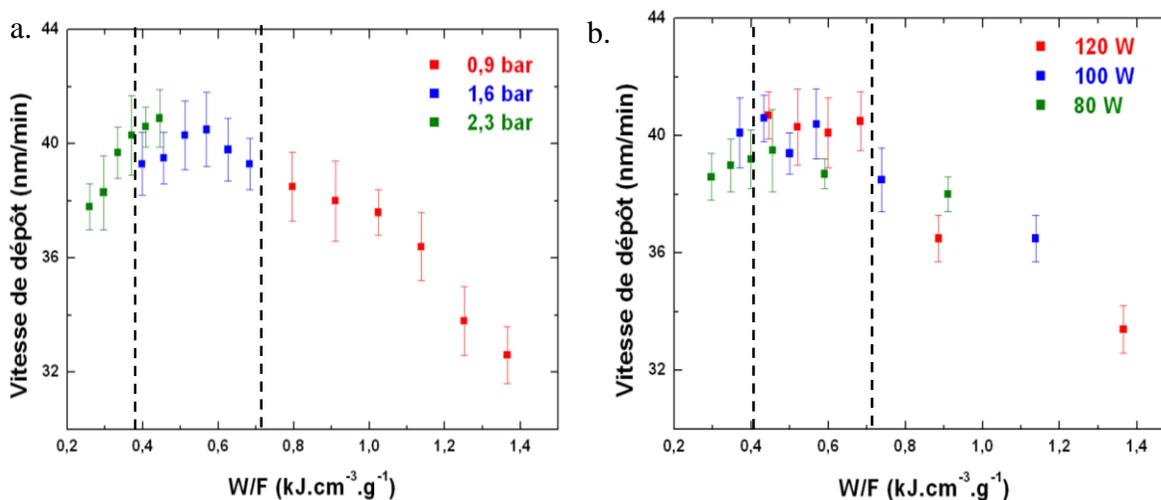


Figure 48: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction du paramètre W/F : (a) en fonction de la puissance et (b) en fonction de la pression d'atomisation

L'étude de l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du flux de monomère et de la puissance de la décharge a permis de déterminer des paramètres plasma où la vitesse de dépôt est la plus élevée. De plus, l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du ratio W/F révèle la présence de 3 domaines de croissance. Ceci a permis de trouver une adéquation entre la puissance de la décharge et le flux pour l'optimisation de la vitesse de dépôt. Toutefois, afin de corroborer ces observations et d'avoir une meilleure compréhension de la croissance du film, la suite de l'étude va consister à évaluer l'influence de ces paramètres sur la structure moléculaire des films à différentes valeurs du ratio W/F.

2. Caractérisation de l'architecture moléculaire

a. Analyse physico-chimique

La spectroscopie FTIR permet d'identifier les différentes fonctions chimiques présentes au sein du film. Les films ont été étudiés en mode transmission pour pouvoir analyser le film sur toute leur épaisseur. Les spectres des films *pp*-PFDA déposés dans différentes conditions plasma avec les différentes vibrations associées sont donnés sur la Fig. 49.a. Dans les conditions plasma à faible rapport W/F, le spectre FTIR présente beaucoup de correspondance avec le spectre du monomère. Une conservation élevée des fonctions fluorées $-CF_2$ et $-CF_3$ est observée. La fonction carbonyle est aussi préservée comme l'atteste le pic à 1723 cm^{-1} . La bande à 1620 cm^{-1} caractéristique de la double liaison diminue fortement après la polymérisation. Ces observations révèlent une forte

préservation des fonctions chimiques du monomère avec une polymérisation plasma qui s'opère principalement par l'activation du groupement éthylénique de la fonction acrylate. L'empreinte spectrale du film déposée à W/F élevé ($1,36 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$) montre une composition sensiblement proche des films déposés à faible W/F. Toutefois, la forte diminution du pic caractéristique de la vibration $-\text{CF}_2$ (1148 cm^{-1}) dénote une plus forte dissociation des chaînons fluorés des molécules du monomère dans ces conditions plasma. La région entre 2800 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} représentée sur la Fig. 49.b est caractéristique des bandes de vibrations des liaisons hydrocarbonés. Malgré la faible absorbance, l'analyse révèle pour les différentes conditions plasma une consommation élevée de la double liaison C=C confirmant les observations précédentes.

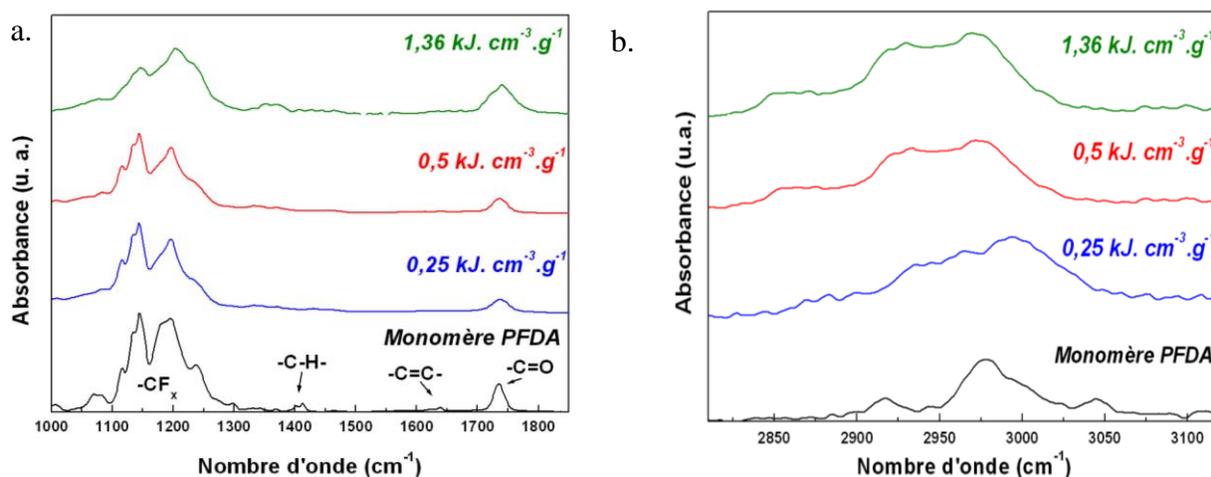


Figure 49: Spectre FTIR en transmission des films *pp*-PFDA à différents paramètres plasma

Tableau 3: Assignation des bandes de vibrations des fonctions chimiques des films *pp*-PFDA

Nombre d'onde (cm^{-1})	Assignation
3044	$\nu\text{C-H}$ (-C=C-)
2980	$\nu\text{C-H}$ (-CH ₂)
2916	$\nu_{\text{as}} \text{C-H}$ (-CH ₂)
1733	$\nu \text{-C=O}$
1404 – 1480	C-H- (torsion)
1373	$\delta_{\text{sym}} \text{-O-C=O}$
1231	$\nu_{\text{sym}} \text{-C-O-C}$
1205	$\nu_{\text{asym}} \text{-CF}_2$
1148	$\nu_{\text{sym}} \text{-CF}_2$
1118	-CF
1074	C-F
1067	-CF ₃

Afin de confirmer les observations obtenues par spectroscopie FTIR, des analyses de résonance magnétique nucléaire du solide du carbone (¹³C) ont été effectuées. Cette technique, souvent utilisée pour déterminer la structure des matériaux permet de déterminer l'environnement local de chaque atome de carbone. La Fig. 50 représente le spectre RMN du film *pp*-PFDA déposé à 0,5 $\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$. Un spectre identique a été obtenu pour le film déposé à forte fragmentation. Comme en FTIR, une forte préservation des fonctions carbonyles (174 ppm) et fluorées (87 – 130 ppm) est obtenue. On constate aussi la préservation des fonctions -CH₂ de l'espaceur (57 ppm). Le point important de cette analyse est la disparition du déplacement chimique correspondant à la double liaison (125 – 130 ppm). Ceci confirme que la croissance du film s'amorce par activation de la double liaison de l'acrylate. Toutefois, la RMN dans ce cas ne permet pas de déterminer des différences structurales entre les films déposés à faible et à haut rapport W/F. Le spectre révèle aussi la présence de liaisons carbonées liées à des mécanismes de ramifications.²¹⁴

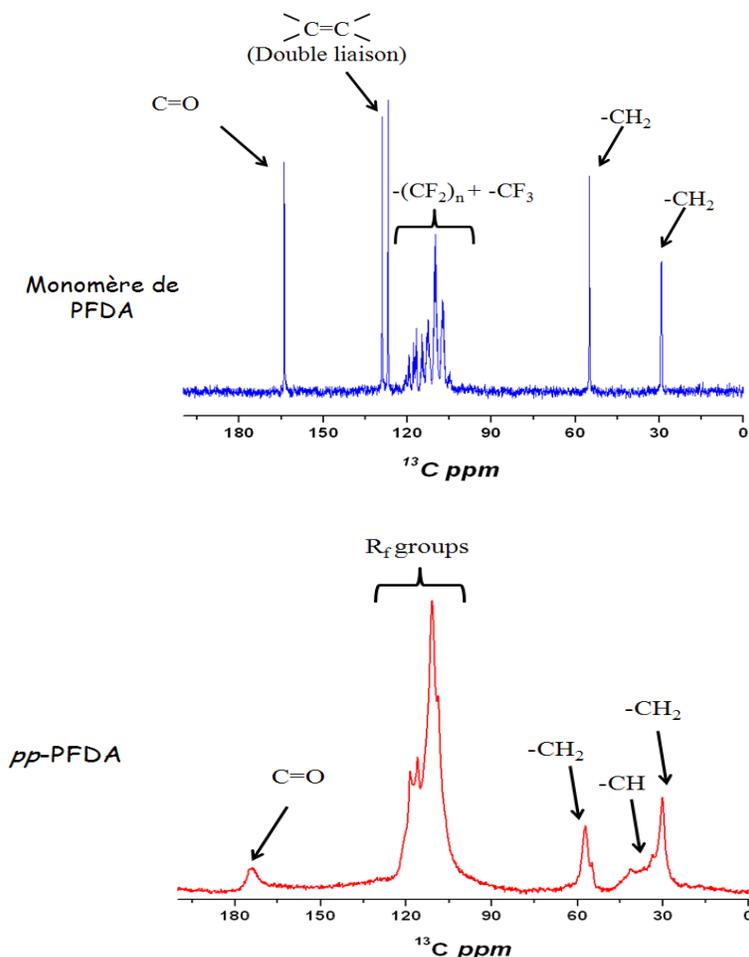


Figure 50: Spectre RMN du solide du ^{13}C du film déposé à $0,5 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$

La cinétique de la polymérisation radicalaire des acrylates est très bien décrite dans la littérature. Ce type de polymérisation induit souvent la formation de mécanismes de réticulations menant à des polymères réticulés. La réticulation des molécules d'acrylates peut aussi provenir suite à des réactions homolytiques par transfert d'un radical qui sont principalement intramoléculaire et intermoléculaire.²¹⁵ La Fig. 51 représente le mécanisme de ramification par transfert intramoléculaire (« *backbiting* »)²¹⁶ qui consiste à une attaque homolytique d'un radical en bout de chaîne sur un carbone de la même chaîne. Ainsi, une ramification avec un monomère ou une autre macro-chaîne possédant un radical est possible. Le transfert intermoléculaire (Fig. 52) consiste en une attaque d'une chaîne « *active* » sur une autre macro-chaîne par abstraction d'un hydrogène. Cette nouvelle macro-chaîne active va amorcer soit un monomère soit une autre macro-chaîne active pour former une ramification. Dans les deux cas la formation de ramifications conduit à une macrostructure hyperramifiée voire réticulée. L'étude des ramifications s'effectue

généralement par RMN du proton ou du carbone.²¹⁷ Toutefois, la détection de carbone quaternaire est très difficile du fait de leur faible abondance et nécessite l'utilisation du mode « *fast pulse* ». ^{218, 219} Ce mode consiste en une amélioration de la résolution de l'observation de la relaxation des carbones liés aux ramifications. Ainsi, une détermination du degré de ramifications au sein de la structure sera possible.

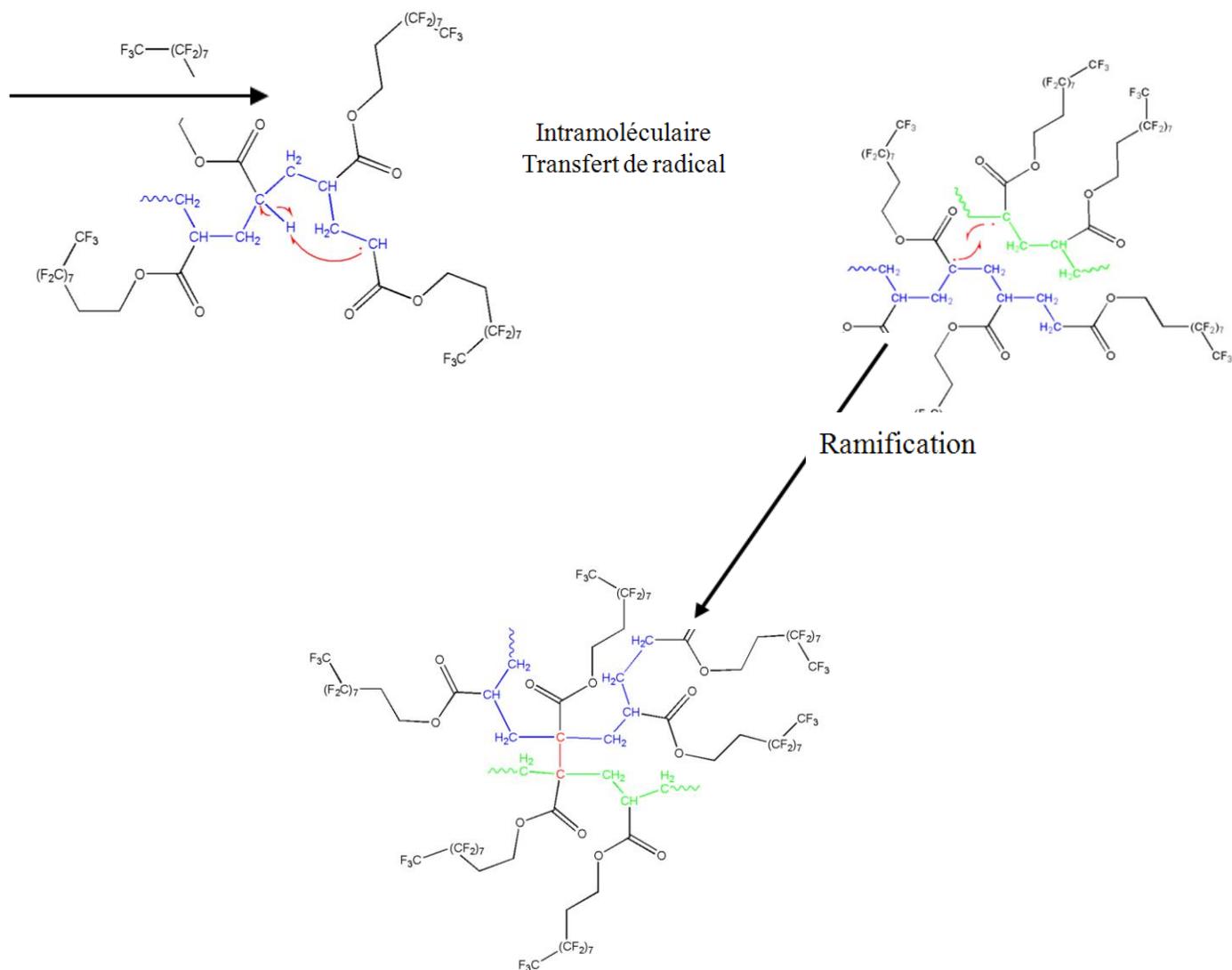


Figure 51: Mécanisme de transferts radicalaires intramoléculaires des acrylates. Les points rouges correspondent au radical. Les liaisons en bleu et en vert représentent les chaînes principales, en noir les chaînons pendants

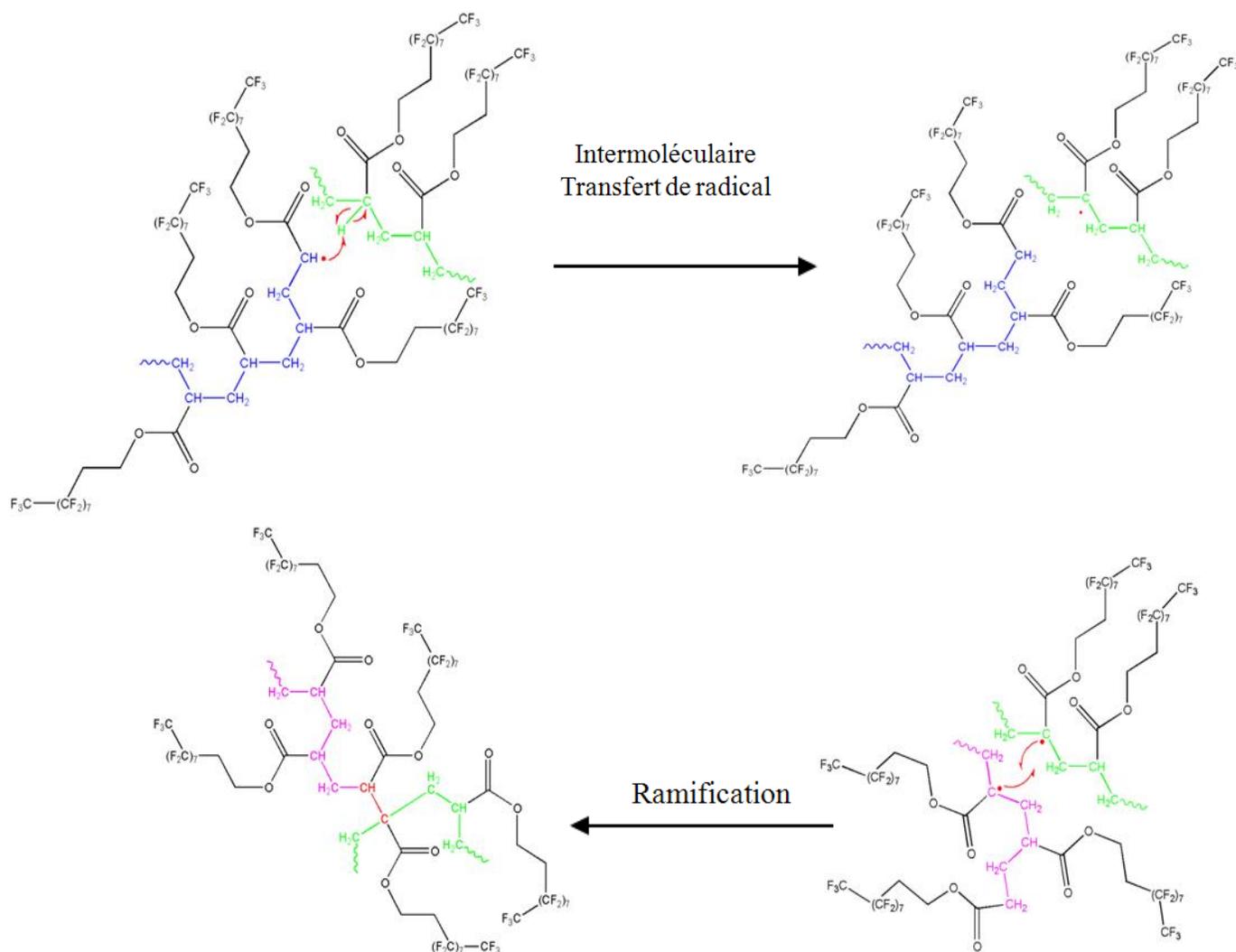


Figure 52: Mécanisme de transferts intermoléculaires des acrylates. En rouge est représenté le radical et en violet, bleu et vert les chaînes principales

Par la suite, nous avons recherché à obtenir une information moléculaire sur les espèces présentes dans le film polymère plasma par spectrométrie de masse par désorption laser assistée par matrice (MALDI). Durant ces travaux, cette technique a été utilisée pour analyser seulement la fraction soluble du film permettant ainsi d'évaluer le degré de polymérisation du film polymère plasma. Tout d'abord, des tests de solubilité ont été effectués sur les films en fonction des paramètres plasma et les résultats sont représentés sur la Fig. 53. Les tests ont été réalisés en mesurant la perte de masse après solubilisation du film avec l'hexafluoroisopropanol (HFIP) qui est un solvant usuel pour les composés fluorés. Les mesures ont été effectuées à différent ratio W/F pour évaluer la solubilité des films dans les différents régimes observés précédemment. Pour des conditions

plasma dites douces, la partie soluble est de l'ordre de 80%. En augmentant l'énergie par unité de molécule, l'activation des molécules de PFDA est favorisée menant le plus souvent à une augmentation de la réticulation. Cette forte dissociation, qu'elle soit dans la phase gaz ou en surface, génère la formation de plus petites espèces réactives qui, après recombinaison augmente le degré de réticulation du film et donc diminue la partie soluble jusqu'à 20%. L'augmentation de la puissance par unité de molécule peut aussi induire un degré de ramifications élevées des fonctions acrylates menant à une structure hyperramifiée diminuant aussi la solubilité du film. L'analyse FTIR de la partie insoluble a révélé une signature identique à celle de la Fig. 49.

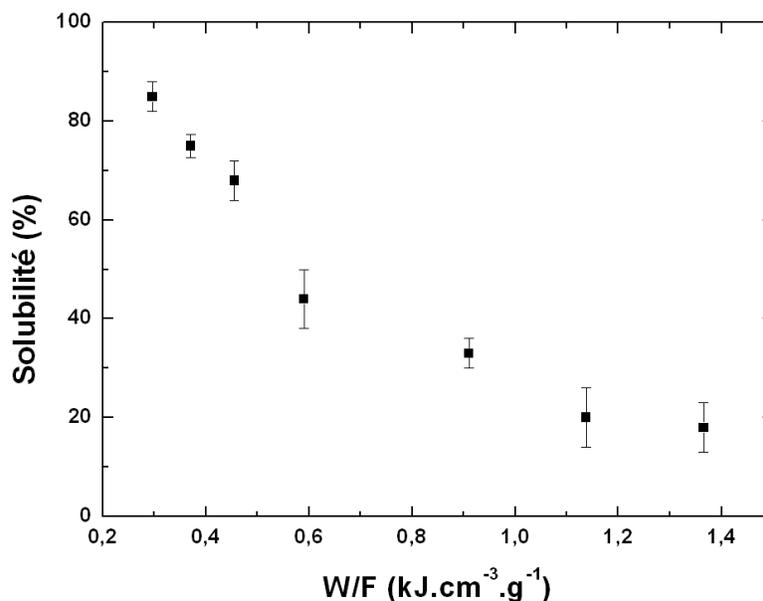


Figure 53: Evolution de la partie soluble en fonction du paramètre W/F

L'analyse des fractions solubles obtenue dans un mélange tétrahydrofurane (THF) / HFIP (80/20) par MALDI-ToF/MS est représentée sur la Fig. 54. La matrice utilisée est la trans-2-[3-(4-tert-butylphenyl)-2-méthyl-2-propénylidène] malononitrile (DCTB). L'analyse des spectres de masse à faible et à fort W/F révèle la présence d'une distribution d'espèces moléculaires. Entre chaque pic principal un espacement de m/z de 518 est observé qui est caractéristique de la masse molaire du monomère. Ceci révèle l'association de molécules de PFDA via la liaison éthylénique menant à la formation d'oligomères. La présence d'une distribution gaussienne permet d'évaluer la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) et en masse (M_w). Les valeurs des masses moléculaires sont légèrement supérieures dans les conditions de polymérisation douce. La détection d'espèces à 12 000 Da à faible W/F indique une répétition de 23 unités monomériques (m/z du monomère =

518) caractéristiques d'oligomères de PFDA. A W/F élevé, une diminution de la répétition des unités monomériques est constatée due à une augmentation de la fragmentation des molécules du monomère. L'analyse du film à W/F élevé, ayant une faible fraction soluble a permis de détecter une distribution moléculaire similaire à celle observée à faible W/F avec des concentrations et des longueurs d'oligomère plus faibles.

Ces résultats mettent en évidence la présence de réactions d'oligomérisation durant la phase plasma. En effet, comme pour la polymérisation du monomère en solution, la propagation de la chaîne s'effectue par une activation de la double liaison de l'acrylate. La détection d'oligomère de PFDA par MALDI permet de mettre en valeur l'association des molécules de PFDA par la double liaison. Toutefois, il existe certainement d'autres processus de recombinaison des molécules de PFDA suite à leur dissociation dans la phase plasma que la technique MALDI ne permet pas de détecter. La présence d'espèces hautement énergétiques (les métastables d'hélium notamment) dans la phase plasma permettent une dissociation complète de molécules de PFDA. Une analyse de la phase plasma permettrait d'observer les différentes espèces induites par la dissociation du PFDA.²²⁰

Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la polymérisation plasma de l'acide acrylique avec des procédés basse pression. La croissance d'oligomères peut être induite par plusieurs mécanismes. La présence d'espèces de haute énergie permet d'ioniser en partie les molécules d'acide acrylique.⁷⁰ Dans la phase gaz, la formation de cations oligomériques lors d'une décharge continue a été observée par couplage avec la spectrométrie de masse. Dans le cas d'une décharge pulsée, l'augmentation du temps d'extinction de la décharge (t_{off}) favorise la croissance du film par des processus radicalaires. Dans ces conditions, les films polymères plasma ont une structure proche de l'acide polyacrylique synthétisé par voie conventionnelle. A pression atmosphérique, les ions ont une faible vélocité du fait de leur faible libre parcours moyen donc leur influence est moindre comparé aux électrons et aux métastables. La croissance d'oligomères par des processus radicalaires à pression atmosphérique est toutefois plus cohérente.

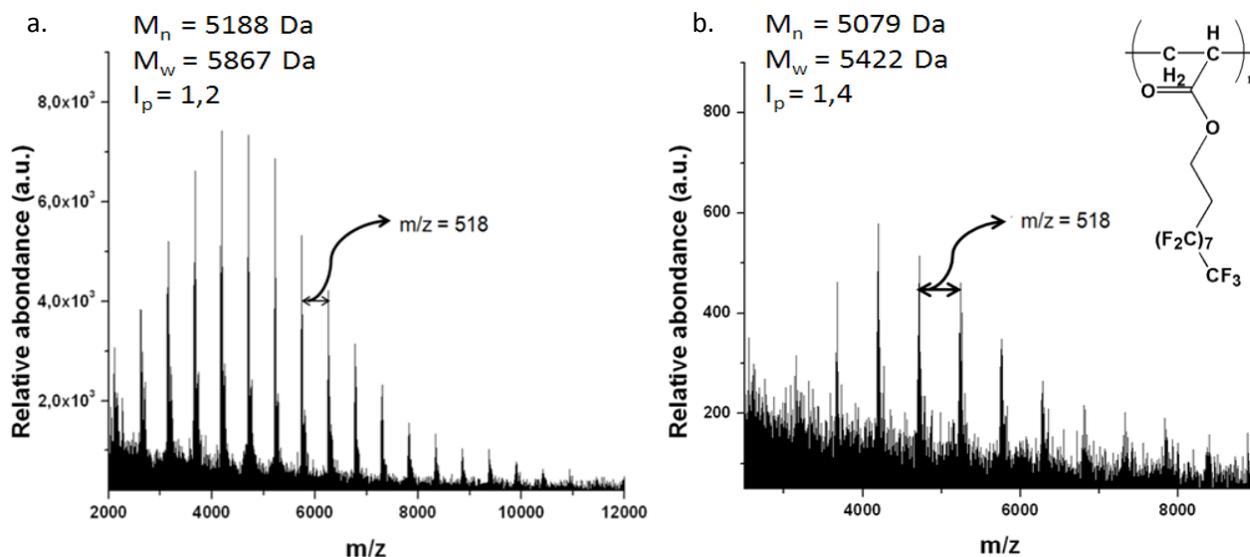


Figure 54: Spectre MALDI du film polymère plasma élaboré à $0,4 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ (a) et $1,4 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ (b)

Afin d'avoir une idée plus précise de la nature des espèces présentes au sein du film, une analyse approfondie d'une gamme de m/z a été réalisée. La Fig. 55 montre la zone caractéristique d'un trimère de PFDA (PFDA₃: $m/z = 1554 \text{ Da}$). L'assignation des pics est répertoriée dans le Tabl.4. La présence de lithium est due à la préparation de l'analyte pour favoriser la désorption des molécules vers le détecteur. La multitude d'espèces est caractéristique de trimère de PFDA avec différents groupements chimiques en fin de chaîne. Ainsi, le film est composé d'un mélange de plusieurs oligomères de PFDA avec des groupements OH, COOH et H en bout de chaînes. Ceci est aussi observé pour les masses plus élevées.

Dans la littérature, des séparations par chromatographie liquide couplée à un réfractomètre ont montré aussi la présence d'une multitude d'espèces moléculaires de différentes tailles⁸⁰ en raison d'une recombinaison aléatoire lors de la phase de propagation. Ainsi, il serait intéressant d'effectuer des analyses de chromatographie (en phase gaz ou liquide) sur nos films afin de confirmer ou de compléter les analyses MALDI de la phase soluble.

La présence de plusieurs familles d'oligomères au sein des films *pp*-PFDA permet de supposer la présence d'une organisation moléculaire proche de celle observée pour les films élaborés par les voies de synthèses traditionnelles. Dans ce cadre, des analyses de diffractions de rayons X ont été effectuées.

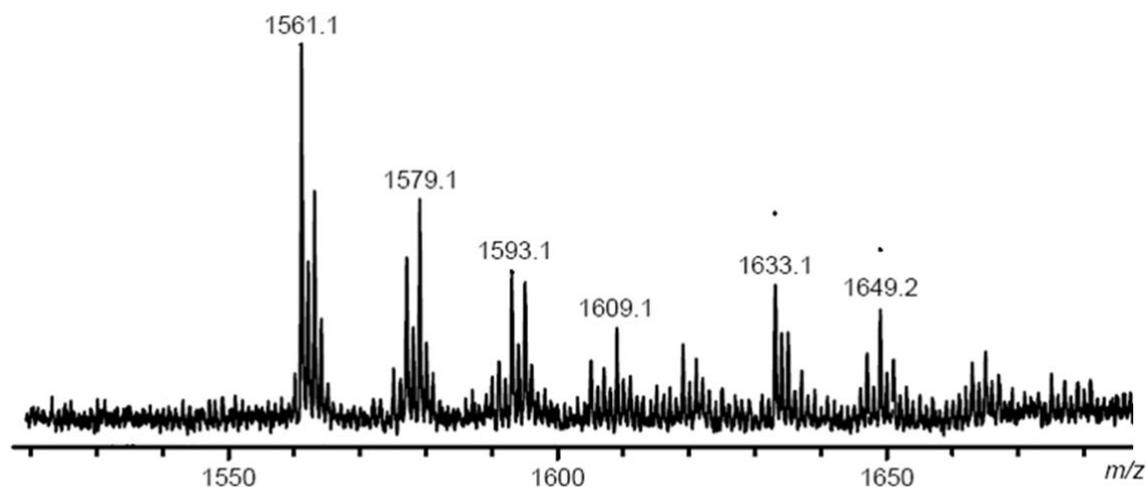


Figure 55: Agrandissement du pic trimère du PFDA

Tableau 4: Assignement des espèces moléculaire de PFDA détecté

Assignement	Composition Elémentaire	$(m/z)_{\text{theo}}$	$(m/z)_{\text{exp}}$	Erreur (ppm)
PFDA ₃ + Li ⁺	C ₃₉ H ₂₁ F ₅₁ LiO ₆ ⁺	1561.0679	1561.0650	- 1.9
PFDA ₃ (H ₂)+Li ⁺	C ₃₉ H ₂₃ F ₅₁ LiO ₆ ⁺	1563.0836	1563.0820	- 1.0
PFDA ₃ (O)+Li ⁺	C ₃₉ H ₂₁ F ₅₁ LiO ₇ ⁺	1577.0628	1577.0605	- 1.5
PFDA ₃ (OH ₂)+Li ⁺	C ₃₉ H ₂₃ F ₅₁ LiO ₇ ⁺	1579.0785	1579.0740	- 2.8
PFDA ₃ (O ₂)+Li ⁺	C ₃₉ H ₂₁ F ₅₁ LiO ₈ ⁺	1593.0577	1593.0558	- 1.2
PFDA ₃ (O ₂ H ₂)+Li ⁺	C ₃₉ H ₂₃ F ₅₁ LiO ₈ ⁺	1595.0734	1595.0710	- 1.5
PFDA ₃ (O ₃ H ₂)+Li ⁺	C ₃₉ H ₂₃ F ₅₁ LiO ₉ ⁺	1613.0683	1611.0670	- 0.8
PFDA ₃ (C ₃ H ₄ O ₃)+Li ⁺	C ₄₂ H ₂₅ F ₅₁ LiO ₉	1649.0840	1649.0800	- 2.4

La polymérisation radicalaire du *1H*, *1H*, *2H*, *2H* perfluorodécyl acrylate en solution permet d'obtenir le plus souvent des polymères linéaires et faiblement ramifiés. Ces polymères sont organisés en bicouche par auto-organisation des chaînes pendantes¹⁰. Cette bicouche est composée d'une phase amorphe qui correspond à la chaîne acrylate et d'une phase cristalline correspondant à l'organisation des chaînes hydrophobes fluorées. Les analyses physico-chimiques précédentes ont montré que la polymérisation plasma, suivant les paramètres plasma appliqués, se fait par propagation de la chaîne acrylate. Les analyses de diffraction des rayons X et de calorimétrie ont permis d'étudier la structure des oligomères présents dans les films polymères plasma. La Fig. 56 représente les diffractogrammes des films polymères plasma déposés dans les régimes de faible et de forte puissance respectivement. Les mesures ont été effectuées en mode transmission pour

éviter toute influence d'une croissance préférentielle sur le substrat. On constate la présence des mêmes pics de diffraction pour chaque condition plasma. Aux grands angles, un halot diffus est détecté caractéristique de la partie amorphe du matériau représentative de la partie réticulée, de chaînes fluorées non cristallisés et de la chaîne acrylate. Le pic le plus intense à $17,5^\circ$ est caractéristique de l'organisation des chaînes fluorées. Ce pic correspond au plan (100) de la structure hexagonale avec une distance réticulaire de $5,7\text{\AA}$ comme dans le cas du polytetrafluoroéthylène (PTFE)²²¹. Aux petits angles, 3 pics de diffraction sont observés correspondant à un ordre longue distance des chaînes acrylates. Ces pics sont caractéristiques d'une structure lamellaire en bicouche dans le film où deux chaînes acrylates sont séparées d'une distance de $34,2\text{\AA}$. La distance à $16,8\text{\AA}$ correspond à la longueur d'une chaîne pendante. Par conséquent, il n'y a pas d'interpénétration des chaînes fluorées. Les diffractogrammes obtenus à différents paramètres plasma montrent la même signature organisationnelle. Le diffractogramme du film *pp*-PFDA déposé à forte fragmentation montre une diminution de l'intensité du pic lamellaire et du pic cristallin. Une augmentation de l'aire halo amorphe est détectée indiquant une diminution de l'ordre moléculaire dans le film. Ainsi, à des puissances plasma plus élevées, la formation d'une structure ramifiée et réticulée est privilégiée menant à une diminution de l'ordre moléculaire.

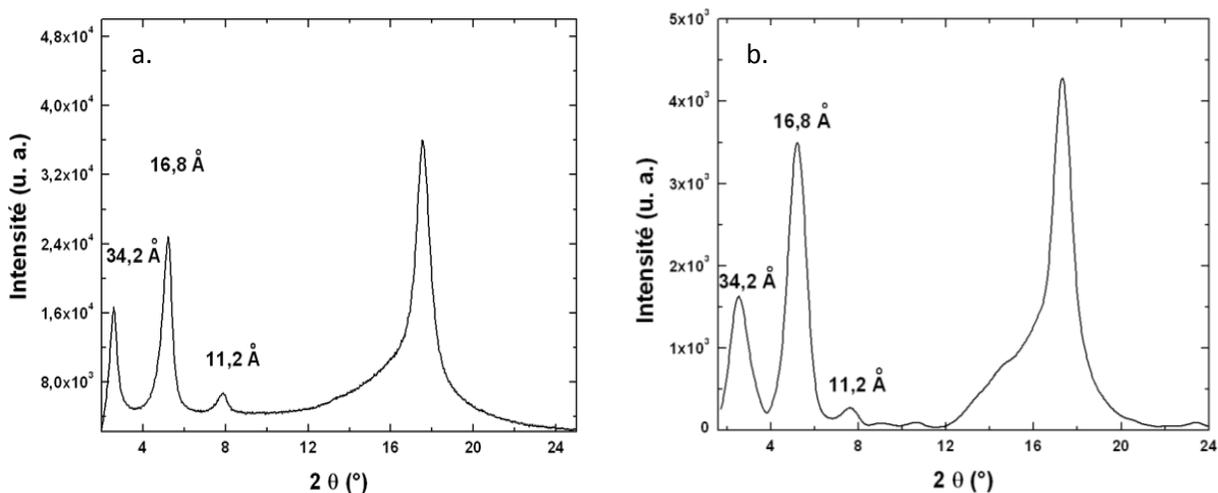


Figure 56: Diffractogrammes des films *pp*-PFDA déposé à $0,3\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}$ (a) et $1,4\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}$ (b)

Pour évaluer l'influence des paramètres plasma sur l'organisation moléculaire des oligomères de PFDA, l'indice de cristallinité est un outil souvent utilisé. Dans le cas d'un film semi-cristallin, le pic cristallin est superposé à la contribution de la partie amorphe du matériau. Ainsi, l'utilisation

du rapport des intensités relatives est une procédure généralement utilisé pour évaluer l'organisation moléculaire sur ce type de structure.²²² L'indice de cristallinité IC est donné par l'équation :

$$IC = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

Où I_c est l'aire du pic cristallin et I_a est l'aire du pic amorphe. La Fig. 57.a. montre une déconvolution typique du pic amorphe et du pic cristallin. La Fig. 57. b représente l'évolution de l'indice de cristallinité en fonction des paramètres plasma. Ainsi, une décroissance forte de l'indice de cristallinité est observée lorsque la puissance de la décharge par unité de molécule de PFDA augmente. Cette décroissance reflète bien la diminution de l'ordre cristallin lorsque que l'on favorise la fragmentation des molécules de PFDA. La valeur de l'indice de cristallinité obtenue dans des conditions « douces » de polymérisation plasma est inférieure à celle obtenue par Coclite et al.²²² par un procédé *i*CVD. Dans les conditions optimisées, les auteurs obtiennent un indice de cristallinité supérieure à 0,7. Cette différence est due au procédé de dépôt. Par *i*CVD, les processus de polymérisation du PFDA n'induisent pas de fragmentation des molécules et sont très similaires au processus de polymérisation par voie de synthèse radicalaire. Les films obtenus sont de haute masse moléculaire et présentent une cristallinité élevée.

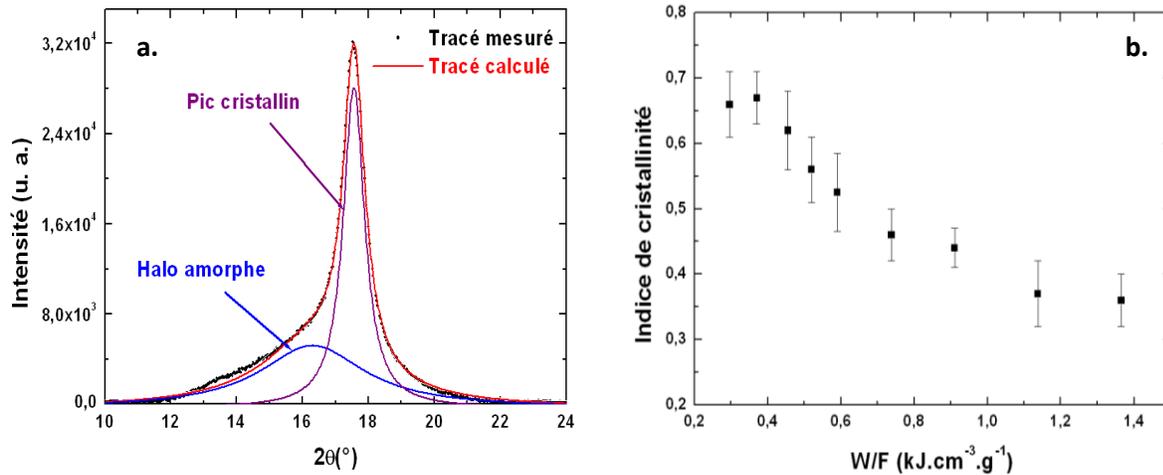


Figure 57: Représentation de la décomposition du pic cristallin et amorphe (a) et évolution de l'indice de cristallinité en fonction du paramètre W/F (b)

La Fig. 58 est une représentation schématique de l'organisation présente au sein des films *pp*-PFDA. Les groupes pendants s'organisent en une structure hexagonale. L'épaisseur de la lamelle

étant de 34,2 Å, est légèrement supérieure à la longueur théorique et détectée (16,8 Å) de deux chaînes latérales en opposition²²³. D'autres auteurs ont montré la présence d'une structure cristalline dans des films polymères plasma fluorés. Zang et al.²²⁴ ont obtenu des nanotubes de polytétrafluoroéthylène (PTFE) par dépôt plasma à pression atmosphérique du précurseur C₆F₁₄. Cicala et al.²²⁵ ont aussi obtenu des cristaux de PTFE avec le même précurseur par un procédé plasma à basse pression. La présence de cristaux est due à une forte rétention des groupements –CF₂ dans le plasma où la recombinaison en surface favorise la formation de cristaux. Une autre étude menée par le groupe de Poncin-Epaillard a montré une modification de la cristallinité du polypropylène par une activation plasma par un procédé radiofréquence à basse pression. Les auteurs relient l'évolution de la cristallinité à la surface et au cœur du matériau avec le gaz plasmagène et aux émissions ultraviolette de la décharge.²²⁶

Dans notre cas d'étude, la cristallinité provient essentiellement de la croissance d'oligomères de PFDA qui permet un arrangement à longue distance des chaînes acrylates en bicouche. Cet arrangement est obtenu par des molécules de PFDA qui sont faiblement dénaturées par les espèces du plasma. Ainsi, seules les fonctions éthyléniques sont activées soit par les espèces actives du plasma soit par les radicaux permettant la propagation de la chaîne acrylate favorable à une auto-organisation des chaînons fluorés. Toutefois, il serait intéressant de déterminer par des études *in-situ* quelles sont les espèces permettant la formation d'oligomères de PFDA. Ce résultat inattendu permet d'entrevoir de nouvelles caractéristiques au film polymère plasma. De ce fait, nous sommes aussi intéressés à l'élaboration de films avec une chaîne pendante alkyle car les fonctions –CH₂ sont plus sensibles aux réactions avec les espèces du plasma. Les dépôts ont été effectués dans la même gamme de puissance que les dépôts de films de PFDA. Le monomère utilisé dans ce cas est le dodécyl acrylate (annexe 2). Il est composé d'une chaîne pendante contenant 10 groupements –CH₂ avec une terminaison –CH₃. Les mesures de diffraction des rayons X ont montré la présence d'une structure cristalline proche de celle obtenue avec le PFDA.

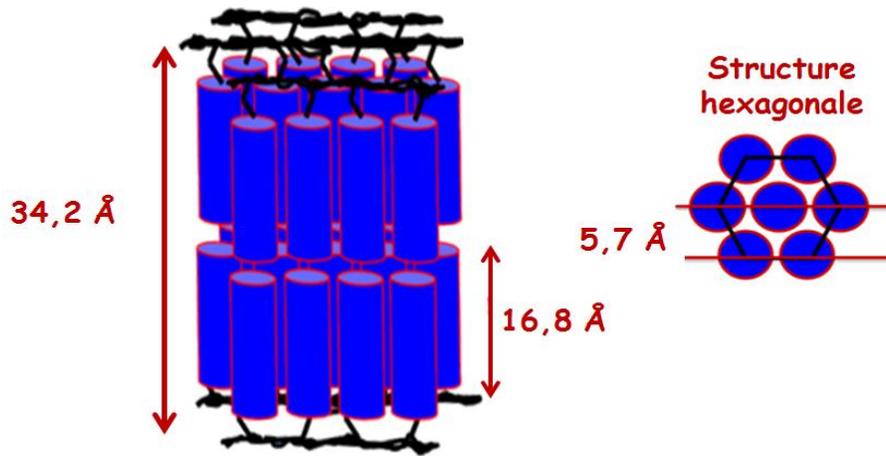


Figure 58: Représentation schématique de la structure des films *pp*-PFDA à partir des clichés de diffraction

b. Etude en température de la structure du film

Des mesures DRX en température et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées afin de déterminer les propriétés thermiques des films polymères plasma. L'analyse calorimétrique représentée sur la Fig. 59 a. conforte la présence d'une structure cristalline avec la présence d'un pic endothermique à 69 °C lors de la montée en température du film. Lors du refroidissement, un pic exothermique est observé à 53°C. Ces deux transitions correspondent respectivement à la fusion et à la cristallisation de chaînes pendantes fluorées. Les valeurs de ces transitions sont en accord avec celles observées dans la littérature pour des polymères élaborés par une polymérisation en voie humide.¹⁰ Néanmoins, l'enthalpie de fusion dans notre cas est de 9,2 J/g qui est une valeur beaucoup plus faible que celle des polymères conventionnels qui est proche de 20 J/g.^{204, 205} Ceci est sans doute lié à un indice de cristallinité plus faible dans le cas des polymères plasma en relation avec des longueurs de chaîne plus courte. Ces analyses ont été effectuées sur des films élaborés à différents paramètres W/F. La Fig. 59 b représente l'enthalpie de fusion en fonction du paramètre W/F. Les températures de cristallisation et de fusion ne changent pas en fonction des paramètres plasma mais seulement la valeur l'enthalpie de fusion. Lorsque que le ratio W/F augmente, une diminution de l'enthalpie de fusion est détectée indiquant une diminution de la taille des domaines cristallins. Ces résultats sont en corrélation avec les analyses DRX qui montrent une augmentation de la partie amorphe à forte fragmentation.

