

Université de Montréal

**Synthèse et caractérisation physico-chimique de couches minces organosiliciées
produites par décharge à barrière diélectrique**

Par

Maxime Beauchemin

Département de Physique, Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Maîtrise
en Physique, option Plasma – cheminement international

Août 2020

© Maxime Beauchemin, 2020

Université de Montréal

Département de Physique, Faculté des Arts et des Sciences

Ce mémoire intitulé

**Synthèse et caractérisation physico-chimique de couches minces organosiliciées
produites par décharge à barrière diélectrique**

Présenté par

Maxime Beauchemin

A été évalué(e) par un jury composé des personnes suivantes

Ahmad Hamdan

Président-rapporteur

Luc Stafford

Directeur de recherche

Nicolas Naudé

Codirecteur

Richard Clergereaux

Membre du jury

Résumé

Ce mémoire de maîtrise vise à étudier les propriétés physico-chimiques de couches minces organosiliciées produites par une décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique (AP-DBD). Dans un premier temps, nous avons comparé des revêtements SiOCH sur verre obtenus en AP-DBD avec ceux produits dans un plasma à couplage capacitif à basse pression (LP-CCP). Dans les deux cas, en ayant recours à l'hexamethyldisiloxane et l'oxygène comme précurseurs chimiques pour le dépôt, on mesure un désordre structural plus important avec une augmentation de la teneur en carbone dans la couche mince de SiOCH. On trouve également que la présence de groupes carbonés réduit leur adhésion au substrat. En particulier, la contrainte devant être appliquée avant qu'il y ait délamination semble fortement liée à la teneur en carbone. En dépit des différences dans les dynamiques de dépôt en AP-PECVD versus en LP-CCP, les procédés offrant des compositions chimiques similaires révèlent des propriétés mécaniques comparables (dureté, module de Young et élasticité). Dans un deuxième temps, nous avons déposé des couches minces SiOCH par AP-PECVD sur divers substrats polymériques à partir d'un précurseur cyclique (tetramethylcyclotetrasiloxane) plutôt que linéaire (hexamethyldisiloxane) dans un environnement semi-industriel. Dans ces conditions, les mesures de nanorayures (*nanoscratch*) indiquent que le substrat cède sous la contrainte appliquée avant qu'il y ait délamination de la couche mince déposée. De plus, en raison des faibles épaisseurs des revêtements, elles n'influencent pas réellement les propriétés mécaniques des substrats (dureté et module de Young). On note également que la teneur en carbone et la mouillabilité à l'eau sont étroitement liées à l'énergie déposée dans le plasma par molécule du précurseur.

Mots-clés : Plasmas hors-équilibre thermodynamique, plasmas à la pression atmosphérique, dépôt de couches minces, revêtements organosiliciés, spectroscopie infrarouge, angle de contact, ellipsométrie spectroscopique, nanorayures, nanoindentation.

Abstract

This master thesis aims to examine the physicochemical properties of organosilicon thin films produced by atmospheric pressure, dielectric barrier discharges (AP-DBD). First, we compare SiOCH coatings deposited on glass by AP-DBD with those prepared by low-pressure, capacitively coupled plasma (LP-CCP). In both cases, using hexamethyldisiloxane and oxygen as chemical precursors for plasma deposition, a more important structural disorder was observed in SiOCH films with higher carbon content. We also show that the presence of functional carbon groups weakens the adhesion of the coatings to the substrate. In particular, the load needed to induce delamination seems to be strongly linked with the carbon content in the plasma deposited SiOCH thin films. Despite the differences in deposition dynamics in AP-PECVD versus LP-CCP, samples with similar chemical compositions reveal comparable mechanical properties (hardness, Young's modulus, and elasticity index). Subsequently, we deposited SiOCH thin films by AP-PECVD on various polymeric substrates from a cyclic precursor (tetramethylcyclotetrasiloxane) instead of a linear one (hexamethyldisiloxane) in a semi-industrial environment. In these conditions, nanoscratch measurements indicate that the substrate breaks under load before any delamination of the coating can be observed. Furthermore, due to the low thickness of the plasma-deposited coatings, it is found that they do not influence the mechanical properties of the substrate (hardness and Young's modulus). We also find that the carbon content and wettability with water are tightly related to the energy injected into the plasma per precursor molecules.

Keywords: Non-equilibrium plasmas, atmospheric pressure plasmas, thin films deposition, organosilicon coatings, infrared spectroscopy, contact angle, spectroscopic ellipsometry, nanoscratch, nanoindentation.

Table des matières

Résumé.....	i
Abstract.....	iii
Table des matières.....	v
Liste des figures.....	vii
Remerciements.....	xv
Introduction.....	1
Chapitre 1 – Généralités et revue de littérature.....	5
1.1 Plasma froid hors équilibre.....	5
1.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).....	7
1.3 Décharges électriques à la pression atmosphérique.....	9
1.3.1 Principe de fonctionnement d'une Décharge à Barrière Diélectrique.....	11
1.3.2 Décharge à Barrière Diélectrique en régime homogène.....	13
1.4 Dépôt de couches minces organosiliciées dans les décharges à barrières diélectriques en régime homogène.....	19
1.4.1 Analyses de la morphologie.....	20
1.4.2 Analyse de la composition chimique.....	22
1.4.3 Analyse de la mouillabilité à l'eau.....	27
1.4.4 Analyse des propriétés antibuée.....	29
1.4.5 Analyse de l'adhésion et de la résistance au rayage.....	32
1.4.6 Analyse de mesures de nanoindentation.....	36
1.4.7 Analyse des propriétés optiques par ellipsométrie spectroscopique.....	38
1.5) Conclusion.....	41

Chapitre 2 – Relations structures-propriétés des couches SiOCH : comparaison des dépôts à basse et haute pression.....	42
Chapitre 3 – Relations structures-propriétés des couches SiOCH : dépôts dans un prototype semi-industriel.....	53
3.1 Détails expérimentaux.....	53
3.2 Analyse électrique et spectroscopique de la décharge.....	55
3.3 Analyse des spectres FTIR-ATR.....	58
3.4 Analyse de la mouillabilité à l'eau et des propriétés antibuée	63
3.5 Analyse des propriétés mécaniques.....	66
Conclusion	69
Références.....	71

Liste des figures

Figure 1. –	Température électronique des principaux types de plasma en fonction de leur densité électronique [36].	6
Figure 2. –	Étapes clés d'un procédé de PECVD [23].	8
Figure 3. –	Exemples de courbes de Paschen [58].	9
Figure 4. –	Mécanismes d'ionisation a) ionisation en volume b) ionisation secondaire [59].	10
Figure 5. –	Solution pour éviter le passage à l'arc électrique dans les plasmas à la pression atmosphérique, une Décharge à Barrières Diélectriques [62].	10
Figure 6. –	Principe de fonctionnement d'une décharge à barrières diélectriques : a) établissement d'une première microdécharge, b) extinction de la première microdécharge et amorçage d'une deuxième, c) changement de polarité de la tension appliquée et d) circuit équivalent d'une microdécharge [35].	11
Figure 7. –	Photographie rapide d'une DBD filamentaire : a) vue de profil (temps de pose 10 ns) [23] et b) vue du dessus au travers d'une électrode et d'un diélectrique transparents [63].	12
Figure 8. –	Développement d'un canal de décharge filamentaire : a) transition avalanche-streamer, b) propagation du streamer vers la cathode, c) formation du canal de microdécharge [23].	12
Figure 9. –	Mesures électriques d'une décharge filamentaire à 10 kHz [62].	13
Figure 10. –	Caractéristiques courant-tension d'une décharge [59].	13
Figure 11. –	Caractéristiques électriques des premières décharges d'une DTPA en N ₂ [34].	14
Figure 12. –	Photographie rapide d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique dans l'azote (temps de pose de 10 ns) [59].	15
Figure 13. –	Modélisation numérique en 1D d'une décharge homogène dans l'azote [67].	16
Figure 14. –	Mesures électriques d'une décharge homogène dans l'azote [59].	16
Figure 15. –	Modélisation numérique en 1D d'une décharge homogène dans l'hélium [68].	17
.....		17
Figure 16. –	Photographie rapide d'une décharge de luminescente à pression atmosphérique dans l'hélium (temps de pose de 10 ns) [59].	17

Figure 17. –	Schéma des régions caractéristiques d'une décharge luminescente normale [36].	17
Figure 18. –	Mesures électriques d'une décharge homogène dans l'hélium [59].....	18
Figure 19. –	Précurseurs organosiliciés : a) HMDSO b) TMCTS c) HMDSN d) TMDSO e) TEOS f) OMCTS.	19
Figure 20. –	Images AFM d'un dépôt réalisé par a) DBD filamentaire et b) DBD homogène [23].	20
Figure 21. –	Photographies MEB (vue en tranche) de dépôts organosiliciés obtenus par PECVD sur substrat de silicium avec et sans agent oxydant : a) N ₂ /HMDSO et b) N ₂ /HMDSO/N ₂ O [23].	21
Figure 22. –	Photographies MEB (vue en tranche) de dépôts organosiliciés obtenus par PECVD sur substrat de silicium en fonction de la température du substrat. En b), les valeurs de rugosité de surface obtenues par AFM sont aussi montrées [84].	21
Figure 23. –	Réflectance totale interne en spectroscopie FTIR-ATR [38].....	23
Figure 24. –	Exemples de modes de vibrations moléculaire [85].	23
Figure 25. –	Spectre FTIR du précurseur organosilicié HMDSO en phase gaz, sans plasma [87].	24
Figure 26. –	Spectres ATR-FTIR normalisés de couches minces organosiliciées déposées sur silicium par PECVD en fonction de R=[N ₂ O]/[HMDSO] dans des DBDs N ₂ +N ₂ O+HMDSO [81].	25
Figure 27. –	Spectres ATR-FTIR de couches minces organosiliciées déposées sur silicium par PECVD en fonction de la température du substrat dans des DBDs dans N ₂ +HMDSO [84].	26
Figure 28. –	Spectres FTIR de couches minces organosiliciées déposées sur silicium par PECVD en fonction de la température du substrat dans des DBDs dans N ₂ +HMDSO+N ₂ O [84]. En a), le spectre à la température de la pièce et en b) la région Si-O-Si en fonction de la température. En c), un exemple de déconvolution en signaux AS1 et AS2 puis en d) l'influence de la température au cours du dépôt sur le rapport AS1/AS2 et la position de la bande AS1.....	27
Figure 29. –	Mesure d'angle de contact à l'eau de couches minces organosiliciées réalisées par DBD luminescente à pression atmosphérique sur verre – a) He/HMDSO b) He/HMDSO/O ₂	28
Figure 30. –	Spectres FTIR de couches minces organosiliciées réalisées à partir des précurseur HMDSO, OMCTS, TMDSO et TMCTS [77].	29

Figure 31. – Vues du dessus (a, d, g, j) et de côté (b, e, h, k) de verres traités par une décharge de Townsend dans N ₂ /N ₂ O/organosilicié puis placés au-dessus d'un bécher contenant de l'eau à 80°C pendant 15 s. Verres traités à 1m de distance du bécher suite à l'essai antibuée (c, f, i, l) [77].	30
Figure 32. – Mesures de transmittance en fonction du temps pour des verres traités au plasma avec TMCTS exposés à de la vapeur d'eau à (a) 100°C pendant 1h (b) 100°C pendant 5h [77]...	31
Figure 33. – Schéma de principe du système d'essais de rayures in situ utilisé dans ce projet [40].	32
Figure 34. – Représentation schématique des modes de défauts observés lors de l'analyse de l'adhésion, vues en tranche et de dessus : a) effritement, b) échec de flambage, c) écaillage, d) fissuration par compression et e) fissuration par traction [96,97].	33
Figure 35. – Processus de délamination partielle à partir d'un défaut déjà présent dans le film [40].	34
Figure 36. – Exemple de mesure de nanorayures et de valeurs de contraintes critiques obtenues en fonction de la température dans des couches organosiliciées déposées sur PEN [84].	35
Figure 37. – Principe de l'indentation : a) Schéma de montage avec (A) échantillon, (B) indenteur, (C) bobine d'application de charge, (D) ressorts de guidage, (E) détecteur de déplacement [41] et b) Exemples de mesures avec leur signification physique correspondante [101].	37
Figure 38. – a) Mesures de dureté Vickers sur silicium et verre pour différentes conditions. Les chiffres indiquent les flux d'air en sccm/d'azote en slm lors du procédé de dépôt b) Mesures de dureté Martens en fonction de la profondeur d'indentation pour différentes températures lors du dépôt [104].	38
Figure 39. – Principe et équation fondamentale de l'ellipsométrie [107].	39
Figure 40. – Propriétés optiques de couches minces à base d'HMDSO produites par AP-DBD en fonction de la température du substrat a) indice de réfraction b) coefficient d'extinction [102].	40

Figure 41. –	Ligne du haut : spectre ATR des couches SiOCH sur substrat de verre pour AtmP1 et ATMP4 ; Ligne centrale : spectre en transmission des couches SiOCH sur substrat de silicium...	47
Figure 42. –	Corrélation entre le niveau de désordre structural donné par AS_1/AS_2 et l'organicité des couches minces SiOCH donné par $SiCH_3/AS_1$. Les données sont présentées pour la pression atmosphérique (symboles pleins) mais aussi pour la basse pression (symboles ouverts). Plusieurs valeurs tirées de la littérature sont aussi montrées à titre de comparaison [23,39,84,112–118].	48
Figure 43. –	Exemple de mesures de nanoindentation pour AtmP4.	49
Figure 44. –	Corrélation entre les valeurs de E, H et H/E obtenues de la nanoindentation et l'organicité des couches minces SiOCH donnée par $SiCH_3/AS_1$. Les données sont présentées pour la pression atmosphérique (symboles pleins) mais aussi pour la basse pression (symboles ouverts).	50
Figure 45. –	Prototype de réacteur semi-industriel de Vetaphone	54
Figure 46. –	Schéma du réacteur au niveau de la cellule de décharge.	54
Figure 47. –	Caractéristique I-V d'une décharge de Townsend dans l'azote à 5kHz.	55
Figure 48. –	Spectre d'émissions optiques de la décharge d'azote à l'air ouvert (normalisé). ...	57
Figure 49. –	Spectres d'ATR-FTIR pour A) Substrat LDPE B) T01 C) T02 D) T03	59
Figure 50. –	Spectres d'ATR-FTIR pour A) H01 B) H02 C) H03 D) H04 E) H05 F) H06 G) H07 H) H08	60
Figure 51. –	Organicité des couches organosiliciées en fonction d' E_m pour les deux précurseurs.	61
Figure 52. –	Rapport AS_1/AS_2 des couches minces SiOCH en fonction d' E_m pour les deux précurseurs.	62
Figure 53. –	Corrélation entre AS_1/AS_2 et l'organicité des couches minces SiOCH.	62
Figure 54. –	Mesures d'angle de contact à l'eau A) T01 B) T03	64
Figure 55. –	Angle de contact à l'eau des couches SiOCH en fonction d' E_m .	64

Figure 56. – PET traités et non traités par la décharge de Townsend après 30 s d'exposition à de la vapeur d'eau à 80°C. Les substrats de PET sont fixés à un porte substrat. Le porte substrat est placé au-dessus du bain de vapeur, sombre à l'intérieur. Lorsqu'exposés à la vapeur, les polymères qui ne sont pas antibuée ne permettent pas de voir l'intérieur du bain, étant couverts de buée. Seulement T01 et T02 montrent des propriétés antibuée.66

Figure 57. – Nanorayures faites avec NST³ (Anton Paar) avec une pointe conico-sphérique en diamant de 2 µm de rayon, sur une longueur de 1 mm à une vitesse de 2 mm/min.67

Figure 58. – Propriétés mécaniques de substrats de PET traités A) module de Young B) Dureté67

“And so, does the destination matter? Or is it the path we take? I declare that no accomplishment has substance nearly as great as the road used to achieve it. We are not creatures of destinations. It is the journey that shapes us. Our callused feet, our backs strong from carrying the weight of our travels, our eyes open with the fresh delight of experiences lived.”

*— **Brandon Sanderson, The Way of Kings***

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mon directeur, Luc Stafford, pour les nombreuses opportunités qu'il m'a données. Il a su provoquer chez moi un intérêt marqué pour la physique des plasmas dans ce qui restera mon cours préféré du premier cycle, me permettant par la suite d'élargir mes horizons au travers de divers projets au sein de son groupe de recherche. La passion dont il fait preuve dans la transmission de son expertise et de son intérêt pour le domaine des plasmas et de la physique expérimentale aux nouvelles générations d'étudiants, l'ambiance familiale qu'il maintient dans son (énorme) groupe et sa capacité à pousser ses étudiants hors de leur zone de confort d'une manière somme toute contrôlée font de lui un professeur d'une classe à part.

Je tiens également remercier mon directeur d'outre-mer, Nicolas Naudé, pour m'avoir accueilli dans son quotidien le temps d'une année en France pour ce qui aura été une expérience unique et enrichissante autant au plan scientifique qu'humain. Son support sans borne et son savoir-faire m'auront permis de repousser mes limites. Il se démarque lui aussi par sa passion pour les plasmas et la science expérimentale, par son engagement auprès de ses étudiants et sa persévérance dans le développement d'un programme de recherche d'envergure internationale, ouvrant la porte à toujours plus de collaboration dans la communauté scientifique – c'est tout à son honneur.

J'aimerais aussi remercier tous les collègues et amis avec qui j'ai partagé cette aventure, les nombreuses discussions et l'abondance de verres, particulièrement Louis-Félix, Laura, Francis, Antoine D-J, Pierre, Germain, Sara, James, Thomas, Tacfarinas, Richard, Hubert et Antoine B. Des remerciements spéciaux à Jacopo de m'avoir pris sous son aile et sa grande implication dans ma réussite et à Olivier pour son support indéfectible, « *we did it* ».

Finalement, des remerciements à ma famille sans laquelle, malgré tout, je n'en serais pas là aujourd'hui.

Introduction

Dans les deux dernières décennies, l'industrie verrière a vu élargir l'application de ses produits dans de nombreux domaines technologiques. Une telle évolution a été rendue possible grâce à l'essor de nouveaux verres plus performants à haute valeur ajoutée. Parmi ces verres « intelligents », nous pouvons distinguer les substrats dits « actifs » comme les verres électrochromes [1], photochromes [2] ou thermochromes [3] (permettant la modification des propriétés optiques du substrat sous une contrainte imposée) et les produits dits « passifs » (nécessitant aucun contrôle électrique, optique ou thermique externe). L'avantage économique de ces derniers, résultat d'une consommation énergétique moindre et d'une diminution de la maintenance lors de leur utilisation, donne accès à une gamme de produits plus durables et performants à possiblement moindres coûts.

Aujourd'hui, de nombreuses solutions passives existent. Elles reposent, pour la plupart, sur la modification de substrats par le dépôt de couches minces possédant des propriétés spécifiques (antireflets [4,5], antirayures [6], autonettoyantes [7], etc.). Le *Groupe de Physique des Plasmas Hautement Réactifs* du Pr Luc Stafford à l'Université de Montréal, en partenariat avec le *Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces* (LIS) de l'Université Laval (UL) et le *Laboratoire PLAsma et Conversion de l'Énergie* (LAPLACE) de l'Université de Toulouse et du Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), a récemment breveté un procédé basé sur un plasma hors équilibre thermodynamique (plasma froid) à la pression atmosphérique permettant d'obtenir des couches minces organosiliciées munies de propriétés antibuée sur des substrats de verre [8]. Ce type de technologie passive fournit une solution à un problème spécifique en réduisant, dans le cas du verre, les problématiques de diffusion de la lumière sur les instruments optiques de précision soumis à des conditions d'humidité élevée [9,10], ou encore en adressant diverses préoccupations touchant la sécurité dans le secteur de l'aéronautique [11,12]. L'ajout de la propriété antibuée à d'autres types de substrats, tels que les polymères de plastique, peut aussi, par exemple, mener à une meilleure conservation des aliments sous emballage [13–15].

Par la synthèse contrôlée d'un film mince organosilicié dans un plasma froid à la pression atmosphérique [5,16–24], il est possible de modifier le degré de mouillage du substrat [25,26] et par conséquent les effets antibuée pouvant apparaître dans certaines conditions [27]. Cette étude de l'Université de Montréal, l'Université Laval (UL), l'Université de Toulouse et le CNRS comporte deux avancées technologiques majeures [8]. Tout d'abord, la nature chimique du film déposé diffère de celle des solutions existantes basées sur la vaporisation d'un liquide ou le dépôt d'une crème ou d'une huile. Cela conduit, en principe, à une adhésion plus forte au substrat et par conséquent à une meilleure durabilité des propriétés du substrat dans diverses conditions de vieillissement. De plus, le procédé breveté est réalisé à la pression atmosphérique, ce qui permet de réduire les coûts de fabrication face à d'autres procédés utilisant des systèmes de pompage ou ne pouvant s'intégrer dans une chaîne de production en continu [28].

L'objectif de ce projet de maîtrise est d'établir des relations structure-propriétés pour les couches minces SiOCH déposées par plasmas froids à la pression atmosphérique. En particulier, nous souhaitons compléter l'état de l'art actuel par des études mécaniques [29] sur des substrats de verre (système rigide) et des films polymériques (système souple) [30]. En effet, en dépit des avantages immenses que présentent les procédés basés sur les plasmas froids à la pression atmosphérique pour certaines applications, la littérature sur les propriétés mécaniques et les relations structure-propriétés demeure peu documentée. des films obtenus sur substrats rigides et souples demeure peu documentée. Plus spécifiquement, nos travaux sont divisés en deux sous-tâches complémentaires :

1. Réaliser une étude comparative des films SiOCH obtenus dans des plasmas froids à la pression atmosphérique et dans des plasmas à basse pression. Ces derniers sont en effet dotés d'une littérature plus riche sur les propriétés mécaniques des revêtements organosiliciés produits dans ces conditions [31–33].
2. Réaliser une étude fondamentale des propriétés physico-chimiques des films SiOCH pouvant être obtenues dans diverses sources à plasmas froids à la pression atmosphérique, incluant un environnement semi-industriel [8].

Ainsi, nous avons eu recours à une Décharge à Barrière Diélectrique [34–37] (DBD) en mode plan-plan pour la synthèse de couches minces organosiliciées. En particulier, nous avons utilisé deux précurseurs organosiliciés : le premier est linéaire, l'hexamethyldisiloxane (HMDSO), tandis que le second est cyclique, le tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS). D'un point de vue fondamental, notre objectif est de caractériser les propriétés physico-chimiques des revêtements SiOCH afin d'établir des liens entre ses caractéristiques structurales et sa composition chimique obtenues par spectroscopie infrarouge [38,39] et certaines de ces propriétés macroscopiques comme sa mouillabilité à l'eau [26], son caractère antibuée [27], son adhésion [40], sa dureté [41,42], son module de Young [41,42] et son élasticité [41,42]. D'un point de vue technologique, nous désirons obtenir un excellent contrôle de ces propriétés physiques et chimiques de manière à ce que les couches minces déposées restent optimales selon l'application technologique envisagée.

Dans ce contexte, le chapitre 1 de ce mémoire présente un survol des généralités associées à la production de plasmas froids à la pression atmosphérique et leurs applications au dépôt de couches minces. Puis, nous présentons au chapitre 2 les résultats de notre étude comparative entre les procédés à la pression atmosphérique et ceux à basse pression. Au chapitre 3, nous comparons ces résultats avec ceux obtenus dans un réacteur semi-industriel. Finalement, nous présentons une conclusion ainsi que quelques perspectives s'inscrivant à la suite de ce travail. Il est pertinent de noter que nos contributions à la recherche du chapitre 2 sont présentées sous la forme d'un compte-rendu de conférence. Pour ces travaux, j'ai réalisé la majorité des mesures et des analyses. J'ai également effectué la rédaction du premier jet du résumé de la présentation. Les co-auteurs de l'Université de Montréal et Polytechnique Montréal ont été impliqués dans certaines analyses spécifiques, par exemple les mesures des propriétés mécaniques (Polytechnique Montréal). Les travaux réalisés dans le cadre de la maîtrise en physique – option plasma cheminement international étaient sous la supervision de Nicolas Naudé (Université de Toulouse) et de Luc Stafford (Université de Montréal)

Chapitre 1 – Généralités et revue de littérature

Suite à une brève description des plasmas froids (milieu hors équilibre thermodynamique et faiblement ionisé dans lequel les électrons sont beaucoup plus chauds que les ions et les neutres), nous apportons quelques précisions sur le principe du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, de l'anglais *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), sur la spécificité des plasmas froids obtenus à la pression atmosphérique ainsi que sur les propriétés fondamentales des Décharges à Barrières Diélectriques (DBDs). En lien avec les objectifs spécifiques de ce travail de recherche, nous présenterons ensuite une revue de la littérature sur les propriétés physiques et chimiques des couches minces organosiliciées pouvant être obtenues dans ces types de plasmas froids.

1.1 Plasma froid hors équilibre

Par définition, un plasma est un milieu totalement ionisé et électriquement neutre. Par abus de langage, ce nom est néanmoins attribué à tout solide, liquide ou gaz ionisé, peu importe son degré d'ionisation $\delta = n / (n + N)$ [36], où n est la densité de particules chargées du plasma ($n \approx n_e \approx n_p$; n_e représente la densité électronique, n_p représente la densité d'ions positifs), et N est la densité de neutres. Il varie de 10^{-11} dans les décharges de faible intensité à 1 pour les plasmas complètement ionisés. À la Figure 1, les principaux types de plasmas sont présentés en fonction de leur densité électronique n_e et de leur température électronique T_e .

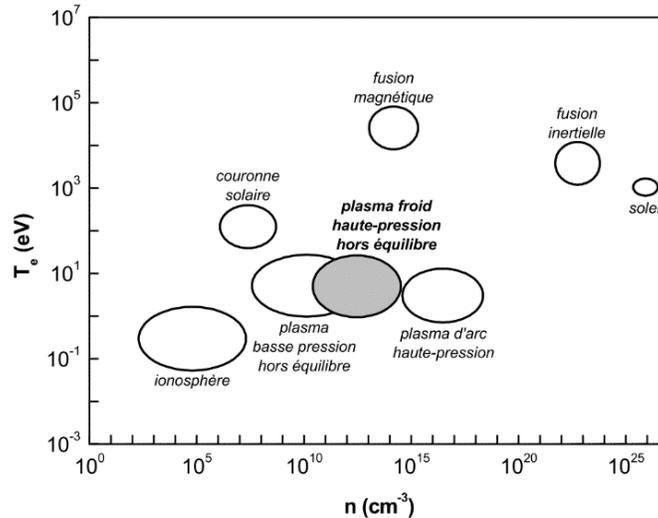


Figure 1. – Température électronique des principaux types de plasma en fonction de leur densité électronique [36].

De manière générale, un plasma est un milieu complexe composé d'électrons, d'ions positifs et négatifs, de photons, de neutres (atomes ou molécules) excités ainsi que de fragments de molécules dissociées souvent appelés radicaux [43]. Pour créer un plasma ou une décharge, il suffit de fournir de l'énergie au solide, liquide ou gaz. Par exemple, en chauffant un gaz jusqu'à 10^4 K – 10^5 K, l'agitation thermique et les collisions en phase gazeuse conduiront à la libération d'électrons des noyaux des atomes et des molécules. À ces températures, la matière est généralement totalement ionisée; on obtient un plasma à l'équilibre thermodynamique dans lequel les interactions sont nombreuses de sorte que $T_e \approx T_g$, respectivement la température électronique et la température du gaz. Il est aussi possible de produire un plasma dans un gaz à température ambiante par l'utilisation de l'énergie électrique. Par exemple, en appliquant une différence de potentiel (et donc un champ électrique) entre deux électrodes métalliques placées dans une enceinte contenant un gaz, on peut mettre en mouvement des électrons primaires qui provoqueront, selon l'amplitude de la tension appliquée, une avalanche de collisions électrons-neutres ionisantes. On parlera alors d'un plasma hors équilibre thermodynamique (plasma froid), ou décharge, tant que le degré d'ionisation restera faible et que la température électronique sera bien supérieure à celle du gaz.

1.2 Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD, de l'anglais *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) à basse pression est un procédé qui a connu énormément de succès dans l'industrie de la microélectronique, devenant notamment le standard pour la fabrication de transistors, chainons primaires de notre ère technologique. Au tournant des années 1980, ces procédés se sont étendus au domaine du traitement de surface dans l'optique de leur conférer de nouvelles propriétés physiques et chimiques. Cependant, le vide nécessaire dans ces types de procédés, ils sont difficilement adaptables pour des applications industrielles à grande échelle nécessitant le traitement en continu (plutôt que par paquets) de gros volumes de production.

Depuis une vingtaine d'années, plusieurs groupes de recherche au niveau mondial travaillent à la mise au point de procédés industriels de PECVD à la pression atmosphérique (AP-PECVD, pour *Atmospheric Pressure Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*), notamment en France et au Québec [28,35]. L'attrait principal des procédés basés sur les plasmas à la pression atmosphérique réside dans le fait que contrairement aux procédés à basse pression, ils peuvent être intégrés facilement dans une chaîne de fabrication industrielle continue et ce à relativement faibles coûts [28]. En effet, ils ne nécessitent moins de systèmes de pompage et ils permettent le traitement des substrats 2D de très grandes dimensions.

