

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



THESE DE DOCTORAT EN PHYSIQUE
intitulée

**ELABORATION DE MATERIAUX CARBONES AMORPHES
PAR VOIE PLASMA ET PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE
ETUDE DE LEURS REACTIVITES ELECTROCHIMIQUES**

Présentée par:

Hamid ACID

Soutenue publiquement le 09/07/2017 devant le jury suivant:

ZEMIRLI Mourad	Professeur	UMMTO	Président
LAMROUS Omar	Professeur	UMMTO	Rapporteur
BOUFENDI Laifa,	Professeur	GREMI, U. Orléans	Co-Rapporteur
AMARA El Hachemi	D. R.	CDTA	Examineur
BELDJOUDI Nadir	Professeur	USTHB	Examineur
MEZEGHRANE Abdelaziz	M. C. A	UMMTO	Examineur

RÉSUMÉ

Les films de carbone amorphe et de nitrure de carbone avec ou sans hydrogène sont des films qui, selon les techniques et les conditions de dépôt, peuvent avec un mode opératoire approprié avoir même une structure nanoscopique. Outre la technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, ces films peuvent également être déposés par la technique de dépôt physique en phase vapeur avec pulvérisation cathodique d'une cible de carbone pouvant être accompagnée par l'injection d'autres précurseurs, l'azote et l'hydrogène. Les dépôts réalisés par voie chimique en phase vapeur assistée par un plasma pulsé permet d'obtenir des dépôts avec des propriétés de surface très intéressantes. En effet, il est possible d'obtenir des dépôts à nano-motifs superhydrophobes comme il est possible aussi de moduler à souhait l'hydrophobie ou l'hydrophilie de ces surfaces suivant des traitements spécifiques de ces surfaces. Des dépôts avec de telles propriétés peuvent être utilisées dans un large éventail d'applications incluant même la médecine.

Les dépôts physiques en phase vapeur avec pulvérisation cathodique RF ou DC, avec ou sans magnétons suscite un grand intérêt en raison de la simplicité relative l'installation expérimentale, les basses températures des processus de dépôt et la possibilité de réaliser des dépôts à nano-motifs et ce sur des substrats de différentes natures. Bien que quelques travaux ont déjà été publiés, certains aspects importants sont toujours non explorés. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence des paramètres de dépôt expérimentaux selon la technique utilisée sur les différentes propriétés physicochimiques, pour évaluer les applications technologiques possibles des matériaux ainsi élaborés.

Mots clés : carbone amorphe, nitrure de carbone, nitrure de carbone hydrogéné, hydrophobie, hydrophilie, nano-motifs, conductivité, plasma.

ABSTRACT

The amorphous carbon films and carbon nitride with and without hydrogen are films that, according to the techniques and deposition conditions can with an appropriate procedure even have a nanoscopic structure. Besides chemical vapor deposition assisted by plasma, these films can also be deposited by physical vapor deposition by a sputtering of a carbon target and by the injection of other precursors, nitrogen and hydrogen. The deposits made by chemical vapor deposition assisted by a pulsed plasma allows to obtain deposits with very interesting surface properties. Indeed, it is possible to obtain superhydrophobic deposits with nano-patterns as it is also possible to tune these surfaces hydrophobicity or the hydrophilicity according to the specific treatment of these surfaces. Deposits with such properties can be used in a wide range of applications including even the medicine.

Physical vapor deposition with RF or DC sputtering, with or without magnetrons aroused great interest because of the relative simple experimental installation, low temperature deposition processes and the ability to make deposits with nano-patterns on substrates of different kinds. Although some work has already been published, some important aspects are still unexplored. The objective of this thesis is to study the influence of experimental deposition parameters on different physicochemical properties according to the technique used for that, to assess potential technological applications of materials developed this way.

Keywords: amorphous carbon, carbon nitride, hydrogenated carbon nitride, hydrophobicity, hydrophilicity, nano-patterns, conductivity, plasma.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iii
ABSTRACT	iv
TABLE DES MATIÈRES	v
LISTE DES TABLEAUX	viii
LISTE DES FIGURES	ix
DÉDICACE	xiii
REMERCIEMENTS	xiv
1 :GÉNÉRALITÉS	3
1.1 Les plasmas	4
1.2 Généralités sur le plasma	4
1.2.1 Densité	5
1.2.2 Température	5
1.2.3 Longueur de Debye	6
1.2.4 Gaines	7
1.2.5 Potentiel plasma	8
1.2.6 Potentiel flottant	8
1.3 Production de plasma	9
1.3.1 types de décharges	9
1.3.2 Tension d'autopolarisation	11
1.4 Les plasmas poudreux	11
1.4.1 Mécanismes de formation de poudres	12
1.5 Films minces	13
1.6 Fonctionnalisation des surfaces	14
1.7 Matériaux carbonés	16
1.7.1 Propriétés du carbone	16
1.7.2 La famille des carbones amorphes	17
1.7.3 Le carbone dopé à l'azote	19
1.7.4 Recuit du carbone amorphe tétraédrique(ta-C)	20

2 :DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARAC-	
TÉRISATION	20
2.1 Méthodes de synthèse utilisées	22
2.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma en mode continu (PECVD) et en mode pulsé (PPECVD)	22
2.1.2 Déposition par pulvérisation	24
2.2 Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma en mode continu (PECVD) et en mode pulsé (PPECVD)	27
2.2.1 Enceinte à vide	27
2.2.2 Système de pompage	27
2.2.3 Alimentation en gaz	28
2.2.4 Le générateur RF et adaptation d'impédance	28
2.3 Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique RF	30
2.3.1 Montage expérimental	30
2.4 Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique magnétron.	32
2.5 Diagnostics du plasma.	34
2.5.1 Diagnostic électrique	34
2.5.2 Diagnostic par diffusion laser	36
2.6 Techniques spectroscopiques	37
2.6.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	37
2.6.2 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	38
2.6.3 Spectroscopie de structure fine près du front d'absorption de rayons X	40
2.6.4 Ellipsométrie	42
2.7 Analyse par réaction nucléaire	43
2.8 Techniques de caractérisations morphologiques et structurale	44
2.8.1 Microscopie électronique à balayage.	44
2.8.2 Traitement de surface par rayons ultraviolets.	45
2.8.3 Profilométrie.	47
2.8.4 Propriétés d'interface	49
2.9 Caractérisations électrique	53
2.9.1 Mesure de la conductivité	53
2.10 Le recuit.	55
3 :FILMS CARBONÉS ÉLABORÉS PAR PVD	56
3.1 Films obtenus par pulvérisation cathodique RF	57
3.1.1 Introduction	57
3.1.2 Procédure expérimentale	57

3.1.3	Caractérisation des dépôts	59
3.2	Films obtenus par pulvérisation magnétron	65
3.2.1	Introduction	65
3.2.2	Préparation des dépôts	65
3.2.3	Influence des paramètres opératoires sur les épaisseurs des dépôts.	66
3.3	Caractérisation électriques	67
3.4	Conclusions	70
4	FILMS CARBONÉS ÉLABORÉS PAR PPECVD	71
4.1	Introduction	72
4.2	Procédure expérimentale	73
4.3	Résultats	75
4.3.1	Détermination du temps de nucléation et d'apparition des poudres	75
4.3.2	Diagnostic par diffusion laser	75
4.3.3	Production de surfaces super-hydrophobes	76
4.3.4	Propriétés physico-chimiques des surfaces des dépôts	78
4.3.5	Post-traitement : Une transition progressive à partir des surfaces superhydrophobes vers des surfaces superhydrophiles	84
4.3.6	Irradiation UV extrême et réversibilité : Des surfaces superhydrophiles aux surfaces super-hydrophobes	90
4.3.7	Influence du recuit sur la conductivité.	92
4.4	Conclusions	94

BIBLIOGRAPHIE

LISTE DES TABLEAUX

T.1	Degré de mouillage en fonction de la puissance des interactions	50
T.1	Résistivités des échantillons élaborés avec une puissance de 200 W à des pressions de 0.14 et 0.40 Pa. Les indices i et d renseignent sur la nature du substrat de silicium : i pour intrinsèque et d pour dopé	64

LISTE DES FIGURES

1.1	différence entre gaz neutre et plasma [2]	4
1.2	Schéma montrant l'évolution spatiale de la distribution des charges autour d'un corps électriquement isolé plongé dans un plasma	7
1.3	Schéma montrant le volume du plasma et les gaines électrostatiques	8
1.4	Décharge électrique DC (a). Décharge électrique par onde électromagnétique (b)	9
1.5	Plasma à couplage capacitif	10
1.6	Schéma des réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère [23]	15
1.7	Diagramme de phases du carbone.[35]	17
1.8	diagramme ternaire de phase des liaisons dans les alliages amorphes de carbone-hydrogène.[47]	18
1.9	diagrammes ternaires de phase des alliages de nitrure de carbone, (a) sans hydrogène, (b) avec hydrogène, montrant les sp^2 C, sp^3 C et N.[45]	19
2.1	Schéma d'alimentation en gaz et système de pompage	28
2.2	Schéma électrique simplifié de l'adaptateur d'impédance de type L d'un couplage capacitif intercalée entre le générateur et le réacteur.	29
2.3	Réacteur de l'école Polytech' d'Orléans dédié à la pulvérisation cathodique RF (a) et le tableau de commandes (b).	30
2.4	Schéma d'alimentation en gaz et système de pompage	31
2.5	Dispositif expérimental pulvérisation magnétron	33
2.6	Un magnétron incliné de 45 deg en fonctionnement durant la pulvérisation (a). Positionnement des magnétrons permettant d'assurer l'homogénéité des dépôts sur toute la surface du porte substrat. La distance cible-substrat de chaque magnétron peut être modifiée indépendamment par translation du magnétron entre deux positions extrêmes (M_{av} et M_{ar}).[67] (b)	33
2.7	Dispositif expérimental de mesure du courant et de la tension	35
2.8	Oscilloscope TeXtronics	35
2.9	Schéma montrant le principe d'un diagnostic par diffusion laser	36
2.10	Schéma de base d'un simple interféromètre(a). Principe de la spectroscopie photoélectronique X(b).	39
2.11	Origine des spectres NEXAFS	40
2.12	Diagramme d'énergie du processus de photoabsorption et le remplissage consécutif du trou central par émission d'un photon ou d'un électron Auger	41

2.13	Détermination de l'orientation d'une molécule diatomique selon le type d'incidence	42
2.14	Représentation schématique d'une réaction nucléaire	43
2.15	Mécanisme de la microscopie électronique à balayage	44
2.16	Activation de surfaces au moyen du rayonnement ultraviolet (a). Lampe UV stroboscopique Hamamatsu L4633-01 au Xenon avec une douille E4370-01 (b)	46
2.17	Sonde et profil de la surface (a). Principe d'un profilomètre mécanique avec (1) un système inductif en ferrite et (2) un système optique avec réflexion d'un faisceau de lumière (b)[74]	47
2.18	(a) Composants du système DektakXT [®] Stylus (b) Système DektakXT [®] dans son enceinte environnementale	48
2.19	Angle de contact d'une goutte de liquide sur une surface solide.	51
2.20	Tensiomètre optique	52
2.21	Dispositif de mesure de résistivité électrique basé sur la méthode des quatre pointes	54
2.22	Four à moufle de laboratoire Nabertherm LVT9/11a avec porte guillotine . .	56
3.1	schéma du réacteur	58
3.2	Stabilité du dépôt obtenu par pulvérisation cathodique RF avec une puissance de 200 W dans l'eau du robinet après plus de 24 heures d'immersion.	58
3.3	Images MEB des nanoparticules (à différentes échelles) obtenues par pulvérisation RF (Uniquement à 1.25 Pascals)	60
3.4	Évolution de la teneur en azote en fonction du débit de ce dernier.	61
3.5	Spectres XPS correspondant à deux différents débit d'azote.	62
3.6	Déplacement du pic de l'azote pour un débit de 8 sccm suggérant la présence d'un effet de charge.	63
3.7	Schéma montrant le modèle de simulation utilisé dans l'analyse par ellipso-métrie spectroscopique consistant en un empilement de trois couches	64
3.8	Schéma d'ensemble du réacteur PULP.[67]	65
3.9	Évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps de pulvérisation en atmosphère argon pur. En rouge, la courbe d'ajustage.	67
3.10	Variation de la résistivité électrique d'un dépôt de a-c réalisé avec une puissance de 50 watts suivant le temps de pulvérisation	68
3.11	Variation de la résistivité électrique suivant le flux partiel de l'azote dans le réacteur	69
3.12	Variation de la résistivité électrique suivant le flux partiel de l'hydrogène dans le réacteur	70

4.1	Représentation schématique du dispositif expérimental.	74
4.2	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'irradiation EUV des échantillons.	75
4.3	Courbe montrant la tension d'autopolarisation et le temps d'apparition des poudres. $T_n=0.1174$ s	76
4.4	Mise en évidence de la création de particules dans le plasma avec un faisceau laser	77
4.5	Comparaison des densités des particules à l'aide des images MEB pour des dépôts par PECVD après 50 cycles (b) et 150 cycles (a) de 4s.	78
4.6	Comparaison des densités des particules à l'aide des images MEB pour des dépôts par PECVD après 75 cycles (b), et 20 cycles (a) (durée du cycle 4s).	79
4.7	Angle de contact en fonction du nombre de cycles. La mesure a été effectuée pour deux différents temps d'allumage de plasma : 8 secondes (carrés) et 4 secondes (cercles).	80
4.8	Goutte d'eau sur la surface d'un de nos dépôts superhydrophobe	80
4.9	Goutte d'eau partiellement étalée sur un des substrats de silicium utilisés pour nos dépôts	81
4.10	Début de glissement d'une goutte d'eau sur un dépôt réalisé avec 100 cycles de 8 secondes (a) et de 4 secondes (b).	81
4.11	Angle de glissement pour trois valeurs différentes du nombre de cycles : 100, 150 et 200. Le plasma était de 4 secondes. Le volume de la goutte d'eau était dans les trois cas, 10 microlitres	82
4.12	Image d'une goutte d'eau non étalée sur la surface du dépôt mais accrochée à cette dernière (Effet Pétale)	83
4.13	Séquence d'images illustrant l'étalement d'une goutte d'eau de 1μ l sur une surface traitée avec un plasma d'argon. L'échantillon initial a été réalisé avec 200 cycles et un plasma de temps de 4 s. Le traitement d'argon a été réalisée avec 10 Watt et a duré 2 minutes.	85
4.14	Angle de contact en fonction du temps de traitement au plasma d'argon. L'échantillon initial a été réalisé avec 200 cycles et un plasma de temps de 4 s.	86
4.15	Angle de contact après irradiation avec une lampe stroboscopique UV.	87
4.16	Les spectres FTIR (mode de transmission) : (a) matériau brut non traité (montrant l'effet lotus), (b) après 60 min de traitement UV du dépôt dans l'atmosphère, (c) après 60 min EUV traitement de du matériau présenté dans la courbe (b) (voir 4.3.6).	88

4.17 (a) Spectre XPS d'un échantillon non traité en comparaison avec les spectres XPS des échantillons traités par un plasma Ar, un plasma N ₂ , un plasma O ₂ et irradié avec une lampe stroboscopique UV pendant 2 heures. (b) spectres XPS du bord O K.	88
4.18 Spectre NEXAFS (Bord NK) d'un échantillon traité avec un plasma d'azote. Les caractéristiques (N1-N3) peuvent être attribués aux nitriles, C=N et aux groupes aminés.	89
4.19 Spectres NEXAFS (Bord O K) d'un échantillon non traité ainsi que d'autres échantillons traités avec des plasmas d'azote, d'oxygène et par la lampe UV, respectivement. Il est important de noter que tous les spectres sont normalisés. Sans normalisation les caractéristiques du spectre non traité sembleraient beaucoup moins prononcées.	90
4.20 Le vieillissement des surfaces super-hydrophobes d'origine (conduisant à une augmentation de l'angle de glissement et à une diminution de l'angle de contact) peut être inversé par irradiation sous vide EUV.	91
4.21 Goutte d'eau sur une surface structurée.	92
4.22 Variation de la résistivité électrique suivant la température de recuit	93

Je dédie ce travail à mes chers parents auxquels je suis redevable pour leur soutien moral et matériel et leur confiance indéfectible dans mes choix, à Farah mon élue ma dulcinée, à mes deux petits chérubins Elias et Aksil, à mes chers beaux-parents et à mes chères "soeurs".

Pensées à mes amis Hakim et au cher regretté Brahim.

REMERCIEMENTS

Un professeur interrogé lors d'une enquête consacré au doctorat avait témoigné : "le doctorat, c'est une question de résilience, de résistance et de survivance".

A tous ceux qui ont contribué à faire de cette thèse une expérience personnelle et professionnelle exceptionnelle, me voilà au terme d'un travail dans lequel j'ai investi de nombreuses années de ma vie. Un parcours qui a eu ses hauts et ses bas, mais que je n'ai pas dû (heureusement !) traverser tout seul. J'ai été entouré par des gens qui m'ont conseillé, motivé, aidé... supporté. C'est maintenant le moment de les remercier tous.

La réalisation de cette thèse a été rendue possible grâce au financement octroyé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique (MESRS) dans le cadre du programme phare de la coopération algéro-française, PROFAS, un programme octroyant des bourses de 18 mois. Pour la partie française, j'ai bénéficié d'un financement couvrant les frais de mobilité scientifique et des fournitures technologiques relatives à mes travaux de recherche. Qu'ils soient vivement remerciés pour le support financier qu'il m'a apporté durant ces dix-huit mois.

Je souhaite inclure dans mes remerciements le laboratoire associé à la préparation de ma thèse, le Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés (unité mixte de recherche de l'Université d'Orléans et du CNRS) associé à l'école polytechnique de l'Université d'Orléans sans qui ce travail n'aurait pas pu se dérouler.

Je voudrais remercier le Professeur Omar Lamrous, pour m'avoir accueilli dans son groupe de recherches, pour avoir contribué à ma formation universitaire durant ma graduation en physique du solide, puis pour m'avoir guidé, encouragé, conseillé, et pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt modestes que j'avais sur les plasmas. Je remercie également les Professeurs Saïd Bouarab et Hamid Bouzar directeurs successifs du LPCQ (Laboratoire de Physique et de Chimie Quantiques) pour m'avoir accueilli au sein de ce même laboratoire.

Je remercie chaleureusement le Professeur Laifa Boufendi de m'avoir accueilli dans son équipe au GREMI à l'université d'Orléans et de m'avoir proposé conjointement avec le Professeur Omar Lamrous un sujet original à l'issue incertaine. Cette tribune me donne l'opportunité d'affirmer que le Professeur Boufendi présente une activité intellectuelle dense. Sa compétence et ses qualités humaines en font un scientifique et un homme avec lequel il est une rare chance de travailler.

Je tiens aussi à remercier les membres du jury : son président le Professeur Mourad Zemirli, un chercheur et un homme admirable dont les "remarques" m'ont été toujours utiles, la subtilité avec laquelle il voit la physique particulièrement et l'éloquence avec laquelle il l'exprime resteront indélébiles et ont même tracé ma "ligne de conduite" scientifique, au Doc-

teur AMARA El Hachemi du Centre de Développement des Techniques Avancées (CDTA) et au Professeur Nadir Beldjoudi de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) pour avoir accepté de juger mon travail et pour l'intérêt accordé à la lecture critique du texte. Je remercie également Mr. Abdelaziz Mezeghrane, pour les riches discussions et conseils qui m'ont aidé à mieux comprendre une branche de la physique dont je venais de faire la connaissance lors de mon débarquement au LPCQ et pour avoir aussi accepté de juger mon travail.

Un des grands heurs durant ma recherche a été d'avoir les deux meilleurs amis et collègues que j'aurais pu espérer au GREMI : Eva Kovacevic et Johannes Berndt. Deux excellents chercheurs et deux personnes admirables qui ne se sont pas lassés de me conseiller, appuyer, motiver... Ils m'ont fait profiter de leurs connaissances, de leur temps, de leur gentillesse, de leur grande imagination. Je les remercie pour leur présence, pour leur amitié. J'espère avoir été pour eux une compagnie tout aussi agréable qu'ils l'ont été pour moi. A l'LPCQ mes remerciements vont aussi à Belkhir Abderrahmane, Mehdi Hamidi ex-thésards pour le temps passé ensemble au laboratoire et à la faculté des Sciences. Mes remerciements à Fatma, Nadjia, Zakia, Nadra, Fatiha Je remercie aussi Youcef Sadaoui avec lequel j'ai beaucoup appris, pour son esprit ouvert et franc, pour sa bonne humeur.

Je remercie Amar Bouda que je souhaite revoir au moins une fois avant le retour de la comète Halley (c'est dans plusieurs décades) pour son amitié, pour avoir su m'écouter et partager avec moi mes moments de joie et de détresse. Je n'oublierai jamais Brahim "Feynman" Il a toujours été prêt à m'aider à surpasser toutes les difficultés que j'ai rencontrées, autant pour Grégoire de Izzara, des "Brigades Internationales", il ne caressait jamais la bête dans le sens du poil, sa présence à mes côtés a rendu mon séjour au Gremi plus agréable.

Je remercie tous mes autres collègues du GREMI : Ibrahim, Fatou, Laurent, Murielle, Mukesh, lu, Hagop et Louiza pour les cafés et les sandwiches qu'on a pris ensemble, pour les conversations plus ou moins scientifiques, et pour tous les petits gestes qui ont rendu mes journées de travail agréables sans oublier mes voisins de bureau Hervé et Stéphane. Je remercie en particulier Thomas Lecas pour le temps et la patience qu'il a dépensés dans la maintenance régulière des dispositifs expérimentaux que j'ai eu à utilisé au GREMI.

Je remercie aussi Mr Aomari du personnel administratif pour la compétence et la gentillesse dont il a toujours fait preuve. Je remercie également Monsieur Messaoudi des Moyens Généraux à la Faculté des Sciences, Achour de la salle de tirage pour leurs conseils et pour leur soutien moral. J'aimerais aussi remercier l'ensemble des enseignants que j'ai connus et ceux que j'ai eus tout au long de mon cursus universitaire.

Je ne pourrais pas oublier mes amis(es), nombreux et proches, ceux qui m'ont accompagné dans ma vie à l'extérieur du laboratoire, particulièrement mes amis(es) au GREMI et au LPCQ, mais dont la présence a fait profiter au travail aussi. Je ne vous nomme pas, vous

vous reconnaîtrez. Même si je sais que vous gardez au moins un regret : celui de ne pas avoir réussi encore à me faire renoncer à mon impiété et à mon tabagisme, je vous remercie pour votre amitié, pour les souvenirs qu'on s'est faits ensemble et pour ceux qui nous attendent.

Enfin et surtout, je voudrais remercier mon oracle, mon égérie, ma muse, ma douce et chérie Farah. Son soutien, son encouragement, sa patience tranquille et son amour inébranlable sont incontestablement le socle sur lequel les huit dernières années de ma vie ont été construites. Sa tolérance est un témoignage en soi de son inébranlable dévotion et de son amour. Sa foi en moi m'a permis d'être aussi ambitieux que je le voulais. Aussi, je remercie mes beaux-parents, un couple admirable, qui m'ont apporté un encouragement et un soutien incommensurable.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le carbone est un élément chimique omniprésent, il est l'élément de la vie et contribue à l'équilibre de notre planète par cycles dans les organismes, le sol, l'eau et l'atmosphère. Il doit son importance au fait qu'il forme à lui seul plus de composés que tous les éléments réunis car il peut se lier à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes. Le carbone a une capacité exceptionnelle à former différentes hybridations (sp^3 , sp^2 et sp^1). Selon l'hybridation, le carbone peut former des structures de différentes géométries avec différentes fractions de liaison sp^3 et sp^2 sous forme cristalline ou non. Dans la nature, le carbone existe sous trois formes allotropiques : amorphe (suie), graphite et diamant. Les scientifiques ont cependant réussi à créer de nouveaux types de carbone, les fullerènes et les nanotubes, dont les propriétés diffèrent de celles du carbone naturel. Les composés du carbone étant innombrables, les chimistes ont été conduits à créer un domaine particulier pour les étudier : la Chimie Organique.

Des avancées importantes ont aussi été réalisées dans le domaine du carbone non cristallin et dans leurs techniques de son dépôt. Le carbone vitreux, le carbone adamantin (DLC), les fibres de carbone, etc., sont des formes non-cristallines de carbone, donc amorphes, contenant des atomes de carbone liés par les hybridations sp^3 et sp^2 et possèdent des propriétés se situant entre celles du diamant et celles du graphite. En général, le carbone amorphe est un mélange de liaisons sp^3 , sp^2 et sp^1 dans diverses proportions. La teneur en hydrogène ainsi que le rapport sp^2 à sp^3 détermine la structure et les propriétés des films de carbone adamantin (DLC) obtenus et cela dépend des paramètres du procédé de dépôt utilisé. Les films de carbone amorphe peuvent se trouver sous différentes formes : carbone amorphe sans hydrogène (a-C), de carbone amorphe hydrogéné (a-C:H) et de nitrure de carbone hydrogéné (a-CN:H) en fonction de la source de carbone utilisée pour leur déposition et des précurseurs additionnels.