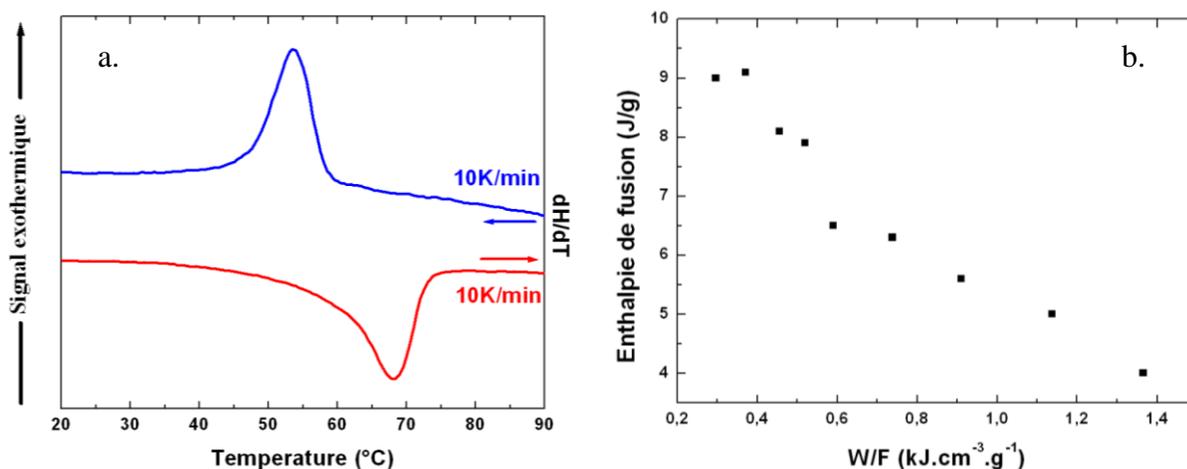


Figure 59: Mesure calorimétrique d'un film *pp*-PFDA déposé à $0,3 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}$ (a) et évolution de l'enthalpie libre fusion en fonction des paramètres plasma (b)

Par la suite, nous avons conforté les résultats des analyses calorimétriques par des mesures DRX en température. La Fig. 60 a. représente les diffractogrammes effectués en température sur les films *pp*-PFDA en mode $\theta - 2\theta$ car notre dispositif technique ne permettait pas de réaliser ces mesures en transmission. Sur le graphique de la Fig. 60 b. est reporté l'évolution du paramètre de maille des chaînes pendantes (courbe bleue) et l'intensité du pic lamellaire (courbe rouge) en fonction de la température. Les courbes révèlent que la distance entre les chaînes fluorées et les chaînes acrylates varient très peu jusqu'à la température de 70°C qui correspond au point de fusion. Ces observations montrent, en plus des analyses calorimétriques, une perte complète de l'organisation moléculaire des chaînes acrylates. Ce changement de structure correspond à une transition isotrope où la structure du film évolue de smectique B à un liquide isotrope. Cette transition peut être modulable en fonction de la composition chimique du monomère. Plusieurs travaux mentionnent que la longueur et la nature de l'espaceur et de la chaîne pendante influencent les propriétés thermiques du polymère. B. Pees²²⁷ a montré que la présence d'une fonction sulfoxyde ou sulfone dans la structure de l'espaceur favorise l'organisation cristalline des chaînons pendants. Ces fonctions possédant une polarité importante, les forces d'attractions favorisent l'arrangement parallèle des chaînes perfluoroalkyles induisant des distances entre chaînons plus petites. De plus, ces travaux ont aussi révélé, par des mesures calorimétriques, que l'augmentation de la taille de l'espaceur génère une extension des domaines cristallins, ce qui a pour conséquence de réduire la distance entre les segments perfluorés. Ainsi, les propriétés physico-chimiques de ces films polymères plasma et notamment la température de transition peuvent être modifiées en modulant la composition chimique du précurseur.

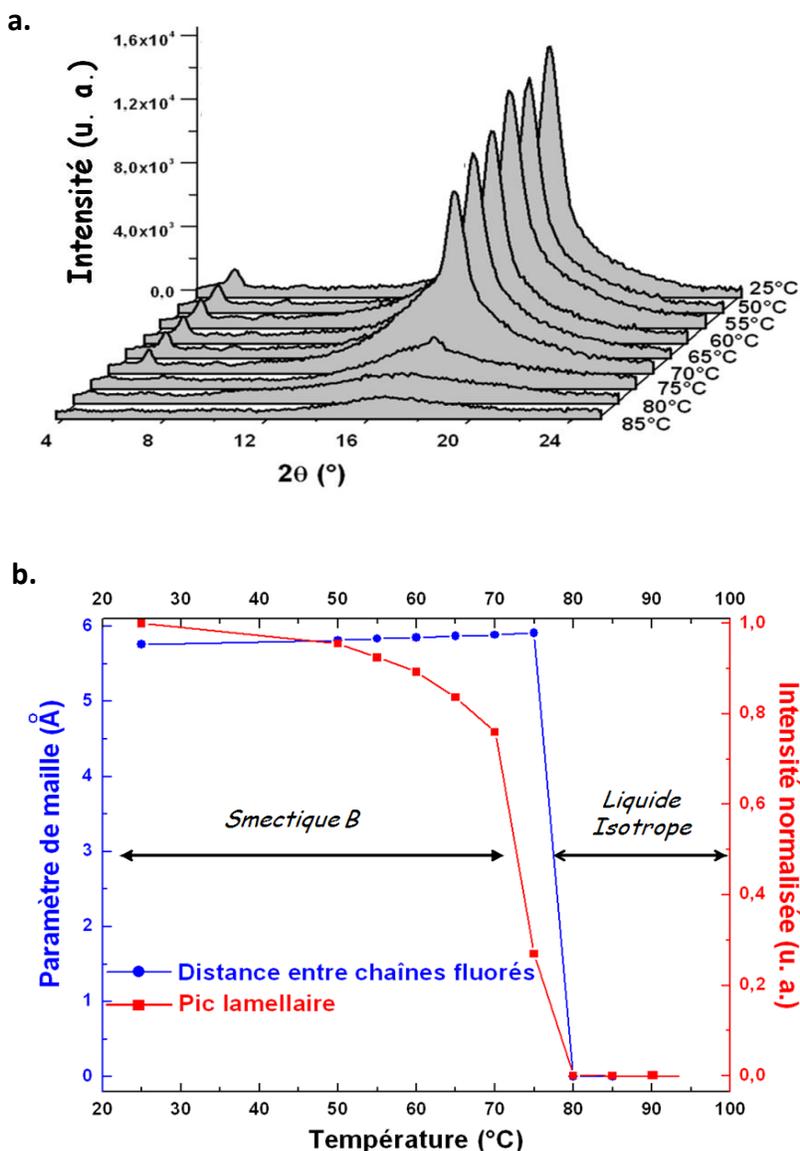


Figure 60: Diffractogrammes en température réalisés en mode θ - 2θ (a). Evolution de la distance entre les chaînes fluorés et acrylates en fonction de la température (b)

L'analyse de la structure moléculaire du film montre la possibilité d'élaborer des films nanostructurés par polymérisation plasma (voie sèche) avec des caractéristiques structurales semblables à celles obtenues par polymérisation conventionnelle. Les mesures de spectrométrie de masse révèlent la présence d'un mélange d'oligomère de PFDA qui s'organise pour former une structure smectique B. A présent, nous allons focaliser notre attention sur les propriétés physiques (topographie) et chimiques de la surface des films qui ont un rôle essentiel sur la mouillabilité.

3. Influence des paramètres plasma sur les propriétés de surface

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés d'extrêmes surfaces des films pp-PFDA par des analyses de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et par microscopie à force atomique. En effet, pour diminuer l'énergie de surface du film, il est nécessaire d'avoir une forte concentration de fonction $-CF_3$ et $-CF_2$ en surface et une rugosité suffisamment élevée.

a. Caractérisation de la chimie de surface

Les analyses XPS permettent de sonder les éléments chimiques en extrême surface des films fluorés. Les analyses montrent la présence des éléments fluor, carbone et oxygène. Il est toutefois à noter l'absence d'azote en surface du film malgré l'utilisation d'un réacteur ouvert et la présence d'azote dans la décharge. Les analyses à haute résolution de chaque élément permettent de déterminer leur environnement local. Dans le cas des films *pp*-PFDA, et plus généralement sur les films polymères plasma fluorés, le pic C 1s permet de déterminer et de quantifier les fonctions présentes en surface du film. Les résultats représentés sur la Fig. 61 correspondent aux spectres C 1s des films déposés à faible et à forte fragmentation. Le pic du carbone peut être décomposé en sept composantes qui correspondent à C_xH_y à 284,9 eV, $\underline{C}C(O)=O$ à 285,7 eV, $\underline{C}O/\underline{C}CF_n$ à 286,7 eV, $\underline{C}F$ à 287,7 eV, $\underline{O}C=O/\underline{C}FCF_n$ à 289,1 eV, $\underline{C}F_2$ à 291,3 eV et $\underline{C}F_3$ à 293,2 eV. A faible W/F ($0,25 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$) on observe une forte composante caractéristique des groupements $-CF_2$ ainsi qu'une composante $-CF_3$ qui correspond aux bouts de chaînes pendantes. La présence de groupement $-CF$ révèle aussi une fragmentation de la chaîne perfluoré. La Fig. 61.b représente la dé-convolution du pic C1s pour un film déposé à forte énergie plasma ($1,4 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$). Comparé au film déposé dans des conditions douces à $0,4 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$, une diminution des intensités des pics CF_2 et CF_3 au profit des groupements $-CF$ et carbonyles est observé. Ainsi, l'augmentation de la puissance plasma induit une forte fragmentation des molécules de PFDA. Cela a pour effet d'augmenter le degré de réticulation et d'induire une désorganisation moléculaire plus élevée. Toutefois, il est difficile de dire si la fragmentation du monomère a lieu dans la phase gaz ou à la surface par ablation. Dans certains cas, la croissance du film polymère plasma peut avoir lieu dans les 2 zones de croissance. Les valeurs de concentration des fonctions $-CF_2$ et $-CF_3$ et du rapport F/C des films déposés à faible et à fort rapport W/F sont comparées avec les valeurs théoriques et sont répertoriées dans le tableau de la Fig. 61.c. Le rapport F/C permet d'évaluer le degré de fluorination de la surface du film par l'équation suivante :

$$\frac{F}{C} = \frac{3 \times \%CF_3 + 2 \times \%CF_2 + 1 \times \%CF}{100}$$

Pour le calcul du rapport F/C sur les films *pp*-PFDA, la fonction –CF n’a pas été prise en compte car elle n’est pas présente dans la valeur théorique. Ainsi, elle pourrait altérer la comparaison du rapport F/C. Dans les conditions de polymérisation douce, les valeurs de concentration des fonctions –CF₂ et –CF₃ sont très proches des valeurs théoriques analysées sur un polymère conventionnel. De plus, le rapport F/C du polymère plasma est très proche de celui du polymère obtenu par voie classique en solution. Par contre, à très forte fragmentation, une forte diminution de la fonction –CF₂ et du rapport F/C est observée. La Fig. 61.d récapitule l’évolution de la concentration des groupements –CF₂, –CF₃ et du rapport F/C en fonction du rapport W/F. Les mesures montrent clairement une diminution de fonctions fluorées en surface du film qui est liée directement à l’augmentation de la fragmentation des molécules de PFDA et notamment des chaînes fluorées.

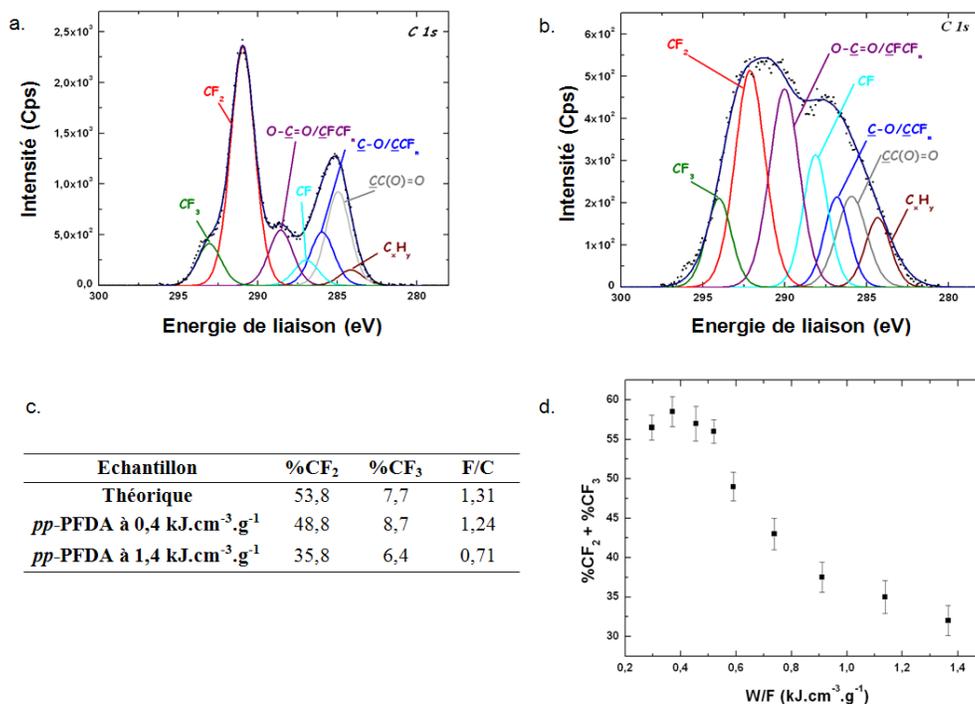


Figure 61: Spectre de XPS haute résolution du pic C 1s de film plasma polymère à 0,4 kJ.cm⁻³.g⁻¹ (a) et 1,36 kJ.cm⁻³.g⁻¹ (b). Tableau de valeur (c) et courbe de valeur (d) de la concentration de fluor présent à la surface du film

En corrélant les résultats avec les analyses FTIR et DRX, une diminution de la fraction des fonctions $-\text{CF}_2$ et de la cristallinité dans le film à partir d'une valeur de W/F proche de $0,7 \text{ kJ} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{g}^{-1}$ est observée. Ceci indique que cette zone est caractéristique d'une augmentation de la dissociation des molécules de PFDA et notamment des chaînons fluorés. Cette valeur peut être reliée avec la valeur à partir de laquelle la vitesse de dépôt diminue et où les molécules de PFDA se trouvent dans un régime fortement dissociant menant à des films plus réticulés et amorphes. Le paramètre W/F peut être un paramètre intéressant à utiliser pour comparer les films polymère plasma entre eux. Toutefois, d'autres phénomènes peuvent influencer la croissance des films comme les mécanismes de transport ou les phénomènes d'ablation. Ainsi, d'un point de vue chimique l'obtention de film polymère à faible énergie de surface est favorable pour des conditions douces de polymérisation plasma correspondant à une valeur inférieure à $0,4 \text{ kJ/g}$.

b. Caractérisation de la topographie de surface

A présent, la topographie des films polymères plasma a été explorée en fonction du paramètre W/F et du temps de dépôt. Plusieurs travaux ont montré que le temps de dépôt²²⁸ (ou le nombre de passes²²⁹) augmente la rugosité du film. Tout d'abord, la rugosité des films polymères plasma a été évaluée à faible et à fort W/F. Les résultats sont donnés sur la Fig.62. La topographie de surface observée pour le film élaboré dans des conditions de plasma douces montre une morphologie sous forme d'îlots sphériques de *pp*-PFDA avec des tailles variant de 50 nm à 200 nm. Le film après 80 passes présente une forte rugosité moyenne de l'ordre de 120 nm. Dans les conditions de forte dissociation, on retrouve la formation de nanosphères mais avec des tailles plus petites menant à une légère diminution de la rugosité (110 nm).

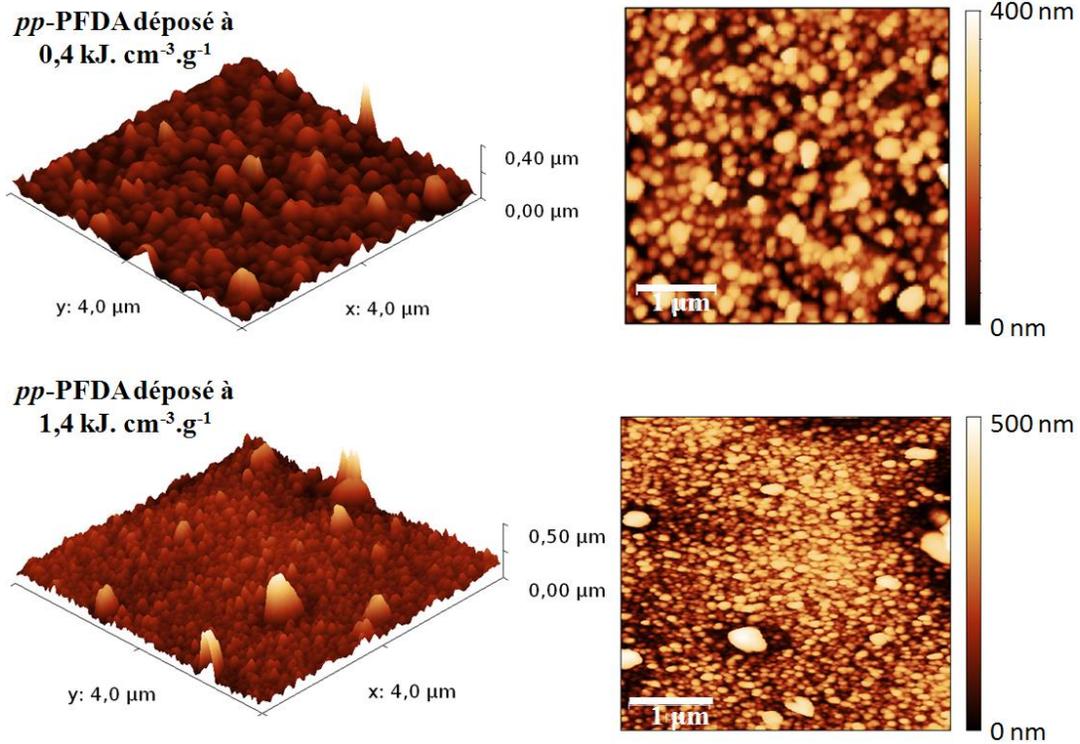


Figure 62: Analyse AFM effectuée sur des films *pp*-PFDA déposés à faible fragmentation (a) et à forte fragmentation (b)

Le mode de croissance des couches minces dépend du bilan énergétique de surface du système substrat/couche ($\Delta\gamma = \gamma_{\text{couche}} - \gamma_{\text{substrat}} + \gamma_{\text{substrat/couche}}$).²³⁰ Lorsque que le bilan d'énergie est inférieur à 0 ($\Delta\gamma < 0$), le mode de croissance est bidimensionnel. La mobilité des adatoms est très élevée à la surface du substrat menant à une croissance du film de type « couche par couche ». Lorsque $\Delta\gamma > 0$, le mode de croissance du film est tridimensionnel ou communément appelé de type Volmer – Weber. Dans ce cas, le film croît par dépôt d'îlots sur la surface du substrat. Lors des premières étapes de croissance, des clusters se forment à la surface puis grossissent en îlots qui finissent par coalescer pour former un film. Les interactions sont plus fortes entre les îlots qu'avec le substrat. Ce type de croissance mène à une microstructure poreuse. Un troisième mode de croissance constitue une combinaison des deux modes de croissance précédents. Les premiers stades de croissance sont bidimensionnels et deviennent tridimensionnels. Cette croissance est encore difficile à déterminer et dépend essentiellement de l'adéquation entre les paramètres de maille du substrat et du film. Ce mode de croissance est principalement observé sur des systèmes métal/métal ou métal/semi-conducteur.

La formation de nanosphères par polymérisation plasma est encore à ce jour source de discussion. Les mécanismes de croissance dépendent de nombreux paramètres tels que la puissance de la décharge, le temps de résidence en phase gazeuse, la pression, la température, la composition chimique, la réactivité ou la concentration du précurseur. Cette morphologie peut provenir de mécanismes de nucléation homogène qui ont lieu dans la phase gaz par des réactions de polymérisation, ou de nucléation hétérogène qui ont lieu à la surface des parois.²³¹ D.O.H. Teare et al.²³² ont obtenu des nanosphères par polymérisation plasma à basse pression du *1H, 1H, 2H, 2H* – perfluorooctyl acrylate. Cette morphologie dépend fortement des paramètres plasma et notamment du mode pulsé qui limite la fragmentation des molécules au sein du plasma. A. Millela et al.²³³ ont montré une forte influence du « *duty cycle* (DC) » sur la morphologie du film à base de C₂F₄. L'utilisation d'une décharge plasma continue permet plutôt la croissance homogène et lisse du film grâce à une densité importante de germes de croissance à la surface du substrat. A faible DC associé à un long temps d'extinction du plasma, la migration des espèces sous forme de ruban est favorisée. L'augmentation du DC limite la migration des espèces en surface favorisant la croissance d'agrégats sphériques. G. D. Fu et al.²³⁴ ont obtenu un film nanoporeux composé de nanosphères par polymérisation plasma de l'allylpentafluorobenzène par un procédé plasma radiofréquence à basse pression. La taille des nanosphères varie de 130 nm à 534 nm en fonction de la puissance de la décharge. Les auteurs suggèrent que la formation de sphères est contrôlée par la concentration d'ions et de radicaux formés dans la phase gaz. La plupart des particules sont formées par une nucléation homogène. La croissance rapide de particules par coagulation des espèces est limitée par une taille critique. En dessous de cette taille critique, les particules sont mono-disperses. A faible puissance plasma, les particules sont générées dans la phase gaz et mènent à des morphologies et des tailles hétérogènes. A forte puissance, la concentration d'espèces réactives est plus élevée qu'à faible puissance menant à une augmentation du nombre de sites de nucléation. Dans ces conditions, les nanosphères obtenues sont plus petites et régulières.

Plusieurs travaux mentionnent la formation de nanoparticules par plasma DBD à pression atmosphérique.^{235, 236, 237, 238} Les mécanismes sont semblables à ceux observés à basse pression. Les principaux résultats portent sur la formation de nano-poudres de SiO_x à partir de précurseurs silane (SiH₄). Les mécanismes de formation des particules s'effectuent par des processus physiques et chimiques de nucléation. La formation de particules par plasma peut être décrite en plusieurs étapes, qui sont :

(i) Formation de « clusters » : les radicaux issus de la dissociation des molécules du précurseur vont interagir avec les ions négatifs de la décharge formant des agrégats de molécules chargées,

(ii) Croissance des « clusters »: la taille des « clusters » augmente avec le temps de réaction. La cinétique de croissance est déterminée par les réactions des espèces produites avec ces agrégats ou par agglomération avec des « clusters » de plus petite taille,

(iii) Coagulation : à partir d'une concentration critique les agrégats formés vont réagir entre eux. Ce phénomène est appelé communément coagulation. En un temps très court, la taille des particules augmente de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres. Ces nanoparticules peuvent être collectées par extraction sous forme de poudre ou par collection sur un substrat sous forme de film mince.

N. Jidenko et al.³⁴ indiquent que la formation de nanoparticules inorganiques SiO_x à partir du précurseur SiH₄ par plasma à pression atmosphérique est très proche en décharge filamentaire et en décharge de Townsend. Le diamètre des particules de SiO_x est inférieur à 50 nm. Toutefois, les auteurs constatent que la formation des particules est plus proche de l'entrée de l'injection et avec une concentration plus élevée dans le cas d'une décharge filamentaire que dans le cas d'une décharge de Townsend. Cela suggère que le processus de croissance est beaucoup plus rapide dans le cas d'une décharge filamentaire probablement en relation avec une densité d'énergie locale plus élevée.

Dans notre cas, la formation de nanoparticules de PFDA peut être influencée par plusieurs phénomènes. L'injection du précurseur sous forme de nano-gouttelettes peut favoriser la croissance en îlots et limiter la dissociation des molécules de PFDA. Les espèces de la phase gaz se déposent à la surface du substrat et s'agrègent sous forme de sphères. A pression atmosphérique, du fait du faible libre parcours moyen, les réactions ont principalement lieu dans la phase gaz. Les espèces formées par la création de radicaux et la croissance rapide d'agrégats composés d'oligomère de PFDA diffusent vers la surface formant des sphères par coagulation.²³⁹ La différence de taille entre les deux conditions de dépôts peut provenir d'une densité de site de nucléation à plus faible puissance menant à des tailles de particules de plus grande taille qu'à forte puissance.

La production de particules sphériques par plasma dépend également de la structure chimique du précurseur. Des films à base de *1H*, *1H*, *2H*, *2H* perfluorodécyl methacrylate ont été déposés dans des conditions semblables. Le film est composé d'îlots avec des tailles et morphologies très

différentes. Des films à base d'acrylates avec une chaîne pendante alkyl (dodécyl acrylate) ont aussi été étudiés. Dans ce cas, les films sont très lisses sans formation de particules sphériques. Les images AFM sont répertoriées en annexe 3.

La production de nanoparticules par polymérisation à pression atmosphérique résulte de nombreux paramètres plasma mais aussi de la structure chimique et de la réactivité du précurseur. Bien que le mécanisme ne soit pas totalement compris, les particules sphériques composées d'oligomères de PFDA sont essentiellement le fait de processus de nucléation-croissance très rapides en phase gazeuse. A partir d'une certaine taille, les particules coagulent entre elles pour former des sphères plus ou moins définies en fonction des paramètres plasma.²⁴⁰ Pour une meilleure compréhension de la croissance de particules à partir de la molécule de PFDA, une étude de la phase plasma est nécessaire ainsi que des mesures de la taille et de la densité des particules.

La morphologie observée en surface du film par AFM a été aussi confirmée par des observations en microscopie électronique à balayage, représentées sur la Fig. 63. En vue plane et à fort grossissement, les images révèlent une morphologie composée de nanosphères qui ont coalescé entre elles. La vue transverse montre un film homogène en épaisseur, fortement rugueux et poreux.

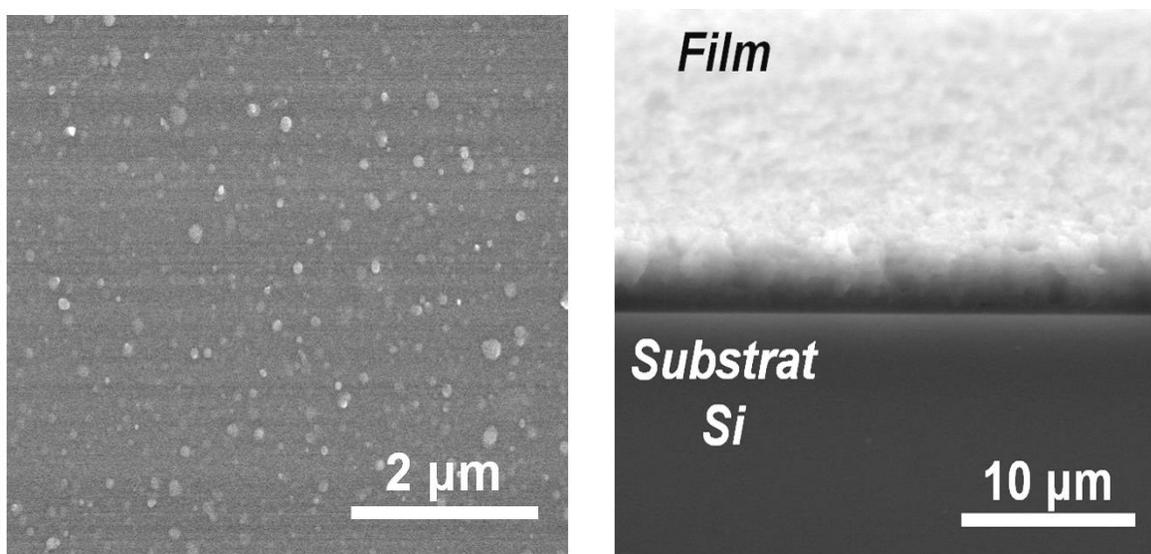
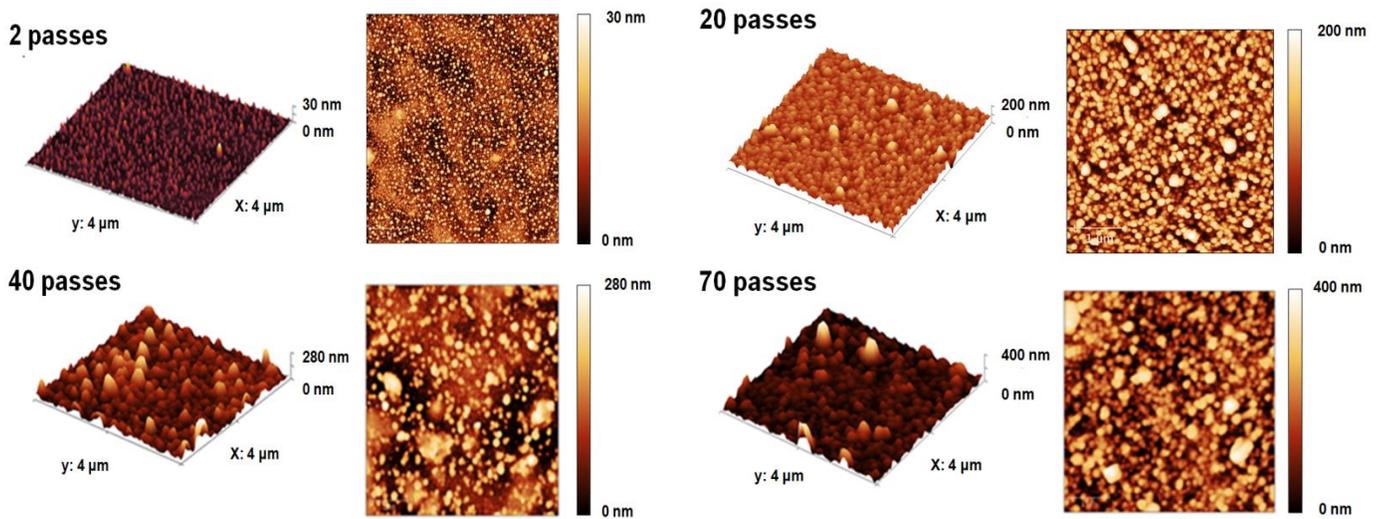


Figure 63: Observation MEB en vue plane et transverse d'un film polymère plasma déposé à $0,4 \text{ kJ.cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$

La croissance du film a été étudiée par AFM et par XPS en fonction du nombre de passes. La Fig. 64 représente les analyses AFM des films *pp*-PFDA à différents temps de dépôt. Après 2 passes, la surface du substrat est recouverte par des îlots de PFDA. La distribution de tailles des îlots de

PFDA, est très homogène et est de $72 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$. En augmentant le nombre de passes, on observe une augmentation du nombre de sphère ainsi qu'une augmentation de la taille et de l'inhomogénéité de la distribution des tailles des îlots entre les premières étapes de croissance et après 70 passes. Ceci est dû à une coalescence entre les particules de PFDA à la surface du substrat pour former des nanosphères ayant une taille comprise entre 150 et 200 nm.

La Fig. 64.b montre l'évolution de la rugosité moyenne (RMS) et de la composition chimique en $-\text{CF}_2$ et $-\text{CF}_3$ mesuré par XPS en fonction du nombre de passes. On constate, pour les premières étapes de croissance une faible valeur du rapport F/C qui est certainement aussi due à une forte fragmentation des premières molécules de PFDA à la sortie de l'atomiseur menant à un gradient de concentration à l'interface substrat-film. Toutefois, après 10 passes, la concentration de groupements $-\text{CF}_2$ et $-\text{CF}_3$ reste constante. Dans le cas des mesures AFM, une augmentation de la rugosité est observée après 20 passes jusqu'à une stabilisation à 80 passes pour une rugosité moyenne à 120 nm avec une amplitude d'environ 50 nm (R_a).



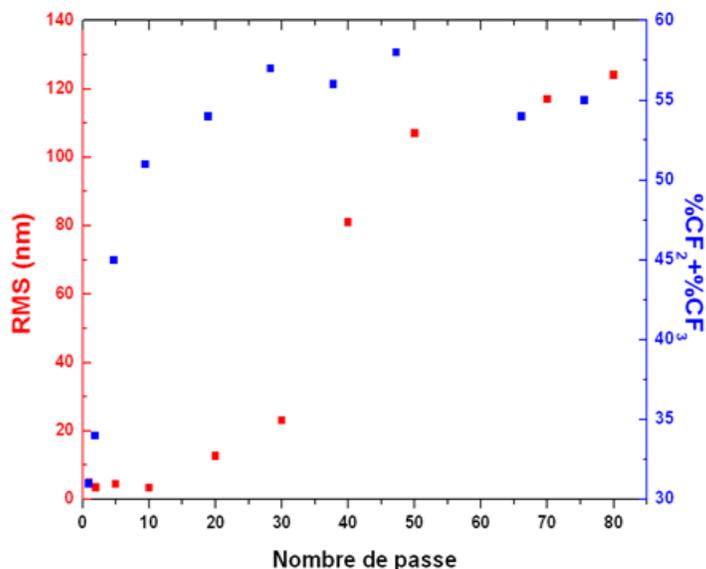


Figure 64: Evolution de la topographie et de la chimie de surface lors de la croissance du film *pp*-PFDA déposé à $0,4 \text{ kJ.cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$

La croissance des films *pp*-PFDA sous hélium peut donc être contrôlée par les paramètres plasma tels que le flux de monomère, la puissance de la décharge et le temps de dépôts. Cependant, il nous est apparu intéressant d'étudier l'influence du gaz plasmagène sur la croissance du film pour observer la formation éventuelle d'oligomères de PFDA organisés en phase smectique et la morphologie des particules déposées.

4. Etude de la structure du film déposé sous azote

La nature du gaz plasmagène influence la croissance et les propriétés des films polymères plasma. Les films ont été réalisés avec un flux de N_2 de 10 slm et un espace inter-électrode de 1,5 mm. La pression d'atomisation a été de 2,4 bar avec une puissance de 300W ($0,5 \text{ W/cm}^2$). La décharge est visuellement de type filamentaire. Les espèces énergétiques que sont les électrons et les métastables d'azote peuvent aussi dissocier toutes les liaisons de la molécule de PFDA. Toutefois, il est raisonnable de considérer que les processus d'ionisation sont minoritaires comparés aux processus radicalaires. En effet, les métastables d'azote sont moins énergétiques que ceux d'hélium. La vitesse de dépôt des films sous azote est de 30 nm/min, plus lente que la vitesse de dépôt des films obtenus sous hélium. Les films *pp*-PFDA ont été déposés dans des conditions optimisées pour conserver un maximum de fonctions fluorés. La Fig. 65 représente le spectre FTIR

d'un film *pp*-PFDA. On observe la conservation de fonctions fluorées dans l'intervalle de nombre d'onde compris entre 1200 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . Une diminution des pics correspondants aux fonctions éthyléniques est aussi observée comme dans le cas des films élaborés sous hélium. La diminution de l'intensité du pic C=C indique que l'activation des molécules de PFDA par le plasma est initiée préférentiellement par la double liaison comme dans le cas de la décharge sous hélium. La bande de vibration située à 3331 cm^{-1} correspond aux fonctions $-\text{NH}_2$ et montre l'incorporation de groupements aminés dans le film durant la polymérisation plasma. Ce phénomène est dû à une forte réactivité des espèces du plasma. Ces fonctions sont souvent néfastes pour la production de revêtements superhydrophobes puisqu'ils augmentent l'énergie de surface liée à leur caractère hydrophile.

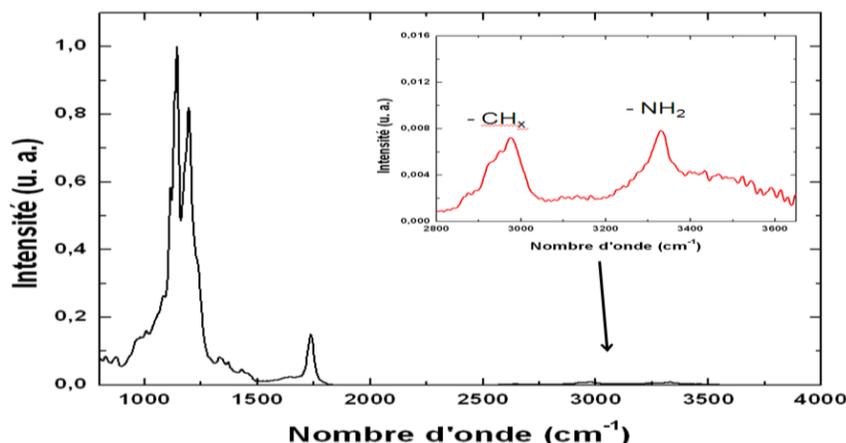


Figure 65: Spectre FTIR d'un film *pp*-PFDA déposé sous plasma N_2 avec un rapport W/F de $1,48\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}$

Des analyses XPS ont été effectuées pour évaluer la présence d'azote en surface des films *pp*-PFDA. La Fig. 66 représente le spectre XPS du film *pp*-PFDA déposé à $1,48\text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}$. Le spectre montre la présence d'azote en surface du film et donc de fonctions polaires qui peuvent diminuer les propriétés du film. L'analyse du pic C1s révèle une forte concentration de fonctions fluorées en surface du film avec un rapport F/C de 1,18. Cette valeur est proche de celle obtenue lors des analyses effectuées avec des dépôts sous hélium.

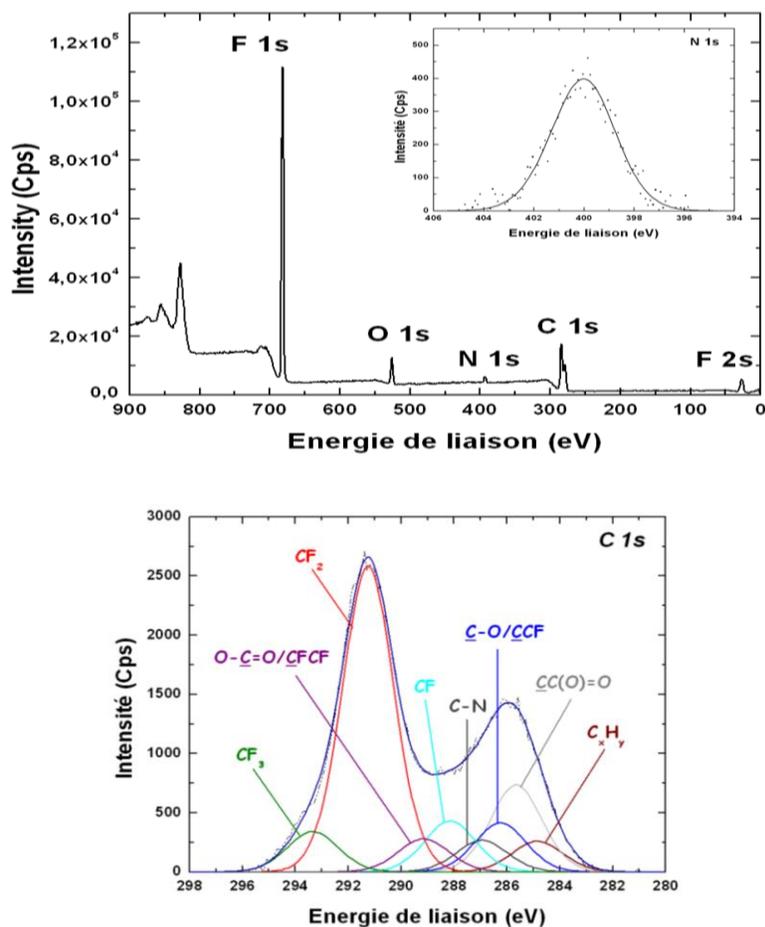


Figure 66: Spectre XPS du film *pp*-PFDA et spectre C1s à haute résolution déposé sous plasma N₂ avec un rapport W/F de 1,48 kJ.cm⁻³.g⁻¹

Les analyses en spectrométrie de masse n'ont pas permis la détection d'oligomères de PFDA. De plus, les analyses DRX et DSC ne mettent pas en évidence la présence de cristallinité ou de structure lamellaire au sein du film. Ainsi, les dépôts sous azote ne favorisent pas la formation d'oligomères de PFDA induisant un film complètement amorphe. Toutefois, pour avoir une meilleure compréhension de la croissance du film sous azote, une étude de la croissance dans un régime homogène serait intéressante. L'analyse AFM effectuée après 100 passes montrée sur la Fig. 67 révèle une croissance hétérogène avec la présence d'îlots nanométriques comme dans le cas des dépôts effectués sous hélium. La rugosité moyenne du film est du même ordre de grandeur (RMS =105 nm et Ra = 40nm) que celle obtenue sous hélium.

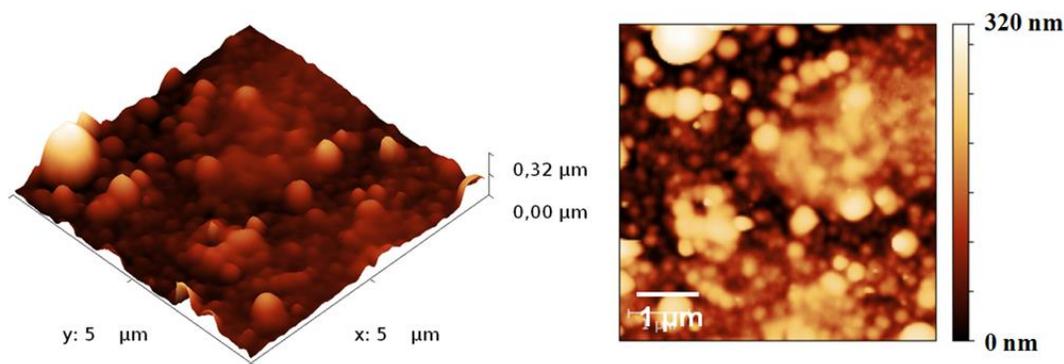


Figure 67: Image AFM d'un film *pp*-PFDA déposé sous N_2

Bilan de l'étude de l'architecture des films *pp*-PFDA

L'étude de l'architecture des films *pp*-PFDA a été effectuée selon une approche multi-technique permettant d'étudier la surface et le cœur du film en fonction des paramètres plasma. Sous hélium, l'utilisation du paramètre W/F en fonction de la vitesse de dépôt a permis de déterminer principalement deux zones distinctes de croissance. La vitesse maximale de dépôt est obtenue dans un régime situé entre le régime de forte dissociation et celui où la densité d'énergie par unité de molécule est faible. Par la suite, les analyses physico-chimiques ont été effectuées à différentes valeurs de paramètres W/F. Dans des conditions à faible puissance de décharge, une conservation élevée de fonctions fluorées est obtenue. L'augmentation de la puissance de la décharge conjuguée avec un faible flux de monomère induit une forte diminution des fonctions $-CF_2$ à la surface du film. Les analyses DRX et de calorimétrie différentielle à balayage ont mis en évidence une organisation moléculaire en phase smectique B d'oligomères de PFDA. Cette cristallinité est probablement une conséquence de la formation d'oligomères de PFDA où les chaînons fluorés, peu affectés par les espèces réactives du plasma, s'auto-organisent. Lorsque la puissance de la décharge est augmentée, la cristallinité du film diminue en raison d'une augmentation de la dissociation des molécules du monomère favorisant ainsi la réticulation ou la ramification. Toutefois, le mécanisme d'amorçage de l'oligomérisation est difficile à déterminer. En effet, les métastables qui ont des énergies très élevées, peuvent ioniser les molécules de PFDA et ainsi contribuer fortement à la formation des dépôts. La formation de radicaux par l'activation ou la dissociation de molécules de PFDA (notamment par la liaison éthylénique) peut permettre la

formation d'oligomères par la propagation de la chaîne acrylate par des processus radicalaires proche de ceux en solution.

Les observations en microscopie ont révélé la formation d'un film composé de particules sphériques induites probablement par des mécanismes en phase gaz. Le schéma 1 est une représentation probable de la formation du film polymère plasma à base de PFDA. Lors de l'introduction des molécules de PFDA, celles-ci sont soumises aux réactions engendrées par le plasma qui consistent notamment en la formation de « clusters » d'oligomères de PFDA. A partir d'une taille critique, les particules s'agrègent par coagulation pour former des particules de plus grandes tailles qui se déposent à la surface du substrat.

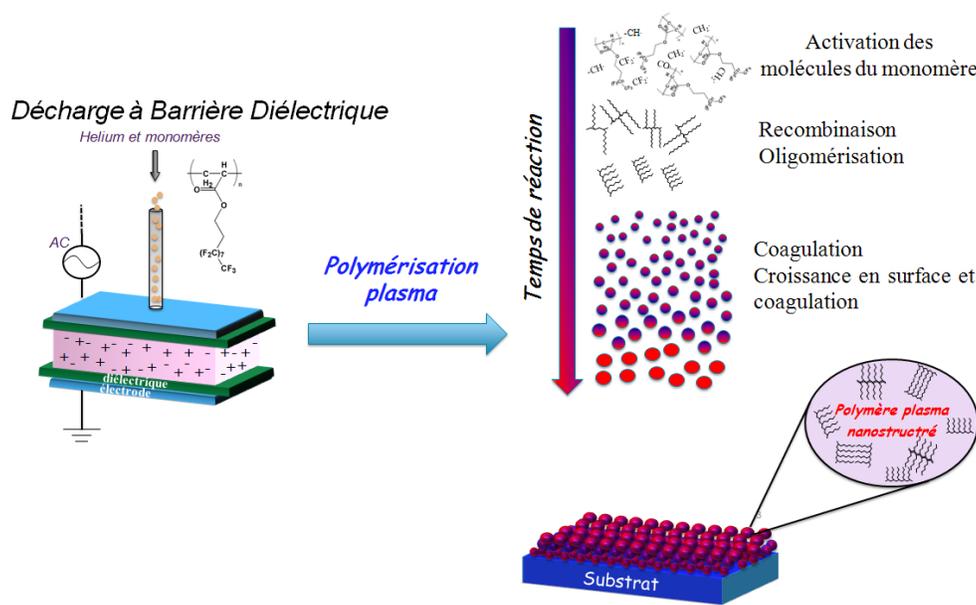


Schéma 1: Représentation schématique du procédé de croissance des films *pp*-PFDA

Les mesures de la composition chimique de surface ont permis de montrer l'obtention de films enrichis en fluor. Pittmann et al.²⁴¹ ont montré l'intérêt bénéfique d'obtenir un ordre moléculaire des chaînes fluorées sur la mouillabilité. En plus d'augmenter considérablement l'angle de contact avec la surface, l'hystérèse de mouillabilité est aussi réduite favorisant les propriétés non-adhésives de la surface. De plus, l'obtention de films composés de particules sphériques est un atout pour augmenter la rugosité du film, comme l'ont démontré plusieurs groupes de recherche.^{145.}

¹⁴⁶ En effet, cette nanostructure permet d'obtenir une surface composée d'aspérités et de calottes d'air favorisant l'obtention d'une couche superhydrophobe. Les dépôts effectués sous azote révèlent aussi une conservation des fonctions fluorées. Toutefois, les analyses par diffraction des

rayons X ne mettent pas en évidence la présence de cristallinité dans le film. La surface est composée en faible quantité de fonctions azotées qui peuvent réduire la valeur de l'angle de contact avec l'eau du film.