Au fil des années, plusieurs types de procédés AP-PECVD ont été proposés [44] : les plasmas RF [45–51] ou microondes [52], les décharges couronnes [53–55] et les décharges à barrières diélectriques (qui sont à la base de ce projet de recherche) [16,17,28,34,35,37,56].

À la Figure 2 sont présentées les principales étapes d'un procédé de PECVD, où deux phénomènes clés sont en compétition : la gravure et le dépôt. Dans les procédés de PECVD, comme on utilise des gaz porteurs de faible masse molaire, ce sont typiquement les processus de dépôt qui l'emportent. Le précurseur de dépôt est injecté sous forme de vapeur dans une décharge électrique où il sera fragmenté en sous-produits en suivant l'écoulement du gaz porteur, notamment en radicaux, sous l'effet de collisions avec les électrons possédant suffisamment d'énergie pour la dissociation. Ces fragments pourront ensuite se déposer à la surface, menant à la croissance d'une couche mince. Les ions dans le volume gazeux bombardent la surface du substrat par leur accélération dans la gaine. Ils représentent ainsi un apport d'énergie important pour la cinétique de dépôt. De plus, ils peuvent produire des radicaux liés à la surface auxquels pourront se greffer les radicaux libres du précurseur en diffusant vers le substrat.

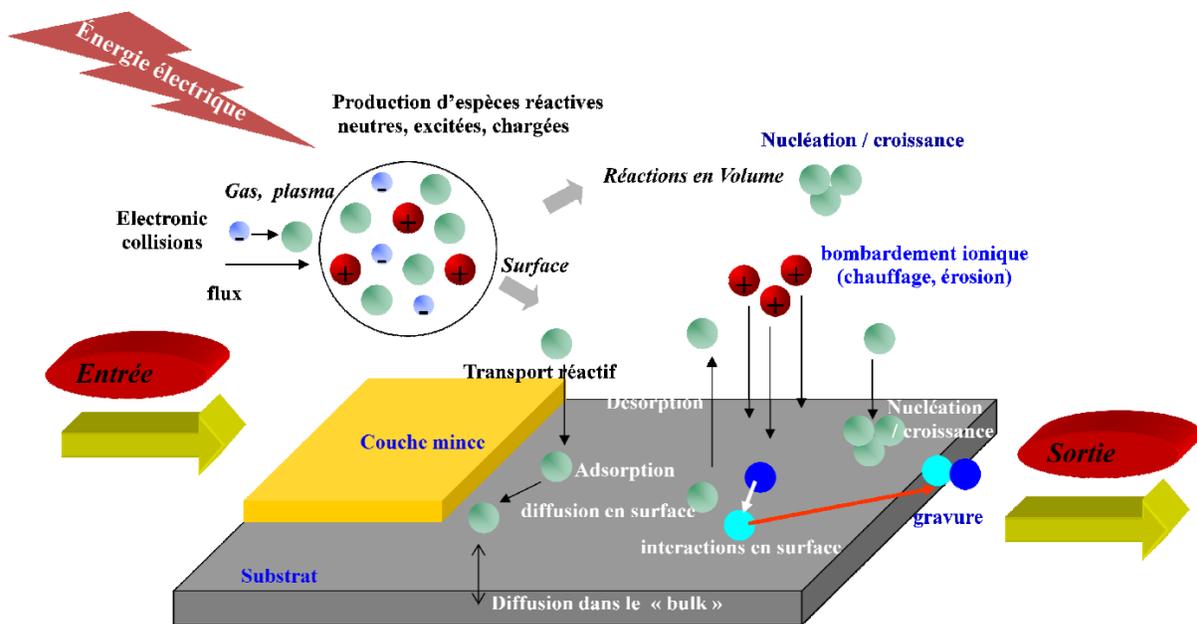


Figure 2. – Étapes clés d'un procédé de PECVD [23].

À plus hautes pressions, lorsque le milieu devient très collisionnel, la diffusion dans le volume devient plus limitée ce qui peut mener à la formation de poudres par nucléation dans la phase gazeuse [23]. On parle alors de plasmas poudreux.

1.3 Décharges électriques à la pression atmosphérique

À la pression atmosphérique, le libre parcours moyen des particules devient faible, de quelques micromètres tout au plus, ce qui fait en sorte que les électrons acquièrent peu d'énergie entre deux collisions dans la phase gazeuse. Ainsi, pour produire une multiplication électronique suffisante et donc la formation d'une décharge ou d'un plasma, il est nécessaire d'augmenter la tension appliquée sur les électrodes selon la loi de Paschen [57], tel que démontré à la Figure 3 où sont présentées les courbes de Paschen, soit la tension de claquage, pour différents gaz nobles ou moléculaires, en fonction du produit pression · distance interélectrodes.

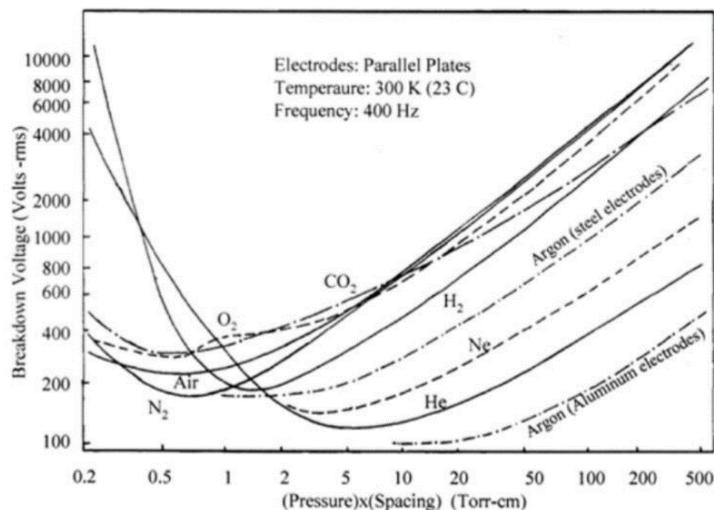


Figure 3. – Exemples de courbes de Paschen [58].

Augmenter la tension appliquée aura pour résultat d'augmenter la quantité d'énergie acquise par les électrons entre deux collisions avec les particules neutres de même que la probabilité de collisions électrons-neutres ionisantes. À la pression atmosphérique, le recours à des tensions supérieures à la tension dite de claquage fournie par les courbes de Paschen (*Breakdown voltage* à la Figure 3) mène bien souvent à une multiplication électronique très importante via des phénomènes d'avalanche électronique dans le volume (ionisation dans le

volume, Figure 4a) et de production d'électrons secondaires aux électrodes (bombardement de la cathode par des espèces de haute énergie, Figure 4b).

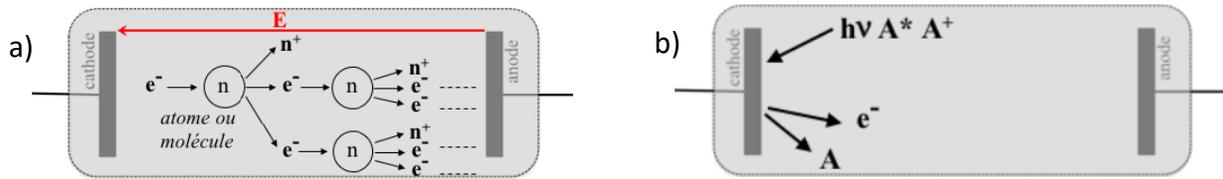


Figure 4. – Mécanismes d'ionisation a) ionisation en volume b) ionisation secondaire [59].

Ainsi, à pression atmosphérique, la décharge se manifeste le plus souvent sous la forme de microdécharges localisées dans l'espace. Ceci n'est pas désiré dans des procédés de traitement de surfaces car cela entraîne bien souvent des dépôts d'énergie locaux très importants et donc des dommages très sévères aux matériaux exposés au plasma [60]. De plus, il est relativement facile d'obtenir des arcs électriques caractérisés par de forts niveaux d'ionisation et possiblement aussi de fortes températures. Pour éviter cette transition vers le régime d'arc, la solution la plus robuste et la plus simple consiste à ajouter un diélectrique solide entre les deux électrodes (Figure 5). On parle alors de Décharges à Barrières Diélectriques [34] (DBD). Le principe de fonctionnement n'a pas vraiment évolué depuis leur conception en 1857 par Werner von Siemens [61].

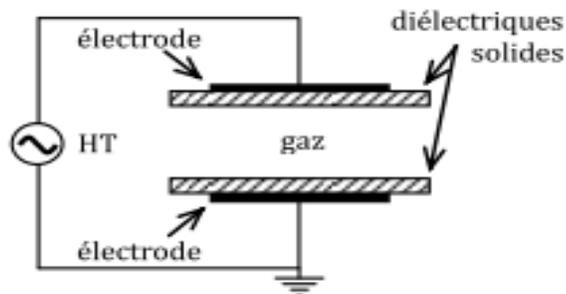


Figure 5. – Solution pour éviter le passage à l'arc électrique dans les plasmas à la pression atmosphérique, une Décharge à Barrières Diélectriques [62].

1.3.1 Principe de fonctionnement d'une Décharge à Barrière Diélectrique

Le principe de fonctionnement d'une DBD est présenté à la Figure 6. Lorsque l'amplitude de la tension appliquée (signal le plus souvent sinusoïdal) sur le gaz est égale ou supérieure à la tension de claquage, une microdécharge s'amorce (Figure 6a). Des charges s'accumulent alors sur le diélectrique, ce qui entraîne une diminution de la tension appliquée localement sur le gaz jusqu'à ce que la microdécharge s'éteigne lorsque la tension appliquée sur le gaz devient inférieure à la tension d'autoentretien de la décharge. Par conséquent, la décharge s'éteint avant une multiplication électronique excessive conduisant au régime d'arc. Si l'amplitude de la tension appliquée continue d'augmenter, le même phénomène pourra se produire à nouveau à d'autres endroits sur la surface des électrodes (Figure 6b). Puis, il y a inversion de polarité de la tension appliquée suivi de nouveaux claquages sous une tension plus faible grâce aux charges déposées à la surface (Figure 6c).

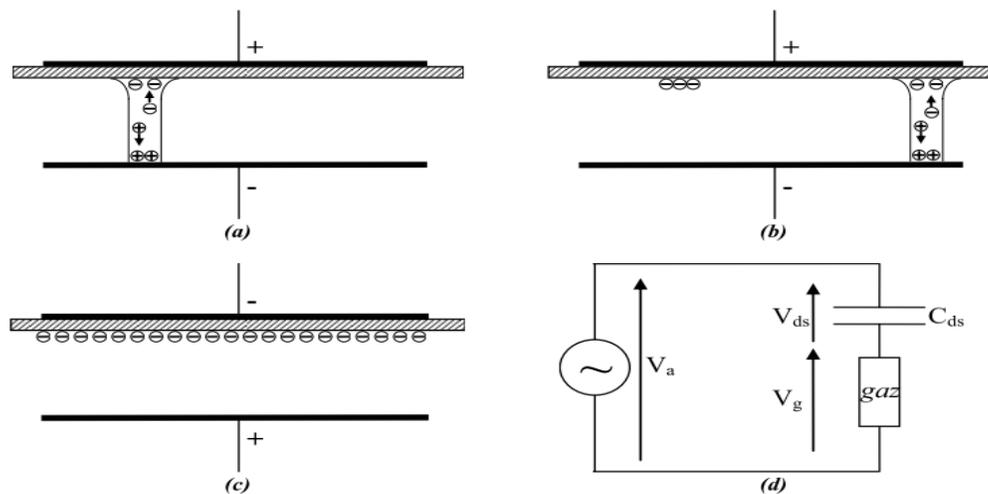


Figure 6. – Principe de fonctionnement d'une décharge à barrières diélectriques : a) établissement d'une première microdécharge, b) extinction de la première microdécharge et amorçage d'une deuxième, c) changement de polarité de la tension appliquée et d) circuit équivalent d'une microdécharge [35].

Dans le cas de figure illustré à la Figure 6, on parle de DBDs filamenteires, qu'on peut voir grâce à des mesures d'imagerie avec une caméra rapide. Un exemple de vue de l'espace interdiélectriques et de vue de dessus est présenté à la Figure 7. Il s'agit du régime normal de fonctionnement d'une DBD basé sur un claquage de type streamer présenté à la Figure 8.

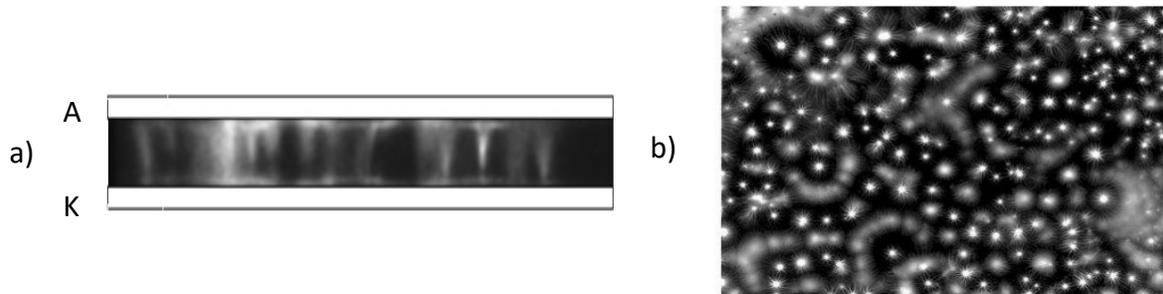


Figure 7. – Photographie rapide d'une DBD filamenteire : a) vue de profil (temps de pose 10 ns) [23] et b) vue du dessus au travers d'une électrode et d'un diélectrique transparents [63].

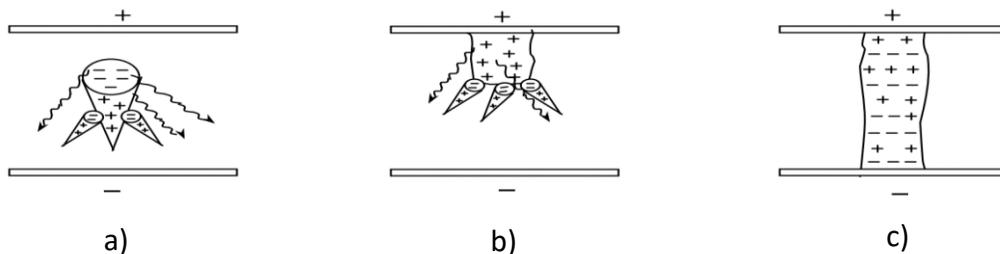


Figure 8. – Développement d'un canal de décharge filamenteire : a) transition avalanche-streamer, b) propagation du streamer vers la cathode, c) formation du canal de microdécharge [23].

Dans le cadre de cette étude, l'objectif est de déposer des couches minces homogènes et denses sur toute la surface du substrat. L'utilisation d'une DBD filamenteire étant caractérisée par une injection d'énergie spatialement inhomogène (Figure 7b) et sur des temps très courts comme le montre la caractéristique courant-tension de la Figure 9, cela conduit à un dépôt également inhomogène. Pour contourner ce problème, la solution consiste à utiliser une DBD dans un régime homogène qui permet d'injecter l'énergie de façon homogène sur toute la surface des électrodes. Les différents régimes de décharges pour différentes caractéristiques courant-tension sont présentés à la Figure 10.

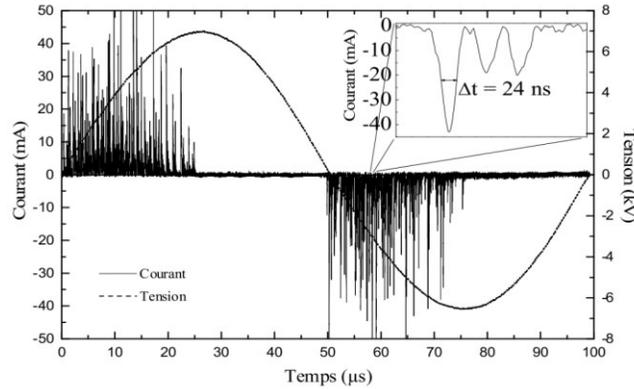


Figure 9. – Mesures électriques d'une décharge filamentaire à 10 kHz [62].

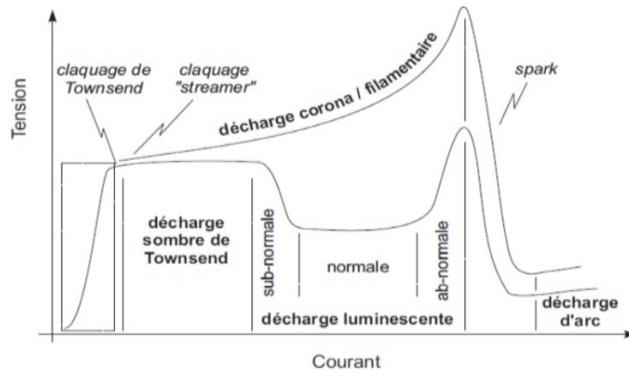


Figure 10. – Caractéristiques courant-tension d'une décharge [59].

1.3.2 Décharge à Barrière Diélectrique en régime homogène

C'est au tournant des années 1990 que la possibilité de produire des DBDs homogènes dans l'hélium a été démontrée pour la première fois. On parle alors de décharges luminecentes à pression atmosphérique (DLPA) [53,64]. Subséquemment, à la fin des années 1990, des travaux complémentaires ont démontré qu'il était possible d'obtenir des décharges homogènes dans l'azote, donnant ainsi lieu aux décharges de Townsend à la pression atmosphérique (DTPA) [65,66]. Dans les deux cas, la DLPA et la DTPA, la formation de la décharge est assurée par un claquage de type Townsend associé non seulement à l'ionisation en volume (Figure 4a, phénomène rapide), mais aussi à l'émission d'électrons secondaires à la cathode (Figure 4b, phénomène plus lent). Pour que ce dernier phénomène joue un rôle important, il faut que les

ions résultants de l'ionisation en volume aient le temps de revenir à la cathode pour produire d'autres électrons par bombardement de la cathode. Ce type de claquage se produit donc lorsqu'il y a un ensemencement du gaz en électrons germes grâce à une préionisation, appelée effet mémoire [34]. Cet effet est visible sur les premières décharges, comme on peut le voir sur la Figure 11. Dans ce cas, lors de la première alternance de la tension appliquée, la décharge est totalement filamentaire. Pour la seconde alternance, la décharge présente un caractère mixte homogène/filamentaire tandis que pour la troisième alternance et les suivantes, elle est totalement homogène avec un seul pic de courant par demi-cycle de la tension appliquée.

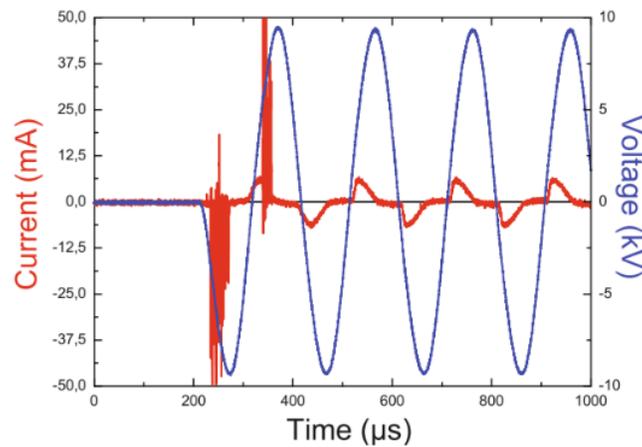


Figure 11. – Caractéristiques électriques des premières décharges d'une DTPA en N_2 [34].

Selon la nature du gaz vecteur, le type de décharge homogène obtenu n'est pas le même. Dans des gaz moléculaires comme l'azote, on obtient une décharge de Townsend (DTPA) alors que dans les gaz rares comme l'hélium ou l'argon, on obtient plutôt une décharge luminescente (DLPA). Le Tableau 1 présente une comparaison des propriétés fondamentales de ces deux types de décharges par rapport à celles d'une DBD en régime filamentaire.

Tableau 1. – Caractéristiques des décharges filamentaires, DTPA et DLPA [28,36]

	Filamentaire	DTPA	DLPA
Plasma neutre	Oui	Non	Oui (colonne positive)
Durée de la décharge	1-10 ns	Demi-période	1-5 μ s
Densité électronique maximale (cm^{-3})	10^{14} - 10^{15}	10^7 - 10^8	10^{10} - 10^{11}
Densité ionique maximale (cm^{-3})	-	10^{11}	10^{11}
Densité métastable maximale (cm^{-3})	-	10^{13}	10^{11}
Densité de courant maximale	100-1000 A/ cm^2	0.1-5 mA/ cm^2	1-10 mA/ cm^2
Vitesse de propagation (cm/s)	10^8	-	-
Rayon d'un filament (mm)	0.1	-	-
Gaz vecteur	-	N_2 , Air, N_2O	Mélange Penning He, Ar, Ne
Gap typique (mm)	-	< 2	> 2
Fréquence typique (kHz)	-	< 10	> 1
Densité de puissance maximale (W/cm^2)	-	10	1
Énergie électronique moyenne (eV)	1-10	-	-

Dans une décharge de Townsend, le champ électrique résultant de la tension appliquée sur le gaz reste pratiquement constant dans la zone interdiélectriques, inchangé par le faible champ électrique de charge d'espace associé à un faible degré d'ionisation. C'est ce qu'on observe à la Figure 13 alors qu'un champ électrique constant mène à une concentration plus importante d'électrons aux abords de l'anode, confirmée par le profil d'intensité lumineuse obtenu par imagerie rapide (Figure 12) et par des simulations 1D (Figure 13). De plus, une décharge de Townsend est électriquement caractérisée par un pic de courant de faible amplitude et de relativement longue durée (plusieurs dizaines de μ s), comme on peut le voir à la Figure 14.

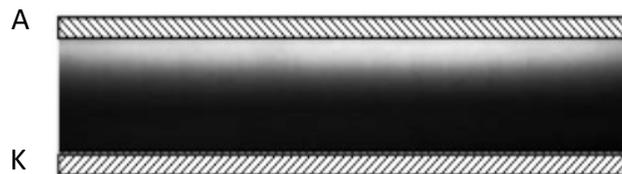


Figure 12. – Photographie rapide d'une décharge de Townsend à la pression atmosphérique dans l'azote (temps de pose de 10 ns) [59].

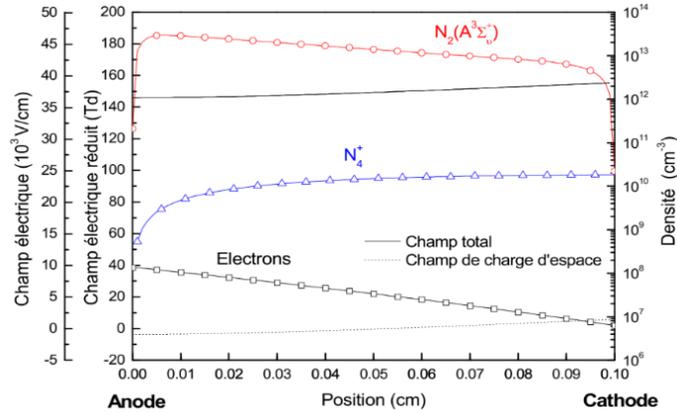


Figure 13. – Modélisation numérique en 1D d’une décharge homogène dans l’azote [67].

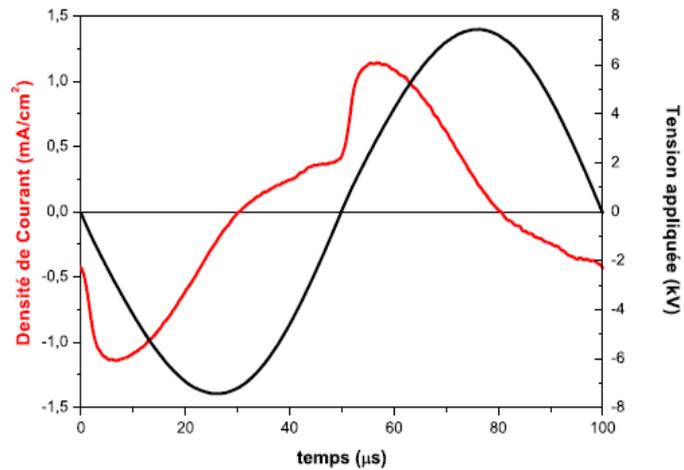


Figure 14. – Mesures électriques d’une décharge homogène dans l’azote [59].

Dans une décharge lumineuse, un degré d’ionisation plus important mène à un champ électrique de charge d’espace beaucoup plus important, à un point tel qu’il modifie le champ géométrique. Cela a pour effet de piéger dans la zone interdiélectriques une quantité non négligeable d’espèces chargées (électrons et ions, confirmé par modélisation 1D [68], Figure 15). Ceci mène à la mise en place d’une zone très lumineuse près de la cathode (lueur négative) et d’une zone plus faiblement lumineuse dans l’espace interélectrodes (colonne positive) comme le montre la Figure 16. Ces caractéristiques sont typiques des régions lumineuses observées dans les décharges lumineuses en courant continu (Figure 17).

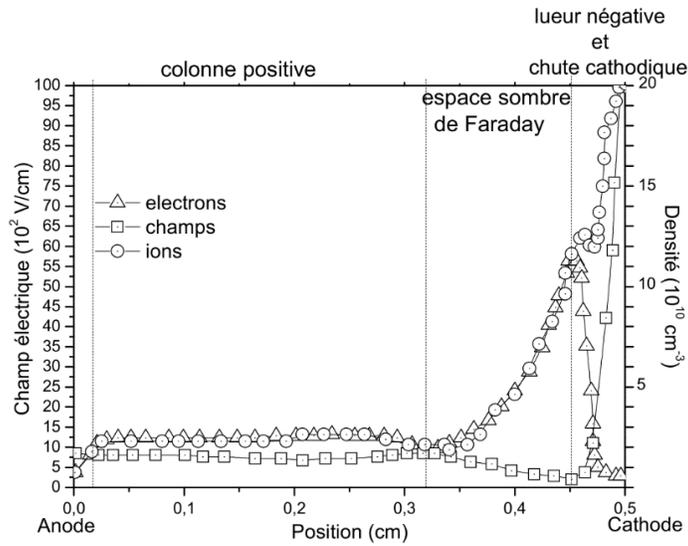


Figure 15. – Modélisation numérique en 1D d’une décharge homogène dans l’hélium [68].

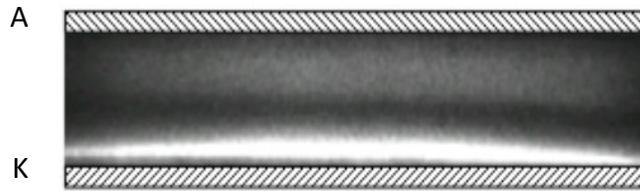


Figure 16. – Photographie rapide d’une décharge de luminescente à pression atmosphérique dans l’hélium (temps de pose de 10 ns) [59].

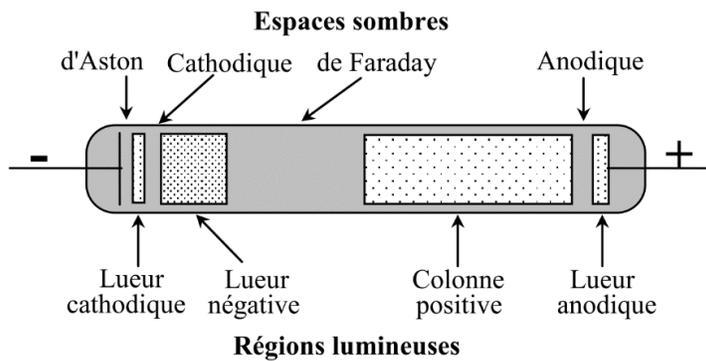


Figure 17. – Schéma des régions caractéristiques d’une décharge luminescente normale [36].

Par ailleurs, une DLPA est électriquement caractérisée par un pic de courant d'intensité relativement grande et d'une durée plus courte qu'une décharge de Townsend (tout au plus quelques μs). Un exemple est présenté pour l'hélium à la Figure 18. Des régimes dits multiples peuvent aussi être obtenus selon la nature du gaz et l'amplitude la tension [69].

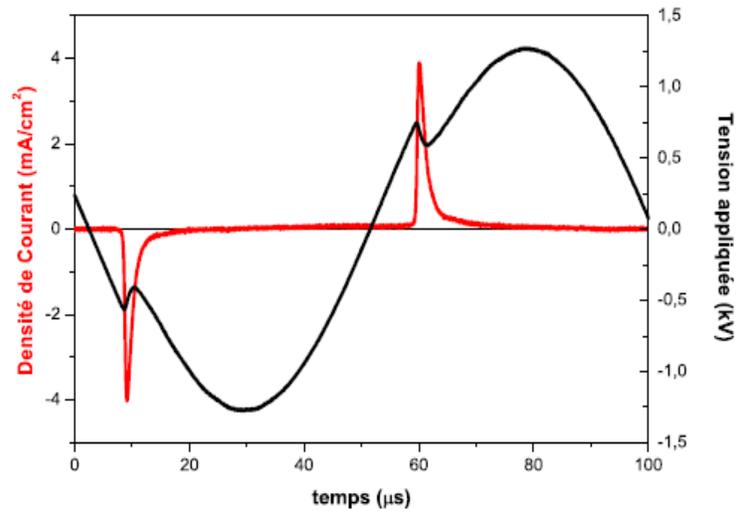


Figure 18. – Mesures électriques d'une décharge homogène dans l'hélium [59].