Les films minces carbonés peuvent être utilisés pour protéger ou améliorer les propriétés du matériau sous-jacent appelé substrat. Ils peuvent être utilisés pour plusieurs raisons, soit décoratifs, mécaniques, électriques, optiques ou chimiques. Ils sont produits en utilisant de nombreuses méthodes telles que le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) avec des décharges de courant continu (DC) ou alternatif radiofréquences (RF). A l'heure actuelle, ces procédés d'élaboration de matériaux carbonés permettent la réalisation

de couches minces de différentes propriétés. Il est potentiellement important et utile de produire des films de carbone amorphe dopée à l'azote et/ou à l'hydrogène afin d'identifier l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés du film résultant afin de mieux maîtriser la déposition de tels matériaux

En ce qui nous concerne ; nous avons opté selon leur disponibilité pour les techniques de dépôt qui sont les suivantes : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), dépôt physique en phase vapeur par pulvérisation cathodique RF et pulvérisation cathodique magnétron. Particulièrement, la technique PECVD pulsée qui implique la modulation d'un signal RF utilisé pour générer le plasma, en variant le rapport du temps d'allumage d'un plasma et de son temps d'extinction, permet de contrôler la quantité de poudres formées ainsi que leur tailles allant du domaine du nanomètre à celui du micromètre.

Les particules de taille submicronique présentent des propriétés mécaniques, optiques, électriques et magnétiques qui diffèrent fondamentalement de celles de la matière brute de départ. Pouvoir moduler la taille des particules offre une nouvelle possibilité de faire varier les propriétés du matériau final. Un caractère hydrophobe peut être observé sur un certain nombre de surfaces recouvertes de ces particules, mais on ne peut aboutir à l'impressionnant phénomène de la super-hydrophobie qu'en maîtrisant la modulation de la taille et la densité de ces particules. La seule nature chimique des surfaces se trouve donc insuffisante pour expliquer l'origine de ce phénomène. L'effet lotus, phénomène de superhydrophobie observé dans la nature, est causé par une rugosité hiérarchique de la surface à la fois microscopique et nanoscopique. Ainsi, nous comprenons l'importance des observations anciennes de Wenzel et de Cassie, qui ont été les premiers à suggérer qu'un matériau hydrophobe (une cire, par exemple) verrait cette hydrophobie renforcée par la présence d'une micro-texture. Qu'il s'agisse de limiter la buée, le givre ou le dépôt de salissures, nombreuses sont les situations pratiques où l'on cherche à empêcher les gouttes d'adhérer à leur support. Il s'agit donc d'un phénomène purement physico-chimique que l'on peut appliquer de façon biomimétique à des surfaces techniques

Dans ce contexte, notre objectif est d'élaborer des couches a-C, a-CN et a-CHN et d'étudier les propriétés physique et physico-chimiques afin d'aboutir à des compositions optimales en regard des propriétés physique et physico-chimique, dont les applications peuvent s'avérer très intéressantes. Ainsi, nous avons articulé le présent manuscrit en six chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux bases de la physique des plasmas, des plasma poudreux, aux propriétés des nanoparticules ainsi qu'au procédé de fonctionnalisation des surfaces. Les propriétés du carbone, du carbone amorphe ainsi que les nitrures hydrogénés ou non de ce dernier ont été également abordées dans ce chapitre.

La description des dispositifs expérimentaux ayant servis notre travail a été abordée dans le second chapitre où nous y avons aussi décrit les différentes techniques de caractérisation

dont nous avons eu recours pour étudier nos dépôts. L'étude des propriétés physiques et physico-chimiques de nos dépôt est scindée en deux chapitre selon la technique de dépôt utilisée. Ainsi, sont regroupés dans le troisième chapitre, les résultats correspondant aux dépôts réalisés grâce aux techniques de dépôts physiques en phase vapeur à savoir, la pulvérisation cathodique RF et la pulvérisation magnétron. Les résultats correspondant aux dépôt obtenus à l'aide de la PECVD où nous avons pu aboutir à des résultats exceptionnels concernant le caractère superhydrophobe des dépôts réalisés grâce à cette technique sont rassemblés dans le quatrième chapitre. Les résultats de ces deux chapitres montrent que les dépôts obtenus par sont plus propices à être utilisés comme revêtement superhydrophobe pouvant être utilisé dans la recherche dans les biotechnologies et la biomimétique et ceux préparés par pulvérisation magnétron comme matériau d'électrode lorsque leurs conductivités sont assez importantes.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui regroupe les principaux résultats obtenus et mettant l'accent sur la nécessité de réaliser des dépôt du même type en utilisant d'autres techniques n'utilisant pas les plasmas afin d'évaluer les potentialités des dépôts et comparer leurs coûts, et ainsi établir des perspectives de mettre en oeuvre des applications concrètes dans de différents domaines.

1

GÉNÉRALITÉS

1.1	Les plasmas	4
1.2	Généralités sur le plasma	4
1.2.1	Densité	5
1.2.2	Température.	5
1.2.3	Longueur de Debye	6
1.2.4	Gaines	7
1.2.5	Potentiel plasma	8
1.2.6	Potentiel flottant	8
1.3	Production de plasma	9
1.3.1	types de décharges	9
1.3.2	Tension d'autopolarisation.	11
1.4	Les plasmas poudreux	11
1.4.1	Mécanismes de formation de poudres	12
1.5	Films minces	13
1.6	Fonctionnalisation des surfaces	14
1.7	Matériaux carbonés	16
1.7.1	Propriétés du carbone.	16
1.7.2	La famille des carbones amorphes	17
1.7.3	Le carbone dopé à l'azote	19
1.7.4	Recuit du carbone amorphe tétraédrique(ta-C).	20

1.1 Les plasmas

1.2 Généralités sur le plasma

En physique, un plasma (du grec $\pi\lambda\alpha\sigma\mu\alpha$ "formations") est un mélange de particules aux niveaux atomique et moléculaire, dont les constituants sont partiellement chargées, des ions et des électrons, Ce qui veut dire qu'un plasma contient des porteurs de charge libres. Un élément essentiel pour le comportement des plasmas, mais aussi pour un usage technique des plasmas est leur conductivité électrique.

Les comportements du plasma sont totalement différents en fonction des densités de particules, de la température et des forces agissantes (les champs électrique, magnétique ou gravitationnel, et leurs combinaisons). Si une particule neutre existe, son énergie cinétique est faible par rapport à celle des porteurs de charge libres, le plasma est souvent désigné en tant que gaz neutre. Plus de 98% de la matière visible dans l'univers est à l'état de plasma.

Le terme plasma a été inventé par Irving Langmuir en 1928 [1]. Comme l'état plasma peut être généré par une forte alimentation d'un état gazeux en énergie, il est souvent désigné comme le quatrième état de la matière.

D'une manière générale, les processus de transport (transport de rayonnement, le transport de l'énergie thermique, le transport de particules, le transfert de quantité de mouvement) doivent être considérés, ainsi que les processus déterminants dépendant de la composition du plasma (entre autres, l'ionisation, la recombinaison, la dissociation, formation de molécule et/ou d'excitons, et les réactions chimiques des espèces présentes, les processus d'excitation et d'absorption), rendant ainsi une description complète une tâche très complexe.

Selon les propriétés présentes ou dominantes, des termes spécifiques sont attribués aux plasmas . Ainsi on parle, par exemple, des plasmas haute ou basse pression, plasmas froids ou chauds ou plasmas denses, pour ne citer que quelques possibilités.

Le plasma est caractérisé par une série de grandeurs et de paramètres fondamentaux que nous allons décrire.

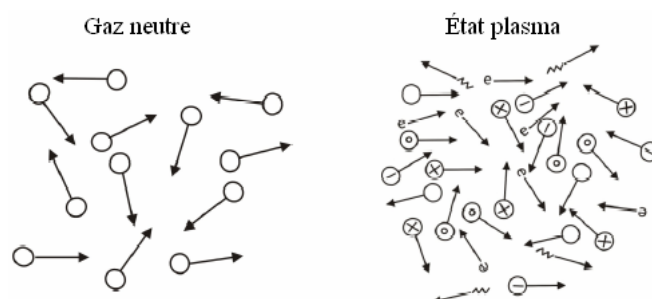


Figure 1.1 – différence entre gaz neutre et plasma [2]

1.2.1 Densité

La densité est le nombre de particules présentes dans le plasma par unité de volume. La nomenclature pour chaque espèce est : n_e (électrons), n_i^+ (ions positifs), n_i^- (ions négatifs) et n_n (neutres). La neutralité macroscopique du plasma impose :

$$n_i^+ = n_e + n_i^- \quad (1.1)$$

L'ionisation est produite par collision des électrons à haute énergie (appelés électrons primaires ou électrons chauds) sur des espèces neutres du gaz, formant ainsi deux nouvelles espèces : des électrons dont l'énergie est plus faible (3 à 5 eV) que celle des électrons primaires, appelés électrons secondaires ou froids ; et des ions avec une énergie encore plus faible (0.2 à 0.5 eV).

1.2.2 Température

La température plasma est généralement mesurée en kelvins ou électron-volts et est, de façon informelle, une mesure de l'énergie cinétique thermique par particule. Des températures très élevées sont généralement nécessaires pour maintenir l'ionisation, ce qui est une caractéristique d'un plasma. Le degré d'ionisation du plasma est déterminée par la température des électrons par rapport à l'énergie d'ionisation (et plus faiblement par la densité), dans une relation appelée l'équation de Saha[3, 4]. Pour un gaz composé d'espèces atomiques simples, elle s'écrit :

$$\frac{n_{i+1}n_e}{n_i} = \frac{2}{\Lambda^3} \frac{g_{i+1}}{g_i} \exp \left[-\frac{(\epsilon_{i+1} - \epsilon_i)}{k_B T} \right] \quad (1.2)$$

où : n_i , est la densité des atomes dans leur i -ème état d'ionisation, c'est-à-dire avec i électrons arrachés ; g_i , est le niveau de dégénérescence énergétique des états pour les i -èmes ions ; ϵ_i , est l'énergie requise pour supprimer i électrons d'un atome neutre, créant un i -niveau ionique ; n_e , est la densité d'électrons ; Λ , est la longueur d'onde thermique de de Broglie d'un électron : $\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T}}$; m_e , est la masse d'un électron ; T , est la température du gaz ; k_B , est la constante de Boltzmann ; h , est la constante de Planck.

A basse température, les ions et les électrons ont tendance à se recombiner et le plasma finira par devenir un gaz. En raison de la grande différence de masse, les électrons sont à l'équilibre thermodynamique entre eux beaucoup plus rapidement qu'ils entrent en équilibre avec les ions ou des atomes neutres. Pour cette raison, la température ionique peut être très différente de la température d'électrons (que d'habitude inférieure). Cela est particulièrement vrai dans les plasmas technologiques faiblement ionisés, où les ions sont souvent près de la température ambiante.

Sur la base des températures relatives des électrons, des ions et des neutres, les plasmas sont classés comme "chauds/thermiques" ou "froids/non thermiques". Les plasmas thermiques sont constitués d'électrons et de particules lourdes à la même température, soit en équilibre thermique les uns avec les autres. Dans les plasmas non thermiques d'autre part les ions et les neutres à une température beaucoup plus basse (parfois de la température ambiante), alors que les électrons sont beaucoup plus "chauds" ($T_e \gg T_i \approx T_n$).

Un plasma est parfois désigné comme étant "chaud" s'il est presque complètement ionisé, ou "froid" si seulement une petite fraction (par exemple 1%) des molécules de gaz sont ionisées, mais d'autres définitions des termes "plasma chaud" et "plasma froid" sont communs. Même dans un plasma "froid", la température des électrons est encore typiquement de plusieurs milliers de degrés Celsius. Les plasmas utilisés dans la "technologie plasma" sont généralement des plasmas froids, en ce sens que seule une petite fraction des molécules de gaz sont ionisées. D'ailleurs, à la différence des plasmas thermiques, les plasmas froids sont des milieux permettant des modifications de surface (dépôts, greffage, gravure...) à basse température, sans altération des substrats.

1.2.3 Longueur de Debye

La séparation des charges dans un certain volume entraîne un champ électrique E qui vérifie la loi de Poisson. En une dimension, la relation s'écrit :

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{E}{x} = \frac{en_e}{\epsilon_0} \quad (1.3)$$

Le potentiel entre ces deux zones de charges opposées est :

$$V = Ex = \frac{en_e x^2}{\epsilon_0} \quad (1.4)$$

Et l'énergie électrique correspondante est :

$$\epsilon = eV = \frac{e^2 n_e x^2}{\epsilon_0} \quad (1.5)$$

Or, les particules chargées possèdent une agitation thermique dont l'ordre de grandeur est T_e dans le cas des électrons. Si la température électronique est élevée, pour une densité n_e donnée la séparation des charges se manifestera sur une plus grande distance. L'égalité de l'énergie thermique à l'énergie électrique détermine une longueur caractéristique du milieu appelée longueur de Debye λ_D [5] :

$$\epsilon(\lambda_D) = \frac{e^2 n_e \lambda_D^2}{\epsilon_0} = k_B T \implies \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{e^2 n_e}} \quad (1.6)$$

Si nous considérons une sphère de rayon λ_D , il n'y a pas de neutralité électrique à l'intérieur. Par contre, à l'extérieur de celle-ci, la neutralité apparaît par effets collectifs. Il en résulte que l'existence d'un plasma où il y a quasi neutralité implique que la dimension de l'enceinte L doit être bien supérieure à la longueur de Debye ($L \gg \lambda_D$). Le paramètre λ_D peut varier de quelques mm (plasmas denses) à plusieurs dizaines de mètres (plasmas spatiaux). En général, pour les procédés plasmas froids, $0.01 \text{ mm} < \lambda_D < 1 \text{ mm}$.

1.2.4 Gaines

Dans les plasmas de laboratoire, le milieu est forcément limité par les parois de l'enceinte où la pression peut être contrôlée depuis la pression atmosphérique jusqu'à quelques μbars . Les espèces chargées produites dans la décharge sont perdues soit en volume soit sur les parois. Il s'instaure donc à l'équilibre, une répartition spatiale de la densité de plasma du centre jusqu'aux parois, tout en respectant la neutralité globale. Au voisinage des parois, comme autour de tout corps plongé dans le plasma, il y a une rupture de neutralité avec formation d'une zone de charge d'espace. Cette zone de charge d'espace s'appelle la gaine électrostatique (Figure ci-dessous).

Les électrons, plus rapides que les ions, s'accumulent à la surface des parois. La charge négative créée par l'accumulation d'électrons va repousser les électrons et attirer les ions positifs. Une zone de charge d'espace est ainsi créée. Elle introduit un champ électrique qui forme une barrière de potentiel. La non neutralité dans les gaines est entretenue par l'agitation thermique et freinée par les interactions coulombiennes.

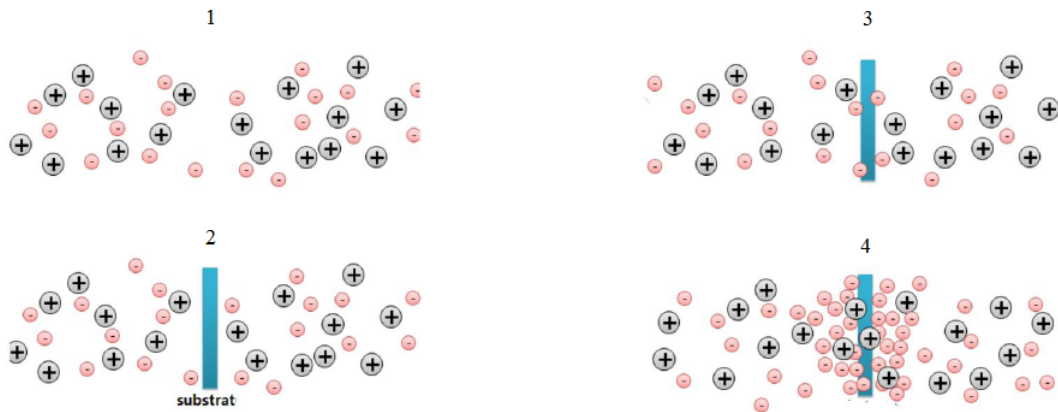


Figure 1.2 – Schéma montrant l'évolution spatiale de la distribution des charges autour d'un corps électriquement isolé plongé dans un plasma

On définit la largeur de gaine comme :

$$l_g = \lambda_D \left[\frac{e(V_p - V_f)}{k_B T_e} \right]^{\frac{3}{4}} \quad (1.7)$$

Où V_p est le potentiel plasma et V_f le potentiel flottant.

1.2.5 Potentiel plasma

La distribution des charges dans l'ensemble du plasma donne lieu à une évolution spatiale du potentiel. La figure (1.3) représente l'évolution spatiale du potentiel du plasma dans un espace inter-électrode. Cet espace se divise en trois parties : le plasma et les deux gaines électrostatiques. Dans les gaines, il y a une chute du potentiel et cette chute est variable dans le temps. Dans la région plasma (où il n'y a pas de régions de charge d'espace) règne un potentiel stationnaire dit potentiel plasma (V_p).

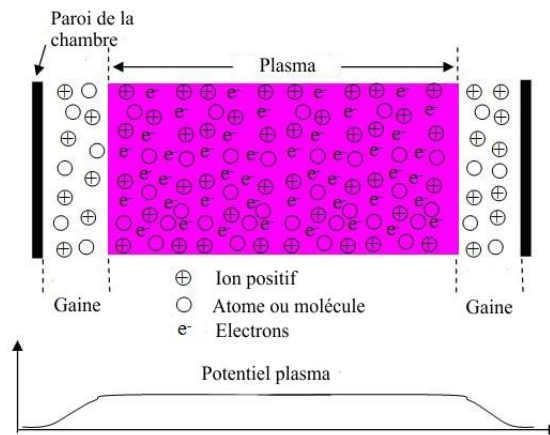


Figure 1.3 – Schéma montrant le volume du plasma et les gaines électrostatiques

1.2.6 Potentiel flottant

Le potentiel flottant est le potentiel que va atteindre un corps étranger isolé électriquement plongé dans un plasma. Le potentiel flottant est toujours inférieur au potentiel plasma puisque les électrons plus rapides que les ions arriveront plus vite à la surface provoquant une accumulation de charges négatives (différence de mobilité entre les électrons et les ions). Une gaine va donc se former autour du corps qui va avoir tendance à repousser les électrons et à attirer les ions jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les flux de ces deux espèces.

1.3 Production de plasma

1.3.1 types de décharges

Une décharge électrique se définit comme tout mécanisme de passage de courant dans un gaz.

Le champ électrique appliqué fournit l'énergie aux électrons. Les électrons primaires sont suffisamment accélérés par le champ électrique pour produire des électrons secondaires par collisions avec les molécules du gaz et les parois, qui à leur tour vont aussi être accélérés par le champ électrique et acquerront assez d'énergie pour rentrer en collision avec d'autres atomes, et ainsi de suite. Ce phénomène s'appelle l'avalanche. Cependant, une partie des électrons créés va aussi se recombiner avec des ions ou se perdre sur les parois. Pour obtenir une décharge auto-entretenu, il faut que la multiplication électronique soit telle que le taux de création des nouvelles charges compense leur perte.

- Les décharges électriques en courant continu (DC) consistent à appliquer un champ électrique constant et intense entre deux électrodes placées dans l'enceinte. (1.4a)
- Les décharges produites par un champ électromagnétique variable de type basses fréquences, radiofréquences ou microondes.(1.4b)

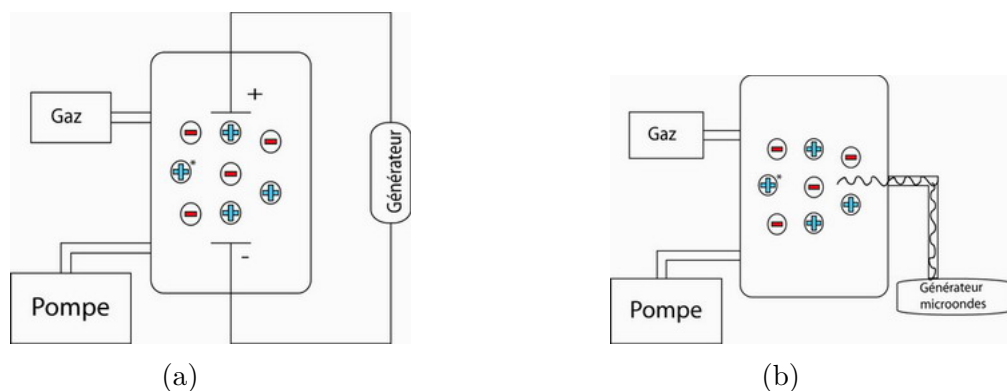


Figure 1.4 – Décharge électrique DC (a). Décharge électrique par onde électromagnétique (b)

Si la décharge alimentée en continu ou en radiofréquences est accompagnée d'un champ magnétique, on a une décharge de type magnétron. La présence d'un champ magnétique intense dans un champ électromagnétique micro-ondes conduit à un processus d'excitation du plasma à la résonance cyclotronique électronique (ECR).

Le type de décharge est choisi en fonction du type d'application ou d'étude qu'on veut réaliser.

La décharge à tension continue est un exemple pertinent. Une électrode conductrice est portée à un potentiel V . Un plasma avec un potentiel plasma V_p est créé. Sur la surface de l'électrode nous plaçons un substrat à traiter. La surface du substrat va être soumise au flux des radicaux et des espèces chargées qui la bombardent avec une énergie $e(V - V_p)$. Les charges ne pouvant pas s'écouler, le substrat se charge jusqu'au moment où les ions (ou les électrons) ne peuvent plus atteindre sa surface. Pour éviter ce phénomène, on peut utiliser des décharges à tension alternative.

1.3.1.1 Décharges basse fréquence

Dans ce type de décharge la fréquence du champ électrique appliqué est $10 < f < 100$ kHz. La densité de plasma obtenue est de l'ordre de $n_e < 10^7 \text{cm}^{-3}$. On se trouve dans la condition où les électrons et les ions suivent les oscillations du champ électrique ($f_{elec} \sim f_i < f_e$).

1.3.1.2 Décharges radiofréquences

La fréquence du champ appliqué est $1\text{GHz} < f < 0,5\text{GHz}$. La densité du plasma est de l'ordre de $n_e < 10^{10} \text{cm}^{-3}$. Dans ces conditions, seuls les électrons sont capables de suivre les variations du champ électrique ($f_i < f_{elec} < f_e$). Ne pouvant pas suivre les variations du champ électrique, les ions sont alors sensibles aux valeurs moyennes temporelles locales.

Pour une décharge radiofréquence, à la fréquence 13,56 MHz, les ions sont quasiment immobiles. Différents systèmes sont utilisés dans la pratique pour produire des décharges radiofréquences. Les réacteurs à couplage capacitif sont les plus utilisés en recherche et développement mais aussi dans l'industrie. Ce type de réacteur est schématisé sur la figure (1.5) suivante.

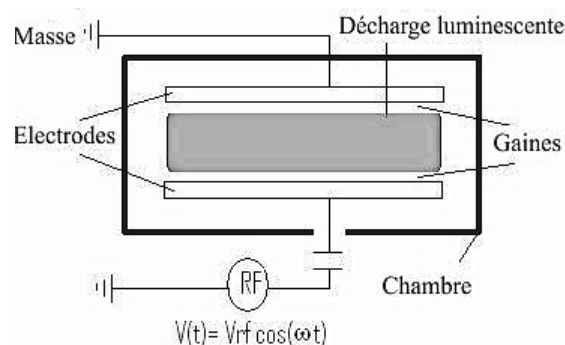


Figure 1.5 – Plasma à couplage capacitif

Il faut remarquer qu'un circuit d'accord d'impédance entre le générateur et le réacteur est nécessaire (boîte d'accord). Ce circuit permet de minimiser la puissance réfléchiée et d'optimiser donc le transfert de puissance du générateur vers le plasma. Il comprend souvent une capacité placée en série avec l'électrode (capacité de blocage). Ce couplage capacitif a pour effet de créer une tension continue à l'électrode dite tension d'autopolarisation, lorsqu'en absence de ce condensateur le couplage est direct.

1.3.2 Tension d'autopolarisation

Lorsqu'on applique une tension V radiofréquences entre deux électrodes, au cours de la première alternance, un flux d'électrons arrive sur la surface de l'électrode. Du fait de la capacité de blocage, l'électrode ne peut pas écouler cette charge. Pendant l'alternance négative suivante, les ions sont attirés vers cette électrode mais en quantité moindre du fait de leur faible mobilité. Il en résulte une accumulation de charges négatives sur cette électrode. Un équilibre entre le flux électronique et le flux ionique sur la durée d'une période s'établit au cours des alternances suivantes. L'électrode en question se polarise à une tension continue appelée tension d'autopolarisation (V_{DC}). Cette tension est toujours inférieure au potentiel plasma et vient s'ajouter à la tension V délivrée par le générateur.

1.4 Les plasmas poudreux

Les plasmas poudreux sont des gaz ionisés contenant des particules chargées de la matière condensée. Il existe d'autres termes pour les désigner tels les plasmas complexes et les plasmas colloïdaux.

Aujourd'hui, le terme plasmas complexes est largement utilisé dans la littérature scientifique pour désigner plasmas poudreux spécialement conçus pour étudier les propriétés des composant poudreux. Il n'y pas de distinction entre les plasmas poudreux et complexes et le terme plasma poudreux et nous n'utiliserons dans ce qui suit que le terme poudreux.