II. Etude de la mouillabilité

Après avoir étudié l'influence de la structure moléculaire des films *pp*-PFDA en fonction des paramètres plasma, nous allons à présent évaluer les propriétés de mouillabilité des films et déterminer les conditions optimales pour l'obtention de surfaces superhydrophobes. Afin d'éviter toute perturbation des mesures d'angle de contact, les dépôts des films ont été effectués sur des substrats en silicium avec une rugosité inférieure au nanomètre et préalablement nettoyés par la procédure décrite dans le chapitre 2.

1. Influence des paramètres plasma

a. Influence du nombre de passes

Comme montré précédemment, le nombre de passes permet d'augmenter la rugosité du film sans altérer la chimie de surface (Fig. 64). L'étude de la structure moléculaire du film a permis d'obtenir des films avec une forte présence de groupements $-CF_3$ et $-CF_2$ en surface du film avec une rugosité de l'ordre de 200 nm. Les résultats les plus favorables tant au niveau de la chimie de surface que de la rugosité ont été obtenus pour un film déposé avec une énergie par unité de molécule de 0,4 kJ/g et sous hélium. La Fig. 68 corrèle l'influence de la rugosité résultant de l'augmentation du nombre de passes avec l'angle de contact avec l'eau. Cette expérience est semblable à celle menée par Johnson et Dettre²⁴² concernant l'influence de la rugosité sur la mouillabilité. Les résultats montrent qu'à partir d'une certaine rugosité, des poches d'air se forment entre la surface et la goutte d'eau, menant à une surface superhydrophobe. Une transition est observée indiquant un changement d'un régime de mouillabilité, d'un régime de Wenzel à un régime de Cassie Baxter. Dans notre cas, une augmentation de l'angle de contact a été observée avec l'augmentation de la rugosité résultant de l'augmentation du nombre de passes. Entre 1 et 30 passes, l'angle de contact avec l'eau est inférieur à 130° avec des hystérèses supérieures à 10° . Cette région est régie par un régime de mouillabilité de type Wenzel où la goutte d'eau épouse les aspérités de la surface. A partir de 40 passes, le régime de mouillabilité transite vers un état Cassie

Baxter avec des angles de contact avec l'eau supérieur à 150° et une hystérèse de $2,6^\circ$. La faible valeur de l'hystérésis de l'angle de contact indique que la surface superhydrophobe n'a quasiment aucune affinité avec la surface.

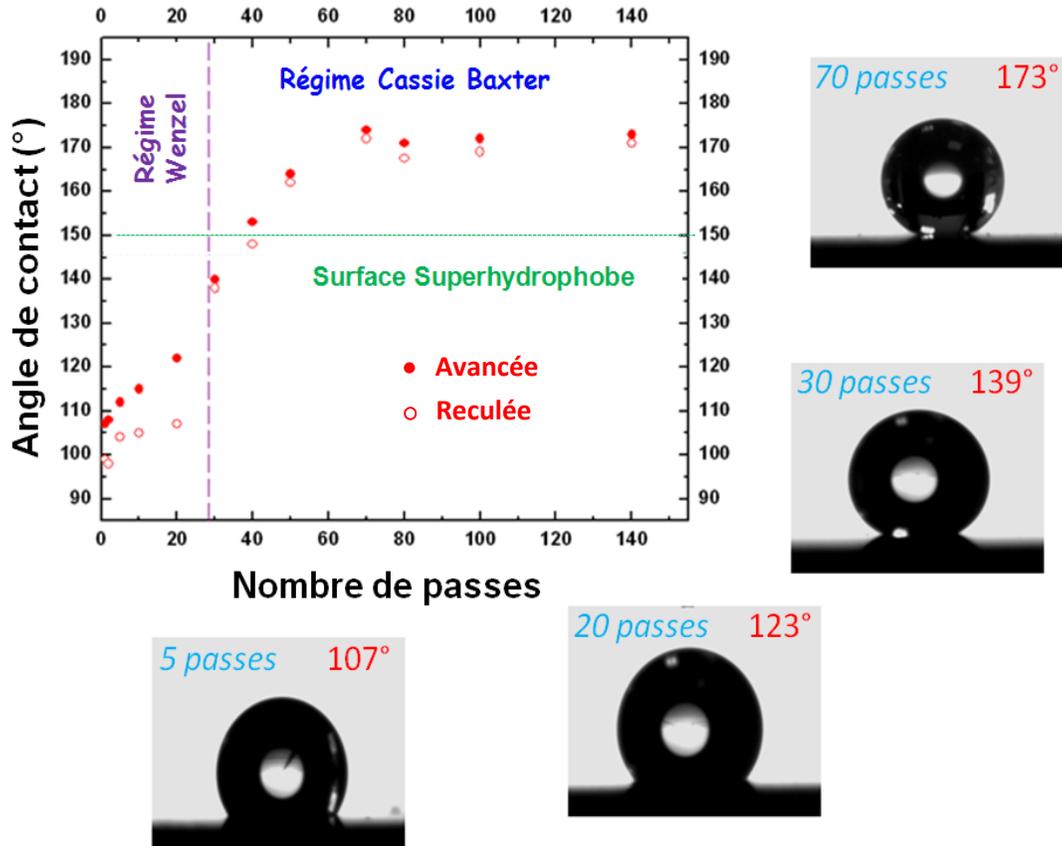


Figure 68 : Evolution de l'angle de contact en avancée et à la reculée en fonction du nombre de passe pour un film déposé à $0,4 \text{ kJ/g}$

b. Influence du paramètre W/F

Des mesures d'angle de contact à l'eau ont été effectuées en fonction du paramètre W/F. Tous les films ont été élaborés avec le même temps de dépôt, c'est-à-dire 80 passes afin d'avoir une rugosité de même ordre de grandeur. Les résultats sont représentés sur la Fig. 69 en fonction du paramètre W/F une diminution de l'angle de contact est clairement observé. A faible W/F, des angles supérieurs à 165° avec une hystérèse inférieure à 5° sont mesurés. Ces conditions plasma rendent donc possible la synergie entre la rugosité et la chimie de surface pour l'obtention de surfaces superhydrophobes. Comme l'ont montré les analyses DRX et XPS, les conditions de dépôt à W/F

élevé induisent une diminution de la cristallinité des chaînes fluorées et donc de groupements –CF₂ en surface. Ces conditions plasma ont pour conséquence direct de diminuer l'angle de contact avec l'eau. A partir de 0,7 kJ.cm⁻³.g⁻¹, un changement du mode croissance est observé par les différentes analyses physico-chimiques. Les fonctions fluorées sont soumises à une plus forte dissociation qui a pour conséquence directe une modification des propriétés de surface.

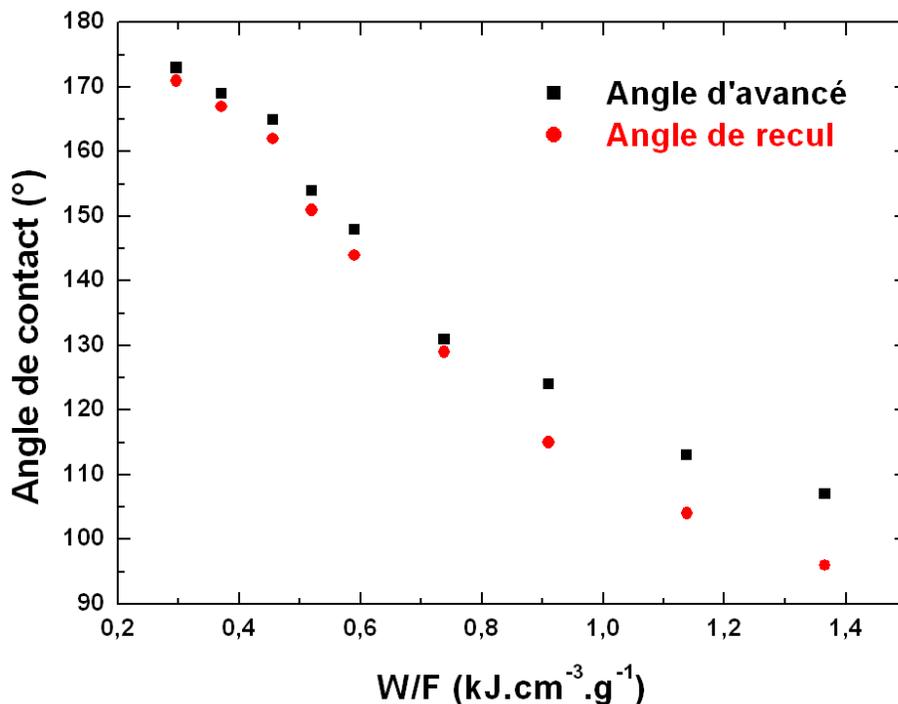


Figure 69: Evolution des angles de contact à l'avancée et à la reculée pour des films *pp*-PFDA en fonction du paramètre W/F

Précédemment, les analyses de surface des films *pp*-PFDA déposés sous atmosphère azote ont montré une rugosité nanométrique (de l'ordre de la centaine de nanomètres) avec la présence de fonctions azotées en surface du film. De plus, comparé aux films déposés sous atmosphère inerte, aucune organisation de chaînes fluorées n'a été détectée par diffraction des rayons X. L'angle de contact obtenu est de seulement 136° avec une hystérèse de 12°. Comparé au film déposé sous hélium, les films déposés sous azote ne sont pas superhydrophobes malgré une rugosité du même ordre de grandeur. Ainsi, dans ce cas, les propriétés de surface sont en partie limitées par la chimie de surface des films.

2. Etude du régime de mouillabilité

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur le comportement de la mouillabilité des films *pp*-PFDA et plus particulièrement aux surfaces superhydrophobes.

a. Etude de l'impact d'une goutte sur une surface superhydrophobe

Afin de montrer le caractère robuste de nos surfaces superhydrophobes, des mesures de rebond de goutte d'eau ont été effectuées. Cette technique consiste à calculer le coefficient de restitution de l'énergie de l'impact sur une surface. Ces mesures ne peuvent être effectuées qu'en cas de mouillage nul, c'est-à-dire sur une surface qui possède un angle de contact supérieur à 150° avec une hystérèse inférieure à 5°. Dans ce contexte, les mesures de rebond ont été effectuées sur les films déposés à 0,4 kJ.cm⁻³.g⁻¹ qui possède un angle de contact de 170° et une hystérèse de 2,3°, c'est-à-dire dans les conditions optimales de dépôts. Lorsqu'une goutte rebondit sur une surface, l'énergie cinétique incidente est transférée en énergie de surface sans perte visqueuse majeure.²⁴³ Le rebond peut avoir lieu uniquement si l'énergie de surface est plus faible que l'énergie cinétique incidente.

Les travaux du groupe de D. Quéré ont notamment montré que différents modes d'impacts peuvent avoir lieu sur une surface en fonction de la vitesse de la goutte. Cette vitesse est caractérisée par le nombre de Weber (*We*) et est donnée par l'équation suivante :

$$V = \sqrt{2gH}$$

g étant la gravité et *H* est la hauteur (mètre). Le nombre de Weber²⁴⁴ est un nombre sans dimension qui caractérise l'écoulement d'un fluide et équivaut à :

$$We = \frac{\rho V^2 d}{\gamma}$$

où *d* est le diamètre de la goutte, *V* correspond à la vitesse, *γ* est la tension de surface du fluide et *ρ* est la masse volumique. Lors de l'impact pour un nombre de Weber inférieur à 1, la goutte se déforme très peu et peut rebondir. Si la vitesse est trop faible, la goutte peut se coller à la surface. Généralement entre 1 et 50, la goutte s'écrase et se déforme sur la surface puis rebondit. Enfin, pour des valeurs du nombre de Weber supérieures à 50, la goutte se fragmente en plusieurs entités.

Ainsi, pour pouvoir mesurer le rebond d'une goutte, nous avons fixé le nombre de We à 3 pour une vitesse de 77 cm/s. La Fig. 70.a représente les images prises à différents temps lors du rebond d'une goutte d'eau. On peut observer lors de l'impact de la goutte qu'elle se déforme en ellipse sans se fragmenter. Le coefficient de restitution ε est déterminé par le rapport de la hauteur entre chaque rebond jusqu'à ce que la goutte sorte du champ de vision de la caméra. Ainsi, les films *pp*-PFDA possèdent un coefficient ε de 0,9 à faible nombre de Weber qui est une valeur élevée et proche de celle obtenue sur des surfaces superhydrophobes fabriqués par des techniques de lithographie²⁴⁵ ou à base de nanotubes de carbone fluorés¹⁴⁷. Le coefficient de restitution a tendance à diminuer en fonction du nombre de Weber jusqu'à arriver à un régime où les gouttes d'eau se fragmentent en plusieurs gouttes satellites comme représenté sur la Fig. 70 b. Pour une faible valeur du nombre de Weber l'impact du rebond est élastique ce qui déforme peu la goutte. A plus grand nombre de We la décélération de la goutte lors de l'impact engendre son aplatissement. Les mesures du coefficient ε à des nombres de We plus élevés n'ont pas pu être effectuées car notre dispositif expérimental ne nous le permettait pas. En effet, les premiers rebonds des gouttes étaient hors caméra où la vitesse de la goutte était trop élevée pour faire des mesures avec notre caméra. Ces observations indiquent que la polymérisation plasma du PFDA à pression atmosphérique permet l'obtention de surfaces superhydrophobes robustes.

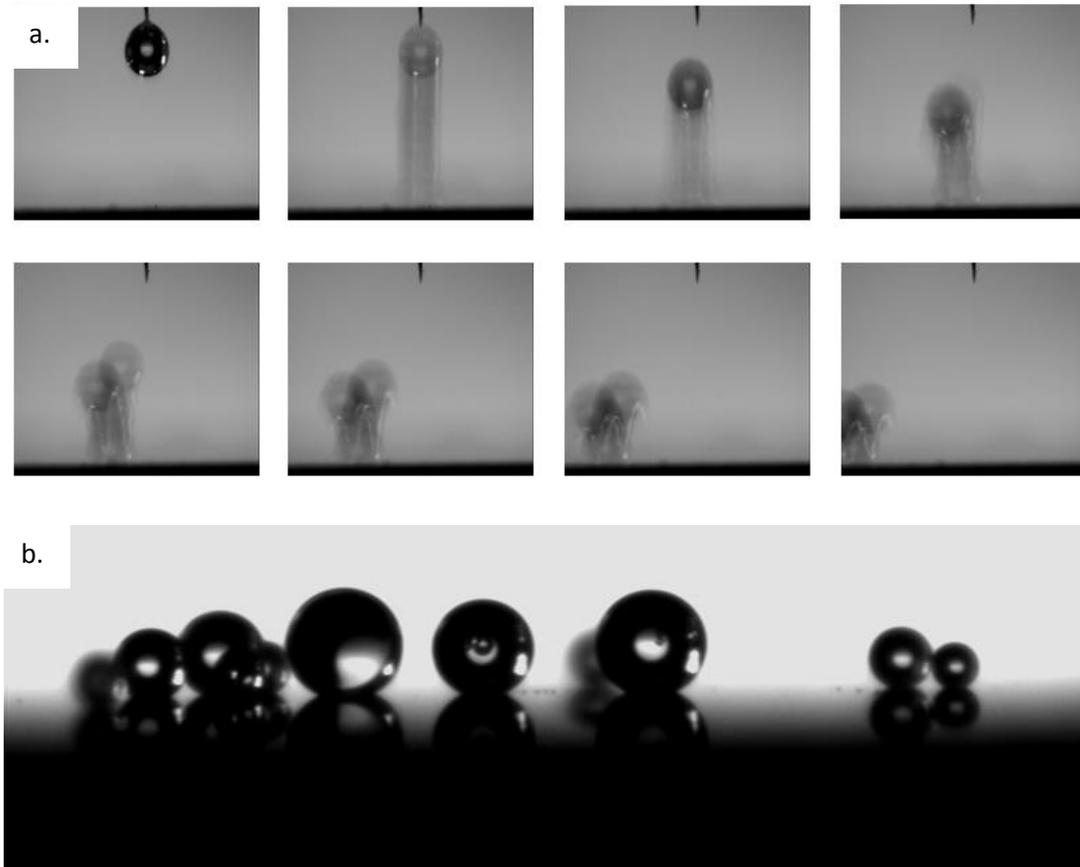


Figure 70: Images prises par une caméra lors du rebond d'une goutte avec un nombre de Weber de 3 (a) et 60 (b)

b. Condensation de l'eau sur les films pp-PFDA

Les mesures d'angles de contact permettent d'avoir une mesure macroscopique de l'interaction entre la surface et une goutte d'eau. Toutefois, pour évaluer le contact à l'échelle micronique entre des molécules d'eau et la surface du film *pp*-PFDA, des mesures de condensation de vapeur d'eau ont été effectuées grâce à un microscope électronique environnemental à balayage.

Tout d'abord, la condensation de l'eau sur une surface est due à un transfert d'énergie thermique. La condensation de surface est un phénomène par lequel la vapeur d'eau se liquéfie sur une surface. Elle survient sur les surfaces dont la température est inférieure au point de rosée de l'air. Le microscope environnemental utilisé permet de contrôler la pression et la température de la chambre d'analyse. Par conséquent pour faire condenser de l'eau sur les surfaces des films, les observations ont été effectuées à une température de 3°C, une pression de 5,9 Torr (soit $7,8 \cdot 10^{-3}$ atm) et une humidité relative de 100%.

La Fig. 71 montre les observations au microscope des surfaces après condensation sur des films polymères plasma de PFDA déposés à 0,4 kJ/g (Fig. a et b) et 1,36 kJ/g (Fig. c et d). La condensation sur le film déposé à faible W/F, superhydrophobe, conduit à des gouttes d'eau complètement sphérique. L'image de la Fig. 71.b a été prise avec une inclinaison de l'échantillon par rapport au faisceau de 15°. Toutefois, l'observation de l'interface film/goutte est difficilement accessible car la goutte est quasiment sphérique et repose sur les aspérités, comme le montre l'image à fort grandissement. Ainsi, le régime de mouillabilité pour une goutte d'eau qui a condensé à la surface est de type Cassie-Baxter. Les Fig. 71 c et d représentent l'image MEB de la condensation de goutte sur un film hydrophobe déposé avec un W/F élevé. Dans ce cas, les gouttes sont déformées à cause du contact avec la surface. A plus fort grandissement, on distingue que la goutte d'eau croît en épousant les aspérités de la surface et se trouve ainsi dans un régime de type Wenzel. Finalement, ces observations montrent qu'à l'échelle micronique le contact entre une goutte d'eau et une surface superhydrophobe est de type Cassie Baxter.

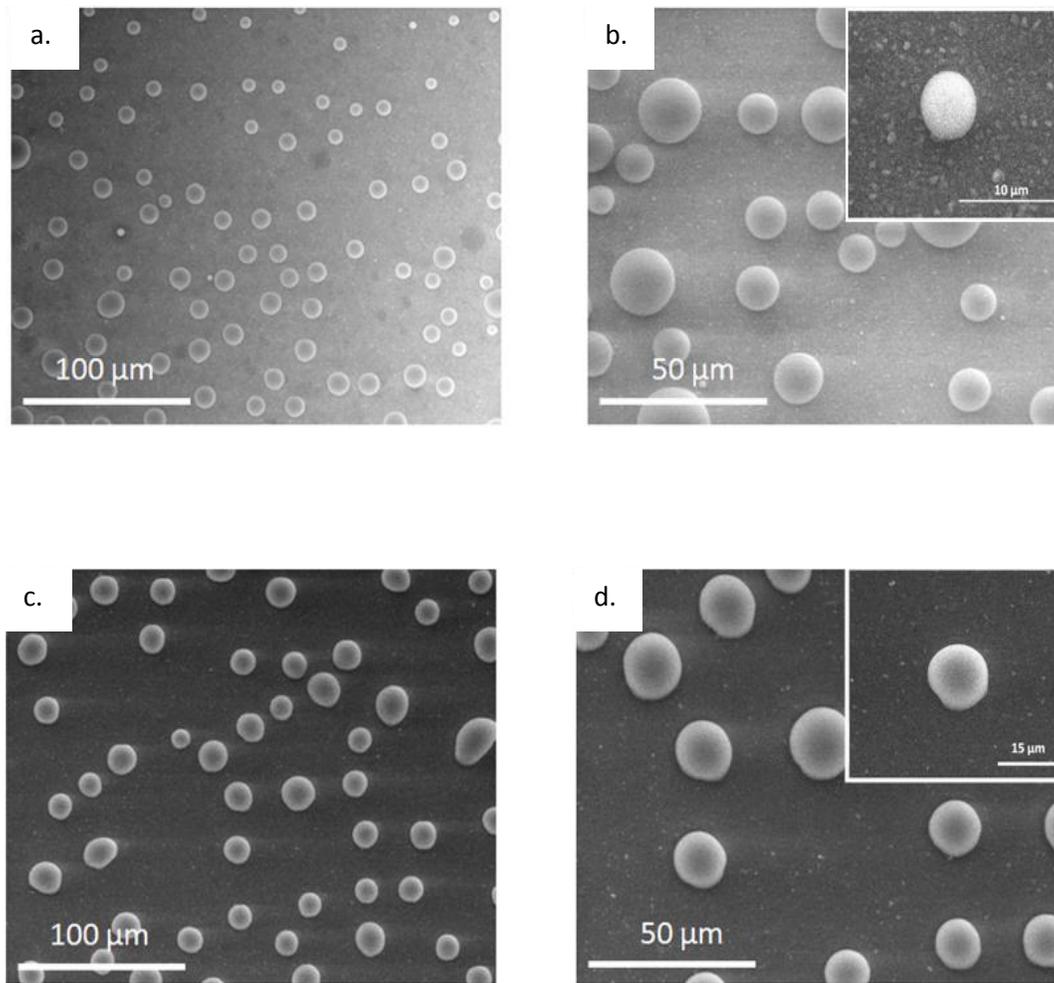


Figure 71: Observation de la croissance de goutte d'eau par condensation sur des films *pp*-PFDA déposés à 0,4 kJ. cm-3.g-1 (a et b) et à 1,36 kJ. cm-3.g-1 (c et d)

c. Détermination du régime de mouillabilité

Un autre point de l'étude a consisté à évaluer la mouillabilité du film superhydrophobe avec d'autres liquides ayant une faible tension de surface. Des mesures d'angles de contact ont été effectuées avec des liquides qui sont soit complètement apolaires (les alcanes), soit ayant une fonction polaire (éthylène glycol, méthanol ou eau). Les valeurs des tensions de surface des liquides utilisés sont répertoriées dans le Tabl. 5.

Tableau 5 : Tableau référant les tensions de surface des différents liquides utilisés à la température de 25°C

Liquide	Tension de surface	
	γ_{lv} (mN/m)	Caractéristique
Eau	71,8	Polaire
Diiodométhane	50,8	Polaire
Méthanol	22,3	Polaire
Eau/méthanol (10:90)	~ 55	Polaire
Eau/méthanol (25:75)	~ 44	Polaire
Eau/méthanol (50:50)	~ 34,5	Polaire
Eau/méthanol (70:30)	~ 28,4	Polaire
<i>n</i> -hexadecane	27,6	Apolaire
<i>n</i> -heptane	19,7	Apolaire
<i>n</i> -hexane	19	Apolaire
<i>n</i> -octane	22,1	Apolaire

La méthode de Zisman²⁴⁶ est largement utilisée pour déterminer l'énergie de surface d'un film en mesurant les angles de contact de différents liquides non polaires. Cette méthode consiste en une extrapolation linéaire des angles de contact mesurés en fonction de la tension de surface des liquides. Toutefois, cette méthode n'est pas adéquate dans le cas de films superhydrophobes car elle donne des valeurs souvent aberrantes dues à la rugosité des surfaces. Dans ce contexte, un film mince avec une surface très peu rugueuse a été élaboré par des traitements thermiques à des températures supérieures à la température de fusion. Les traitements ont été effectués dans une chambre sous vide à 10^{-8} mbar pour éviter toute contamination ou oxydation du film en surface pendant 2 heures. De plus, des mesures de thermogravimétrie couplée à l'analyse de gaz issus de la dégradation par spectroscopie FTIR ont été effectuées afin de s'assurer de la stabilité thermique du film. Les résultats montrent une stabilité thermique jusqu'à 130°C, indiquant donc que les traitements thermiques ne dégradent pas la structure chimique du film. L'analyse de la composition chimique en surface par XPS, représentées sur la Fig. 72.a, a été effectuée sans remise à l'air. L'analyse du pic de cœur C1s révèle une chimie de surface sensiblement identique à celle du polymère plasma avec un rapport F/C de 1,22. Les mesures AFM du film révèlent une morphologie de surface modifiée où les nanosphères de PFDA ont coalescé, menant à une surface d'une rugosité de quelques nanomètres (inférieure à 10 nm).

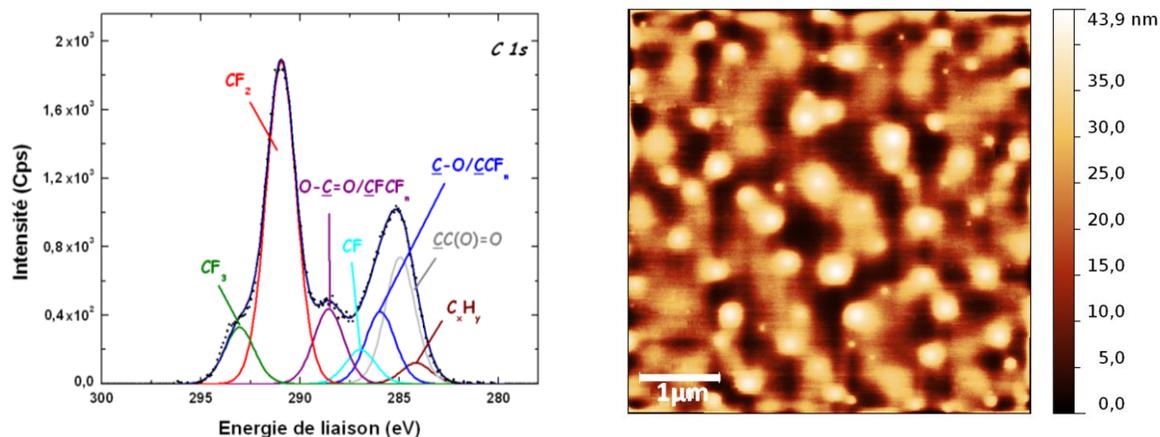


Figure 72: Analyse XPS du pic C 1s (a) et image AFM(b) du film *pp*-PFDA après recuit sous vide

Ces mesures permettent de donner un ordre de grandeur de l'énergie de surface des films polymères plasma. Les résultats sont donnés sur la Fig. 73.a. L'extrapolation des valeurs d'angle de contact mesurés donne une valeur de tension de surface critique de 8 mN/m. Cette valeur est extrêmement proche de celles mesurées sur des films polymères perfluorés ayant une structure en peigne et élaborés par polymérisation radicalaire²⁴⁷ ou par polymérisation plasma en mode pulsé. Ces valeurs de très faible énergie de surface sont liées à une organisation des chaînes fluorées favorisant la présence de groupement $-CF_3$ en surface. La Fig. 73 b représente les angles de contact sur un film *pp*-PFDA superhydrophobe des différents liquides en fonction de leurs tensions de surface. Les résultats montrent un caractère fortement oléophobe ($\theta > 90^\circ$) du film. Toutefois, pour des liquides ayant une longueur de capillarité de 3 mm, le liquide ne repose plus sur le sommet des aspérités mais est imprégné dans la rugosité du film. Pour des liquides ayant des tensions de surface supérieures à 45 mN/m, le film montre un caractère super oléophobe ($\theta > 150^\circ$).

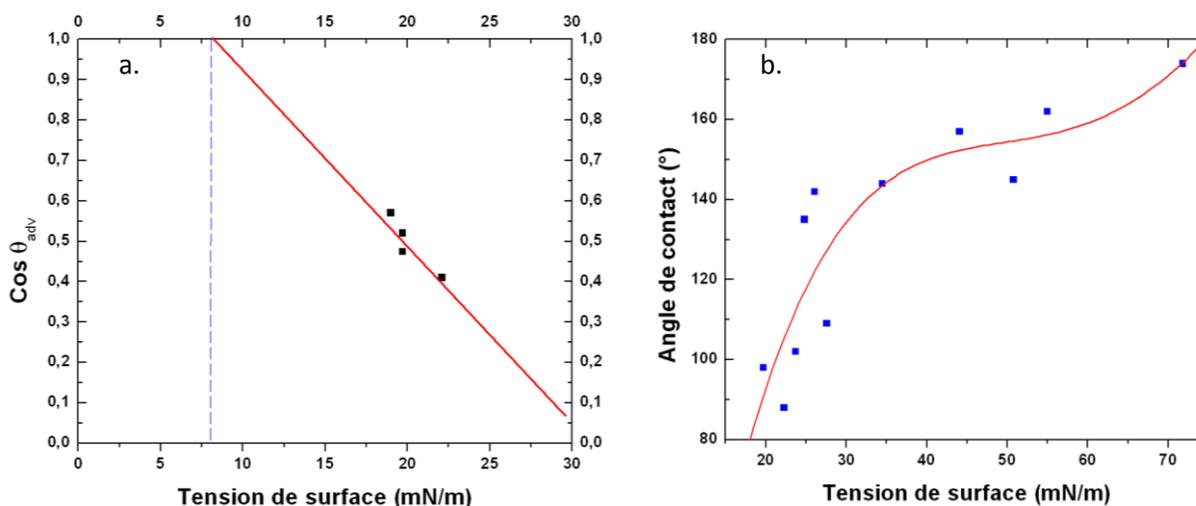


Figure 73: Evaluation de l'énergie de surface du polymère plasma lisse par la méthode de Zisman (a). Valeurs des angles de contact du film *pp*-PFDA superhydrophobe déposé à $0,4 \text{ kJ}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}^{-1}$ des différents liquides (b)

Finalement, nous avons résumé sur un diagramme de mouillabilité (Fig. 74) les valeurs de cosinus des angles de contact mesurés sur le film PFDA déposé par polymérisation plasma en fonction des valeurs obtenues sur le même film lisse. Sur le diagramme est aussi reporté en rouge le régime de mouillabilité d'après le modèle de Wenzel (pour un facteur de rugosité égal à 1). La courbe en bleu indique les 3 régimes de mouillabilité sur une surface texturée : a. superhydrophobe, b. Wenzel et c. imprégnation.¹³⁰ Les liquides à tension de surface supérieure à 45 mN/m sont dans un état de Cassie-Baxter. Dans ce régime, la goutte repose sur les aspérités de la surface. Dans le cas des liquides avec des tensions de surfaces comprises entre 25 et 50 mN/m, les gouttes sont dans un état métastable de Cassie pour lequel une partie de la goutte est imprégnée dans les aspérités. Pour les alcanes, le régime de mouillabilité est de type Wenzel où la goutte s'étale entre les aspérités du film. La valeur de la transition entre le régime de Cassie-Baxter et le régime de Wenzel correspond à l'intersection des droites des deux régimes qui est dans notre cas 102° . La valeur de transition étant supérieure à 90° , cela confirme que les propriétés de mouillabilité sont liées à la combinaison entre la rugosité et la chimie de surface¹²⁸. Ainsi, pour obtenir si nécessaire des surfaces super-oléophobes pour toutes valeurs de tension de surface, la topographie de surface peut être optimisée par des traitements préalables de la surface du substrat.

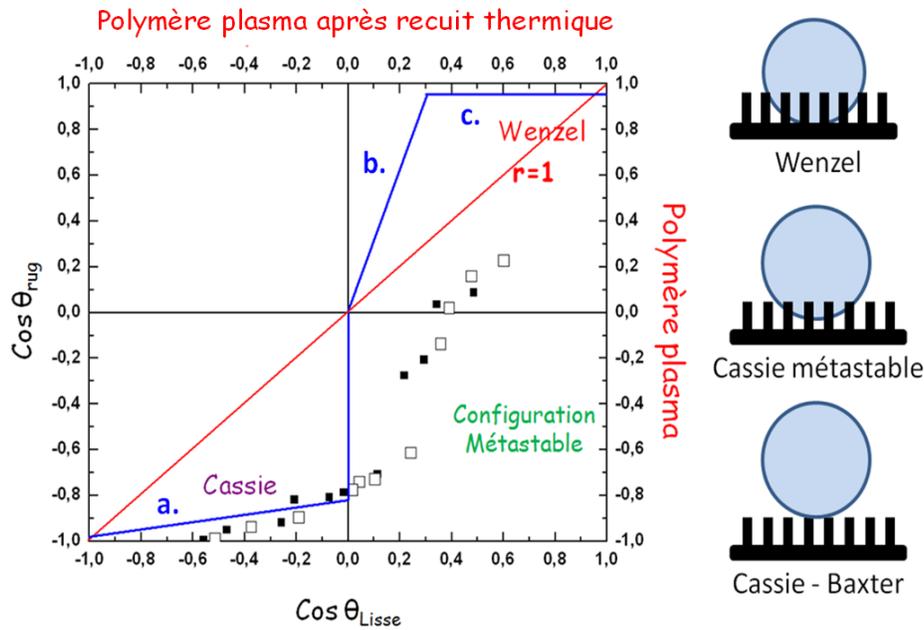


Figure 74: Diagramme comparant les valeurs d'angle de contact de liquides ayant différentes tensions de surface sur une surface lisse et superhydrophobe de *pp*-PFDA. La courbe rouge représente le modèle de Wenzel dans le cas où $r=1$. La courbe b représente les différents régimes de mouillabilité existant (a) superhydrophobe, (b) Wenzel et (c) imprégnation

d. Adaptabilité à différents substrats

Un autre point d'étude a permis de montrer la possibilité d'utiliser le procédé plasma sur d'autres substrats. Tout d'abord, la transparence des films a été évaluée par spectroscopie UV-Visible. La Fig. 75 montre le spectre en transmission du film *pp*-PFDA déposé sur substrat PET transparent dans les conditions optimales de dépôt. En plus de la photographie, la mesure montre que le film possède une excellente transparence dans le domaine du visible. Cette transparence est due à la faible épaisseur du film (environ 180 nm) et à l'obtention d'une rugosité nanométrique. Toutefois, l'augmentation de l'épaisseur atténue la transparence du film.

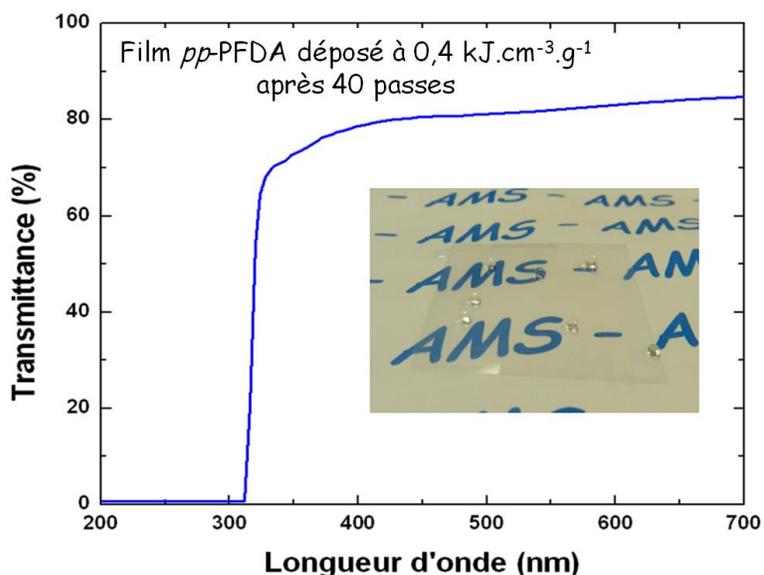


Figure 75: Spectre UV- Vis du film *pp*-PFDA déposé sur substrat PET. L'insert est une photographie du film PET modifié par le polymère plasma

L'utilisation de la technologie plasma froid à pression atmosphérique permet d'élaborer des couches minces sans détériorer le substrat. Dans ce cadre, nous avons testé différents types de substrats pour leur conférer une surface superhydrophobe. La Fig. 76 montre des photographies prises après dépôt d'un film *pp*-PFDA sur des substrats de verre, une feuille de papier, du coton tissé, du PMMA et de l'aluminium. De plus, des mesures d'angle de contact avec des gouttes d'eau à différents pH acide et basique (contrôlé par l'ajout de HCl (acide) ou NaOH (basique)) ont été effectuées et montrent des propriétés superhydrophobes. La topographie et la chimie de surface du film polymère plasma est conservée quelque soit la nature du substrat (isolant, conducteur, rugueux ou lisse). L'utilisation de substrat rugueux comme le bois, l'aluminium ou le coton permet d'intensifier la topologie du film polymère plasma et ainsi obtenir une surface superhydrophobe avec un nombre de passes plus faible.

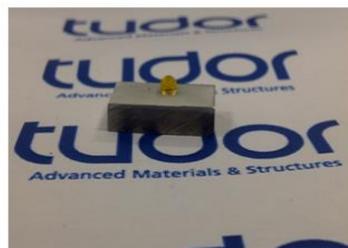
Papier A4



Bois



Aluminium



Coton tissé



Figure 76: Photographie de gouttes d'eau déposées sur différents substrat après le dépôt d'un film superhydrophobe

III. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'élaboration de films nanostructurés polymères plasma par polymérisation plasma à pression atmosphérique de *1H*, *1H*, *2H*, *2H* perfluorodecyl acrylate. Cette étude a permis de montrer la forte influence des paramètres plasma comme la puissance de la décharge et le gaz sur l'architecture des films et sur leurs propriétés de mouillabilité. Le paramètre W/F a été utilisé comme outil pour déterminer et optimiser la vitesse de croissance des films *pp*-PFDA. Deux principaux régimes de croissance ont été observés par l'évaluation de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres plasma.

L'étude de l'architecture moléculaire a montré une rétention élevée des groupements fluorés à faible valeur du paramètre W/F favorisant ainsi les processus d'oligomérisation. Une augmentation de l'énergie du plasma augmente la densité d'énergie par unité de molécule menant à une fragmentation importante. Ce régime favorise la dissociation du précurseur induisant une augmentation de la réticulation du film associée à une diminution du taux de rétention des fonctions fluorées. Différentes familles oligomères de PFDA constituées de différentes fonctions de fin de chaîne ont pu être détectées. Leur présence a permis la formation d'une structure organisée de type smectique B. Les observations AFM ont montré une morphologie constituée de sphères nanométriques de PFDA menant à des films fortement rugueux.

Les mesures de mouillabilité ont révélé que l'obtention de surfaces superhydrophobes se fait dans des conditions de polymérisation plasma bien spécifiques. Les conditions de plasma « doux » favorisant l'oligomérisation, permettent une synergie entre les propriétés chimiques et physiques de la surface pour l'obtention de films superhydrophobes. Pour avoir une meilleure compréhension de la croissance du film, des études de la phase plasma sont encore envisagées afin d'étudier la formation des particules dans la phase gaz et par quel processus la double liaison est activée.

Chapitre 4

Elaboration de films siloxanes par procédé plasma en décharge filamentaire et homogène : effet de l'architecture moléculaire et de la température du substrat sur les propriétés barrières

I. Elaboration de films organiques de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$.....	138
1. Dépôt en décharge filamentaire N_2	138
2. Dépôt en décharge de Townsend N_2	148
II. Elaboration de films inorganiques de type SiO_x.....	156
1. Dépôt en décharge filamentaire N_2/O_2	156
2. Dépôt en décharge de Townsend $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$	160
III. Performance barrière	164
IV. Effet de la température du substrat.....	166
1. Evolution de la croissance du film.....	166
2. Influence de la température du substrat sur la structure SiO_x	167
3. Performance barrière.....	170
V. Conclusion.....	174

Cette partie est consacrée à l'élaboration de film barrière à l'oxygène par plasma DBD à pression atmosphérique sur substrat polymère. Le chapitre précédent a mis en évidence la forte influence des paramètres plasma sur l'architecture moléculaire et sur les propriétés finales du film polymère plasma. L'état de l'art a permis de montrer le potentiel de l'utilisation de précurseurs siloxanes pour l'obtention de films denses de type SiO_x permettant d'améliorer les performances barrières aux gaz d'un substrat polymère tel que le PET ou le PEN. Néanmoins, souvent les films monocouches déposés à pression atmosphérique ne sont pas assez performants pour des applications hautes performances comme pour l'électronique organique du fait de la présence de défauts dans la structure du film. Pour palier à ces limites, des structures multicouches alternant couche organique et inorganique ont été envisagées. La couche inorganique confère les propriétés barrières aux gaz et la couche organique rompt la propagation des défauts de la couche inorganique et assouplit les propriétés mécaniques de la structure.

Au cours de ce chapitre, des films minces siloxanes ont été réalisés à partir du précurseur hexamethyldisiloxane. Des études précédentes, ont montré la possibilité d'obtenir des films organiques proche d'une structure PDMS ($\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$) et inorganique de type SiO_x par l'ajout d'oxygène dans la phase plasma. Le dépôt de ces structures dépend des paramètres plasma et notamment des mécanismes de dissociation du précurseur. L'énergie de dissociation de la molécule de HMDSO est de 8,3 eV pour la liaison Si-O, 4,7 eV pour la liaison Si-CH₃ et 3,5 eV pour la liaison C-H. L'énergie de première ionisation de la molécule HMDSO par impact électronique est de 8,8 eV.²⁴⁸ Dans un plasma azoté, la distribution des énergies moyennes des électrons est d'environ 4 eV et l'énergie moyenne des métastables N_2 ($\text{A}^3\Sigma_u^+$) est de 6,3 eV. Les ruptures de liaisons de la molécule de HMDSO sont ainsi principalement radicalaires et essentiellement dues aux métastables et aux électrons. Le mécanisme proposé par Sonnenfeld et al.²⁴⁹ met en évidence deux voies de dissociation de la molécule de HMDSO par plasma à pression atmosphérique. La première consiste en une dissociation des liaisons Si-C et la seconde en une dissociation du pont Si-O. Des radicaux hydrogénés induit par l'activation plasma des groupements méthyles ont aussi été observés.²⁵⁰ La recombinaison aléatoire mène à la formation d'une structure organique complexe proche du PDMS et SiO_x via l'ajout d'oxygène.

Les films ont été réalisés par deux prototypes plasma à pression atmosphérique permettant de réaliser les dépôts avec une décharge filamentaire et une décharge homogène sous azote. Les films réalisés en décharge homogène ont été élaboré au laboratoire Plasma et Conversion d'Energie de l'institut Laplace de Toulouse dans le groupe de N. Gherardi. Pour effectuer la caractérisation des films, le substrat utilisé est le silicium. Dans le cadre des mesures des propriétés barrières aux gaz, les films ont été élaborés sur substrat PET d'épaisseur 50 μm .

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir des films ayant une structure organique de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ (proche du PDMS) et inorganique (SiO_x) en fonction des paramètres plasma. Une étude de la structure moléculaire de chaque film a été effectuée par des techniques physico-chimiques permettant d'avoir des informations dans le cœur et à la surface du matériau. Par la suite, les performances barrières aux gaz de chaque système ont été évaluées par des mesures de perméabilités. Enfin, l'influence de la température du substrat a été étudiée sur la structure et les propriétés des films SiO_x déposés en décharge homogène.

I. Elaboration de films organiques de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$

1. Dépôt en décharge filamentaire N_2

L'élaboration de films barrières physiques *pp*-HMDSO a déjà été effectuée au sein de notre laboratoire dans le cadre de couche anti-corrosion.^{251, 252} Toutefois une analyse plus approfondie par une approche multi-technique a été effectuée pour une meilleure compréhension de l'architecture du film. Les films ont été élaborés à partir d'un mélange de gaz N_2/O_2 en décharge filamentaire en mode dynamique (4m/s) pour obtenir des films homogènes sur une surface de 6 cm^2 nécessaire aux mesures de perméabilités.

a. Etude de la structure moléculaire

L'obtention de films organiques avec une structure siloxane nécessite l'utilisation d'un plasma non oxydant. Ainsi, dans un premier temps, des dépôts siloxanes ont été élaborés sous atmosphère uniquement azote. Toutefois, les dépôts étaient très inhomogènes, difficilement reproductibles avec de mauvaises propriétés mécaniques. De ce fait, nous avons rajouté un flux d'oxygène pour augmenter la réticulation du film. Ainsi, des films reproductibles et stables ont pu être obtenus comme montré sur la photographie ci-dessous.

Les conditions de dépôts de film *pp*- $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ sont :

- Pression d'atomisation : 0,8 bar
- Densité de puissance : $0,75 \text{ W/cm}^2$
- $\text{N}_2 = 30 \text{ slm}$; $\text{O}_2 = 1 \text{ slm}$
- Fréquence : 6 kHz
- Espace inter-électrodes : 1,5 mm



Les mesures ellipsométriques ont permis de déterminer une vitesse moyenne de dépôt de $80 \text{ nm/min} \pm 8 \text{ nm}$ sur substrat silicium. Dans un premier temps, la composition chimique des films *pp*- $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ a été évaluée à plusieurs endroits par spectroscopie infrarouge. Le spectre du film analysé en transmission est représenté sur la Fig. 77 et l'assignement des bandes de vibrations est donné dans le Tabl.6 . La présence des bandes à 2959 et 2923 cm^{-1} révèle une conservation des groupements méthyles. A plus faibles nombres d'onde, la signature caractéristique d'une structure siloxane est observée. Les bandes à 798 , 850 et 1266 cm^{-1} représentent respectivement les

fonctions chimiques $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$. La bande large centrée à 3300 cm^{-1} montre la présence de groupements hydroxyles issues de la dissociation de la liaison Si-O. La présence de fonctions amides, carbonyles ou aminés au sein de la structure moléculaire résulte de réactions secondaires. Ces fonctions se forment suite à la fragmentation du monomère par les espèces présentes dans la phase plasma.^{253, 254} Dans la littérature plusieurs auteurs mentionnent la présence de fonctions azotées à la surface du film. Toutefois, dans notre cas, l'étude de la structure par FTIR ne permet d'identifier avec exactitude la présence de fonction aminées mais plutôt amide en faible quantité. La bande à 943 cm^{-1} est caractéristique de la vibration SiOH. La large bande entre 950 et 1200 cm^{-1} représente les vibrations du squelette siloxane du film. Cette bande peut être décomposée en trois bandes de vibrations.^{255, 256} La composante centrée à 1017 cm^{-1} (ω_1) est caractéristique de la vibration d'élongation asymétrique Si-O dans un environnement $\text{SiO}(\text{CH}_3)_x$. La seconde bande à 1063 cm^{-1} (ω_2) résulte de la vibration Si-O asymétrique due à la présence d'une structure Si-O-Si. La bande située à 1120 cm^{-1} (ω_3) est due à la vibration d'élongation asymétrique SiO dans un environnement SiOC. Toutefois, afin d'avoir un meilleur aperçu de l'architecture des analyses en spectrométrie de masse et RMN du solide ont été effectuées.