1.4 Dépôt de couches minces organosiliciées dans les décharges à barrières diélectriques en régime homogène

Les DBDs sont utilisées pour une vaste gamme d'applications technologiques, incluant la production d'ozone, la conversion des gaz et la catalyse [37,70]. La littérature compte également un nombre grandissant d'applications au dépôt de revêtements fonctionnels et multifonctionnels [28,71], incluant ceux obtenus sur des substrats complexes comme ceux produits à partir de la biomasse forestière [60,72–75]. Pour obtenir des films SiOCH comme ceux faisant l'objet de ce travail de recherche, il est commun d'utiliser des précurseurs organosiliciés [21,30], dont quelques exemples sont présentés à la Figure 19. Ceci inclut le précurseur linéaire comme l'hexamethyldisiloxane (HMDSO) et le précurseur cyclique comme le tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS). Le choix du précurseur peut s'avérer extrêmement critique selon l'application envisagée. Par exemple, dans un même réacteur opéré dans des conditions opératoires similaires, il a récemment été montré que le TMCTS conduit à la formation de couches antibuée alors le HMDSO mène à des couches de compositions chimiques similaires mais pas nécessairement antibuée [76–78]. Des couches antibuée peuvent être obtenues avec HMDSO en configuration jet [79]. Dans cette section, nous présentons une revue de la littérature sur les propriétés physico-chimiques des couches minces SiOCH pouvant être obtenues par PECVD, avec un accent particulier sur les DBDs en régime homogène.

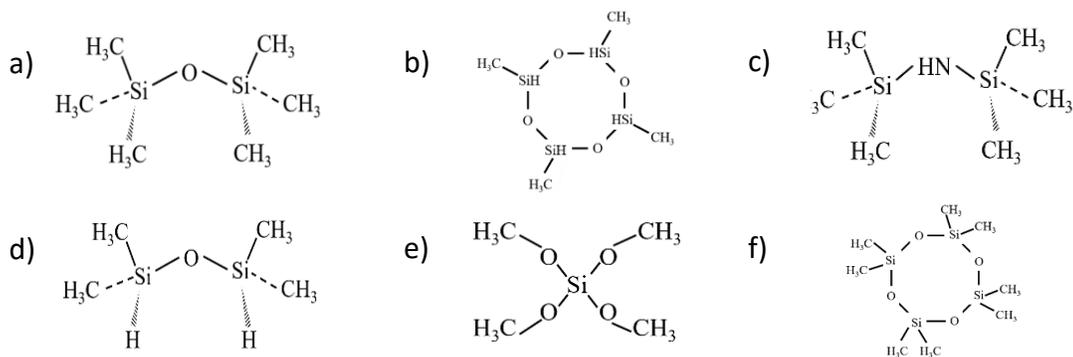


Figure 19. – Précurseurs organosiliciés : a) HMDSO b) TMCTS c) HMDSN d) TMDSO e) TEOS f) OMCTS.

1.4.1 Analyses de la morphologie

Pour plusieurs applications, le procédé de dépôt par PECVD doit mener à la synthèse de couches minces denses et homogènes, sans poudres [17–20,24,56,80–82]. Ainsi, tel que discuté précédemment, on préférera les procédés basés sur des DBD homogènes par rapport à ceux basés sur des DBDs filamentaires. En effet, comme le montre les images de la Figure 20 obtenues par microscopie à force atomique (AFM, de l'anglais *Atomic Force Microscopy*) [23], les DBDs homogènes permettent l'obtention de revêtements avec moins de défauts que les DBDs en régime filamentaire. Ceci s'explique par un apport d'énergie plus homogène sur toute la surface du substrat exposée au plasma.

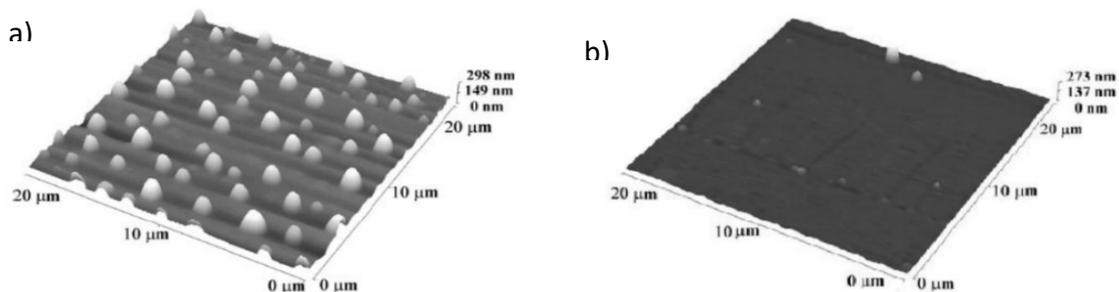


Figure 20. – Images AFM d'un dépôt réalisé par a) DBD filamentaire et b) DBD homogène [23].

Les couches minces SiOCH produites par PECVD dans les DBDs peuvent être obtenues uniquement avec le précurseur organosilicié ou encore en le combinant avec une espèce oxydante. L'ajout d'oxygène (O_2) ou de protoxyde d'azote (N_2O) a pour effet de réduire le dépôt des groupes méthyles (CH_3) dû à des phénomènes de gravure conduisant à la formation de produits de réaction volatils comme CO et CO_2 [23,83]. La Figure 21 présente des vues de coupe obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des dépôts produits dans une décharge de Townsend dans N_2 /HMDSO (Figure 21a) par rapport à ceux produits dans le même régime dans N_2 /HMDSO/ N_2O (Figure 21b) [23]. On observe une couche d'apparence très rugueuse et peu dense dans N_2 /HMDSO par rapport à une couche dense et lisse dans N_2 /HMDSO/ N_2O .

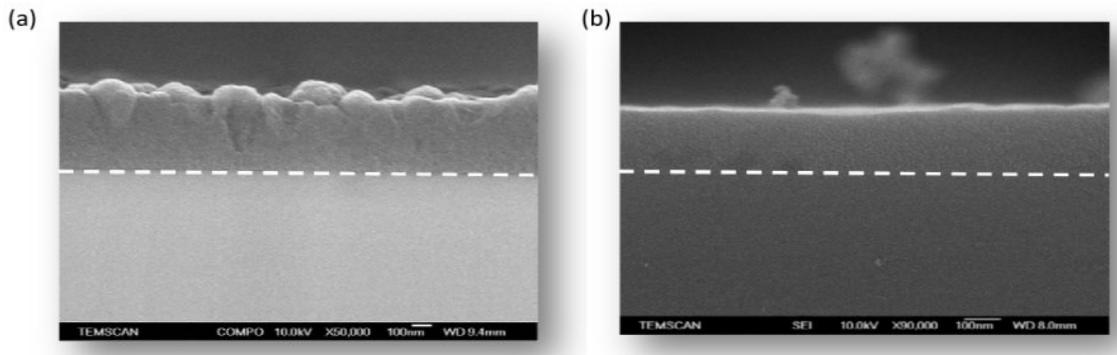


Figure 21. – Photographies MEB (vue en tranche) de dépôts organosiliciés obtenus par PECVD sur substrat de silicium avec et sans agent oxydant : a) $N_2/HMDSO$ et b) $N_2/HMDSO/N_2O$ [23].

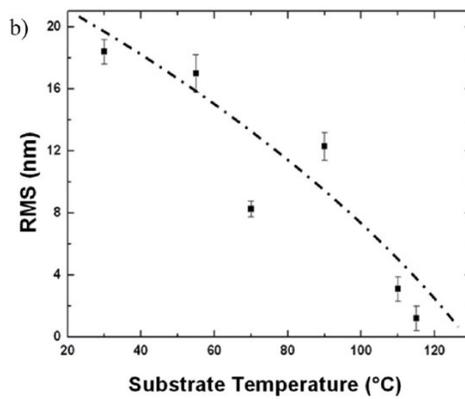
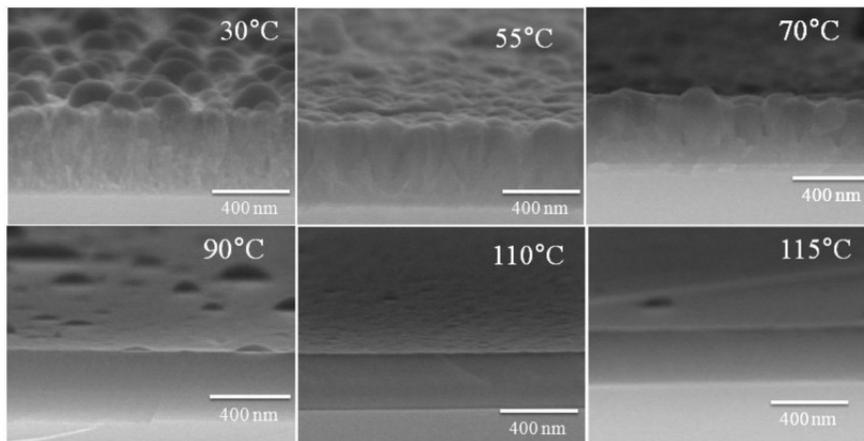


Figure 22. – Photographies MEB (vue en tranche) de dépôts organosiliciés obtenus par PECVD sur substrat de silicium en fonction de la température du substrat. En b), les valeurs de rugosité de surface obtenues par AFM sont aussi montrées [84].

La morphologie et la rugosité de surface des couches minces SiOCH obtenues par PECVD peuvent aussi être ajustées en variant la température de l'échantillon au cours du dépôt. À titre d'exemple, la Figure 22 présente l'influence de la température du substrat entre 30 et 115 °C sur les imageries MEB (Figure 22a) et la rugosité de surface (Figure 22b) pour des films produits dans une décharge de Townsend dans N₂/HMDSO sans agent oxydant. À l'évidence les films deviennent beaucoup moins poreux à plus hautes températures et ceci s'accompagne par une diminution significative de la rugosité de surface [84].

1.4.2 Analyse de la composition chimique

Pour analyser la composition chimique des couches organosiliciées obtenues par PECVD dans les DBDs, il est commun d'utiliser la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée [38,39]. On parle alors de FTIR-ATR (de l'anglais *Fourier Transform Infrared – Attenuated Total Reflectance*). Un schéma de principe du FTIR-ATR est présenté à la Figure 23. Dans ce système, un faisceau infrarouge pénètre un cristal (possédant un indice de réfraction n_c élevé) avec un angle d'incidence θ_i prédéterminé et arrive à l'interface du matériau (possédant un indice de réfraction n_s inférieur à celui du cristal) apposé au cristal. Ce qui se produit en ce point dépend de l'angle d'incidence. Si l'angle est petit, une partie du faisceau est réfléchi de la surface interne du cristal et une autre partie est réfractée hors du cristal, dans l'échantillon, avec un angle de réfraction θ_r associé à l'angle d'incidence. Pour certains angles d'incidence, l'angle de réfraction sera de 90° ; le faisceau restera ainsi dans le cristal et tout le signal sera réfléchi à l'intérieur du cristal, d'où le terme « réflexion totale interne ». Ceci se produit pour un angle d'incidence minimal ou critique θ_c qui dépend des indices de réfraction selon $\theta_c = \sin^{-1}(n_s/n_c)$ [38]. Au point de réflectance interne, les faisceaux incident et sortant produisent de l'interférence constructive, l'amplitude du signal étant plus importante que de part et d'autre. Étant déjà à la surface du cristal, ce signal excédentaire n'a

d'autres choix que d'aller vers le haut, créant une onde évanescente pouvant pénétrer dans l'échantillon jusqu'à une longueur dite d'environ 10 μm .

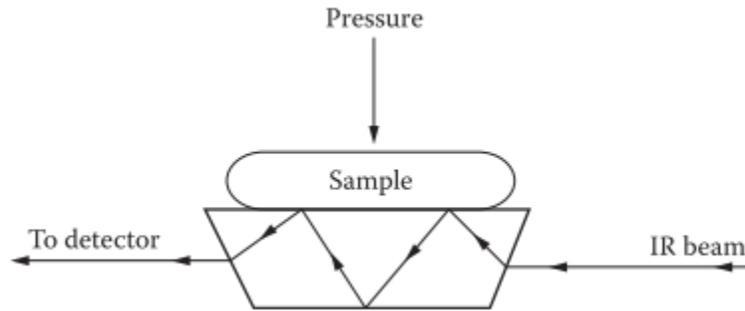


Figure 23. – Réflectance totale interne en spectroscopie FTIR-ATR [38].

Le long de cette longueur dite de pénétration, il sera possible d'exciter différents modes de vibration des molécules composant l'échantillon; quelques exemples de modes de vibration moléculaires sont présentés à la Figure 24.

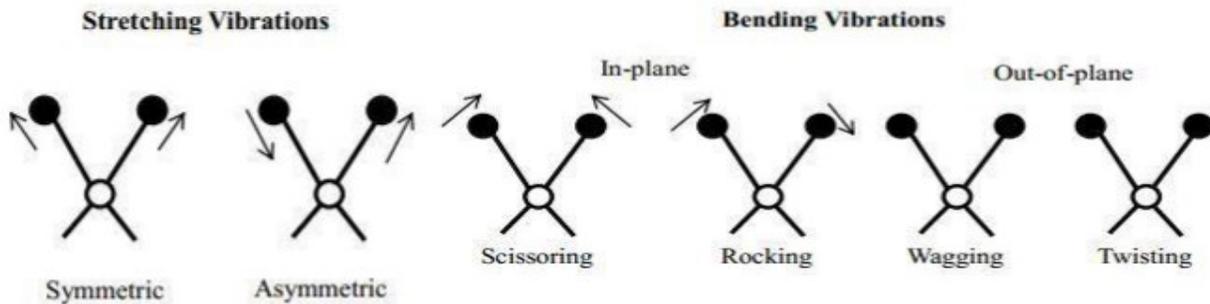


Figure 24. – Exemples de modes de vibrations moléculaire [85].

Comme ces modes de vibration pour une molécule donnée sont associés à des nombres d'onde k spécifiques, il est alors possible d'obtenir un spectre de l'absorbance à partir d'une source lumineuse à large bande et de la loi de Beer-Lambert $A = -\log T = \epsilon bc, T = I/I_0$ [86], où A est l'absorbance, T est la transmittance, ϵ est la constante d'absorptivité molaire, b est le parcours optique à travers l'échantillon, c est la concentration de la molécule analysée dans le matériau, I_0 est l'intensité du faisceau incident et I est l'intensité du faisceau sortant.

Un exemple de spectre FTIR du précurseur HMDSO (sous forme vapeur dans un réacteur) est présenté à la Figure 25 [87]. On note surtout les bandes vibrationnelles du CH à 2964 cm^{-1} , 850 cm^{-1} et 834 cm^{-1} , du CH_3 à 1260 cm^{-1} , du Si-O-Si à 1072 cm^{-1} et du Si-C à 759 cm^{-1} .

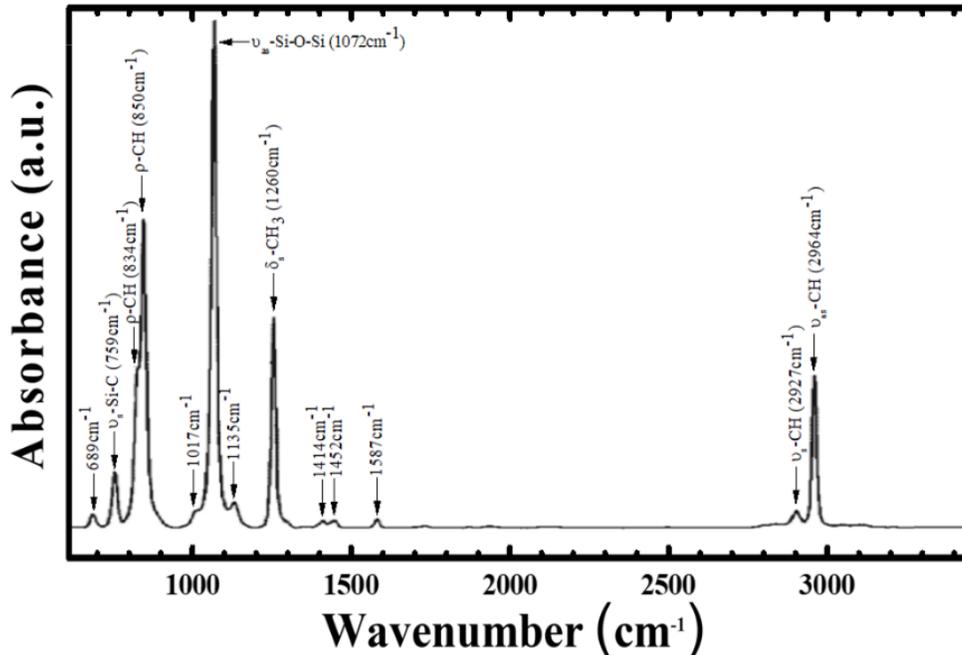


Figure 25. – Spectre FTIR du précurseur organosilicié HMDSO en phase gaz, sans plasma [87].

La Figure 26 montre quelques exemples de spectres FTIR-ATR enregistrés pour des couches de SiOCH produites dans une DBD de N_2/HMDSO pour différentes concentrations relatives de N_2O . Les dépôts ont été réalisés sur un substrat de silicium de sorte que les mesures ne révèlent que des signatures spectrales des dépôts. Sans oxydant ($R=[\text{N}_2\text{O}]/[\text{HMDSO}]=0$), on note la présence de groupes fonctionnels contenant du carbone avec les SiCH_3 , CO et CH. À mesure que la concentration d'agent oxydant dans le plasma augmente, on remarque surtout la disparition de ces groupes due à des phénomènes de gravure conduisant à la formation de produits de réaction volatils comme CO et CO_2 [23,83]. Des matériaux à faible teneur de carbone peuvent aussi être obtenus en exposant les couches en N_2/HMDSO à des traitements subséquents dans N_2 [88].

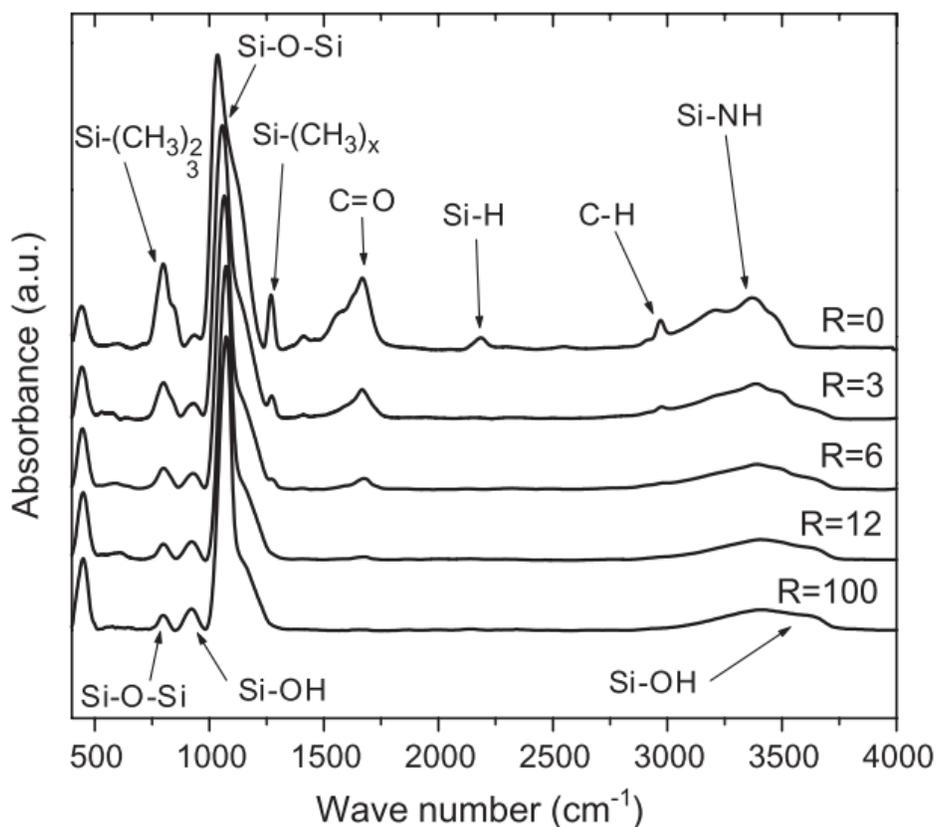


Figure 26. – Spectres ATR-FTIR normalisés de couches minces organosiliciées déposées sur silicium par PECVD en fonction de $R=[N_2O]/[HMDSO]$ dans des DBDs $N_2+N_2O+HMDSO$ [81].

Les propriétés chimiques des couches minces obtenues par PECVD peuvent aussi être ajustées en variant la température de l'échantillon au cours du dépôt. À titre d'exemple, la Figure 27 présente les données de Peterson *et al.* [84] pour des dépôts obtenus dans des décharges de Townsend dans $N_2/HMDSO$. Lorsque la température du substrat augmente, on note une diminution des groupes fonctionnels carbonés. Quant au silicium, on remarque une diminution de l'amplitude des bandes de $SiCH_3$ et des contributions à 1125 cm^{-1} attribuées aux chaînes de $Si-O-Si$ et/ou aux liaisons $Si-O-C$ bond [84]. Selon les auteurs, ceci indique une diminution de la porosité dans les films avec l'augmentation de la température, en bon accord avec les photographies MEB de la Figure 22.

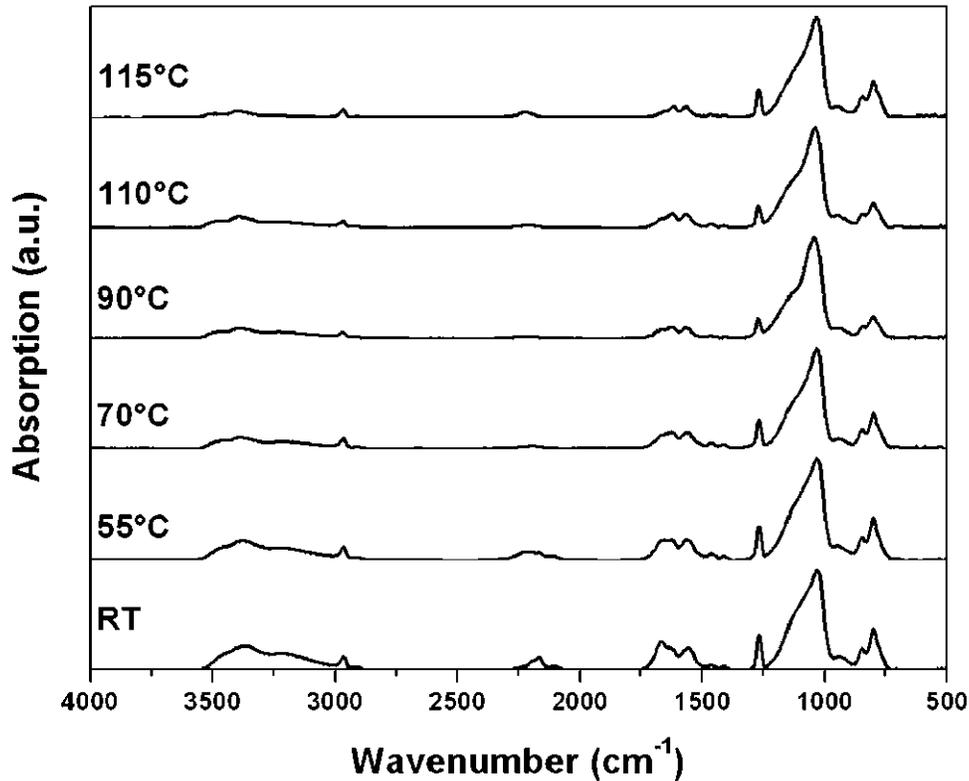


Figure 27. – Spectres ATR-FTIR de couches minces organosiliciées déposées sur silicium par PECVD en fonction de la température du substrat dans des DBDs dans N_2 +HMDSO [84].

Des changements en fonction de la température du substrat surviennent également dans des décharges en présence d'agents oxydants. Par exemple, la Figure 28 présente les données de Peterson *et al.* [84] pour des dépôts obtenus dans des décharges de Townsend dans N_2 /HMDSO/ N_2O . À température ambiante, la signature carbonée disparaît complètement et les spectres révèlent la présence de groupes Si-OH. Quant à la bande de Si-O-Si, elle peut être divisée en deux contributions : AS1 (plus intense, aussi appelée TO1, située à 1070 cm^{-1} et associée à la vibration d'étirement asymétrique $-O-Si-O-$ dans la silice) et AS2 (moins intense, aussi appelée TO2, située à 1140 cm^{-1} et associée à la même vibration mais 180° hors phase). Le rapport de ces deux quantités est typiquement relié au niveau d'organisation structurale dans les couches minces de silice [89]. Dans les conditions opératoires étudiées par les auteurs, on note que ce rapport chute avec l'augmentation de la température. Ainsi, les couches deviennent plus denses lorsque les dépôts sont effectués à plus hautes températures [84].

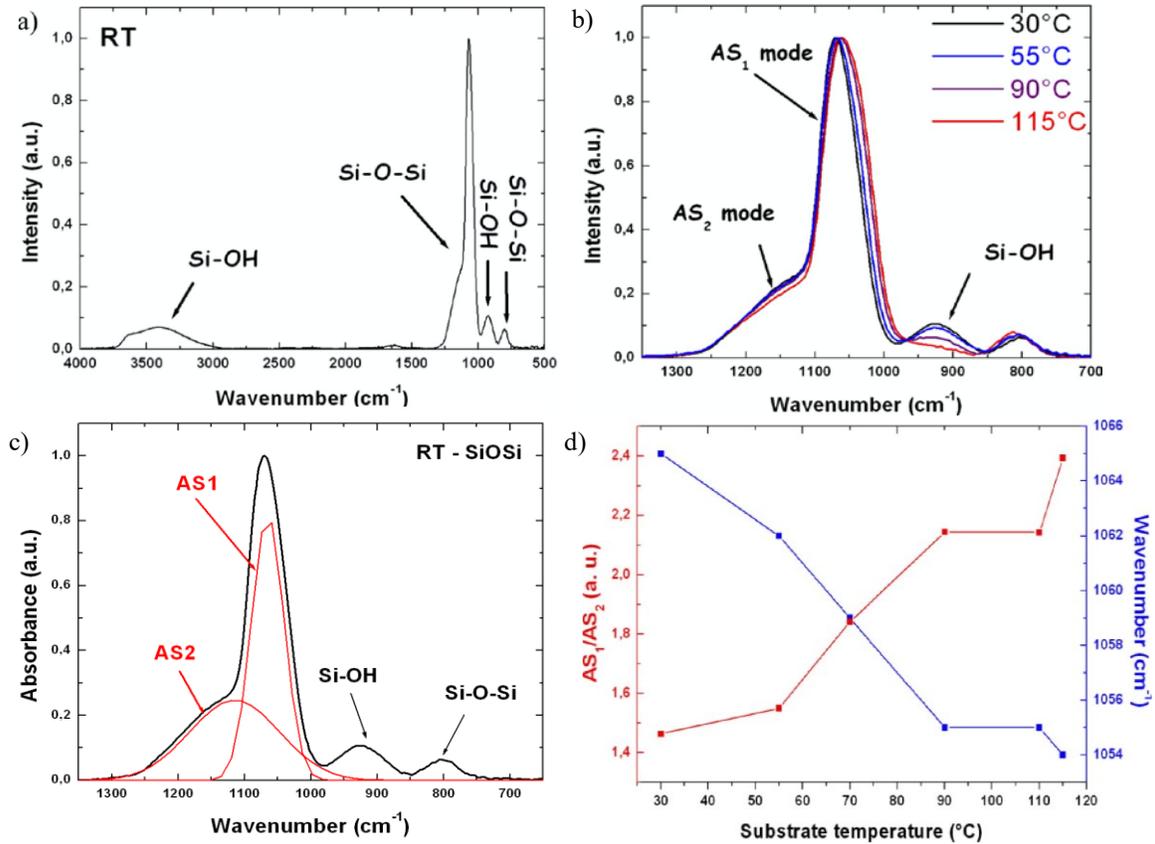


Figure 28. – Spectres FTIR de couches minces organosiliciées déposées sur silicium par PECVD en fonction de la température du substrat dans des DBDs dans N₂+HMDSO+N₂O [84]. En a), le spectre à la température de la pièce et en b) la région Si-O-Si en fonction de la température. En c), un exemple de déconvolution en signaux AS1 et AS2 puis en d) l'influence de la température au cours du dépôt sur le rapport AS1/AS2 et la position de la bande AS1.

1.4.3 Analyse de la mouillabilité à l'eau

Une des conséquences directes de l'ajout d'espèces oxydantes dans le plasma et donc du changement de composition chimique observé par FTIR-ATR est le changement de mouillabilité à l'eau de la surface. Pour déterminer la mouillabilité d'une surface, on utilise la technique de l'angle de contact à l'eau (WCA, de l'anglais *Water Contact Angle*). Par la méthode de la goutte sessile, une goutte d'eau (ou d'un autre liquide de référence) d'un volume prédéterminé est

déposée sur la surface, puis on mesure l'angle de contact. Le Tableau 2 présente les caractéristiques de mouillabilité des surfaces solides.