Dans la nature (les étoiles, les nébuleuses, le vent solaire et le milieu interplanétaire [6]), on trouve souvent dans ces plasmas des poudres ou des agrégats, dont la taille varie du nanomètre à quelques centaines de micromètres. Le mécanisme souvent proposé est la création de molécules stables formées par collisions qui peuvent devenir des noyaux de nucléation et continuer à croître jusqu'à former des grains de quelques nanomètres. Avec le temps ces grains peuvent s'agglomérer et former des particules plus grandes, de l'ordre du micromètre. Ces poussières ont un rôle important dans la formation des planètes ou des anneaux planétaires [7].

Les plasmas poudreux sont communs dans l'espace. Ils sont présents dans les anneaux planétaires, queues de comètes, et les nuages interplanétaires et interstellaires [8],[9],[10],[11],[12].

Les plasmas poudreux se trouvent aussi au voisinage des satellites artificiels et des stations spatiales [8, 11] et dans des installations thermonucléaires à confinement magnétique [13, 14]. Les propriétés des plasmas poudreux sont très activement étudiées aussi au laboratoire. Comme dans l'espace, on peut observer la formation de poudres dans certains procédés plasma, bien que les conditions de densité et température soient différentes. Dans des conditions adéquates, certaines espèces peuvent s'agréger et former des noyaux, et éventuellement des grains de poussière de tailles diverses.

La présence de ces objets change les paramètres du plasma [15], tels que la densité électronique ou la température électronique. L'interaction des particules avec le plasma dépend de la taille des grains et de la densité volumique [16]. Le processus fondamental dans un plasma poudreux est la charge des particules [17, 18]. De même qu'un élément isolé électriquement plongé dans un plasma, un grain de poussière va subir un bombardement d'électrons et d'ions, jusqu'à atteindre un équilibre de flux de charges. Cet équilibre de flux et le taux de charges qui arrivent à la surface dépendent fortement de la taille des particules et des fluctuations plus ou moins importantes sont souvent observées.

1.4.1 Mécanismes de formation de poudres

En générale, la formation de poudres dans un plasma démarre par la formation de clusters primaires qui vont croître pendant la phase de nucléation. Leur agglomération ou coagulation ultérieure va donner des particules plus grandes (dizaines de nanomètres) qui vont continuer à croître grâce au dépôt moléculaire. Pour bien comprendre ces mécanismes, nous allons décrire le processus de formation de poudres dans des cas bien connus.

1.4.1.1 Formation de poudres dans des plasmas RF d'hydrocarbures

Les plasmas d'hydrocarbures représentent une catégorie importante dans les plasmas réactifs et sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles (couches minces de diamant, carbone amorphe, polymères, nanotubes). L'attention apportée à la formation de poudres dans ce type de plasmas est particulièrement importante.

Dans son travail de thèse, Descheneaux [19] constate que le piégeage d'ions négatifs dans la phase gazeuse semble être à l'origine de la formation de poudres dans les plasmas d'hydrocarbures. En effet, la spectrométrie de masse a montré que les précurseurs de la formation de particules en phase gaz sont des ions négatifs de la forme $C_{2n}H_x^-$: il montre que les ions négatifs acétyléniques sont nécessaires pour qu'il y ait formation de poudres [20].

L'étude comparative de décharges de méthane et d'acétylène [19] a montré que la formation de poudres se produit beaucoup plus rapidement dans les décharges d'acétylène. En même temps, il a été démontré que le recyclage du matériau déposé sur les parois joue un rôle important dans la formation de particules, notamment dans le cas du méthane. Ceci

contribue à confirmer que la formation d'ions négatifs acétyléniques est à l'origine de la formation de poudres.

Dans le cas du méthane, il faut attendre que des radicaux acétyléniques soient formés et/ou désorbés de la surface en concentration suffisante pour que le phénomène de nucléation puisse avoir lieu, expliquant ainsi la différence de temps d'apparition de poudres dans les deux plasmas. De plus, la concentration d'hydrogène dans la décharge, qui est plus élevée pour le méthane que pour l'acétylène, constitue également un paramètre dont nous devons tenir compte. Il a été prouvé qu'une concentration élevée d'hydrogène dans la décharge inhibe fortement ou totalement la formation de poudres [21].

1.5 Films minces

Un film mince est une couche d'un certain matériau dont l'épaisseur va de quelques proportions du nanomètre jusqu'à plusieurs micromètres. Le terme mince est relatif, mais la plupart des techniques de dépôt peuvent contrôler une épaisseur de dépôt de quelques dizaines de nanomètres. Les techniques de dépôt se scindent en deux catégories selon le processus prédominant s'il est essentiellement chimique ou physique.

- **Le dépôt chimique** lors duquel le fluide précurseur subit un changement chimique au niveau d'une surface solide. du moment que le fluide entoure le solide, le dépôt se produit sur toutes les surfaces sans tenir compte de la direction. Selon la phase dans laquelle se trouve le précurseur, il existe plusieurs types de dépôt chimique : le revêtement, procédé sol-gel, enduction centrifuge, dépôt chimique en phase vapeur ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.
- **Le dépôt physique** qui utilise des moyens mécaniques, électromécaniques, thermodynamiques pour produire des couches minces d'un solide. Les systèmes de dépôt physique nécessitent pour fonctionner correctement une basse pression de la vapeur. Les énergies utilisées lors de ce procédé sont relativement hautes et ne sont pas emmagasinées par les réactions chimiques qui y interviennent. la plupart de ces systèmes de dépôt physique sont communément classés autant dans la catégorie des dépôt physique en phase vapeur (PVD). Dans ce type de procédé, le matériau à déposer est placé dans un environnement énergétique de façon à ce que des particules du matériau quittent sa surface et devant ce dernier une surface refroidie qui absorbe l'énergie de ces particules dès qu'elle y parviennent, leur permettant ainsi de former une couche solide. Afin de permettre aux particules de se déplacer librement, le système de dépôt est placé dans une enceinte sous vide. Comme exemple de dépôt physique nous pouvons citer : l'évaporation thermique sous vide par jet électronique ou moléculaire, la pulvérisation, ablation laser, dépôt par arc cathodique et déposition électrohydrodynamique.

1.6 Fonctionnalisation des surfaces

L'action d'un plasma sur un polymère peut en modifier la surface de plusieurs manières. Il est donc nécessaire de distinguer les modifications de la surface des polymères engendrées par l'action de plasmas de gaz non polymérisables comme l'oxygène, l'azote, l'hélium ou l'argon. On parle alors d'activation, de greffage ou de fonctionnalisation de surface, ou plus généralement de traitement plasma. En revanche, le plasma d'un gaz ou d'une vapeur organique provoque la polymérisation des molécules organiques et la formation d'un film polymère mince à la surface des substrats présents dans la zone plasma. Le terme de dépôt par polymérisation plasma est associé à ce type de dépôt.

La technologie et la science derrière la fonctionnalisation de surface de polymères par des plasmas froids est mature et est aussi très bien documentée dans la littérature scientifique [22, 23]. Les interactions plasma/matériaux polymères en atmosphère de gaz non polymérisables engendrent des réactions à la surface des dits matériaux. Le bombardement de la surface des polymères par des espèces énergétiques créées au sein du plasma conduit à la rupture des liaisons covalentes (coupure des chaînes macromoléculaires) et à la formation de radicaux libres. Ces derniers réagissent avec les espèces actives du plasma d'où il résulte à la surface des matériaux la formation de groupements chimiques fonctionnels dépendant de la nature de la phase gazeuse. L'ensemble des modifications de la surface d'un polymère exposé à ce type de plasma sont synthétisées sur la figure (1.6). Schématiquement, les espèces excitées, ionisées ou bien fragmentées interagissent avec la surface du polymère, scindent des liens dans les chaînes polymériques et activent la surface pour permettre le greffage des groupes fonctionnels en bout de chaîne polymère ou sur un groupement latéral [23].

La fonctionnalisation de surface permet d'introduire des des groupes fonctionnels chimiques à la surface des matériaux. De cette façon, de tels matériaux peuvent être conçus à partir de substrats avec les propriétés en volume standards. les exemples les plus connus se retrouvent dans l'industrie des semiconducteurs et dans la recherche des biomatériaux [24],[25],[26].

Les décharges plasmas basse pression sont largement utilisés pour la fonctionnalisation des surface des polymères à l'échelle industrielle. Pour les applications biomatériaux, la densité et la sélectivité de la fonctionnalisation sont d'une importance particulière, parce que les groupes fonctionnels contrôlent l'immobilisation de biomolécules. Par conséquent, la modification de surface des biomatériaux par la technique de décharge plasma à basse pression constitue un défi d'une importance cruciale. Divers procédés plasmas ont été appliquées avec succès à divers types de polymères afin de générer des surfaces monofonctionnelles ou multifonctionnelles. Différents plasmas peuvent être utilisé afin d'obtenir de tels surfaces, des plasmas d'azote [27], d'ammoniac [28], d'oxygène [29], ou à l'argon et à l'oxygène [30].

Dans ce type de plasma, trois effets majeurs sur la surface sont généralement observés.

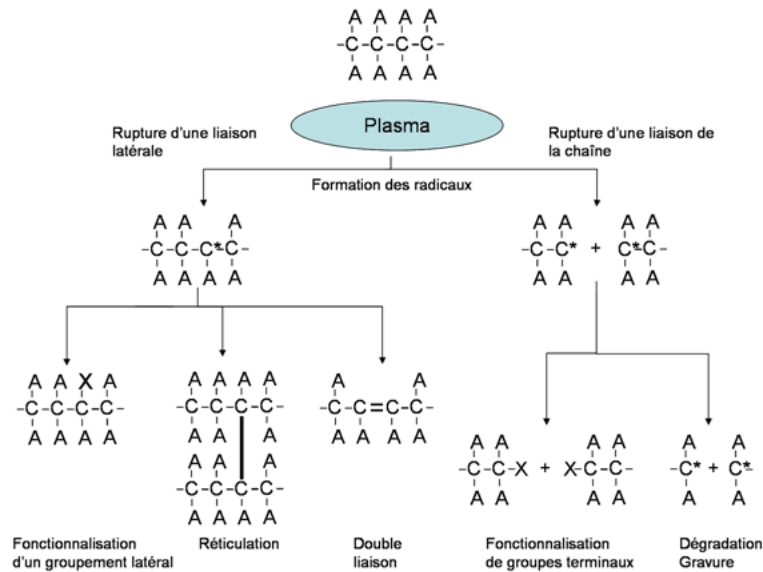


Figure 1.6 – Schéma des réactions du contact d'un plasma à la surface d'un polymère [23]

Chacun de ces effets est présent dans un procédé plasma mais l'un peut être favorisé par rapport aux autres en fonction des paramètres expérimentaux (substrat, gaz, design du réacteur etc.). Les trois effets majeurs sont :

1. **Décapage ou ablation légère** : Alors que la plupart des autres méthodes de nettoyage laisse une fine couche de contaminant organique sur la surface, le nettoyage par plasma permet d'éliminer cette couche. L'ablation légère par ce type de plasma permet également d'enlever les couches de faible cohésion. Pour ces deux raisons, cela permet d'améliorer l'adhésion de substrats polymères traités par plasma [31]. Le décapage de couches superficielles de la surface par ce type de plasma peut également être utilisé pour des procédés de stérilisation [32].
2. **Réticulation ou embranchement** : Il a été un des premiers procédé plasma sur les surfaces des polymères [33]. Il apparaît sur les surfaces des polymères exposées à des plasmas de gaz nobles (ex : He ou Ar), efficaces pour créer des radicaux libres mais ne rajoutent aucune nouvelle fonctionnalité chimique à partir de la phase gaz. Le bombardement ionique et les photons VUV peuvent scinder les liens C-C ou C-H, et les radicaux libres résultant de ces réactions peuvent seulement réagir avec d'autres radicaux créés à la surface ou autres chaînes de polymères. Ainsi, cela mène à des recombinaison, des insaturations, des branchements ou des réticulations. Les réticulations en surface sont souvent utilisées pour améliorer les performances des polymères. En effet, ces phénomènes pouvant augmenter la résistance à la chaleur et la force à la

traction de la surface. De plus, ils permettent de réduire le vieillissement du traitement de surface (retour à l'hydrophobie) en formant une "peau" très cohésive sur le polymère par réticulation des couches de faible cohésion.

3. **Modification chimique** : L'effet le plus souvent reporté dans la littérature d'un traitement plasma sur un polymère est la modification de la composition chimique de la surface par l'introduction de nouvelles fonctionnalités chimiques venant de l'atmosphère gazeuse du plasma. On se sert généralement de plasmas réactifs d'oxygène ou contenant des espèces azotées (N_2 , N_2-H_2 , NH_3) pour greffer des fonctions polaires qui permettent d'améliorer de façon impressionnante l'adhésion, la mouillabilité, la biocompatibilité, etc. [23, 31, 34]

1.7 Matériaux carbonés

1.7.1 Propriétés du carbone

Le carbone est un élément chimique noté par le symbole C et dont le numéro atomique est égal à 6 dans le tableau périodique. Il se trouve dans la nature à sous forme pure (diamant ou graphite) mais aussi lié chimiquement (sous forme de carbonates, de dioxyde de carbone, de pétrole, de gaz naturel etc.). En raison de sa configuration électronique particulière), il a la capacité de former des molécules complexes avec de nombreux éléments chimiques donnant une variété de composés chimiques.

Le carbone adamantin a une structure tridimensionnelle où les atomes sont liés par des liaisons covalentes. Il est isolant et transparent. C'est le matériau naturel connu le plus dur ce qui permet de l'utiliser comme abrasif. Dans le graphite, la liaisons covalentes lient les atomes de carbone l'intérieur des plans basaux, tandis que ces plans sont liés par la force de Van der Waals. Les électrons libres π sont responsables de la couleur noire, du clivage facile et de la conductivité élevée le long des plans basaux. Le graphite sert comme matériau d'étanchéité à haute température et comme lubrifiant ainsi que comme matière première pour les mines des crayons.

A pression normale et à des températures inférieures à 4000 K, le graphite est la forme de carbone la plus stable thermodynamiquement (voir diagramme de phase sur la figure (1.7)). Le diamant est également stable à la température ambiante et se transforme en graphite seulement au-dessus de 500°C. Inversement, la transformation du graphite en diamant nécessite une pression d'au moins 20 000 bars (2 GPa).

Le carbone a la plus haute résistance à la température de tous les matériaux connus. Il sublime à la pression atmosphérique à 3915 K (3642 °C). Le point triple est à $10,8 \pm 0,2$ MPa et 4600 ± 300 K. Il est diamagnétique et le graphite pyrolytiquement déposé possède

la plus grande anisotropie dans sa susceptibilité magnétique et le diamant par contre est isotrope.

Le carbone ayant six électrons, il aura selon le modèle des couches électroniques deux électrons occupant le niveau $1s$. Les secondes couches acceptent également deux électrons pour $2s$, deux autres pour $2px$ - et $2py$. Ce seront donc ces quatre électrons extérieurs de la deuxième couche qui participeront aux liaisons chimiques. Les orbitales sp^3 en se chevauchent, peuvent former des liaisons covalentes entre atomes créant une structure tétraédrique. Elles forment l'ossature de la structure diamant. Les atomes de carbone sp^2 peuvent former un ensemble des liaisons covalentes se trouvant dans un plan. Leur structure est trigonale; C'est la structure de base de du graphite. Alors que les liaisons sp^3 forment des structures tridimensionnelles et les liaisons sp^2 des structures bidimensionnelles, les liaisons sp^1 lie plutôt des chaînes unidimensionnelles (linéaires)

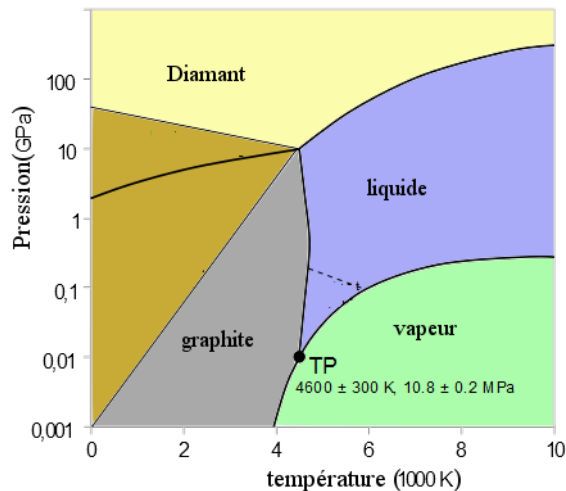


Figure 1.7 – Diagramme de phases du carbone.[35]

1.7.2 La famille des carbones amorphes

Un des plus grands obstacles dans la littérature concernant le carbone amorphe et le carbone adamantin (DLC) est de comprendre exactement ce qui correspond à quoi avec ces termes génériques. Malheureusement, à la différence des nanotubes de carbone, il n'existe pas d'indices simples pour classer facilement ces matériaux. Souvent, des films ayant des propriétés complètement différentes sont appelés par le même nom, et vice versa. Ainsi, avant de travailler avec eux, nous avons besoin d'introduire par nom de chaque membre de la famille du carbone amorphe. Nous allons souligner quels films de carbone peuvent être produits par quel technique de dépôt.

Les paramètres clés sont les suivants : (i) la teneur en sp^3 , (ii) le regroupement de la phase sp^2 , (iii) l'orientation de la phase sp^2 , (iv) la nanostructure en coupe transversale, et (v) la teneur en H. Le carbone amorphe tétraédrique (ta-C) est un DLC avec une teneur maximale en C-C sp^3 . Ce matériau peut être élaboré avec des techniques de dépôt impliquant des ions énergétiques, tels que l'arc cathodique filtré sous vide (FCVA), le dépôt par faisceau d'ions par sélection de masse (MSIBD), et le dépôt par laser pulsé (PLD) [36],[37],[38],[39],[40],[41],[42]. Le teneur en sp^3 contrôle principalement la constants élastique [43], mais les films avec la même teneur en sp^3 et en hydrogène avec un regroupent sp^2 ou une différente orientation sp^2 , peuvent avoir différentes propriétés optique et électronique [44]. Tant que nous nous déplaçons du graphite ordonné vers le graphite nanocristallin (nc-G), puis vers le carbone amorphe (a-C) et enfin à vers le ta-C (sp^3), les groupes sp^2 deviennent d'abord plus petits, puis désordonnés, et enfin change de configurations d'un anneau en chaîne [44–46]. L'évolution de la phase de regroupement sp^2 peut être représentée par la trajectoire , , qui consiste en trois étapes à partir de graphite vers le ta-C. Comme suit : (i) le graphite \rightarrow nc-G, (ii) nc-G \rightarrow a-C sp^2 , et (iii) a-C \rightarrow ta-C[44–46].

Les carbones amorphes (a-C) hydrogénés sont classés en quatre catégories, comme indiqué dans la figure (1.8) :

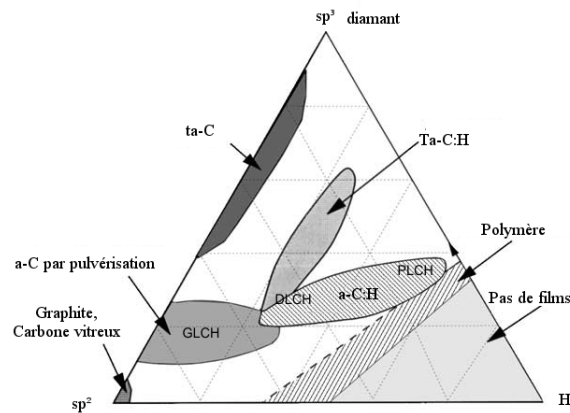


Figure 1.8 – diagramme ternaire de phase des liaisons dans les alliages amorphes de carbone-hydrogène.[47]

1. Films a-C : H avec la plus haute teneur en H (40-60% at.).
2. Films a-C :H avec une teneur en H intermédiaire (20-40% at.).
3. Films de carbone amorphe tétraédriques Hydrogénés (ta-C :H).
4. Films a-C-H avec une teneur faible en H (moins de at.20%).

1.7.3 Le carbone dopé à l'azote

Les nitrures de carbone sont une autre classe importante des films de carbone souvent utilisés pour des applications tribologiques. En ce qui concerne les carbones amorphes hydrogénés, il est possible de classer les liaisons dans les films de nitrure de carbone en quatre types, sur la base des liaisons dans les films ne contenant pas de l'azote [48]. Les changements dans les propriétés des films de nitrure de carbone avec l'augmentation de la teneur en N doivent être comparées avec les propriétés des films ne contenant pas de N. Ainsi, la variation de ses propriétés mécaniques et électroniques lorsque N est ajouté à un film à liaisons sp^2 diffère des films de carbone à teneur élevée de sp^3 auxquels N est ajouté. Cela reste valable que H soit présent ou pas. Il existe quatre types de base de films de nitrure de carbone, provenant de films a-C, ta-C, aC :H (du polymérique à l'adamantin), et ta-C :H de type sp^2 . La figure (1.9) montre les diagrammes de phases ternaires qui résument les compositions de nitrures de carbone avec suivant la teneur en N [45] :

1. a-C : N.
2. ta-C : N.
3. a-C : H : N.
4. ta-C :H :N.

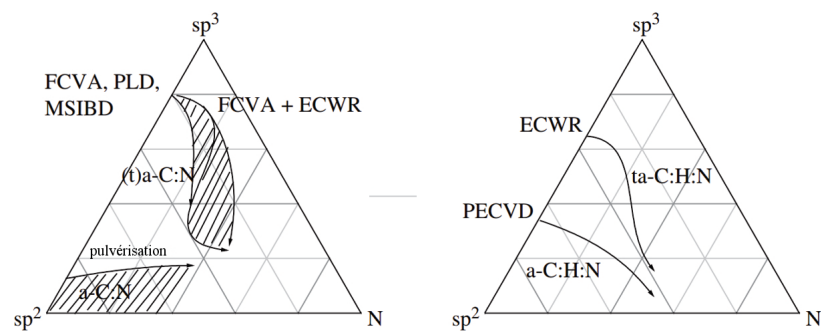


Figure 1.9 – diagrammes ternaires de phase des alliages de nitrure de carbone, (a) sans hydrogène, (b) avec hydrogène, montrant les sp^2 C, sp^3 C et N.[45]

1.7.4 Recuit du carbone amorphe tétraédrique(ta-C)

Il y a eu de nombreuses études sur la stabilité thermique de ta-C [49–54]. Bien que ta-C est seulement métastable et il est nécessaire de maintenir une température de dépôt inférieure à 200 °C pour former le ta-C, il est stable après dépôt à 1000-1100 °C si le recuit se fait sous vide. S’il est chauffé dans l’air ambiant, il s’oxydera à 450-500 °C. La Spectroscopie des pertes d’énergie (EELS) et la taille du pic T dans le spectre UV Raman montrent qu’il n’y a qu’une faible diminution de la teneur en sp^3 totale après un recuit à 1100 °C [53]. Les films ta-C avec une teneur plus faible en sp^3 ou avec de l’azote ajouté sont cependant moins stables [49–54].

Un recuit du ta-C jusqu’à 500-600 °C permet une relaxation de la contrainte de compression vers une valeur essentiellement nulle [50],[51],[52],[53],[54]. Cette observation est importante, car les contraintes limitent la production de films adhérents et épais. un dépôt cyclique et un recuit à 600 °C permettent la production de films ta-C d’une épaisseur de 1 μm [55]. Les films recuits conservent leur grande dureté et module d’élasticité, tant que les liaisons sp^3 sont conservées. Les films produits de cette manière seront utiles pour des applications mécaniques.

Siegal et al.[56] ont récemment découvert que le recuit du ta-C à 600 °C crée des inclusions nano-phases qui sont visibles par MET en coupe transversale. Ces petites régions conduisent à une augmentation de la dureté d’environ 15 % telle que mesurée par nanoindenteur. Il semble que ces inclusions croissent sur les nuclei existants, déjà présents dans les films fraîchement déposés[57]. Ils apparaissent en raison du mécanisme de réduction des contraintes dans le film fraîchement déposé.