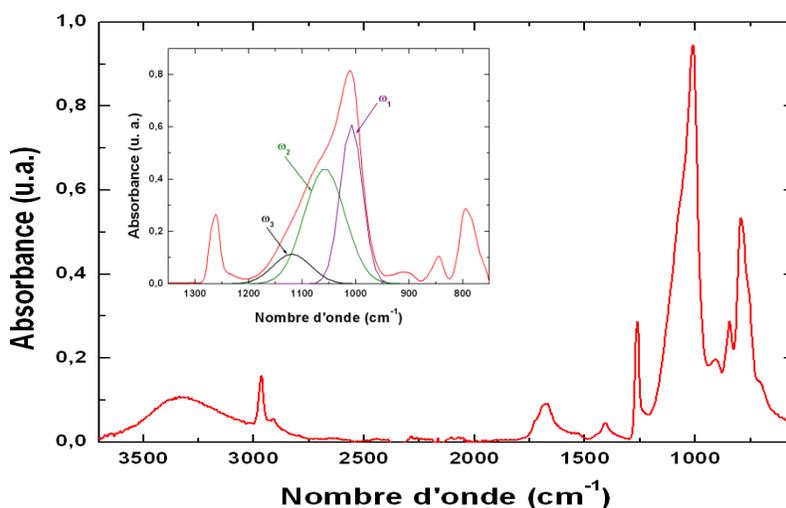


Figure 77: Spectre FTIR du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ déposé en décharge filamentaire

Tableau 6: Indentifications des bandes de vibrations détectées par FTIR sur le film déposé en décharge filamentaire (δ : flexion ; ν : élongation ; as : asymétrique ; s : symétrique)

Liaisons	Mode de vibration	Fonction chimique	Nombre d'onde (cm⁻¹)
Si-O	δ	Si-O-Si	830
			1020
			1070
Si-O-C	ν_s	SiOCH ₃	840
	ν_{as}	SiOCH ₃	1132
Si-C	ν	Si(CH ₃) ₂	804
	ν_s	Si(CH ₃) _x	1267
CH	ν_{as}	CH ₂	2908
	ν_{as}	CH ₃	2966
C=N	ν	Amide I	1666
C=O	ν	Amide II	1640
		-C=O	1413
OH	δ	SiOH	943
	ν	SiOH	3400

L'analyse par RMN du solide du silicium a été réalisée pour déterminer l'environnement local du silicium. Par cette technique, une analyse de la structure du film est effectuée et met en évidence la présence des motifs fonctionnels mono (M), di- (D), tri- (T) et tétra- (Q) correspondant respectivement aux environnements SiOC₃, SiO₂C₂, SiO₃C et SiO₄ est possible. Le spectre RMN du film est donné sur la Fig. 78 et révèle la présence des différentes composantes. La conservation de la structure M indique une fragmentation modérée de la molécule de HMDSO. La présence de molécule de HMDSO intact piégée dans la structure du film est possible. Une forte contribution de la structure D correspondant à la structure du PDMS synthétique est détectée. Ainsi la formation d'oligomère de PDMS peut-être envisagée. L'existence des environnements T et Q montre la présence au sein de la structure de ponts de réticulations SiO₃ et SiO₄ formant une structure tridimensionnelle. Il est aussi à noter la présence de ponts de réticulation SiCH₂Si à -30 ppm qui sont probablement dus à des processus de déshydrogénation entre molécules de HMDSO. L'analyse RMN met en évidence la formation de structures cyclosiloxanes à -8 ppm et -16 ppm au cours de la polymérisation plasma. Ces structures sont difficilement discernables par d'autres techniques telles que l'XPS, la FTIR ou la spectrométrie de masse. De plus, l'analyse permet de révéler la présence de groupements silanols DOH et TOH correspondant à SiC₂O₂H₂ et SiC₁O₃H₃. Les liaisons SiOH correspondent à une possible terminaison d'oligomère de PDMS. Des analyses en RMN du carbone ¹³C ont aussi été effectuées mais n'ont pas permis d'étudier les environnements autour du carbone car les espèces étaient en trop faible quantité.

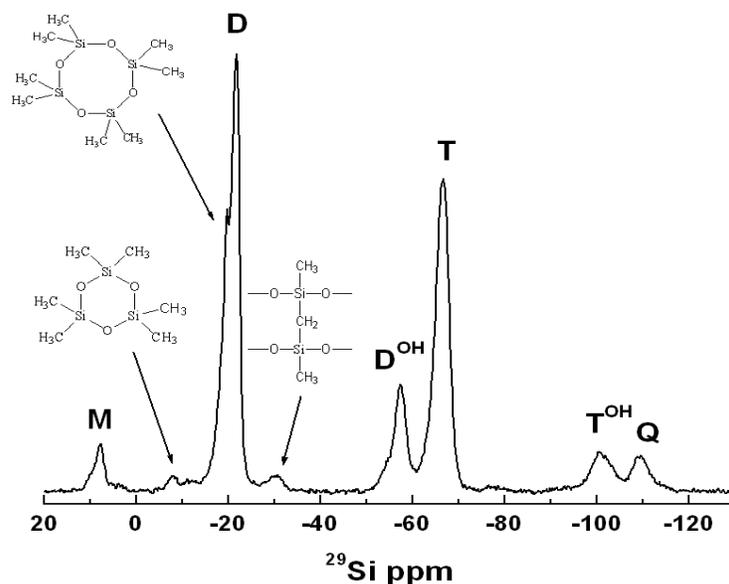


Figure 78: Spectre RMN du solide ^{29}Si du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ déposé en décharge filamentaire

Par la suite, l'information moléculaire du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ a été obtenue par spectrométrie de masse en désorption-ionisation par impulsion *laser*. Avec ce mode d'ionisation les molécules de l'échantillon sont soumises à une forte fragmentation par l'énergie du *laser*. Les Fig. 79 et 80 représentent l'empreinte spectrale du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ avec la correspondance des ions associés. Comparée aux spectres de masse d'un polydimethylsiloxane (PDMS) standard, la signature moléculaire du film est très similaire. Le pic à 73 Da est caractéristique de l'espèce $\text{Si}(\text{CH}_3)_3^+$. Les espèces à 147 Da, 221 Da correspondent respectivement à un dimère et à un trimère de PDMS. Les masses à m/z à 207 et 281 Da sont caractéristiques de structures cyclosiloxanes comme observés en RMN. Toutefois, par cette analyse, la présence de cyclosiloxanes est généralement difficile à affirmer car ces structures peuvent être induites par des recombinaisons dans le spectromètre lors de l'analyse PDMS linéaire de synthèse. La présence d'espèces moléculaires avec des masses supérieures à la masse du monomère suggère la formation d'oligomère de PDMS. Dans ce cadre, des analyses de spectrométrie de masse assistée par une matrice (MALDI ToF/MS) ont été effectuées. L'utilisation d'une matrice permet de limiter la fragmentation de l'analyte par l'énergie du laser conservant intact les espèces présentes à analyser.

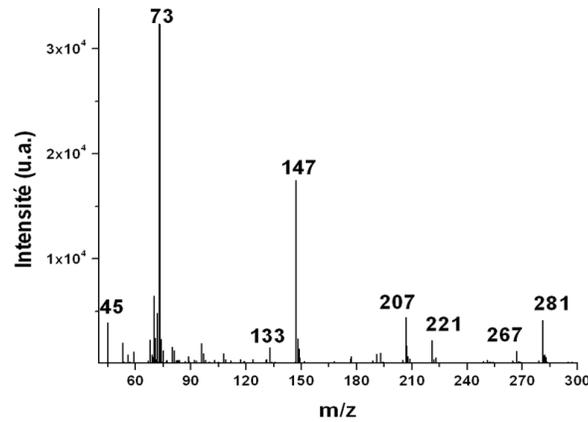


Figure 79: Spectre de masse du film pp - $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ obtenu par désorption-ionisation laser couplée à un spectromètre de masse à temps de vol

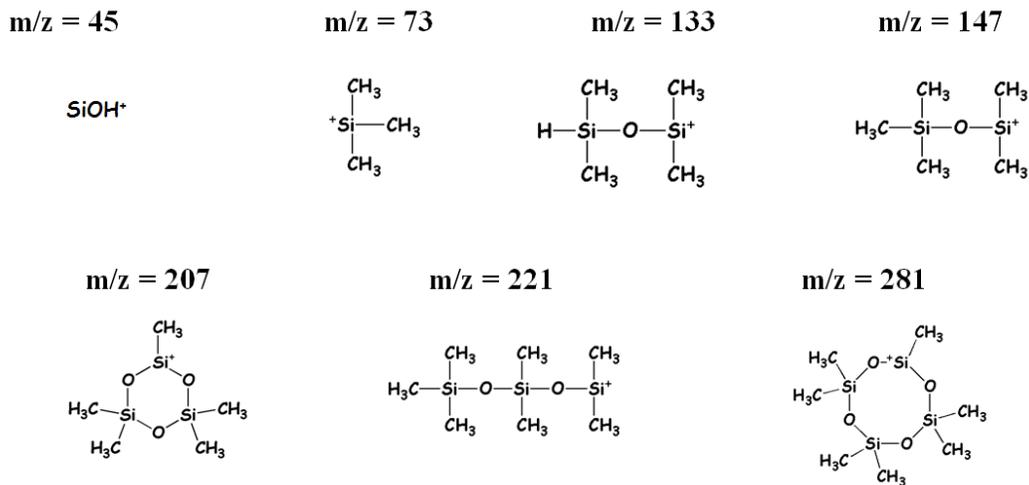


Figure 80 : Assignement des ions moléculaires détectés par spectrométrie de masse en désorption *laser* sur le film déposé en décharge filamentaire sous N_2

Tout d'abord des tests de solubilités ont été effectués dans divers solvants organiques (THF, Cyclohexane, hexane et ether). Une partie soluble a été obtenue correspondant à 15% en masse du film. L'analyse MALDI a été effectuée avec le solvant THF. La matrice utilisée est la 2,5-dihydroxybenzoic acid (DHB) qui est la plus commune pour l'analyse de PDMS. Le spectre MALDI du film est donné sur la Fig.81. L'analyse révèle différentes séries de distributions moléculaires avec un espacement entre chaque massif de 74 Da. Cette valeur est caractéristique de la masse de l'unité monomérique du PDMS ($\text{SiO}(\text{CH}_3)_2^+$). La distribution la plus intense est centrée à 1135 Da correspondant à une association de 15 unités monomériques.

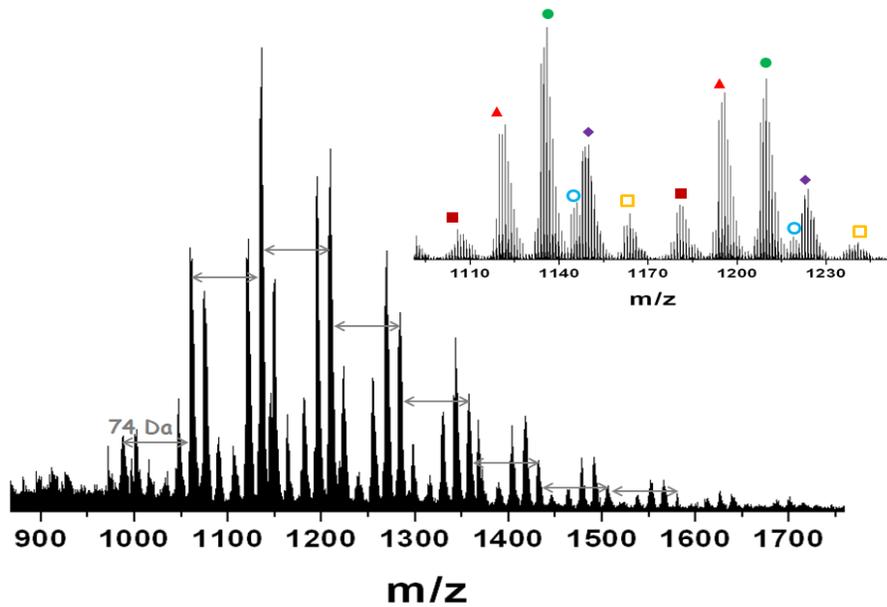
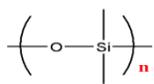
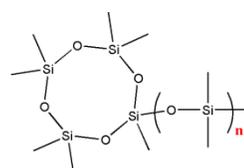
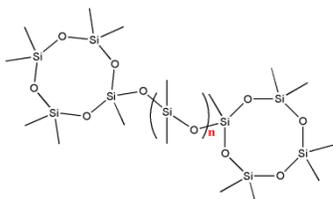
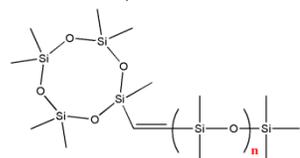
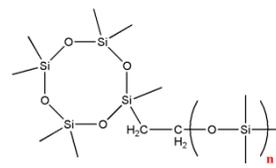


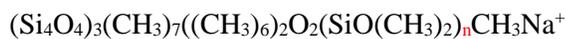
Figure 81: Spectre MALDI du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ déposé en décharge filamentaire

La présence de plusieurs familles de pics indique la formation d'oligomères de PDMS avec des fins de chaînes différentes ou avec différentes structures dans la chaîne. Le Tabl.7 récapitule les différentes masses détectées par le spectromètre associées à leur composition chimique. La présence de sodium correspond au sel ajouté pour améliorer l'ionisation de l'analyte. Une proposition de la structure du monomère peut être ainsi faite. La présence d'oligomères linéaires de PDMS avec des bouts de chaînes méthyles est constatée. Comme observé par les mesures RMN du silicium, l'analyse MALDI permet de détecter aussi des séries d'oligomères composées d'un ou plusieurs cycles siloxanes. Toutefois cette technique ne permet pas de déterminer la taille exacte du cycle. Ainsi, nous avons fixé arbitrairement une taille de cycle. Les cycles sont reliés à des oligomères de PDMS par des ponts Si-O-Si ou Si-C. On peut noter, que les espèces amides, hydroxyles ou carbonyles observées en FTIR provenant probablement des réactions secondaires n'interviennent pas dans la structure des oligomères détectés. Elles sont certainement liées à des plus petites entités piégées dans le film.

Tableau 7: Tableau récapitulatif des espèces détectées dans la partie soluble du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ déposé en décharge filamentaire

Assignements	Caractéristiques	Structure répétitive
<p>Série \blacklozenge :</p> <p>$(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{Na}^+$ $m/z : 999,3 ; 1073,3 ; 1147,3 ; 1221,3 ; 1295,3 ; 1369,3 ; 1443,4$</p>	<p>$M_n : 1150,8 \text{ Da}$ $M_w : 1292,3 \text{ Da}$ $I_p : 1,12$</p>	
<p>Série \bullet :</p> <p>$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_7(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_3\text{Na}^+$ $m/z : 985,2 ; 1059,2 ; 1133,2 ; 1207,2 ; 1281,3 ; 1355,3 ; 1429,3 ; 1503,2$</p>	<p>$M_n : 1170,1 \text{ Da}$ $M_w : 1285,4 \text{ Da}$ $I_p : 1,09$</p>	
<p>Série \blacktriangle :</p> <p>$(\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_7)_2(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{Na}^+$ $m/z : 1045,2 ; 1119,2 ; 1193,2 ; 1267,2 ; 1341,2 ; 1415,2 ; 1489,2 ; 1563,2 ; 1637,3$</p>	<p>$M_n : 1227,1 \text{ Da}$ $M_w : 1380,5 \text{ Da}$ $I_p : 1,12$</p>	
<p>Série \circ :</p> <p>$(\text{Si}_4\text{O}_4)(\text{CH}_3)_7\text{CHCH}(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Na}^+$ $m/z : 995,2 ; 1069,2 ; 1143,2 ; 1217,3 ; 1291,3 ; 1365,3$</p>	<p>$M_n : 1172,6 \text{ Da}$ $M_w : 1272,6 \text{ Da}$ $I_p : 1,08$</p>	
<p>Série \square :</p> <p>$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_7\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_3\text{Na}^+$ $m/z : 1013,2 ; 1087,2 ; 1161,3 ; 1235,3 ; 1309,3$</p>	<p>$M_n : 1129,5 \text{ Da}$ $M_w : 1251,5 \text{ Da}$ $I_p : 1,1$</p>	

Série ■:



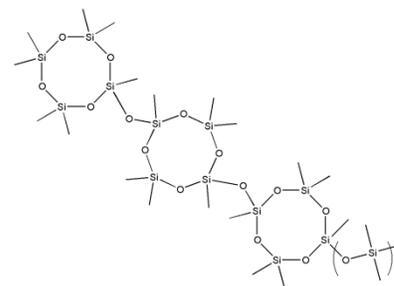
m/z: 1031,1; 1105,1; 1179,1; 1253,2; 1327,2;

1401,2; 1475,2; 1549,2; 1623,2

M_n : 1254,6 Da

M_w : 1270,5 Da

I_p :1,01



Après avoir identifié les principales espèces de la partie soluble, des analyses de la partie insoluble ont été aussi effectuées. L’empreinte spectrale des spectres RMN et FTIR reste identique après solubilisation confirmant une structure constituée d’oligomère de PDMS. Une étude plus approfondie de la partie insoluble du film est en cours dans le cadre d’une thèse au sein de notre laboratoire. La méthodologie de caractérisation consiste à séparer les différentes structures en coupant les ponts de réticulation par des attaques (éthanolyse) chimiques spécifiques. Aussi, les espèces moléculaires obtenues sont analysées par des techniques de spectrométrie de masse. En comparant les signatures spectrales des espèces du film avec des molécules modèles, il est ainsi possible de déterminer en grande partie la structure du film insoluble dans les solvants usuels. Les premiers résultats ont révélé la présence d’oligomères de PDMS avec des masses molaires similaires à celles obtenues dans la partie soluble. Il y apparaît des structures moléculaires similaires mais aussi de nouvelles. Grâce aux molécules modèles, des structures tridimensionnelles proches des structures poly(silsesquioxanes) polyhedral ont été détectées. Ces oligomères sont principalement liés par des ponts de réticulation carbonés et oxygènes aux restes de la structure.

La présence d’oligomères de PDMS obtenus par polymérisation plasma révèle ainsi le caractère radicalaire du processus de croissance du film. En effet, comme de nombreux travaux le mentionnent à pression atmosphérique l’activation de la molécule de HMDSO se fait préférentiellement par la rupture des liaisons Si-CH₃ par rapport à la liaison Si-O. Les différentes structures détectées proviennent des recombinaisons aléatoires des espèces à la surface du substrat. Après avoir analysée l’architecture moléculaire des films, nous allons étudier les propriétés de la surface du film

b. Analyse physico-chimique de la surface

Pour déterminer la composition chimique du film, des analyses de spectroscopie de photoélectrons X ont été effectuées. Le spectre général du film et la composition chimique du film est donné sur la Fig. 82. L'analyse révèle la présence des éléments azote à la surface du film. La présence de fonction aminée n'a pas été observée par les analyses de masse et de RMN. Par spectroscopie infrarouge la présence de liaisons C-N était difficilement identifiable du fait de sa faible concentration. L'insertion d'atome d'azote a été déjà observée dans le cas de film polymère plasma déposé sous azote à pression atmosphérique. La présence d'azote est due à des réactions secondaires entre les espèces réactives (métastables, ions,..) du plasma et les molécules du précurseur.²⁵⁷ Les études de la phase gaz par spectroscopie d'émission optique ont montré la présence d'émissions de l'espèce CN ($B^2\Sigma^+$) au cours d'un dépôt hydrocarboné avec une décharge azote.²⁵⁸ Cette émission augmente avec l'augmentation de la concentration du précurseur, avec le temps de résidence ou avec la puissance de la décharge.^{259, 260}

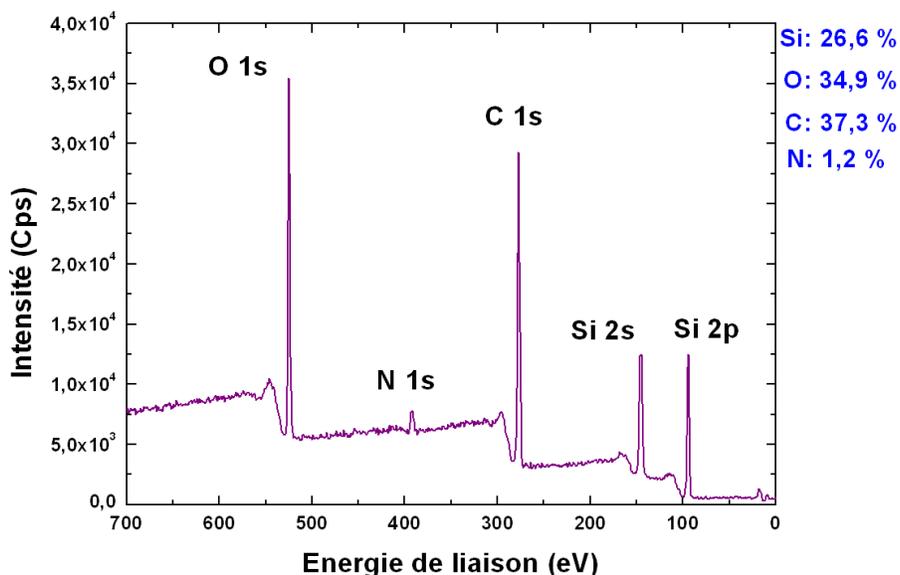


Figure 82: Spectre XPS générale du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$

Pour avoir une information plus précise des fonctions chimiques présentes à la surface du film, une analyse approfondie des pics de cœur à haute résolution du silicium et du carbone a été effectuée. L'analyse du pic Si 2p est représenté sur la Fig. 83.a. L'analyse révèle la présence de 4 composantes caractéristiques des environnements M, D, T, et Q avec une forte présence de la structure typique du PDMS ($-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2-$). L'analyse du pic C 1s du carbone (Fig. 83. b) permet de déterminer la présence de fonction carboxyliques, amides et aminées. Toutefois la contribution la plus élevée correspond à la liaison Si-C.

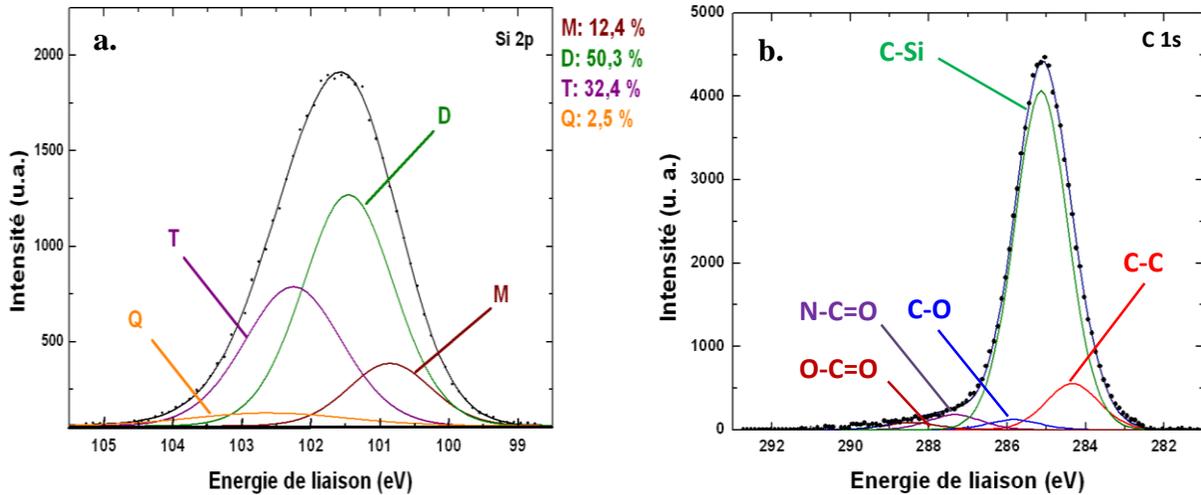


Figure 83: Spectres XPS haute résolution du silicium Si 2p (a) et du carbone C 1s (b) du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$

Des observations en microscopie électronique à balayage et à force atomique ont été effectuées pour évaluer la topographie de la surface du film polymère plasma. Les observations sont données sur la Fig. 84. L'observation MEB montre un film homogène en épaisseur malgré l'utilisation d'une décharge filamentaire. La mesure AFM révèle une rugosité de 50 nm qui est induite par la croissance en îlot du film. Ce type de croissance est généralement obtenue lorsque la croissance de film est de type Volmer –Weber menant à des structures colonnaires et poreuses.

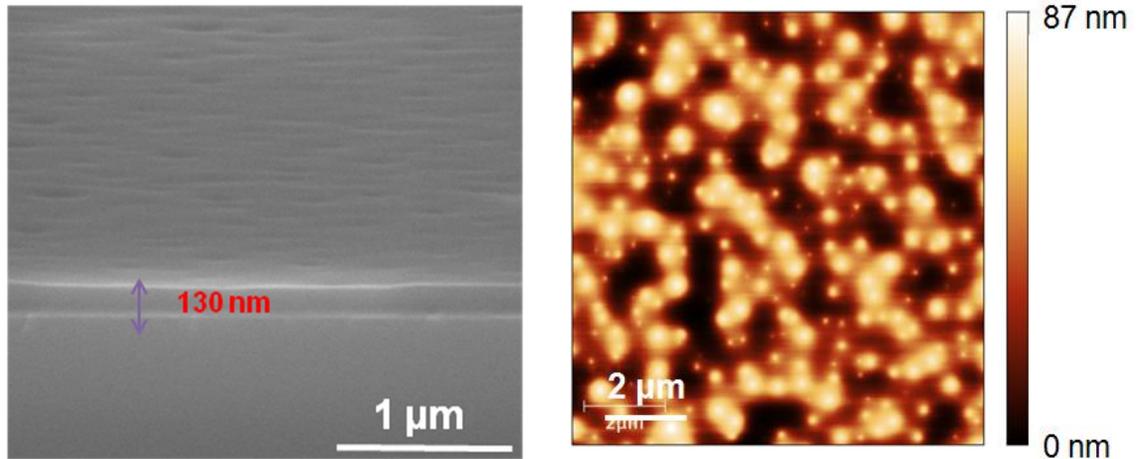


Figure 84: Observations de la topographie du film déposé en décharge filamentaire par MEB (a) et par AFM (b)

Au cours de cette étude, l'analyse de l'architecture des films montre la formation d'une structure composée principalement d'oligomère de PDMS. Les mesures XPS et FTIR révèlent la présence

de fonction amide, carbonyles et hydroxyles au sein de la structure du film. Ces espèces proviennent de réactions secondaires lors du dépôt.

2. Dépôt en décharge de Townsend sous N₂

a. Description du prototype et condition de dépôt

Le procédé d'élaboration des films barrières aux gaz a été développé au cours de la thèse de Louison Maechler à l'université de Toulouse ²⁶¹. Le prototype est très différent de celui utilisé précédemment. Les dépôts ont été effectués avec un réacteur DBD plasma disposé dans une enceinte cylindrique fermée. Cette configuration permet un contrôle de l'atmosphère du réacteur. La cellule de décharge est composée de deux diélectriques en alumine de 0,635 µm. Les électrodes ont été déposées directement sur les diélectriques par peinture sérigraphique à base d'un mélange palladium/argent. La surface des électrodes est de 15,4 cm² séparée par une distance inter-électrode de 1 mm.

L'injection des gaz et du précurseur s'effectue latéralement par rapport à la décharge. Le précurseur organosilicé utilisé est l'hexamethyldisiloxane comme précédemment. L'injection du précurseur se fait à l'aide d'un injecteur liquide qui vaporise ensuite les molécules de HMDSO. Les molécules de HMDSO sont mélangées au gaz porteur puis transportées vers la zone de décharge. Les conditions de dépôt des films sont :

- Densité de puissance : 0,5 W/cm²
- Fréquence : 3 kHz
- Espace inter-électrodes : 1 mm
- Flux HMDSO : 10 ppm (Gaz)
- Flux de N₂ : 3 L/min

La caractérisation des films (SiO_xC_yH_z et SiO_x) s'effectue en mode statique sur un substrat de Si. Par la suite les tests des films barrière au gaz se font sur substrat PET via un procédé « roll-to-roll ».

b. Vitesse de dépôt

La Fig. 85 représente le profil de la vitesse de dépôt des films en fonction de la position par rapport aux sens du flux gazeux. Dans le cas du film, les mesures révèlent un gradient d'épaisseur de

l'entrée à la sortie de la décharge. La vitesse moyenne du dépôt est de 45 nm/min. Ce profil est inverse au profil de la concentration massique de HMDSO dans l'espace inter-électrode. L'augmentation de la vitesse de dépôt en sortie de décharge est due à une forte contribution des réactions secondaires plus nombreuses. Les mesures d'émission optique ont montré une augmentation de l'émission CN lié à une augmentation de la fragmentation et du nombre de réaction des molécules de HMDSO.²⁶¹ Des analyses de la composition chimique ont été effectuées à différents temps de rétention pour observer les différences de composition chimique et qui seront discutées par la suite.

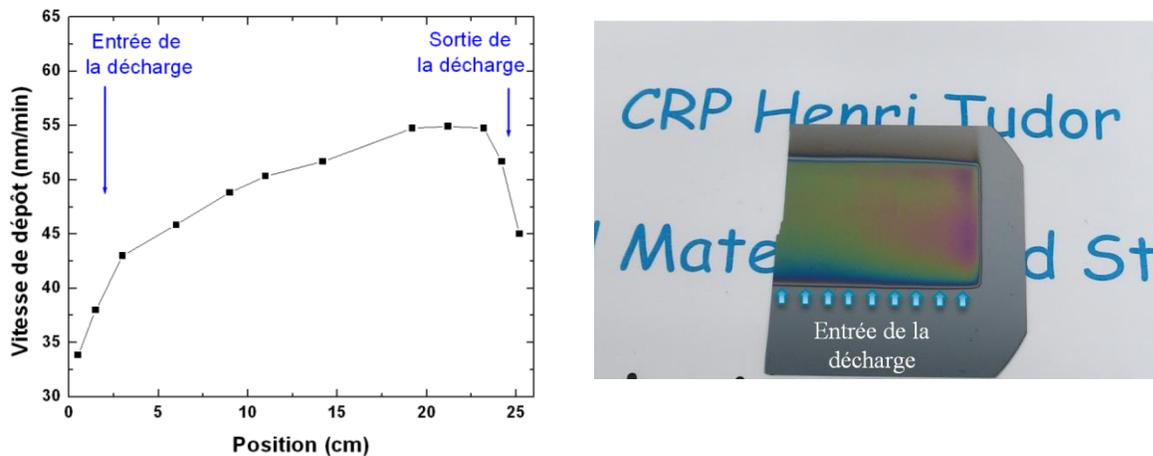


Figure 85: Profil de vitesse de dépôts obtenus sur wafer de silicium en décharge de Townsend en mélange N_2 /HMDSO

c. Etude de la structure chimique

La Fig. 86 représente le spectre d'absorption infrarouge du film à l'entrée et à la sortie de la décharge. L'analyse révèle la présence d'une composition chimique très complexe du film. Les bandes à 1253 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} et 1020 cm^{-1} sont caractéristiques de la structure siloxane du film. Les bandes à 2965 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} représentent les vibrations des liaisons hydrocarbonées présentes dans le film. La bande à 2180 cm^{-1} est caractéristique de liaisons pendantes Si-H. Le spectre révèle aussi la présence de liaisons C-N, C-O, N-H et OH qui sont dues à des réactions secondaires durant la croissance du film. L'analyse du film en sortie de décharge (Fig. 86 b) montre une augmentation de l'intensité relative de ces fonctions avec le temps de résidence. Comme la concentration de molécule de HMDSO diminue avec le temps de résidence, le nombre de réactions secondaires avec les molécules de HMDSO augmente menant à des structures plus complexes en sortie de décharge.

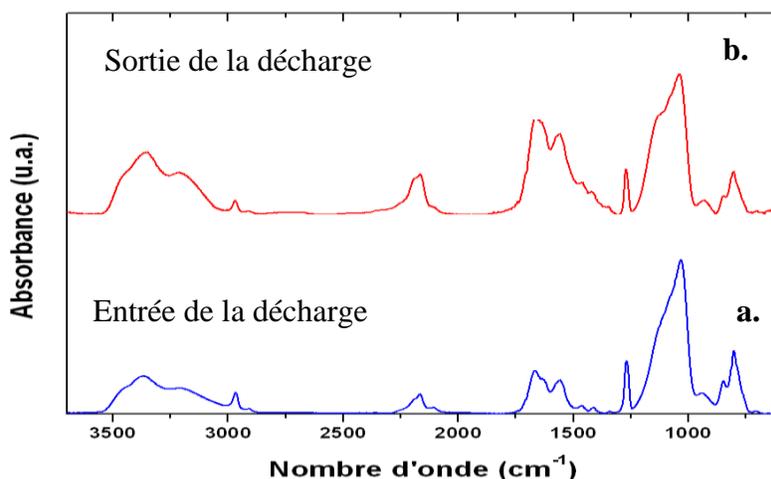


Figure 86: Spectre FTIR d'un dépôt $N_2/HMDSO$ en décharge homogène. Analyse en entrée de la décharge (a) et en sortie de la décharge (b)

Tableau 8: Indentifications des bandes de vibrations détectés par FTIR sur le film déposé en décharge homogène sous atmosphère N_2 (δ : flexion ; ν : élongation ; as : asymétrique ; s : symétrique)

Liaisons	Mode de vibration	Fonction chimique	Nombre d'onde (cm^{-1})
Si-O	δ	Si-O-Si	830
			1020 - 1070
Si-O-C	ν_s	$SiOCH_3$	840
	ν_{as}	$SiOCH_3$	1132
Si-C	ν	$Si(CH_3)_2$	804
	ν_s	$Si(CH_3)_x$	1267
Si-H	ν		2180
CH	ν_{as}	CH_2	2908
	ν_{as}	CH_3	2966
C=N	ν	Amide I	1666
C=O	ν	Amide II	1640
		-C=O	1413
C≡N	ν		2221
NH ₂	ν		3388
OH	δ	SiOH	943
	ν	SiOH	3400

Comme précédemment, une analyse plus approfondie de la structure du film a été effectuée par des analyses de RMN du solide du silicium et par spectrométrie de masse. Le spectre RMN du Si est représenté sur la Fig.87 et révèle les différentes structures siloxanes M, D, T et Q. La structure

chimique est relativement proche de celle obtenue en décharge filamentaire. Néanmoins, une forte extinction de la structure M est observée relative à une dissociation élevée des molécules de HMDSO. La présence prépondérante de la structure D (-20 ppm) indique la présence de structure d'oligomère de PDMS. La formation d'un réseau tridimensionnel est confirmée par la présence des pics caractéristiques des environnements Si(O)_3 (-65 ppm) et Si(O)_4 (-110 ppm). On constate aussi la faible concentration de groupements hydroxyles comparée aux films élaborés par le procédé plasma précédent. La présence de structure cyclique est aussi observée dans ce film (-15 ppm). Le pic à -48 ppm est probablement relié à la présence d'espèce Si-N en faible quantité dans la structure du film. L'étude de la phase gaz n'a pas permis d'observer d'émissions optiques liées à une espèce avec un atome de silicium.¹⁶ Toutefois, R. Maurau et *al.*²⁶² ont pu observer une transition optique de très faible intensité du système SiN lors d'un dépôt plasma HMDSO/Ar/N₂ à pression atmosphérique avec une DBD. Les mesures de la composition chimique des films révèlent aussi une augmentation de la concentration d'azote en surface du film avec l'augmentation du flux de N₂.

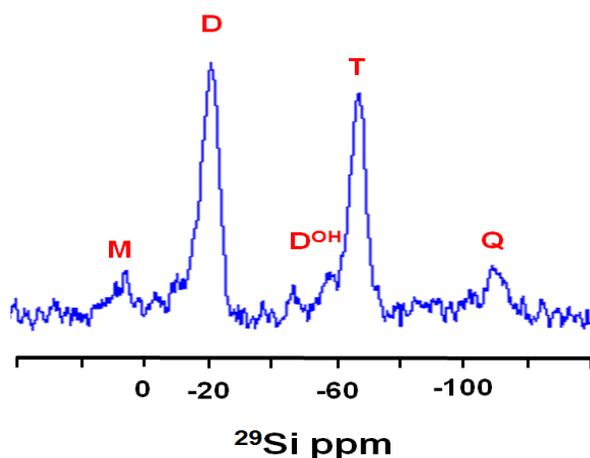


Figure 87: Spectre RMN du solide du silicium du film

Des analyses en spectrométrie de masse ont été effectuées sur la partie soluble représentant seulement quelques pourcentages en masse du film. Tout d'abord des analyses en MALDI-ToF/MS ont été réalisées, toutefois aucune espèce n'a pu être détectée. Dans ce cadre, nous avons effectué des analyses de spectrométrie de masse par ionisation électrospray²⁶³ en collaboration avec le laboratoire Chimie Provence/Spectrométries Appliquées à la chimie structurale de l'université d'Aix - Marseille. Cette technique est aussi considérée comme une méthode d'ionisation douce permettant de limiter la fragmentation des espèces lors de l'ionisation. La Fig.

88 représente le spectre ESI-MS de la partie soluble du film dans le THF. Comme dans le cas des films élaborés en décharge filamentaire, l'analyse révèle principalement la présence de plusieurs distributions d'oligomères de PDMS. La distribution la plus intense est centrée à 670 Da correspondant à 8 unités successives de PDMS.

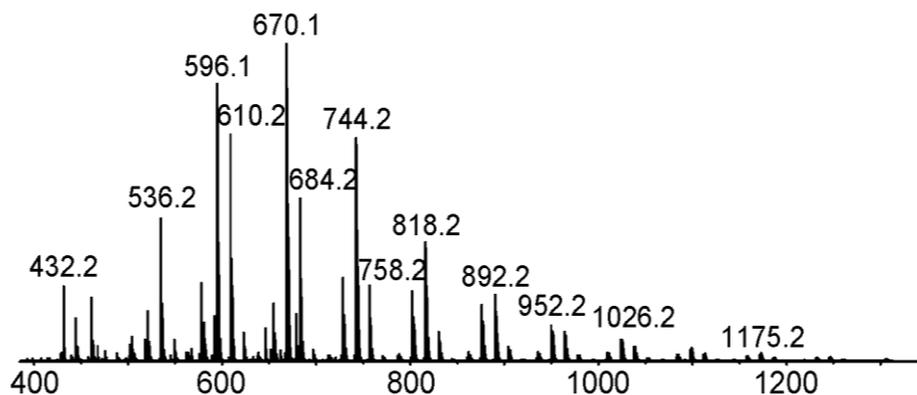
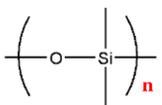
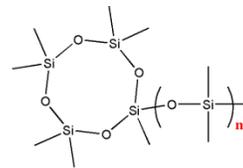
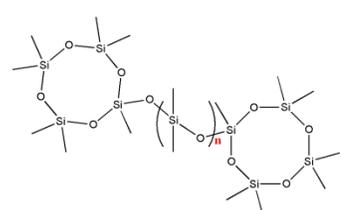
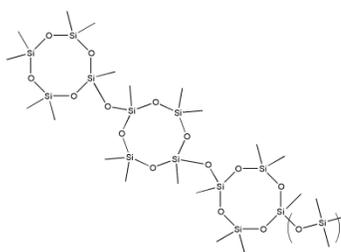
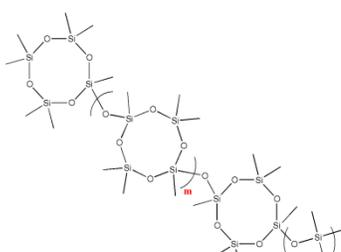


Figure 88: Spectre ESI-MS de la partie soluble du film élaboré en décharge Townsend

Le Tabl. 9 récapitule les différentes espèces détectées par l'analyse ESI. La composition chimique des oligomères est proche de celle observée en décharge filamentaire. On peut constater une augmentation de la masse moyenne des oligomères avec le nombre de cycle siloxane. Les espèces oligomères linéaires sont principalement reliées par des ponts oxygénés. Comme précédemment aucune fonction provenant des réactions secondaires n'est observée.

Tableau 9: Tableau récapitulatif des espèces détectées dans la partie soluble du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ déposé en décharge homogène

Assignements	Caractéristiques	Structure répétitive
Série :	Mn : 619 Da	

$(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{NH}_4^+$	Mw : 638 Da	
m/z: 476,2; 550,2; 624,2; 698,2; 772,2;846,3; 920,3	Ip : 1,03	
Série :	Mn : 636,4 Da	
$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_7(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_3\text{NH}_4^+$	Mw : 656,3 Da	
m/z: 462,1; 536,1; 610,2; 684,2; 758,2; 832,2: 906,2; 980,3; 1054,3; 1128,3	Ip : 1,03	
Série :	Mn : 705,5 Da	
$(\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_7)_2(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{NH}_4^+$	Mw : 726,3 Da	
m/z: 522,1; 596,1; 670,1; 744,1; 818,2; 892,2; 966,2; 1040,2; 1114,2; 1188,3; 1262,3	Ip : 1,03	
Série:	Mn : 797,9 Da	
$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_7(\text{Si}_4\text{O}_5(\text{CH}_3)_6)_3(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_3\text{NH}_4^+$	Mw : 829,3 Da	
m/z: 508,1; 582,1; 656,1; 730,1; 804,1; 878,1; 952,2; 1026,2; 1100,2; 1174,2; 1248,2; 1322,2	Ip : 1,03	
Série:	Mn : 942,2 Da	
$\text{Si}_4\text{O}_4(\text{CH}_3)_7(\text{Si}_4\text{O}_5(\text{CH}_3)_6)_4(\text{SiO}(\text{CH}_3)_2)_n\text{CH}_3\text{NH}_4^+$	Mw : 986,6 Da	
m/z: 790,1; 864,1; 938,1; 1012,1; 1086,1; 1160,2; 1234,2; 1308,2; 1382,2; 1458,2	Ip : 1,05	

d. Analyse de surface

La composition chimique a été évaluée par spectroscopie de photoélectron X. Comme dans le cas du film déposé en décharge filamentaire, la présence d'azote est détectée à de plus forte concentration. L'analyse du pic Si 2p (Fig. 89.a.) permet d'observer les trois environnements D, T et Q. La forme la plus abondante est celle de la structure $\text{SiO}_2(\text{CH}_3)_2$. Ceci indique la présence de

structure typique du PDMS. La présence des structures T et Q confirme la présence de structures tridimensionnelles SiO_3C et SiO_4 . On peut noter l'absence des structures M et Si-N due certainement à une oxydation en surface après dépôt. Il est toutefois aussi difficile de différencier l'environnement local du silicium entre un atome d'azote ou oxygène. L'analyse du pic C1s (Fig.89.b.) révèle la présence de fonctions aminés et carbonyles. Ces fonctions proviennent de réactions secondaires issues de la dissociation des molécules de HMDSO. Comme observées durant les travaux précédents, ces fonctions augmentent avec le temps de résidence

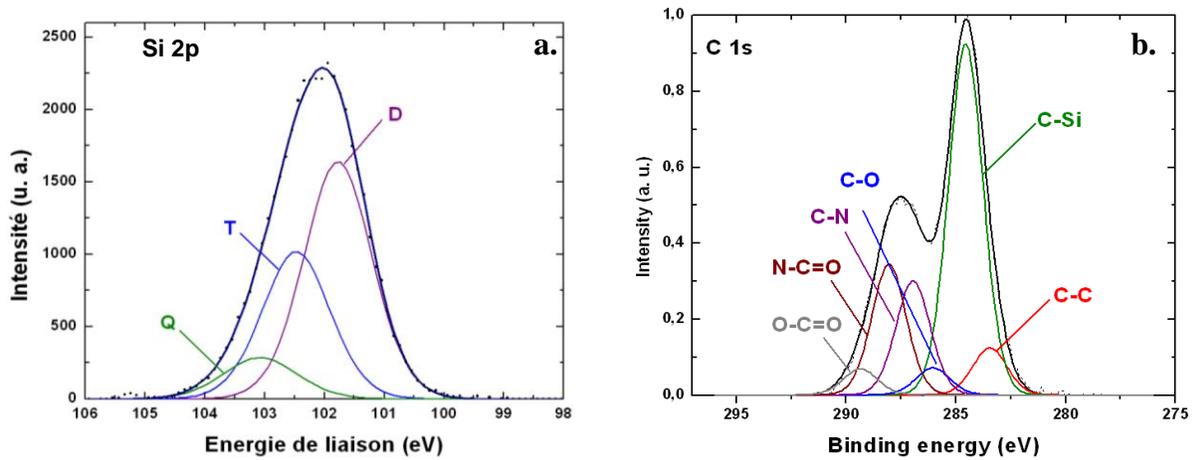


Figure 89: Spectre XPS de haute résolution du silicium (Si 2p) (a) et du carbone (C 1s) (b) du film obtenu à par tir du mélange (N_2/HMDSO)

La morphologie du film a été observée par microscopie électronique à balayage et par microscopie à force atomique. Les clichés MEB montrent la formation d'une morphologie constituée d'îlots sphériques. L'observation en vue transversale révèle une croissance colonnaire du film menant à une structure poreuse. La mesure AFM est représentée sur la Fig. 90. d confirme la croissance d'îlots sphériques nanométriques avec une rugosité moyenne du film (RMS) de 52 nm.