Tableau 2. – Mouillabilité des surfaces solides [27]. SPHI: superhydrophile, PHI: hydrophile, WPHI: faiblement hydrophile, WPHO: faiblement hydrophobe, PHO : hydrophobe, SPHO : superhydrophobe

Surface	θ (°)
SPHI	$\approx 0^a$
PHI	≈ 0
WPHI	$(56-65) > \theta > 0$
WPHO	$90 > \theta > (56-65)$
PHO	$120 > \theta \geq 90$
SPHO	$> 150^a$

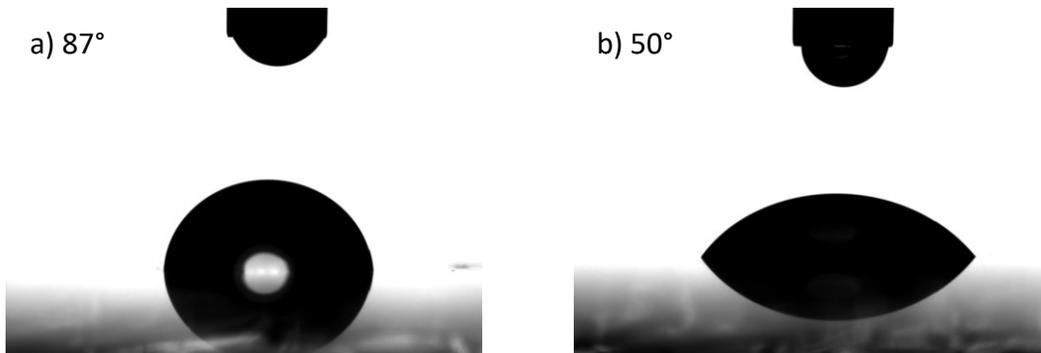


Figure 29. – Mesure d'angle de contact à l'eau de couches minces organosiliciées réalisées par DBD luminecente à pression atmosphérique sur verre – a) He/HMDSO b) He/HMDSO/O₂.

Tel que démontré à la Figure 29 et en accord avec d'autres données présentées dans la littérature [90–92], l'ajout d'oxygène comme agent oxydant dans la DBD avec HMDSO permet d'augmenter la mouillabilité du film et d'obtenir un comportement hydrophile (Figure 29b). Sans agent oxydant, les films sont plutôt hydrophobes (Figure 29a). Ces valeurs peuvent grandement varier selon les conditions opératoires et la nature du substrat. Par exemple, les plasmas He/HMDSO donnent typiquement lieu à des angles de contact autour de 130° sur les substrats dérivés de la biomasse forestière [72,75]. Certains auteurs ont également rapporté la formation

de surfaces superhydrophobes sur l'aluminium dans des plasmas $N_2/HMDSO$ en configuration jet [93]. Des surfaces superhydrophiles peuvent aussi être obtenues avec HMDSO sur substrats de verre dans des milieux fortement oxydés [94].

1.4.4 Analyse des propriétés antibuée

Selon un choix judicieux des conditions opératoires, les couches organosiliciées peuvent également manifester des propriétés antibuée [8,76,78,94]. Pour caractériser ce phénomène, on utilise le plus souvent une méthode qualitative qui consiste à exposer simultanément les films et les substrats non traités à un bain d'eau chauffée à 80°C pendant 30 secondes. Un échantillon est considéré antibuée si on n'observe pas la formation de buée sur la surface exposée. À titre d'exemple, les Figures 30 et 31 présentent des données extraites des travaux de Rodriguez *et al.* [76–78] dans des décharges de Townsend dans N_2/N_2O avec divers précurseurs organosiliciés, notamment le HMDSO et le TMCTS.

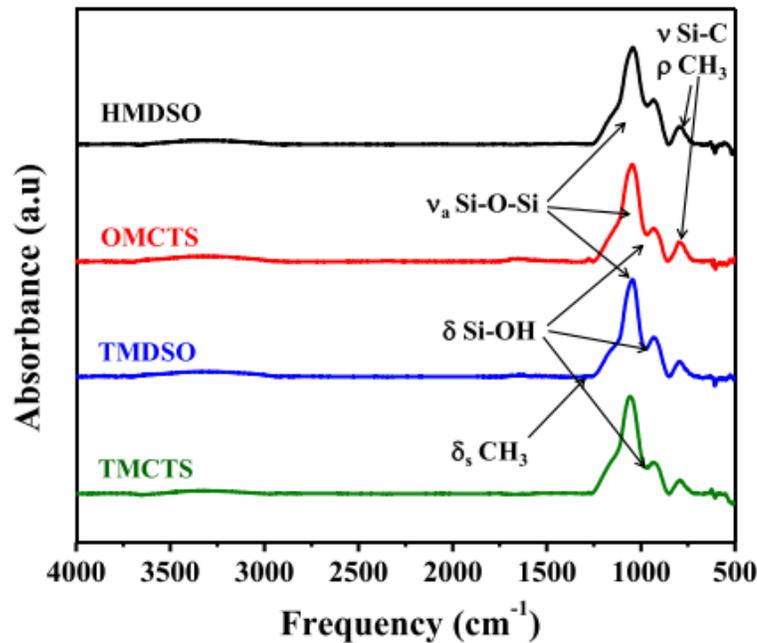


Figure 30. – Spectres FTIR de couches minces organosiliciées réalisées à partir des précurseurs HMDSO, OMCTS, TMDSO et TMCTS [77].

Même si tous les précurseurs étudiés par les auteurs révèlent des spectres FTIR-ATR comparables (Figure 30), seuls les dépôts à base de TMCTS (Figure 31a, b et c) possèdent la

propriété antibuée. Selon les auteurs, ce comportement s'explique par la structure cyclique du TMCTS et la présence de liaisons Si-H dans la molécule mère (voir Figure 19) [77].

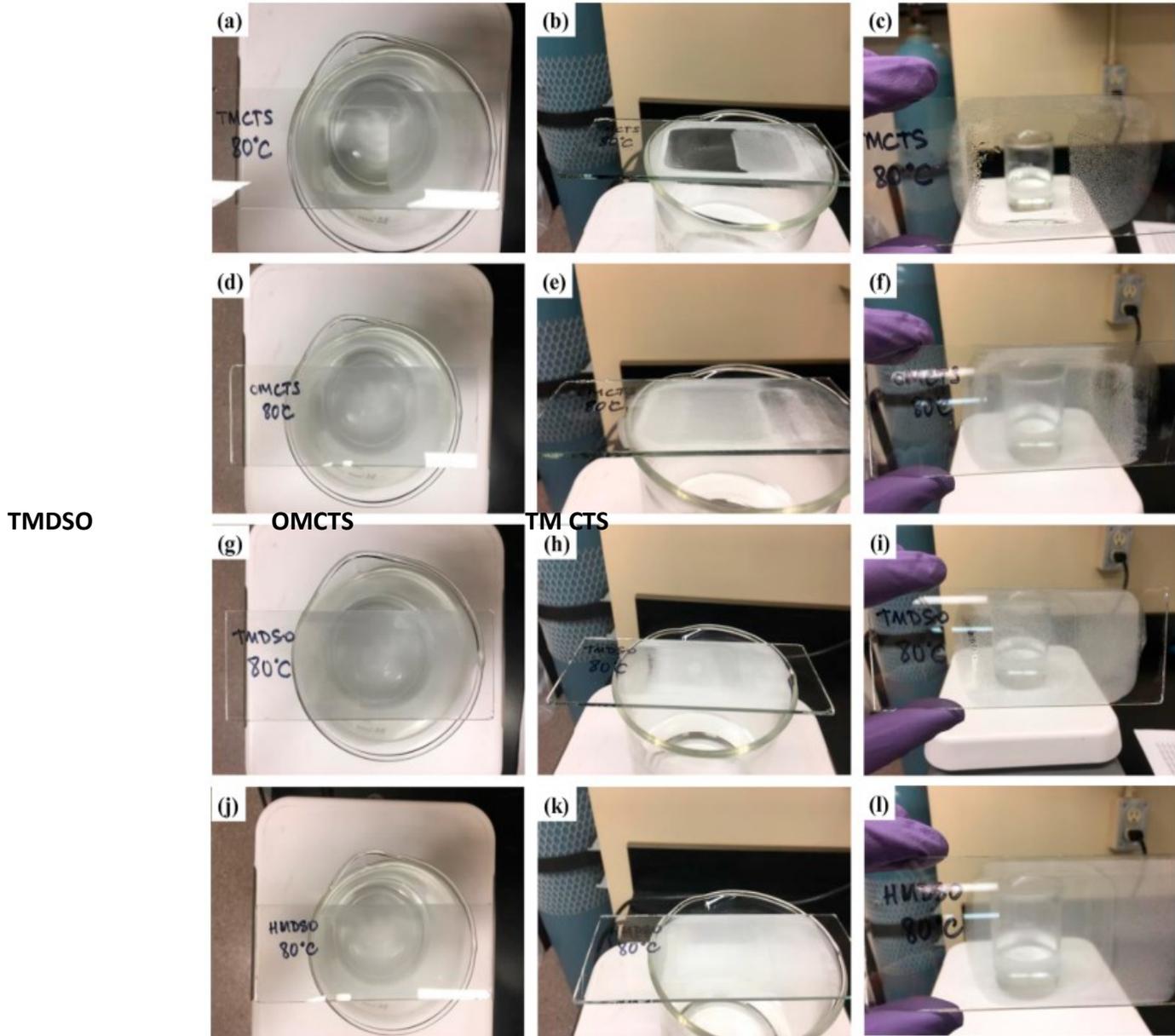


Figure 31. – Vues du dessus (a, d, g, j) et de côté (b, e, h, k) de verres traités par une décharge de Townsend dans N_2/N_2O /organosilicié puis placés au-dessus d'un bécher contenant de l'eau à 80°C pendant 15 s. Verres traités à 1m de distance du bécher suite à l'essai antibuée (c, f, i, l) [77].

Une seconde méthode de caractérisation plus quantitative, basée sur la norme ASTM F 659-06, permet de déterminer si un échantillon possède la propriété antibuée. Elle est décrite en détail par Chevallier *et al.* [95]. En bref, l'intensité d'un faisceau lumineux faisant un aller-retour dans un substrat est mesurée alors que l'échantillon est exposé à de la vapeur d'eau à 50°C. La transmittance doit être maintenue au-dessus de 80% pour au moins 30 secondes pour que le substrat soit qualifié d'antibuée.

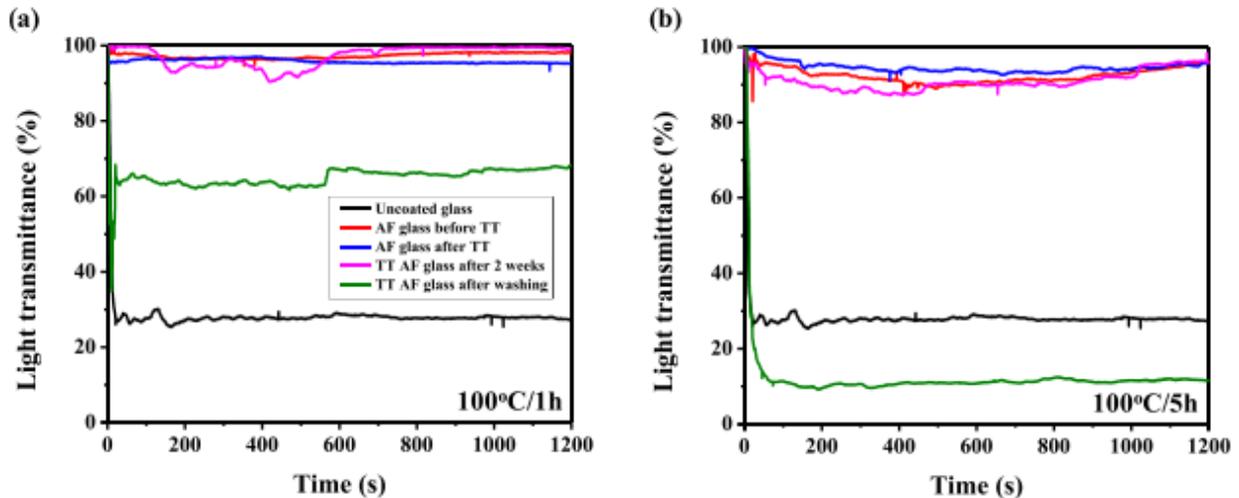


Figure 32. – Mesures de transmittance en fonction du temps pour des verres traités au plasma avec TMCTS exposés à de la vapeur d'eau à (a) 100°C pendant 1h (b) 100°C pendant 5h [77].

Comme le montre la Figure 32, les conditions opératoires développées par Rodriguez *et al.* [76–78] dans des décharges de Townsend dans $N_2/N_2O/TMCTS$ permettent l'obtention de couches antibuée. De plus, les échantillons produits maintiennent leur propriété même lorsque exposés à de la vapeur d'eau à 100°C pendant 5h. Ce comportement est également maintenu suite à un traitement thermique. Cependant, ces couches minces n'ont jamais été soumises à des études détaillées de leurs propriétés mécaniques (module de Young, dureté) sous diverses conditions de vieillissement. Nous reviendrons sur quelques-uns de ces aspects aux chapitres 2 et 3.

1.4.5 Analyse de l'adhésion et de la résistance au rayage

Pour examiner les propriétés d'adhésion et la résistance au rayage (*scratch*) des couches minces, on a typiquement recours à un système de micro ou de nanorayures [40]. Plus spécifiquement, un indenteur muni d'une pointe en diamant de type Rockwell C entre en contact avec la surface du film et la force appliquée par la pointe est mesurée par un capteur inductif. Lors de la mesure, la pointe fait une translation horizontale alors que la force appliquée augmente graduellement le long du parcours. Il devient donc possible, si le système est muni d'une caméra comme à la Figure 33, d'identifier différents modes de défauts dans le matériau (voir Figures 34 et 35), en temps réel. Plusieurs mesures sont ainsi enregistrées simultanément, soit la force normale, la force de friction, le coefficient de Poisson, la profondeur de pénétration, la profondeur résiduelle, le profil de surface et l'émission acoustique.

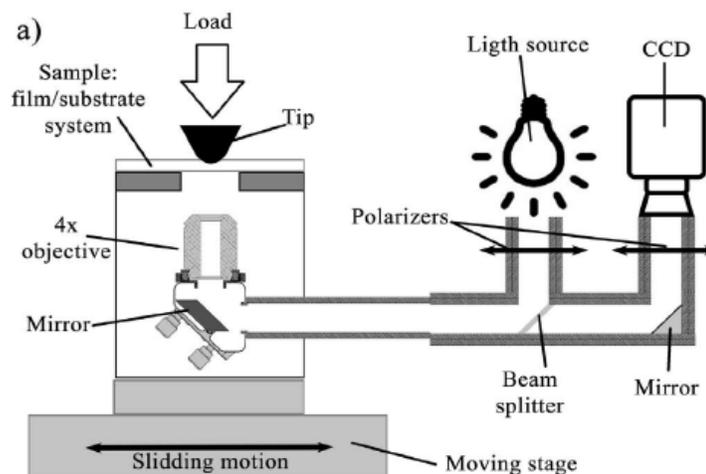


Figure 33. – Schéma de principe du système d'essais de rayures in situ utilisé dans ce projet [40].

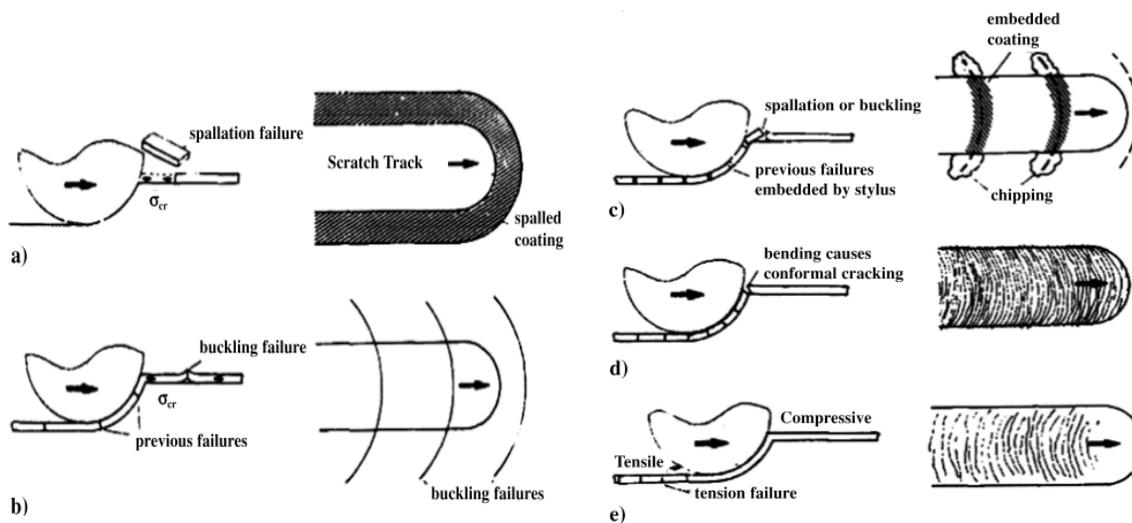


Figure 34. – Représentation schématique des modes de défauts observés lors de l’analyse de l’adhésion, vues en tranche et de dessus : a) effritement, b) échec de flambage, c) écaillage, d) fissuration par compression et e) fissuration par traction [96,97].

Les modes de défauts observables dans les expériences de micro et de nanorayures incluent tous les types de déformations élastiques ou plastiques. La déformation élastique se limite au rétablissement viscoélastique alors que le simple passage de la pointe de l’indenteur déforme la surface du film sans directement briser sa cohésion. Cependant, un recouvrement assez important peut produire un effritement du revêtement et mener à une délamination complète derrière la pointe [97]. Les défauts qui nous intéressent plus particulièrement sont : (i) les fissurations (Figures 34d et e) se produisant à la surface du film et (ii) la délamination se produisant à l’interface substrat/film lorsque le dépôt n’adhère plus au substrat suite à de l’effritement (Figure 34a), de l’écaillage (Figure 34c) ou de l’échec de flambage (Figure 34b), ce dernier type de défaut étant généralement la cause derrière le décollement du film [98,99]. Ces défauts correspondent aux modes 1 et 2 décrits dans Poirié *et al.* [40].

De manière générale, on tente de corrélérer dans les mesures de micro et de nanorayures les défauts définis optiquement avec des contraintes critiques (*critical load* – L_c). L_{c1} (mode 1) est atteint dès que des fissurations sont observées jusqu'à ce que la délamination (L_{c2} - mode 2) devienne évidente.

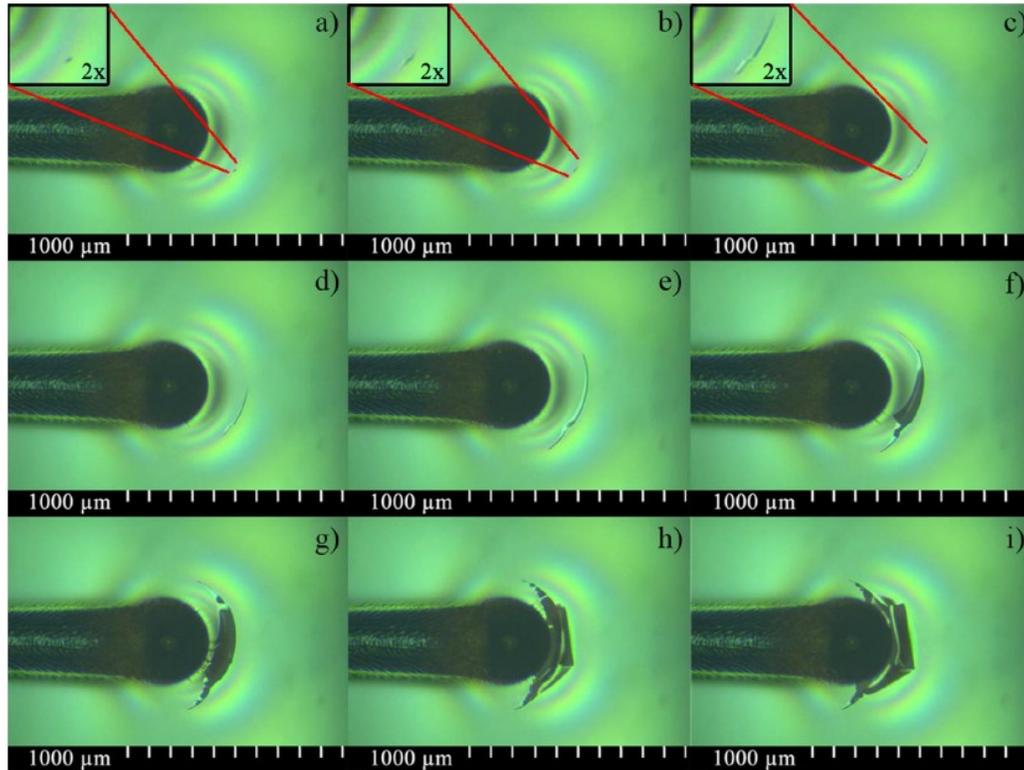


Figure 35. – Processus de délamination partielle à partir d'un défaut déjà présent dans le film [40].

Un exemple de mesure est présenté à la Figure 35. Dans ce cas, on observe la propagation dans l'empilement en compression d'un défaut déjà présent dans le film, un autre phénomène pouvant mener à une délamination. La littérature sur les mesures de micro et de nanorayures sur des couches minces organosiliciées produites par PECVD à la pression atmosphérique est très incomplète. Nwankire *et al.* [100] ont synthétisé, par jet de plasma dans l'hélium et l'azote, des couches minces basées sur la décomposition en phase gazeuse d'HMDSO. Dans les conditions opératoires étudiées, les auteurs rapportent des valeurs de L_{c1} à 8.1mN et de L_{c2} à 21 mN pour les revêtements déposés sur substrats de silicium.

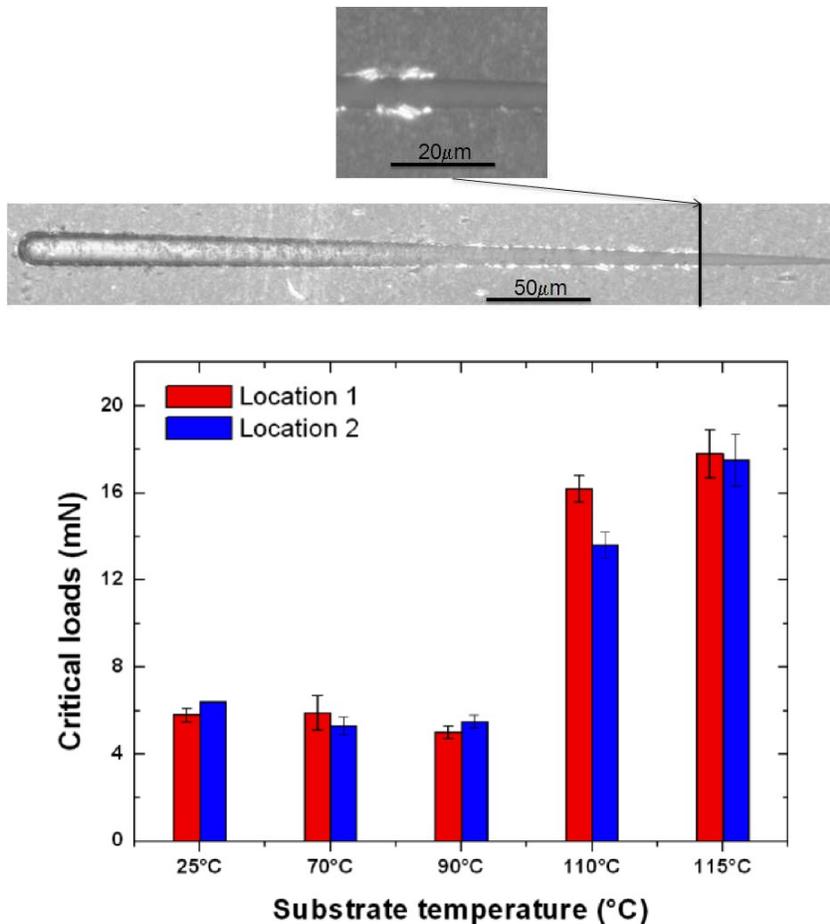


Figure 36. – Exemple de mesure de nanorayures et de valeurs de contraintes critiques obtenues en fonction de la température dans des couches organosiliciées déposées sur PEN [84].

Tel que mentionné précédemment, Petersen *et al.* [84] ont étudié l'effet de la température du substrat pour des couches minces SiOCH produites par des décharges de Townsend avec HMDSO avec et sans agent oxydant. Comme le montre la Figure 36, les valeurs des contraintes critiques obtenues pour les couches de silice (avec agent oxydant) sur substrats de PEN sont d'environ 6mN à basse température et augmentent jusqu'à 18 mN pour les couches plus denses obtenues à plus haute température [84].

1.4.6 Analyse de mesures de nanoindentation

Pour mesurer le module de Young E et la dureté H d'un matériau, on utilise un système d'indentation dont le principe est présenté à la Figure 37, avec une pointe de type Berkovich selon la méthode d'Oliver & Pharr [41]. Les valeurs de ces coefficients sont obtenues à partir du déplacement en fonction de la charge appliquée. Comme le montre la Figure 37b, plus le module de Young d'un matériau est élevé, plus grande est sa capacité à retrouver son état initial à la suite de l'application d'une charge. De même, plus la dureté d'un matériau est élevée, plus grande sera la charge à appliquer pour produire un déplacement.

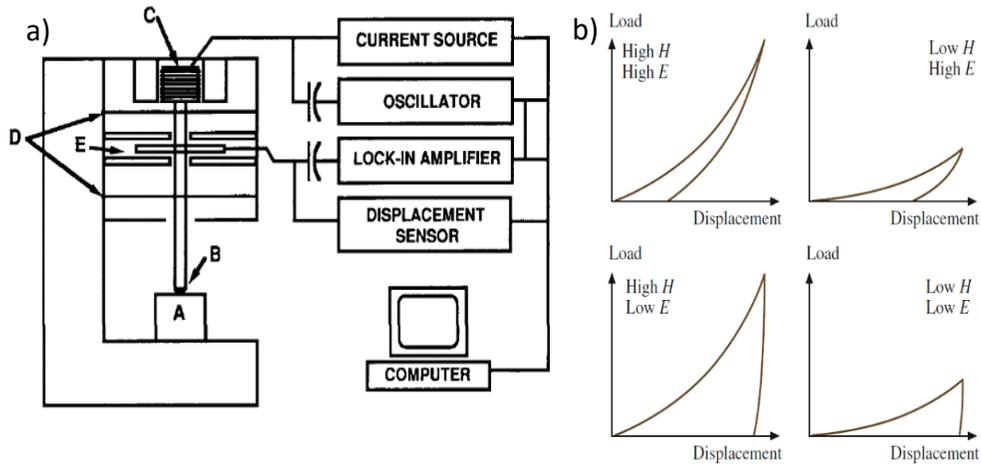


Figure 37. – Principe de l'indentation : a) Schéma de montage avec (A) échantillon, (B) indenteur, (C) bobine d'application de charge, (D) ressorts de guidage, (E) détecteur de déplacement [41] et b) Exemples de mesures avec leur signification physique correspondante [101].

Il est important de préciser que les mesures d'indentation ne fournissent pas le module de Young directement, mais plutôt le module réduit E_r , qui prend en compte la contribution du module de Young de l'indenteur E_i [41] :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1.1)$$

où S est la rigidité mesurée, A est l'aire de contact, ν et ν_i sont respectivement le coefficient de Poisson de l'échantillon et de l'indenteur. La dureté H est obtenue par le rapport de la charge maximale (P_{max}) sur l'aire de contact [41] :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (1.2)$$

Comme pour les mesures de micro et nanorayures, la littérature sur l'influence des conditions opératoires au cours du dépôt sur les propriétés mécaniques de couches minces organosiliciées produites à la pression atmosphérique est elle aussi très incomplète. Dans Rymuza *et al.* [82], on trouve des modules inférieurs à 1GPa jusqu'à 220GPa et des duretés inférieures à 1GPa jusqu'à 15GPa pour des films organosiliciés entre 270 et 440nm d'épaisseur déposés sur silicium dans une décharge de Townsend dans N_2 avec le précurseur HMDSN. Dans Trunec *et*

al. [19,102] ainsi que Sira *et al.* [103], les auteurs ont étudié l'effet de la température du substrat sur les propriétés mécaniques des couches minces faites à partir d'HMDSO et d'HMDSN par AP-DBD. La Figure 38 présente un survol de ces résultats. On note que l'augmentation de la température du substrat mène à une augmentation de la dureté du revêtement. De plus, la mesure d'indentation présentée ici est statistique, ce qui permet de départager les contributions du substrat versus celle du film comme le montre la Figure 38b. Nwankire *et al.* [100] ont obtenu un module de 313 MPa et une dureté de 8MPa avec un jet de plasma à la pression atmosphérique.