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

2.1	Méthodes de synthèse utilisées	22
2.1.1	Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma en mode continu (PECVD) et en mode pulsé (PPECVD)	22
2.1.2	Déposition par pulvérisation	24
2.2	Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma en mode continu (PECVD) et en mode pulsé (PPECVD)	27
2.2.1	Enceinte à vide	27
2.2.2	Système de pompage	27
2.2.3	Alimentation en gaz	28
2.2.4	Le générateur RF et adaptation d'impédance	28
2.3	Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique RF	30
2.3.1	Montage expérimental	30
2.4	Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique magnétron.	32
2.5	Diagnostics du plasma.	34
2.5.1	Diagnostic électrique	34
2.5.2	Diagnostic par diffusion laser	36
2.6	Techniques spectroscopiques	37
2.6.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	37
2.6.2	Spectroscopie photoélectronique X (XPS)	38
2.6.3	Spectroscopie de structure fine près du front d'absorption de rayons X	40
2.6.4	Ellipsométrie	42
2.7	Analyse par réaction nucléaire	43
2.8	Techniques de caractérisations morphologiques et structurale	44
2.8.1	Microscopie électronique à balayage.	44
2.8.2	Traitement de surface par rayons ultraviolets.	45
2.8.3	Profilométrie.	47
2.8.4	Propriétés d'interface	49
2.9	Caractérisations électrique	53
2.9.1	Mesure de la conductivité	53
2.10	Le recuit.	55

Dans ce chapitre nous présenterons les différents procédés de dépôt de couches minces impliquant des décharges plasma en présence de gaz inertes et réactifs. Il s'agira donc de procédés de dépôts physiques ou chimiques en phase vapeur où le plasma est créé par une tension RF ou une tension DC assistée par un magnétron. Seront aussi présentées dans ce chapitre les différentes techniques utilisées pour caractériser les échantillons que nous avons élaborés. Nous présenterons d'abord les techniques spectroscopiques utilisées, à savoir : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie photoélectronique X (XPS), la spectroscopie de structure fine près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS) et l'ellipsométrie. Ensuite nous décrirons les techniques de caractérisations morphologiques et structurales à savoir : La microscopie électronique à balayage, la profilométrie et la tensiométrie superficielle, cette dernière technique permet la mesure des énergies de surface et la qualité d'adhérence entre un matériau quelconque et un liquide donné. Nous décrirons la technique d'analyse par réaction nucléaire (NRA) et nous finirons par la description d'une technique d'analyse électrique permettant d'aboutir à la conductivité électrique à savoir : la méthode de mesure à 4 points colinéaires, dont les résultats sont plus précis et sur laquelle s'est porté notre choix.

2.1 Méthodes de synthèse utilisées

2.1.1 Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma en mode continu (PECVD) et en mode pulsé (PPECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) est une méthode développée et largement utilisée pour la fabrication de films minces à partir d'une variété de précurseurs, à la fois organiques et inorganiques[58]. Les plasmas peuvent être générés de différentes manières, mais impliquent généralement un monomère en phase gazeuse subissant une décharge électrique. Les méthodes typiques incluent les plasmas RF (13,56 MHz), les plasmas atmosphériques (AP), et les plasmas micro-ondes (2,45 GHz). Comme indiqué par d'Agostino, la géométrie du réacteur peuvent également influencer sur le type de décharge [59]. Voici quelques exemples :

- les systèmes sans électrode, tels que les plasma micro-ondes (MW) ou les plasmas RF haute fréquence couplés avec une cavité résonnante.
- les systèmes à électrodes extérieures, où les électrodes sont extérieurs au réacteur et sont couplées capacitivement (le plasma est formé entre une électrode chargée et une autre reliée à la masse ou autopolarisée) ou à couplage inductif (le plasma est formé par induction électromagnétique, souvent par l'intermédiaire d'une bobine sous tension).
- Les systèmes à électrodes internes, où les électrodes sont intérieures du réacteur et sont couplées capacitivement ou par courant continu (DC).

Pour le dépôt de films minces d'un polymère à partir de précurseurs organiques, il est nécessaire de réunir certaines conditions de création plasma afin de conserver les caractéristiques moléculaires souhaitées du monomère. A des puissances plasma plus importantes, les molécules organiques subissent généralement des fragmentations suivant plusieurs chemins, et les films minces obtenus sont généralement structurellement amorphes et ne ressemblent pas aux polymères traditionnels résultants du même monomère de départ[60]. Ainsi, il peut être difficile d'utiliser la PECVD pour déposer des films organiques minces avec une structure bien définie[61, 62].

Il est clair que la puissance joue un rôle essentiel dans le maintien de groupe fonctionnel dans films minces organiques, Yasuda a donc caractérisé l'effet de la puissance du plasma et le débit du monomère lors du dépôt en utilisant le paramètre composite de W/FM , où W est la puissance de la décharge plasma, en watts, F est le débit de monomère centimètres cube par minute, et M est la masse moléculaire du monomère[63]. Il exprime donc essentiellement une mesure de l'apport d'énergie par unité de masse du monomère, et certaines tendances générales dans la structure et les propriétés des polymères déposés par voie plasma peuvent

être observées en traçant de différentes grandeurs en fonction de ce paramètre W/FM . Par exemple, Morosoff a remarqué que du polytétrafluoroéthylène (PTFE) polymérisé par voie plasma était pauvre en fluor lorsque W/F était élevé, ce qui correspond soit à une puissance élevée ou à de faible débit du précurseur. A l'inverse, un polymère riche en fluor a été obtenu lorsque W/F est faible[64]. Il a été avancé que les polymères obtenus par voie plasma ayant des structure et des propriétés similaires pourraient être obtenus si le rapport W/FM était maintenu constant, et ce même pour puissances et des débits différents. Pour la maintien structurel des fonctionnalités chimiques spécifiques, une faible puissance par unité de masse de monomère est indispensable, de manière à éviter une importante fragmentation du monomère. Ainsi, il est recommandé de travailler avec de faibles puissances ou avec débits élevés.

L'adoption de la technique de dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PPECVD) en mode pulsé pour élaborer des films minces organiques tout en gardant les fonctionnalités moléculaires qui nous intéressent a rencontré aussi un succès. Alors que, dans la PECVD, l'énergie est fournie en continu au monomère, conduisant à de multiples chemins de fragmentation, dans la PPECVD, l'énergie est appliquée durant de courtes décharges, permettant aux molécules exposées au champ électrique pour revenir à un état fondamental entre les deux impulsions. Förch et al. ont caractérisé le mécanisme de dépôt par plasma pulsé en fonction du temps d'établissement du plasma, t_{on} , du temps d'extinction du plasma, t_{off} , et la puissance fournie, P_{peak} [65]. **Le rapport cyclique**, DC, du plasma pulsé est donnée par :

$$\alpha = DC = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \quad (2.1)$$

qui est le rapport entre le temps d'établissement du plasma par rapport à la durée totale du cycle. Förch et al. ont également défini la "puissance équivalente à laquelle un substrat et un film croissant sont exposés au cours d'un dépôt par plasma pulsé. Étant donné que le plasma est établi (allumé) seulement durant une fraction du temps total de dépôt, la puissance moyenne est donnée par :

$$P_{eq} = DC * P_{peak} \quad (2.2)$$

Ainsi, une haute puissance peut être maintenue, permettant de créer facilement le plasma, mais l'exposition de monomère au plasma est limitée, ce qui pourrait préserver les groupes fonctionnels souhaités. Si le temps d'extinction du plasma se rapproche de zéro, le plasma deviendrait continue, **le rapport cyclique** égalera l'unité et la puissance équivalente sera simplement égale à la puissance maximale d'entrée. En termes du rapport de Yasuda, W/FM , de faibles **rappports cycliques** ont pour effet de maintenir la valeur de W faible, ce qui

favorise préservation de la structure.

Durant le temps d'établissement du plasma, les conditions sont semblables à celles d'un dépôt en mode continu, avec une variété d'espèces actives présentes dans la phase gazeuse et en contact avec le substrat. Au cours du temps d'établissement du plasma t_{on} , il y a donc une compétition entre le dépôt des films et l'ablation. Pendant le temps d'extinction du plasma t_{off} , la plupart des espèces actives telles que des ions et les électrons reviennent rapidement vers leur état fondamental et ne sont donc plus réactives. Comparativement, les radicaux organiques continuent à exister sensiblement plus longtemps, et en tant que tels, ils contribuent grandement à la croissance de la couche mince pendant le temps d'extinction du plasma. La **pulsation** de l'énergie modifie la répartition relative des espèces actives dans le plasma relativement au mode continu, et peut conduire à l'activation sélective de certaines molécules. Ceci à son tour peut entraîner la préservation dans la couche mince des éléments de la structure du monomère choisi. Cependant, la réduction du rapport cyclique ou de la puissance équivalente dans le but d'améliorer la préservation de la structure se fait au détriment de la capacité d'entretenir le plasma. Comme le décrivent Förch et al., pour des rapport cycliques inférieurs à 1/100, la diminution des porteurs de charge au cours de l'extinction du plasma signifie qu'une quantité significative d'énergie est nécessaire pour rallumer le plasma. Il en résulte des vitesses de dépôt très lentes, même avec des conditions similaires à plasma continu, étant donné que des puissances élevées sont nécessaires pour relancer le plasma, même pour une courte durée.

2.1.2 Dépôt par pulvérisation

Quand une cible est bombardée avec des particules lourdes et rapides, il se produit une érosion du matériau. Le processus se produisant dans les conditions d'une décharge lumineuse dans un gaz entre une anode et une cathode est appelé pulvérisation. Les ions pulvérisés dans toutes les directions forment des dépôts du matériaux d'origine sur les parois de la chambre ainsi que sur des substrats mis à cet effet à l'intérieur de cette même chambre. La disposition la plus commune pour une pulvérisation à courant continu est de faire de la cathode le matériaux cible à pulvériser et de mettre les substrats au niveau de l'anode (qui est usuellement mise à la masse du système). La pression de travail est obtenu par un système de pompage, avec un gaz inerte introduit dans la chambre à travers une valve de contrôle.

2.1.2.1 Le plasma et les systèmes de pulvérisation

Lors d'une pulvérisation, il est plus facile de réguler l'énergie des particules incidentes pour des ions que pour des atomes neutres. Du moment que les ions réagissent aux champs électriques et aux potentiels, il est facile d'imposer quelque centaines de volts dans la chambre

à vide. Il existe deux sortes de systèmes pour produire des ions : les plasmas et les faisceaux ioniques. La seule différence est que pour les premières sources, la surface à bombarder est immergée dans le plasma et dans le cas des faisceaux ioniques, la cible est isolée du plasma.

- a) *Diode plasma*. Le dispositif plasma le plus simple est simplement une cathode et une anode dans un système à vide : une diode. Sous des conditions correctes de travail, une tension adéquate entre les électrodes et une pression appropriée du gaz, ce dernier claque dans la décharge. Dans cette décharge, le potentiel plasma est spatialement uniforme de valeur légèrement plus grande que le potentiel de l'anode. Il existe à proximité de la cathode une zone sombre ou gaine dans laquelle règne un champ électrique très important. Les ions sont accélérés à travers la gaine et heurtent la cathode. Lors de ces collisions, des électrons secondaires sont émis à partir de la surface et sont accélérés dans le sens opposés des ions gagnant ainsi une énergie importante qui sera utilisée, par le biais de nouvelles collisions avec les atomes du gaz, pour former de nouveaux ions entretenant ainsi la décharge. Les électrons secondaires sont la première source d'énergie dans les décharges plasma et chaque électron secondaire doit, en fait, générer un nombre considérable d'ions.

Historiquement, les plasmas diodes furent les premières à être utilisées pour éroder les surfaces et pour la déposition par pulvérisation. Actuellement, elles sont considérées comme limitées à cause des faibles vitesses de dépôt ainsi que de la difficulté à pulvériser et à déposer des matériaux isolants. La faible vitesse de dépôt est due à la faiblesse de la section efficace d'ionisation de la majeure partie des gaz. Ceci signifie qu'une partie des électrons secondaires passent à travers le plasma et atteignent l'anode. La perte de ces électrons signifie en fait qu'il y a moins d'ions formés à partir des collisions limitant ainsi la vitesse de pulvérisation. En plus, les plasmas diode conventionnelles ne fonctionnent pas si la surface de la cathode est isolante. Ceci peut être le cas si la cathode elle-même est isolante ou lorsque un gaz tel que l'oxygène pouvant rendre la surface de la cathode isolante, est utilisé.

- b) *Diode RF*. Visuellement, les diodes RF et DC sont pareilles. La seule différence est que pour les premières, la puissance fournie est réalisée à haute fréquence. La fréquence la plus commune est 13.56 MHz. La majorité des systèmes de fabrication utilise cette fréquence ou ses simples multiples (2x ou 3x). La diode RF fonctionne suivant une manière légèrement différente de la diode dc : Dans un cycle RF, les cathode et anode sont électriquement inversées. L'accumulation des charges sur une surface isolante est éliminée en y amenant un nombre égal d'ions, puis d'électrons, puis d'ions, et ainsi de suite.

Un deuxième avantage clé d'un système diode RF est que l'oscillation du champ dans le plasma (suivant la fréquence imposée) ajoute une mobilité supplémentaire aux électrons dans le plasma. Ainsi la probabilité d'une collision ionisante pour un électron secondaire

donné devient plus élevée, ce qui se manifeste par une augmentation de la densité du plasma comparativement à une diode DC. Cette augmentation de la densité se traduit par des courants ioniques plus importants vers la cathode et par conséquent un processus de pulvérisation plus rapide. Un système à diode RF nécessite une impédance d'accord pour fonctionner de manière plus efficace. Le circuit qui se trouve dans ce qui est appelé usuellement "boîte d'accord" permet d'optimiser le transfert de puissance à partir de l'alimentation qui est conçu pour voir une charge de 50Ω . Le circuit d'accord le plus commun consiste en deux capacitances et une inductance. Il est important de placer une capacitance entre la bobine et la cathode. La grande mobilité des électrons dans le plasma mène vers une accumulation de charge sur la cathode portant cette dernière à potentiel négatif. La capacité permet ainsi l'apparition d'une tension continue au niveau de la cathode. Cette tension peut avoir un maximum d'environ la moitié de la tension rf appliquée de crête à crête. Les ions ayant une plus grande inertie envers la fréquence imposée, vu leur masse relative à celle des électrons, ils tendent à répondre plutôt à cette tension continue.

2.1.2.2 Déposition par pulvérisation réactive

Il existe un autre type de pulvérisation appelé pulvérisation cathodique réactive qui est le procédé qui peut également être réalisé autant avec la technique DC que celle RF.

Dans le procédé classique, la cible est constituée du même matériau que le film déposé et le gaz utilisé est généralement de l'argon pur. Les films minces fabriqués avec le procédé réactif consistent en un composé chimique d'un matériau cible et d'un gaz réactif.

La pulvérisation est un processus atomistique. La majorité des atomes émis à partir de la cible, qu'elle soit composé d'un seul élément ou de plusieurs, sont émis plus autant qu'atomes que molécules ou cluster. Durant le vol des atomes depuis la cathode vers l'anode, les réactions chimique subies par ces derniers sont rares. Il est plutôt possible qu'un atome fraîchement déposé sur la surface du film puisse réagir avec les atomes du gaz qui heurtent la surface pour former un composé. Ce type de pulvérisation est communément utilisé pour déposer des films minces d'oxydes ou de nitrures en ajoutant la gaz approprié (oxygène ou azote) au processus de la pulvérisation.

2.2 Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma en mode continu (PECVD) et en mode pulsé (PPECVD)

2.2.1 Enceinte à vide

Le réacteur est constitué d'une électrode en forme de pomme de douche reliée à un générateur radiofréquence travaillant à 13.56 MHz via une boîte d'accord, et d'une électrode reliée à la masse. L'électrode RF est un ensemble en acier inoxydable (inox) de 13 cm de diamètre supportée par une contre électrode en inox et est portée à la masse. Une rondelle en céramique assure l'isolation électrique entre les deux électrodes.

L'introduction des gaz se fait à travers l'électrode RF via un tube de 6 mm et qui fait office aussi de connexion à l'alimentation RF. L'électrode RF de diamètre 12.8 cm et de hauteur de 1 cm est fermée à sa base par une grille de 20% de transparence et dont les trous ont un diamètre de 1 mm. Cette grille ainsi qu'un diffuseur placé à l'intérieur assurent un écoulement homogène des gaz dans tout le volume.

L'enceinte à vide est un cylindre en aluminium de hauteur de 21.5 cm et d'un diamètre de 31.5 cm muni de flasques. Le flasque supérieur retient l'ensemble de la boîte par un soufflet en inox, alors que le flasque inférieur sert de support pour la mise en oeuvre d'analyse diverses. Deux hublots en verre d'un diamètre de 4 cm et un autre en quartz de diamètre de 10 cm sont présents sur la paroi latérale de la chambre à vide et permettent, entre autres, un accès optique au plasma.

2.2.2 Système de pompage

Deux systèmes de pompage mis en parallèle sont reliés à l'enceinte à vide (figure 2.1). Le premier est constitué d'une pompe turbomoléculaire mise en série avec une pompe primaire à palette. Ce système est utilisé avant l'introduction des gaz et permet d'atteindre un vide de base de l'ordre de 10^{-6} mbar. Le deuxième système, constitué d'une pompe chimique primaire compatible avec les gaz réactifs, est utilisé pendant la phase plasma. Ce système permet d'évacuer en continu le mélange gazeux avec une vitesse de pompage constante, et assurant de ce fait une stabilisation de la pression de travail. Une vanne située en amont du système de pompage permet d'ajuster la vitesse de pompage et par suite adapter la pression à la valeur désirée.

Trois jauges sont utilisées pour mesurer la pression dans le réacteur. Une jauge Penning permet la mesure des pressions inférieures à 10^{-3} mbar. Ce domaine de pression est atteint avec la pompe turbomoléculaire. Pour des pressions supérieures à 10^{-3} mbar, régime atteint avec la pompe primaire, les mesures sont rendues possible par l'intermédiaire d'une jauge Pirani. Une jauge capacitive de type Baratron, beaucoup plus précise, est utilisée durant les manipulations et dont la gamme de mesure se situe entre 10^{-3} et 10 mbar.

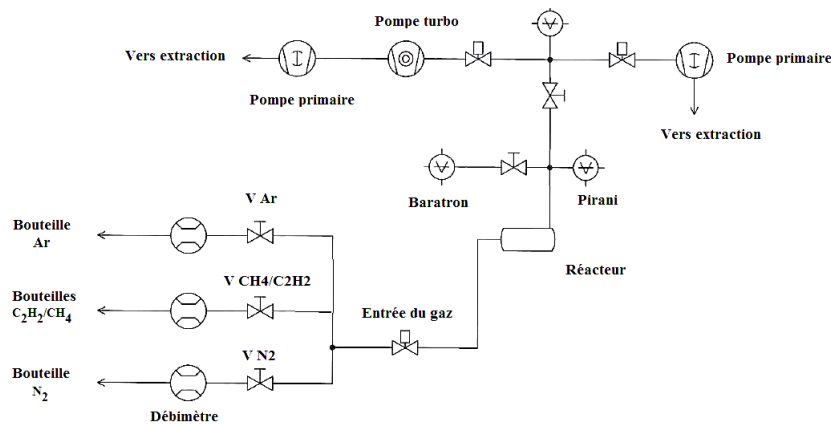


Figure 2.1 – Schéma d'alimentation en gaz et système de pompage

2.2.3 Alimentation en gaz

Nous avons utilisé quatre différents gaz pour les besoins de notre travail : azote (N_2), acétylène (C_2H_2), méthane (CH_4) et argon (Ar). Le flux de chacun des gaz est contrôlé par un débitmètre massique gradué en sccm (standard cubic centimeter per minute) dans les conditions standards de pression et de température). Le mélange des gaz s'effectue à l'entrée du réacteur.

Un schéma simplifié d'alimentation en gaz ainsi que les systèmes de pompage est illustré par la figure(2.1). Dans son travail de thèse Mezeghrane [66] avait étalonné les différents débitmètres afin de connaître les correspondances entre les valeurs affichées et réelles des flux des gaz. L'ensemble de notre étude a été réalisée principalement dans deux mélanges gazeux à savoir : argon/acétylène, argon/acétylène/azote.

2.2.4 Le générateur RF et adaptation d'impédance

Le générateur RF utilisé fonctionne à la fréquence 13.56 MHz. Il délivre une puissance maximale de 100 W. Il est piloté par ordinateur en fonctionnement tout ou rien, le niveau de puissance étant manuellement ajustable. C'est d'ailleurs le paramètre qui peut être maintenu constant, alors que l'amplitude de la tension RF aux bornes des électrodes dépend fortement de la pression et de la nature du gaz. La figure 3.6 résume les valeurs obtenues de la puissance affichée en fonction de la tension RF mesurée.

Une boîte d'accord standard (configuration en L) est intercalée entre le générateur et le réacteur pour adapter l'impédance de sortie du générateur (50Ω) à celle de la décharge (figure 2.2). En effet, l'adaptation d'impédance par l'intermédiaire de la boîte d'accord permet de coupler le maximum de puissance au plasma. Le condensateur C_V , appelé condensateur

de compensation (ou de charge), optimise l'adaptation d'impédance entre la sortie résistive du générateur et la charge globale vue à l'entrée de la boîte d'accord qui est légèrement inductive. La capacité C_p étant fixe et vaut 500 pF. Enfin, l'inductance L , d'une valeur de l'ordre de $3\mu\text{H}$, en série avec le condensateur de blocage C_B dont la capacité varie de 25 à 500 pF. La capacité C_B est ajustée pour obtenir la résonance, condition optimale pour L_m transfert maximum d'énergie. Notons enfin que seule une partie de la puissance en sortie du générateur est couplée au plasma. Le reste étant dissipé dans la boîte d'accord, les câbles de connexion et les impédances parasites du réacteur.

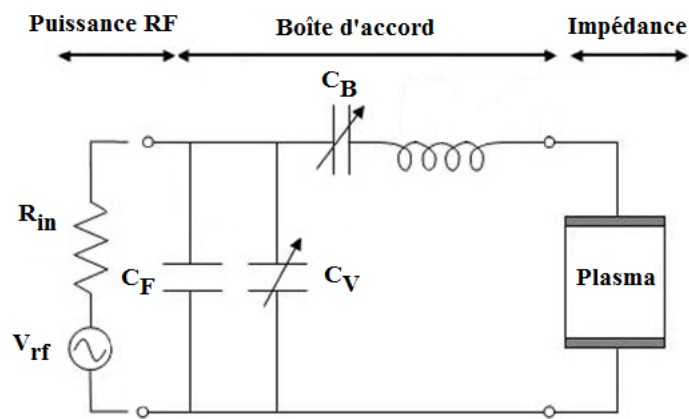


Figure 2.2 – Schéma électrique simplifié de l'adaptateur d'impédance de type L d'un couplage capacitif intercalée entre le générateur et le réacteur.

2.3 Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique RF

2.3.1 Montage expérimental

Le montage comprend une enceinte à vide, un système de pompage, des instruments de mesure et une table de commande sur lequel sont montés des casiers (racks) recevant les coffrets des appareils servant à commander la procédure expérimentale comme représenté sur la figure (2.3a) :

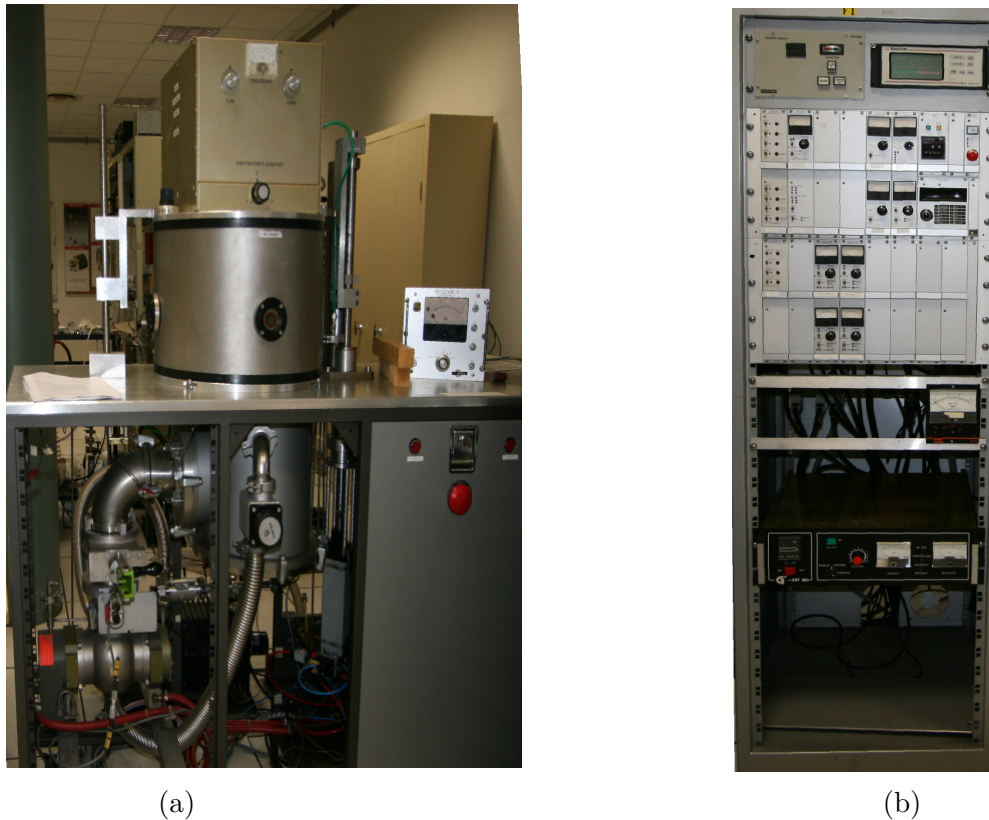


Figure 2.3 – Réacteur de l'école Polytech' d'Orléans dédié à la pulvérisation cathodique RF (a) et le tableau de commandes (b).

2.3.1.1 Enceinte à vide

L'enceinte à vide est en forme cylindrique ayant des hublots en bas de la paroi latérale permettant de vérifier l'allumage du plasma ainsi que la position du porte substrat vis à vis de la cible et du cache. Ce dernier sépare le porte-substrat de la cible lors de l'opération de pré-pulvérisation servant à décontaminer la cible et les parois du réacteur des éventuelles contaminations par des éléments de nature différente de celle de la cible. Ces trois pièces

(donc la cible comprise)métalliques sont solidaire du capot utilisé en guise de couvercle mais aussi comme support de la boîte d'accord. L'ouverture et la fermeture de l'enceinte se en faisant monter et descendre le capot dont le mouvement est rendu possible grâce à un vérin mécanique activé par une alimentation en air comprimé.