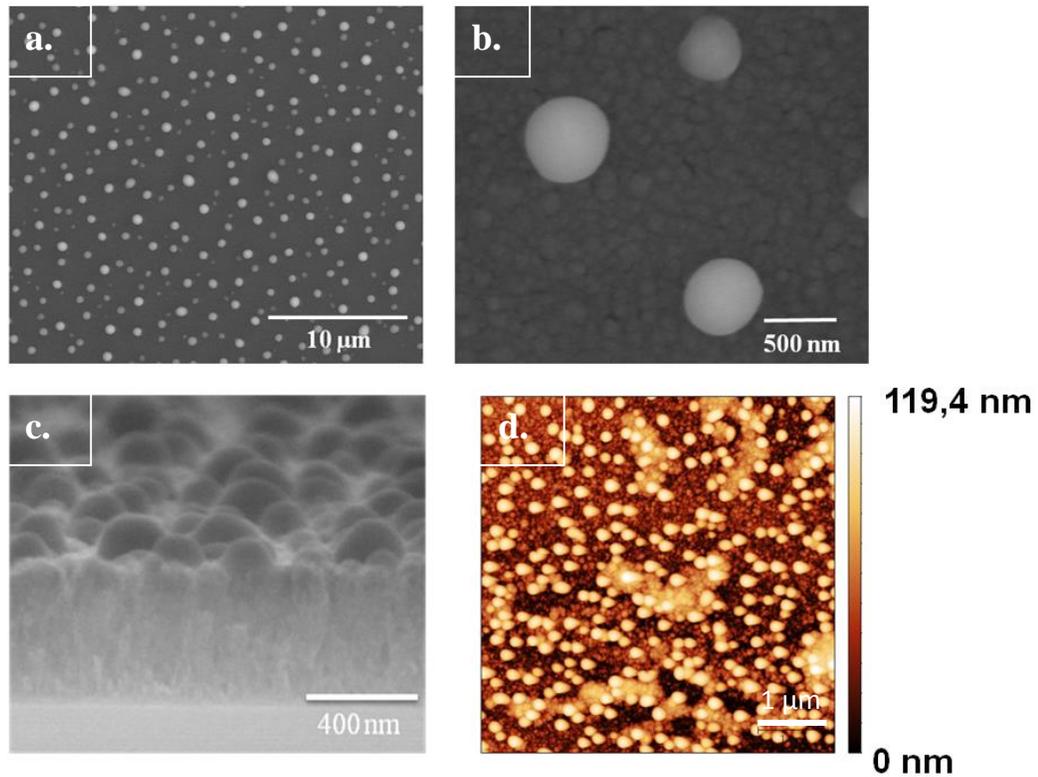


Figure 90: Observation en microscopie électronique à balayage du film $pp\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ à différentes échelles (a). Observation en vue transversale du film (b) et analyse AFM du film (d)

Bilan de l'analyse de l'architecture moléculaire des films

L'étude de l'architecture moléculaire des films polymères plasma a été effectuée par diverses techniques de caractérisations physico-chimiques. Cette approche a permis d'avoir des informations précises au cœur et à la surface du matériau. Les résultats révèlent une forte similitude au niveau de la composition structurale du film entre les deux décharges. Les analyses par RMN du solide du silicium et par spectrométrie de masse ont permis de révéler la présence de plusieurs oligomères de PDMS. Les structures répétitives sont composées d'oligomères linéaires et cycliques. Ces différentes structures sont dues par des processus radicalaires permettant la propagation de la chaîne SiOSi. Les fonctions carbonyles et aminées détectées par FTIR et par XPS correspondant à des réactions secondaires ne sont pas présente au sein de la structure des oligomères. Ces espèces sont certainement liées à des espèces de faible poids moléculaires ou adsorbés dans la structure. Les mesures AFM ont permis de révéler pour les deux dépôts une croissance sous forme d'îlots typiques d'une croissance Volmer - Weber.

II. Elaboration de films inorganiques SiO_x

1. Dépôt en décharge filamentaire N₂/O₂

L'ajout d'un gaz oxydant lors de la croissance d'un film siloxane permet généralement d'obtenir des films inorganiques de type SiO_x. Dans ce cadre, nous avons rajouté un flux O₂ dans le gaz porteur à une concentration sur-stœchiométrique permettant d'éliminer toutes les fonctions hydrocarbonées des molécules de HMDSO. Théoriquement, un rapport O₂/HMDSO de 12 est suffisant pour obtenir une structure inorganique.²⁶⁴ Les conditions de dépôt sont :

- Pression d'atomisation : 0,8 bar
- Densité de puissance : 0,75 W/cm²
- N₂ = 30slm ; O₂ = 5 slm
- Fréquence : 6 kHz
- Espace inter-électrodes : 5 mm

La vitesse de dépôt du film mesurée par éllipsométrie dans ces conditions diminue à 20 nm/min. Cette différence est due principalement à l'oxydation des molécules de HMDSO durant la croissance du film qui par des processus de dé-carbonisation limite la quantité de matière arrivant à la surface du substrat.

L'analyse de la composition chimique du film par spectroscopie infrarouge est représentée sur la Fig.91. Le spectre révèle un changement drastique de la structure du film dans ces conditions. En effet, une disparition des bandes de vibration des fonctions -CH à 2953 cm⁻¹ est observée. On note aussi la présence de groupements hydroxyles dans le film qui peuvent correspondre à la présence de molécules de H₂O absorbées dans la structure durant ou après le dépôt, des fonctions silanols liées (par des liaisons hydrogènes notamment) et non liées à la structure du film. La bande à 960 cm⁻¹ révèle la présence de silanol dans le film. Par comparaison au film précédent, la bande caractéristique de la liaison SiOSi à 1066 cm⁻¹ est modifiée. La double bande située à 1135 cm⁻¹ a fortement diminué avec l'ajout d'oxygène. Ceci indique une augmentation de la réticulation et un changement de l'environnement chimique du silicium. Toutefois, on peut noter la présence de la bande de vibration Si-CH₃ à 1253 cm⁻¹. La présence de cette bande indique une consommation incomplète des fonctions méthyles par les atomes d'oxygènes durant la croissance du film. On peut émettre l'hypothèse que des molécules de HMDSO ont peu réagi ou ont peu été dissociées par les espèces du plasma. L'injection de précurseur sous forme de nano-gouttelettes peut induire

une diminution due la réactivité des molécules du précurseur.²⁶⁵ O'Neill et al.^{266, 267} ont montré que l'insertion de précurseurs sous forme d'aérosol limite la dissociation et l'oxydation des molécules d'HMDSO. Il est donc plus difficile d'obtenir une structure de type SiO_x dans ces conditions. L'augmentation de la densité de puissance permettrait ainsi d'augmenter la dissociation des molécules de HMDSO pour favoriser l'oxydation des fonctions carbonées jusqu'à obtenir un film entièrement inorganique. Les conditions utilisées pour ce dépôt sont les conditions limites de puissance et d'injection de molécules dans la décharge du prototype.

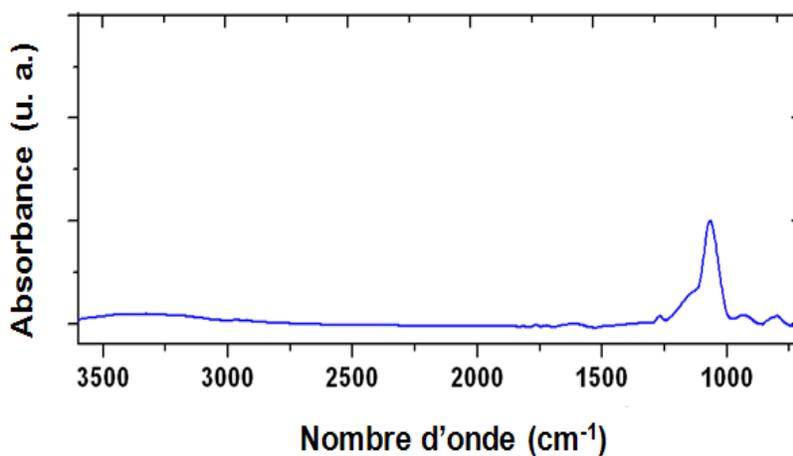


Figure 91: Spectre FTIR du film déposé en décharge filamentaire sous atmosphère N_2/O_2

Tableau 10: Identification des bandes de vibrations détectés par FTIR sur le film déposé en décharge filamentaire sous atmosphère N_2/O_2 (δ : flexion ; ν : élongation ; as : asymétrique ; s : symétrique)

Liaison	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})
Si-O-Si	ν_s	790
Si-OH	δ	950
Si-O-Si	ν_{as}	1000-1250
Si- CH_3	ν_s	1253
Si-OH	ν	3000-3800

Comme précédemment des analyses de RMN du solide du silicium ont été effectuées pour évaluer l'environnement local du silicium. Comme le montre la Fig. 92, les structures D et T sont détectées au sein du film. Ceci confirme une oxydation incomplète des molécules de HMDSO. Toutefois, une évolution de la structure du film est observée où la formation d'un film inorganique est

favorisée. Il a été impossible d'effectuer des analyses MALDI/MS sur ce film car il était complètement insoluble dans les solvants organiques.

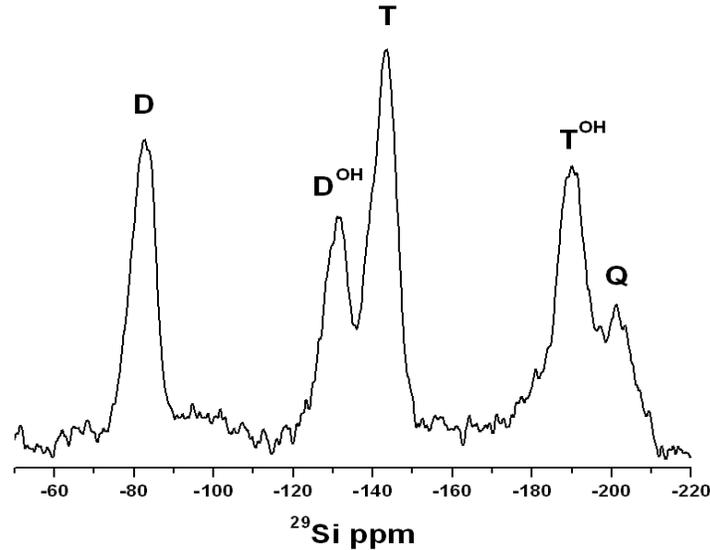


Figure 92: Spectre RMN du film déposé en décharge filamentaire sous atmosphère N_2/O_2

La Fig. 93 représente le spectre XPS générale du film déposé dans des conditions oxydantes. La mesure révèle la présence de silicium, d'oxygène et de carbone. A l'inverse du film élaboré précédemment, le film est composé de très peu d'atome de carbone et d'azote en surface. La diminution de ces éléments est due au processus d'oxydation durant la croissance. Le carbone présent à la surface est principalement attribué à la contamination de surface. Ce résultat est contraire avec les analyses précédentes où la présence de structures $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ a été détectée. Dans ces conditions de croissance les phénomènes d'ablation ou de gravure ont une forte influence. En effet, les processus d'élaboration par plasma consistent en une compétition entre le régime d'ablation et de croissance. Ainsi, dans certains régimes de croissance les phénomènes d'ablation deviennent de plus en plus prépondérants. La surface du film est soumise aux espèces oxydantes du plasma où une modification de surface intervient évoluant vers une surface plus oxydée.

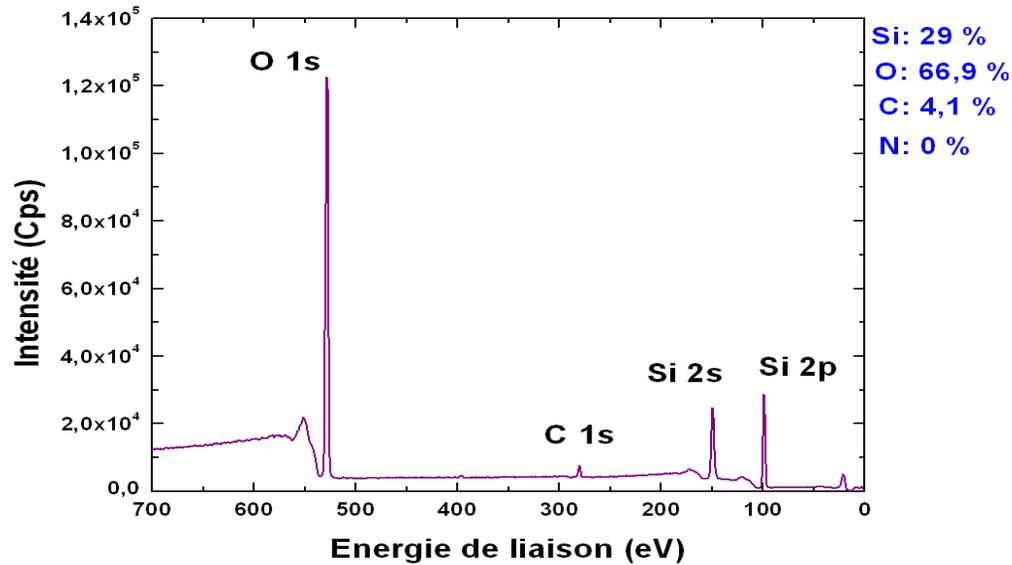


Figure 93: Spectre XPS général du film déposé en décharge filamentaire sous atmosphère N_2/O_2

Le pic Si 2p (Fig. 94) est présent à une énergie plus élevée que celle observée sur le film précédent. Ceci indique un changement d'environnement autour du silicium qui est plus oxydé. La déconvolution du pic avec une composante montre clairement un environnement uniquement oxygéné autour de l'élément silicium. La diminution de la vitesse de dépôt comparée aux dépôts sous N_2 , permet d'émettre l'hypothèse que les espèces siloxanes se déposent à la surface du substrat puis sous l'effet des espèces oxydantes du plasma, une dé-carbonisation se produit à la surface du film menant à la formation de structure SiO_x .

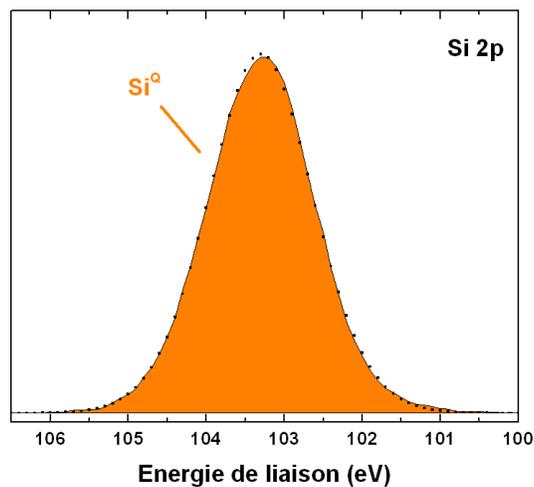


Figure 94: Spectre XPS à haute résolution du pic Si 2p du film déposé en décharge filamentaire sous atmosphère N_2/O_2

L'observation en microscopie à force atomique représentés sur la Fig. 95 révèle une surface extrêmement lisse avec une rugosité de 1,3 nm. Cette forte diminution de la rugosité sous atmosphère oxydante peut être induite par plusieurs phénomènes. Wavhal et al.²⁶⁸ ont montré que les atomes d'oxygène améliorent l'adsorption des radicaux à la surface du substrat par une augmentation du nombre de sites actifs. La diminution de la vitesse de dépôt des films élaborés dans un mélange HMDSO/O₂ favorise la diffusion en surface des molécules lorsqu'elles se déposent sur le substrat. Ainsi, contrairement à la croissance du film *pp*-SiO_xC_yH_z, le film croît préférentiellement par un mécanisme « *couche par couche* ». L'analyse de la composition chimique du film montre une surface totalement oxydée par rapport au cœur du matériau qui contient encore des espèces organiques. Cela conforte le fait que des phénomènes d'ablation interviennent durant la croissance en gravant la surface menant à une surface lisse et oxydée.

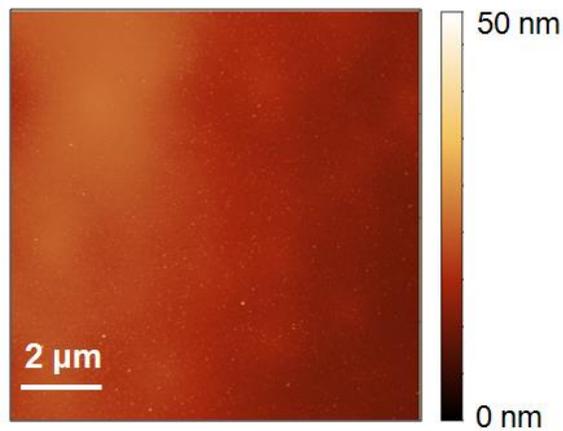


Figure 95: Image AFM du film déposé en décharge filamentaire sous atmosphère (N₂/O₂)

2. Dépôt en décharge de Townsend N₂/HMDSO/N₂O

L'ajout de 240 ppm de N₂O au mélange N₂/HMDSO permet d'avoir suffisamment d'atomes d'oxygènes pour obtenir un couche de type SiO_x. Le profil de la vitesse de dépôt du film déposé dans des conditions oxydantes est représenté sur la Fig. 96. Contrairement aux conditions de dépôts effectués avec un mélange N₂/HMDSO, un gradient d'épaisseur est obtenu où la vitesse de dépôt est la plus élevée en entrée de la décharge. La vitesse moyenne de dépôt est de 13,6 nm/min. Ce profil correspond au profil de décroissance de la concentration de HMDSO en fonction du temps

de résidence. Ainsi, les molécules du précurseur sont consommées avec le temps de résidence de la décharge.

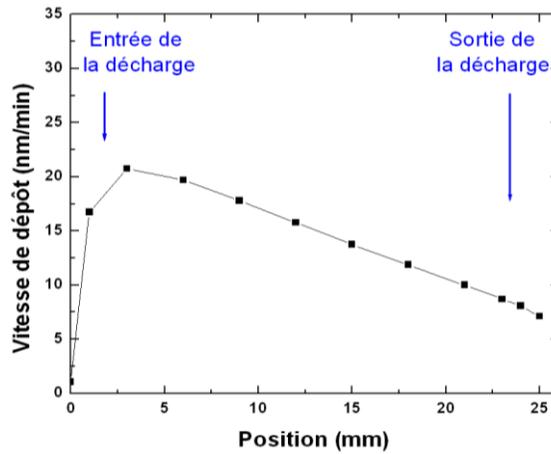


Figure 96: Profil de la vitesse de dépôt en fonction de la position sur le substrat

Comme précédemment, l'ajout du gaz N_2O dans la phase plasma change la composition du film. Le spectre FTIR du film est donné sur la Fig. 97. Les analyses à différent temps de rétention révèlent une structure SiO_x similaire à chaque position. La bande centrée à 3300 cm^{-1} est caractéristique de fonctions hydroxyles présentes dans le film. Les bandes situées entre 1400 cm^{-1} et 700 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations Si-O et Si-OH. Contrairement aux dépôts effectués avec le prototype de dépôt en décharge filamentaire, aucune fonction carbonée n'est détectée.

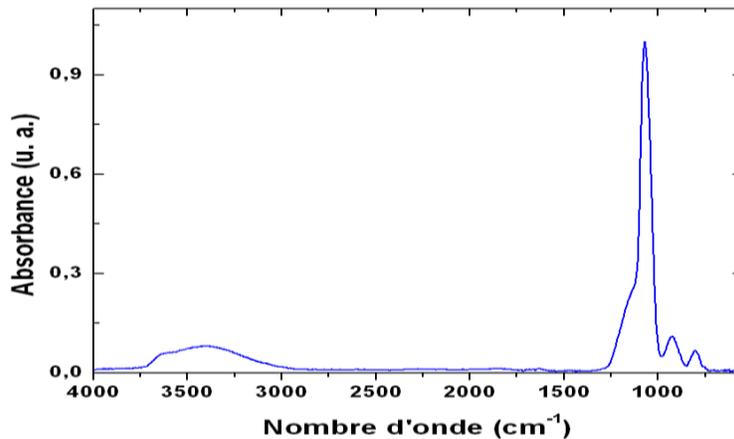


Figure 97: Spectre FTIR du film déposé en décharge Townsend avec un mélange $N_2/HMDSO/N_2O$

Tableau 11: Identification des bandes de vibrations observées par FTIR sur les films déposés en mélange N₂/N₂O (δ : flexion ; ν : élongation ; as : asymétrique ; s : symétrique)

Liaison	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Si-O-Si	ν_s	790
Si-OH	δ	950
Si-O-Si	ν_{as}	1000-1250
Si-OH	ν	3000-3800

Contrairement au film déposé en décharge filamentaire, l'obtention d'une structure inorganique SiO_x permet une analyse plus fine des bandes de vibrations des fonctions Si-O-Si et hydroxyles.²⁶⁹ La bande distinctive des groupements silanols peut être décomposée en trois composantes comme représenté sur la Fig. 98. a. La composante à 3635 cm⁻¹ correspond aux groupements silanol non liés au réseau Si-O-Si. Les deux autres composantes sont reliées aux vibrations H-OH des molécules d'eau absorbées dans la structure du film pendant ou après le dépôt et des fonctions silanols liées à la structure. Leurs positions dépendent des forces d'interactions avec leurs environnements locales qui sont régis par des liaisons hydrogènes. Dans notre cas, les bandes de vibrations des O-H et des Si-OH sont centrées à 3300 cm⁻¹ et 3515 cm⁻¹.

La Fig. 98 b. montre les bandes de vibrations à faible nombre d'onde. L'absorption à 790 cm⁻¹ est caractéristique de l'étirement de la liaison Si-O-Si perpendiculaire à l'axe des atomes de silicium. La double bande correspond aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison Si-O-Si. Les bandes AS₁ et AS₂ positionnées à 1069 cm⁻¹ et 1130 cm⁻¹ sont respectivement caractéristiques des mouvements en phase et en déphasage (180°) des atomes d'oxygènes. Ces bandes sont caractéristiques du désordre dans la structure du film. La position AS₁ est inférieure de la valeur de la silice thermique (1078 cm⁻¹) indiquant un angle Si-O-Si plus réduit du à la présence de liaisons Si-Si, Si-H et Si-OH et/ou des éléments azote et carbone en très faible concentration.²⁷⁰ Le rapport des aires AS₁/AS₂ est relatif à l'accumulation des défauts dans le réseau. Dans notre cas, la valeur obtenue est de 1,46 en raison d'une structure moins dense comparée à celles que l'on peut obtenir pour des procédés plasma à basse pression avec une excitation radiofréquence.^{271,272} Ainsi, cette faible densité peut être reliée à la présence des fonctions hydroxyles qui perturbe la structure du film et peut ainsi limiter les propriétés barrières aux gaz.

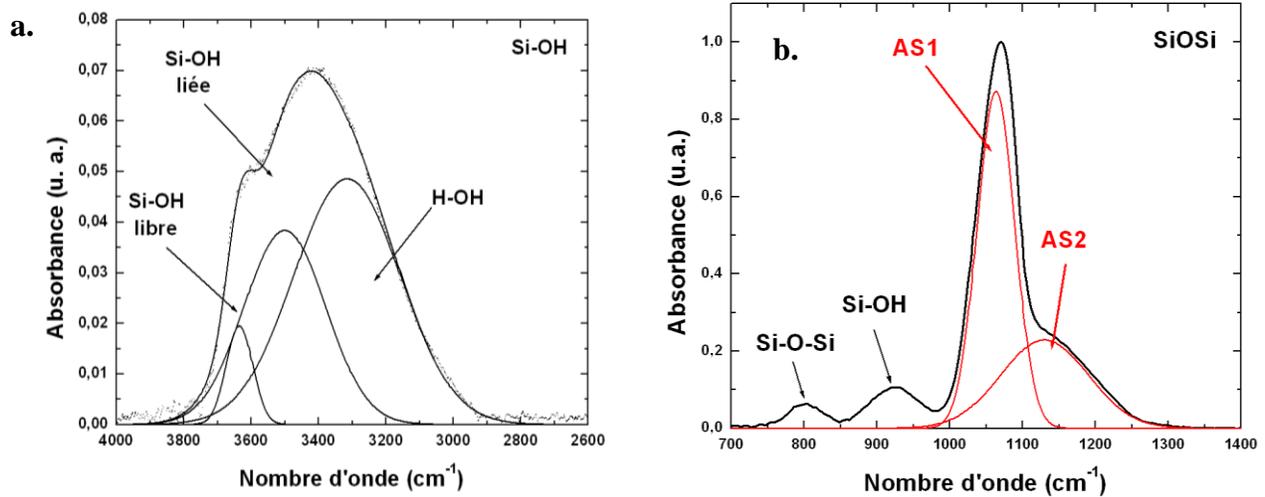


Figure 98: Décomposition spectrale de la bande SiOH centrée à 3300 cm^{-1} et SiOSi entre 700 cm^{-1} et 1400 cm^{-1}

Le dépôt du film SiO_x a aussi été analysé par XPS. La mesure révèle la présence des éléments Si, C et oxygène. L'absence d'élément azote est due à l'oxydation des espèces N_2O dans la phase gaz par l'oxygène atomique. La présence de carbone correspond à la pollution en surface du film. L'observation AFM représenté sur la Fig. 99, révèle une rugosité moyenne de l'ordre de 1,1 nm sur silicium. Comme précédemment en décharge filamentaire l'ajout d'oxygène lors de la croissance influence le mode de croissance du film. La vitesse de dépôt s'étant aussi réduit par rapport au dépôt en mélange N_2/HMDSO , une croissance couche par couche est favorisée par l'augmentation du nombre des sites actifs à la surface du substrat par l'ajout d'oxygène.²⁷²

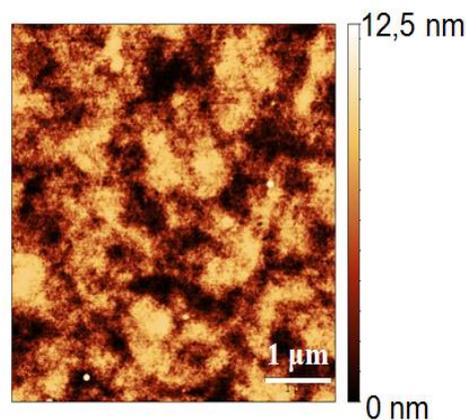


Figure 99: Image AFM du film déposé dans un mélange $\text{N}_2/\text{HMDSO}/\text{N}_2\text{O}$ en décharge de Townsend

Bilan de l'analyse de l'architecture moléculaire des films

En résumé, l'ajout d'un gaz oxydant lors du dépôt change le mécanisme de croissance du film. Avec les deux prototypes utilisés, une structure inorganique de type SiO_x avec des fonctions hydroxyles a été obtenue. La vitesse de croissance des films sont plus faible que dans le cas des films de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ menant à une structure plus dense et à un film plus lisse. Les mesures XPS et AFM permettent d'émettre l'hypothèse aussi d'une croissance « *couche par couche* » où les réactions ont lieu en phase gaz et à la surface du film. Les espèces du plasma se déposent à la surface puis par des processus de gravure et d'oxydation éliminent en partie les fonctions carbonées de la couche.

III. Performances barrières aux gaz

L'étude de la structure chimique du film a permis de montrer la possibilité d'obtenir des films avec des structures PDMS et SiO_x . En décharge filamentaire, des mesures de perméabilité ont été effectuées sur les films SiO_x à différentes épaisseurs. Malgré des épaisseurs supérieures à 400nm, aucune performance barrière n'a été obtenue sur substrat PET. Ceci est relié aux défauts du film dus au caractère filamentaire de la décharge. De plus, la présence de groupements hydrocarbonés dans la structure du film induit des défauts où les molécules de gaz peuvent facilement diffuser. L'utilisation d'une décharge filamentaire associée à une injection de nano-gouttelette rend difficile l'obtention de structure SiO_x et donc de film dense. Des structures multicouches ont aussi été élaborées par une alternance de couches organiques et inorganiques pour limiter la continuité des défauts. Dans ce cas aussi aucune propriété barrière n'a été obtenue.

Lors des travaux de L. Maechler en utilisant une décharge homogène, des films barrières aux gaz ont été obtenues. L'épaisseur du film a été optimisée à 100 nm. Les dépôts ont été effectués à l'aide d'un procédé « *roll-to-roll* » pour obtenir des films homogènes en épaisseur sur une surface de 6 cm^2 . Dans notre cas, la valeur de perméabilité obtenue pour une monocouche est de 6,4 $\text{cm}^3.\text{m}^2.\text{jour}^{-1}$. Les performances barrières obtenues pour des couches SiO_x déposées par plasma à pression atmosphérique sont limitées par les défauts de la couche. Comme précisé dans l'état de l'art le groupe de MCM van de Sanden a obtenue des films SiO_x à pression atmosphérique avec des performances barrières en dessous du seuil de détection de l'appareil de mesure. Le film de

200 nm est déposé sur substrat PEN avec une densité de puissance de 10 – 15 W/cm². Les auteurs relient ces propriétés barrières à la qualité du film déposé. Pour améliorer les performances barrières aux gaz, des structures multicouche alternant film organique puis inorganique ont été réalisées. Les valeurs sont répertoriées sur la Fig.100. Toutefois la reproductibilité des mesures de perméabilité est moyenne probablement due à la forte rugosité de la couche organique. La meilleure performance barrière a été obtenue avec 2 monocouches de SiO_x de 100 nm. Au-delà de 2 couches SiO_x les propriétés barrières sont régies par le substrat. L'augmentation du nombre de couche de SiO_x induit certainement des contraintes trop importantes menant à des fissures qui limitent les propriétés barrières.

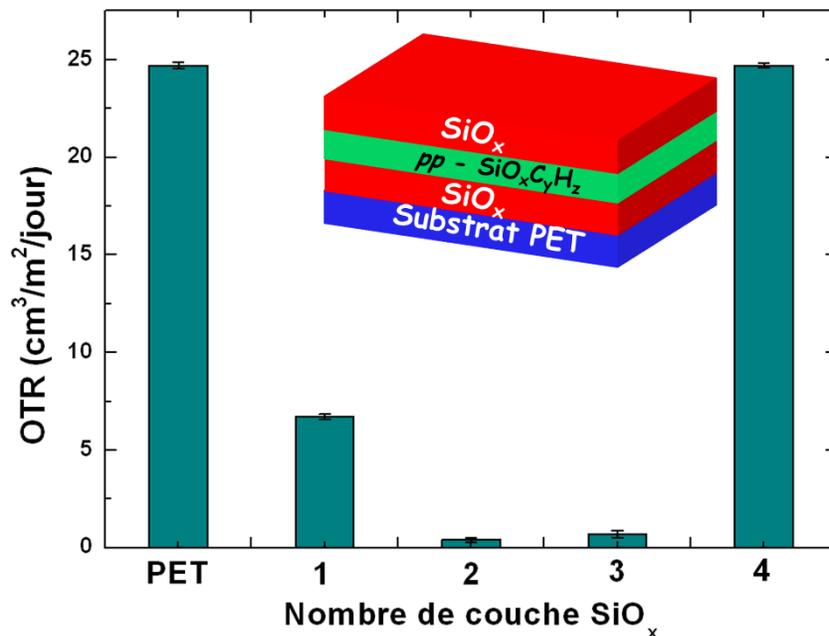


Figure 100: Evolution de la perméabilité à l'oxygène en fonction du nombre de couche de SiO_x

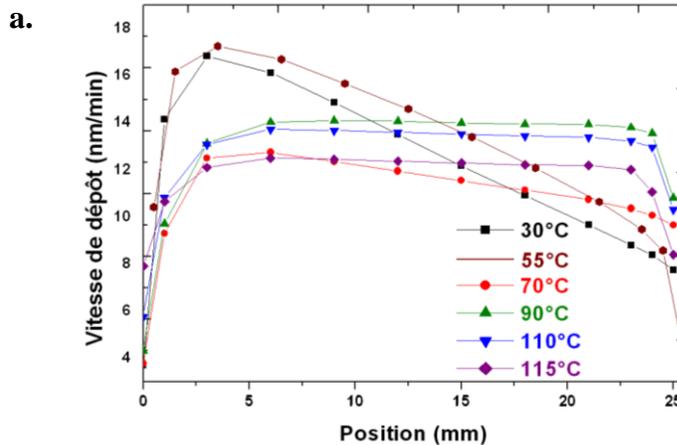
Une autre voie pour améliorer les performances barrières a été d'améliorer la qualité de la couche SiO_x. M. Creatore et al²⁷³ ont étudié l'influence de la puissance de la décharge lors d'un dépôt SiO_x avec un procédé plasma RF à basse pression sur la concentration des groupements hydroxyles et sur les propriétés barrières aux gaz. L'analyse de la composition chimique des films par FTIR montre une diminution de la concentration de groupements hydroxyles dans la couche à forte puissance. Ces résultats ont été corrélés aux mesures de perméabilité à l'oxygène. Pour une couche SiO_x déposée à basse puissance (100 W) la valeur de perméabilité est de 3,2 cm³/m².j.atm. L'augmentation de la puissance permet d'obtenir une perméabilité de 0,25 cm³/m².j.atm. Au cours

de la partie suivante, nous allons étudier l'influence de la température du substrat sur la structure et les propriétés du film SiO_x.

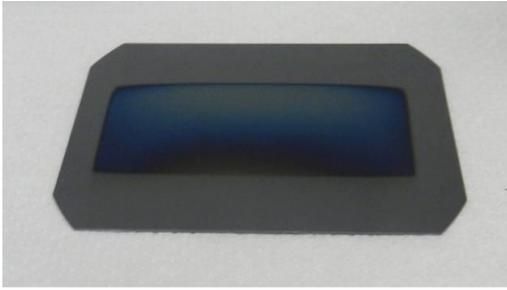
IV. Effet de la température du substrat

1. Evolution de la croissance du film

Tout d'abord nous nous sommes intéressés à la vitesse de dépôt du film. La Fig. 101 représente les profils de la vitesse de dépôt à différentes températures. La vitesse de dépôt n'évolue que très peu en fonction de la température. La vitesse de dépôt à 30°C est de 13,6 nm/min et de 12,3 nm/min à 115°C. Les mesures de profil révèlent une amélioration de l'homogénéité du film avec l'augmentation de la température. Cette homogénéisation résulte de l'augmentation de la densité de nucléi et des phénomènes de diffusion des espèces à la surface du substrat qui viennent s'y coller.



b.



c.

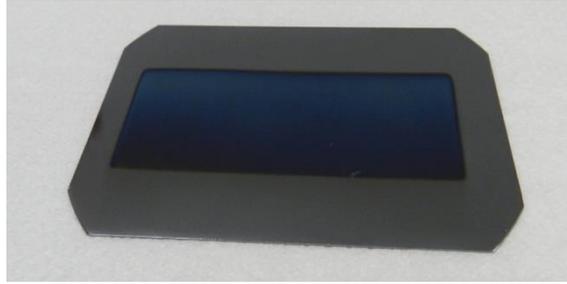


Figure 101: Profil de la vitesse de dépôt en fonction de la température du substrat (a) Photographie des films SiO_x déposés à température ambiante (b) et à 115°C (c)

2. Influence de la température du substrat sur la structure SiO_x

La composition chimique des films SiO_x en fonction de la température a été évaluée par spectroscopie FTIR. L'analyse de la large bande de vibration centrée à 3400 cm⁻¹, représenté sur la Fig. 102 et la courbe de la Fig. 102.b représentative du rapport de l'aire totale sur l'aire de la bande des silanols liées indique clairement une diminution des fonctions hydroxyles et notamment des silanols liées et des molécules d'eau. Pour une élimination complète des groupements hydroxyles, une augmentation de la température du substrat jusqu'à 200°C est généralement observé. ^{274, 275}

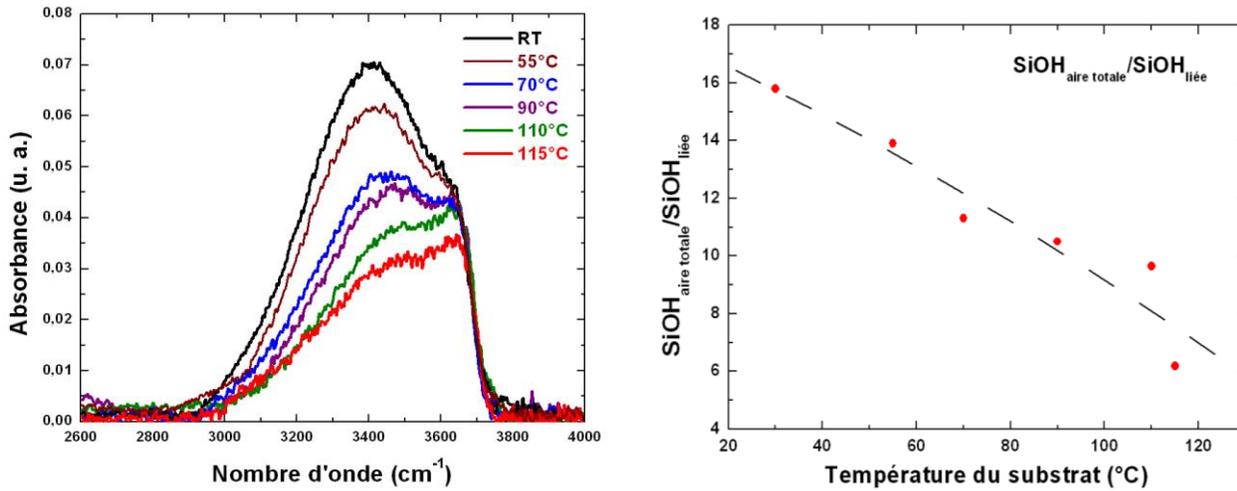


Figure 102: Evolution de la bande de vibrations des fonctions hydroxyles en fonction de la température du substrat et évolution du rapport de l'aire totale des groupements hydroxyles sur l'aire des SiOH liée en fonction de la température du substrat

La Fig.103.a représente le spectre du film SiO_x en fonction de la température du substrat dans l'intervalle du nombre d'onde situé entre 700 et 1300 cm⁻¹. La composante à 950 cm⁻¹ caractéristique de la liaison Si-OH diminue avec l'augmentation de la température. Ce qui est en accord avec les observations précédentes de la bande centrée à 3400 cm⁻¹.

L'évolution des modes de vibrations AS₁ et AS₂ de la liaison Si-O ainsi que la position de la bande SiOSi est donnée en fonction de la température du substrat sur la Fig.103.b. Tout d'abord, une diminution du nombre d'onde de la liaison Si-O (courbe bleue) est observée avec l'augmentation de la température. La bande SiOSi est déplacée de 1067 cm⁻¹ à 1054 cm⁻¹. On aurait pu s'attendre à une augmentation²⁷⁵ de la position de cette bande se rapprochant de la valeur de la silice thermique (1075 cm⁻¹)²⁷⁶. Toutefois cette diminution peut s'expliquer par un changement de l'environnement autour de la liaison Si-O. L'élimination des fonctions hydroxyles favorise la formation d'un réseau SiOSi à la place d'espèces SiO-H. Ainsi, comme un atome Si remplace un atome d'hydrogène qui est plus léger, l'oscillation de la liaison Si-O va vibrer à une fréquence plus faible menant à une amélioration de la stœchiométrie du film.²⁷⁰ Le rapport des aires du mode AS₁ et AS₂ augmente de 1,46 à 2,4 correspondant à une augmentation de la densité du réseau SiO.^{271, 277, 278} Cette valeur est proche des films SiO_x de bonne qualité déposé à basse pression. Ainsi, ses résultats suggèrent une diminution de la porosité du film menant à un film plus dense et propice à de meilleures propriétés barrière.

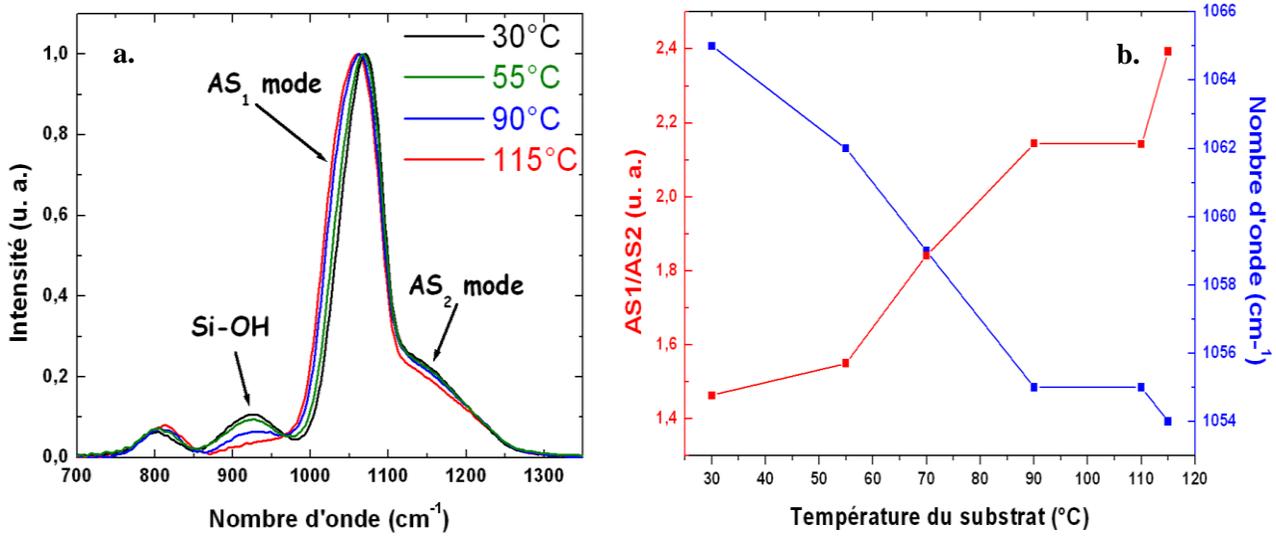


Figure 103: Evolution des modes de vibration AS₁ et AS₂ en fonction de la température. Spectre FTIR en fonction de la température du substrat (a). Evolution de la position du pic SiOSi et du rapport AS₂/AS₁ en fonction de la température du substrat (b)

Des analyses XPS ont été effectuées sur les couches déposées aux différentes températures. La pollution en surface des échantillons ne permet pas une analyse quantitative précise du rapport O/Si. Les observations AFM représentées sur la Fig.104 montrent une légère diminution de la rugosité du film SiO_x. La rugosité RMS évolue de 1,4 nm à température ambiante à 0,6 nm à 115°C. Cette légère diminution est probablement due à une augmentation de la diffusion des espèces et du nombre de site à la surface du substrat lors du dépôt.

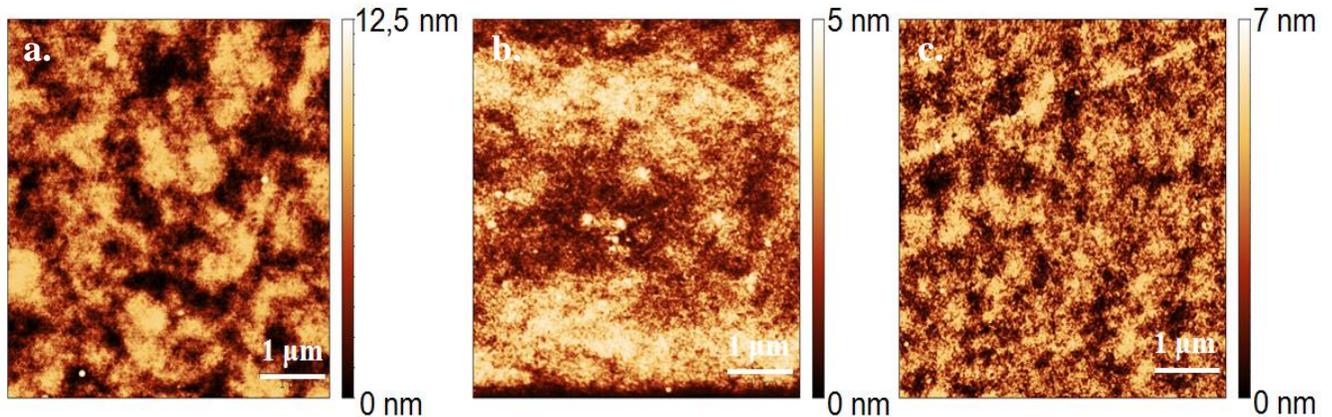


Figure 104: Mesure AFM des films SiO_x en fonction de la température du substrat, 30°C (a), 90°C (b) et 115°C (c)

L'augmentation de la température du substrat lors du dépôt permet d'améliorer la qualité structurale du film SiO_x. Les mesures FTIR montrent une diminution de la concentration des

groupements hydroxyles menant à une structure SiO_x plus dense favorable à une amélioration des performances barrières. L'étude de l'effet de la température du substrat sur le film organique a aussi été effectuée et est présentée en annexe 4. Les résultats montrent aussi une amélioration de la qualité du film avec une diminution des fonctions thermiquement instables que sont les hydroxyles, les carbonyles ou les amines. De plus les observations MEB et AFM révèlent une densification du film avec la température.

3. Performances barrières

Les propriétés barrières aux gaz des films SiO_x ont été évaluées par des mesures de perméabilité à l'oxygène. Le substrat utilisé est poly(éthylène naphthalène) (PEN) avec une épaisseur de 50 μm . Ce choix a été fait car il est connu que le PEN a une meilleure stabilité thermomécanique que le PET. Nous avons confirmé cette affirmation par des mesures mécaniques en température. L'influence des propriétés viscoélastiques du substrat sur les performances barrière sera discutée par la suite. Les valeurs de perméabilité à l'oxygène sont répertoriées sur la Fig. 105. L'épaisseur de la couche SiO_x est de 100 nm. Les résultats obtenus montrent une augmentation du pouvoir barrière de la couche SiO_x avec l'augmentation de la température substrat. Cette tendance est reliée à la diminution de la concentration de groupement hydroxyle dans la couche SiO_x . Toutefois, dans le cas des films déposés à 110°C et 115°C, les propriétés barrières uniquement au substrat PEN.

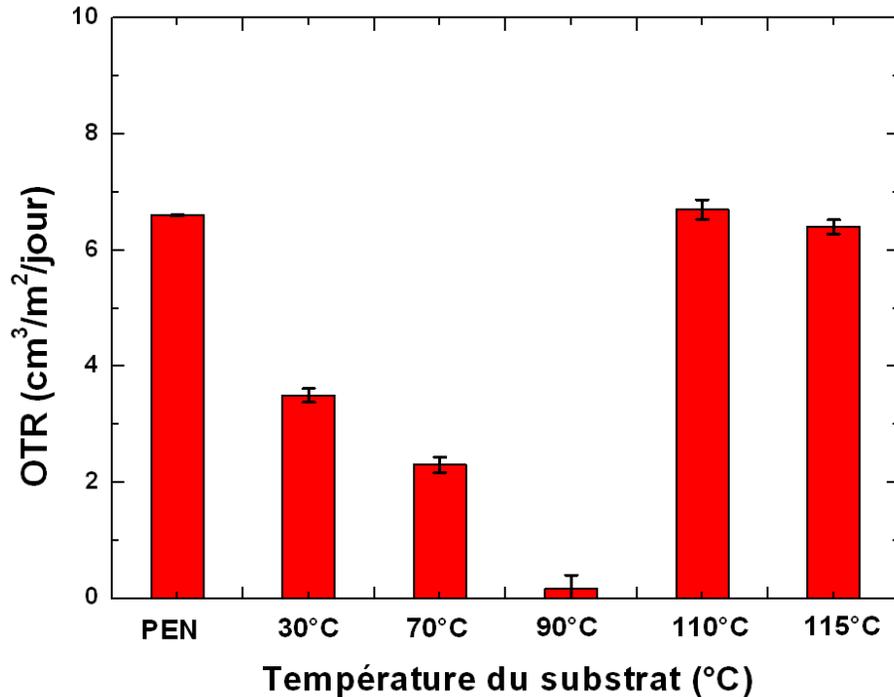


Figure 105: Récapitulatif des résultats barrières à l'oxygène des films SiO_x en fonction de la température du substrat

La perte des propriétés barrières à 110°C est due à la formation de fissures lors du refroidissement après le dépôt. Ces fissures ont été observées par microscopie et sont représentées sur la Fig. 106.a. La largeur de ces fissures est en moyenne de 5 µm et sont principalement dirigées dans le sens d'étirement du substrat lors du dépôt. La présence de ces fissures peut provenir des contraintes interfaciales entre le film et le substrat lors du refroidissement. Dans ce cadre, nous avons évalué les propriétés mécaniques du substrat PEN par des mesures mécaniques dynamiques en température. Cette technique souvent utilisée pour caractériser les polymères permet de déterminer les propriétés viscoélastiques du matériau en fonction de la température. La description de cette technique est donnée en annexe. La mesure consiste à appliquer une sollicitation harmonique à une fréquence et force (ou déformation) constante. Ainsi, la détermination du module de conservation E' (correspond à l'énergie accumulée lors de la déformation) et du module de perte E'' (correspond à l'énergie dissipé lors de la déformation) du polymère est possible. Le facteur de perte δ caractérise l'amortissement au sein du matériau et est défini comme le rapport du module perte sur le module élastique.