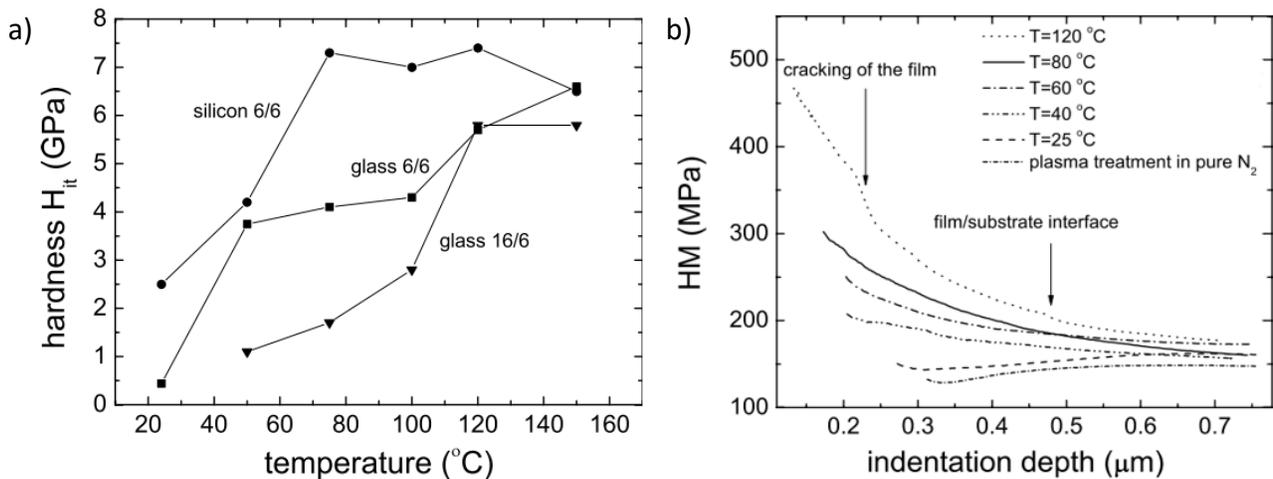


Figure 38. – a) Mesures de dureté Vickers sur silicium et verre pour différentes conditions. Les chiffres indiquent les flux d'air en sccm/d'azote en slm lors du procédé de dépôt b) Mesures de dureté Martens en fonction de la profondeur d'indentation pour différentes températures lors du dépôt [104].

1.4.7 Analyse des propriétés optiques par ellipsométrie spectroscopique

Les couches minces organosiliciées sont fréquemment utilisées pour leurs propriétés optiques [5,33,105,106]. Ces dernières sont généralement mesurées par ellipsométrie spectroscopique. Cette méthode non destructive de caractérisation optique à l'interface de deux milieux permet d'obtenir l'épaisseur d'un dépôt, d'observer sa dynamique de croissance par des mesures *in situ* et de déterminer ses constantes optiques de réfraction n et d'extinction k . Le principe de la mesure est illustré à la Figure 39 avec l'équation fondamentale de l'ellipsométrie.

Un faisceau polarisé linéairement est réfléchi sur un échantillon de sorte que la polarisation et l'intensité du faisceau réfléchi résultant peuvent ensuite être mesurés.

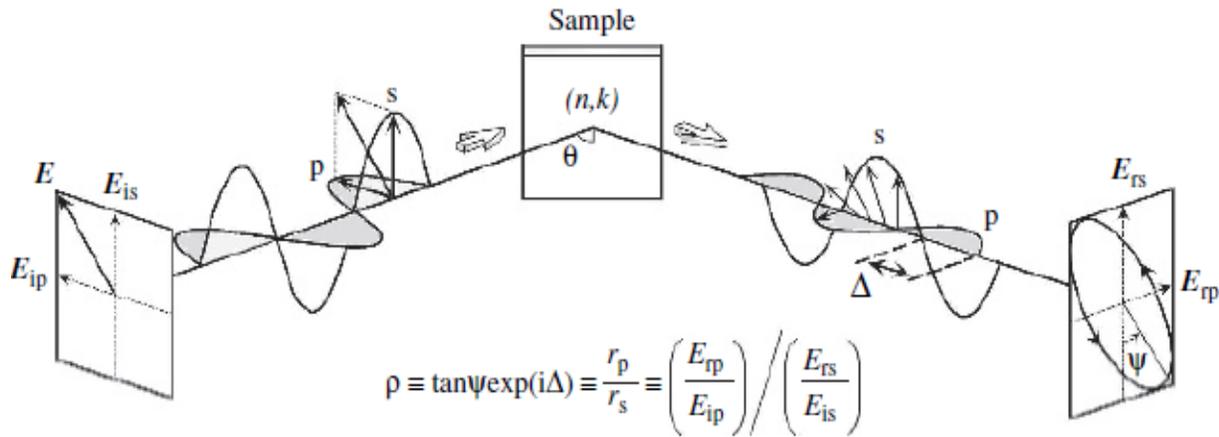


Figure 39. – Principe et équation fondamentale de l'ellipsométrie [107].

De ces données, il est possible d'obtenir ψ , soit le rapport des amplitudes des coefficients perpendiculaire (r_s) et parallèle (r_p) de Fresnel, et Δ , la différence de phase entre le faisceau avant et après sa réflexion sur le substrat. Bien que les mesures d'ellipsométrie soient relativement simples, il est important de développer un modèle adéquat pour reproduire les données et ainsi déterminer les propriétés optiques. Ce modèle considère l'épaisseur du film, sa rugosité, sa composition chimique, son anisotropie, son uniformité, etc. Par une méthode itérative de régression, on cherche alors l'ajustement qui produit l'erreur quadratique moyenne la plus faible. On admettra donc que les propriétés incluses dans le modèle sont celles du film. Il est à noter que (ψ, Δ) sont toujours bons, les résultats obtenus et leur précision dépendent donc entièrement de la justesse du modèle utilisé pour l'interprétation des données.

Pour de la silice, on s'attend à trouver un indice de réfraction de 1,4599 à une longueur d'onde de 550nm [108]. Pour des couches SiOCH avec une forte teneur en carbone, on s'attend à environ 1,5250 [109]. Il est toutefois important de préciser que ces valeurs peuvent grandement varier selon les conditions opératoires du dépôt. Par exemple, Trunec et al. [102] ont synthétisé

des couches minces par AP-DBD avec HMDSO et oxygène. Les auteurs ont étudié l'effet de la température du substrat sur les propriétés optiques obtenues par ellipsométrie spectroscopique. Leurs résultats sont présentés à la Figure 40. On note que l'indice de réfraction varie peu à 550nm, avec des valeurs entre 1.45 et 1.47 (comme pour la silice). On remarque néanmoins des variations à plus hautes longueurs d'onde. De plus, les revêtements déposés à basse température indiquent de l'absorption à basse longueurs d'onde tandis que ceux obtenus à plus haute température montrent un coefficient d'extinction plus faible. Ceci s'explique par une diminution de la teneur en carbone des couches avec l'augmentation de la température. Dans d'autres travaux, ils ont étudiés les propriétés optiques de revêtements à base d'HMDSO et d'HMDSN [19].

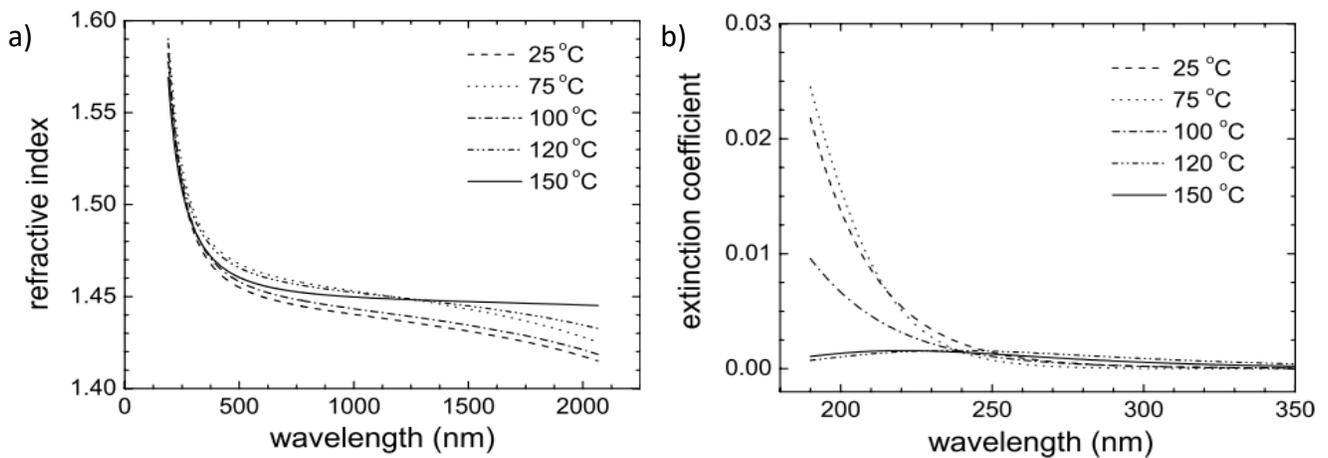


Figure 40. – Propriétés optiques de couches minces à base d'HMDSO produites par AP-DBD en fonction de la température du substrat a) indice de réfraction b) coefficient d'extinction [102].

1.5) Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons posé les bases du dépôt de couches minces par PECVD à la pression atmosphérique. Par la suite, nous avons décrit les principaux régimes des décharges à barrières diélectriques, notamment les décharges filamentaires, les décharges de Townsend et les décharges luminescentes. Les deux derniers types de DBD s'avèrent particulièrement intéressants pour la synthèse de couches minces de par un apport d'énergie homogène sur toute la surface du substrat exposée au plasma, permettant ainsi de produire des films homogènes, lisses et denses. Cependant, l'utilisation de précurseurs organosiliciés peut tout de même mener à des couches inhomogènes et peu denses par l'introduction de groupes fonctionnels à base de carbone. L'ajout d'un agent oxydant, tel l'oxygène ou le protoxyde d'azote, a pour effet de graver ces groupes fonctionnels et de conduire à la formation de produits de réaction volatils comme CO ou CO₂. Un autre effet de l'ajout d'un agent oxydant est l'augmentation de la mouillabilité des couches minces organosiliciées, ce qui permet d'obtenir des couches hydrophiles, voire superhydrophiles selon les conditions opératoires. Il fût même avancé que grâce à sa structure cyclique, le précurseur organosilicié TMCTS introduit dans une décharge de Townsend dans N₂/N₂O pouvait mener à l'obtention de couches minces possédant des propriétés antibuée. Cependant, comme pour la plupart des études sur les dépôts des couches minces organosiliciées obtenues dans des plasmas froids à la pression atmosphérique, les films synthétisés sur verre par le procédé breveté par Rodriguez *et al.* [8]. n'ont pas été soumis à une étude approfondie de leurs propriétés optiques, mécaniques et d'adhésion. Les relations entre ces propriétés et les propriétés physico-chimiques de ces couches minces sont donc très peu connues. Dans les chapitres suivants, nous tenterons donc de mettre en lumière certains de ces aspects.

Chapitre 2 – Relations structures-propriétés des couches SiOCH : comparaison des dépôts à basse et haute pression.

Comme les propriétés optiques, mécaniques et d'adhésion des couches minces organosiliciées produites par PECVD dans des DBDs à la pression atmosphérique sont peu documentées dans la littérature, on propose dans ce chapitre d'analyser ces propriétés à partir d'une étude comparative avec des revêtements obtenus par PECVD à basse pression. Les données sont présentées sous la forme d'un compte de rendu de conférence de l'International Symposium on Plasma Chemistry qui s'est tenu à Naples en Italie au mois de juin 2019.

Résumé

Une décharge à barrière diélectrique à la pression atmosphérique (AP-DBD) ainsi qu'un plasma à couplage capacitif à basse pression (LP-CCP) ont été utilisés synthétiser des films de SiOCH sur substrats de verre. Pour le procédé d'AP-DBD opéré dans hélium avec HMDSO pour la PECVD, les caractéristiques courant-tension révèle un régime homogène de décharge luminescente. Les couches minces déposées par plasma furent analysées par FTIR et angle de contact pour lier leur mouillabilité avec leur composition chimique. Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des films, des essais de rayage ont été réalisés. Les deux films présentent des propriétés similaires, un résultat positif pour le procédé d'AP-DBD.

Synthesis of SiO_x thin films on glass substrate: a comparison between atmospheric and low-pressure plasma processes

M. Beauchemin^{1,2}, J. Profili¹, T. Schmitt³, N. Naudé²,
J.E. Klemberg-Sapieha³, L. Martinu³, and L. Stafford¹

¹Département de Physique, Groupe PPHARE, Université de Montréal, Montréal, Canada

²Université de Toulouse, UPS, LAPLACE, Laboratory on Plasma and Conversion of Energy, Toulouse, France

³Département de génie physique, Groupe FCSEL, Montréal, Canada

Abstract: Atmospheric pressure dielectric barrier discharges (AP-DBD) and low-pressure capacitively coupled plasma (LP-CCP) were used to synthesize SiO_x coatings on glass surfaces. In the AP-DBD operated in helium with HMDSO for PECVD, current-voltage characteristics revealed homogeneous glow discharge regime. Plasma-deposited thin films were then analyzed by FTIR and water contact angle to link their surface chemistry with their wetting properties. Micro-scratch analysis were also performed to assess the mechanical properties of the films. Both thin films exhibit alike properties, a positive outcome for the AP-DBD process.

Keywords: AP-DBD, Intelligent glass, HMDSO, FTIR, Water contact angle, Micro-scratch

1. Introduction

The glass industry has been expanding its market with the increase of highly valuable intelligent glass products. Active commodities such as electrochromic [1], photochromic [2] or thermochromic [3] glasses reveal changes of the glass optical properties as a reaction to applied forces. On the other hand, passive products do not require to be under constraint to act, opening the way to more eco-responsible intelligent glass products by limiting maintenance and energy spending. These solutions are often the results of nanostructured thin films with diverse properties, such as self-cleaning [4] or anti-reflective [5], deposited on glass surfaces.

By modifying the wetting properties of a surface by thin film deposition, it is possible to create optical coatings presenting hydrophobic or hydrophilic characteristics [6]. The functional groups responsible for these chemical characteristics can be used to improve the efficiency of a wide array of technological applications such as analytical instruments [7], surgical procedures [8], energy production [9], transportation [10], and food packaging [11].

The industrial viability of optical coatings greatly depends on their mechanical properties, such as adherence to the substrate and resistance to wear and tear. In this context, wet chemical solutions can give access to a variety of new properties. However, such processes based on the surface application of either cream, oil, or spray often present poor adherence to glass substrates. This greatly limits the durability of such treatments and thus significantly increases glass maintenance costs.

Due to their dry chemical nature, thin films deposited by plasma processes are generally more adhesive to the surface than their wet counterparts. In many cases, this leads to a better longevity of the coatings and therefore greatly reduces the need for maintenance. Plasmas can also give place to eco-friendly processes as they eliminate the

need for solvents and require low consumption of chemicals and energy.

In the last years, non-thermal plasmas at atmospheric pressure, for example dielectric barrier discharges (DBDs), have been proposed as an alternative to low-pressure plasma processes for continuous, in-line deposition of thin films over large area substrates [12]. This aspect is particularly interesting for the glass industry that often requires large-area deposition of functional, nanostructured coatings with very high throughputs.

In this study, hydrophilic coatings are synthesized on glass substrates using a dielectric barrier discharge at atmospheric pressure with helium as working gas, hexamethyldisiloxane (HMDSO) as precursor, and oxygen as oxidant gas. The chemical and mechanical properties of these plasma-deposited coatings are compared to those obtained by the well-established PECVD technique in a low-pressure plasma.

2. Experimental procedure

The experiments were conducted with a plane-to-plane DBD cell contained in a vacuum chamber. The cell is comprised of two electrodes made from metallic paint deposited on alumina plates. A schematic of the DBD cell is shown in figure 1.

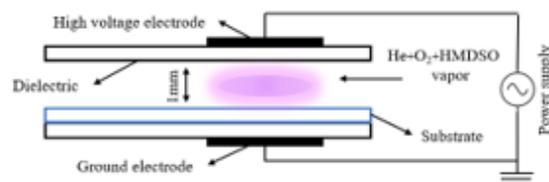


Fig. 1. Schematic of the dielectric barrier discharge cell for plasma deposition of functional coatings in non-thermal plasmas at atmospheric pressure.

Glass substrates were cleaned for 30 minutes. A 3 steps bathing cycle using ethanol, acetone and distilled water in a sonic bath was performed. Substrates were rinsed with distilled water between each 10 minutes step. Once dried with pressurized air, a substrate was placed on the ground electrode. The gaseous gap between the glass substrate and the high-voltage electrode is set to 1 mm using two glass slides placed on the side; these glass slides also force the flow of gas along the substrate surface.

Gases, helium as carrier gas, HMDSO as precursor vapor (after evaporation), and oxygen as oxidant gas, were injected in the gap using a diffuser located at one end of the high-voltage electrode. Discharges were produced by applying a sinusoidal voltage (12 kHz). Electrical measurements were recorded by a high voltage probe (Tektronix P6015A) and a wide-band terminated current transformer (LILCO Ltd. 13W5000), both signals were displayed on an oscilloscope (Tektronix DPO5204B).

An FTIR spectrometer (Vertex 70, Bruker) was used to perform the measurements of coating's chemistry at the beginning, centre and end of the deposit zone on the glass substrate. Measurements were normalized using the Si-OH peak corresponding to the bending vibration mode of the bond [13], at 909 cm^{-1} , dominating all spectrums.

A contact angle goniometer (OneAttention Theta, Biolin Scientific) was used to measure the static contact angle with the software (Attention) controlling the camera and sessile drop process. A droplet of $15\mu\text{L}$ in volume is deposited on the surface at the beginning, centre and end of the deposit zone on the glass substrate.

A micro-scratch tester (CSM) was used to assess the adhesion and scratch resistance of the coating [14, 15]. The tests were performed with a Rockwell type C tip of $100\mu\text{m}$ radius, a starting load of 0.03 N and a final load of 15 N over a 2 mm distance at a speed of 4 mm/min .

3. Results and discussion

On *figure 2*, electrical measurements are shown in the presence of glass substrate. The applied voltage (V_a) appears as coloured dots while the discharge current (I_m) are coloured lines. Each discharge current curve presents typical characteristics of homogenous discharges with current pulses lasting between 5 to $10\mu\text{s}$ [16]. In addition, the shape of the peaks is characteristic of glow discharges in helium gas at atmospheric pressure [17]. Hence, coatings were deposited under homogenous glow discharges.

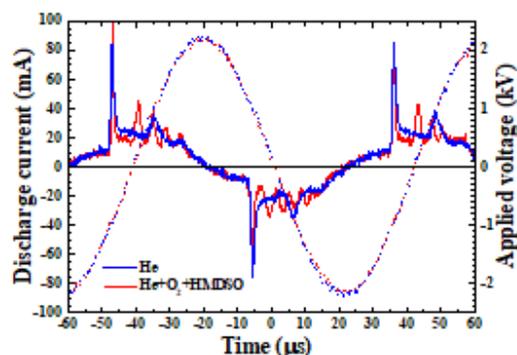


Fig. 2. Current-voltage characteristic of homogenous discharges with or without precursor and oxidant gas.

The glass samples were under vacuum for 15 minutes before treatment to minimize the impurities in the discharges. Atmospheric pressure treatment lasted for 35 minutes, with 1.5 sccm oxidant gas, 0.04 sccm of precursor and 3 L/min helium carrier gas.

Fourier-transform infrared spectroscopy was performed on the treated surface to analyze the chemical composition of the coatings. Results are shown on *figure 3*. In both atmospheric-pressure and low-pressure made samples, OH groups are noticed with the large band from 2800 to 3650 cm^{-1} ; this is a typical feature during deposition of hydrophilic coatings. The atmospheric pressure coating also reveal a peak at 1025 cm^{-1} , associated to the asymmetric vibration mode of the Si-O-Si bond [13]. This indicates that the silica-like lattice is more disordered than the one obtained in low-pressure plasmas.

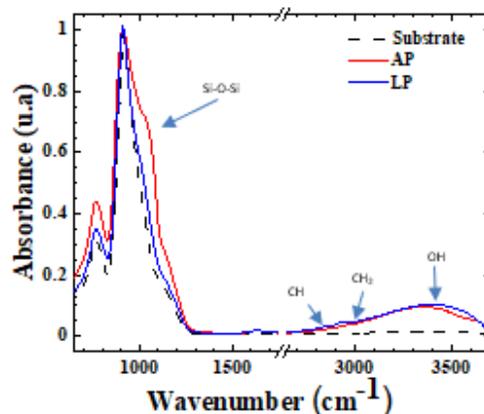


Fig. 3. FTIR measurements of coatings at atmospheric (red) and low (blue) pressure.

While their impact is certainly minimal, the low-pressure coating contains trace amounts of organic impurities with CH and CH₂ small blobs at 2854 cm⁻¹ and 2971 cm⁻¹ respectively, which can be attributed to undesired carbon residues in the reactor. Additional measurements are currently underway to optimize the obtained coatings and their chemistry.

Contact angle measurements were done to characterize the wetting properties of the coatings. *Figure 4* shows that the static contact angle on the low-pressure coating was 50°. As for the atmospheric pressure coating, it was 51.3±0.7°, representing the mean value obtained from measurements at beginning, centre and end of the deposit zone on the glass substrate. These values are characteristic of hydrophilic coatings [18].

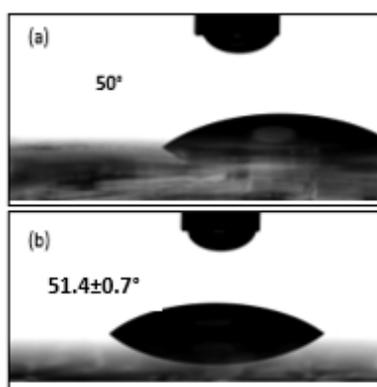


Fig. 4. Contact angle measurements.
(a) Low Pressure (b) Atmospheric Pressure

Micro-scratch testing was performed on the coatings to assess their mechanical properties. *Figure 5* shows no delamination of the coatings, which testifies for their good adherence to the glass substrate. Both coatings present plastic deformation (circles) resulting from the compression and tension of the layer under moving stress. The observed cracks are attributed to the glass substrate under the coatings breaking down violently once the scratch test was completed. In-situ observations during the tests, with a video camera mounted on the scratch tester, were also made to understand the complex formation mechanisms of defects in both the thin films and at the interface with the glass substrate.



Fig. 5. Optical microscope pictures of micro-scratch performed on coatings (a) Low Pressure (b) Atmospheric Pressure. Maximum load of 15N (orange dashes).

[This demonstrates that both low-pressure and atmospheric-pressure coatings possess adequate adherence and scratch resistance properties, which is promising as we would have expected low-pressure coatings to possess much better mechanical properties due to their highly ordered silica lattice.

4. Conclusion

Electrical properties of non-thermal DBD at atmospheric pressure have been shown for the admixture O₂+ HMDSO added to the nominally pure He plasma. All coatings were produced in the homogenous glow discharge regime. The chemical structure of the coatings was analyzed by FTIR. It was shown that the coatings presented an important quantity of hydroxyl hydrophilic groups. Contact angle measurements confirmed the hydrophilic properties of the coatings with contact angles in the 0-65° range depending on the experimental conditions. Micro-scratch testing assessed the adherence of the coatings on the glass substrate and their resistance to stress.

This demonstrates that atmospheric pressure plasma processes can mimic very well the properties of silica coatings obtained in low-pressure plasmas, a very promising result for applications requiring continuous, in-line deposition of coatings over large area substrates.

5. References

- [1] A. Kraft, Sol. Ener. Mater. & Sol. Cells **93** 2088–2092 (2009)
- [2] W.H. Armistead, Science, New Series, **144**, 3615, 150-154 (1964)
- [3] I.P. Parkin, J. of Chem. Ed., **83**, 3 (2006)
- [4] I.P. Parkin, J. Mater. Chem. **15**, 1689–1695 (2005)
- [5] H.K. Raut, Ener. Environ. Sci., **4**, 3779 (2011)
- [6] L. Martinu, J. Vac. Sci. Technol. A **18.6**, (2000)
- [7] K. Oguri, J. Mater. Res **16**, 2, (2001)
- [8] K. B. Greenland, Anaesthesia and Intensive Care **40**, 4, (2012)
- [9] X. Lu, Surface & Coatings Tech. **206**, 1490–1494 (2011)
- [10] P. Pretto, eLife (2012)
- [11] L. Introzzi, ACS Appl. Mater. Interfaces, **4**, 3692–3700 (2012)
- [12] F. Massines, Plasma Process. Polym. **9**, 1041–1073 (2012)
- [13] J. Profili, Surface & Coatings Tech. **309**, 729–737 (2017)
- [14] G. Abadias, J. Vac. Sci. Tech. A **36**(2), (2018)
- [15] T. Poirié, Tribology Inter. **109**, 355–366 (2017)
- [16] O. Levasseur, Plasma Process. Polym. **9**, 1168–1175 (2012)
- [17] F. Massines, Plasma Phys. Control. Fusion **47**, B577–B588 (2005)
- [18] I.R. Duran, Progress in Mater. Sci. **99**, 106–186 (2019)

En complément des résultats présentés dans le compte-rendu de conférence, nous avons réalisé des mesures additionnelles sur une gamme plus étendue de conditions opératoires. Les détails pour la pression atmosphérique et la basse pression sont précisés dans le Tableau 3.

Tableau 3. – Conditions opératoires utilisées pour les dépôts de couches SiOCH sur verre à pression atmosphérique et à basse pression. P est la puissance injectée, U_B la tension d'auto-polarisation et t_f est l'épaisseur des films.

	[HMDSO]	[O ₂]	P	U_B	t_f
AtmP1	0.04 sccm	0 sccm	21.1 mW/cm ²	n/a	500 nm
AtmP2	0.04 sccm	1.67 sccm	21.1 mW/cm ²	n/a	500 nm
AtmP3	0.04 sccm	3.34 sccm	21.1 mW/cm ²	n/a	500 nm
AtmP4	0.04 sccm	5 sccm	21.1 mW/cm ²	n/a	500 nm
AtmP5	0.04 sccm	2.5 sccm	21.1 mW/cm ²	n/a	500 nm
LowP1	3 mTorr	0 mTorr	65W	-150V	641 nm
LowP2	3 mTorr	3 mTorr	65W	-150V	751 nm
LowP3	3 mTorr	3 mTorr	65W	-300V	1528 nm
LowP4	3 mTorr	6 mTorr	65W	-150V	831 nm

Dans ces conditions opératoires, nous avons effectué une étude détaillée de la région 800-1300 cm⁻¹ des spectres FTIR. Cependant, pour les mesures en mode ATR des couches déposées sur substrat de verre, il peut être difficile de différencier le signal du substrat versus celui de la couche mince. Pour mieux cibler les diverses contributions, les mesures ATR ont été comparées à des mesures en transmission sur un échantillon de silicium (transparent à l'infrarouge). Les données sont présentées à la Figure 41. De ces graphiques, il est possible d'identifier les régions où la couche présente une absorption négligeable (zones grises). Nous avons donc sélectionné ces zones pour soustraire la contribution du substrat et ainsi isoler le signal ATR de la couche SiOCH seulement. Les spectres ainsi corrigés se retrouvent dans la région centrale de la Figure 41.

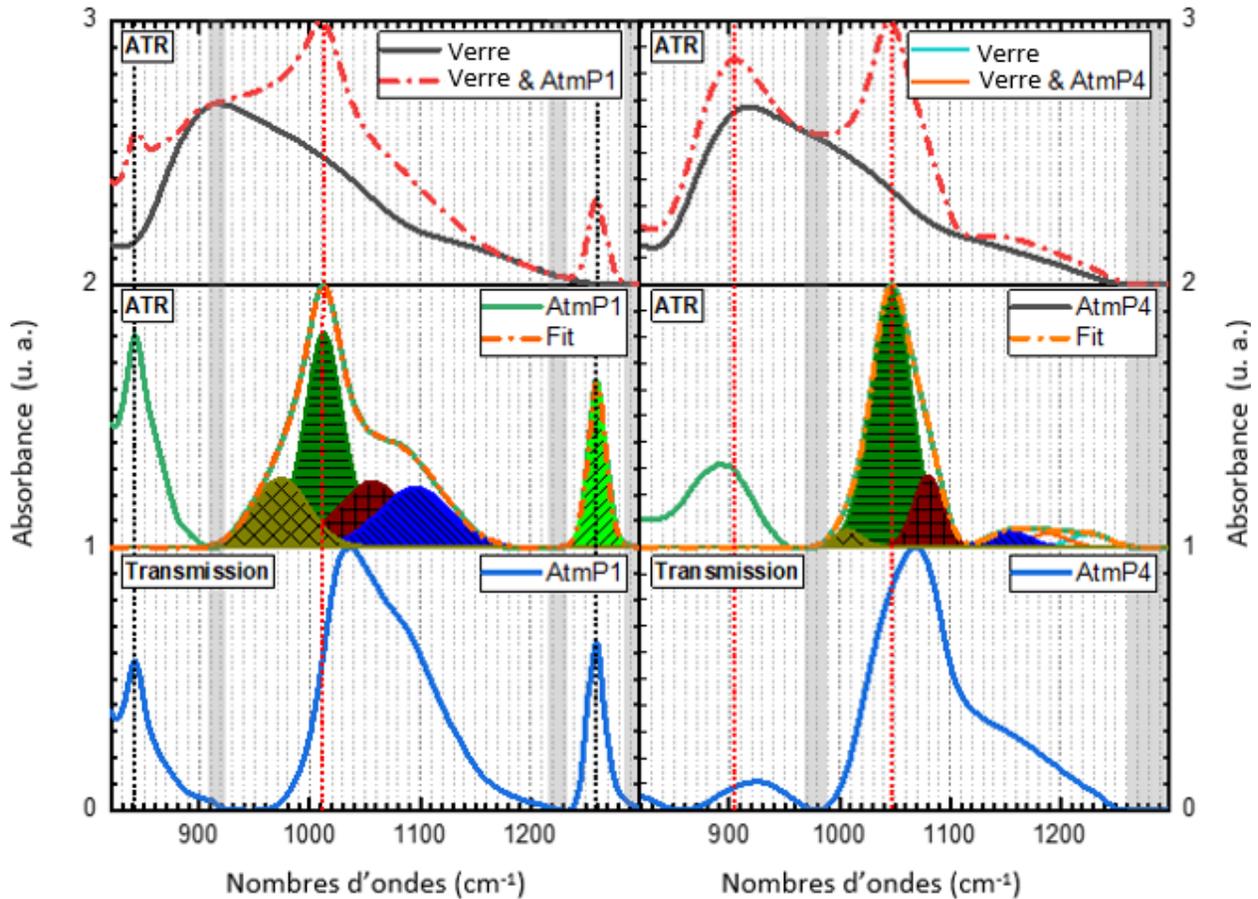


Figure 41. – Ligne du haut : spectre ATR des couches SiOCH sur substrat de verre pour AtmP1 et AtmP4 ; Ligne centrale : spectre en transmission des couches SiOCH sur substrat de silicium.