A cause de la pulvérisation, la cible trouve sa température augmentée atteignant des valeurs élevées rendant nécessaire la présence d'un système de refroidissement. Ce qui est assuré par un circuit d'eau froide passant à travers le capot. Ce circuit d'eau froide sert aussi à refroidir la pompe turbomoléculaire.

2.3.1.2 Système de pompage

Un système de pompage mis en parallèle sont reliés à l'enceinte a vide (figure 2.4). Il est constitué d'une pompe turbomoléculaire mise en série avec une pompe primaire à palette. Comme dans le dispositif utilisé pour la PECVD, ce système est utilisé avant l'introduction des gaz permet d'atteindre dans la PVD RF un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar. Les deux pompes sont séparés pas une vanne dite "vanne tiroir" (VAT) servant à isoler la pompe turbomoléculaire. Il existe aussi une voie de dérivation qui peut être ouverte et fermée à l'aide d'une vanne dite bypass(VARIAN).

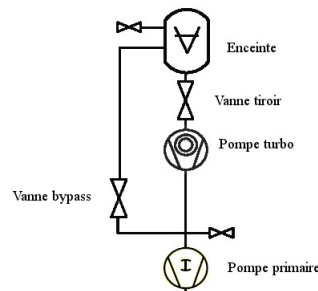


Figure 2.4 – Schéma d'alimentation en gaz et système de pompage

Au départ, pour vider doucement l'enceinte, la vanne tiroir reste fermée tandis que que la vanne bypass est ouverte et ce jusqu'à atteindre une pression inférieure à 1333,22 Pa(10 Torr). A ce moment la vanne tiroir est ouverte après avoir refermé la vanne bypass. Une fois la jauge Pirani indique une pression inférieure à 20Pa (150 *mtorr*) pour l'enceinte, la vanne d'isolation de la jauge Baratron peut être ouverte à travers le tableau de commandes.Ce n'est que pour des pression inférieures à 6,66Pa (50 *mtorr*) que la pompe turbomoléculaire peut être mise en marche.

Pour remettre l'enceinte à l'air après la fin de l'expérience et donc l'extinction du plasma, il faut arrêter le pompage en éteignant dans l'ordre les deux pompe. Ensuite, la pompe

primaire doit être remise à l'air en premier grâce à la vis microfuite située à l'entrée de cette pompe en la dévissant. A son tour, l'enceinte peut être remise à la pression atmosphérique et ce en y introduisant de l'azote, et l'interrupteur VENT situé sur le tableau de bord pourrait ainsi être allumé après quoi le robinet de remise à l'air pourrait être ouvert. Notons aussi la présence d'un tube permettant de détecter la remise à l'air d'un capuchon qui lui est accroché à l'aide d'un collier et qui tomberait si ce dernier est retiré et que l'enceinte n'est plus sous vide.

2.3.1.3 Alimentation en gaz

Avant d'introduire les gaz, on s'assure d'abord que la jauge Penning est éteinte et que la jauge Baratron est isolée. Le débitmètre d'argon consiste en un boîtier séparé du tableau de commandes situé sur le bâti. L'introduction des gaz n'est possible que si les interrupteurs TURBO et GAZ sont allumés sur le tableau de commandes. Pour pouvoir envoyer le gaz dans l'enceinte il faudra ouvrir la vanne pneumatique en allumant l'interrupteur MESURE sur le tableau de commandes.

2.4 Dépôt physique en phase vapeur : pulvérisation cathodique magnétron

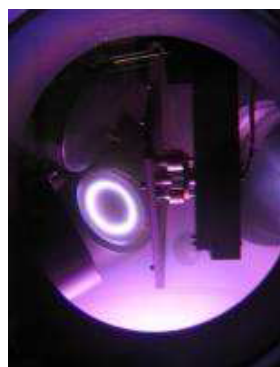
Nous avons utilisé pour cette technique de dépôt le réacteur PULP du laboratoire GREMI de l'université d'Orléans (2.5).

C'est un réacteur comportant jusqu'à 3 magnétrons équipés de cibles de 4 pouces. Il est équipé d'un sas d'introduction pour pouvoir changer rapidement de substrat sans avoir à remettre systématiquement l'enceinte de dépôt à l'air (pression résiduelle : 10^{-7} mbar). Le sas est séparé de l'enceinte de dépôt par une vanne à tiroir (HVA) La pression dans l'enceinte de dépôt est ajustée au moyen d'une vanne située juste en amont de la pompe turbo moléculaire. Les magnétrons peuvent être alimentés en DC (Courant continu) permettant de pulvériser une cible conductrice. Un générateur Pinnacle[®] 3000 est utilisé à cet effet. Les magnétrons sont commandés par l'intermédiaire d'une application LabView développée par un ingénieur du GREMI, Yves Tessier, spécialement pour ce réacteur. Le porte substrat est placé face aux trois magnétrons, tous inclinés de 45° par rapport à un plan vertical (Figure 2.6a).

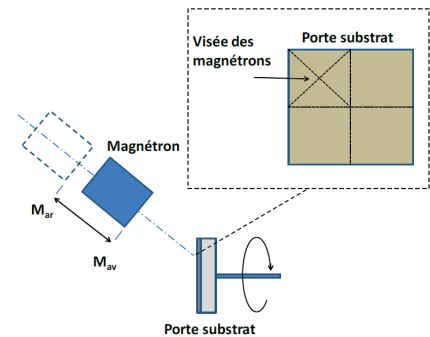
Chaque magnétron vise le centre d'une demi-diagonale du porte substrat (Figure 2.6b). La rotation du porte substrat assure alors l'homogénéité du dépôt sur toute la surface du porte substrat. Cette rotation est commandée par une alimentation numérique (FI 3030D) laquelle pour une tension de 3V donne une vitesse de rotation de 6 tours/minute. La distance entre le centre de la cible du magnétron et le point visé à la surface du substrat peut être modifiée indépendamment pour chaque magnétron entre 7,5 cm (magnétron en butée avant) et 12,5 cm (magnétron en butée arrière).



Figure 2.5 – Dispositif expérimental pulvérisation magnétron



(a)



(b)

Figure 2.6 – Un magnétron incliné de 45 deg en fonctionnement durant la pulvérisation (a). Positionnement des magnétrons permettant d'assurer l'homogénéité des dépôts sur toute la surface du porte substrat. La distance cible-substrat de chaque magnétron peut être modifiée indépendamment par translation du magnétron entre deux positions extrêmes (M_{av} et M_{ar}). [67] (b)

2.5 Diagnostics du plasma

2.5.1 Diagnostic électrique

Nous nous intéressons à la tension et au courant de la décharge RF. Les sondes mesurant ces grandeurs électriques sont placés à l'extérieur du réacteur, au niveau de la connexion entre le câble coaxial venant de la boîte d'accord et l'électrode RF. Les grandeurs électriques sont visualisées sur un oscilloscope numérique **Textronix DPO 7254**. La tension instantanée RF est mesurée avec une sonde haute fréquence. Le courant RF est mesuré avec une sonde de type Rogowski. La figure (2.7) montre le dispositif expérimental de mesure de ces deux grandeurs. Les sondes du type Rogowski sont constituées d'un enroulement sur un tore en ferrite qui se place autour du câble RF où circule le courant à mesurer. L'ensemble forme un transformateur de courant, le câble jouant le rôle du primaire et la sonde celui du secondaire. La fonction de transfert est donnée par :

$$Z_t = \frac{V_{out}}{I_{tot}} \quad (2.3)$$

avec

V_{out} : la tension mesurée en sortie de la sonde sur 50 Ohms

I_{tot} : le courant qui circule dans le câble

Si les mesures électriques ont été réalisées dans un plasma sans formation de poudres, on aura une tension d'excitation sinusoïdale et un courant distordu.

La décharge est asymétrique car la surface de l'électrode RF est inférieure à celle de l'électrode reliée à la masse. Il apparaît une tension d'auto-polarisation V_{dc} négative dans la tension RF du fait que le couplage est capacitif.

$$V(t) = V_{dc} + \widetilde{V}_{rf} \cos(\omega t) \quad (2.4)$$

Le courant que mesure la sonde, $I_{tot}(t)$, est composé du courant de décharge $I(t)$ auquel se superpose un courant de déplacement $I_0(t)$ dû à la présence de la capacité à vide C_0 provenant de la contre électrode et appelé courant capacitif à vide.

$$I_{tot}(t) = I(t) + I_0(t) \quad (2.5)$$

Cette capacité parasite est introduite par l'espacement compris entre l'électrode RF, tube d'alimentation inclus, et la masse. Le courant de décharge est très faible par rapport au courant capacitif à vide et sa valeur ne peut être obtenue que par des mesures expérimentales directes.

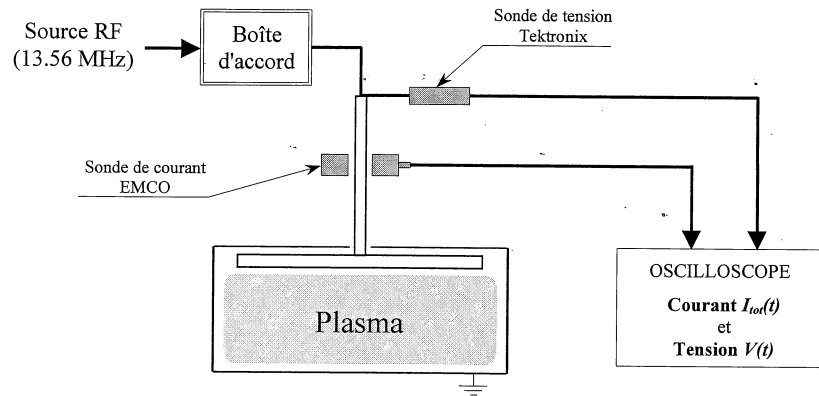


Figure 2.7 – Dispositif expérimental de mesure du courant et de la tension

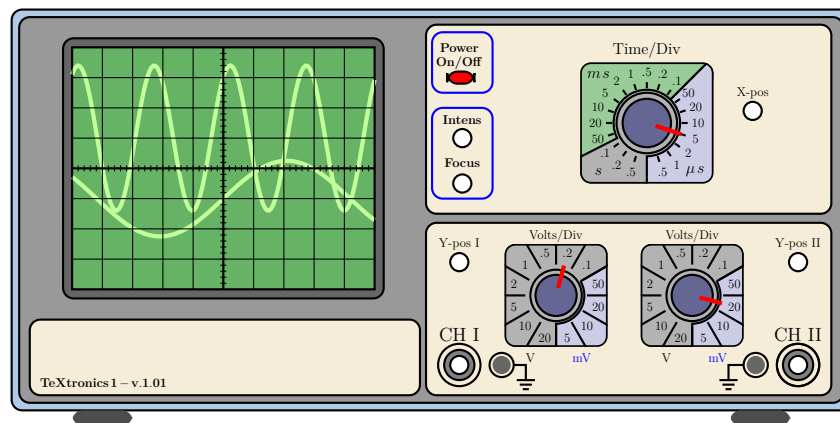


Figure 2.8 – Oscilloscope TeXtronics

Mesure de la tension d'autopolarisation La tension d'autopolarisation est liée à la structure du réacteur mais aussi à la cinétique des électrons et des ions du plasma. Comme la structure du réacteur est invariable, les variations de la tension d'autopolarisation sont dues uniquement à cette cinétique. Le dispositif servant à mesurer la tension d'autopolarisation est couplé à un filtre passe-bas.

La présence de particules perturbe les paramètres électriques du plasma, comme la densité et la température électroniques, ce qui induit des variations sur V_{DC} . La mesure du V_{DC} , peut donc être utilisée comme méthode pour la caractérisation électrique du plasma en présence de particules. La mesure de ces perturbations nous permet de déduire les différentes étapes de formation de poudres[68],[69],[70].

2.5.2 Diagnostic par diffusion laser

Lorsque les particules sont soit formées dans une décharge en raison du processus induit par la chimie du plasma ou intentionnellement injectées dans une décharge, il a été montré que les particules acquièrent rapidement une charge négative nette par capture d'électrons et s'accumulent dans une région spécifique d'une décharge RF, souvent à la limite de la gaine plasma. Les poudres, lentes et massives par rapport aux charges élémentaire ponctuelles, répondent à la moyenne temporelle du champ électrique de la décharge RF et sont repoussées des régions de la gaine. Que ces particules restent piégées par des forces électrostatiques ou pas, dépend des détails subtils de la géométrie du réacteur et des paramètres du processus. Ces détails peuvent provoquer des variations dans le potentiel du plasma au niveau des frontières de la gaine et même dans la masse de la particule grossissante.

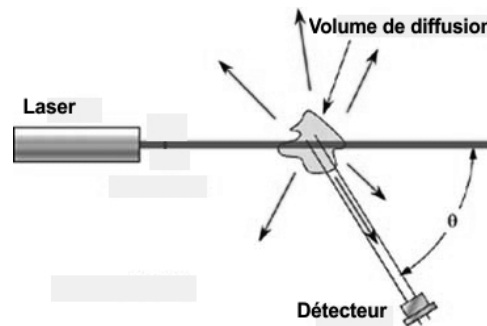


Figure 2.9 – Schéma montrant le principe d'un diagnostic par diffusion laser

La diffusion laser (LLS) a été le principal moyen de détecter des particules [71]. Dans cette technique, la lumière laser est dirigée dans la décharge en parallèle à l'électrode polarisée à différentes hauteurs sous la limite de la gaine plasma. Généralement le laser fonctionne dans la région du visible de même que le détecteur (photo-multiplicateur ou une caméra) qui capte la lumière incidente diffusée sous un certain angle par rapport au faisceau laser. En général, la diffusion de la lumière dépend de la taille des particules, de la forme, de l'indice de réfraction et de la longueur d'onde du laser incident. La mesure de la taille des particules peut être réalisée en prenant en compte la distribution angulaire de la diffusion de la lumière. Pour des particules de diamètre supérieur à $0,5\mu\text{m}$ et dans le visible, c'est la diffusion de Mie qui se produit. Pour des particules entre $0,5\mu\text{m}$ et $0,2\mu\text{m}$ de diamètre, c'est la diffusion transitionnelle Rayleigh-Gans qui se produit. En dessous d'un diamètre de $0,2\mu\text{m}$, la diffusion Rayleigh devient dominante avec une disparition complète de la dépendance angulaire de la diffusion en dessous 40 nm .

2.6 Techniques spectroscopiques

2.6.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique utilisée pour obtenir des spectres infrarouge d'absorption ou d'émission de solides, liquides ou gaz. Le but de n'importe quelle spectroscopie d'absorption est de mesurer la façon avec laquelle un échantillon absorbe la lumière pour chaque longueur d'onde. Le moyen le plus simple de le réaliser est la technique de spectroscopie dispersive qui consiste à illuminer l'échantillon par un faisceau lumineux monochromatique et de mesurer la quantité de lumière absorbée et de le répéter pour chaque longueur d'onde.

La spectroscopie à transformée de Fourier est une méthode moins intuitive d'obtenir la même information. Au lieu d'illuminer l'échantillon par un faisceau monochromatique, cette technique illumine cet échantillon par un faisceau contenant plusieurs longueurs d'onde à la fois et mesure de combien ce faisceau a été absorbé par ce même échantillon. Donc, un spectromètre FTIR collecte les données spectrales simultanément sur un large domaine spectral ce qui lui donne un avantage sur les spectromètres dispersifs qui mesurent l'intensité sur un domaine étroit de longueurs d'onde au même moment. Le faisceau est généré par une source lumineuse à large bande, contenant tout le spectre de longueurs d'onde à mesurer. Ce faisceau s'introduit dans un interféromètre de Michelson. L'interféromètre étant un dispositif optique composé d'un système de miroirs dont le rôle consiste à diviser une onde lumineuse en deux parties. Ces deux ondes passent ensuite à travers de longues distances ou dans différents milieux dans lesquels la vitesse de la lumière est différente. Ce qui donne lieu à une différence de phase entre les deux ondes. Ces dernières sont ensuite réunies pour donner naissance à une interférence.

L'interféromètre le plus connu est celui de Michelson. Il est réalisé par la division de l'onde lumineuse par des miroirs semi-transparents. Une partie de la lumière émanant de la source est transmise et l'autre est réfléchi avec un angle de 90° comme montré sur la figure (2.10a). Les faisceaux transmis et réfléchi se rejoignent après avoir été totalement réfléchis par des miroirs qui les ont renvoyés sur le miroir semi-transparent où ils se recouvrent produisant ainsi une interférence. Le changement du chemin optique à l'un de ces deux faisceaux en déplaçant un de des miroirs ou en changeant l'indice de réfraction du milieu d'une des deux parties de l'interféromètre conduit à la variation relative des deux phases. En sommant leurs amplitudes on aura une interférence constructive si les deux ondes sont en phase. Si elles sont déphasées, par contre, elles se compenseront mutuellement donnant lieu à une interférence destructive.

2.6.2 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

la spectroscopie photoélectronique X est une méthode non destructive établie dans le but de déterminer essentiellement la composition chimique des corps solides ou de leur surface. Elle permet de réaliser une analyse qualitative des éléments chimiques exceptés l'hydrogène et l'hélium qui ne peuvent être détectés directement à cause de leur faible section efficace.

2.6.2.1 Principe de la spectroscopie photoélectronique X (XPS)

la spectroscopie photoélectronique est basée sur l'effet photoélectrique "externe", dans lequel des photoélectrons sont libérés à partir d'un solide par un rayonnement électromagnétique. Dans ce notre cas, il s'agit de rayons X qui enlèvent les électrons des orbitales internes. Un modèle simplifiée du processus de la photoémission se déroule en trois étapes : D'abord, l'excitation des électrons s'effectue par des photons incidents puis ces électrons excités sont transportés à la surface et pour être enfin libérés. L'énergie de liaison qui peut être déterminées à partir de l'énergie cinétique des photoélectrons est caractéristique de l'atome duquel ils proviennent.

Les électron sont libérés du spécimen en conséquence du processus de la photoémission. Un électron est éjecté d'un niveau d'énergie atomique par un photon X, principalement d'une source primaire $Al - K_\alpha$ ou $Mg - K_\alpha$, et son énergie est analysée par un spectromètre. Le processus XPS est représenté schématiquement sur la figure (2.10b) pour l'émission d'un électron de la couche 1s d'un atome.

La grandeur expérimentale mesurée est l'énergie cinétique de l'électron, qui dépend de l'énergie $h\nu$ de la source primaire du rayon X et le paramètre caractéristique de l'électron est son énergie de liaison. La relation entre ces deux paramètres est donné par l'équation (2.6) :

$$E_b = h\nu - E_k - W \quad (2.6)$$

où E_B et E_K sont respectivement l'énergie de liaison et l'énergie cinétique du photoélectron émis, $h\nu$ est l'énergie du photon, et W est la fonction de travail du spectromètre. Dans une première approximation, la fonction de travail est la différence entre l'énergie du niveau de Fermi et l'énergie du niveau du vide E_V , qui est le niveau zéro de l'échelle d'énergie de l'électron :

$$W = E_F - E_V \quad (2.7)$$

Un spectre XPS typique est un graphe représentant le nombre d'électrons détectés (parfois par unité de temps) en fonction de leur énergie de liaison. Chaque élément produit un ensemble de pics pour des énergies de liaison caractéristiques, des pics qui correspondent à la configuration électronique des électrons détectés dans leur atomes d'origine. Le nombre de

ces derniers est directement lié à la quantité de l'élément dont ils proviennent dans la région irradiée.

Les analyseurs utilisés pour la mesure sont constitués essentiellement de lentilles électrostatiques de manière à ne faire passer que des électrons d'une certaine énergie. Le comptage du nombre d'électrons pour chaque valeur de l'énergie cinétique doit être réalisée dans un vide ultra poussé car les détecteurs utilisés dans cette technique sont distants typiquement d'un mètre loin du matériau irradié par les rayons X.

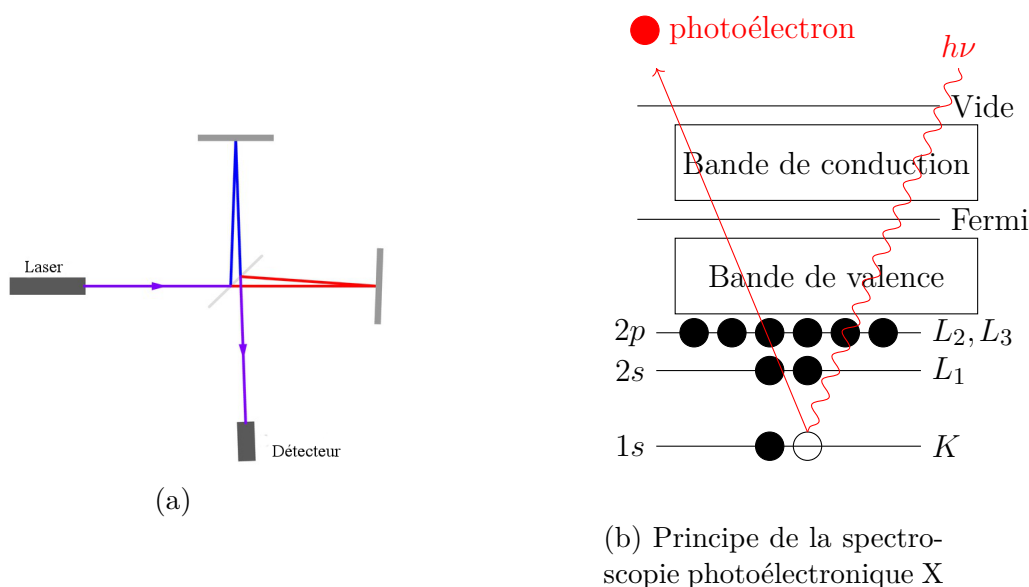


Figure 2.10 – Schéma de base d'un simple interféromètre(a). Principe de la spectroscopie photoélectronique X(b).

2.6.2.1.1 Effet de charge L'effet de charge dans la spectroscopie de photoélectrons X, est un problème rencontré particulièrement lors de l'utilisation des systèmes monochromatiques, en dépit de sa maturité et sa place privilégiée parmi les diverses méthodes modernes de spectroscopie de surface. L'effet de charge entraîne plusieurs problèmes : un décalage de la position du pic, conduisant à la nécessité d'un post-étalonnage ; un élargissement de la largeur du pic, qui conduit à des difficultés d'interprétation des états chimiques de l'élément et la structure de la bande de valence des molécules à analyser, et une déformation souvent dramatique de la forme de pic, qui peut conduire à des spectres dénués de sens. L'effet de charge apparaît lors des processus de photoémission, où les charges positives créées s'accumulent dans le dépôt et "ralentissent" les photoélectrons. La diminution de l'énergie cinétique des photoélectrons se traduit dans le spectre par une augmentation apparente de l'énergie de liaison. L'accumulation des charges suggère un caractère isolant de l'échantillon analysé.

2.6.3 Spectroscopie de structure fine près du front d'absorption de rayons X

2.6.3.1 La technique NEXAFS

La technique NEXAFS est relativement jeune comparativement aux autres spectroscopies d'absorption de rayons X. Elle sonde l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par l'excitation de électrons des couches profondes vers des les liaisons inoccupées ou les états continus. La NEXAFS présente des caractéristiques fortes et distinctives dans le domaine d'énergie de 50 eV de part et d'autre du front d'absorption.

2.6.3.1.1 Origine des spectres NEXAFS-structure électronique Une compréhension des différentes caractéristiques observées dans les spectres NEXAFS est un préalable pour l'utilisation de cette technique autant qu'outil pour étudier les structures électroniques et les orientations moléculaires.

La figure (2.11) qui suit montre l'origine de la structure fine d'absorption des rayons X pour une onde plane venant d'un atome (à gauche). Après absorption, l'atome absorbeur émet à son tour mais une onde photoélectronique sphérique (au milieu), qui se propage ensuite vers atomes voisins. Il s'agit d'une part de processus de diffusion simples, qui sont la cause des structures EXAFS, d'autre part de processus de diffusion multiple, qui sont la cause des structures NEXAFS/XANES visibles sur le spectre.

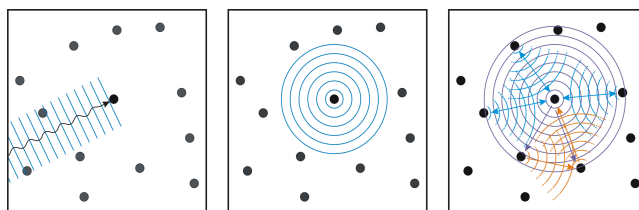


Figure 2.11 – Origine des spectres NEXAFS

Une bonne compréhension des diverses caractéristiques observées dans les spectres NEXAFS est une condition préalable à l'utilisation de NEXAFS comme un outil pour étudier les structures électroniques et des orientations moléculaires.