La Fig. 106 b présente les courbes du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la température. Le substrat est sollicité en tension avec une force statique de 0, 2N et 7 N en

dynamique. A température ambiante le PEN est dans son état vitreux caractérisé par un module de conservation élevé de 8300 MPa. Ce module décroît lorsque la température augmente. A partir de 60°C une première relaxation nommée β^* est détectée. Cette relaxation est associée au mouvement des fonctions naphthalènes du polymère.^{279, 280} Après cette relaxation, le module de conservation diminue à 6000 MPa mais n'induit pas une forte déformation du film. A partir de 100°C, une chute brutale est observée où les propriétés mécaniques du film s'effondrent. Cette relaxation α correspond à la transition vitreuse qui dépend de la mobilité des chaînes et induit une forte déformation du matériau. Cette transition réversible largement étudiée en science des polymères permet de donner une explication à la formation de fissure du film SiO_x. Sous l'effet de la température, le substrat PEN se déforme de par son changement de propriétés viscoélastiques sous l'effet de la force du procédé roll-to roll. Lors du refroidissement le PEN revient à son état initial induisant des contraintes très importantes à l'interface substrat/SiO_x. Ces contraintes qui peuvent être compressives (perpendiculaire à l'effort) ou de tension (parallèle au sens de l'effort) provoquent ainsi des fissures de la couche SiO_x nuisibles aux propriétés barrière.

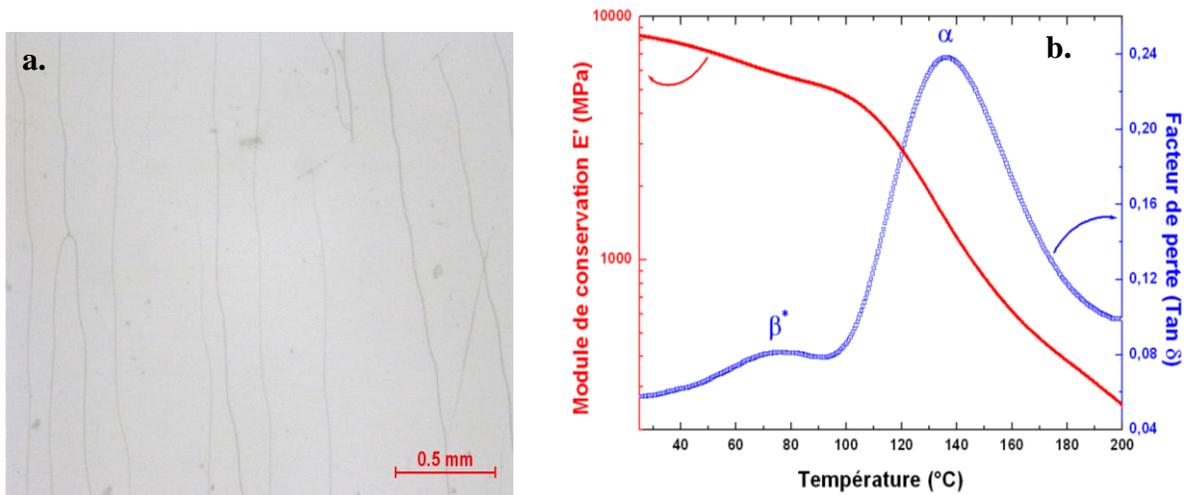


Figure 106: Photographie des fissures de la couche SiO_x déposé sur PEN à 110°C (a) Evolution du module de conservation et du facteur de perte en fonction du matériau du PEN (b) (Pré-force : 0,2 N Tension appliqué : 7 N ; Vitesse de chauffe : 2K/min et Fréquence d'oscillation : 5 Hz)

L'augmentation de la température du substrat permet d'améliorer la qualité de la couche SiO_x. Une diminution des groupements hydroxyles a été observée menant à un film plus dense qu'à

température ambiante. Les mesures de perméabilité ont montré une amélioration des performances barrières jusqu'à 90°C. Le facteur limitant dans ce cas est la tenue mécanique du substrat aux températures plus élevées. En effet, ce dernier présente une transition vitreuse qui induit une déformation viscoélastique induisant des fissures lors du refroidissement. Ainsi, l'utilisation d'un substrat ayant une meilleure stabilité thermique permettrait probablement d'obtenir des couches barrières aux gaz avec de meilleures performances. Une autre possibilité d'amélioration est le dépôt d'un film multicouche avec une couche organique possédant aussi des propriétés barrières.

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre, des films minces à base siloxane ont été développés par deux procédés DBD plasma à pression atmosphérique permettant l'obtention d'une décharge filamentaire et homogène sous plasma azote. L'utilisation d'une approche multi-technique a permis d'étudier l'architecture des films en surface et dans le cœur du matériau. Des structures organiques proches du PDMS et inorganiques SiO_x par ajout d'un gaz oxydant ont été développés.

Les films déposés en décharge filamentaire et homogène sous azote ont une composition chimique similaire. Les analyses RMN du solide du silicium et de spectrométrie de masse ont permis de montrer la présence de différentes familles d'oligomères de PDMS. La structure chimique des oligomères est composée de chaîne linéaire et d'espèces cyclosiloxanes. Ces structures sont induites par une polymérisation radicalaire aléatoire. La caractérisation des films par FTIR et XPS a révélé la présence de fonctions chimiques hydroxyles, amides ou amines. Ces fonctions proviennent de réactions secondaires lors de la croissance du film. Les analyses de spectrométrie de masse ne montrent pas leurs présences dans la structure des oligomères.

L'ajout d'un gaz oxydant change la composition chimique du film. Les analyses montrent une évolution vers une structure SiO_x avec la présence de groupement hydroxyles.

Les mesures de perméabilités montrent une amélioration des performances barrières du substrat PET avec une couche SiO_x déposée en décharge homogène. Les films déposés en décharge filamentaire ne sont pas assez denses car ils ne possèdent pas une structure complètement inorganique et dense. La dernière partie de ce travail a permis de montrer que l'élimination des groupements hydroxyles de la structure SiO_x permet d'obtenir des films plus denses avec de meilleures performances barrière aux gaz.

Chapitre 5

Production d'une matrice polymère plasma réactive pour la croissance de nanoparticules inorganiques : Application aux propriétés de films absorbeurs d'UV

I. Elaboration de la matrice réactive.....	177
1. Dépôt de films aminés	177
2. Stabilisation de fonctions aminées dans une matrice siloxane	181
3. Etude de la structure du film copolymère.....	184
II. Caractérisation du film nanocomposite.....	187
1. Croissance de TiO ₂	187
2. Etude des propriétés structurales et optiques du film nanocomposite	190
III. Conclusion.....	196

La dernière partie de ce travail de thèse a porté sur le développement de films polymères plasma réactifs, notamment capables d'initier la croissance de nanoparticules inorganiques. Notre attention s'est principalement focalisée sur le dioxyde de titane qui est un matériau absorbeur d'ultra-violets. L'élaboration de films nanocomposites est un axe important de recherche dans divers domaines nécessitant l'utilisation de procédés de dépôt tels que la tournette, la méthode Langmuir - Blodgett ou plus récemment la méthode « *couche par couche* ».

Les chapitres précédents ont permis de montrer le potentiel du procédé plasma par décharge contrôlée par barrière diélectrique pour le contrôle de la structure chimique des films, notamment ceux à base de siloxane. Dans le chapitre bibliographique, différentes méthodes d'élaboration de films nanocomposites ont été décrites. Toutefois, la plupart de ces méthodes présentent plusieurs inconvénients tels qu'une vitesse de croissance du film trop faible ou la manipulation de nanoparticules. Dans la littérature, différentes études ont montré la possibilité d'utiliser des matrices polymères « réactives » permettant la nucléation et la croissance de nanoparticules inorganiques grâce à l'environnement chimique de la matrice.^{281,282,283} La croissance des nanoparticules est alors contrôlée par la diffusion du précurseur dans la matrice et par des

conditions expérimentales telles que le pH, la température ou la concentration du précurseur utilisé. En s'inspirant de ces travaux, nous proposons une voie d'élaboration d'un film nanocomposite, basée sur le dépôt d'un film polymère plasma jouant le rôle de « *nanoréacteur* » pour la synthèse d'un oxyde métallique, et évitant ainsi les inconvénients des méthodes classiquement utilisées.

L'objectif de ce travail est donc dans un premier temps l'élaboration d'une matrice stable dans l'eau contenant des sites réactifs à caractère basique, sites catalytiques permettant la formation de TiO₂ à partir de précurseurs hydrosolubles de TiO₂. Nous avons choisi comme précurseur de TiO₂ un composé hydrosoluble du dioxyde de titane, le bis(ammonium lactato) dihydroxyde de titane (IV) (appelé TiBislac dans la suite de l'exposé). Comparé à d'autres précurseurs organiques du titane tels que les alkoxydes, le Tibislac est stable dans l'eau à température ambiante et dans des conditions de pH comprises entre 4 et 9. Sumerel et al.²⁸⁴ ont montré que ce composé permettait d'obtenir une nanostructure à base de TiO₂ en présence de protéines basiques (filaments de silicatéine). Cette méthode mime le procédé naturel de croissance de la silice à partir de l'acide silicique en contact avec des molécules sécrétées par des algues marines, les sillafines et silicatéines qui comportent une proportion importante d'acides aminés basiques comme la lysine. Les travaux du groupe de F. Caruso^{285, 286}, inspirés des procédés biominéraux²⁸⁷ ont montré la formation de nanoparticules de TiO₂ via des interactions entre le Tibislac et des différents polyélectrolytes. La croissance est due à une combinaison entre les forces électrostatiques et les liaisons de type hydrogène entre les entités basiques du film et le précurseur. Les résultats montrent que le type et la concentration des fonctions aminées ont un impact majeur sur la cinétique de nucléation et de croissance cristalline de TiO₂ à partir du TiBislac. Des structures anatase, rutile, anatase/rutile et amorphe peuvent être obtenues.²⁸⁸ Le principe général de la méthode que nous avons utilisée pour l'élaboration de films nanocomposites est représenté sur le schéma 2. La première étape consiste en l'élaboration par polymérisation plasma d'un film comportant des sites basiques « réactifs » stables dans l'eau. La deuxième étape consiste à incuber le film dans une solution aqueuse à base de TiBislac. Dans notre cas, nous favoriserons la croissance de TiO₂ par des fonctions chimiques aminées.

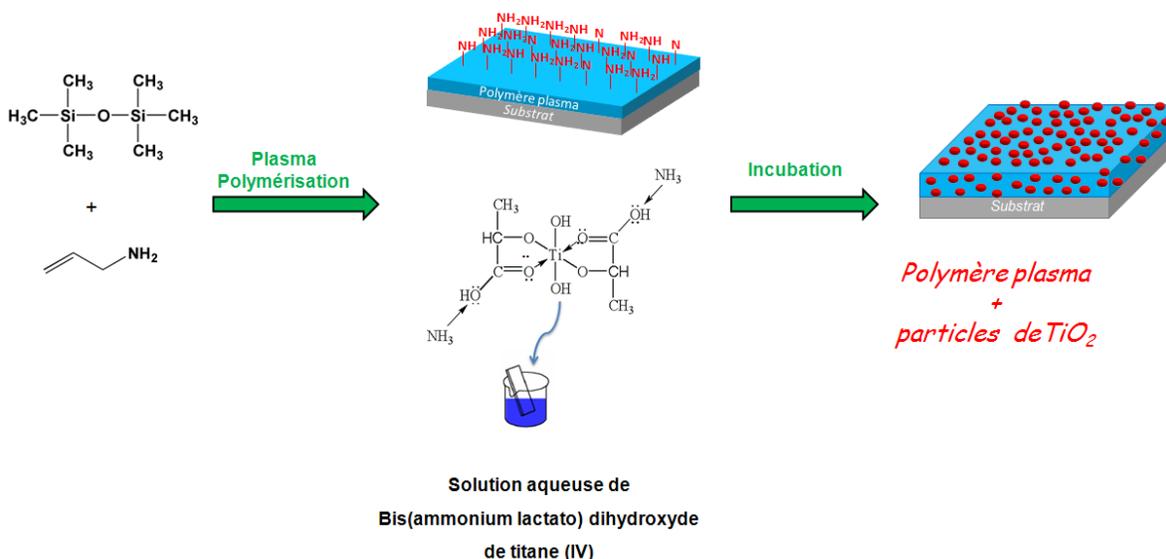


Schéma 2 : Représentation du procédé d'élaboration d'un film polymère plasma nanocomposite développé durant ce chapitre

Tout d'abord, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration et la caractérisation d'un film contenant des groupes aminés stables dans l'eau. Malgré la nocivité de l'allylamine, ce monomère a été choisi parce qu'il permet de former un film ayant une forte concentration de fonctions aminées par polymérisation atmosphérique.

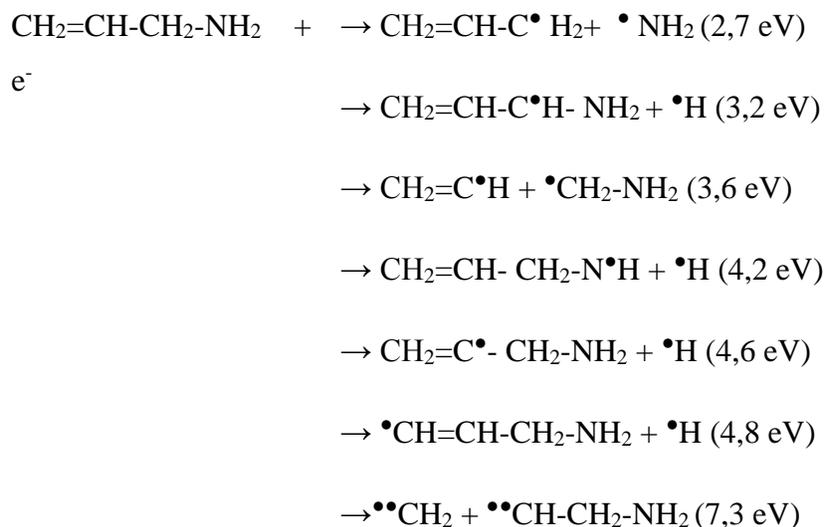
L'objectif est de montrer la possibilité de faire croître des nanoparticules de TiO_2 par des fonctions présentant un caractère basique déposées par plasma polymérisation à pression atmosphérique. Par la suite, nous avons confirmé la formation d'un film nanocomposite polymère plasma- TiO_2 en utilisant des techniques d'analyse de surface (XPS et rétrodiffusion Rutherford, appelée RBS par la suite) et de structure (DRX – MET).

I. Elaboration de la matrice réactive

1. Dépôt de films aminés

Dans un premier temps, des films polymères plasma ont été réalisés à partir d'allylamine comme unique monomère (Aam). Ce monomère largement utilisé en polymérisation plasma permet d'obtenir des films comportant des concentrations élevées d'amine primaire²⁸⁹ de l'ordre de la dizaine par nanomètres carrés. Les mécanismes de dissociation de ce monomère sont très différents de l'acide acrylique. La polymérisation plasma de ce dernier s'effectue principalement par

l'activation de la double liaison pour former des oligomères de polyacrylique acide.²⁹⁰ L. Denis et al. ont déterminé les énergies nécessaires pour dissocier la molécule d'allylamine.²⁹¹ L'énergie d'ionisation de l'allylamine (>8 eV) est supérieure à l'énergie moyenne des électrons et des métastables. Les valeurs des énergies de dissociation et des espèces obtenues par L. Denis et al. sont les suivantes :



On peut constater que la rupture de la liaison C-N s'effectue à de plus faibles énergies. Les processus de déshydrogénation de l'allylamine sont les plus prépondérants. Finalement, la liaison éthylénique est la plus « stable » comparée aux autres fonctions chimiques. Par conséquent, l'obtention d'oligomère avec une structure proche de la polyallylamine obtenue par voie conventionnelle de synthèse est peu envisageable. Toutefois de nombreuses études^{289, 291, 292} ont montré l'obtention de film avec des concentrations de fonctions aminées en surface élevées de 10 à 100 NH₂/nm².

La Fig.107 représente le spectre FTIR du film *pp*-Aam déposé dans les conditions suivantes :

- Flux de gaz : N₂ – 30 slm,
- Puissance : 300W, (0,5W/cm²)
- Pression d'atomisation : 1,6 bar,
- Fréquence : 6 kHz,

- Distance interélectrodes : 1,5 mm.

La large bande située entre 3000 et 3400 cm^{-1} est caractéristique des vibrations des liaisons amines primaires et secondaires. Les bandes d'absorption entre 2800 et 3000 cm^{-1} sont dues aux vibrations du squelette hydrocarboné. Le spectre révèle aussi la formation de $-\text{C}\equiv\text{N}$ (nitriles ou amines ternaires) durant la croissance du film. Ces fonctions correspondent soit à des liaisons pendantes soit à des sites de réticulation. La formation de fonctions amides (1621 cm^{-1}) est également observée et peut être expliquée à la présence d'oxygène dans la phase plasma ainsi qu'à une oxydation des fonctions après le dépôt. L'étude en spectrométrie de masse du film *pp*-Aam (Annexe 5), a montré la présence d'une multitude d'espèces moléculaires avec des masses variant de 50 à 500 Da. La structure du film est composée de chaînes aliphatiques présentant un ou plusieurs atomes d'azote. Seuls des dimères ou trimères de polyallylamine ont été détectés. L'augmentation de la puissance de la décharge induit une augmentation des fonctions $-\text{C}\equiv\text{N}$ suggérant un accroissement de la dissociation des molécules d'allylamine menant à une augmentation des réactions durant la croissance du film.

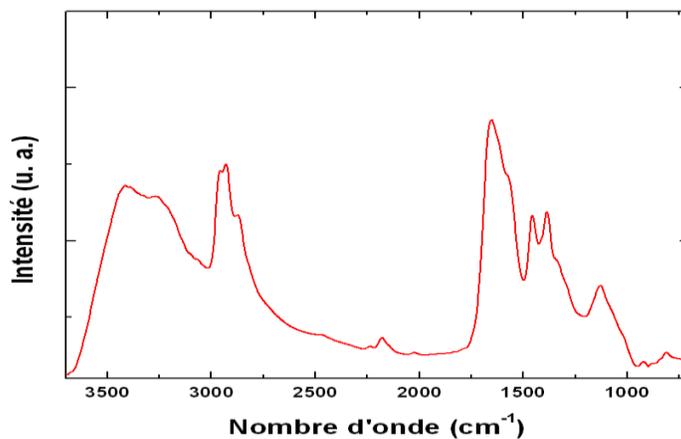
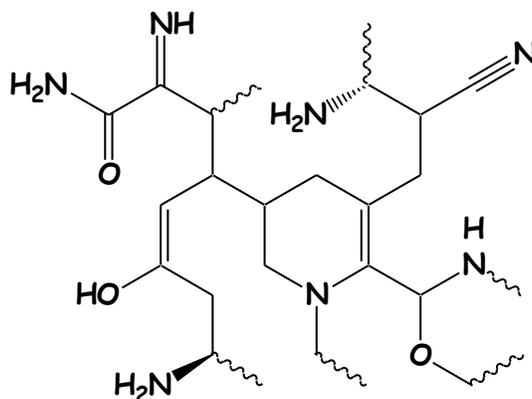


Figure 107: Spectre FTIR du film *pp*-Aam

Tableau 12 : Assignements des bandes de vibrations du film *pp*-AAM (ν : élongation ; δ : flexion ; a : asymétrique ; as : asymétrique)

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Liaison chimique
3550- 3400	ν O-H	Hydroxyles
3360	ν_{as} N-H	Amine
3200	δ N-H	Amine
3300	ν_s and ν_{as} NH ₂	Amine primaire
	ν NH	Amine Secondaire
2960	ν CH ₃	Méthyle
2930	ν_{as} CH ₂	Éthylène
2876	ν_{as} CH ₃	Méthyle
2185	C \equiv C	Alcyne
	ν C \equiv N	Nitrile
1666	C=C	Alcène
1621	C=O	Amide I ou II
	C-NH ₂ , C-NH	Amine
	ν C=N	Imine
1457	δ_{as} CH ₃	Méthyle
1380	ν C-H	hydrocarboné
1130	C-N	Aliphatique amine

Les mesures XPS du film ont montré une composition chimique constituée d'atomes de carbone, oxygène et azote. La valeur du rapport N/C du film (0,34) est légèrement supérieure de la valeur théorique (0.33). Ceci est dû à des réactions secondaires avec les espèces réactives du plasma. Le schéma 3 est une représentation de la structure chimique hypothétique du film. La structure aléatoire du film *pp*-Aam est liée aux différents processus d'activation et notamment de déshydrogénation.

Schéma 3 : Structure hypothétique du film *pp*-Aam

Malgré le dépôt d'une structure en partie réticulée dans notre cas, les films obtenus étaient très instables dans l'eau: des pertes de masse supérieures à 80% ont été mesurées. Des observations similaires ont été observées par d'autres auteurs.^{292, 293} K. D. Anderson et al.²⁹⁴ ont déposé un acide aminé, par polymérisation plasma à basse pression pour la croissance de nanoparticules de TiO₂. Les résultats montrent aussi une dissolution du film (>90%) dans la solution tampon menant à une monocouche de nanoparticules de TiO₂ amorphe. Thomas et al.²⁹⁵ ont proposé et montré l'intérêt d'une copolymérisation plasma entre un précurseur siloxane et l'acide maléique pour former un film comportant des fonctions anhydrides stables dans l'eau. Dans ce cas, la stabilisation est due à la formation d'une structure siloxane. De plus, les résultats obtenus par ce groupe montrent que la réactivité des fonctions anhydrides n'est pas altérée. Dans le même ordre d'idée et pour améliorer la stabilité des films déposés à partir d'allylamine, nous avons choisi d'élaborer la matrice polymère par co-polymérisation plasma à partir d'un mélange d'hexamethydisiloxane et d'allylamine. L'objectif est d'incorporer un maximum de fonctions amines afin de favoriser la croissance des nanoparticules de TiO₂ lorsque le film est mis en contact avec une solution aqueuse de TiBislac. Les films élaborés et caractérisés au cours du chapitre précédent et possédant une structure chimique de type SiO_xC_yH_z ont été choisis comme matrice.

2. Stabilisation de fonctions aminées dans une matrice siloxane

Les dépôts ont été effectués à partir d'un mélange HMDSO/Aam avec différentes concentrations en allylamine. Les conditions plasma de dépôt sont les suivantes :

- Flux de gaz : N₂ – 30 slm,

- Puissance : 300W (0,5 W/cm²),
- Pression d'atomisation : 1,6 bar,
- Fréquence : 6 kHz,
- Distance inter-électrodes : 1,5 mm.

Des mesures XPS ont permis d'évaluer la stabilité chimique des films à différentes concentrations d'allylamine et d'hexamethyldisiloxane. Ces mesures ont consisté à sonder l'élément azote avant et après incubation dans l'eau à pH 7. Préalablement, nous nous sommes assurés qu'il n'y avait pas de réactions chimiques entre les précurseurs au moyen d'analyses RMN. Les spectres du carbone et du silicium pour les mélanges HMDSO/Aam sont semblables aux spectres originaux. Les mesures XPS représentées sur la Fig.108 montrent la présence des éléments oxygène, carbone, silicium et azote. La Fig. 108. b représente l'évolution du rapport N/C en fonction de la concentration d'allylamine avant et après immersion dans l'eau. On constate une augmentation du rapport N/C avec l'augmentation de la concentration d'allylamine. Cela montre que des molécules comportant la fonction amine sont incorporées dans la structure du film siloxane. Par comparaison avec les valeurs théoriques, un enrichissement en fonctions aminées à la surface du film est observé. Cette augmentation par rapport à la valeur attendue provient de plusieurs phénomènes. Comme observé précédemment, une forte concentration d'espèces azotées réactives dans la phase plasma permet l'incorporation de fonctions aminées en surface. Les mesures de consommation des précurseurs avant et après dépôt montrent une atomisation plus efficace des molécules d'allylamine par rapport à celle de l'hexamethyldisiloxane. Par conséquent, cela induit certainement une plus forte présence de fonctions aminées que de fonctions siloxanes.

Après immersion dans l'eau, les mesures XPS révèlent une augmentation de la fraction atomique en oxygène. Cela semble peut être expliquée par une oxydation ou à une hydrolyse des fonctions chimiques en surface (Tabl.13). Une bonne stabilité des fonctions aminées dans la matrice siloxane est obtenue jusqu'à une concentration équimolaire entre les molécules de HMDSO et Aam dans la solution de monomères utilisées. Pour une fraction molaire en allylamine supérieure à 50 %, le film obtenu se détériore fortement dans l'eau. Cette dissolution est due à une trop grande concentration en allylamine dans le film.

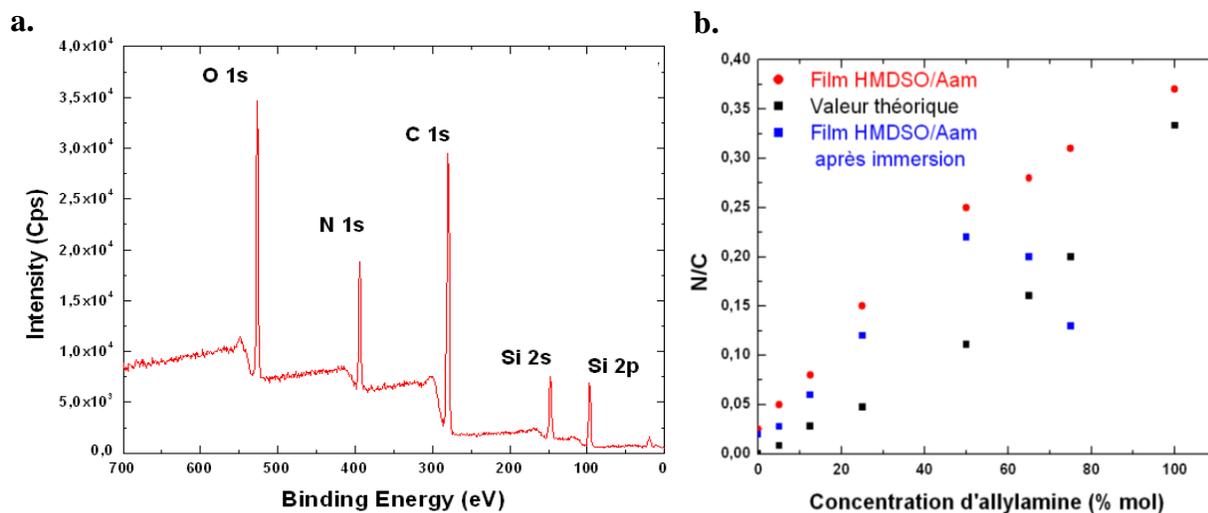


Figure 108: Spectre XPS à basse résolution d'un film *pp*-HMDSO/Aam (a) et évolution du rapport N/C en fonction de la concentration d'allylamine dans le mélange de monomères. Les spectres ont été acquis avant et après incubation du film dans l'eau (b)

Tableau 13 : Fraction atomique des éléments détectés à la surface des films

	Quantification (at %)			
	Si	C	O	N
<i>pp</i> -Allylamine		68,2	6,7	25,1
<i>pp</i> -HMDSO	27,5	47,9	23,4	1,2
<i>pp</i> -HMDSO/Am (1 :1)	11,7	53,7	20,7	13,9
<i>pp</i> -HMDSO/Am (1 :1) après incubation dans H ₂ O	11,2	52,5	24,3	12

Afin de confirmer la stabilité des films obtenus par copolymérisation, des observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées. La Fig. 109 représente les images MEB de films *pp*-HMDSO/Aam obtenus pour des fractions molaires 50-50 et 45-65 en HMDSO et Aam respectivement après incubation dans l'eau pendant 1 h. Le film préparé à partir d'un mélange équimolaire Aam et HMDSO présente une morphologie uniforme et a été peu détérioré après incubation. A l'inverse, le film préparé avec une fraction molaire de 65% en allylamine présente de nombreux défauts morphologiques probablement dus à l'extraction d'une partie de l'allylamine soluble dans l'eau. Au-dessus de cette fraction molaire, les films possèdent une très mauvaise stabilité dans l'eau où des parties du film se sont décollées du substrat.

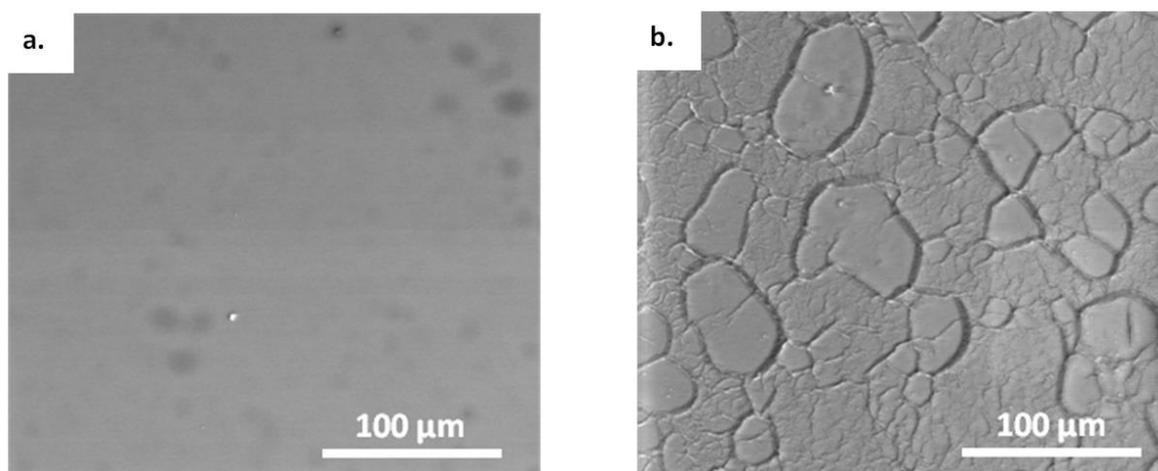


Figure 109: Image MEB d'un film *pp*-HMDSO/Aam 50-50 (a) et 45-65 (b) après incubation dans l'eau

3. Etude de la structure du film copolymère

Afin d'avoir des informations sur la structure du film, des analyses FTIR et RMN du solide ont été réalisées. La Fig. 110 représente le spectre FTIR typique d'un film copolymère plasma de *pp*-Aam et de *pp*-HMDSO obtenu dans les conditions où la solution de monomères consiste en un mélange équimolaire d'Aam et d'HMDSO. Le spectre révèle une forte concentration de fonctions azotées. La large bande observée à 1600 cm^{-1} est caractéristique des liaisons -C-N- et C=O . La présence d'amide est à noter en raison de la présence élevée d'oxygène dans la phase plasma issue de la dissociation des molécules de HMDSO. La présence d'une structure siloxane est confirmée par l'élargissement de la bande à 1080 cm^{-1} et la présence de la bande de vibration Si-CH_3 à 1254 cm^{-1} . Les liaisons entre la structure siloxane et de l'allylamine sont très difficiles à déterminer. Après immersion dans l'eau à pH 7 pendant 20 minutes, la signature spectrale du film est identique à celle mesurée avant immersion et met en évidence une bonne stabilité du film dans l'eau dans ces conditions de dépôt. Ainsi, on peut affirmer que l'ajout d'allylamine dans la structure *pp*- $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ permet l'obtention de films aminés stables dans l'eau.

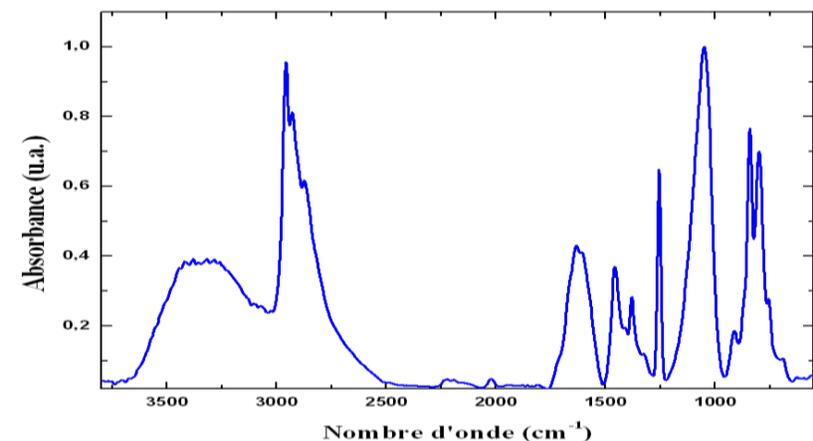


Figure 110: Spectre FTIR du film copolymère plasma HMDSO/Aam

Dans le cas des films siloxanes, la croissance s'effectue par recombinaison radicalaire issue de la dissociation des liaisons Si-CH₃ et Si-O. L'analyse du polymère plasma constituant le film par spectrométrie de masse a permis d'identifier la présence d'oligomères de PDMS avec des ponts de réticulation -SiO₃ et SiO₄. Des analyses effectuées par RMN du ²⁹Si et du ¹³C ont été effectuées afin d'avoir une meilleure idée de la connectivité entre les différents monomères constituant le film. Les spectres du ¹³C n'ont pas permis de déterminer une analyse approfondie des liaisons entre la structure de l'allylamine et siloxane. Le spectre RMN du ²⁹Si pour un film préparé avec une solution comportant une fraction molaire 50:50 des deux monomères est représenté sur la Fig. 111. L'analyse révèle la présence des structures M (SiO₁), D (SiO₂), T (SiO₃) et Q (SiO₄) caractéristiques de la formation d'une structure siloxane. Aucune liaison Si-N n'a été observée malgré une forte présence de fonctions azotées. En effet, la formation de nitrure de silicium nécessite souvent une élévation de la température du substrat lors du dépôt. Une forte abondance des structures M et D peut indiquer une réticulation préférentielle par des liaisons C=C qui favorise la stabilité du film dans l'eau.

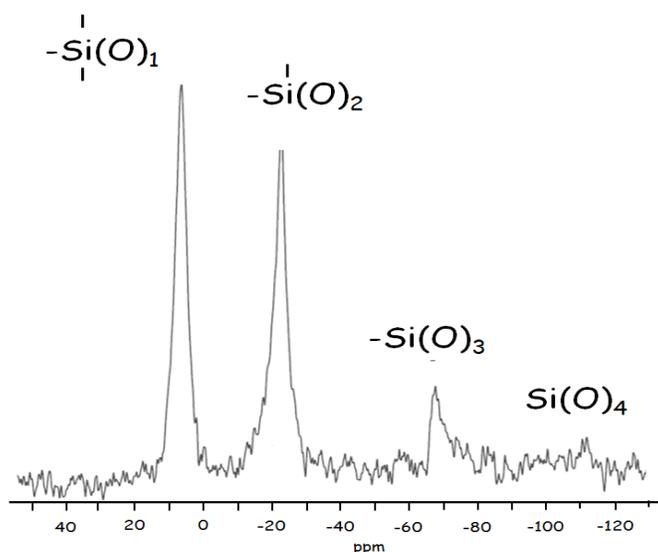


Figure 111: Spectre RMN du solide du silicium sur le *pp*-HMDSO/Aam pour une fraction molaire 50 :50

A titre d'information complémentaire, la présence de fonctions aminées à la surface du film préparé à partir d'un mélange équimolaire d'Aam et d'HMDSO a été évaluée par des mesures de potentiel d'écoulement. Cette mesure permet de déterminer l'état de charge à la surface du film. L'électrolyte utilisé lors de la mesure est composé de NaCl avec une concentration de 5 mM. La Fig. 112 représente la valeur du potentiel *Zéta*, directement proportionnelle au potentiel d'écoulement par l'intermédiaire de la relation de Schmolukowski, en fonction du pH. La courbe en violet représente le potentiel *Zéta* du film *pp*-SiO_xC_yH_z. Le point isoélectrique se trouve à pH 3,5. Dans le cas du film *pp*-HMDSO/Aam, le point isoélectrique est déplacé à pH 4,5 en raison de l'incorporation de fonctions aminées possédant une valeur de pKa plus élevée. Cette valeur du point isoélectrique est très proche de celle observée par d'autres auteurs sur des films aminés et stables à l'eau²⁹⁶.

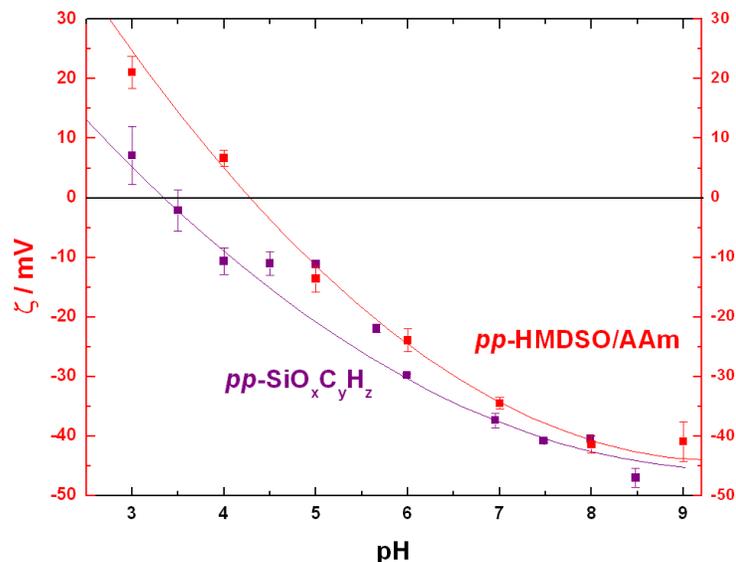


Figure 112: Mesure du potentiel *Zéta* en fonction du pH de l'électrolyte

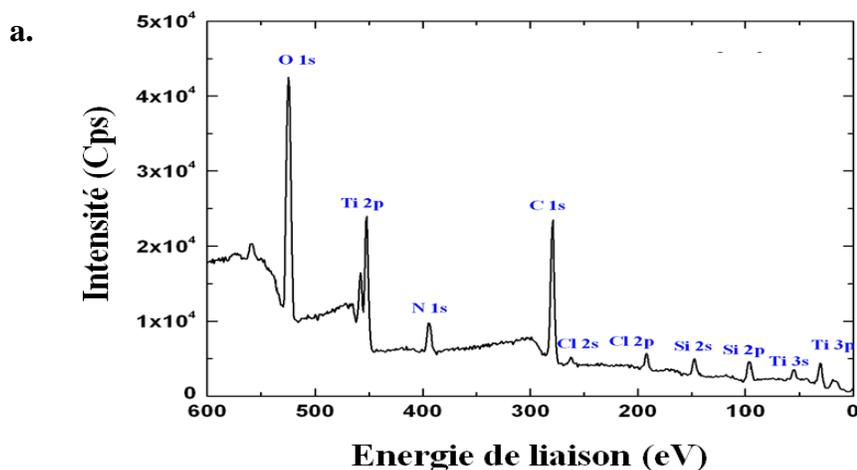
Ainsi, nous avons démontré la possibilité d'élaborer des films stables contenant des groupements aminés par le procédé DBD plasma à pression atmosphérique. Le film choisi pour la croissance des nanoparticules a été celui obtenu dans le cas d'un mélange de monomères allylamine / hexamethyldisiloxane 1 :1 puisque présentant une bonne stabilité face à l'immersion dans l'eau et une concentration de fonctions basiques élevée, fonctions nécessaires pour l'obtention d'un film nanocomposite dans la prochaine étape.

II. Caractérisation du film nanocomposite

1. Croissance de TiO₂

Les conditions de croissance des nanoparticules ont été optimisées au cours de travaux réalisés précédemment¹⁸⁷. La croissance de nanocristaux se fait d'abord par le biais d'interactions électrostatiques entre les charges opposées du film polymère qui porte des fonctions aminées protonées au pH de l'expérience (Fig. 112) et le TiBislac chargé négativement par déprotonation de l'acide lactique au pH de l'expérience. Le film polymère plasma a été immergé pendant 1h dans une solution aqueuse de TiBislac à 5 mM dont le pH a été fixé à 7,5 par du tampon Tris(hydroxyméthyl) aminométhane à 50 mM et à pH 7,5. Puis, le film est rincé à l'eau pour éliminer les molécules de TiBislac n'ayant pas réagi.

Dans un premier temps, le film a été caractérisé par des mesures RBS et XPS pour évaluer la présence de titane dans le film polymère plasma. Le spectre XPS est représenté sur la Fig.8 et montre la présence de titane avec une abondance atomique relative d'environ 8% en surface. Notons que la présence de chlore est due à l'ajout de HCl dans la solution pour contrôler le pH de la solution tampon. Le spectre à haute résolution du Titane est également représenté sur la Fig. 113. La dé-convolution du pic Ti 2p révèle la présence de l'élément titane avec différents degrés d'oxydation. La présence de Ti(III) et Ti(II) indique la présence possible de Ti_2O_3 et/ou de TiO. Toutefois, le pic du Ti(IV)2p $_{3/2}$ est nettement majoritaire et suggère la formation de TiO_2 ou la présence de TiBislac fortement lié à la matrice du film polymère plasma et n'ayant pas subi de réaction de polycondensation.



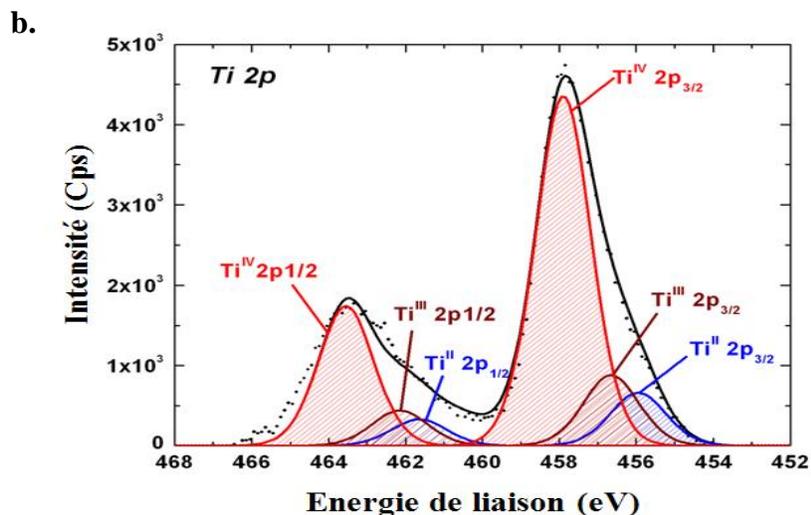


Figure 113 : Spectre XPS du film après immersion du film polymère plasma dans une solution tamponnée à pH 7.5 et contenant du Tibislac à 5 mM (a) et spectre haute résolution du Ti 2p (b)

Afin d'avoir un aperçu du profil de distribution de l'élément titane dans le film, les résultats des mesures RBS sont représentées sur la Fig.114. Selon cette technique de caractérisation, la largeur des pics dus à l'élément carbone et à l'oxygène est liée directement à l'épaisseur du film. Le profil de l'élément titane indique que le précurseur de TiO_2 a diffusé sur toute l'épaisseur du film. Une légère suraccumulation de titane est cependant distinguée en surface du film, c'est-à-dire à la position de l'interface entre le film et la solution aqueuse. La concentration de titane dans le film par cette technique est d'environ 2 %, plus faible que celle obtenue en XPS. Une plus grande abondance de fonctions amines en surface explique cette accumulation.

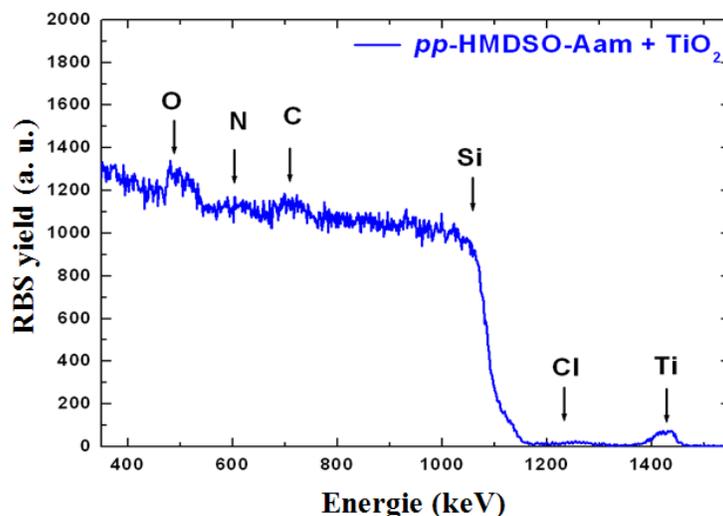


Figure 114: Spectre RBS donnant le profil de l'élément titane dans un film *pp*-HMDSO/Aam immergé dans une solution tampon de Tibislac

2. Etude des propriétés structurales et optiques du film nanocomposite

Les résultats précédents indiquent que le film permet la diffusion des molécules de Tibislac dans toute l'épaisseur du film polymère plasma. Néanmoins, ces analyses ne permettent pas d'affirmer la présence de nanoparticules de TiO_2 . Pour déterminer la nature de la phase du TiO_2 formée au sein du film, des mesures de diffraction de rayon X ont été effectuées afin de déterminer la structure cristalline des nanoparticules. Cependant, aucune structure cristalline n'a pu être détectée pour plusieurs raisons :

- la limite de détection de l'appareil,
- faible concentration en matériau inorganique,
- formation de TiO_2 amorphe.

De façon complémentaire aux expériences de diffraction aux rayons X, des analyses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées. Les micrographies obtenues sont représentées sur la Fig. 115. Les images révèlent la présence d'inclusions inorganiques distribuées dans la structure du film polymère plasma. A très haute résolution, des particules cristallines ayant une taille moyenne d'environ 4 nm sont visibles sur les clichés. La distance entre les plans interréticulaires ainsi que l'analyse du cliché de diffraction des électrons indiquent que le film contient de l'anatase, la phase métastable du TiO_2 . Des essais en vue transverse ont été réalisés

pour observer la distribution des nanoparticules dans l'épaisseur du film polymère plasma. Malheureusement, l'analyse à fort grossissement n'a pas pu être réalisée en raison d'une forte dégradation du film sous le faisceau d'électrons.