De ces spectres, il est possible d'extraire 5 contributions principales, incluant la bande AS1 (située à environ 1020 cm^{-1} et associée à la vibration d'étirement asymétrique -O-Si-O- dans la silice) et la bande AS2 (située à environ 1065 cm^{-1} et associée à la même vibration mais 180° hors phase). Le rapport de ces deux quantités est typiquement relié au niveau d'organisation structurale dans les couches minces de silice [89]. Quant aux bandes situées à 980 cm^{-1} et 1130 cm^{-1} , elles peuvent être liées au O-Si-C ou Si-O-Si [110] et Si-O-C [111], respectivement. Enfin, celle à 1270 cm^{-1} est due au SiCH_3 [112]. Comme le montre la Figure 41, les contributions impliquant le carbone diminuent fortement en présence d'agents oxydants dans le plasma.

À partir des données de la Figure 41, il est possible de corrélérer le rapport AS1/AS2 avec le niveau d'organicité de la couche mince défini par $\text{SiCH}_3/\text{AS1}$; les données sont présentées à la Figure 42. Dans tous les cas, on mesure un désordre structural plus important avec une augmentation de la teneur en carbone dans la couche mince de SiOCH . Cependant, pour une même valeur d'organicité, les couches à pression réduite sont caractérisées par une meilleure organisation structurale.

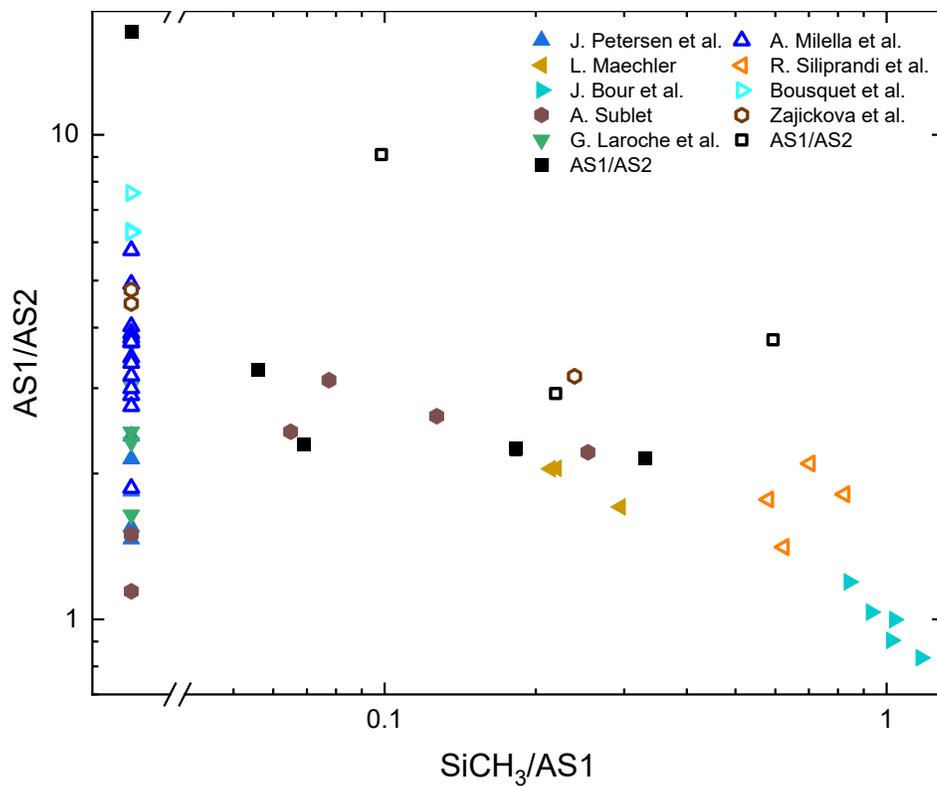


Figure 42. – Corrélation entre le niveau de désordre structural donné par AS1/AS2 et l'organicité des couches minces SiOCH donné par $\text{SiCH}_3/\text{AS1}$. Les données sont présentées pour la pression atmosphérique (symboles pleins) mais aussi pour la basse pression (symboles ouverts). Plusieurs valeurs tirées de la littérature sont aussi montrées à titre de comparaison [23,39,84,112–118].

La Figure 43 présente des mesures de nanoindentation pour AtmP4 : le module de Young (E , à gauche) et la dureté (H , à droite). Près de la surface (profondeur de pénétration <50 nm), les valeurs résultent uniquement de la couche tandis que plus profondément, on mesure les valeurs du substrat (plateau).

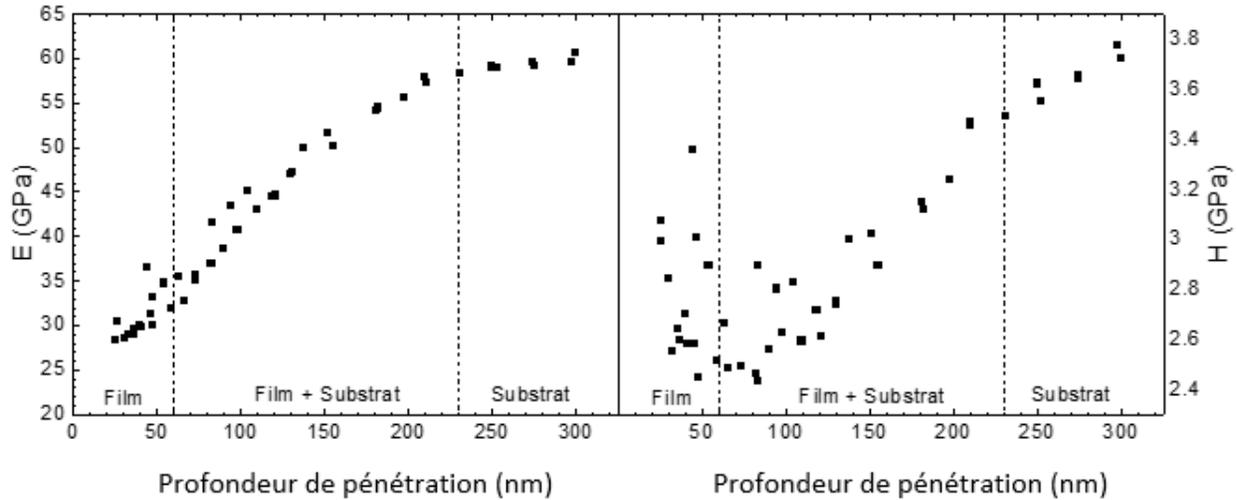


Figure 43. – Exemple de mesures de nanoindentation pour AtmP4.

Nous avons corrélé les mesures de E et H avec l'organicité de la couche SiOCH : les valeurs sont présentées à la Figure 44. On note que E et H diminue avec l'organicité de manière générale. Le module de Young va de 28 GPa à 0.6 GPa alors que le ratio $\text{SiCH}_3/\text{AS}_1$ passe de 0 à 0.027 pour les échantillons faits à la pression atmosphérique. Pour les échantillons à basse pression, E va de 18.6 GPa à 3.9 GPa. La dureté passe de 2.3 GPa à 0.2 GPa à la pression atmosphérique et de 2.6 GPa à 0.6 GPa à basse pression pour un même ordre de grandeur d'organicité. De plus, on trouve que l'index de plasticité, donné par H/E , augmente avec l'organicité, passant de 0.08 à 0.33 pour les couches à la pression atmosphérique. Cela suggère que les couches minces plus organique possède une meilleure résistance à la déformation plastique. En revanche, on note que H/E est constant pour les échantillons à basse pression, suggérant des films plus denses. Somme toute, on mesure des propriétés mécaniques comparables entre les couches d'organosilice faites par les procédés à pression atmosphérique et à basse pression. Ainsi, en dépit des changements dans les

dynamiques de dépôt et dans les mécanismes d'interactions plasmas-surfaces, les deux types de procédés semblent donner lieu aux mêmes relations structures-propriétés.

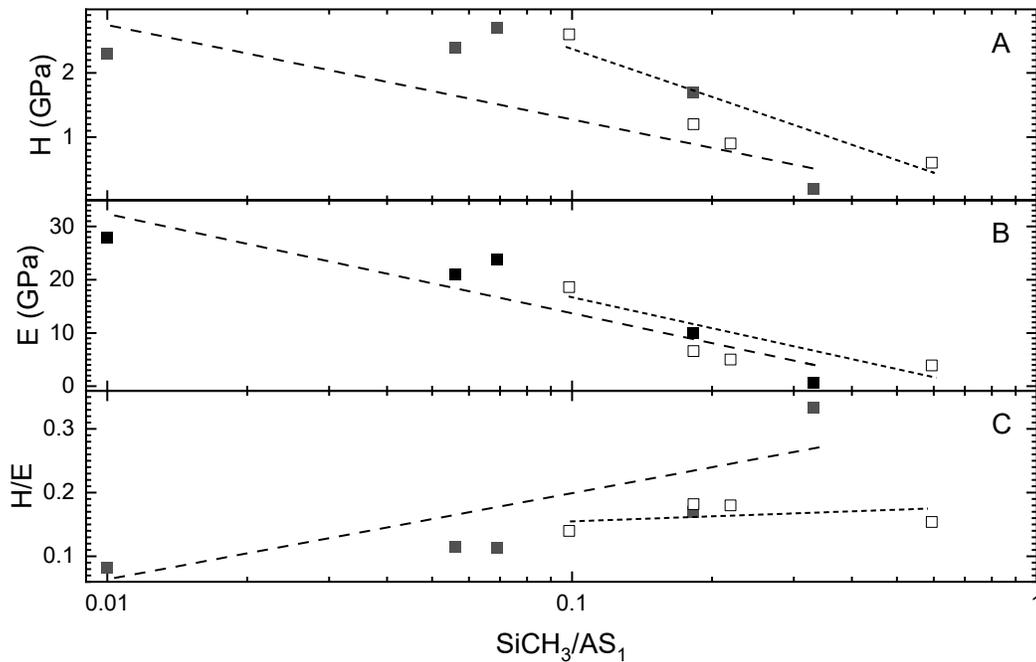


Figure 44. – Corrélation entre les valeurs de E, H et H/E obtenues de la nanoindentation et l'organicité des couches minces SiOCH donnée par SiCH₃/AS₁. Les données sont présentées pour la pression atmosphérique (symboles pleins) mais aussi pour la basse pression (symboles ouverts).

Bien que l'organicité et les propriétés mécaniques ne soient que rarement directement comparées, d'autres études ont aussi démontré qu'une diminution de la teneur en carbone mène à une augmentation de la dureté et du module de Young. Guruvenket et al. [119,120] démontrent que d'augmenter la température du substrat mène à deux constats : (1) une diminution de la teneur en carbone dans leurs couches minces, résultats corrélés par FTIR et XPS, (2) une augmentation de la dureté, du module de Young et de la densité de la couches minces. Trunec et al. [19] remarquent (1) une augmentation de la teneur en carbone dans leurs couches minces avec l'augmentation du flux de précurseurs (HMDSO/HMDSN) par XPS, (2) corrélée à une diminution de module de Young et de la dureté. Gandhiraman et al. [121] trouvent que d'augmenter la puissance RF au niveau du substrat à l'électrode haute-tension mène à (1) une

diminution de la teneur en carbone par des mesures FTIR, (2) une augmentation du module de Young et de la dureté.

Chapitre 3 – Relations structures-propriétés des couches

SiOCH : dépôts dans un prototype semi-industriel.

À la suite de notre étude comparative entre les procédés à basse et haute pression, nous étudions, dans ce chapitre, les dépôts de films organosiliciés dans un environnement semi-industriel. Ici, les dépôts sont réalisés sur des films de plastique de grande surface dans des conditions proches de celles de l'industrie des emballages. La décharge est opérée dans un régime de Townsend dans N_2/N_2O avec un précurseur organosilicié linéaire (HMDSO) ou cyclique (TMCTS). Dans la série d'expériences discutée dans ce chapitre, l'accent est mis sur l'effet de l'énergie déposée par molécule de précurseur sur les propriétés physico-chimiques obtenues par spectroscopie infrarouge, la mouillabilité à l'eau obtenue par des mesures d'angle de contact, les propriétés antibuée obtenues par des mesures qualitatives et les propriétés mécaniques obtenues par des analyses de nanoscratch et de nanoindentation.

3.1 Détails expérimentaux

Une photo du réacteur utilisé dans ce chapitre est présentée à la Figure 45. Il s'agit d'un prototype de réacteur industriel commercialisé par Vetaphone Corona & Plasma. Le système est contenu dans un boîte transparente ouverte à l'air ambiant. Cependant, la présence d'impuretés dans la zone de dépôt peut être minimisée à l'aide d'une douche de N_2 permettant de rendre assez inerte le volume de travail. Le schéma du réacteur est présenté à la Figure 46. Celui-ci est très similaire à un procédé Corona. On retrouve deux tubes perforés permettant d'injecter le mélange de N_2 comme gaz porteur, de N_2O comme oxydant et du précurseur désiré (HMDSO ou TMCTS). Deux électrodes (1 cm x 1 cm x 25 cm) placées à l'intérieur de tubes diélectriques de type Corona de 2.5 mm d'épaisseur permettent d'obtenir deux zones de décharge distinctes.

Tableau 4. – Conditions opératoires du réacteur

Flux N ₂	60.5 slm
Flux (concentration) N ₂ O	10 sccm (165 ppm)
Flux (concentration) HMDSO	Jusqu'à 0.7305 sccm (12.1 ppm)
Flux (concentration) TMCTS	Jusqu'à 0.5017 sccm (8.31 ppm)
$R=[N_2O]/[HMDSO \text{ ou } TMCTS]$	30 à 240
Densité de puissance (P)	Jusqu'à 0.65 W/cm ²
Tension appliquée	Jusqu'à 28 kVpp
Fréquence	4 à 6 kHz

3.2 Analyse électrique et spectroscopique de la décharge

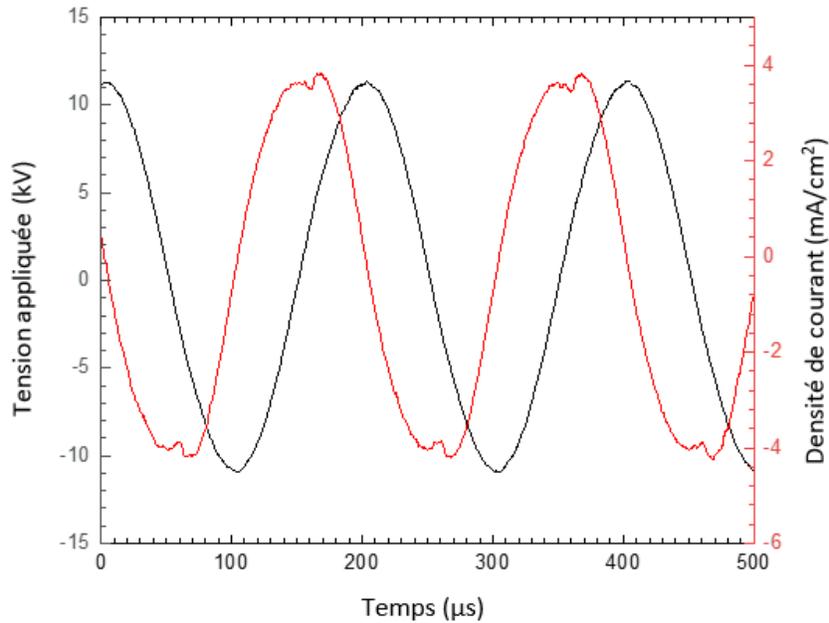


Figure 47. – Caractéristique I-V d'une décharge de Townsend dans l'azote à 5kHz.

À la figure 47, nous avons tracé une caractéristique courant-tension typique d'une décharge de Townsend dans l'azote à 5 kHz dans le réacteur semi-industriel. Pour une amplitude de la tension appliquée de 22 kVpp, on obtient une densité de courant maximale d'environ 4 mA/cm². La durée des pics de courant rivalise la période de la tension appliquée (200 ms), démontrant ainsi le caractère homogène (plutôt que filamentaire) de la décharge. Ici,

contrairement à l'exemple typique de la Figure 14, on note une forte composante capacitive au courant total mesuré.

Tableau 5. – Conditions opératoires des dépôts.

	[TMCTS] (ppm)	[HMDSO] (ppm)	[N ₂ O] (ppm)	<i>R</i>	<i>P</i> (W/cm ²)	<i>E_m</i> (eV/molec)	<i>f_t</i> (nm)	<i>Φ</i> (nm/min)
T01	0.997	-	165	165.5	0.5	47.4	40±10	20
T02	1.994	-	165	82.8	0.5	23.7	50±10	25
T03	2.992	-	165	55.2	0.4	12.6	60±10	30
H01	-	5.500	165	30	0.4	6.8	502±10	25.1
H02	-	4.125	165	40	0.4	9.2	506±10	25.3
H03	-	3.300	165	50	0.4	11.3	314±10	15.7
H04	-	2.750	165	60	0.3	10.2	183±10	9.2
H05	-	2.750	165	60	0.4	13.6	263±10	13.2
H06	-	2.750	165	60	0.5	17.0	268±10	13.4
H07	-	1.375	165	120	0.6	40.7	189±10	9.5
H08	-	0.688	165	240	0.65	89.0	151±10	7.6

Le tableau 5 présente les conditions opératoires que nous avons utilisées pour la synthèse des couches minces organosiliciées. On y retrouve les concentrations de précurseur en ppm, le ratio stœchiométrique $R=[N_2O]/[\text{précurseur}]$, la puissance injectée dans la décharge de Townsend, l'énergie par molécule de précurseur en eV/molec, l'épaisseur du film en nm ainsi que la vitesse de dépôt en nm/min. On note immédiatement que la vitesse de dépôt augmente avec la concentration du précurseur dans le mélange gazeux. Par exemple, pour TMCTS, la vitesse passe de 20 à 30 nm/min entre T01 (0.997 ppm) et T03 (2.992 ppm). De manière similaire, pour HMDSO, la vitesse augmente de 13.2 à 25.1 nm/min entre H05 (2.750 ppm) et H01 (5.500 ppm). De plus, à concentrations de précurseur égales, les vitesses de dépôt sont systématiquement plus élevées avec TMCTS qu'avec HMDSO. Ceci s'explique par un simple bilan de matière : TMCTS contient 4 Si, 4 O et 4 C tandis que HMDSO ne comprend que 2 Si, 1 O et 6 C.

L'énergie injectée dans la décharge en fonction du flux de précurseur est un paramètre important en polymérisation par plasma [122–126]. Dans ce travail, nous avons réduit cette quantité à une énergie par molécule de précurseur (E_m) :

$$E_m = \frac{P \cdot A \cdot \tau_{tr} \cdot \varphi_{tot} \cdot k_b \cdot T_g}{\varphi_{prec} \cdot P_{atm} \cdot V} \quad (3.1)$$

où A est l'aire de la décharge, τ_{tr} est le temps de résidence dans la décharge, φ_{tot} est le débit total du mélange gazeux tandis que φ_{prec} est le débit du précurseur, P_{atm} est la pression atmosphérique, V est le volume de la décharge et T_g est la température du gaz. Dans l'équation 3.1, on considère, en première approximation, que l'entièreté de l'énergie injectée dans la décharge est impliquée dans la polymérisation des précurseurs.

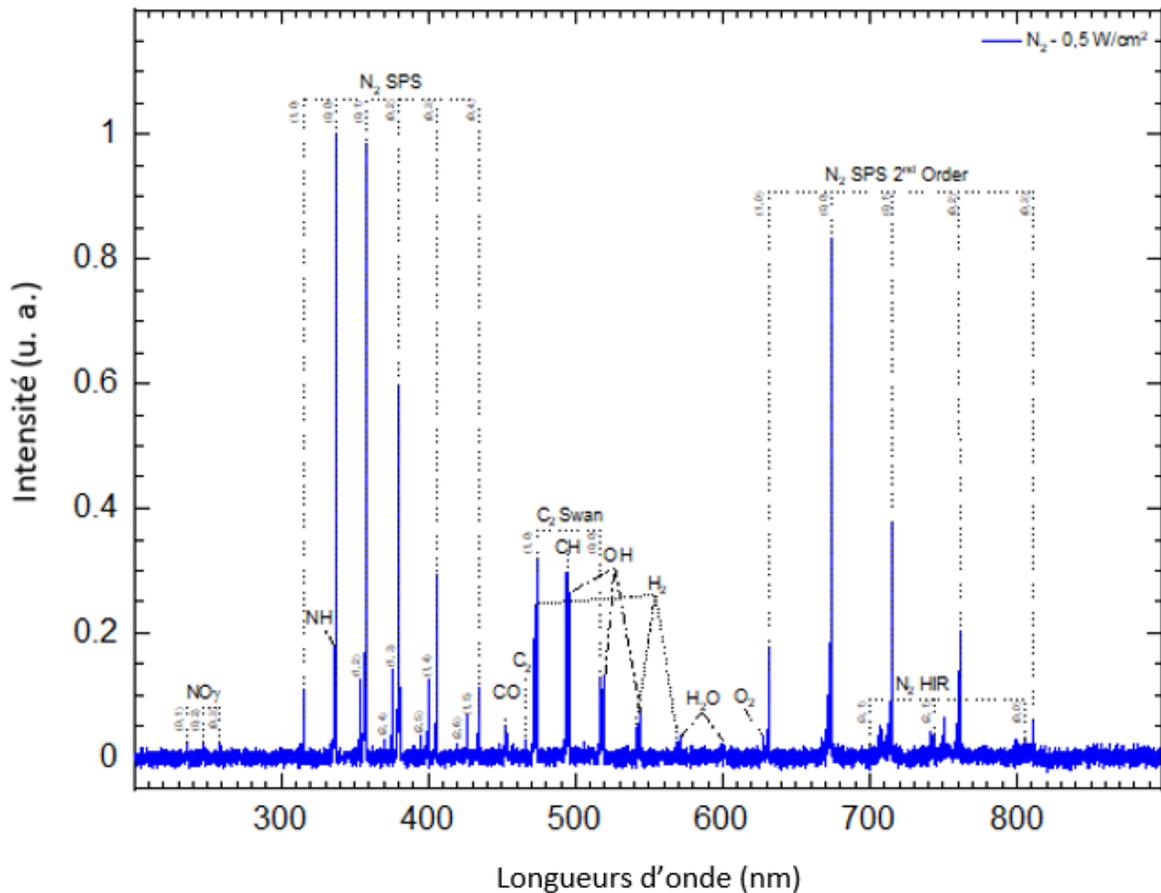
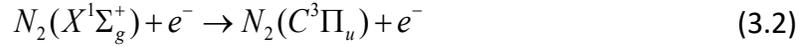


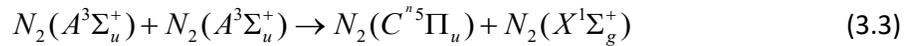
Figure 48. — Spectre d'émissions optiques de la décharge d'azote à l'air ouvert (normalisé).

La Figure 48 présente un exemple de mesure typique du spectre d'émission optique de la décharge de Townsend dans l'azote dans le réacteur semi-industriel. Malgré le fait que les émissions soient dominées par le 2^{ème} système positif de l'azote (N_2 SPS), on observe plusieurs autres espèces dans la décharge liées aux contaminants du précurseur et de l'air ambiant. Dans

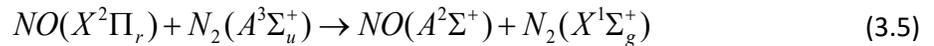
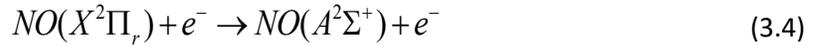
les décharges de Townsend, le système N₂ SPS est principalement excité par les électrons de la décharge par collisions sur les molécules d'azote dans leur niveau fondamental [23,127,128]:



Quant aux émissions des systèmes Herman Infrarouge (HIR) et de NO γ , elles dénotent une présence significative des molécules métastables de l'azote. En effet, dans les décharges de Townsend, l'émission du système N₂ HIR résulte principalement d'excitation par collisions entre deux métastables N₂(A) [23,128–130]:



Pour le système NO γ , il provient d'excitations par les métastables d'azote, mais aussi par les électrons [128]:



Dans les décharges de Townsend en présence de précurseurs organosiliciés, tel que discuté par Enache et al. [22], ce sont principalement ces métastables N₂(A) qui sont impliqués dans la cinétique de dissociation des précurseurs donnant lieu aux couches minces SiOCH.

3.3 Analyse des spectres FTIR-ATR

La figure 49A présente le spectre infrarouge normalisé du substrat LDPE. Celui-ci est dominé par les bandes de CH à 2915 cm⁻¹ et 2845 cm⁻¹, de CH₂ à 1467 cm⁻¹, 1462 cm⁻¹, 730 cm⁻¹ et 717 cm⁻¹ ainsi que de CH₃ à 1377 cm⁻¹ [131]. Pour les couches minces (Figures 49B-C-D, 50A-H), les régions d'absorption les plus importantes sont celles de vibration du pic d'élongation (de l'anglais *stretching*) asymétrique en-phase de Si-O-Si (AS₁) autour de 1030 cm⁻¹ et de vibration hors-phase de Si-O-Si (AS₂) autour de 1070 cm⁻¹. De plus, la décomposition des spectres révèle une importante bande de la vibration asymétrique de Si-O dans un environnement de Si-O-C, tel que démontré par Maechler [23]. Les spectres des Figures 49 et 50 présentent également des vibrations de flexion (de l'anglais *bending*) de Si-O-Si autour de 800 cm⁻¹, de Si-OH autour de 933

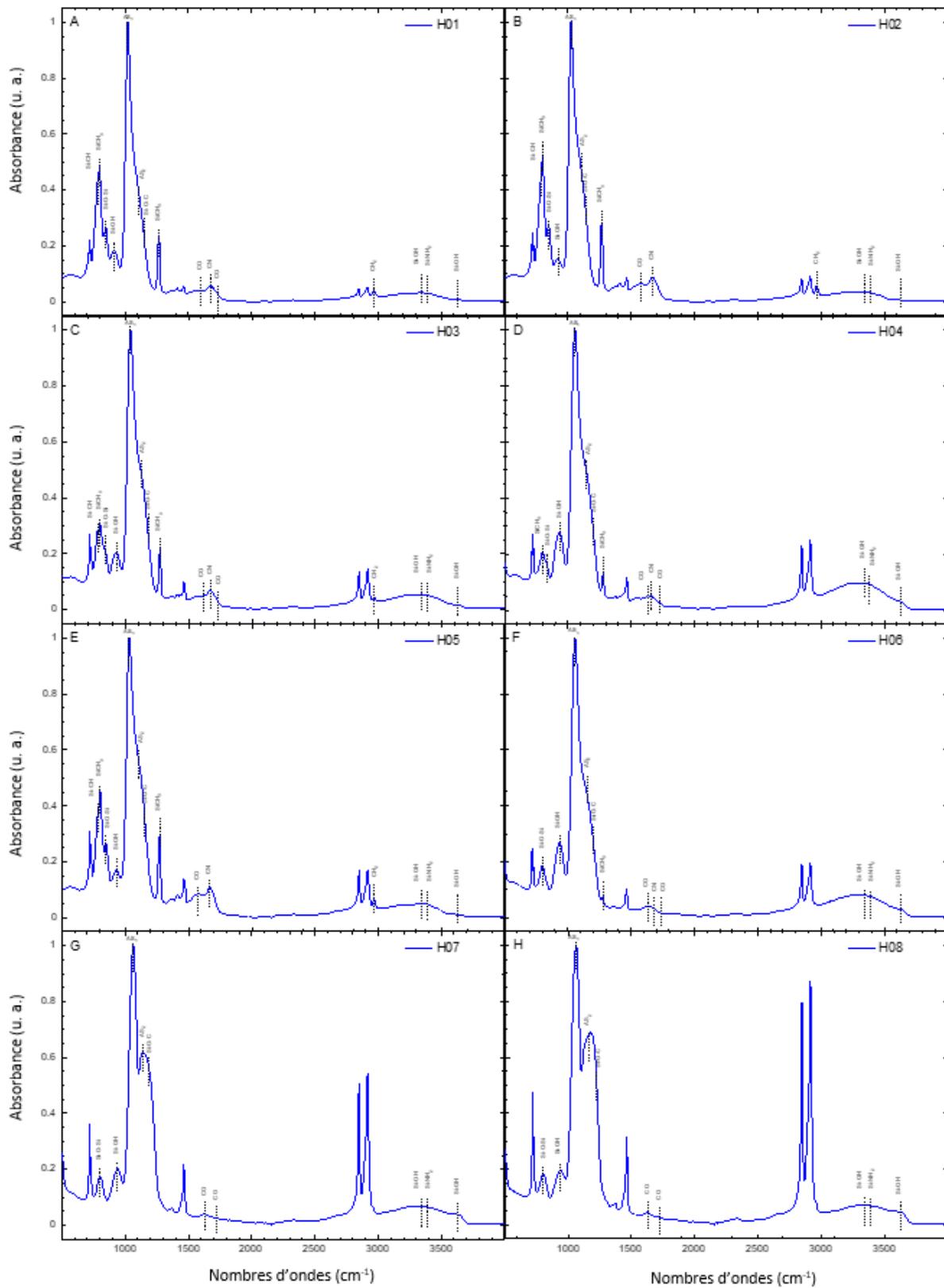


Figure 50. — Spectres d'ATR-FTIR pour A) H01 B) H02 C) H03 D) H04 E) H05 F) H06 G) H07 H) H08

Inspirés des travaux du chapitre précédent, nous avons calculé l'organocité ($\text{SiCH}_3/\text{AS}_1$) et le niveau d'organisation structurale de la matrice (AS_1/AS_2) des revêtements produits par la décharge de Townsend avec TMCTS et HMDSO. La Figure 51 présente l'organocité en fonction de l'énergie par molécule de précurseur. Pour les deux précurseurs, on observe une diminution de l'organocité avec E_m , avec un seuil entre 25 et 30 eV/molec pour l'obtention d'un film inorganique. Cependant, les valeurs sont systématiquement plus basses pour TMCTS que pour HMDSO. Ceci s'explique par l'organocité de la molécule mère. Pour TMCTS, le rapport C:O est de 1 tandis qu'il est de 6 pour HMDSO.