Au cours d'une mesure l'échantillon est irradié avec des rayons X monochromatiques, l'énergie des rayons X est variée autour d'un bord d'ionisation. Le processus dominant dans le domaine d'énergie des rayons X mous (2000 eV) est (par ordre de grandeur) la photoabsorption. Il en résulte alors un photoélectron et un trou central. Le trou est ensuite rempli par un électron soit par rayonnement par l'émission d'un photon fluorescent, ou par l'émission d'un électron Auger (voir Fig. 2.12). Les deux voies donnent une détection directe de l'existence d'un trou central créé par l'absorption de rayons X.

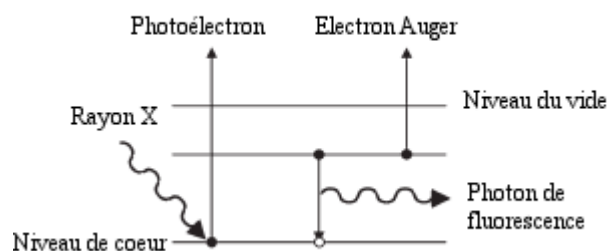


Figure 2.12 – Diagramme d'énergie du processus de photoabsorption et la remplissage consécutif du trou central par émission d'un photon ou d'un électron Auger[72]

2.6.3.2 Applications

NEXAFS est souvent utilisé pour étudier les réactions des molécules au niveau des surfaces. Sur la base du spectre NEXAFS, la fréquence des différents types de molécules peuvent être tracé. Les molécules doivent avoir états inoccupés différents, pour être distinguées.

Du moment que le rayonnement synchrotron est normalement polarisée linéairement, dans certains cas l'orientation des orbitales moléculaires peut être déterminée en faisant varier l'angle entre le rayonnement synchrotron incident et l'échantillon. Par ce moyen, par exemple, on peut déterminer si un type particulier de molécule repose horizontalement ou verticalement sur une surface. Une représentation schématique de l'origine de la dépendance angulaire des résonances NEXAFS pour une molécule diatomique à liaison π adsorbée avec son axe moléculaire perpendiculaire à la surface sur la figure (2.13). Selon les différents recouvrements entre le vecteur champ électrique, E , et la direction des orbitales de l'état final, O , la résonance π^* est maximisée à incidence normale (gauche), tandis que la résonance σ^* est rendue maximale à incidence rasante (à droite).

Avec la NEXAFS les fronts d'absorption mesurés sont de 285 eV pour le carbone, de 400 eV pour l'azote et de 530 eV.

L'absorption de rayons X dans une zone plus large (plusieurs centaines de d'électron-volt) au-dessus du front d'absorption peut être détectée par la spectroscopie de structure fine étendue d'absorption de rayons ou SEXAFS. Avec cette dernière, les longueurs de liaison et le nombre d'atomes voisins peuvent être déterminés.

La ligne de faisceau HE-SGM utilisée pour nos caractérisations se trouvent dans le synchrotron de Berlin **BESSY II** (Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung, Société de l'Anneau de Stockage des Électrons de Berlin pour le Rayonnement Synchrotron).

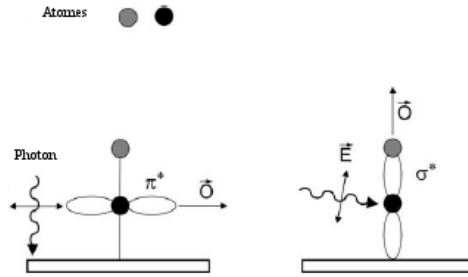


Figure 2.13 – détermination de l’orientation d’une molécule diatomique selon le type d’incidence[72]

2.6.4 Ellipsométrie

L’ellipsométrie est une méthode de mesure de la physique des surfaces, permettant de déterminer les propriétés diélectriques du matériau étudié (permittivité ou indice de réfraction complexes) et l’épaisseur de couches minces. L’ellipsométrie peut être appliquée à l’étude de différents matériaux, tels que des échantillons organiques ou inorganiques (métaux, semi-conducteurs, isolants et cristaux liquides). La gamme de fréquences utilisée pour balayer le spectre va de la gamme micro-onde jusqu’à la gamme THz, le domaine de l’infrarouge à travers la gamme de fréquences visible jusqu’à la plage de la lumière ultraviolette (UV, 146 nm).

L’ellipsométrie mesure le changement de polarisation dans la lumière réfléchie ou transmise à partir d’une structure de matériau. Le changement de polarisation est représenté par un rapport d’amplitude, Ψ , et la différence de phase, Δ . La réponse mesurée dépend des propriétés optiques et de l’épaisseur des différents matériaux. Ainsi, l’ellipsométrie est principalement utilisée pour déterminer l’épaisseur des film et des constantes optiques. Toutefois, elle est également appliquée pour caractériser la composition, la cristallinité, la rugosité, la concentration de dopage, et d’autres propriétés du matériau associées à une modification de la réponse optique.

Durant les années 1960, l’ellipsométrie a été développée pour sa sensibilité pour des mesures à l’échelle nanométrique des couches utilisées en microélectronique, depuis l’intérêt pour l’ellipsométrie n’a cessé de croître. Aujourd’hui, la gamme de ses applications s’est élargie à la recherche fondamentale en sciences physiques, semi-conducteurs, l’industrie des revêtements optiques, etc. Cette généralisation s’explique par la dépendance accrue des films minces dans de nombreux domaines et la flexibilité de l’ellipsométrie pour étudier la plupart des types de matériaux diélectriques, les semi-conducteurs, les métaux, les supraconducteurs, les matières organiques, les revêtements biologiques, et les matériaux composites.

2.7 Analyse par réaction nucléaire

2.7.0.1 Principes fondamentaux de l'analyse la réaction nucléaire

La caractérisation des matériaux peut être effectuée au moyen de l'analyse de réaction nucléaire (NRA). Ce procédé utilise des particules accélérées qui déclenchent une réaction nucléaire avec des atomes cibles dans l'échantillon. Le rayonnement caractéristique émis lors de cette réaction peut être détecté. À partir de l'intensité du rayonnement il est possible de déterminer la concentration d'une espèce atomique particulière.

L'analyse par réaction nucléaire est bien adaptée pour la détection des éléments légers là où d'autres méthodes échouent. En outre NRA est un outil très sensible avec lequel des concentrations de quelques 10 ppm peuvent être détectées. Comme montré sur la figure (2.14) l'échantillon est bombardé par un faisceau de particules. Les énergies des faisceaux se situent dans un domaine allant d'une centaine de keV vers plusieurs dizaines de MeV. Par ces réactions nucléaires, c'est l'interaction entre les particules du faisceau et les atomes de l'échantillon qui est mise à profit pour l'analyse du matériau.

Dès que la particule chargée a une énergie suffisante pour vaincre la barrière coulombienne, elle interagit avec un noyau de la cible selon la réaction $A + a \rightarrow B + b + n\gamma$ qui s'écrit habituellement sous la forme $A(a,b)B$. La nature et le nombre de particules incidentes a étant connus, l'identification et la mesure du nombre de particules "signature" b émises au cours de l'analyse permettent d'identifier et de quantifier les noyaux A . B correspond au produit de la réaction nucléaire.

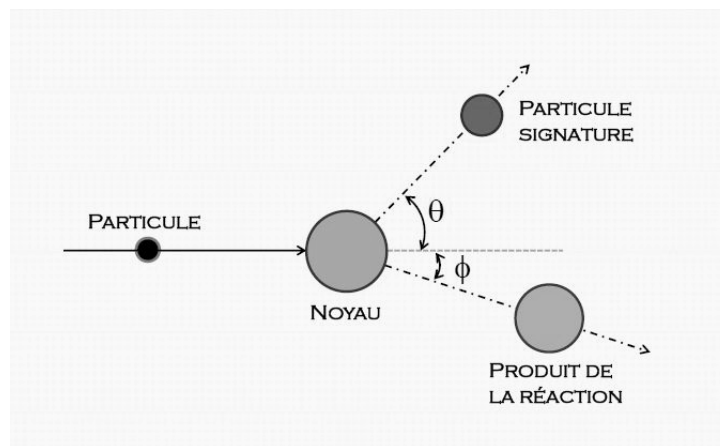


Figure 2.14 – Représentation schématique d'une réaction nucléaire

Des rayonnements alpha et gamma sont générés pour les utiliser dans l'analyse. Selon la réaction, dans chaque cas, le rayonnement possède une énergie bien définie. Ainsi, il est possible de mesurer les concentrations des isotopes au niveau de la couche superficielle de

l'échantillon. Le rendement ne dépend pas uniquement de la concentration des isotopes, mais aussi de la section efficace. Le faisceau utilisé doit donc être choisi selon les isotopes à détecter. Généralement aussi, les faisceaux très énergétiques augmentent la section efficace ce qui mène donc avec le même faisceau à un rendement du signal plus élevé. D'autre part, avec des énergies de faisceau élevées des réaction secondaires indésirables peuvent interférer avec la mesure.

La NRA peut être utilisée à la surface des échantillons. La profondeur analysable augmente avec l'énergie du faisceau et diminue avec le nombre atomique des ions. Avec une certaine énergie de faisceau et un type particulier d'ions, un nombre limité d'éléments peut être détectés lors de l'analyse, d'autres méthodes d'analyse sont nécessaires pour la caractérisation entière de l'échantillon.

2.8 Techniques de caractérisations morphologiques et structurale

2.8.1 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'imagerie, dans laquelle un échantillon est imagé avec des électrons à la place de la lumière. Les premiers microscopes électroniques ont été développés vers 1935 et dès le départ, ils avaient une résolution et un grossissement beaucoup plus élevés que ceux du microscopes optique conventionnel. Avec le développement du microscope électronique à balayage, un corps solide peut être examiné dans son ensemble sous le microscope avec une grande clarté et un très appréciable grossissement. Outre l'imagerie pure la fonction de balayage est également utilisée aujourd'hui pour les méthodes d'analyse qualitative et quantitative (EDS, etc.).

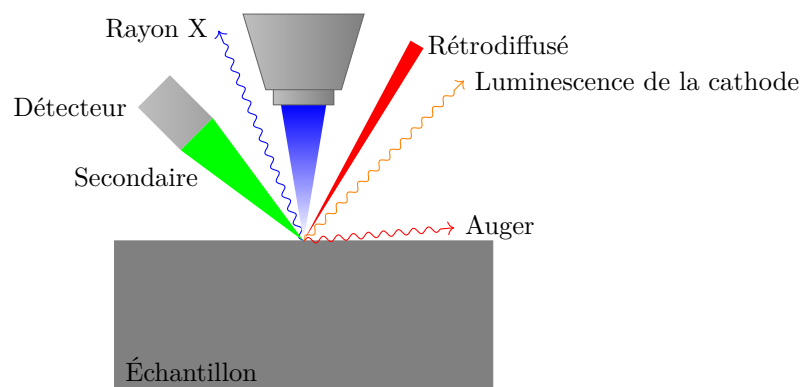


Figure 2.15 – Mécanisme de la microscopie électronique à balayage

2.8.2 Traitement de surface par rayons ultraviolets

2.8.2.1 Rayonnement ultraviolet

Les rayons ultraviolets (UV) est un rayonnement électromagnétique avec une longueur d'onde allant de 10 nm jusqu'à 380 nm, plus courte que celle de la lumière visible mais plus longue que les rayons X. le rayonnement UV est présent dans la lumière du soleil, et également produit par des arcs électriques et des lumières spéciales telles que les lampes à vapeur de mercure, les lampes de bronzage, et les lumières noires. Malgré l'insuffisance d'énergie pour ioniser des atomes, le rayonnement ultraviolet de grande longueur d'onde peut provoquer des réactions chimiques, et exciter de nombreuses substances luminescentes ou fluorescentes. Par conséquent, les effets biologiques des UV sont plus grands que les effets de chauffage simples, et de nombreuses applications pratiques du rayonnement UV dérivent de ses interactions avec les molécules organiques.

Il a été découvert que l'exposition des surfaces de différents matériaux polymériques à des radiations UV de longueurs d'onde adéquates en milieux aéré sous différentes conditions procédurales avait le potentiel d'être une nouvelle méthode de traitement des surfaces pas chère, rapide et écologique pour la production ou de la réparation de structure industrielles ou militaires. Il a été découvert que les UV en combinaison avec l'oxygène atmosphérique "nettoyait" les surfaces. Cela se produit lorsque le rayonnement UV dans la plage des longueurs d'onde 180-320 nm interagit avec l'oxygène atmosphérique et crée de l'ozone qui se décompose en oxygène natif et qui oxyde les molécules organiques à la surface et les contaminants en dioxyde de carbone et en eau. L'énergie des UV est suffisamment élevée pour rompre certaines liaisons à la surface des polymères. L'oxygène natif créé réagit avec les sites des liaisons rompues pour former des fonctionnalités polaires comme l'hydroxyle et le carboxyle, etc.

Ainsi, alors que les surfaces des substrats sont nettoyées, les caractéristiques chimiques des surfaces traitées sont aussi changées résultant en des énergie de surface élevées. La surface obtenue aura une chimie favorable pour des utilisations dans le collage et dans la peinture. Dans ce procédé, ni solvants, solutions ou produits chimiques ne sont employés, les temps de traitement sont de l'ordre de quelques secondes et s'il est réalisé proprement, l'effet persiste pour des heures voire des jours. Puisque c'est une réaction se produisant à la surface avec l'ozone créé entre la lampe et la surface traitée, très peu d'ozone est généré, ne nécessitant pas ainsi des mesures spéciales de dépollution.

La lampe UV stroboscopique utilisée pour le traitement des échantillon à l'air libre est une lampe **Hamamatsu L4633-01** au xénon fixée sur une douille E4370-01 comme illustré sur la (figure 2.16b) ci-dessus. Elle fonctionne au courant continue avec une tension allant de 700 jusqu'à 1000 V d'une puissance ne devant pas dépasser les 15 W. Une adaptation du courant est nécessaire pour pouvoir l'utiliser avec une prise de courant conventionnelle

(220-230 V, 10 W). Elle peut être pulsée jusqu'à une fréquence maximale de 100 Hz.

2.8.2.2 Rayonnement ultraviolet extrême

Le rayonnement ultraviolet extrême UVE est un rayonnement électromagnétique dans la partie du spectre électromagnétique couvrant les longueurs d'onde de 124 à 10 nm, et donc ayant des photons avec des énergies de 10 eV à 124 eV. Le rayonnement ultraviolet extrême est produit naturellement par la couronne solaire et artificiellement par du plasma et par des sources de rayonnement synchrotron. Ses principales utilisations sont la spectroscopie de photoélectrons, l'imagerie solaire et la lithographie extrême ultraviolet. Dans l'air, le rayonnement ultraviolet extrême est le composant du spectre électromagnétique le plus fortement absorbé, ce qui le rend n'être transmissible que dans le vide.

Le laboratoire GREMI (Université d'Orléans, France) a étudié une nouvelle source impulsionnelle d'Extrême Ultra Violet qui a fait l'objet d'un brevet et d'une licence exclusive exploitée par la société Inel. Dénommée PROXIMA 135[73], elle se singularise notamment par son fort flux de photons, sa compacité et sa simplicité d'utilisation. Elle fonctionne sur le principe des décharges capillaires dans lequel un plasma très chaud est créé par un transfert d'énergie électrique vers un gaz s'écoulant dans un capillaire (tube de quelques mm de diamètre). Les paramètres de fonctionnement de la source, comme par exemple la nature du gaz et l'énergie électrique, sont ajustés pour que le plasma formé puisse rayonner préférentiellement dans la bande passante des miroirs MoSi à 13,5 nm.

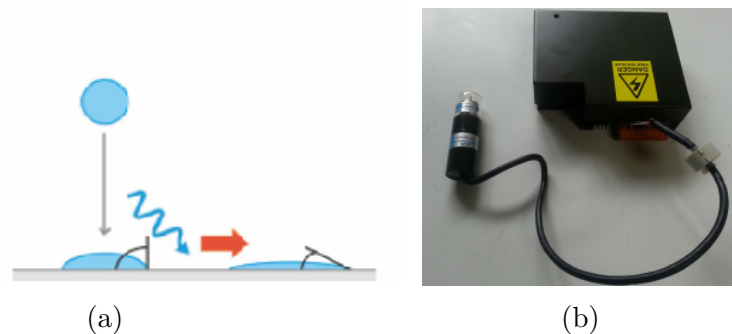


Figure 2.16 – Activation de surfaces au moyen du rayonnement ultraviolet (a). Lampe UV stroboscopique Hamamatsu L4633-01 au Xenon avec une douille E4370-01 (b)

2.8.3 Profilométrie

2.8.3.1 Définition

La profilométrie est une méthode de mesure permettant de donner une description "technique" des surfaces. La mesure de la rugosité se fait avec un "stylet", une sonde consistant en une pointe en diamant balayant à une vitesse constante la surface d'un échantillon. Le profil mesuré provient du déplacement vertical de la pointe de la sonde qui est usuellement enregistrée par un système de mesure inductif. Pour une description métrologique de la surface, les paramètres de rugosité sont obtenus à partir du profil de mesure normalisé.

Pour le stylet mécanique, la sonde est en contact direct avec la surface, la raison pour laquelle d'ailleurs, cette méthode est dite tactile. Le schéma ci-dessous (2.17a) décrit le fonctionnement du stylet qui consiste en un support horizontal au bout duquel se trouve une petite pointe qui se déplace sur la surface de l'objet.

Bien que la pointe suit le profil, le levier se déplace verticalement. Ainsi, il est montré que la forme de la sonde influence grandement les résultats des mesures. Elle dépend de la manière avec laquelle la pointe de la sonde pénètre dans les pores ou/et les fissures.

Il existe aussi des profilomètres sans contact que sont les profilomètres optiques. Ils sont munis, comme les profilomètres à contact, d'un capteur de distance qui mesure l'altitude Z d'un seul point (X,Y) de la surface à la fois. La résolution est de quelques micromètres dans le plan horizontal et nanométrique dans la lecture de l'altitude. Le capteur est déplacé de manière à décrire un segment (mesure de profil $Z=f(X)$ ou profilométrie) ou un rectangle (mesure de surface $Z=f(X,Y)$ ou topographie). La figure (2.17b) illustre les deux types de profilométrie décrits ci-dessus.

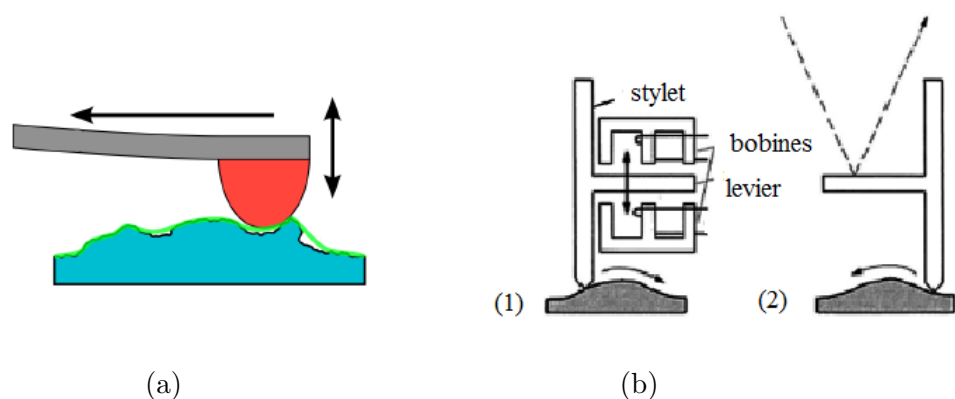


Figure 2.17 – Sonde et profil de la surface (a). Principe d'un profilomètre mécanique avec (1) un système inductif en ferrite et (2) un système optique avec réflexion d'un faisceau de lumière (b)[74]

2.8.3.2 Profilomètre de surface à stylet DektakXT[®] stylus

Le profilomètre de surface à stylet utilisé est le DektakXT[®] stylus. C'est un outil de pointe de mesure de la hauteur des marches sur les couches minces et épaisses. En plus de la profilation de la topographie de la surface, le système DektakXT mesure une rugosité de l'ordre du nanomètre. Il est pourvu d'une platine standard de positionnement manuel de l'échantillon (voir la figure 2.18a) ou d'une platine automatique dite platine XY ou platine thêta. Il offre une répétabilité pour des hauteurs de marche de l'ordre de 5Å ($\leq 0,6$ nm).

En plus des mesures bidimensionnelles du profil d'une surface, le système DektakXT peut fournir des mesures et analyses tridimensionnelles lorsqu'ils sont équipés de l'option de cartographie 3D.

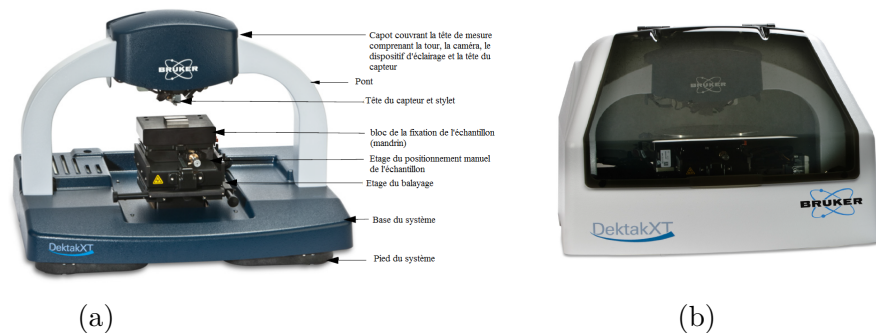


Figure 2.18 – (a) Composants du système DektakXT[®] Stylus (b) Système DektakXT[®] dans son enceinte environnementale

Le système DektakXT effectue les mesures suivant un mode électromécanique en déplaçant un stylet à pointe de diamant sur la surface de l'échantillon selon la longueur à balayer, la vitesse et la force du stylet programmés par l'utilisateur. Le stylet est relié à un transformateur différentiel variable linéaire, qui produit et traite les signaux électriques qui correspondent aux variations de surface de l'échantillon. Une fois convertis en format numérique, les variations de surface sont mémorisées pour être ensuite affichées et analysées.

L'application **Vision64** calcule et affiche les résultats de fonctions analytiques choisies par l'utilisateur pour la mesure de la texture de la surface et d'autres paramètres pour caractériser les données de profil.

2.8.4 Propriétés d'interface

2.8.4.1 Généralités sur le mouillage

2.8.4.1.1 Définitions A l'intérieur d'un fluide (liquide ou gaz), une molécule est en interaction avec ses voisines. Les molécules exercent entre elles des forces intermoléculaires, d'attraction ou de répulsion : force de Van der Waals (attraction), force électrostatiques (attraction ou répulsion). Si l'on considère un corps pur liquide, composé d'un seul type de molécules, celles-ci s'attirent (sinon elle ne formeraient pas une phase). Ainsi, au sein du liquide chaque molécule est tirée dans toutes les directions par les molécules adjacentes, ce qui conduit à une résultante nulle de ces forces. Autrement dit, les interactions dans le volume du liquide se compensent. Dans le vide, une molécule n'est attirée par contre par rien. Donc, à l'interface liquide-vide, les molécules sont attirées côté liquide mais pas du côté vide ; la résultante des forces s'exerçant sur les molécules de la surface est dirigée donc vers l'intérieur du liquide. Soumise au vide une partie de du liquide s'évapore. Si la pression de la vapeur produite est faible, le liquide est soumis à une faible compression, et les molécules de la surface sont aussi soumises à une faible attraction de la part des molécules de la phase gazeuse. En présence d'un gaz à l'interface, le phénomène est similaire, mais du fait de la faible densité du gaz par rapport au liquide la contribution des forces d'attraction ou de répulsion de la part des molécules de gaz est généralement négligée. La forme de la surface résulte donc de l'équilibre entre la pression du gaz, l'attraction par l'intérieur du liquide et le poids si l'ont est en présence de la pesanteur. Une molécule située à ou près de l'interface liquide-gaz possède moins de voisines ce qui lui est défavorable énergétiquement. Pour minimiser l'énergie à dépenser pour rester en contact avec ses paires, les molécules à cette interface auront tendance à s'entourer du plus grand nombre possible de molécules minimisant ainsi l'aire occupée à l'interface donnant ainsi naissance à ce qui est appelé communément "tension superficielle".

De façon générique, le mouillage décrit le phénomène physiques lorsque trois phases, dont au moins une est liquide, sont mises en contact. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, deux comportements peuvent apparaître. Soit il existe une ligne de contact qui est la ligne à l'interface des trois phases (appelée aussi ligne triple) : le mouillage est dit partiel. Soit la goutte s'étale complètement sur le solide, le mouillage alors est dit total.

L'angle de contact (θ), comme on le voit sur la figure (2.19), est l'angle sous lequel l'interface liquide-vapeur rencontre l'interface solide-liquide. L'angle de contact est déterminé par la résultante des forces adhésives et cohésives. Plus la tendance d'une goutte à s'étaler sur une surface solide plane augmente, l'angle de contact diminue. Ainsi, l'angle de contact permet une mesure inverse de la mouillabilité[75].

Un angle de contact inférieur à 90° (angle de contact faible) indique généralement que le mouillage de la surface est très favorable, et le fluide sera réparti sur une vaste zone de la

surface. Les angles de contact supérieur à 90° (angle de contact élevé) signifie généralement que le mouillage de la surface est défavorable obligeant le fluide à minimiser le contact avec la surface et former une gouttelette de liquide compact.