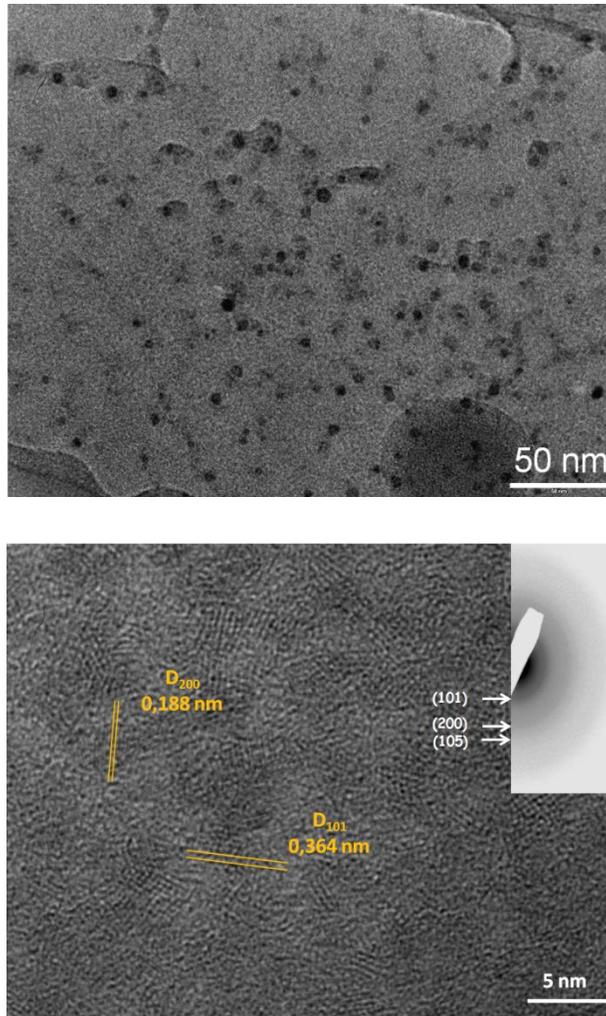
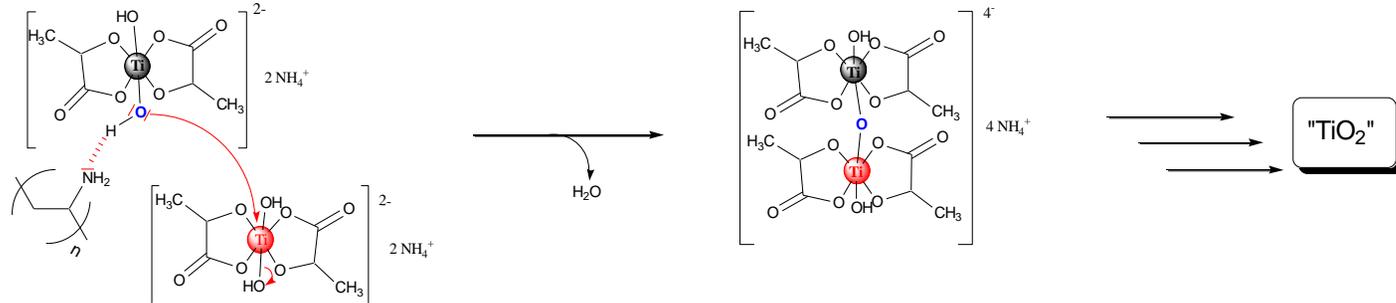


Figure 115: Images de microscopie électronique en transmission en vue plane du film *pp*-HMDSO/Aam 50:50 après immersion dans une solution tamponnée à pH 7.5 et contenant du Tibislac à 5 mM

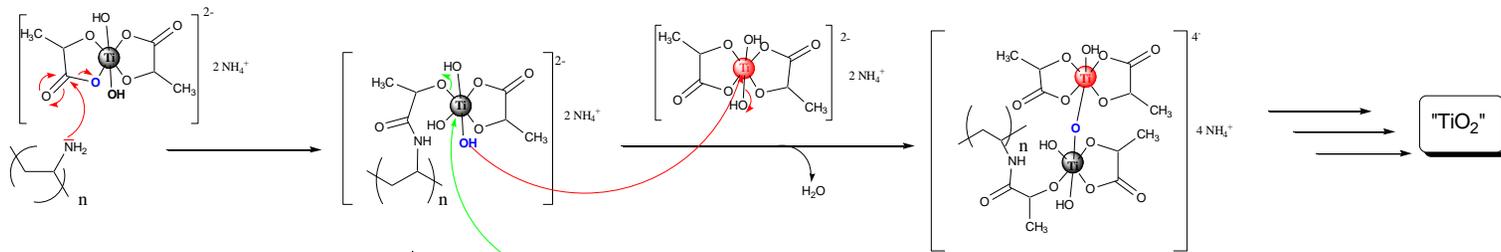
La croissance des nanoparticules de TiO_2 par cette voie est encore l'objet de nombreuses études pour une meilleure compréhension des mécanismes de formation des nanostructures.^{297, 298} Toutefois, trois voies de décomplexation peuvent être principalement envisagées pour conduire à la formation d'oligomère de « Ti^{IV} » et sont représentées sur la Fig.116. La voie 1 reflète la voie classiquement répertoriée dans la littérature. Lorsque le film est plongé dans une solution aqueuse

de TiBislac à pH 7,5, les fonctions amines présentes dans le film créent des liaisons hydrogènes avec les complexes de TiBislac via les fonctions hydroxyles liées au titane.^{299, 300} Ainsi, la condensation de deux molécules de Tibislac peut avoir lieu entraînant alors l'élimination d'une molécule d'eau par décomplexation d'un hydroxyle lié au titane. Une seconde voie compétitive en fonction du type d'amine peut être envisagée en tenant compte cette fois du caractère électrophile de la fonction carbonyle de l'acide lactique, à la fois impliquée dans les liaisons de coordination avec le titane et en équilibre acido-basique avec les entités NH_3 . L'addition nucléophile des fonctions aminées sur les fonctions carbonyles peut ainsi conduire à la formation d'une fonction amide avec le film. Notons que cette voie est envisageable uniquement dans le cas d'amines primaires et secondaires. La troisième voie envisageable dans le mécanisme de croissance de TiO_2 consiste en une décomplexation de l'atome d'oxygène appartenant à l'acide lactique en position α de la fonction carboxylique. Ces différentes voies sont en compétition les unes aux autres et peuvent se succéder alternativement pour former une architecture de TiO_2 .

Voie 1 :



Voie 2 :



Voie 3 :

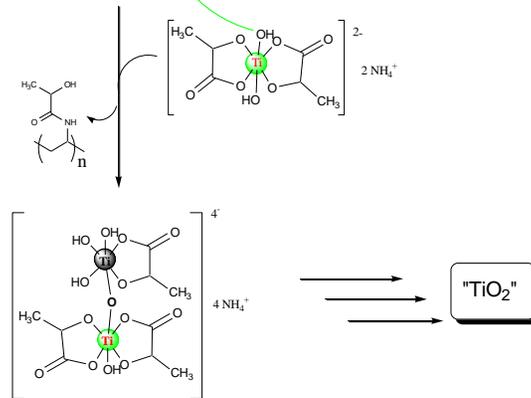


Figure 116: Voie de croissance de TiO₂ à partir des fonctions basiques du film polymère plasma

Finally, UV-visible spectroscopy measurements allowed to evaluate the optical properties of the nanocomposite film. Fig. 117 shows the absorbance spectrum of *pp*-HMDSO/Aam and *pp*-HMDSO/Aam immersed in the water/Tibislac solution at pH 7.5. The *pp*-HMDSO/Aam films are highly transparent up to an energy of about 4.1 eV. After immersion, a strong absorbance is observed from an energy threshold of 3.3 eV. This value corresponds to the width of the TiO₂ band gap and confirms the presence of this material in the film. This result is in agreement with the structural analysis which confirms the formation of TiO₂ nanoparticles. Moreover, a film containing TiO₂ on the surface should exhibit a photo-induced hydrophilicity, since an illumination with photons of energy higher than the band gap width must produce an electron-hole pair. We therefore performed contact angle measurements before and after exposure of the film to a laser beam. Thus, the film was exposed to a laser irradiation at a wavelength of 266 nm. The contact angle before exposure is $45^\circ \pm 5$ and $12^\circ \pm 3$ after 5 min of exposure, which confirms the formation of defects after illumination in the TiO₂ structure.³⁰¹

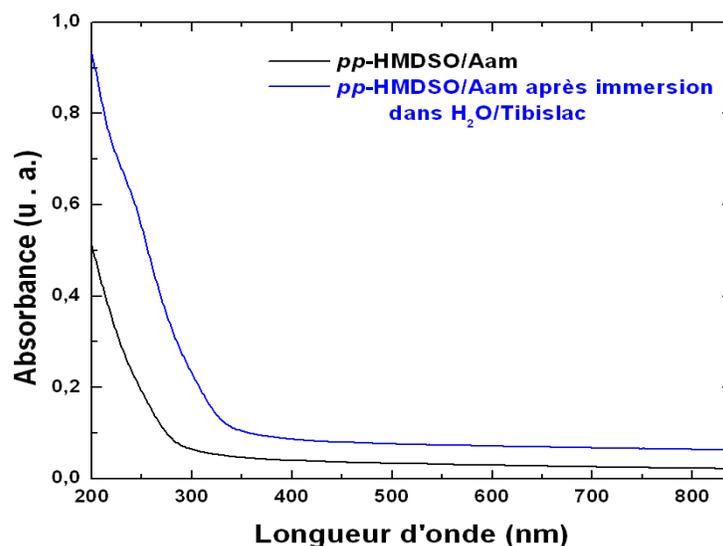


Figure 117: Spectre UV-Vis du film *pp*-HMDSO/Aam avant et après immersion dans une solution tamponnée à pH 7,5 de H₂O/Tibislac à 5 mM

To confirm the necessity of incorporating basic functions in a siloxane matrix for the growth of TiO₂ nanoparticles, experiments were performed with a *pp*-HMDSO film. XPS measurements show the presence of nitrogenous functions on the surface in very low

quantité (<4%) Après incubation du film dans une solution aqueuse contenant du TiBisLac et nettoyage de la surface, les mesures XPS ne révèlent aucune présence de titane à la surface du film. De plus, les mesures optiques ne montrent pas un déplacement de la bande d'absorption du film, ce qui met en évidence l'absence de réactivité de ces fonctions pour engendrer la formation des nanoparticules de TiO₂.

III. Conclusion

L'objet de ce chapitre a été de développer un procédé d'élaboration de film polymère plasma permettant la croissance *in-situ* de nanoparticules inorganiques. Tout d'abord, une matrice réactive a été déposée par copolymérisation plasma de précurseur hexamethyldisiloxane et allylamine. L'étude de la stabilité du film a montré qu'à partir d'une concentration trop élevée d'allylamine, une décohésion du film se produisait. Les analyses physico-chimiques des films stables ont permis de montrer l'obtention de fonctions aminées dans l'eau grâce à la formation d'une ossature siloxane. Les mesures de potentiel *Zêta* montrent une réactivité des films copolymères siloxane. Par la suite, les films ont été mis en contact avec une solution aqueuse neutre de TiBisLac. La formation de nanoparticule semi-conductrice de TiO_2 a été confirmée par la présence de cristaux d'anatase dans le film par des observations MET et des analyses optiques. Les films *pp*-HMDSO ne comportent aucune nanoparticules de TiO_2 . Ainsi, la croissance de TiO_2 est initiée par les fonctions aminées stables dans l'eau au sein de la structure du film qui au contact des molécules de Tibislac engendre une succession de mécanisme réactionnel. Le dépôt de films aminés par polymérisation plasma permet l'obtention de films réactifs pour la croissance de nanoparticules inorganiques, ce qui constitue une voie prometteuse pour la formation de films nanocomposites en s'affranchissant des problèmes de sécurité inhérents à l'utilisation de nanoparticules. Il serait intéressant de poursuivre cette étude en utilisant des précurseurs aminés moins nocifs et moins corrosifs que l'allylamine et stable dans l'eau.

Conclusion Générale

Depuis la dernière décennie, les technologies plasma froid à pression atmosphérique connaissent un réel essor. L'adaptabilité des différents procédés plasma permet d'être une alternative intéressante comparée aux procédés en voie humide ou à basse pression dans divers domaines. Au cours de nos travaux, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de films minces par plasma par décharge à barrière diélectrique pour la génération de surfaces nanostructurées et d'assemblage de films de différentes natures chimiques ayant des propriétés superhydrophobes, barrière aux gaz et absorbeur d'ultra-violet. Un objectif sous-jacent de ce travail a été d'étudier la structure moléculaire des films polymères plasma et de montrer la possibilité de moduler leurs propriétés en fonction des paramètres plasma. Ce travail a été effectué conjointement entre le département Advanced Materials and Structures du Centre de recherche Henri Tudor (Luxembourg) et le département de Chimie des Matériaux Inorganiques de l'Institut de Physique Chimie des Matériaux de Strasbourg.

Le procédé DBD plasma est facile à mettre en œuvre et présente l'avantage d'élaborer des films minces organiques dans différents régimes plasma. Les processus de croissance des films minces par polymérisation plasma mènent à des structures généralement aléatoires, réticulés et ramifiés et donc difficiles à caractériser. Ainsi, nos efforts se sont concentrés principalement sur la caractérisation moléculaire des films polymères plasma en fonction des paramètres opératoires du plasma. L'association de plusieurs techniques physico-chimiques a permis d'obtenir des informations au cœur et à la surface du matériau.

La première partie de ce travail a consisté à développer un film polymère plasma possédant une concentration élevée de fonctions hydrophobes en surface. Notre choix s'est porté sur le monomère 1H, 1H, 2H, 2H perfluorodecyl acrylate qui est composé d'une fonction éthylénique polymérisable et d'une chaîne pendante fluorée. Au cours de ce chapitre, la nature du gaz, la puissance de la décharge et le temps de dépôt ont été étudiés. La caractérisation de la structure moléculaire du film déposé sous hélium et à faible puissance a montré que les processus d'oligomérisation, par polyaddition de la fonction acrylate, sont prépondérants pour la croissance du film. Les analyses de diffraction de rayon X et de calorimétrie différentielle ont permis de révéler la présence d'une structure bi-lamellaire de type smectique B. Cette structure, typique des matériaux cristaux

liquides, est composée d'une phase cristalline due aux chaînes pendantes fluorées et d'une partie amorphe correspondant à la chaîne acrylate. L'indice de cristallinité diminue avec l'augmentation de la puissance de la décharge induisant une structure plus réticulée ou ramifiée. L'augmentation de la puissance par unité de molécule accroît le nombre de réactions par molécule qui provoque une dissociation plus élevée de monomères favorisant la formation d'une structure plus réticulée ou ramifiée. Ces résultats ont été confortés par des analyses XPS qui montrent une diminution des fonctions $-CF_2$ en surface avec l'augmentation de la puissance de la décharge due à une forte dissociation des fonctions fluorées ou des processus de gravures à la surface du substrat. Les dépôts effectués sous azote possèdent une composition chimique très proche des films élaborés sous hélium. Toutefois, des fonctions aminées en surface du film ont été observées pouvant modifier les propriétés chimiques du film. De plus, aucune structuration des chaînons fluorés n'a été détectée. L'étude de l'architecture des films a permis de montrer la forte dépendance des propriétés structurales des films en fonction des paramètres opératoires du plasma. L'utilisation d'une fonction polymérisable sur la fonction fluorée permet d'obtenir des films polymères plasma organisés avec des vitesses de dépôt supérieures à 100 nm/min.

Les observations en microscopie à force atomique (AFM) et microscopie électronique à balayage (MEB) ont permis de mettre en valeur la présence d'une morphologie composée de nanoparticules sphériques. La nucléation de ces nanoparticules s'effectue principalement en phase gazeuse menant à la formation de clusters de *pp*-PFDA. Toutefois des analyses de la phase gaz sont encore nécessaires afin d'avoir une meilleure compréhension des processus de croissance. La morphologie obtenue génère une surface hétérogène composée de poches d'air et d'un matériau hydrophobe.

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées en fonction des différents paramètres plasma. Les angles de contact obtenus sur les films déposés dans des conditions favorables à l'oligomérisation, sous hélium, montrent l'obtention de films superhydrophobes avec des angles de contact à l'eau de 174° avec une hystérèse de $3,2^\circ$. L'augmentation de la puissance induit une diminution de la structuration de fonctions fluorées en surface induisant une diminution de l'angle de contact. Les films déposés sous azote ne possèdent aucune structuration des chaînons fluorés et disposent de fonctions polaires, aminées, à la surface des films. Les angles de contact avec l'eau montrent tout de même une surface très hydrophobe. Ceci est dû à une rugosité élevée du film. En résumé, les films superhydrophobes sont obtenus seulement dans une gamme de paramètre plasma

favorisant l'oligomérisation des molécules de PFDA et limitant la présence d'impuretés en surface du film.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes focalisés sur l'élaboration de films barrières au gaz. Cette propriété a nécessité l'obtention de film dense avec très peu de défauts morphologiques ou structuraux. Dans cette optique, des films siloxanes ont été élaborés à partir du précurseur, hexamethyldisiloxane (HMDSO). A partir de ce précurseur une structure proche du polydimethyldisiloxane (PDMS) et de la silice amorphe (SiO_x) ont été obtenues. Deux types de décharge plasma via deux prototypes ont été utilisés pour faire le dépôt des films (i) la première est une décharge filamentaire et (ii) la seconde est une décharge homogène développée à l'Institut Laplace de Toulouse. L'étude de la structure moléculaire a permis de révéler la possibilité de moduler le degré de réticulation en fonction de l'ajout d'oxygène dans la décharge. Ainsi, des structures proches du polydimethyldisiloxane (PDMS) et de la silice amorphe (SiO_x) ont été obtenues avec les deux prototypes.

Les dépôts effectués sous atmosphère N_2 en décharge filamentaire ou homogène possèdent une architecture moléculaire très similaire. La composition chimique est composée de fonctions siloxanes, carbonyles et aminées. L'analyse RMN du solide du silicium a permis de mettre en évidence les différents environnements chimiques autour du silicium et la présence de structures cyclosiloxanes. L'environnement le plus abondant correspond à celui du PDMS mettant en avant le côté radicalaire du processus de croissance menant à la formation d'oligomères. Ceci a pu être confirmé par des analyses de spectrométrie de masse où plusieurs familles d'oligomères de PDMS ont été détectées.

Les films réalisés sous une décharge oxydante avec un mélange N_2/O_2 et $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ évolue vers une structure inorganique de type SiO_x . Les fonctions organiques et aminées ont été consommées par oxydation durant la croissance. De plus le mode de croissance est aussi très différent de ceux élaborés sous N_2 . Les observations AFM et de microscopie sur les films déposés sous N_2 ont révélé une morphologie composée d'îlot caractéristique d'une croissance de type Volmer-Weber. Avec l'ajout d'oxygène les vitesses de dépôts sont plus faibles et les films sont très peu rugueux indiquant une croissance « *couche-par-couche* ». Les espèces se déposent et diffusent à la surface du substrat

Les films réalisés par notre prototype plasma atmosphérique en décharge filamentaire ne permettent pas l'obtention de films barrières au gaz. Ceci est dû à un trop grand nombre de défauts au sein des couches siloxanes et au caractère filamentaire de la décharge plasma. Les films élaborés via un réacteur DBD plasma atmosphérique développé à l'Institut Laplace de Toulouse permettant l'obtention de décharge homogène sous azote a permis d'obtenir des systèmes barrières à l'oxygène. Les films SiO_x déposés sur substrat polymère (PET) avec une épaisseur de 100 nm peuvent atteindre des valeurs de perméabilité de $6,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$ correspondant à un facteur d'amélioration de 3,7 par rapport au substrat d'origine. La réalisation d'une architecture multicouche alternant couche organique et couche inorganique permet d'améliorer les performances barrières du substrat polymère. Un facteur d'amélioration de 244 a été obtenu sur substrat PET. Une amélioration de 67 du facteur barrière des propriétés barrières a aussi été obtenue en réduisant les défauts de structure d'une monocouche de SiO_x (dans ce cas les groupements pendants Si-OH) en augmentant la température du substrat lors du dépôt. Ces travaux ont permis d'atteindre des valeurs de perméabilité de $0,1 \text{ cm}^3_{\text{STP}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$. Ces résultats permettent d'entrevoir l'utilisation de ce type de film pour des applications d'emballages alimentaires tout en gardant la transparence du substrat.

Durant la dernière partie de la thèse, un film polymère plasma aminé réactif a été développé pour la croissance de nanocristaux de semi-conducteur TiO_2 à partir d'un précurseur hydrosoluble à base de titane (le titanium IV (bisammoniumlactato) dihydroxyde). Dans ce cadre, un film copolymère a été élaboré pour améliorer la stabilité des fonctions aminées dans l'eau. Pour pallier à ce type de défauts, une approche par copolymérisation plasma via l'allylamine et HMDSO a été utilisée. La formation d'une architecture siloxane permet d'obtenir une architecture stable dans l'eau. Les groupements basiques ont permis d'initier la croissance de nanoparticules de TiO_2 . Les résultats de microscopie et de spectroscopie d'optique ont permis de mettre en évidence la présence de nanoparticule de TiO_2 anatase de qualité moindre au sein du film polymère plasma avec une bande interdite estimé à 3,4 eV.

Les différents résultats obtenus durant ce travail de thèse permettent d'entrevoir d'intéressantes perspectives pour les films polymères plasma déposés à pression atmosphérique. Les propriétés des films sont intimement liées à leur architecture moléculaire qui est contrôlée par les paramètres plasma. La structure chimique du précurseur, la puissance et le type de la décharge ou la nature du gaz plasmagène sont autant de paramètres qui influencent l'architecture du film. Ainsi des films

nano-organisés ont été réalisés dans des conditions favorisant l'oligomérisation. L'utilisation de monomère tel que le PFDA permet de donner un degré de liberté de plus à la chimie plasma. Ce type de monomère est composé de 4 parties (la fonction polymérisable, l'espaceur, la chaîne pendante et le fin de la chaîne) qui peuvent être modifiées en fonction de l'application recherchée.

L'assemblage de film alternant différentes structures chimiques peut se faire par polymérisation plasma à pression atmosphérique sans altérer la couche précédente. De ce fait, des architectures multicouches peuvent être envisagées où chaque couche apportera ces propriétés physico-chimiques au système.

L'élaboration de film jouant le rôle de « *nanoréacteur* » pour la croissance de nanoparticules inorganiques a été mise en évidence. D'autres particules inorganiques telles que ZnO ou CaCO₃ peuvent être aussi formées en adaptant la structure chimique du film polymère plasma ou les conditions de croissance des particules inorganiques. Ainsi, divers propriétés pourront être conférées au film polymère plasma. De plus, le développement de films polymères plasma avec des fonctions spécifiques telles que C-Cl ou C-Br réactifs peut accroître le champ d'application de ces films par la synthèse de nouveaux matériaux à partir de la surface.

Pour conforter ces résultats, des analyses mécaniques et de vieillissement seront nécessaires pour évaluer le potentiel d'application des différents systèmes. De plus des analyses de la phase plasma sont nécessaires afin de déterminer avec exactitude les caractéristiques de la décharge et d'avoir une meilleure compréhension de la croissance des films.

Références

- [1] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, S. Okazaki, *Stable glow plasma at atmospheric pressure*, J. Phys. D: Appl. Phys. **1988**, 21, 838
- [2] F. Massines, N. Gherardhi, N. Naudé, P. Ségur, *Glow and Townsend dielectric barrier discharge in various atmosphere*, Plasma Phys. Control. Fusion, **2005**, 47, 577 – 588
- [3] F. Massines, G. Gouda, *A comparison of polypropylene surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure*, J. Phys. D: Appl. Phys. **1998**, 31, 24, 3411
- [4] D. Pappas, *Status and potential of atmospheric plasma processing of materials*, J. Vac. Sci. Technol. A, **2011**, 29, 020801
- [5] Y. Xia, G. Whiteside, *Soft lithography*, Angew. Chem. Int. Ed. **1998**, 37, 550 - 575
- [6] L. Dai, H. J. Griesser, A. W. H. Mau, *Surface Modification by Plasma Etching and Plasma Patterning*, J. Phys. Chem. B, **1997**, 101, 9548–9554
- [7] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. J. Renstrom, *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*, Appl. Phys. Lett. **1995**, 67, 20
- [8] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, « *Dip-Pen* » nanolithography, Science, **1999**, 283, 661
- [9] Z. Hu, B. Muls, L. Gence, D. A. Serban, J. Hofkens, S. Melinte, B. Nysten, S. Demoustier – Champagne, A. M. Jonas, *High-throughput fabrication of organic nanowire devices with preferential internal alignment and improved performance*, Nano letters, **2007**, 7, 3639
- [10] K-B Lee, J. H. Lim, C. A. Mirkin, *Protein nanostructures formed via direct write dip-pen nanolithography*, J. Am. Chem. Soc, **2003**, 125, 5588 - 5589
- [11] D. J. Pena, M. P. Raphael, J. M. Byers, “*Dip-Pen*” Nanolithography in Registry with Photolithography for Biosensor Development, *Langmuir*, **2003**, 19, 9028–9032
- [12] M. C. Petty, *Langmuir – Blodgett films: An introduction*, University of Cambridge, New-York, **1996**
- [13] S Chen, *Langmuir-Blodgett fabrication of two-dimensional robust cross-linked nanoparticle assemblies*, *Langmuir*, **2001**, 17, 2878 – 2884
- [14] A. Tao, F. Kim, C. Hess, J. Goldberg, R. He, Y. Sun, Y. Xia, P. Yang, *Langmuir – Blodgett silver nanowire monolayers for molecular sensing using surface enhanced raman spectroscopy*, Nano letters, **2003**, 3, 1229 – 1233
- [15] X. Li, L. Zhang, X. Wang, I. Shimoyama, X. Sun, W.S Seo, H. Dai, *Langmuir–Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials*, J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 4890–4891
- [16] X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, H. Dai, *Highly conducting graphene sheets and Langmuir – Blodgett films*, Nature Nanotechnology, **2008**, 3, 538 - 542
- [17] R.K Iler, *Multilayers of colloidal particles*, J. Coll. Inter. Sci. **1966**, 21, 569–594
- [18] G. Decher, *Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites*, Science, **1997**, 277, 1232
- [19] B. Schoeler, G. Kumaraswamy, F. Caruso, *Investigation of the Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the Growth of Multilayer Thin Films Prepared by the Layer-by-Layer Technique*, *Macromolecules*, **2002**, 35, 889 - 897
- [20] P. Bertrand, A. Jonas, A. Laschewsky, R. Legras, *Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties*, *Macromol. Rap. Com.* **2000**, 21, 319–348

-
- [21] Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk, *Nanostructured artificial nacre*, *Nature*, **2003**, 2, 413 – 418
- [22] Z. Tang, Y. Wang, P. Podsiadlo, N. A. Kotov, *Biomedical Applications of Layer-by-Layer Assembly: From Biomimetics to Tissue Engineering*, **2006**, 18, 3203–3224
- [23] M. Michel, D. Vautier, J.C. Voegel, P. Schaaf, V. Ball, *Layer by Layer Self-Assembled Polyelectrolyte Multilayers with Embedded Phospholipid Vesicles*, *Langmuir*, **2004**, 20, 4835 – 4839
- [24] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Möhwald, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, 137, 253–266
- [25] Y. Lvov, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake *Assembly of Multicomponent Protein Films by Means of Electrostatic Layer-by-Layer Adsorption*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6117–6123
- [26] A. Izquierdo, S. S. Ono, J.-C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, *Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly*, *Langmuir*, **2005**, 21, 7558–7567
- [27] D. J. Gundlach, Y. Y. Lin, T. N. Jackson, S. F. Nelson, D. G. Schlom, *Pentacene organic thin-film transistors-molecular ordering and mobility*, *Electron. Mater. & Process. Res. Lab.* **1997**, 18, 87 – 89
- [28] C. Taliani, L. M. Blinov, *The electronic structure of solid α -sexithiophene*, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 353 – 359
- [29] A. Kubono, N. Okui, *Polymer thin films prepared by vapor deposition*, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, 19, 389 – 438
- [30] W. E. Tenhaeff, K. K. Gleason, *Initiated and Oxidative Chemical Vapor Deposition of Polymeric Thin Films: iCVD and oCVD*, *Adv. Func. Mater.* **2008**, 18, 979 – 992
- [31] K. K. S. Lau, K.K. Gleason, *Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) of Poly(alkyl acrylates): A Kinetic Model*, *Macromolecules*, **2006**, 39, 3695–3703
- [32] M. E. Alf, A. Asatekin, M. C. Barr, S. H. Baxamusa, H. Chelawat, G. Ozaydin-Ince, C. D. Petruczuk, R. Sreenivasan, W. E. Tenhaeff, N. J. Trujillo, S. Vaddiraju, J. Xu, K. K. Gleason, *Chemical vapor deposition of conformal, functional and responsive polymer films*, *Adv. Mater.* **2010**, 1993–2027
- [33] S. Gap Im, D. Kusters, W. Choi, S. H. Baxamusa, M. C. M. van de Sanden, K. K. Gleason, *Conformal Coverage of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Films with Tunable Nanoporosity via Oxidative Chemical Vapor Deposition*, *ACS Nano*, **2008**, 2, 1959–1967
- [34] R. Sreenivasan, E. K. Bassett, D. M. Hoganson, J. P. Vacanti, K. K. Gleason, *Ultra-thin, gas permeable free-standing and composite membranes for microfluidic lung assist devices*, *Biomaterials*, 32, **2011**, 3883–3889
- [35] P. K. Chu, J. Y. Chen, L. P. Wang and N. Huang, *Plasma-surface modification of biomaterials*, *Materials Science and Engineering: Reports*, **2002**, 36, 143-206
- [36] F.D. Egitto, V. Vukanovich, G. N. Taylor, *Plasma etching of organic polymers*. In: d'Agostino R, editor. *Plasma deposition, treatment, and etching of polymers*. Boston: Academic Press/Harcourt Brace Jovanovich, **1990**
- [37] J.M. Harper, *Ion beam etching*. In: Manos DM, Flam DL, editors. *Plasma etching*. San Diego: Academic Press, **1989**, 391–422
- [38] F. S. Denes, S. Manolache, *Macromolecular plasma-chemistry: an emerging field of polymer science*, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 815–885
-

- [39] M. Creatore, F. Palumbo, R. d'Agostino, P. Faye, *RF plasma deposition of SiO₂-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimization*, Surface and Coatings Technology, **2001**, 142 – 144, 163 – 168
- [40] M. Walker, K.-M. Baumgärtner, J. Feichtinger, M. Kaiser, E. Räuchle, J. Kerres, *Barrier properties of plasma-polymerized thin films*, Surface and Coatings Technology, **1999**, 116, 996–1000
- [41] S. D. Johnson, J. M. Anderson, R. E. Marchant, *Biocompatibility studies on plasma polymerized interface materials encompassing both hydrophobic and hydrophilic surfaces* J. Bio. Mater. Res. **1992**, 26, 915 – 935
- [42] E. M. Liston, L. Martinu, M. R. Wertheimer, *Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review*, Journal of Adhesion Science and Technology, **1993**, 7, 1091–1127
- [43] B. Eliasson, W. Egli, U. Kogelschatz, *Modeling of dielectric barrier discharge chemistry*. Pure Appl Chem, **1994**, 66, 1279–1286
- [44] J. W. Coburn, *Positive-ion bombardment of substrates in RF diode glow discharge sputtering*, J. of Applied Physics, **1972**, 43, 4965 - 4971
- [45] F. Werner, D. Korzec and J. Engemann, *Slot antenna 2.45 GHz microwave plasma source*, Plasma Sources Sci. Technol. **1994**, 3, 473
- [46] W. von Siemens, *Ueber die elektrostatische induction und die verzögerung des stroms in flaschendrähnen*. Poggendor's Ann. Phys. Chem. **1857**, 66122
- [47] S.E. Alexandroc, M.L. Hitchman, *Chemical Vapor Deposition Enhanced by Atmospheric Pressure Non-thermal Non-equilibrium Plasmas*, Chem. Vap. Deposition, **2005** 11, 457 – 468
- [48] R. Thyen, A. Weber, C. P. Klages, *Plasma – enhanced chemical vapour deposition of thin films by corona discharge at atmospheric pressure*, Surf. Coat. Tech. **1997**, 97, 426 - 437
- [49] J.A. Hornbeck, *Microsecond transient currents in the pulsed Townsend discharge*, Phys. Rev. **1951**, 83, 374 - 379
- [50] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources*, IEEE Trans. Plasma Sci. **1998**, 26, 1685
- [51] U. Kogelschatz, *Dielectric-barrier-Discharge: Their history, Discharges Physics and industrial application*, Plasma chemistry and plasma processing, **2003**, 23, 1 - 46
- [52] A. J. Palmer, *A physical model on the initiation of atmospheric pressure glow discharges*, Appl. Phys. Lett. **1974**, 25, 138
- [53] A. Fridman, A. Chirokov, A. Gutsol, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*, J. Phys. D : Appl. Phys. **2005**, 38, 1 – 24
- [54] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, F. Massines, *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*, Plasma Sources Sci. Technol. **2000**, 9, 340 - 346
- [55] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki and S. Okazaki, *Stable glow plasma at atmospheric pressure*, J. Phys. D: Appl. Phys. **1988**, 21, 838
- [56] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. Ben Gadri, P. Ségur, *Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier*, J. Appl. Phys. **1998**, 83, 2950
- [57] I. Enache, *Etude expérimentale et modélisation du transfert de matière dans des décharges de Townsend à pression atmosphérique en mélange N₂O-N₂ et SiH₄-N₂O-N₂*, Thèse de doctorat, université de Toulouse, **2007**
- [58] F. Massines, P. Ségur, N. Ghérardhi, C. Khamphan, A. Ricard, *Physics and chemistry in a glow dielectric barrier discharge at atmospheric pressure: diagnostics and modeling*, Surf. Coat. Tech. **2003**, 8 - 14

-
- [59] F. Massines, G. Gouda, N. Gherardi, M. Duran, E. Croquesel, *The role of dielectric barrier discharge atmosphere and physics on polypropylene surface treatment*, *Plasma and Polymers*, **2001**, 6, 35 - 49
- [60] F. Massines R. Messaoudi, C. Mayoux, *Comparaison between air filamentary and helium glow dielectric barrier discharges for the polypropylene surface treatment*, *Plasmas and polymers*, **1998**, 3, 43 - 60
- [61] H. Yasuda, *Luminous chemical vapor deposition and interface engineering*, **2004**, CRC Press
- [62] A. M. Coclite, A. Millela, F. Palumbo, C. Le Pen, R. d'Agostino, *Plasma deposited organosilicon multistacks for high performance low-carbon steel protection*, *Plasma Process Polym.* **2010**, 7 802 - 812
- [63] A. Choukourov, H. Biederman, D. Slavinska, L. Hanley, A. Grinevich, H. Boldryeva, A. Mackova, *Mechanism studies of plasma polymerization of allylamine*, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 23086 - 23095
- [64] H. Yasuda, T. Yasuda, *The competitive ablation and polymerization principle and the plasma sensitivity of elements in plasma polymerization and treatment*, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 943 - 953
- [65] N. Inagaki, *Plasma surface modification and plasma polymerization*, CRC Press Taylor & Francis Group, New-York, **1996**
- [66] H. Yasuda, T. Hsu, *Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R.F. discharge*, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1977**, 15, 81–97
- [67] H. Yasuda, *Glow discharge polymerization*, *J. Polym. Sci. : Macromol. Rev.* **1981**, 16, 199 - 293
- [68] J. Friedrich, *Mechanisms of plasma polymerization – Reviewed from a chemical point of view*, *Plasma Process Polym.* **2011**, 8, 783–802
- [69] J. M. Tibbitt, R. Jensen, A. T. Bell, N. Shen, *A model for the kinetics of plasma polymerization*, *Macromolecules*, **1977**, 3, 647 - 653
- [70] J. K. Stille, R. L. Sung, J. van der Kooi, *The Reaction of Benzene in a Radiofrequency Glow Discharge*, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3116–3119
- [71] A. J. Beck, R. M. France, A. M. Leeson, R.D. Short, A. Goodyear, N. St. Braithwaite, *Ion flux and deposition rate measurements in the RF continuous wave plasma polymerization of acrylic acid*, *Chem. Commun.* **1998**, 1221 - 1222
- [72] S. Fraser, R. D. Short, D. Barton, J. W. Bradley, *A multi-technique investigation of the pulsed plasma and plasma polymers of acrylic acid : Millisecond Pulse Regime*, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 5596 - 5603
- [73] D. C. Guerin, D. D. Hinshelwood, S. Manolache, F. S. Denes, V. A. Shamamian, *Plasma polymerization of thin films: Correlations between plasma chemistry and thin film character*, *Langmuir*, **2002**, 18, 4118 - 4123
- [74] D. B. Haddow, R. M. France, R. D. Short, J. W. Bradley, D. Barton, *A mass spectrometric and ion energy study of the continuous wave plasma polymerization of acrylic acid*, *Langmuir*, **2000**, 16, 5654 - 5660
-

- [75] M. R. Alexander, F. R. Jones, R. D. Short, *Mass Spectral Investigation of the Radio-Frequency Plasma Deposition of Hexamethyldisiloxane*, J. Phys. Chem. B, **1997**, 101, 3614–3619
- [76] F. Fanelli, S. Lovascio, R. d'Agostino, F. Arefi-Khonsari, F. Fracassi, *Ar/HMDSO/O₂ Fed Atmospheric Pressure DBDs: Thin Film Deposition and GC-MS Investigation of By-Products*, Plasma Processes and Polymers, **2010**, 7, 535–543
- [77] F. Fanelli, R. d'Agostino, F. Fracassi, *GC-MS investigation of hexamethyldisiloxane oxygen fed cold plasmas : Low pressure versus atmospheric pressure operation*, Plasma Process Polym. **2011**, 8, 932 - 941
- [78] M. Duval, A. Theoret, *Polymerization of benzene in a capacitively coupled RF plasma*, J. Appl. Polym. Sci. **1973**, 17, 527; H. Yasuda, *Glow discharge polymerization*, J. Polym. Sci. : Macromol. Rev. **1981**, 16, 199 – 293
- [79] R. Mix, J. Falkenhagen, R. D. Schulze, V. Gerstung, J. F. Friedrich, *Plasma Homo- and Copolymerization of allyl alcohol and styrene*, Polym. Surf. Modif. Relev. Adh. **2009**, 5, 317 - 340
- [80] M. von Gradowski, M. Wahl, R. Forch, H. Hilgers, *Multivariate characterization of ultra-thin nanofunctional plasma polymer films using ToF-SIMS analysis*, Surf. Interface Ana. **2004**, 36, 1114 - 1118
- [81] A. Chilkoti, B. D. Ratner, D. Briggs, *Plasma deposited polymeric films prepared from carbonyl containing volatile precursors: XPS chemical derivatization and Static SIMS surface characterization*, Chem. Mater. **1991**, 3, 51 - 61
- [82] L. Peng, G. R. Kinsel, *Characterization of plasma polymerized C, H, and O containing compounds by MALDI mass spectrometry*, Langmuir, **2010**, 26, 17477 - 17481
- [83] J. Kim, G. Jung, Y. Park, Y. Kim, D. W. Moon, T. G. Lee, *Quantitative analysis of surface amine groups on plasma polymerized ethylenediamine films using UV-visible spectroscopy compared to chemical derivatization with FT-IR spectroscopy, XPS and TOF-SIMS*, Appl. Surf. Sci. **2007**, 253, 4112 - 4118
- [84] M. Tatoulian, F. Brétagne, F. Arefi-khonsari, J. Amouroux, O. Bouloussa, F. Rondelez, A.J. Paul, R. Mitchell, *Plasma deposition of allylamine on polymer powders in a fluidized bed reactor*, Plasma Process. Polym. **2005**, 2, 38 - 44
- [85] E. Yegen, U. Zimmermann, W. E. S. Unger, T. Braun, *C-F bond cleavage during derivatization reactions of amino groups with TFBA and PFB at plasma processed organic surfaces?*, Plasma Process. Polym. **2009**, 6, 11 - 16
- [86] C. Sarra-Bournet, S. Turgeon, D. Mantovani, G. Laroche, *Comparaison of atmospheric pressure plasma versus low pressure RF plasma for surface fonctionnalization of PTFE for biomedical applications*, Plasma Process. Polym. **2006**, 3, 506 - 515
- [87] C. L. Rinsch, X. Chen, V. Panchalingam, R. C. Eberhart, J. H. Wang, R.B. Timmons, *Pulsed radio frequency plasma polymerization of allyl alcohol: Controlled deposition of surface hydroxyl groups*, Langmuir, **1996**, 12, 2995 - 3002
- [88] B. Thierry, M. Jasieniak, L. C.P.M. de Smet, K. Vasilev, H.J. Griesser, *Reactive epoxy-functionalized thin films by a pulsed plasma polymerization process*, Langmuir, **2008**, 24, 10187 - 10195
- [89] L. Denis, P. Marsal, Y. Olivier, T. Godfroid, R. Lazzaroni, M. Hecq, J. Cornil, R. Snyders, *Deposition of Functional Organic Thin Films by Pulsed Plasma Polymerization: A Joint Theoretical and Experimental Study*, Plasma Processes and Polymers, **2010**, 7, 172–181
- [90] A. Choukourov, I. Gordeev, D. Arzhakov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Kylián, D. Slavínská, H. Biederman, *Does Cross-Link Density of PEO-Like Plasma Polymers Influence their Resistance to Adsorption of Fibrinogen?*, Plasma Processes and Polymers, **2012**, 9, 48–58

-
- [91] H. Lin, T. Kai, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, *The Effect of Cross-Linking on Gas Permeability in Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol Diacrylate)*, *Macromolecules*, **2005**, 38, 8381
- [92] C. C. Chang, Y. H. Chang, K. C. Hwang, J. H. Jou, A. C. M. Yang, *One step fabrication of π -conjugated polymer thin films from naphthalenes via plasma polymerization for efficient optoelectronic devices: White polymer light emitting diodes*, *Plasma Process Polym.* **2011**, 8, 215 - 223
- [93] P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Swelling of Network Structures*, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 108
- [94] Y.H. Chang, C.C. Chang, Y. C. Chen, A. C. M. Yang, Y. C. Liu, C. K. Cheng, *Novel polymeric thin films from labile lactic acid by a dry process*, *Plasma Process Polym.* **2009**, 6, 45 - 57
- [95] A. Choukourov, I. Gordeev D. Arzhakov, A. Artemenko, J. Kousal, O. Kylian, D. Slavinska, H. Biedermann, *Does cross-link density of PEO-like plasma polymers influence their resistance to absorption of fibrinogen*, *Plasma Process. Polym.* **2012**, 9, 48 - 56
- [96] K. S. Siow, L. Britcher, S. Kumar, H. J. Griesser, *Plasma methods for the generation of chemically reactive surfaces for biomolecule immobilization and cell colonization – A review*, *Plasma Process. Polym.* 2006, 3, 392 - 418
- [97] K. Vasilev, L. Britcher, A. Casanal, H. J. Griesser, *Solvent-induced porosity in ultrathin amine plasma polymer coatings*, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 10915 - 10921
- [98] Z. Zhang, Q. Chen, W. Knoll, R. Forch, *Effect of aqueous solution on functional plasma polymerized films*, *Surf. Coat. Tech.* **2003**, 174, 588 - 590
- [99] R. Forch, A. N. Chifen, A. Bousquet, H. Ling Khor, M. Jungblut, L. Q. Chu, Z. Zhang, I. Osey-Mensah, E.K. Sinner, W. Knoll, *Recent and expected roles of plasma-polymerized films for biomedical applications*, *Chem. Vap. Dep.* **2007**, 13, 280 - 294
- [100] V. Krishnamurthy, Ihab L. Kamel, Yen Wei, *Analysis of plasma polymerization of allylamine by FTIR*, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1989**, 27, 1211–1224
- [101] D. S. Wavhal, J. Zhang, M. L. Steen, E. R. Fisher, *Investigation of Gas Phase Species and Deposition of SiO₂ Films from HMDSO/O₂ Plasmas*, *Plasma Process Polym.* **2006**, 3, 276 - 287
- [102] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, S. Martin, *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge*, *Surf. Coat. Tech.* **2005**, 200, 1855 - 1861
- [103] C. Sarra-bournet, N. Gherardi, H. Glénat, G. Laroche, F. Massines, *Effect of C₂H₄/N₂ ratio in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge on the plasma deposition of hydrogenated amorphous carbon nitride films (a-C :N :H)*, *Plasma Chem Plasma Process*, **2010**, 30, 213 - 239
- [104] F. Truica-Marasescu, M. R. Wertheimer, *Nitrogen – rich plasma polymer films for biomedical applications*, *Plasma Process. Polym.* **2008**, 5, 44 - 57
- [105] H. Biederman, S.M. Ojha, L. Holland, *The properties of fluorocarbon films prepared by r.f. sputtering and plasma polymerization in inert and active gas*, *Thin Solid Films*, **1977**, 41, 329–339
- [106] A. Dilks, E. Kay, *Plasma polymerization of ethylene and the series of fluoroethylenes: plasma effluent mass spectrometry and ESCA studies*, *Macromolecules*, **1981**, 14, 855–862
- [107] M. Asandulesa, I. Topala, V. Pohoata, N. Dumitrascu, *Influence of operational parameters on plasma polymerization process at atmospheric pressure*, *J. Appl. Phys.* **2010**, 108, 093310
- [108] H. Yasuda, T. Hirotsu, *Distribution of polymer deposition in plasma polymerization. III. Effect of discharge power*, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1976**, 16, 2587–2592
-