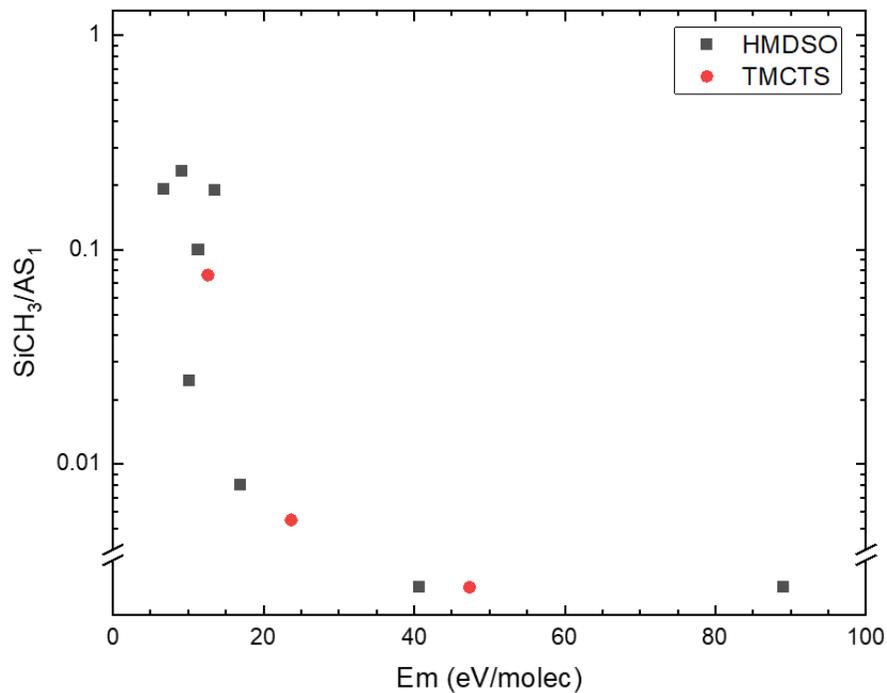


Figure 51. – Organocité des couches organosiliciées en fonction d' E_m pour les deux précurseurs.

L'organisation structurale des revêtements telle que décrite par le rapport AS_1/AS_2 est présentée à la Figure 52. Rappelons que de fortes valeurs indiquent un faible désordre structural tandis que de plus faibles valeurs révèlent un désordre plus significatif [89]. Pour TMCTS, on note que toutes les valeurs demeurent dans le même ordre de grandeur, sans variation significative pour les 3 conditions. Pour HMDSO, on note que le rapport AS_1/AS_2 augmente avec E_m .

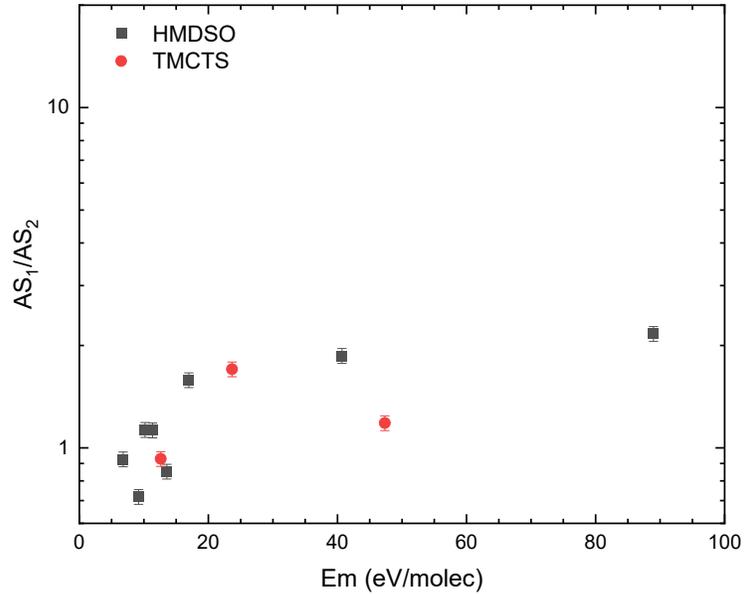


Figure 52. – Rapport AS_1/AS_2 des couches minces SiOCH en fonction d' E_m pour les deux précurseurs.

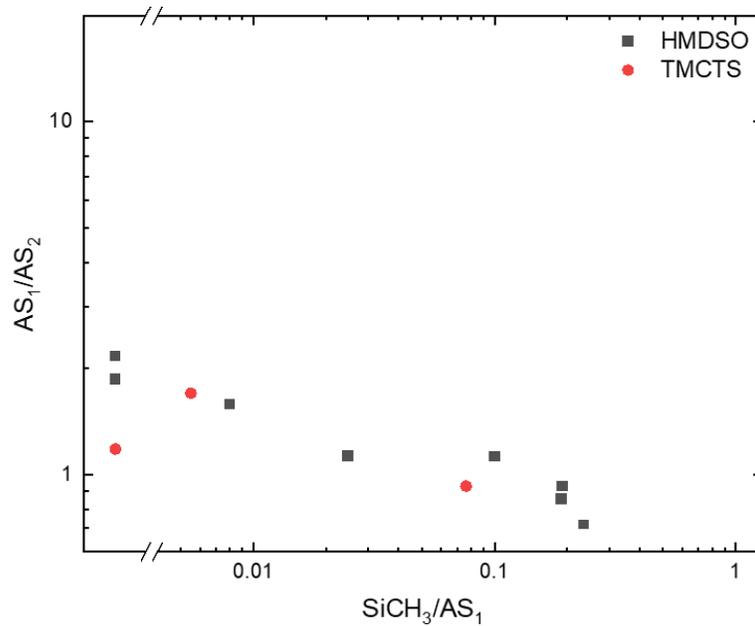


Figure 53. – Corrélation entre AS_1/AS_2 et l'organicité des couches minces SiOCH.

Comme au chapitre précédent, il semble intéressant de corrélérer l'organisation structurale avec l'organicité des couches minces SiOCH déposées. Les données sont présentées à la Figure 53. Elles sont aussi rassemblées au Tableau 6. De manière générale, pour les données du réacteur semi-industriel, on note une diminution du rapport AS_1/AS_2 avec le rapport $SiCH_3/AS_1$, en bon

accord avec notre étude comparative entre les procédés à basse pression et à la pression atmosphérique. Cependant, les valeurs de désordre liées au rapport AS_1/AS_2 sont ici systématiquement plus faibles pour une même organicité. Ceci s'explique probablement par la nature du substrat (substrats rigides au chapitre 2 versus substrats souples dans ce chapitre).

Tableau 6. – Aires et ratios des pics $SiCH_3$, AS_1 et AS_2 en fonction d' E_m .

	E_m (ev/molec)	$SiCH_3$	AS_1	AS_2	$SiCH_3/AS_1$	AS_1/AS_2
T01	47.4	0	77.327	65.351	0	1.183
T02	23.7	0.402	73.013	42.875	0.006	1.703
T03	12.6	4.029	52.886	56.959	0.076	0.928
H01	6.8	4.467	23.378	25.243	0.191	0.926
H02	9.2	5.342	22.804	31.762	0.234	0.718
H03	11.3	3.135	31.224	27.722	0.100	1.126
H04	10.2	0.971	39.373	34.841	0.025	1.130
H05	13.6	5.227	27.619	32.407	0.189	0.852
H06	17.0	0.340	42.466	26.903	0.008	1.582
H07	40.7	0	58.591	31.416	0	1.865
H08	89.0	0	60.970	28.172	0	2.164

3.4 Analyse de la mouillabilité à l'eau et des propriétés antibuée

La Figure 54 présente les mesures d'angle de contact à l'eau pour les couches T01 (Figure 54A) et T03 (Figure 54B), la première étant superhydrophile avec un angle inférieur à 5° (qu'on notera simplement 0°) et le second étant hydrophile avec 37° . Ces revêtements font donc une énorme différence au niveau de la mouillabilité comparativement à un substrat de PET non traité [134]. Pour ce dernier, nous avons mesuré 82° tel que présenté au Tableau 7.

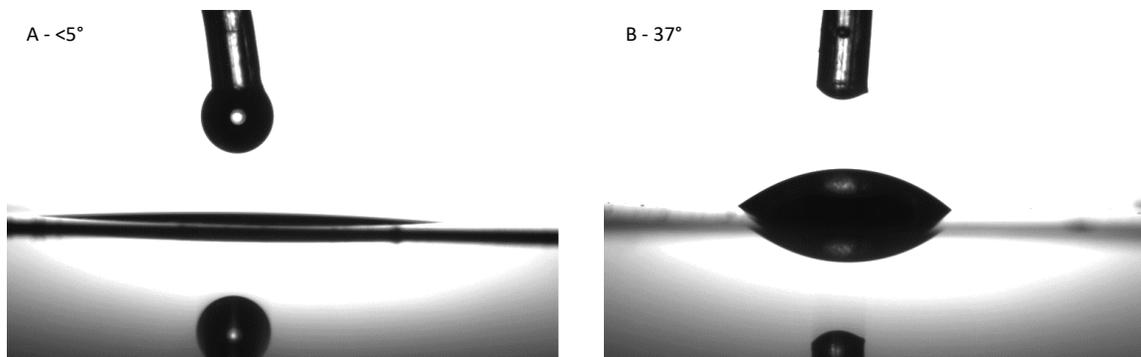


Figure 54. – Mesures d'angle de contact à l'eau A) T01 B) T03

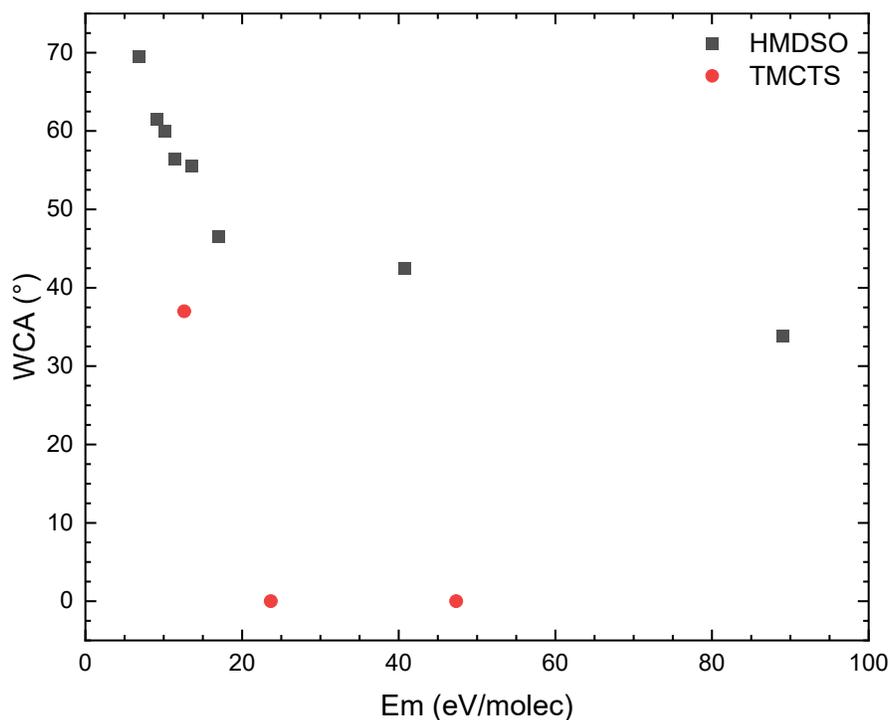


Figure 55. – Angle de contact à l'eau des couches SiOCH en fonction d' E_m .

À la Figure 55, nous avons tracé les mesures d'angle de contact à l'eau en fonction de l'énergie par molécule de précurseur. Pour les deux précurseurs, on note une augmentation de la mouillabilité à l'eau avec E_m . Les valeurs d'angle de contact sont néanmoins systématiquement plus grandes pour HMDSO que pour TMCTS. Ceci s'explique par l'organicité plus grande de la couche déposée (Figure 51), due notamment à l'organicité plus grande de la molécule mère. Les données sont également reproduites dans le Tableau 7.

Tableau 7. – Angle de contact en fonction d' E_m .

	E_m (ev/molec)	WCA (°)
PET	-	82
T01	47.4	0
T02	23.7	0
T03	12.6	37
H01	6.8	69.5
H02	9.2	61.5
H03	11.3	56.5
H04	10.2	60
H05	13.6	55.5
H06	17.0	46.5
H07	40.7	42.5
H08	89.0	33.8

Tel que mentionné au chapitre 1, le précurseur TMCTS devrait nous permettre d'obtenir des films étant non seulement superhydrophiles, mais possédant aussi des propriétés antibuée grâce à la structure cyclique du TMCTS et à la présence de liaisons Si-H dans la molécule mère [77]. Pour explorer cette possibilité dans nos travaux avec le réacteur semi-industriel, nous avons exposé pendant au moins 30 secondes les substrats traités et non traités par la décharge de Townsend à de la vapeur d'eau à 80°C. À la figure 56, de haut en bas, à gauche, nous avons les échantillons T01, T02 et T03 respectivement, puis à droite des substrats de PET. N'étant pas superhydrophile, le revêtement T03 ne présente évidemment pas la propriété antibuée. Les couches minces T01 et T02 démontrent admirablement la propriété d'antibuée en ne présentant aucune trace de buée à la surface exposée à la vapeur alors que le substrat non traité performe très mal dans ces conditions. Pour HMDSO, les films n'étant pas superhydrophiles, ils n'étaient pas non plus antibuée (non présenté).

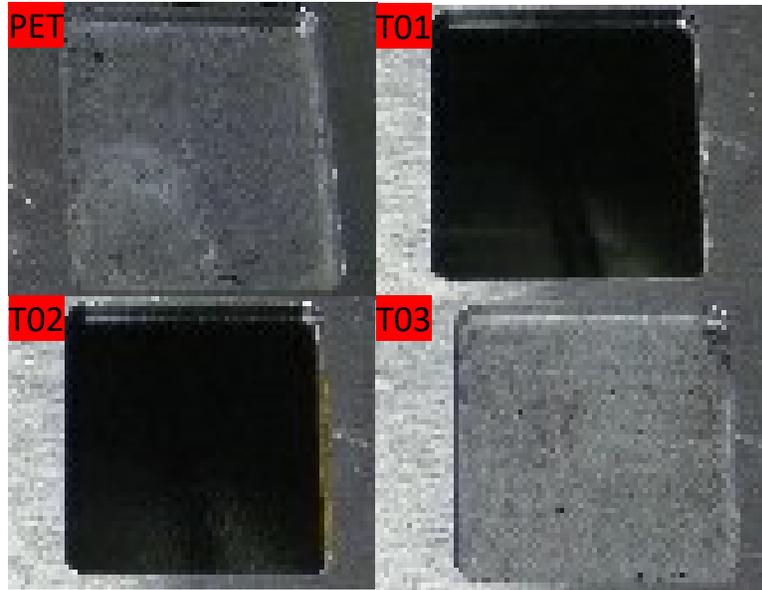


Figure 56. – PET traités et non traités par la décharge de Townsend après 30 s d'exposition à de la vapeur d'eau à 80°C. Les substrats de PET sont fixés à un porte substrat. Le porte substrat est placé au-dessus du bain de vapeur, sombre à l'intérieur. Lorsqu'exposés à la vapeur, les polymères qui ne sont pas antibuée ne permettent pas de voir l'intérieur du bain, étant couverts de buée. Seulement T01 et T02 montrent des propriétés antibuée.

3.5 Analyse des propriétés mécaniques

En lien avec les objectifs de ce mémoire, nous avons analysé les propriétés mécaniques des couches minces conduisant à la formation de surfaces antibuée. La figure 57 présente des analyses de nanorayures obtenues par un nanoindenteur avec une pointe conico-sphérique en diamant de 2 μm sur une longueur de 1 mm à une vitesse de 2 mm/min. Aucune délamination de la couche mince n'a été observée lors des essais. Les dommages produits, agrandis dans l'encadré rouge, sont le fruit du substrat qui plie sous la contrainte dynamique. Les différences observées à ce niveau, bien que faibles, sont attribuées à la faible épaisseur des revêtements [135].

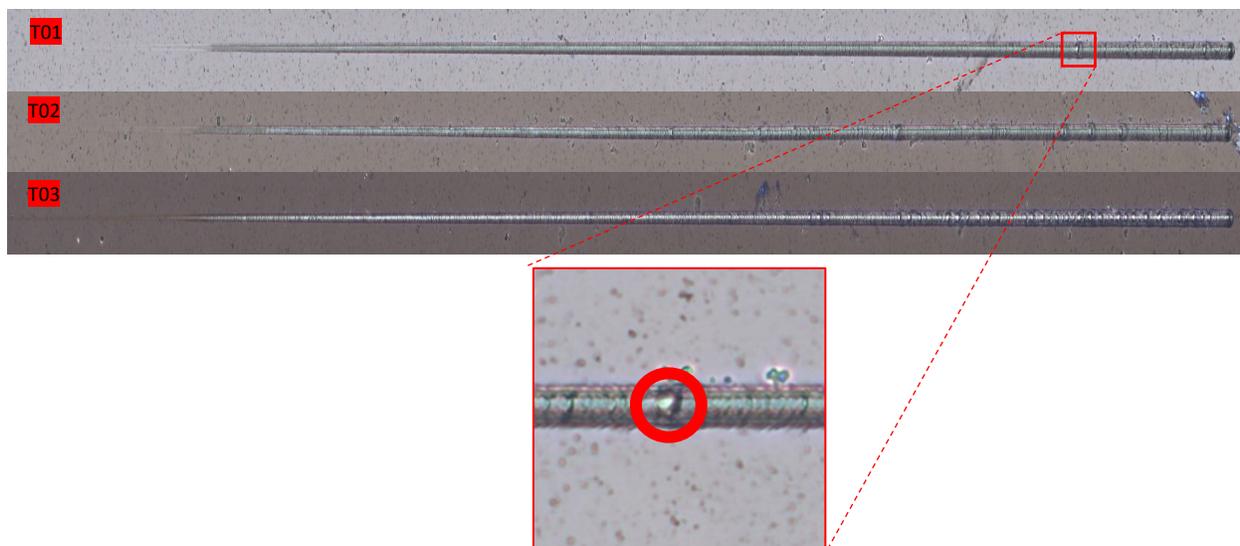


Figure 57. – Nanorayures faites avec NST³ (Anton Paar) avec une pointe conico-sphérique en diamant de 2 μm de rayon, sur une longueur de 1 mm à une vitesse de 2 mm/min.

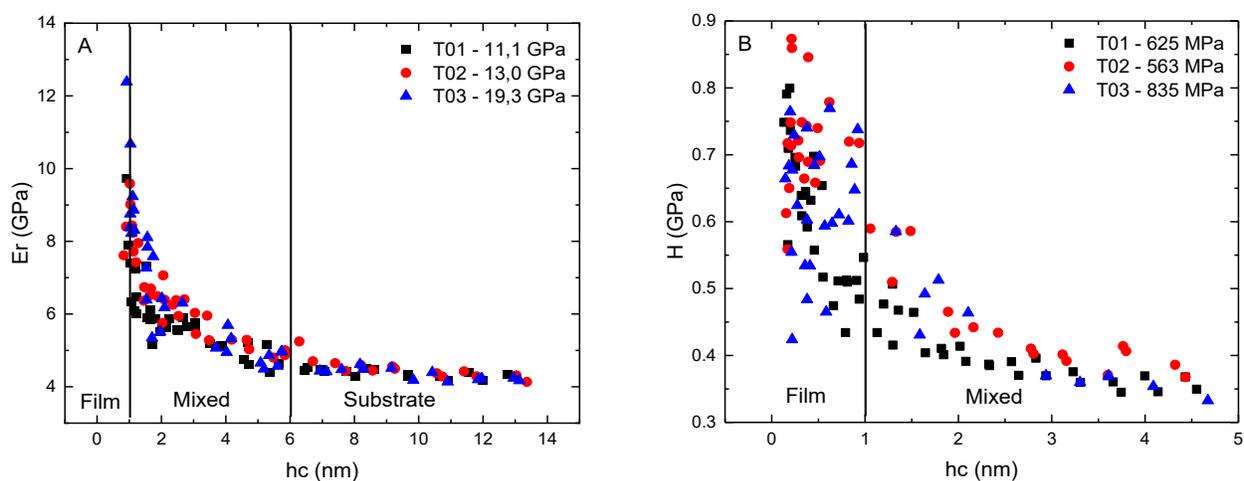


Figure 58. – Propriétés mécaniques de substrats de PET traités A) module de Young B) Dureté

La figure 58 montre les propriétés mécaniques (Figure 54A – module de Young, Figure 54B – dureté) des couches minces produites avec TMCTS obtenues par nanoindentation. Bien que des variations soient mesurées pour chaque revêtement (11.1 GPa, 625 MPa), (13.0 GPa, 563 MPa) et (19.3 GPa, 835 MPa) pour les films T01, T02 et T03 respectivement, celles-ci sont plutôt liées à des changements d'épaisseur (entre 40 et 60 nm, voir Tableau 4) plutôt qu'à des changements des propriétés physiques et chimiques. De plus, la Figure 58 indique que les films n'affectent pas vraiment les propriétés mécaniques du substrat; leur influence devient en effet négligeable avec

une pénétration du nanoindenteur supérieure à 6 nm. Il est à noter que les substrats polymériques flexibles comme ceux utilisés dans ce chapitre possèdent des propriétés mécaniques de loin inférieures à celle d'une couche mince organosiliciée. Ainsi, contrairement aux mesures obtenues sur substrats de verre rigides, à mesure que la contribution des films disparaît dans les mesures de nanoindentation, les propriétés mécaniques (valeurs de E_r et de H) diminuent.

Conclusion

Depuis plusieurs décennies, les couches minces organosiliciées produites à partir de procédés basés sur les plasmas froids font l'objet de nombreuses études cherchant à établir des liens entre les conditions opératoires du réacteur à plasma (pression, tension, puissance, flux, etc...) et les propriétés macroscopiques des couches minces résultantes (mouillabilité, propriétés optiques, antibuée, etc...). Même si les propriétés physico-chimiques de ces revêtements pouvant être obtenues par spectroscopie infrarouge sont souvent bien décrites, les propriétés mécaniques et d'adhésion des films s'avèrent beaucoup moins documentées.

Dans ce contexte, l'objectif de ce mémoire de maîtrise était d'établir des relations structure-propriétés pour les couches minces SiOCH déposées par plasmas froids. Ainsi, nous avons mené une étude comparative des propriétés physico-chimiques des revêtements produits par PECVD à la pression atmosphérique dans une décharge à barrière diélectrique (AP-DBD) par rapport à celles produites à basse pression dans un plasma à couplage capacitif (LP-CCP). Nous avons aussi caractérisé des couches minces organosiliciées obtenues dans un environnement semi-industriel. Nos travaux ont ainsi pu montrer que :

- (i) L'ajout d'oxygène dans la décharge (AP-DBD et LP-CCP) ainsi que l'augmentation de l'apport d'énergie dans la décharge (AP-DBD) permet de réduire la teneur en carbone dans les films ;
- (ii) Cette diminution de la teneur en carbone permet de diminuer le désordre structurel observé par spectroscopie infrarouge et d'augmenter la mouillabilité à l'eau des revêtements organosiliciés ;
- (iii) Pour les travaux en configuration semi-industrielle, nous avons pu confirmer la formation de surfaces antibuée grâce au dépôt de SiOCH sur des pellicules de plastique avec le précurseur organosilicié cyclique. Les couches ne sont toutefois pas antibuée avec un précurseur linéaire.

- (iv) Pour des substrats rigides, la présence de groupes carbonés dans les couches minces organosiliciées affaiblit leur adhésion aux substrats en plus de leur conférer des propriétés mécaniques (dureté, module de Young) plus faibles ;
- (v) Pour des substrats souples, les propriétés mécaniques observées par nanorayures et nanoindentation sont dominées par les caractéristiques du substrat.
- (vi) En dépit des différences dans les dynamiques de dépôt en AP-PECVD versus en LP-CCP, les procédés offrant des compositions chimiques similaires révèlent des propriétés mécaniques comparables (dureté, module de Young et élasticité).

À l'évidence, certains de ces travaux mériteraient d'être abordés avec plus de profondeur. Par exemple, il pourrait être intéressant de corrélérer l'évolution des propriétés mécaniques aux épaisseurs de couche. De plus, selon l'application envisagée, des études de vieillissement accélérés sont sans doute nécessaires. Par exemple, certaines couches hydrophiles, notamment celles à base d'HMDSO déposées sur verre, deviennent hydrophobes suite au vieillissement. Or, il n'est pas évident si, dans ces conditions, les propriétés antibuée seront maintenues ou non.

Références

- [1] A. Kraft and M. Rottmann, *Properties, Performance and Current Status of the Laminated Electrochromic Glass of Gesimat*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93**, 2088 (2009).
- [2] W. H. Armistead and S. D. Stookey, *Photochromic Silicate Glasses Sensitized by Silver Halides*, Science (80-.). **144**, 150 (1964).
- [3] I. P. Parkin and T. D. Manning, *Intelligent Thermochromic Windows*, J. Chem. Educ. **83**, 393 (2009).
- [4] H. K. Raut, V. A. Ganesh, A. S. Nair, and S. Ramakrishna, *Anti-Reflective Coatings: A Critical, in-Depth Review*, Energy Environ. Sci. **4**, 3779 (2011).
- [5] L. Martinu and D. Poitras, *Plasma Deposition of Optical Films and Coatings: A Review*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **18**, 2619 (2002).
- [6] D. Korzec, D. Theirich, F. Werner, K. Traub, and J. Engemann, *Remote and Direct Microwave Plasma Deposition of HMDSO Films: Comparative Study*, Surf. Coatings Technol. **74–75**, 67 (1995).
- [7] I. P. Parkin and R. G. Palgrave, *Self-Cleaning Coatings*, J. Mater. Chem. **15**, 1689 (2005).
- [8] G. Laroche, J. Vallade, I. R. Durán, N. Gherardi, R. Cozzolino, L. Stafford, and A. Durocher-Jean, *Method for Plasma Deposition of Anti-Fog Coatings*, (2019).
- [9] J. Hlavay and G. G. Guilbault, *Applications of the Piezoelectric Crystal Detector in Analytical Chemistry*, Anal. Chem. **49**, 1890 (1977).
- [10] K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa, Y. Hirose, K. Takayama, and Y. Nishi, *Misting-Free Diamond Surface Created by Sheet Electron Beam Irradiation*, J. Mater. Res. **16**, 553 (2001).
- [11] G. D. Herbage, *Anti-Fog and Frost Coatings*, Aircr. Eng. Aerosp. Technol. **44**, 49 (1972).
- [12] K. M. Al-Khalil, T. G. Keith, and K. J. De Witt, *Modelling of Surface Water Behaviour on Ice Protected Aircraft Components*, Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow **2**, 555 (1992).