Pour l'eau, une surface mouillable peut aussi être appelée hydrophile et une surface non mouillable, hydrophobe. Les surfaces super-hydrophobes ont des angles de contact supérieurs à 150° , ne montrant pratiquement aucun contact entre la goutte de liquide et la surface. Ceci est parfois appelé l'effet lotus. Le tableau (T.1) décrit les angles de contact différents et leurs correspondants interactions solide/liquide et liquide/liquide [76]. Pour les liquides non-aqueux, le terme lyophile est utilisé pour des conditions de faible angle de contact et lyophobe est utilisé lorsque les angles de contact sont plus grands. De même, les termes omniphobique et omniphilique s'appliquent aux deux liquides polaires et apolaires.

Tableau T.1 – Degré de mouillage en fonction de la puissance des interactions

Angle de contact	Degré de mouillage	interactions Solide/liquide	interactions Liquide/liquide
$\theta = 0$	Mouillage totale	forte	faible
$0 < \theta < 90^\circ$	Mouillage totale	forte	forte
		faible	faible
$90^\circ < \theta < 180^\circ$	basse mouillabilité	faible	forte
$\theta = 180^\circ$	Absence totale de mouillage	faible	forte

Il existe deux principaux types de surfaces solides avec laquelle les liquides peuvent interagir. Traditionnellement, les surfaces solides ont été divisés en solides à haute et à faible énergie de surface. L'énergie relative d'un solide dépend de la nature du solide lui-même en volume. Les solides comme les métaux, les verres et les céramiques sont classés parmi les solides "durs" parce que les liaisons chimiques qui les unissent (par exemple, covalente, ionique ou métallique) sont très fortes. Ainsi, il faut un important apport d'énergie pour briser ces solides, c'est pourquoi ils sont nommés solides "haute énergie". La majorité des liquides moléculaires réalisent un mouillage complet avec les surfaces de haute énergie .

L'autre type de solides sont les cristaux moléculaires faibles (par exemple, les fluorocarbones, hydrocarbures, etc) où les molécules sont maintenues ensemble par des forces essentiellement physiques (par exemple, van der Waals et des liaisons hydrogène). Étant donné que ces solides sont maintenues ensemble par des forces faibles, il suffirait d'un apport très faible d'énergie pour les casser, et sont appelés donc solides à basse énergie de surface. Selon le type de liquide choisi, les surfaces à faible énergie de surface peuvent permettre soit un

mouillage total soit partiel [77, 78].

L'énergie de surfaces homogènes est un paramètre important pour prédire le comportement de mouillabilité d'un liquide sur celles-ci. Tandis que plusieurs méthodes permettent d'accéder à cette grandeur dans les cas de surface à haute énergie, typiquement les surfaces métalliques, seule la mesure de l'angle de contact peut être utilisée pour les surfaces de basse énergie, comme les surfaces polymère par exemple. Pour déterminer l'énergie de surface γ_S d'un solide, un paramètre reste inconnu, la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} . Pour la détermination de l'énergie de surface, l'angle de contact utilisé θ est le plus souvent l'angle de contact d'une goutte posée (figure 2.19). Comme presque toutes les surfaces présentent un hystérésis de l'angle de contact, l'angle d'avancée est utilisé dans certaines études d'énergie de surface, afin de limiter la dispersion intrinsèque liée aux mesure de l'angle statique. Il a été montré que c'était une bonne approximation dans le cas de surfaces suffisamment lisses et homogènes [79].

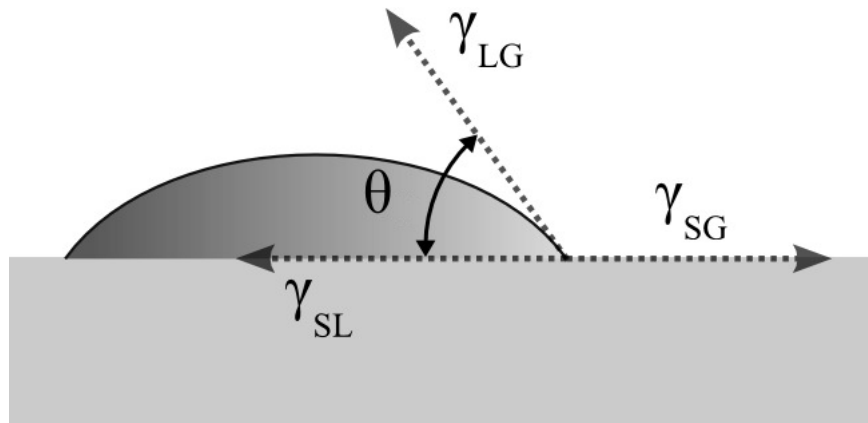


Figure 2.19 – Angle de contact d'une goutte de liquide sur une surface solide.

D'après la relation de Young [80], l'angle de contact θ ne dépend que des différentes tensions interfaciales entre liquide, gaz et solide :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \quad (2.8)$$

La tension interfaciale liquide-gaz γ_L et l'angle de contact de la goutte θ peuvent être obtenus expérimentalement. Différentes théories ont été développées afin de modéliser γ_{SL} qui est une fonction de γ_S et des interaction spécifiques entre le solide et le liquide.

2.8.4.2 Tensiomètre optique (Goniomètre)

L'analyse de la forme de la goutte d'un liquide test placé sur un solide est la base de la tensiométrie optique (goniométrie). Un tensiomètre optique (appelé aussi instrument de mesure d'angle de contact) est constitué par des éléments de base qui sont la source lumineuse, une platine sur laquelle repose l'échantillon, un instrument de capture d'images (caméra), une ligne acheminant le liquide jusqu'à la seringue avec laquelle les gouttes sont déposées, un moteur permettant de pousser le liquide dans la ligne pour le pousser vers la seringue, un câble d'alimentation et un câble permettant le transfert des données vers un ordinateur (figure 2.20). l'angle de contact peut être directement évalué en mesurant l'angle formé entre le solide et la tangente à la surface de la goutte.

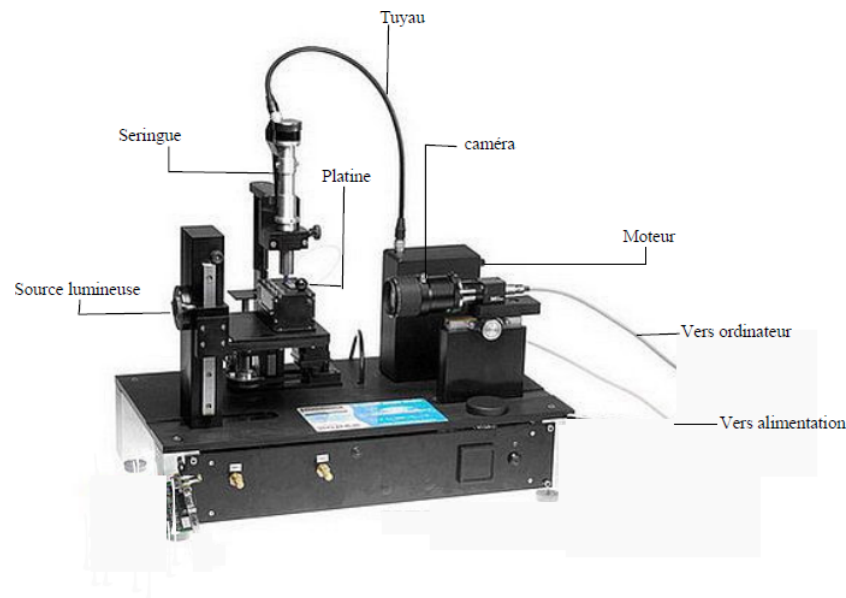


Figure 2.20 – Tensiomètre optique

Un tensiomètre optique enregistre les images de la goutte et analyse automatiquement sa forme en fonction du temps. La forme de la goutte est une fonction de la tension de surface du liquide, de la gravité et de la différence de densité entre le liquide échantillon et le milieu environnant. Sur un solide, la forme de la goutte et l'angle de contact dépendent de l'énergie libre de surface du solide. L'image capturée est analysée avec une méthode d'ajustement du profil de la goutte dans le but de déterminer l'angle de contact et la tension de surface.

Autant que méthode optique, la précision de mesure de la tensiométrie optique dépend de la qualité des images et du logiciel d'analyse. Le tensiomètre Digidrop utilisé est pourvu d'une source lumineuse unique et monochromatique consistant en une LED. La qualité de l'image est garantie par une caméra numérique de haute résolution ainsi que par un très rapide transfert des données entre l'ordinateur et l'instrument.

Le logiciel du tensiomètre optique joint la performance à la simplicité. Il permet une bonne analyse de la forme de la goutte, en utilisant par exemple l'équation de Young-Laplace capable d'ajuster le profil entier de la goutte. Le logiciel permet un contrôle intégral sur l'instrument par moyen d'opérations très simples. La détection automatique de la ligne de base et la mesure de l'angle de contact complètement automatique deviennent ainsi des opérations standard. Une base de données des profils de certains liquide sont pré-enregistrés dans le logiciel mais de nouveaux profils d'autres liquides peuvent être ajoutés à la base de données et rappelés lors des expériences ultérieures.

La communication entre l'ordinateur et l'instrument se fait par le moyen d'un câble (FireWire) sans avoir à utiliser des cartes d'acquisition et la possibilité d'utiliser le tensiomètre même avec un ordinateur portable. La conception de l'instrument permet une manipulation simples des échantillons ainsi qu'un accès facile aux différentes parties de l'instrument.

2.9 Caractérisations électrique

2.9.1 Mesure de la conductivité

La résistivité ou la conductivité sont des propriétés fondamentales des métaux et des semiconducteurs. Le principe des mesures des résistances repose sur une application directe de la loi d'Ohm. La résistance électrique R d'un matériau isotrope est défini par la loi d'Ohm : $R = \Delta V / I(\Omega)$. La Résistivité électrique (ρ) est une propriété intrinsèque d'un matériau et ne dépend donc pas des dimensions de l'échantillon. unité : ($\Omega.m$)

A priori, il s'agit d'une mesure très simple. En pratique, les choses deviennent compliquées lorsque l'on affaire à des mesures de résistance de faible valeur ou lorsqu'au contraire on doit mesurer des résistances de grande valeur. Suivant la nature et la forme du matériau, différentes techniques peuvent être utilisées qui ne sont pas forcément évidentes à mettre en oeuvre, car elles imposent de connecter l'échantillon à des fils de mesures, ce qui peut imposer des contraintes expérimentales. C'est pour cela qu'il faut adapter la mesure suivant la nature des matériaux étudiés que se soit des cristaux, couches minces des céramiques.

2.9.1.1 Méthode de mesure à 4 points colinéaires

La méthode de mesure de la résistivité électrique à 4 points, ou méthode de Kelvin, est la méthode la plus commune pour mesurer la résistivité d'un matériau. Quatre sondes sont utilisées, deux servent à mesurer le courant venant de la source et l'autre à mesurer la tension. L'utilisation de quatre sondes éliminent les erreurs de mesure dues à la résistance de la sonde, la résistance dissipatrice sous chaque sonde, et la résistance du contact entre le métal de la sonde et le matériau à caractériser. Cette technique nécessite l'utilisation de quatre sondes

équidistantes en contact avec le matériau dont on ignore la résistance. L'ensemble des sondes est placé au centre du matériau

Les deux sondes externes mesurent le courant tandis que les deux sondes internes mesurent la chute de tension résultante à travers la surface de l'échantillon. La résistivité en volume s'exprime par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} tk \quad (2.9)$$

où : ρ résistivité en volume, V : la tension mesurée, I : Intensité du courant provenant de la source, t : épaisseur de l'échantillon, k : facteur de correction basé sur le rapport entre l'espacement entre les sondes ; et l'épaisseur de l'échantillon.

2.9.1.2 Equipement utilisé

Afin de caractériser à température ambiante la résistivité des films minces métalliques élaborés par les différentes techniques de dépôt, nous avons utilisé un dispositif possédant quatre pointes métalliques en tungstène alignées et équidistantes, en contact avec la surface de l'échantillon, permettant alors d'obtenir la caractéristique courant-tension de la couche mince. Le dispositif est constitué des composants suivants : Une plate forme LucasLabs (**LucasLabs Resistivity Stand 302**) avec support des pointes et plateau à translation XY, un Générateur de courant (**Keithley 6221**) pour un courant maximal de 0,1A, un nanovoltmètre (**Keithley 2182A**) pour la mesure fine de la tension induite et une sonde de mesure 4 pointes (**Microworld SP4-62045**) (distance entre pointes de 1,6mm / rayon des pointes de 254 μm / pression de chaque pointe 45g)

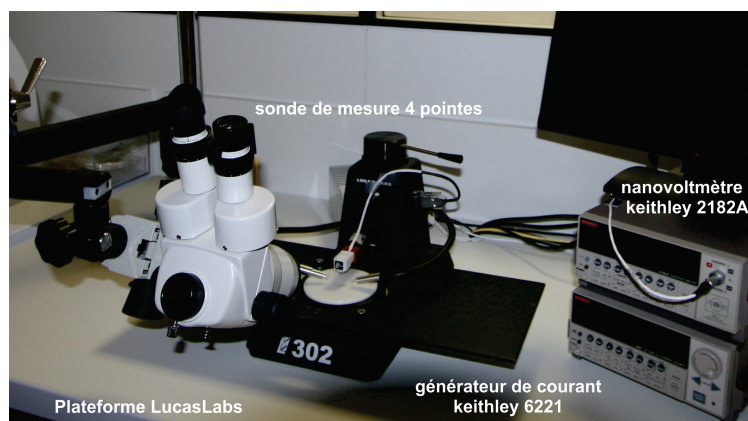


Figure 2.21 – Dispositif de mesure de résistivité électrique basé sur la méthode des quatre pointes

2.10 Le recuit

Dans la métallurgie et la science des matériaux, le recuit est défini comme un traitement thermique qui modifie les propriétés physiques et parfois chimiques d'un matériau pour augmenter sa ductilité ou de réduire sa dureté. Elle consiste à chauffer un matériau de dessus de sa température de recristallisation, en maintenant une température appropriée, puis en refroidissant.

La variation de la ductilité et la dureté est du à la migration des atomes dans le réseau cristallin et à la diminution du nombre des dislocations durant le recuit. Durant le recuit, les grains de matière, autrement dit les mono-cristaux, se reforment et retrouvent en quelque sorte, leur état d'équilibre.

Le recuit se traduit par la diffusion d'atomes dans un matériau solide, de sorte que le matériau évolue vers son état d'équilibre. La chaleur augmente la vitesse de diffusion en fournissant l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons. Le mouvement des atomes a pour effet de redistribuer et d'éliminer les dislocations dans les métaux mais aussi dans les céramiques dans une moindre mesure.

La réaction qui facilite le retour du métal travaillé à froid à son état sans contraintes se produit selon des processus, impliquant principalement l'élimination des gradients de lacunes dans le corps le volume du métal. Il est connu que la création de lacunes est régie par l'équation d'Arrhenius[81], et la migration/diffusion de ces lacunes sont régies par les lois de diffusion de Fick[82].

Dans l'acier, il existe un mécanisme de décarburation qui peut être décrit comme trois événements distincts : la réaction à la surface de l'acier, la diffusion interstitielle d'atomes de carbone et la dissolution des carbures dans le volume de l'acier[83]. Dans l'industrie des semi-conducteurs, des plaquettes de silicium sont recuites de sorte que les atomes du dopant, le plus souvent du bore ou du phosphore, peuvent diffuser dans les sites de substitution dans le réseau cristallin, ce qui entraîne des changements radicaux dans les propriétés électriques du matériau semi-conducteur.

Les films élaborés par la pulvérisation cathodique nécessitent un recuit de recristallisation quand il s'agit d'un dépôt amorphe. La morphologie de la plupart des polymères est semi-cristalline. Autrement dit, ils forment des mélanges de petits cristaux et d'un matériau amorphe et fondent sur une plage de températures au lieu d'un point de fusion unique.

Il y a des polymères qui sont complètement amorphes, mais la plupart sont une combinaison de régions enchevêtrées et désordonnées entourant des zones cristallines. Un solide amorphe est formé lorsque les chaînes ont peu d'orientation tout au long du volume du polymère. La température de transition vitreuse est le point au niveau duquel le polymère durcit pour devenir un solide amorphe. Le terme " vitreux " est utilisé parce que le solide amorphe présente des propriétés similaires à celle du verre.

Dans le procédé de cristallisation, il a été observé que les chaînes relativement courtes se regroupent dans des structures cristallines plus facilement que celles plus longues. Par conséquent, le degré de polymérisation est un facteur important dans la détermination de la cristallinité d'un polymère. Les polymères avec un haut degré de polymérisation ont du mal à s'organiser parce qu'ils ont tendance à devenir emmêlés.



Figure 2.22 – Four à moufle de laboratoire Nabertherm LVT9/11a avec porte guillotine

Le modèle LVT9-11 de **Nabertherm** (figure 2.22) a été tout spécialement développé comme pour les modèles LV3-LV15 pour répondre à certaines normes d'incinération en laboratoire : grâce au réchauffage de l'air entrant, on atteint une répartition parfaite de la température, et un renouvellement d'air supérieur ou égal à 6 fois le volume du four par minutes. Ce modèle est pourvu d'une porte guillotine

Le four **Nabertherm** LVT9-11 est doté d'un régulateur B180 monoprogramme permettant de spécifier la température du recuit, la vitesse du chauffage, et le temps de maintien. Sur le tableau de commandes on peut constater la présence : simple régulateur, la température maximale, deux segments (palier du maintien) et temps de réchauffement (vitesse). La surveillance de surchauffe intégrée et ce four peut atteindre une température maximale de 1100 °C et sa chambre est caractérisée par un volume de 9 l.

FILMS CARBONÉS ÉLABORÉS PAR PVD

3.1	Films obtenus par pulvérisation cathodique RF	57
3.1.1	Introduction	57
3.1.2	Procédure expérimentale	57
3.1.3	Caractérisation des dépôts.	59
3.2	Films obtenus par pulvérisation magnétron.	65
3.2.1	Introduction	65
3.2.2	Préparation des dépôts	65
3.2.3	Influence des paramètres opératoires sur les épaisseurs des dépôts.	66
3.3	Caractérisation électriques	67
3.4	Conclusions	70

Les couches minces de carbone amorphe peuvent être synthétisées par des techniques de dépôt physique. Les techniques principales utilisées dans ce but sont voisines : la pulvérisation cathodique RF et la pulvérisation cathodique magnétron DC.

Au cours de notre étude, des couches minces de carbone amorphe, de nitrure de carbone et de nitrures de carbone hydrogénés ont été élaborées en utilisant ces deux techniques. Nous avons utilisé deux réacteurs différents pour chacune des deux techniques ; un premier réacteur où la pulvérisation est réalisée avec une tension RF, appartenant à l'école Polytech d'Orléans et un autre réacteur où la pulvérisation est réalisée grâce à une tension DC et un magnétron et appartenant au laboratoire GREMI de l'Université d'Orléans.

Pour chacune de ces techniques, nous décrirons les conditions expérimentales de notre travail suivies des caractérisations des couches minces que nous avons déposées selon les techniques de caractérisation réalisées au niveau du GREMI ou des laboratoires avec lesquels il collabore.

3.1 Films obtenus par pulvérisation cathodique RF

3.1.1 Introduction

Des dépôts de film de carbone par pulvérisation cathodique RF ont été réalisés grâce au réacteur appartenant à l'école **Polytech** d'Orléans montré dans le chapitre précédent (2.3a).

Pour des applications de ces dépôts comme matériau d'électrode, les films minces doivent avoir une conductivité importante, et la majorité des travaux dans ce domaine a été réalisée en utilisant des couches de carbone dopées à l'azote et(ou) à l'hydrogène. D'autres formes de carbone conducteur, comme les nanotubes ont été déjà signalées, ce qui suggère que plusieurs types de carbone peuvent trouver des applications électrochimiques .

À l'heure actuelle, il y a peu de compréhension de l'influence des changements dans la nature de la couche mince de carbone avec ses différents dopages sur les propriétés électriques, et des proportions optimales des additifs tel l'azote et l'hydrogène pour chacune des diverses applications possibles. Nous aurons à explorer cette question, en examinant certaines propriétés, physicochimiques et électriques des dépôts de carbone réalisés par pulvérisation cathodique RF.

3.1.2 Procédure expérimentale

Dans le but d'avoir des dépôts électrochimiquement utilisables, il faudra avoir une conductivité électrique suffisante pour des mesures électrochimiques ($<0.1 \Omega \cdot \text{cm}$). A cet effet, Nous avons utilisé le réacteur sus-cité différentes pressions de dépôt ont été explorées en faisant varier le débit de l'argon injecté dans ce même réacteur après quoi une pression a été choisie et pour laquelle on fait varier les pressions partielles de l'azote ajouté.

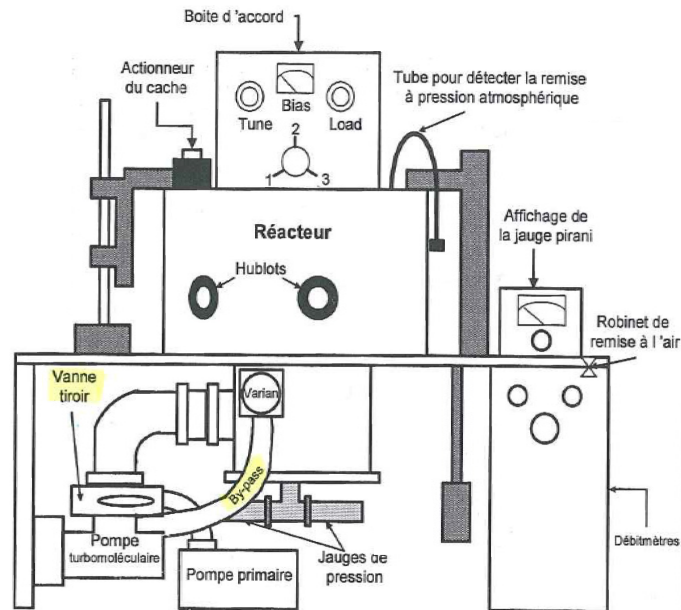


Figure 3.1 – schéma du réacteur

Nous avons testé une puissance de dépôt de 200 W, mais nous avons remarqué que le dépôt s'effritait quelques heures après la fin du dépôt, ce qui peut suggérer la présence de contraintes internes importantes, ce qui nous a amené à réduire la puissance injectée à 100 W, la figure (3.2) montre la stabilité du dépôt obtenu même en milieu aqueux en considérant cette puissance. La durée de déposition a été fixée à une heure pour avoir couches de dépôt suffisamment épaisses pour les caractérisations ultérieures.

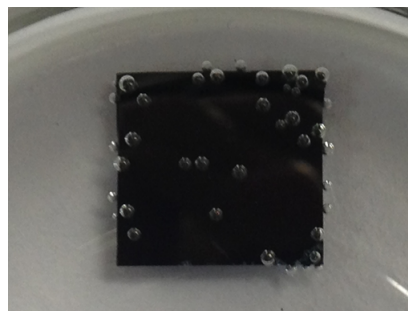


Figure 3.2 – Stabilité du dépôt obtenu par pulvérisation cathodique RF avec une puissance de 200 W dans l'eau du robinet après plus de 24 heures d'immersion.

Nous avons réalisé des dépôts sous différentes pressions, lors de la pulvérisation de la cible de carbone. D'abord, en atmosphère d'argon pur : 0.15, 0.40, 0.70, 1.25 Pa en régulant

le débit du gaz injecté de manière à chercher à chaque fois l'établissement d'un plasma. A ce moment, La tension d'autopolarisation se situait aux alentours de 340 V.

Pour la déposition de film de nitrure de carbone, un mélange d'argon et d'azote en considérant des débits d'azote prédéfinis et débits d'argon variant de façon à avoir dans la chambre une pression de 0.15 Pa, retenue pour la qualité des dépôts obtenus avec cette valeur. Pour cette même raison, la puissance fournie que nous avons fixée était de 200 W et la durée de déposition a été fixé 30 min.

3.1.3 Caractérisation des dépôts

Les films a-CN_x sont habituellement analysés suivant leur teneur en azote et suivant les liaisons carbone azote, ces deux points affectant la teneur relative et la distribution spatiale des sites C-sp³ et C-sp². En fait, le type d'hybridation des atomes de carbone et d'azote et le paramètre essentiel contrôlant les propriété physiques des films a-CN_x. En préalable à ces études, nous sommes intéressés à la morphologie des films déposées en faisant appel à la microscopie électronique à balayage.

3.1.3.1 Caractérisation morphologique

Contrairement à un dépôt réalisé par PPECVD, où l'opération s'effectue d'une façon discontinue, dans le cas de la déposition par pulvérisation RF que nous avons adoptée comme technique de dépôt permettant d'obtenir des films conducteurs, le dépôt est réalisé en continue i.e. le plasma reste allumé tout au long du temps de dépôt.

Les dépôts avaient une assez bonne adhérence et ont montré une bonne mouillabilité et une stabilité dans un milieu aqueux comme montré plus haut dans la figure (3.2).

Afin de visualiser de plus près la morphologie et la surface de ces films, nous avons effectué des observations MEB. Nous avons constaté que pour des pressions inférieures à 1.2 Pa à savoir : 0.15, 0.40, 0.70 Pa, les dépôt avaient un aspect plutôt lisse tandis qu'à cette pression, 1.2 Pa , le dépôt contenait des nanoparticules.