- [109] H. Yasuda, M. O. Bumgarner, H. C. Marsh, N. Morosoff, *Plasma polymerization of some organic compounds and properties of the polymers*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **1976**, 14, 195–224
- [110] H. Yasuda, T. Hirotsu, *Critical evaluation of conditions of plasma polymerization*, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. **1978**, 16, 743–759
- [111] M. R. Alexander, T. M. Duc, *The chemistry of deposits formed from acrylic acid plasmas*, J. Mater. Chem, **1998**, 8, 837 - 943
- [112] A. J. Ward, R.D. Short, *A TOFSIMS and XPS investigation of the structure of plasma polymers prepared from the methacrylate series of monomers: The influence of the W/F parameter on structural and functional group retention*, Polymer, **1995**, 36, 3439 - 3450
- [113] F. Truica – Marasescu, M. R. Wertheimer, *Nitrogen-Rich plasma polymer films for biomedical applications*, Plasma Process Polym. **2008**, 5, 44 - 57
- [114] M. A. Gilliam, Q. Yu, H. Yasuda, *Plasma polymerization behavior of fluorocarbon monomers in low pressure AF and RF discharges*, Plasma Process Polym. **2007**, 4, 165 - 172
- [115] S. Roualdes, J. Durand, R. W. Field, *Comparative performance of various plasma polysiloxane films for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams*, J. Membr. Sci. **2003**, 211, 113 – 126
- [116] M. R. Alexander, F. R. Jones, R. D. Short, *Radio-frequency hexamethyldisiloxane plasma deposition: A comparison of plasma and deposit chemistry*, Plasmas and Polymers, **1997**, 4, 277 - 300
- [117] H. Yasuda, T. Hsu, *Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed R. F. discharge*, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **1977**, 15, 81 - 97
- [118] I. Retzko, J. F. Friedrich, A. Lippitz, W.E.S. Unger, *Chemical analysis of plasma-polymerized films: The application of XPS, NEXAFS and FTIR*, J. Electron Spec. Rel. Phen. **2001**, 121, 111 - 129
- [119] M. E Ryan, A. M. Hynes, J.P.S. Badyal, *Pulsed plasma polymerization of maleic anhydride*, Chem. Mater, **1996**, 8, 37 - 42
- [120] C. L. Rinsch, Xiaolan Chen, V. Panchalingam, R. C. Eberhart, J. H. Wang, R. B. Timmons, *Pulsed Radio Frequency Plasma Polymerization of Allyl Alcohol: Controlled Deposition of Surface Hydroxyl Groups*, Langmuir, **1996**, 12, 2995–3002
- [121] M. Tatoulian, F. Arefi-Khonsari, L. Tatoulian, J. Amouroux, J. P. Borra, *Deposition of Poly(acrylic acid) Films by Electrohydrodynamic Atomization in Postdischarge at Atmospheric Pressure in Air*, Chem. Mater. **2006**, 18, 5860–5863
- [122] L. J. Ward, W.C.E. Schofield, J.P.S. Badyal, A.J. Goodwin, P.J. Merlin, *Atmospheric pressure plasma deposition of structurally well-defined polyacrylic acid films*, Chem. Mater. **2003**, 15, 1466 - 1469
- [123] F Rossi, P Colpo, *Applications and challenges of plasma processes in nanobiotechnology*, J. Phys. D: Appl. **2011**, 44 174017
- [124] E. Sardella, P. Favia, Elena Dilonardo, L. Petrone, R. D'Aggositino, *PECVD of acid/base coatings from acrylaic acid and allylamine vapours*, Plasma Process. Polym. **2007**, 4, 781 - 783
- [125] H. Jiang, K. O'Neill, J. T. Grant, S. Tullis, K. Eyink, W. E. Johnson, P. Fleitz, T. J. Bunning, *Variable refractive index polymer thin films prepared by plasma copolymerization*, Chem. Mater. **2004**, 16, 1292 - 1297
- [126] R. Daw, T. O'Leary, J. Kelly, R. D. Short, M. Cambray-Deakin, A. J. Devlin, I. M. Brook, A. Scutt and S. Kothari, *Molecular Engineering of Surfaces by Plasma Copolymerization and Enhanced Cell Attachment and Spreading*, Plasmas and polymers, **1999**, 4, 113 - 132

-
- [127] D. Bhattacharyya, W.J. Yoon, P.R. Berger, R. B. Timmons, *Plasma-polymerized multistacked organic bipolar films: A new approach to flexible high-k dielectrics*, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2383 - 2388
- [128] J. Bico, *Mécanismes d'imprégnation: Surfaces textures, bigouttes, poreux*, Thèse de doctorat, **2000**, Université de Paris VI
- [129] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces*, *Planta*, **1997**, 202, 1 - 8
- [130] C. Neinhuis, W. Barthlott, *Characterization and distribution of water repellent, self-cleaning plant surfaces*, *Annals of Botany*, **1997**, 79, 667 - 677
- [131] B. Bushan, *Biomimetics: lesson from nature – an overview*, *Phil. Tans. R. Soc. A* **2009**, 367, 1445 - 1486
- [132] B. Bhushan, Y. Chae Jung, K. Koch, *Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion*, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2009**, 367, 1631 - 1672
- [133] W. A. Zisman, *Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution*, *Advances in chemistry series*, **1964**, 1 - 51
- [134] E. G. Shafrin, W. A. Zisman, *Effect of progressive fluorination of a fatty acid on the wettability of its absorbed monolayer*, *Abstract of papers, Div. of Colloid and surface chemistry, 141 st Meeting ACS*, **1962**, Washington
- [135] R. H. Dettre, R. E. Johnson, *Contact angle*, *Adv. Chem. Ser.* **1964**, 43, 136
- [136] R. N. Wenzel, *Resistance of solid surfaces to wetting by water*, *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 8, 988 - 994
- [137] A. B. D. Cassie, S. Baxter, *Wettability of porous surfaces*, *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 546 - 551
- [138] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii, *Super water-repellent resulting from fractal structure*, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 19512 - 19517
- [139] J. Bico, C. Marzolin, D. Quéré, *Pearl drops*, *Europhysics letter*, **1999**, 47, 2, 220 - 226
- [140] D. Oner, T. J. Mc Carthy, *Ultrasuperhydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability*, *Langmuir*, **2000**, 16, 7777 - 7782
- [141] L. Barbieri, E. Wagner, P. Hoffmann, *Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscales obstacles*, *Langmuir*, **2007**, 23, 1723 - 1734
- [142] C. Sanchez, H. Arribart, M. Madeleine, G. Guille, *Biomimeticism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems*, *Nature*, **2005**, 4, 277 - 288
- [143] C. Becker, J. Petersen, G. Mertz, D. Ruch, A. Dini, *High Superhydrophobicity Achieved on Poly(ethylene terephthalate) by Innovative Laser-Assisted Magnetron Sputtering*, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 10675–10681
- [144] F. Palumbo, R. Di Mundo, D. Cappelluti, R. D'Agostino, *Superhydrophobic and superhydrophilic polycarbonate by tailoring chemistry and nanotexture with plasma processing*, *Plasma Process Polym.* **2011**, 8, 118 - 126
- [145] M. A. Raza, E. S. Kooij, A. van Silfhout, B. Poelsema, *Superhydrophobic surfaces by anomalous fluoroalkylsilane self-assembly on silica nanosphere arrays*, *Langmuir*, **2010**, 26, 12962 - 12972
- [146] R. G. Karunakaran, C.H. Lu, Z. Zhang, S. Yang, *Highly transparent superhydrophobic surfaces from the coassembly of nanoparticles*, *Langmuir*, **2011**, 27, 4594 - 4602
-

- [147] K. K. S. Lau, J. Bico, K. B.K. Teo, M. Chhowalla, g. A. Amaratunga, W. I. Milne, G. H. McKinley, K. K. Gleason, *Superhydrophobic carbon nanotube forests*, Nano Letter, **2003**, 3, 1701 - 1705
- [148] Y. Li, F. Liu, J. Sun, *A facile layer by layer deposition process for the fabrication of highly transparent superhydrophobic coatings*, Chemical communications, **2009**, 19, 2730 - 2732
- [149] A. Tuteja, W. Choi, M. Ma, J. M. Mabry, S. A. Mazzella, G. C. Rutledge, G. H. McKinley, R. E. Cohen, *Designing superoleophobic surfaces*, Science, 2007, 318, 1618
- [150] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, *Contact angle hysteresis in oxygen plasma treated pol(tetrafluoroethylene)*, Langmuir, **1989**, 5, 872 - 876
- [151] F. Fanelli, F. Fracassi, R. d'Agostino, *Atmospheric pressure PECVD of fluorocarbon coatings from glow dielectric barrier discharges*, Plasma Process Polym, **2007**, 4, 430 - 434
- [152] F. Fanelli, G. Di Renzo, F. Fracassi, R. d'Agostino, *Recent advances in the atmospheric pressure PECVD of fluorocarbon films : Influence of air and water vapour impurities*, Plasma Process Polym. **2009**, 6, 503 - 507
- [153] M. C. Kim, C. P. Klages, *One-step process to deposit a soft superhydrophobic film by filamentary dielectric barrier discharge-assisted CVD using HMCTSO as a precursor*, Surf. Coat. Tech. **2009**, 204, 428 - 432
- [154] S. H. Lee, Z.R. Dilworth, E. Hsiao, A.L. Barnette, M. Marino, J. H. Kim, J. G. Kang, T. H. Jung, S. H. Kim, *One step production of superhydrophobic coatings on flat substrates via atmospheric RF plasma process using non fluorinated hydrocarbons*, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2011**, 3, 476 - 481
- [155] J. Wang, Y. Wen, J. Hu, Y. Song, L. Jiang, *Fine control of the wettability transition temperature of colloidal crystal films: From superhydrophobic to superhydrophilic*, Adv. Func. Mater. **2007**, 17, 219 - 225
- [156] X. Yu, Z. Wang, Y. Jiang, F. Shi, X. Zhang, *Reversible pH-Responsive surface: from superhydrophobicity to superhydrophilicity*, Adv. Mater. **2005**, 17, 1289 - 1293
- [157] X. Feng, J. Zhai, L. Jiang, *The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films*, Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, 44, 5115 - 5118
- [158] G. Dennler, C. Lungenschmied, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, M. R. Weithermer, *A new encapsulation solution for flexible organic solar cells*, Thin Solid Films, **2006**, 511 - 512, 349 - 353
- [159] P.F. Carcia, R.S. McLean, M.H. Reilly, M.D. Groner, S.M. George, *Ca test of Al₂O₃ gas diffusion barriers grown by atomic layer deposition on polymers*, App. Phys. Lett. **2006**, 89, 031915
- [160] Y. Leterrier, *Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers*, Progress in Mater. Sci. **2003**, 48, 1 - 55
- [161] D. S. Wu, W. C. Lo, C. C. Chiang, H. B. Lin, L. S. Chang, R. H. Horng, C. L. Huang, Y. J. Gao, *Plasma-deposited silicon oxide barrier films on polyethersulfone substrates: temperature thickness effects*, Surf. Coat. Technol. **2005**, 197, 253 - 259
- [162] M. Yanaka, B.M Henry, A.P Roberts, C.R.M Grovenor, G.A.D Briggs, A.P Sutton, T Miyamoto, Y Tsukahara, N Takeda, R.J Chater, *How cracks in SiO_x-coated polyester films affect gas permeation*, Thin Solid Films, **2001**, 397, 176 - 185
- [163] A. G. Erlat, R. J. Spontak, R. P. Clarke, T. C. Robinson, P. D. Haaland, Y. Tropsha, N. G. Harvey, E. A. Vogler, *SiO_x Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates: Morphology and Gas Transport Considerations*, J. Phys. Chem. B, **1999**, 103, 6047-6055
- [164] J.Y. Robic, H. Leplan, Y. Pauleau, B. Rafin, *Residual stress in silicon dioxide thin films produced by ion-assisted deposition*, Thin Solid Films, **1996**, 290, 34-39

-
- [165] A.P. Roberts, B.M. Henry, A.P. Sutton, C.R.M. Grovenor, G.A.D. Briggs, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanaka, *Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects*, J. Membr. Sci. **2002**, 208, 75 - 88
- [166] L. Korner, *Diffusion barrier coatings for polymer containers processed by plasma enhanced chemical vapor deposition*, Thèse de doctorat, **2010**, Université de Stuttgart
- [167] A.S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuskin, M. Latrèche, G. Dennler, M.R. Wertheimer, *A study of defects in ultra-thin transparent coatings on polymers*, Surf. Coatings Techn. **1999**, 116, 1204–1210
- [168] M. Yanaka, Y. Tsukahara, N. Nakaso, N. Takeda, *Cracking phenomena of brittle films in nanostructure composites analysed by a modified shear lag model with residual strain*, J. Mater. Sci. **1998**, 33, 2111 - 2119
- [169] D.G. Howells, B.M. Henry, J. Madocks, H.E. Assender, *High quality plasma enhanced chemical vapour deposited silicon oxide gas barrier coatings on polyester films*, Thin solid films, **2008**, 516, 3081 - 3088
- [170] M. S. Hedenqvist, K. S. Johansson, *Barrier properties of SiO_x coated polymers: multi-layer modeling and effects of mechanical folding*, Surf. Coat. Tech. **2003**, 172, 7 - 12
- [171] Y. G. Tropsha, N. G. Harvey, *Activated rate theory treatment of oxygen and water transport through silicon oxide/poly(ethylene terephthalate) composite barrier structures*, J. Phys. Chem. B, **1997**, 101, 2259 - 2266
- [172] M. D. Groner, S. M. George, R. S. Mc Lean, P. F. Carcia, *Gas diffusion barriers on polymers using Al₂O₃ atomic layer deposition*, Appl. Phys. Lett. **2006**, 88, 051907
- [173] J. Schneider, D. Kiesler, M. Leins, A. Schulz, M. Walker, U. Schumacher, U. Stroth, *Development of plasma polymerised SiO_x barriers on polymer films for food packaging applications*, Plasma Process. Polym. **2007**, 4, 155 - 159
- [174] P. A. Premkumar, S. A. Starostin, M. Creatore, H. de vries, R. Paffen, P. M. Koenraad, M. C. M. van de Sanden, *Smooth, self-similar SiO₂ – like films on polymer synthesized in roll-to-roll atmospheric pressure-PECVD for gas diffusion barrier applications*, Plasma Process Polym. **2012**, 7, 635 - 639
- [175] E. Lay, D.S. Wu, S. Y. Lo, R. H. Horng, H. F. Wei, L. Y. Jiang, H.U. Lee, Y. Y. Chang, *Permeation barrier coatings by inductively coupled plasma CVD on polycarbonate substrates for flexible electronic applications*, Surf. Coat. Tech. **2011**, 205, 4267 - 4273
- [176] Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov, B. Ozturk, *Nanostructured artificial nacre*, Nature, **2003**, 2, 413 - 420
- [177] N. A. Kotov, S. Magonov, E. Tropsha, *Layer by layer self assembly of aluminosilicate polyelectrolyte composites: mechanism of deposition, crack resistance, and perspectives for novel membrane materials*, Chem. Mater. **1998**, 10, 886 - 895
- [178] M. A. Priolo, D. Gamboa, K. M. Holder, J. C. Grunlan, *Super Gas Barrier of Transparent Polymer–Clay Multilayer Ultrathin Films*, Nano Lett. **2010**, 10, 4970–4974
- [179] P. Podsiadlo, A. K. Kaushik, E. M. Arruda, A. M. Waas, B. S. Shim, J. Xu, H. Nandivada, B. G. Pumphlin, J. Lahann, A. Ramamoorthy, N. A. Kotov, *Ultrastrong and stiff layered polymer nanocomposites*, Science, **2007**, 318, 80 - 85
- [180] J. Ubrig, *Encapsulation de dispositifs sensible à l'atmosphère par des dépôts couches minces élaborés par PECVD*, Thèse de doctorat, **2007**, Ecole polytechnique de Lausanne
- [181] C. Misiano, E. Simonetti, F. Staffetti, *Thin film multilayer structure as permeation barrier on plastic film*, U.S. Patent 5 462 779, **1995**
-

- [182] L. Körner, A. Sonnenfeld, R. Heuberger, J. H. Waller, Y. Leterrier, J. A. E. Manson, P. R. von Rohr, *Oxygen permeation, mechanical and structural properties of multilayer diffusion barrier coatings on polypropylene*, J. Phys. D: Appl. Phys. **2010**, 43, 115301
- [183] A. M. Coclite, G. Ozaydin-Ince, F. Palumbo, A. Milella, K. K. Gleason, *Single chamber deposition of multilayer barriers by plasma enhanced and initiated chemical vapor deposition of organosilicones*, Plasma Process Polym. **2010**, 7, 561 – 570
- [184] T. C. Wang, M. F. Rubner, R. E. Cohen, *Polyelectrolyte multilayer nanoreactors for preparing silver nanoparticle composites: controlling metal concentration and nanoparticle size*, Langmuir, **2002**, 18, 3370 – 3375
- [185] E. Kharlampieva, T. Tsukruk, J. M. Slocik, H. Ko, N. Poulsen, R. R. Naik, N. Kröger, V. Tsukruk, *Bioenabled surface mediated growth of titania nanoparticles*, Adv. Mater. **2008**, 20, 3274 - 3279
- [186] T. Coradin, O. Durupthy, J. Livage, *Interactions of amino-containing peptides with sodium silicate and colloidal silica: A biomimetic approach of silicification*, Langmuir, **2002**, 18, 2331 - 2336
- [187] N. Laugel, J. Hemmerlé, N. Ladhari, Y. Arntz, E. Gonthier, Y. Haikel, J.C. Voegel, P. Schaaf, V. Ball, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2008**, 324, 127 – 133
- [188] H. Biederman, *Plasma polymer films*, World Scientific Publishing Company, **2004**
- [189] A. Grinevich, L. Bacakova, A. Choukourov, H. Boldyryeva, Y. Pihosh, D. Slavinska, L. Noskova, M. Skuciova, V. Lisa, H. Biederman, *Nanocomposite Ti/hydrocarbon plasma polymer films from reactive magnetron sputtering as growth support for osteoblast-like and endothelial cells*, J. Biomed. Mater. Res. Part A, **2009**, 88, 952–966
- [190] A. Choukourov, I. Gordeev, D. Arzhakov, A. Artemenko, O. Kylián, J. Kousal, O. Polonskyi, J. Pešička, D. Slavínská, H. Biederman, *Nanocomposite gold/poly(ethylene oxide)-like plasma polymers prepared by plasma-assisted vacuum evaporation and magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, **2011**, 205, , 2830–2837
- [191] U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporozhchenko, F. Faupel, *Controlled syntheses of Ag–polytetrafluoroethylene nanocomposite thin films by co-sputtering from two magnetron sources*, Nanotechnology, **2005**, 16 1078
- [192] A. Kiesow, J. E. Morris, C. Radehaus and A. Heilmann, *Switching behavior of plasma polymer films containing silver nanoparticles*, J. Appl. Phys. **2003**, 94, 6988
- [194] A. Marie, F. Fournier, and J. C. Tabet, *Characterization of Synthetic Polymers by MALDI-TOF/MS: Investigation into New Methods of Sample Target Preparation and Consequence on Mass Spectrum Finger Print*, Anal. Chem., 2000, 72, 5106–5114
- [195] H. Pasch, W. Schrepp, *MALDI-ToF Mass Spectrometry of synthetic polymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [196] D. Briggs, J. T. Grant, *Surface analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy*, Cromwell Press, Trowbridge, 2005
- [197] D. Briggs, *Surface analysis of polymer by XPS and static SIMS*, Cambridge university press, 1998
- [198] X. Chen, J. Wu, R. Ma, M. Hua, N. Koratkar, S. Yao, Z. Wang, *Nanograssed micropylamidal architectures for continuous dropwise condensation*, Adv. Funct. Mater. 2011, 21, 4617 - 4623
- [199] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Sciences: Principles and Applications*, Academic Press, London, **1981**

-
- [200] N. M. Mackie, N. F. Dalleska, D.G Castner, E. R. Fischer, *Comparison of Pulsed and continuous wave deposition of thin films from saturated fluorocarbon/H₂ Inductively coupled RF plasmas*, Chem. Mater. **1997**, 9, 349
- [201] K. Takahashi, K. Tachibana, *Molecular composition of films and solid particles polymerized in fluorocarbon plasmas*, J. Appl. Phys. **2001**, 89, 893
- [202] C. B. Labelle, S. J. Limb, K. K. Gleason, *Electron spin resonance of pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposited fluorocarbon films*, J. Appl. Phys. **1997**, 82, 1784
- [203] J. Tsibouklis, T.G. Nevell, *Ultra-Low Surface Energy Polymers: The Molecular Design Requirements*, Adv. Materials, **2003**, 15, 647–650
- [204] G. de Grevoisier, *Influence d'une transition ordre-désordre sur les propriétés de mouillabilité et d'adhésion de copolymères fluorés en peigne*, Thèse de doctorat de l'université de Paris 6, **1999**
- [205] K. Onda, M. Morita, H. Otsuka, A. Takahara, *Molecular aggregation structure and surface properties of poly(fluoroalkyl acrylate) thin films*, Macromolecules, **2005**, 38, 5699 - 5705
- [206] V. Kumar, J. Pulpytel, F. Arefi – Khonsari, *Fluorocarbon coatings via plasma enhanced chemical vapor deposition of 1H, 1H, 2H, 2H perfluorodecyl acrylate*, Plasma Process. Polym. **2010**, 7, 939 - 950
- [207] E. J. Kinmond, S.R. Coulson, J. P. S. Badyal, S. A. Brewer, C. Willis, *High structural retention during pulsed plasma polymerization of 1H, 1H, 2H perfluorododecene: an NMR and ToF SIMS study*, Polymer, **2005**, 46, 6829 - 6835
- [208] P. A. F. Herbert, L. O'Neill, J. Jaroszynska – Wolinska, *Soft plasma polymerization of gas state precursors from an atmospheric pressure corona plasma discharge*, Chem. Mater. **2009**, 21, 4401 - 4407
- [209] N. Inagaki, *Plasma surface modification and plasma polymerization*, CRC Press Taylor and Francis Group, **1996**
- [210] H. Yasuda, *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, 1981, 16, 199 – 293
- [211] M. Asandulesa, I. Topala, V. Pohoata, N. Dumitrascu, *Influence of operational parameters on plasma polymerization process at atmospheric pressure*, J. Appl. Phys. **2010**, 108, 093319
- [212] R. Morent, N. De Geyter, T. Jacobs, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, C. Leys, E. Sacht, *Plasma polymerization of HMDSO using an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*, Plasma Process. Polym. **2009**, 6, 537 - 542
- [213] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, E. Vanderleyden, P. Dubruel, C. Leys, E. Sacht, *Deposition of polyacrylic acid films by means of an atmospheric pressure dielectric barrier discharge*, Plasma Chem. Plasma Process. **2009**, 29, 103 – 117
- [214] R. Morent, N. De Geyter, S. Van Vlierberghe, A. Beaurain, R. Dubruel, E. Payen, *Influence of operating parameters on plasma polymerization of acrylic acid in a mesh-to-plate dielectric barrier discharge*, Prog. Org. Coat. **2011**, 70, 336 - 341
- [215] F. Heatley, P. A. Lovell, T. Yamashita, *Chain transfer to polymer in free radical solution polymerization of 2-ethylhexyl acrylate studied by NMR Spectroscopy*, Macromolecules, **2001**, 34, 7636 - 7641
- [216] N. M. Ahmad, B. Charleux, C. Farcet, C. J. Ferguson, S. G. Gaynor, B. S. Hawkett, F. Heatley, B. Klumperman, D. Konkolewicz, P. A. Lovell, K. Matyjaszewski, R. Venkatesh, *Chain transfer to polymer and branching in controlled radical polymerizations of n-butyl acrylate*, Macromol. Rapid. Commun. **2009**, 30, 2002 - 2012
- [217] E.F. Mc Cord, W. H. Shaw, R. A. Hutchinson, *Short-chain branching structures in ethylene copolymers prepared by high pressure free-radical polymerization: An NMR analysis*, Macromolecules, **1997**, 30, 246 - 256
-

- [217] N. Ahmad, F. Heatley, P. A. Lovell, *Chain transfer to polymer in free-radical solution polymerization of n-butyl acrylate studied by NMR spectroscopy*, *Macromolecules*, **1998**, 31, 2822 - 2827
- [218] N. M. Ahmad, B. Charleux, C. Farcet, C. J. Ferguson, S. G. Gaynor, B. S. Hawkett, F. Heatley, B. Klumperman, D. Konkolewicz, P. A. Lovell, K. Matyjaszewski, R. Venkatesh, *Chain transfer to polymer and branching in controlled radical polymerizations of n-butyl acrylate*, *Macromol. Rapid. Commun.* **2009**, 30, 2002 - 2012
- [219] C. Plessis, G. Arzamendi, J. M Alberdi, M. Agnely, J. R. Leiza, J. M Asua, *Intramolecular chain transfer to polymer in the emulsion polymerization of 2-ethylhexyl acrylate*, *Macromolecules*, **2001**, 34, 6138 - 6143
- [220] W. S. Choi, Y.S. Yoo, C. W. Park, *Measurements of CF₂ radicals in CF₄ and CF₄/H₂ electron cyclotron resonance plasmas*, *J. Korean Phys. Soc.* **2003**, 43, 529 - 533
- [221] C. W. Bunn, A. J. Cobbold, R. P. Palmer, *The fine structure of polytetrafluoroethylene*, *Journal of Polymer Science*, **1958**, 28, 365–376
- [222] A. M. Coclite, Y. Shi, K. K. Gleason, *Controlling the degree of crystallinity and preferred crystallographic orientation in poly-perfluorodecylacrylate thin films by initiated chemical vapor deposition*, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 2167 – 2176; N. S. Murthy, H. Minor, *General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from X-ray diffraction scans of semicrystalline polymers*, *Polymer*, **1990**, 31, 996 - 1002
- [223] M. Matsunaga, T. Suzuki, K. Yamamoto, T. Hasegawa, *Molecular structure analysis in a dip-coated thin film of poly(2-perfluorooctylethyl acrylate) by infrared multiple – angle incidence resolution spectrometry*, *Macromolecules*, **2008**, 41, 5780 - 5784
- [224] J. Zhang, Y. Guo, J.Z. Xu, X.S.Fang, K.Xie, D.L. Shi, P. He, W. J. Van Ooij, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 131501
- [225] G. Cicala, A. Milella, F. Palumbo, P. Rossini, P. Favia, R. d’Agostino, *Macromolecules*, **2002**, 35, 8920 – 8922
- [226] F. Poncin-Epaillard, J. C. Brosse, T. Falher, *Cold plasma treatment: Surface or bulk modification of polymer films?*, *Macromolecules*, **1997**, 30, 4415 - 4420
- [227] B. Pees, *Synthèse et polymérisation de monomères acryliques perfluorés – Caractérisation physico-chimiques de leurs polymères*, Thèse de doctorat de l’université de Metz, **2000**
- [228] I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, and J. P. S. Badyal, *Super-hydrophobic Surfaces Produced by Plasma Fluorination of Polybutadiene Films*, *Langmuir*, **2003**, 19 (8), pp 3432–3438
- [229] S. H. Lee, Z. R. Dilworth, Erik Hsiao, A. L. Barnette, M. Marino, J. H. Kim, J.-G. Kang, T.-H. Jung, S. H. Kim, *One-Step Production of Superhydrophobic Coatings on Flat Substrates via Atmospheric Rf Plasma Process Using Non-Fluorinated Hydrocarbons*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**, 3 (2), pp 476–481
- [230] D. B. Abraham, C. M. Newman, *Equilibrium Stranski – Krastanow and Volmer – Weber models*, *EPL*, **2009**, 86, 16002
- [231] C. Hollenstein, *The physics and chemistry of dusty plasmas*, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **2000**, 42, 93
- [232] D.O.H. Teare, C. G. Spanos, P. Ridley, E. J. Kinmond, V. Roucoules, J. P. S. Badyal, *Pulsed plasma deposition of superhydrophobic nanospheres*, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 4566 - 4571
- [233] A. Milella, F. Palumbo, P. Favia, G. Cicala, R. d’Agostino, *Deposition mechanism of nanostructured thin films from tetrafluoroethylene glow discharges*, *Pure Appl. Chem.* **2005**, 77, 399 - 414

-
- [234] G. D. Fu, Y. Zhang, E. T. Kang, K. G. Neoh, *Nanoporous ultra low-k fluoropolymer composite films via plasma polymerization of allylpentafluorobenzene and magnetron sputtering of poly(tetrafluoroethylene)*, *Adv. Mater.* **2004**, 16, 839 - 843
- [235] J. P. Borra, *Charging of aerosol and nucleation in atmospheric pressure electrical discharges*, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **2008**, 50, 124036
- [236] N. Jidenko, C. Jimenez, F. Massines, J. P. Borra, *Nano-particle size-dependent charging and electro-deposition in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for thin SiO_x film deposition*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, 40, 4155 - 4163
- [237] J. P. Borra, *Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, 39, 19 - 54
- [238] N. Jidenko, J. P. Borra, *Kinematics of charged nanometric particles in silent discharges*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, 38, 617 - 620
- [239] U. R. Kortshagen, U. V. Bhandarkar, M. T. Swihart, S. L. Girshick, *Generation and growth of nanoparticles in low-pressure plasmas*, *Pure and Applied* 1999
- [240] U. Kortshagen, U. Bhandarkar, *Modeling of particulate coagulation in low pressure plasmas*, *Phys. Rev. E*, **1999**, 60, 887 - 899
- [241] A. G. Pittman, B. A. Ludwig, *Effect of polymer crystallinity on the wetting properties of certain fluoroalkyl acrylates*, *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **1969**, 7, 3053 - 3066
- [242] R. E. Johnson, R. H. Dettre, *Contact Angle*, *Adv. Chem. Ser.* **1964**, 43, 112
- [243] C. Ishino, K. Okumura, D. Quéré, *Wetting transitions on rough surfaces*, *Europhysletter*, **2004** 68, 419 - 425
- [244] A. L. Himbert Biance, *Gouttes inertielles: De la caléfaction à l'étalement*, Thèse de doctorat de l'université de Paris VI, **2005**
- [245] D. Richard, D. Quéré, *Bouncing water drops*, *Europhys. Lett.* **2000**, 50, 769 - 775
- [246] W. A. Zisman, *Advances in chemistry*, **1964**, 43, 1
- [247] J. Wang, G. Mao, C. K. Ober, E. J. Kramer, *Liquid crystalline, semifluorinated side group block copolymers with stable low surface energy surfaces: Synthesis, liquid crystalline structure and critical surface tension*, *Macromolecules*, **1997**, 30, 1906 - 1914
- [248] D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet, *Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared adsorption spectroscopy and mass spectrometry*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2000**, 34, 87 - 94
- [249] A. Sonnenfeld, T. M. Tun, L. Zajickova, K. V. Kozlov, H. E. Wagner, J. F. Behnke, R. Hippler, *Deposition process based on organosilicon precursors in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure – A comparison*, *Plasmas and Polymers*, **2001**, 6, 237 - 267
- [250] H. G. P. Lewis, D. J. Edell, K. K. Gleason, *Pulsed-PECVD Films from Hexamethylcyclotrisiloxane for Use as Insulating Biomaterials*, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 3488 - 3494
- [251] J. Bour, J. Bardon, H. Aubriet, D. Del Frari, B. Verheyde, R. Dams, D. Vangeneugden, D. Ruch, *Different Ways to Plasma-Polymerize HMDSO in DBD Configuration at Atmospheric Pressure for Corrosion Protection*, *Plasma Process. Polym.* **2008**, 5, 788 – 796
- [252] D. Del Frari, J. Bour, J. Bardon, O. Buchheit, C. Arnoult, D. Ruch, *Hybrid Layers Deposited by an Atmospheric Pressure Plasma Process for Corrosion Protection of Galvanized Steel*, *J. Nanosci. Nanotech.* **2010**, 4, 2611-2619
- [253] M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, *OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma*, *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 188 – 189, 756 - 761
-

- [254] D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, P. Fayet, *Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry*, J. Phys. D : Appl. Phys. **2001**, 34, 87
- [255] P. Supiot, C. Vivien, A. Granier, A. Bousquet, A. Mackova, D. Escaich, R. Clergeraux, P. Raynaud, Z. Stryhal, J. Pavlik, *Growth and modification of organosilicon films in PECVD and remote afterglow reactors*, Plasma Process Polym. **2006**, 3, 100 - 109
- [256] X. Landreau, B. Lanfant, T. Merle, C. Dublanche-Tixier, P. Tristant, *A thorough FT-IR spectroscopy study on micrometric silicon oxide films deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch*, Eur. Phys. J. D. **2012**, 66, 160
- [257] X. Zhu, F. Arefi-Khonsari, C. Petit-Etienne, M. Tatoulian, *Open air deposition of SiO₂ films by atmospheric pressure line-shaped plasma*, Plasma Process. Polym. **2005**, 2, 407 - 413
- [258] G. Dilecce, P. F. Ambrico, G. Scarduelli, P. Tosi, S. De Benedictis, *CN(B₂Σ⁺+£) formation and emission in a N₂-CH₄ atmospheric pressure dielectric barrier discharge*, Plasma Sources Sci. Techn. **2008**, 18, 015010
- [259] D. Trunec, Z. Navratil, J. Cech, *Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge*, J. Phys. D: Appl. Phys. **2004**, 37, 2112 - 2120
- [260] C. Sarra bournet, N. Gherardi, H. Glénat, G. Laroche, F. Massines
- [261] L. Maechler, *Dépôts de films organosiliciés réalisés par décharge à barrière diélectrique homogène à la pression atmosphérique*, Thèse de l'université de Toulouse, **2012**
- [262] R. Maurau, N. D. Boscher, J. Guillot, P. Choquet, *Nitrogen introduction in pp-HMDSO thin films deposited by atmospheric pressure dielectric barrier discharge: An XPS study*, Plasma Process. Polym. **2012**, 9, 316 - 323
- [263] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Electrospray ionization – principles and practice*, Mass Spectro. Reviews, **1990**, 9, 37 - 70
- [264] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, S. Martin, *Atmospheric pressure plasma deposition of thin films by Townsend dielectric barrier discharge*, Surf. Coat. Tech. **2005**, 200, 1855 - 1861
- [265] M. Tatoulian, F. Arefi – Khonsari, J. P. Borra, *Deposition of organic coatings at atmospheric pressure from liquid precursors*, Plasma Process. Polym. **2007**, 4, 360 - 369
- [266] L. O'Neill, J. Jaroszyńska-Wolińska, C. P. Stallard, A. Ramamoorthy, D. Pius Dowling, *A Comparison between Gas and Atomized Liquid Precursor States in the Deposition of Functional Coatings by Pin Corona Plasma*, Plasma Processes and Polymers, **2011**, 8, 230 - 238
- [267] L. O'Neill, L. A. O'Hare, S. R. Leadley, A. J. Goodwin, *Atmospheric pressure plasma liquid deposition – A novel route to barrier coatings*, Chem. Vap. Dep. **2005**, 11, 477 - 479
- [268] D. S. Wavhal, J. Zhang, M.L. Steen, E. R. Fisher, *Investigation of gas phase species and deposition of SiO₂ films from HMDSO/O₂ plasmas*, Plasma Process. Polym. **2006**, 3, 276 - 287
- [269] X. Landreau, B. Lanfant, T. Merle, C. Dublanche – Tixier, P. Tristant, *A thorough FT-IR spectroscopy study on micrometric silicon oxide films deposited by atmospheric pressure microwave plasma torch*, Eur. Phys. J. D, **2012**, 66, 160 - 168
- [270] P.G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovski, *Infrared spectroscopy study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A, **1986**, 4, 689 - 695
- [271] A. Milella, M. Creatore, M. A. Blauw, M. C. M. van de Sanden, *Remote plasma deposited silicon dioxide-like film densification by means of RF substrate biasing: Film Chemistry and morphology*, Plasma Process Polym. **2007**, 4, 621 - 628
- [272] F. Ojeda, I. Montero, F. Abel, J. M. Abella, *Influence of hydrogen incorporation on the structure and stoichiometry of chemical vapor deposited silica films*, Chem. Mater. **2001**, 13, 3986 - 3992

-
- [273] M. Creatore, F. Palumbo, R. d'Agostino, P. Fayet, *RF plasma deposition of SiO₂-like Films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimization*, *Suf. Coat. Tech.* **2001**, 142, 163 - 168
- [274] J. Benedikt, V. Raballand, Y. Yanguas-Gil, K. Focke, A. von Keudell, *Thin film deposition by means of atmospheric pressure microplasma jet*, *Plasma Phys. Control. Fusion*, **2007**, 49, 419 - 427
- [275] V. Raballand, J. Benedikt, S. Hoffmann, M. Zimmermann, A. von Keudell, *Deposition of silicon dioxide films using an atmospheric pressure microplasma jet*, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 083304
- [276] J. Lambers, P. Hess, *Infrared spectra of photochemically grown suboxides at the Si/SiO₂ interface*, *J. Appl. Phys.* **2003**, 94, 2937 - 2941
- [277] V. Raballand, J. Benedikt, A. von Keudell, *Deposition of carbon-free silicon dioxide from pure hexamethyldisiloxane using an atmospheric microplasma jet*, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 92, 091502
- [278] V. Raballand, J. Benedikt, S. Hoffmann, M. Zimmermann, A. von Keudell, *Deposition of silicon dioxide films using an atmospheric pressure microplasma jet*, *J. Appl. Phys.* **2009**, 105, 083304
- [279] A. R. Mackintosh, J. J. Liggat, *Dynamic mechanical analysis of poly(trimethylene terephthalate) – A compararison with Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene naphthalate)*, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, p 2791 – 2796
- [280] D. Chen, H. G. Zachmann, *Glass transition temperature of co-polyesters of PET, PEN and PHB as determined by dynamic mechanical analysis*, *Polymer*, **1991**, 32, p 1612 – 1621
- [281] S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R.E. Cohen, E.L. Thomas and M.F. Rubner, *Langmuir*, **2000**, 16, 1354-1359.
- [282] N. Laugel, F. Boulmedais, A.E. El Haitami, P. Rabu, G. Rogez, J.-C. Voegel, P. Schaaf and V. Ball, *Langmuir*, **2009**, 25, 14030-14036.
- [283] R. Zouari, M. Michel, J. Di Martino and V. Ball, *Mater. Sci. Eng. C.* **2010**, 30, 1291-1297.
- [284] J. L. Sumerel, W. Yang, D. Kisailus, J. C. Weaver, J. H. Choi, D. E. Morse, *Biocatalytic template synthesis of titanium dioxide*, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4804 - 4809
- [285] X. Shi, T. Cassagneau, F. Caruso, *Electrostatic interactions between polyelectrolytes and a titania precursor : Thin film and solution studies*, *Langmuir*, **2002**, 18, 904 - 910
- [286] F. Caruso, X. Shi, R. A. Caruso, A. Sussha, *Hollow titania spheres from layered precursor deposition on sacrificial colloidal core particles*, *Adv. Mater.* **2001**,
- [287] J. F. Banfield, S. A. Welch, H. Zhang, T. T. Ebert, R. Lee Penn, *Aggregation-Based Crystal Growth and Microstructure Development in Natural Iron Oxyhydroxide Biomineralization Products*, *Science*, **2000**, 4, 751-754
- [288] O. Durpthy, J. Bill, F. Aldinger, *Bioinspired synthesis of crystalline TiO₂: Effect of amino acids on nanoparticles structure and shape*, *Cryst. Growth Design*, **2007**, 7, 2696 - 2704
- [289] M. Tatoulian, F. Brétagneol, F. Arfei-Khonsari, J. Amouroux, O. Bouloussa, F. Rondelez, A.J. Paul, R. Mitchell, *Plasma deposition of allylamine on polymer powders in a fluidized bed reactor*, *Plasma Process. Polym.* **2005**, 2, 38 - 44
- [290] C. Amorosi, T. Fouquet, V. Toniazzo, D. Ruch, L. Averous, V. Ball, M. Michel, *Growth rate, morphology, chemical composition and oligomerization state of plasma polymer films made from acrylic and methacrylic acid under dielectric barrier discharge*, *Reactive and Functional Polymers*, **2012**, 72, 341–348
-

- [291] L. Denis, Influence of the precursor on the synthesis mechanisms of primary amine-based plasma polymers: from plasma diagnostic to film chemistry and applications, Thèse de doctorat, Université de Mons, **2009**
- [292] J.-C. Ruiz, A. St Georges – Robillard, C. Thérésy, S. Lerouge, M. R. Wertheimer, *Fabrication and characterisation of amine-rich organic thin films: focus on stability*, Plasma Process Polym. **2010**, 7, 737 - 753
- [293] A. Tarasova, P. Hamilton-Brown, T. Gengenbach, H. J. Griesser, L. Meagher, *Colloid probe AFM and XPS study of time dependent aging of amine plasma polymer coatings in aqueous media*, Plasma Process Polym. **2008**, 5, 175 - 185
- [294] K. D. Anderson, K. Marczewski, S. Singamament, J. M. Slocik, R. Jakubiak, R. R. Naik, T. J. Bunning, V. Tsukruk, *Plasma amino acid coatings for a conformal growth of titania nanoparticles*, ACS Appl. Mater. Inter. **2012**, 8, 2269 – 2281
- [295] M. Thomas, M. von Hausen, C. P. Klages, P. Baumhof, *Generation of stable coatings with carboxylic groups by copolymerization of MAA and VTMS using DBD at atmospheric pressure*, Plasma Process. Polym. **2007**, 4, 475 - 481
- [296] P. Hamerli, *Plasma aminofunctionalisation of polymeric membrane surfaces for tissue engineering applications*, Thèse de doctorat, **2004**, Université de Veszprem
- [297] A.W. Xu, Y. Ma, H. Cölfen, *Biomimetic mineralization*, J. Mater. Chem. **2007**, 17, 415 - 449
- [298] K. E. Cole, A. M. Valentine, *Spermidine and spermine catalyze the formation of nanostructured titanium oxide*, Biomacromolecules, **2007**, 8, 1641 - 1647
- [299] Y. Jiang, D. Yang, L. Zhang, L. Li, Q. Sun, Y. Zhang, J. Li, Z. Jiang, *Biomimetic synthesis of titania nanoparticles induced by protamine*, Dalton Trans. **2008**, 4615 - 4171
- [300] W. J. Lee, J. M. Lee, S. T. Kochuveedu, T. H. Han, H. Y. Jeong, M. Park, J. M. Yun, J. Kwon, K. No, D. H. Kim, S. O. Kim, *Biomimetic synthesis of N-Doped CNT/TiO₂ core/shell Nanowires for visible light photocatalysis*, ACS Nano, **2012**, 6, 935 - 943
- [301] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, J. Zhao, *Light-induced superhydrophilicity and photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ thin films*, J. Photochemistry Photobiology A: Chem. **2002**, 148, 331 - 339

Liste des communications

Brevet:

J. Petersen, J. Bardon, C. Becker, **Superamphiphobic coatings produced by atmospheric plasma process in dynamic mode**, 2012

Articles reliés au projet de thèse (11):

M. Michel, J. Bour, J. Petersen, C. Arnoult, F. Ettingshausen, C. Roth, D. Ruch, **Atmospheric Plasma Deposition: A New Pathway in the Design of Conducting Polymer-Based Anodes for Hydrogen Fuel Cells**, Fuel Cells, 2010

J. Bour, L. Charles, J. Petersen, M. Michel, J. Bardon, D. Ruch, **Insights in Molecular Structure of Organosilicon Plasma Polymer Produced by Means of Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge Process**, Plasma Processes and Polymers, 7, 687–694, 2010

C. Becker, J. Petersen, G. Mertz, D. Ruch and A. Dinia, **High Superhydrophobicity Achieved on Poly(ethylene terephthalate) by Innovative Laser-Assisted Magnetron Sputtering**, Journal of Physical Chemistry C, 2011

J. Petersen, R. Bechara, J. Bardon, T. Fouquet, F. Ziarelli, L. Daheron, V. Ball, V. Toniazzo, M. Michel, A. Dinia and D. Ruch, **Atmospheric Plasma Deposition Process: A versatile tool for the design of tunable siloxanes-based plasma polymer films**, Plasma Processes and Polymers, 2011

J. Petersen, T. Fouquet, M. Michel, V. Toniazzo, A. Dinia, D. Ruch, J.A.S Bomfim, **Enhanced adhesion over aluminum solid substrates by controlled atmospheric plasma deposition of amine-rich primers**, ACS Applied Materials and Interfaces, 2012

T. Fouquet, J. Petersen, J. A. S. Bomfim, F. Ziarelli, D. Ruch, L. Charles, **Electrospray tandem mass spectrometry combined with authentic compound synthesis for structural characterization of an octamethylcyclotetrasiloxane plasma polymer**, Int. J. Mass. Spec. 2012

J. Petersen, M. Michel, A. Dinia, D. Ruch, V. Ball, **Atmospheric plasma polymer films as templates for inorganic synthesis to yield functional films**, RSC Advances, 2012

J. Petersen, J. Bardon, A. Dinia, D. Ruch, N. Gherardhi, **Organosilicon coatings deposited in atmospheric pressure Townsend discharge for gas barrier purpose: effect of substrate temperature on structure and properties**, ACS Applied Materials and Interfaces, 2012

T. Fouquet, J. Petersen, F. Ziarelli, V. Toniazzo, D. Ruch, L. Charles, **Insights in the architecture of silicon-based plasma-polymers using partial network ethanolysis combined to electrospray tandem mass spectrometry**, Plasma Process and Polymers, Soumis, 2012

J. Petersen, C. Becker, T. Fouquet, V. Toniazzo, M. Michel, F. Addieggo, A. Dinia, D. Ruch, **Nanostructured films achieved by plasma polymerization**, RSC Advances, Soumis, 2012

J. Petersen, C. Becker, A. Dinia, D. Ruch, **Superhydrophobic surface achieved by plasma polymerization at atmospheric pressure**, En rédaction, 2012

Autres articles (6)

J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gilliot, B. Hönerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, A. Slaoui, and A. Dinia, **Optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process**, Microelectronics Journal, 2008

J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, O. Crégut, G. Schmerber, P. Gilliot, B. Hönerlage, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, C. Leuvrey, S. Colis, H. Aubriet, C. Becker, D. Ruch, A. Slaoui, and A. Dinia, **Structural and photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by sol-gel process**, Journal of Applied Physics, 2009

R. Moubah, S. Colis, G. Schmerber, J. Petersen and A. Dinia, **Optical and electronic properties of one-dimensional $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ thin films. Influence of the oxygen pressure**, Applied Physics Letter, 2009

S. Colis, A. Bouaine, R. Moubah, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, A. Dinia, L. Daheron, J. Petersen, and C. Becker, **Extrinsic ferromagnetism in epitaxial Co-doped CeO_2 pulsed laser deposited films**, Journal of Applied Physics, 2010

J. Petersen, C. Brimont, M. Gallart, G. Schmerber, P. Gilliot, C. Ulhaq-Bouillet, J. L. Rehspringer, S. Colis, C. Becker, A. Slaoui, and A. Dinia, **Comparaison between structural properties and energy transfer of Eu-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process and magnetron reactive sputtering**, Journal of Applied Physics, 2010

R. Bechara, J. Petersen, V. Gernigon, P. Lévêque, T. Heiser, V. Toniazzo, D. Ruch, M. Michel, **PEDOT:PSS-free organic solar cells using tetrasulfonic copper phthalocyanine as buffer layer**, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011