- [13] P. Wagner, *Anti-Fog Additives Give Clear Advantage*, *Plast. Addit. Compd.* **3**, 18 (2001).
- [14] V. Rizzo and G. Muratore, *Effects of Packaging on Shelf Life of Fresh Celery*, *J. Food Eng.* **90**, 124 (2009).
- [15] L. Introzzi, J. M. Fuentes-Alventosa, C. A. Cozzolino, S. Trabattoni, S. Tavazzi, C. L. Bianchi, A. Schiraldi, L. Piergiovanni, and S. Farris, *“Wetting Enhancer” Pullulan Coating for Antifog Packaging Applications*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 3692 (2012).
- [16] D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, *Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surfaces*, *Plasmas Polym.* (2001).
- [17] A. Sonnenfeld, T. M. Tun, L. Zajickova, K. V. Kozlov, H. E. Wagner, J. F. Behnke, and R. Hippler, *Deposition Process Based on Organosilicon Precursors in Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure - A Comparison*, *Plasmas Polym.* **6**, 237 (2001).
- [18] R. Foest, F. Adler, F. Sigenege, and M. Schmidt, *Study of an Atmospheric Pressure Glow Discharge (APG) for Thin Film Deposition*, *Surf. Coatings Technol.* **163**, 323 (2003).
- [19] D. Trunec, Z. Navrátil, P. Stáhel, L. Zajickova, V. Buršíková, and J. Čech, *Deposition of Thin Organosilicon Polymer Films in Atmospheric Pressure Glow Discharge*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **37**, 2112 (2004).
- [20] X. Zhu, F. Arefi-Khonsari, C. Petit-Etienne, and M. Tatoulian, *Open Air Deposition of SiO₂ Films by an Atmospheric Pressure Line-Shaped Plasma*, *Plasma Process. Polym.* **2**, 407 (2005).
- [21] G. R. Nowling, M. Yajima, S. E. Babayan, M. Moravej, X. Yang, W. Hoffman, and R. F. Hicks, *Chamberless Plasma Deposition of Glass Coatings on Plastic*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 477 (2005).
- [22] I. Enache, H. Caquineau, N. Gherardi, T. Paulmier, L. Maechler, and F. Massines, *Transport Phenomena in an Atmospheric-Pressure Townsend Discharge Fed by N₂/N₂O/HMDSO Mixtures*, *Plasma Process. Polym.* **4**, 806 (2007).
- [23] L. Maechler, *Dépôts de Films Organosiliciés Réalisés Par Décharge à Barrière Diélectrique*

Homogène à La Pression Atmosphérique, Université Toulouse III, 2010.

- [24] Y. Sawada, S. Ogawa, and M. Kogoma, *Synthesis of Plasma-Polymerized Tetraethoxysilane and Hexamethyldisiloxane Films Prepared by Atmospheric Pressure Glow Discharge*, J. Phys. D. Appl. Phys. **28**, 1661 (1995).
- [25] N. Agam and P. R. Berliner, *Dew Formation and Water Vapor Adsorption in Semi-Arid Environments - A Review*, J. Arid Environ. **65**, 572 (2006).
- [26] I. R. Durán and G. Laroche, *Water Drop-Surface Interactions as the Basis for the Design of Anti-Fogging Surfaces: Theory, Practice, and Applications Trends*, Adv. Colloid Interface Sci. **263**, 68 (2019).
- [27] I. R. Durán and G. Laroche, *Current Trends, Challenges, and Perspectives of Anti-Fogging Technology: Surface and Material Design, Fabrication Strategies, and Beyond*, Prog. Mater. Sci. **99**, 106 (2019).
- [28] F. Massines, C. Sarra-Bournet, F. Fanelli, N. Naudé, and N. Gherardi, *Atmospheric Pressure Low Temperature Direct Plasma Technology: Status and Challenges for Thin Film Deposition*, Plasma Process. Polym. **9**, 1041 (2012).
- [29] M. Vandebossche and D. Hegemann, *Recent Approaches to Reduce Aging Phenomena in Oxygen- and Nitrogen-Containing Plasma Polymer Films: An Overview*, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **22**, 26 (2018).
- [30] L. Cui, A. N. Ranade, M. A. Matos, L. S. Pingree, T. J. Frot, G. Dubois, and R. H. Dauskardt, *Atmospheric Plasma Deposited Dense Silica Coatings on Plastics*, ACS Appl. Mater. Interfaces **4**, 6587 (2012).
- [31] L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, and M. R. Wertheimer, *Dual-Mode Microwave/Radio Frequency Plasma Deposition of Dielectric Thin Films*, Appl. Phys. Lett. **54**, 2645 (1989).
- [32] L. Martinu, J. E. Klemberg-Sapieha, O. M. Küttel, A. Raveh, and M. R. Wertheimer, *Critical Ion Energy and Ion Flux in the Growth of Films by Plasma-enhanced Chemical-vapor Deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. **12**, 1360 (2002).

- [33] D. Rats, V. Hajek, and L. Martinu, *Micro-Scratch Analysis and Mechanical Properties of Plasma-Deposited Silicon-Based Coatings on Polymer Substrates*, *Thin Solid Films* **340**, 33 (1999).
- [34] F. Massines, N. Gherardi, N. Naudé, and P. Ségur, *Recent Advances in the Understanding of Homogeneous Dielectric Barrier Discharges*, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47**, 22805 (2009).
- [35] C. Cardinaud, G. Marcos, R. Clergereaux, and S. Mottin, *Plasma et Son Environnement. Plasmas Froids En France et Au Québec*, 480 (2012).
- [36] N. Naudé, *Etude Électrique de La Physique d'une Décharge de Townsend à La Pression Atmosphérique et de Son Interaction Avec Un Générateur : Modèle et Expérience*, Université Toulouse III, 2011.
- [37] Ulrich Kogelschatz, *Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications*, *Plasma Chem. Plasma Process.* **23**, 1 (2003).
- [38] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2011).
- [39] G. Laroche, J. Fitremann, and N. Gherardi, *FTIR-ATR Spectroscopy in Thin Film Studies: The Importance of Sampling Depth and Deposition Substrate*, *Appl. Surf. Sci.* **273**, 632 (2013).
- [40] T. Poirié, T. Schmitt, E. Bousser, L. Martinu, and J. E. Klemberg-Sapieha, *Influence of Internal Stress in Optical Thin Films on Their Failure Modes Assessed by in Situ Real-Time Scratch Analysis*, Tribology International.
- [41] G. M. Pharr and M. S. Oliver, *An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments*, *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [42] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G. B. Thompson, E. Barthel, G. L. Doll, C. E. Murray, C. H. Stoessel, and L. Martinu, *Review Article: Stress in Thin Films and Coatings: Current Status, Challenges, and Prospects*, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **36**, 020801 (2018).
- [43] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics* (Springer-Verlag, Moscow, 1987).

- [44] S. E. Alexandrov, N. McSparran, and M. L. Hitchman, *Remote AP-PECVD of Silicon Dioxide Films from Hexamethyldisiloxane (HMDSO)*, Chem. Vap. Depos. **11**, 481 (2005).
- [45] J. Schäfer, R. Foest, A. Quade, A. Ohl, J. Meichsner, and K. D. Weltmann, *Carbon-Free SiO_x Films Deposited from Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) by an Atmospheric Pressure Plasma Jet (APPJ)*, Eur. Phys. J. D **54**, 211 (2009).
- [46] H. Ha, B. K. Moon, T. Horiuchi, T. Inushima, H. Ishiwara, and H. Koinuma, *Structure and Electric Properties of TiO₂ Films Prepared by Cold Plasma Torch under Atmospheric Pressure*, Mater. Sci. Eng. B **41**, 143 (1996).
- [47] A. Schütze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, *The Atmospheric-Pressure Plasma Jet: A Review and Comparison to Other Plasma Sources*, IEEE Trans. Plasma Sci. **26**, 1685 (1998).
- [48] M. Koide, T. Horiuchi, T. Inushima, B. J. Lee, M. Tobayama, and H. Koinuma, *A Novel Low Temperature Plasma Generator with Alumina Coated Electrode for Open Air Material Processing*, Thin Solid Films **316**, 65 (1998).
- [49] L. Soukup, Z. Hubička, A. Churpita, M. Čada, P. Pokorný, J. Zemek, K. Jurek, and L. Jastrabík, *Investigation of the Atmospheric RF Torch-Barrier Plasma Jet for Deposition of CeO_x Thin Films*, Surf. Coatings Technol. **169–170**, 571 (2003).
- [50] M. Moravej, S. E. Babayan, G. R. Nowling, X. Yang, and R. F. Hicks, *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of Hydrogenated Amorphous Silicon at Atmospheric Pressure*, Plasma Sources Sci. Technol. **13**, 8 (2004).
- [51] M. Moravej and R. F. Hicks, *Atmospheric Plasma Deposition of Coatings Using a Capacitive Discharge Source*, Chem. Vap. Depos. **11**, 469 (2005).
- [52] V. Hopfe, R. Spitzl, I. Dani, G. Maeder, L. Roch, D. Rogler, B. Leupolt, and B. Schoeneich, *Remote Microwave PECVD for Continuous, Wide-Area Coating under Atmospheric Pressure*, Chem. Vap. Depos. **11**, 497 (2005).
- [53] M. J. Shenton, G. C. Stevens, S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *Stable*

- Glow Plasma at Atmospheric Pressure Surface Modification of Polymersurfaces*, J. Phys. D Appl. Phys. J. Phys. D Appl. Phys **21**, 836 (1988).
- [54] R. Thyen, A. Weber, and C. P. Klages, *Plasma-Enhanced Chemical-Vapour-Deposition of Thin Films by Corona Discharge at Atmospheric Pressure*, Surf. Coatings Technol. **97**, 426 (1997).
- [55] M. W. Li, Z. Hu, X. Z. Wang, Q. Wu, and Y. Chen, *Template-Directed Synthesis of Carbon Nanowires Using Pulsed Corona Plasma at Atmospheric Pressure*, Thin Solid Films **435**, 116 (2003).
- [56] K. Schmidt-Szalowski, Z. Rżanek-Boroch, J. Sentek, Z. Rymuza, Z. Kuzniewicz, and M. Misiak, *Thin Films Deposition from Hexamethyldisiloxane and Hexamethyldisilazane under Dielectric-Barrier Discharge (DBD) Conditions*, Plasmas Polym. **5**, 173 (2000).
- [57] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2nd Editio (Wiley-Interscience, 2003).
- [58] D. E. Hastings, G. Weyl, and D. Kaufman, *Threshold Voltage for Arcing on Negatively Biased Solar Arrays*, J. Spacecr. Rockets **27**, 539 (2008).
- [59] N. Naudé, *EMEAP1HM - Notes de Cours - Sources Plasma - Décharges à Barrières Diélectriques*, in (2018).
- [60] J. Profili, O. Levasseur, A. Koronai, L. Stafford, and N. Gherardi, *Deposition of Nanocomposite Coatings on Wood Using Cold Discharges at Atmospheric Pressure*, Surf. Coatings Technol. **309**, 729 (2017).
- [61] W. Siemens, *Ueber Die Elektrostatische Induction Und Die Verzögerung Des Stroms in Flaschendrähten*, Ann. Phys. **178**, 66 (1857).
- [62] M. C. Bouzidi, *Étude d'une Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) Homogène Dans l'azote à Pression Atmosphérique : Effet Mémoire et Optimisation Du Transfert de Puissance*, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2013.
- [63] U. Kogelschatz, *Filamentary and Diffuse Barrier Discharges*, 1987.

- [64] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *The Mechanism of the Stabilisation of Glow Plasma at Atmospheric Pressure*, J. Phys. D. Appl. Phys. **23**, 1125 (1990).
- [65] R. Messaoudi, A. Younsi, F. Massines, B. Despax, and C. Mayoux, *Influence of Humidity on Current Waveform and Light Emission of a Low-Frequency Discharge Controlled by a Dielectric Barrier*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. **3**, 537 (1996).
- [66] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R. B. Gadri, P. Ségur, and C. Mayoux, *Experimental and Theoretical Study of a Glow Discharge at Atmospheric Pressure Controlled by Dielectric Barrier*, J. Appl. Phys. **83**, 2950 (1998).
- [67] C. Khamphan, *Modélisation Numérique de Décharges Contrôlées Par Barrières Diélectriques à La Pression Atmosphérique – Application à l'étude Des Précurseurs de Poudres En Mélange N₂-N₂O-SiH₄*, Toulouse 3, 2004.
- [68] F. Massines, P. Ségur, N. Gherardi, C. Khamphan, and A. Ricard, *Physics and Chemistry in a Glow Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure: Diagnostics and Modelling*, Surf. Coatings Technol. **174–175**, 8 (2003).
- [69] V. Pellerin-Boudriau, J.-S. Boisvert, P.-G. Rozon, F. Montpetit, and L. Stafford, *Emission and Absorption Diagnostics of a Diffuse Dielectric Barrier Discharge with Multiple Current Peaks in Helium at Atmospheric Pressure*, Plasma Sources Sci. Technol. **28**, 085011 (2019).
- [70] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, *Dielectric-Barrier Discharges. Principle and Applications*, J. Phys IV Fr. **7**, (1997).
- [71] D. Merche, N. Vandencastele, and F. Reniers, *Atmospheric Plasmas for Thin Film Deposition: A Critical Review*, Thin Solid Films **520**, 4219 (2012).
- [72] O. Levasseur, L. Stafford, N. Gherardi, N. Naudé, V. Blanchard, P. Blanchet, B. Riedl, and A. Sarkissian, *Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures*, Plasma Process. Polym. **9**, 1168 (2012).
- [73] O. Levasseur, M. Vlad, J. Profili, N. Gherardi, A. Sarkissian, and L. Stafford, *Deposition of*

Fluorocarbon Groups on Wood Surfaces Using the Jet of an Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge, Wood Sci. Technol. **51**, 1339 (2017).

- [74] J. Profili, S. Asadollahi, P. Vinchon, A. Dorris, S. Beck, A. Sarkassian, and L. Stafford, *Recent Progress on Organosilicon Coatings Deposited on Bleached Unrefined Kraft Paper by Non-Thermal Plasma Process at Atmospheric Pressure*, Prog. Org. Coatings **147**, 105865 (2020).
- [75] S. Babaei, J. Profili, A. Dorris, S. Beck, A. Sarkassian, and L. Stafford, *Analysis of Transport Phenomena during Plasma Deposition of Hydrophobic Coatings on Porous Cellulosic Substrates in Plane-to-Plane Dielectric Barrier Discharges at Atmospheric Pressure*, Plasma Process. Polym. (2020).
- [76] I. R. Durán, J. Profili, L. Stafford, and G. Laroche, *Beyond Microelectronics with 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane: A Promising Molecule for Anti-Fogging Coatings*, Mater. Chem. Phys. **242**, (2020).
- [77] I. R. Durán, J. Profili, L. Stafford, and G. Laroche, *Unveiling the Origin of the Anti-Fogging Performance of Plasma-Coated Glass: Role of the Structure and the Chemistry of Siloxane Precursors*, Prog. Org. Coatings **141**, 105401 (2020).
- [78] I. Rodríguez Durán, A. Durocher-Jean, J. Profili, L. Stafford, and G. Laroche, *Atmospheric Pressure Townsend Discharges as a Promising Tool for the One-Step Deposition of Antifogging Coatings from N₂O/TMCTS Mixtures*, Plasma Process. Polym. (2020).
- [79] A. Durocher-Jean, I. R. Durán, S. Asadollahi, G. Laroche, and L. Stafford, *Deposition of Anti-Fog Coatings on Glass Substrates Using the Jet of an Open-to-Air Microwave Argon Plasma at Atmospheric Pressure*, Plasma Process. Polym. **17**, 1 (2020).
- [80] H. R. Lee, D. J. Kim, and K. H. Lee, *Anti-Reflective Coating for the Deep Coloring of PET Fabrics Using an Atmospheric Pressure Plasma Technique*, Surf. Coatings Technol. **142–144**, 468 (2001).
- [81] F. Massines, N. Gherardi, A. Fornelli, and S. Martin, *Atmospheric Pressure Plasma Deposition of Thin Films by Townsend Dielectric Barrier Discharge*, Surf. Coatings Technol. **200**, 1855 (2005).

- [82] Z. Rymuza, M. Misiak, Z. Rzanek-Boroch, K. Schmidt-Szalowski, and J. Janowska, *The Effects of Deposition and Test Conditions on Nanomechanical Behaviour of Ultrathin Films Produced by Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition Process at Atmospheric Pressure*, *Thin Solid Films* **466**, 158 (2004).
- [83] S. Starostin, E. Aldea, H. de Vries, M. Creatore, and M. C. M. van de Sanden, *Application of Atmospheric Pressure Glow Discharge (APGD) for Deposition of Thin Silica-like Films on Polymeric Webs*, 28th ICPIG 749 (2007).
- [84] J. Petersen, J. Bardon, A. Dinia, D. Ruch, and N. Gherardi, *Organosilicon Coatings Deposited in Atmospheric Pressure Townsend Discharge for Gas Barrier Purpose: Effect of Substrate Temperature on Structure and Properties*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 5872 (2012).
- [85] T. T. Olawumi, *Ultra-Low k Dielectrics and Plasma Damage Control for Advanced Technology Nodes (10nm and Below)*, 84 (2014).
- [86] G. Laroche, *EMEAP2CM - Notes de Cours - Plasmas Pour Le Biomédical - FTIR*.
- [87] P. Raynaud, B. Despax, Y. Segui, and H. Caquineau, *FTIR Plasma Phase Analysis of Hexamethyldisiloxane Discharge in Microwave Multipolar Plasma at Different Electrical Powers*, *Plasma Process. Polym.* **2**, 45 (2005).
- [88] R. Reuter, N. Gherardi, and J. Benedikt, *Effect of N₂ Dielectric Barrier Discharge Treatment on the Composition of Very Thin SiO₂-like Films Deposited from Hexamethyldisiloxane at Atmospheric Pressure*, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 194104 (2012).
- [89] X. Landreau, C. Dublanche-Tixier, C. Jaoul, C. Le Niniven, N. Lory, and P. Tristant, *Effects of the Substrate Temperature on the Deposition of Thin SiO_x Films by Atmospheric Pressure Microwave Plasma Torch (TIA)*, *Surf. Coatings Technol.* **205**, (2011).
- [90] J. Schwarz, M. Schmidt, and A. Ohl, *Synthesis of Plasma-Polymerized Hexamethyldisiloxane (HMDSO) Films by Microwave Discharge*, *Surf. Coatings Technol.* **98**, 859 (1998).
- [91] C. Petit-Etienne, *Dépôt d'oxyde de Silicium Par Procédé Plasma Hors Équilibre à Basse Pression et à Pression Atmosphérique Sur de l'acier : Application Aux Propriétés*

Anticorrosion (2009).

- [92] T. H. Tran, D. B. Au, B. Diawara, K. Fatyeyeva, S. Marais, J. Ortiz, D. Debarnot, M. Immm, U. M. R. Cnrs, L. M. Université, A. O. Messiaen, and L. M. Cedex, *Progress in Organic Coatings How the Chemical Structure of the Plasma-Deposited SiO_x Film Modifies Its Stability and Barrier Properties : FTIR Study*, **137**, (2019).
- [93] S. Asadollahi, J. Profili, M. Farzaneh, and L. Stafford, *Development of Organosilicon-Based Superhydrophobic Coatings through Atmospheric Pressure Plasma Polymerization of HMDSO in Nitrogen Plasma*, *Materials* (Basel). **12**, (2019).
- [94] A. Durocher-Jean, I. R. Durán, S. Asadollahi, G. Laroche, and L. Stafford, *Deposition of Anti-fog Coatings on Glass Substrates Using the Jet of an Open-to-air Microwave Argon Plasma at Atmospheric Pressure*, *Plasma Process. Polym.* **17**, 1900229 (2020).
- [95] P. Chevallier, S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, R. Turcotte, and G. Laroche, *Characterization of Multilayer Anti-Fog Coatings*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 750 (2011).
- [96] J. Li and W. Beres, *Scratch Test for Coating/Substrate Systems - A Literature Review*, *Can. Metall. Q.* **46**, 155 (2007).
- [97] P. J. Burnett and D. S. Rickerby, *The Relationship between Hardness and Scratch Adhesion*, *Thin Solid Films* **154**, 403 (1987).
- [98] S. J. Bull, *Failure Modes in Scratch Adhesion Testing*, *Surf. Coatings Technol.* **50**, 25 (1991).
- [99] J. L. Bucaille, C. Gauthier, E. Felder, and R. Schirrer, *The Influence of Strain Hardening of Polymers on the Piling-up Phenomenon in Scratch Tests: Experiments and Numerical Modelling*, *Wear* **260**, 803 (2006).
- [100] C. E. Nwankire, G. Favaro, Q. H. Duong, and D. P. Dowling, *Enhancing the Mechanical Properties of Superhydrophobic Atmospheric Pressure Plasma Deposited Siloxane Coatings*, *Plasma Process. Polym.* **8**, 305 (2011).
- [101] B. Bhushan, *Nanotechnology and Nanomechanics I*, Vol. 66 (2011).

- [102] D. Trunec, L. Zajíčková, V. Buršíková, F. Studnička, P. Sťahel, V. Prysiazhnyi, V. Peřiná, J. Houdkov, Z. Navářtil, and D. Franta, *Deposition of Hard Thin Films from HMDSO in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge*, J. Phys. D. Appl. Phys. **43**, (2010).
- [103] M. Šíra, D. Trunec, P. Sťahel, V. Buršíková, and D. Franta, *Deposition of Organic Polymers at Higher Substrate Temperatures in Atmospheric Pressure Glow Discharge*, Czechoslov. J. Phys. **56**, 1377 (2006).
- [104] D. Trunec, L. Zajíčková, V. Buršíková, F. Studnička, P. Sťahel, V. Prysiazhnyi, V. Peřina, J. Houdková, Z. Navrářtil, and D. Franta, *Deposition of Hard Thin Films from HMDSO in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge*, J. Phys. D. Appl. Phys. **43**, 225403 (2010).
- [105] L. Zajickova, V. Buršíková, V. Peřina, A. Macková, D. Subedi, J. Janča, and S. Smirnov, *Plasma Modification of Polycarbonates*, Surf. Coatings Technol. **142–144**, 449 (2001).
- [106] A. Bousquet, V. Bursikova, A. Gouillet, A. Djouadi, L. Zajickova, and A. Granier, *Comparison of Structure and Mechanical Properties of SiO₂-like Films Deposited in O₂/HMDSO Pulsed and Continuous Plasmas*, Surf. Coatings Technol. **200**, 6517 (2006).
- [107] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry : Principles and Applications* (2007).
- [108] I. H. Malitson, *Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica*, J. Opt. Soc. Am. **55**, 1205 (1965).
- [109] K. Y. T. Seet, R. Vogel, T. A. Nieminen, G. Knöner, H. Rubinsztein-Dunlop, M. Trau, and A. V. Zvyagin, *Refractometry of Organosilica Microspheres*, 2007.
- [110] I. R. Durán, J. Profili, L. Stafford, and G. Laroche, *Beyond Microelectronics with 1,3,5,7-Tetramethylcyclotetrasiloxane: A Promising Molecule for Anti-Fogging Coatings*, Mater. Chem. Phys. **242**, (2020).
- [111] C. S. Yang, Y.-H. Yu, K.-M. Lee, H.-J. Lee, and C. K. Choi, *The Influence of Carbon Content in Carbon-Doped Silicon Oxide Film by Thermal Treatment*, Thin Solid Films **435**, 165 (2003).
- [112] R. A. Siliprandi, S. Zanini, E. Grimoldi, F. S. Fumagalli, R. Barni, and C. Riccardi, *Atmospheric Pressure Plasma Discharge for Polysiloxane Thin Films Deposition and Comparison with Low*

- Pressure Process*, Plasma Chem. Plasma Process. **31**, 353 (2011).
- [113] J. Bour, J. Bardon, H. Aubriet, D. Del Frari, B. Verheyde, R. Dams, D. Vangeneugden, and D. Ruch, *Different Ways to Plasma-Polymerize HMDSO in DBD Configuration at Atmospheric Pressure for Corrosion Protection*, Plasma Process. Polym. **5**, 788 (2008).
- [114] A. Sublet, *Caractérisation de Décharges à Barrières Diélectriques Atmosphériques et Sub-Atmosphériques et Application à La Déposition de Couches d'oxyde de Silicium*, **3801**, (2007).
- [115] A. Milella, M. Creatore, M. A. Blauw, and 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. **4**, 621 (2007).
- [116] A. Bousquet, A. Goulet, C. Leteinturier, N. Coulon, and A. Granier, *Influence of Ion Bombardment on Structural and Electrical Properties of SiO₂ Thin Films Deposited from O₂/HMDSO Inductively Coupled Plasmas under Continuous Wave and Pulsed Modes*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **42**, 3 (2008).
- [117] L. Zajíčková, V. Buršíková, D. Franta, A. Bousquet, A. Granier, A. Goulet, and J. Buršík, *Comparative Study of Films Deposited from HMDSO/O₂ in Continuous Wave and Pulsed Rf Discharges*, Plasma Process. Polym. **4**, 287 (2007).
- [118] M. Goujon, T. Belmonte, and G. Henrion, *OES and FTIR Diagnostics of HMDSO/O₂ SiO_x Deposition Assisted by RF Plasma*, Surf. Coatings Technol. **188–189**, 756 (2004).
- [119] S. Guruvenket, S. Andrie, M. Simon, K. W. Johnson, and R. A. Sailer, *Atmospheric Pressure Plasma CVD of Amorphous Hydrogenated Silicon Carbonitride (α -SiCN:H) Films Using Triethylsilane and Nitrogen*, Plasma Process. Polym. **8**, 1126 (2011).
- [120] S. Guruvenket, S. Andrie, M. Simon, K. W. Johnson, and R. A. Sailer, *Atmospheric-Pressure Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of α -SiCN:H Films: Role of Precursors on the Film Growth and Properties*, (2012).
- [121] R. P. Gandhiraman, S. K. Karkari, S. M. Daniels, and B. McCraith, *Influence of Ion*

- Bombardment on the Surface Functionalization of Plasma Deposited Coatings*, Surf. Coatings Technol. **203**, 3521 (2009).
- [122] H. Yasuda and T. Hirotsu, *Critical Evaluation of Conditions of Plasma Polymerization*, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **16**, 743 (1978).
- [123] H. Yasuda, *Plasma Polymerization* (Academic Press, Inc., 1985).
- [124] D. Hegemann, M. M. Hossain, E. Körner, and D. J. Balazs, *Macroscopic Description of Plasma Polymerization*, Plasma Process. Polym. **4**, 229 (2007).
- [125] D. Hegemann, E. Körner, and S. Guimond, *Plasma Polymerization of Acrylic Acid Revisited*, Plasma Process. Polym. **6**, 246 (2009).
- [126] D. Hegemann, B. Nisol, S. Watson, and M. R. Wertheimer, *Energy Conversion Efficiency in Plasma Polymerization – A Comparison of Low- and Atmospheric-Pressure Processes*, Plasma Process. Polym. **13**, 834 (2016).
- [127] A. Ricard, P. Décomps, and F. Massines, *Kinetics of Radiative Species in Helium Pulsed Discharge at Atmospheric Pressure*, Surf. Coatings Technol. **112**, 1 (1999).
- [128] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massines, *Transition from Glow Silent Discharge to Micro-Discharges in Nitrogen Gas*, Plasma Sources Sci. Technol. **9**, 340 (2000).
- [129] L. G. Piper, *State-to-State N₂(A 3Σ^{u+}) Energy-Pooling Reactions. I. The Formation of N₂(C 3Π_u) and the Herman Infrared System*, J. Chem. Phys. **88**, 231 (1988).
- [130] M. Simek, V. Babický, M. Clupek, P. Sunka, M. Šimek, V. Babický, M. Člupek, and P. Šunka, *Observation of the N₂ Herman Infrared System in Pulsed Positive Streamer Induced Emission at Atmospheric Pressure*, J. Phys. D. Appl. Phys. **34**, 3185 (2001).
- [131] M. R. Jung, F. David Horgen, S. V Orski, V. Rodriguez, K. L. Beers, G. H. Balazs, T. T. Jones, T. M. Work, K. C. Brignac, S.-J. Royer, K. David Hyrenbach, B. A. Jensen, and J. M. Lynch, *Validation of ATR FT-IR to Identify Polymers of Plastic Marine Debris, Including Those Ingested by Marine Organisms*, Mar. Pollut. Bull. **127**, 704 (2018).

- [132] Sigma-Aldrich, *IR Spectrum Table & Chart*, <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>.
- [133] P. J. Launer and B. Arkles, *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds- Spectra-Structure Correlations*, Silicon Compd. Silanes Silicones 223 (2008).
- [134] S. Jasmee, G. Omar, N. A. B. Masripan, A. A. Kamarolzaman, A. S. Ashikin, and F. Che Ani, *Hydrophobicity Performance of Polyethylene Terephthalate (PET) and Thermoplastic Polyurethane (TPU) with Thermal Effect*, Mater. Res. Express **5**, (2018).
- [135] M. Ree, C.-W. Chu, and M. J. Goldberg, *Influences of Chain Rigidity, in-Plane Orientation, and Thickness on Residual Stress of Polymer Films*, J. Appl. Phys. **75**, 1410 (1994).