Un problème majeur de l'utilisation d'une technique de dépôt par pulvérisation cathodique pour la synthèse de nanoparticules est le taux de croissance lente des nanoparticules. Plasmas à basse température contiennent des électrons, des ions et des atomes neutres avec, typiquement, un degré d'ionisation faible (à savoir, le rapport entre les ions et les atomes neutres). Pour la pulvérisation cathodique, le plasma est utilisé pour générer des ions qui sont accélérés vers la cathode (la cible), et en cas de collision avec la surface, des atomes et des ions de la cible sont enlevés. Les atomes et les ions pulvérisées fournissent ensuite le matériau source pour la croissance des nanoparticules. Les nanoparticules se développent par collection des deux atomes neutres et des ions ; tandis que la probabilité de collecte d'atomes neutres est donnée par la section efficace (aire) de la nanoparticule.

La figure (3.3) montre quelques unes des images obtenues pour le film contenant des nanoparticules avec différents grossissements et comme l'illustrent les images (3.3c),(3.3d). Les films présentent une morphologie globulaire de type chou-fleur comme mentionné fréquemment dans la littérature :

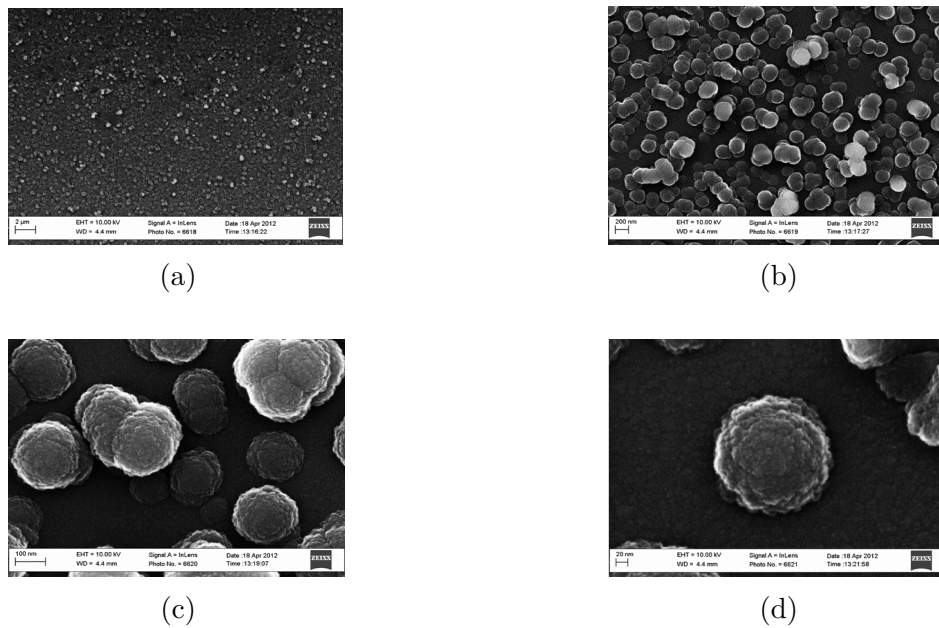


Figure 3.3 – Images MEB des nanoparticules (à différentes échelles) obtenues par pulvérisation RF (Uniquement à 1.25 Pascals)

Dans le cas de notre étude, le réacteur utilisé appartenant à une structure externe au GREMI, à savoir la "Polytech' d'Orléans", il nous a été autorisé de l'utiliser pour une très courte durée, ce qui ne nous a pas permis d'élaborer suffisamment d'échantillons sous d'autres pressions de dépôt pour les caractériser par microscopie électronique à balayage, nous n'avons pu réaliser que des caractérisations électriques pour ces échantillons additionnels. Le dispositif expérimental ne pouvant être modifié ou implémenté, nous n'avons pas pu explorer la possibilité d'élaborer des dépôts par pulvérisation RF en mode pulsé ou à triode, et/ou d'ajouter d'autres précurseurs à la phase gazeuse.

3.1.3.2 Caractérisations micro-structurales

3.1.3.2.1 Analyse par réactions nucléaires (NRA) L'analyse par NRA de nos échantillons a été réalisée grâce à la collaboration du laboratoire CEMHTI (Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation) d'Orléans dépendant du CNRS. Ce laboratoire dispose d'un accélérateur Van de Graaff arrivé sur le campus d'Orléans en 1986. Cette machine est un accélérateur High Voltage Engineering Corporation de type Van De Graaff, dont les performances lui permettent de délivrer des faisceaux d'ions légers (H^+ , D^+ , $^3He^+$ et $^4He^+$) à une énergie maximum de 3 MeV.

L'analyse a révélé que la teneur en azote dans nos échantillon était proportionnelle à au débit de ce dernier dans la chambre du réacteur. Pour vérifier s'il existait un limite pour la teneur en azote en dépit de l'augmentation du débit de N_2 , nous avons réalisé des échantillons dans une atmosphère constitué exclusivement de ce gaz et ce dans les même condition de pression dans l'enceinte et de puissance injectée. Nous avons constaté que la teneur en azote ne dépassait pas les 45%. L'analyse a montré aussi la présence d'une grande quantité d'oxygène qui s'explique par une oxydation immédiate dès la mise à l'air de dépôts fraîchement réalisés. L'oxygène se présente toujours avec le vieillissement principalement sous forme carbonyle (C=O).

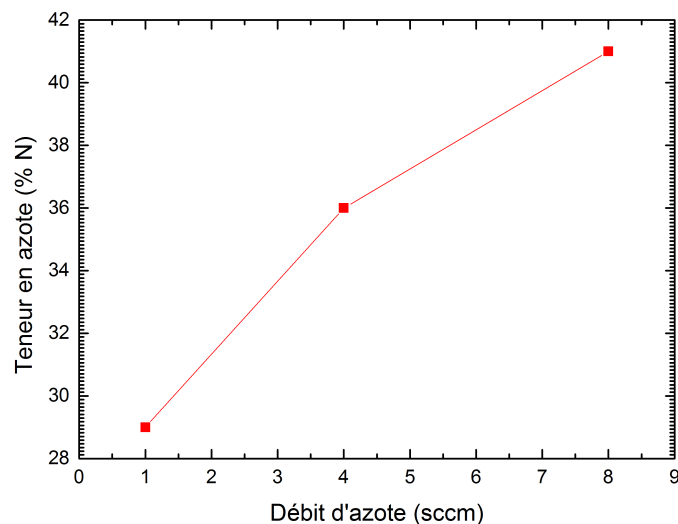


Figure 3.4 – Évolution de la teneur en azote en fonction du débit de ce dernier.

3.1.3.2.2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) L'analyse des échantillons élaborés par pulvérisation cathodique RF par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été réalisée grâce à la collaboration du Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) d'Orléans dépendant du CNRS. Ce centre dispose en effet d'un spectromètre de marque "THERMO ELECTRON". Ce dernier est utilisé dans la spectroscopie de photoélectrons en général lui permettant ainsi d'être également utilisé pour une spectroscopie aux électrons secondaires.

La figure (3.5) représente les spectres larges des films déposés sur pour des débits d'azote de 4 et 8 sccm.

En examinant ce spectre, nous voyons qu'il y a trois pics principaux aux énergies 284.6, 398 et 532.5. L'unité utilisée pour l'énergie est l'électron-volt. A chaque énergie correspond un type d'atome. Ainsi 284.6 eV correspond au carbone, 398 eV à l'azote et 532.5 eV correspond à l'oxygène

Nous concluons donc que les éléments souhaités pour notre matériau (C, N) sont détectés sur l'ensemble des dépôts en plus bien sur de l'oxygène car l'exposition à l'air ambiant (atmosphère) conduit à une oxydation rapide des matériaux organiques.

Sur l'insert de cette même image le spectre XPS d'un dépôt réalisé par la pulvérisation de la cible de graphite dans une atmosphère d'argon pur.

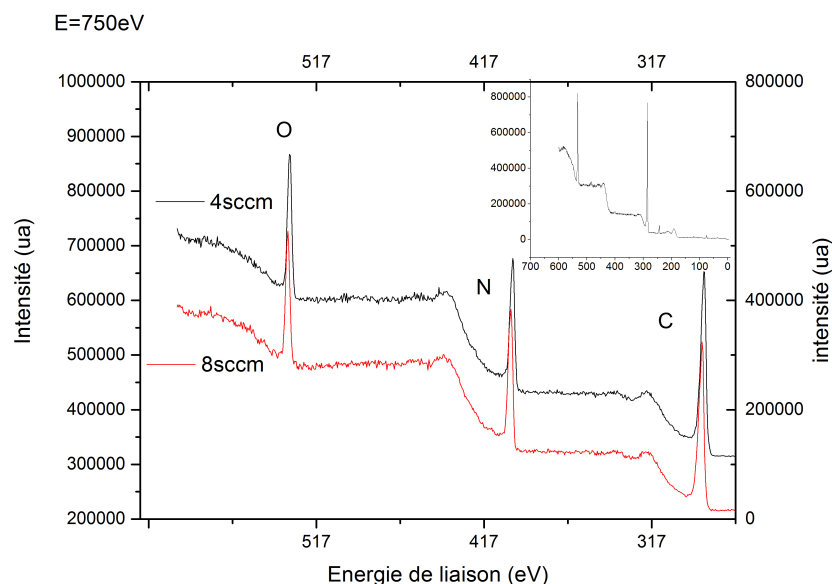


Figure 3.5 – Spectres XPS correspondant à deux différents débit d'azote.

Lorsque la conductivité de l'échantillon est suffisamment grande, la charge qui résulte du processus électronique du à la spectroscopie est immédiatement neutralisé par un flux d'électrons. Au contraire, avec des isolateurs, la neutralisation est partielle et une charge nette positive significative accumulée à la surface. Nous notons un léger déplacement du pic de l'azote sur la figure (3.6) qui devrait être attribué à un effet de charge, ce qui suggère que les dépôts ne sont pas parfaitement conducteurs. Les mesures de résistivité électrique doivent corroborer ce résultat.

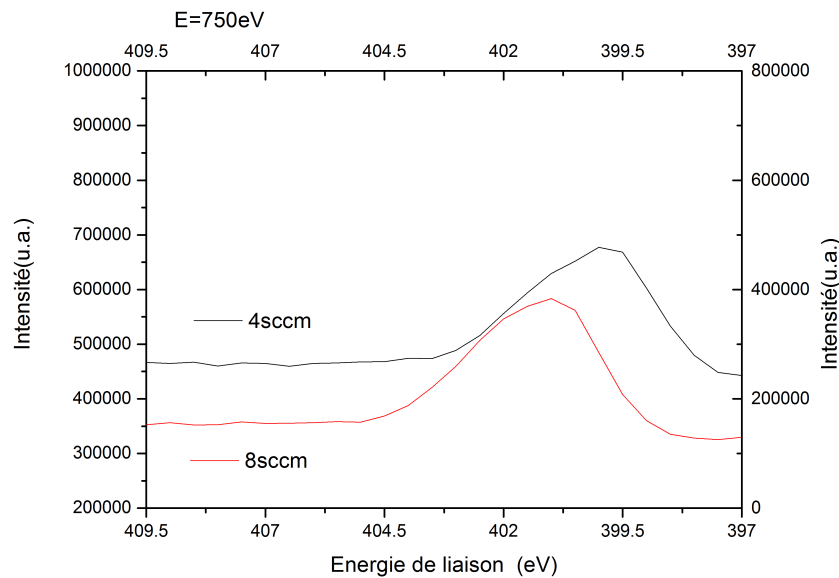


Figure 3.6 – Déplacement du pic de l'azote pour un débit de 8 sccm suggérant la présence d'un effet de charge.

3.1.3.2.3 L'étude de l'interface par ellipsométrie Nous avons analysé le film a-C déposé (pression = 1.2 Pa, Puissance = 100 W) sur du silicium dopé p au bore par ellipsométrie spectroscopique dans le domaine spectral allant de l'infrarouge ($\lambda = 830 \text{ nm} / E = 1,5 \text{ eV}$) jusqu'au lointain ultraviolet ($\lambda = 190 \text{ nm} / E = 6,5 \text{ eV}$). Les informations que nous cherchons à obtenir sont, au-delà de l'indice de réfraction du matériau, l'épaisseur des différentes couches, en particulier celles du dépôt. Pour ce faire, le choix de la loi de dispersion du matériau et du modèle (nombre et composition des couches) doit être rigoureux.

La figure (3.7). représente schématiquement le modèle ellipsométrique utilisé. Dans ce modèle nous avons pris en compte en plus de la couche a-C, une couche de substrat et d'interface SiO₂. La couche d'interface est constituée d'un mélange a-C et de SiO₂.

La loi choisie comme loi de dispersion pour l'indice du matériau a été la loi de Tauc-Lorentz. Les résultats obtenus sur des films a-C déposés à une pression de 1.2 Pa à une

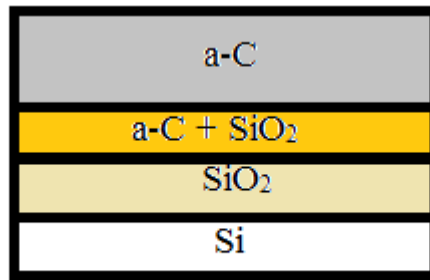


Figure 3.7 – Schéma montrant le modèle de simulation utilisé dans l'analyse par ellipsométrie spectroscopique consistant en un empilement de trois couches

épaisseur nominale 15 nm. Nous pouvons considérer que le modèle utilisé est acceptable lorsque le paramètre χ^2 est inférieur à 1. La valeur obtenue est $\chi^2 = 0.38$ relativement faible, ce qui laisse entendre que le modèle et la loi de dispersion choisis sont bien appropriés à la structure étudiée.

Tableau T.1 – Résistivités des échantillons élaborés avec une puissance de 200 W à des pressions de 0.14 et 0.40 Pa. Les indices i et d renseignent sur la nature du substrat de silicium : i pour intrinsèque et d pour dopé

Échantillon	Résistivité (Ohm.m)
0.14 Pa(<i>i</i>)	$7,18 \cdot 10^{-02}$
0.14 Pa(<i>d</i>)	$3,36 \cdot 10^{-03}$
0.40 Pa(<i>i</i>)	$1,47 \cdot 10^{-01}$
0.40 Pa(<i>d</i>)	$5,52 \cdot 10^{-03}$

Comme l'épaisseur déduite avec l'ellipsométrie semblait un peu faible et comme les conductivités mesurées des dépôt, comme montré sur le tableau (T.1) étaient plutôt un peu loin de ce qui était recherché, il a été décidé d'opter pour une autre technique de dépôt aboutissant à des épaisseurs plus importantes pour le même temps de dépôt, ce qui est traité dans la deuxième partie de ce chapitre.

3.2 Films obtenus par pulvérisation magnétron

3.2.1 Introduction

Le dépôt de carbone par pulvérisation magnétron a été réalisé dans un réacteur à pulvérisation magnétron **PULP**. L'enceinte de PULvérisation Plasma **PULP** est un équipement permettant de déposer une grande variété de couches minces par pulvérisation magnétron sur différents types de substrat. Il inclut un porte substrat de 15x15cm, polarisable et rotatif à 6 tours/min. Le magnétron est alimenté par un générateur DC (PinnacleAE). (Figure 3.8)

Le vide limite de l'enceinte HV est proche de 5.10^{-4} Pa. Une cible de 4 pouces en graphite pur (99,995%) pour la pulvérisation magnétron inclinée à 45° et située à une distance de 12,5 cm du substrat. L'alimentation en gaz est assurée par trois lignes : argon, azote et hydrogène.

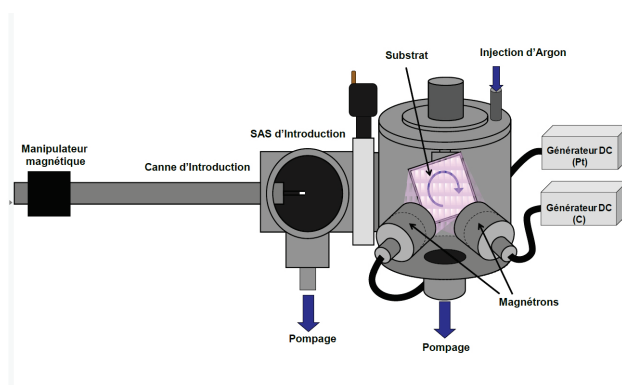


Figure 3.8 – Schéma d'ensemble du réacteur PULP.[67]

3.2.2 Préparation des dépôts

Des morceaux de 1 cm^2 de silicium dopé sont couverts par des films minces carbonés avec différentes épaisseurs correspondant à différents temps de dépôt. La cible de carbone est pulvérisée avec des puissances d'entrée DC 50, 100, 150 et 200 W. Le débit de l'argon est maintenu à 70 sccm alors que la pression de base était de 10 Pa. Ces paramètres de dépôt entraînent des taux total de dépôt de carbone amorphe de $15 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$.

Une diminution du courant magnétron a été enregistrée pendant le dépôt de carbone. des courants d'ions heurtant la cible de carbone, d'où la pulvérisation des atomes. Les flux d'atomes pulvérisés dépendent des rendements de pulvérisation cathodique de carbone Y_c , respectivement [84].

3.2.3 Influence des paramètres opératoires sur les épaisseurs des dépôts

L'influence des paramètres du système de dépôt sur les épaisseur ont été étudiées en faisant varier un paramètre donné tout en fixant les autres.

On rappelle que le choix de la pression de travail est important pour des revêtements destinés à des applications mécaniques. Cette pression doit être la plus faible possible, car la présence d'un très grand nombre d'espèces dans le plasma affecte la qualité des revêtements. La densité des particules augmente avec la pression de travail ce qui provoque un nombre important de collisions entre les espèces initialement présentes dans le plasma et les espèces pulvérisées. L'énergie cinétique, et par conséquent la mobilité de surface de ces particules pulvérisées décroît, ce qui est défavorable à la croissance de films compacts

3.2.3.1 Influence de la puissance appliquée

Différentes puissances DC ont été appliquées à savoir 50, 100 et 200 W et ce durant 40 min.

L'énergie totale apportée au film l'est par le biais d'une variation du flux d'ions et la quantité d'ions accélérés dans la gaine entre le plasma et le substrat est le principal paramètre responsable des modifications morphologiques. Pour cette raison nous remarquons que l'augmentation de l'énergie apportée au film croissant n'a pas d'incidence notable sur les épaisseurs des dépôts qui se situent au alentours de 20 nm.

Contrairement aux phénomènes impliqués dans le cas de variations de pression, l'énergie des particules neutres ne joue ici aucun rôle dans l'évolution de la contrainte, puisque la pression reste constante.

3.2.3.2 Influence de la durée de pulvérisation sur l'épaisseur

Tout d'abord, on commence par étudier l'influence de la durée de dépôt et suivre l'évolution de la vitesse de dépôt sur des substrats en silicium (100). Dans ce qui suit, on discutera l'influence de la durée de dépôt sur l'épaisseur.

Dans le but d'ajuster le temps de dépôt nécessaire pour obtenir des dépôts d'épaisseurs appréciables, tout en ayant de bonnes propriétés physico-chimiques, on a étudié l'influence de la durée de dépôt. On adoptera alors une durée de 40 min pour la suite (Figure 3.9).

La pente de la courbe d'ajustage est de 1.2 nm/secet l'erreur standard est de 0.06%

3.2.3.3 Introduction d'autres précurseurs de pulvérisation

Les propriétés des couches minces de nitrure de carbone dépendent des conditions opératoires de dépôt tel que la pression partielle du gaz réactif, la durée de dépôt. On a focalisé notre étude sur l'optimisation de ce type de système de couches minces en tenant compte du

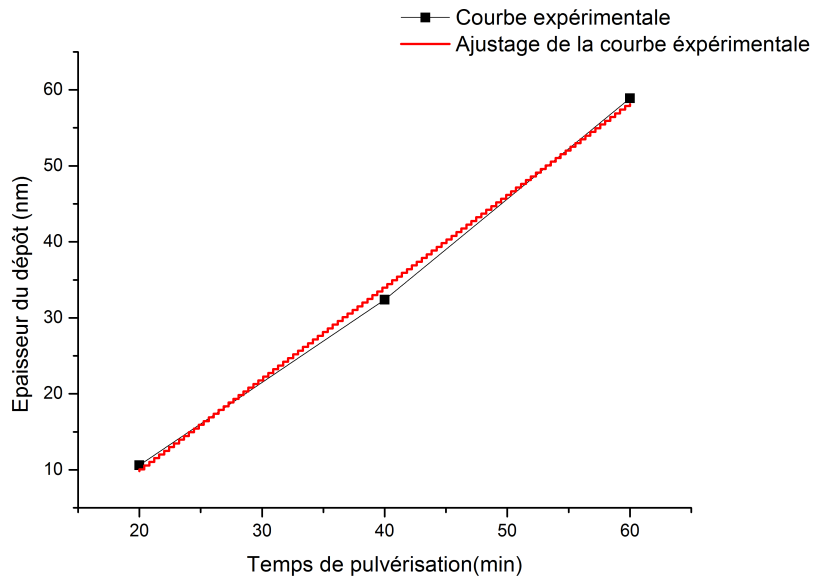


Figure 3.9 – Évolution de l'épaisseur du dépôt en fonction du temps de pulvérisation en atmosphère argon pur. En rouge, la courbe d'ajustage.

choix de la méthode de dépôt, des conditions opératoires de chacune des méthodes utilisées à savoir, l'épaisseur de la couche, la quantité d'azote introduite dans le plasma, l'injection pulsée de l'azote et l'addition d'un élément ternaire comme l'hydrogène pour obtenir des couches ternaires de CNH.

Étant donné que le procédé de dépôt est réactif, les propriétés physico-chimiques sont très sensibles aux contenus de l'azote dans les couches obtenues. De ce fait, il est important de chercher la pression partielle optimale du gaz réactif pour avoir la quantité d'azote adéquate et nécessaire pour obtenir des couches.

3.3 Caractérisation électriques

3.3.0.1 Influence de la durée de pulvérisation

Pour explorer l'influence de la durée de pulvérisation sur les propriétés électriques des dépôts nous avons mesuré les résistivité respectives des films réalisés durant 20, 40 et 60 min de pulvérisation et nous avons constaté une diminution nette de la résistivité électrique comme montré sur la figure (3.10).

La diminution lente de cette propriété électrique après 40 min de pulvérisation contrairement à celles effectuée sur une moindre durée suggère que la taille moyenne des grains et le nombre de plans graphitiques jouent un rôle dominant dans la résistivité durant la

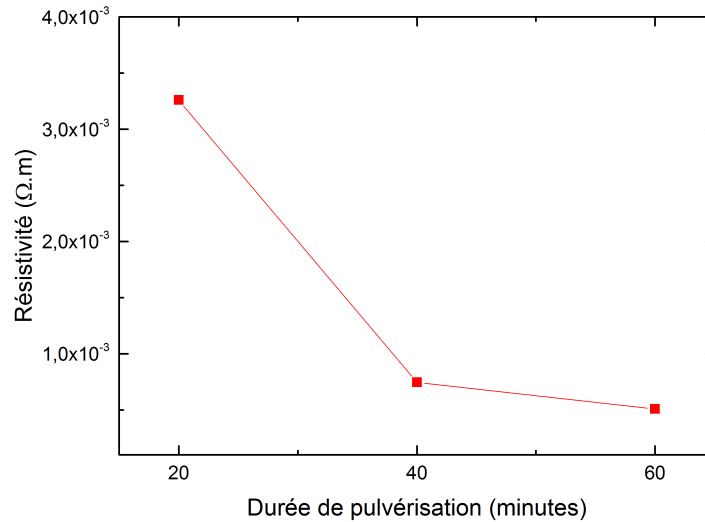


Figure 3.10 – Variation de la résistivité électrique d'un dépôt de a-c réalisé avec une puissance de 50 watts suivant le temps de pulvérisation

croissance. Ces valeurs convergeraient probablement vers une valeur limite correspondant à la résistivité dans le volume de ce matériau.

3.3.0.2 Influence des pressions partielles des précurseurs de pulvérisation

La structure du carbone déposée par pulvérisation cathodique est du type amorphe, carbone de type (a-C). Nous savons que les porteurs de charge ne sont pas assez nombreux pour de larges applications en électrochimie. Nous nous sommes donc intéressés à l'idée de doper nos dépôts à l'azote en tant que donneur de porteurs d'électrons.

Ceci est similaire à la production des semi-conducteurs de type n d'autant plus que l'azote est facile à introduire dans la chambre de pulvérisation cathodique avec de l'argon.

La résistivité électrique du carbone amorphe peut être fortement réduite de plusieurs ordres de grandeur par incorporation d'azote dans les films. L'effet du dopage a été identifié dans les films où l'azote a été trouvé pour être un bon dopant de type n provoquant un déplacement du niveau de Fermi avec l'augmentation de la concentration en azote [85].

Cet effet a été noté pour des débits d'azote croissant allant de 7 jusqu'à 42 sccm comme le montre la figure (3.11) ci-dessus. Nous estimons que ces débits permettent une incorporation suffisante de l'azote atomique dans les dépôts permettant de participer à la conduction. L'azote apporte un nombre de porteurs de charge qui pourraient changer le comportement électrique des dépôts. Une étude de l'évolution de la teneur en azote dans les films déposés

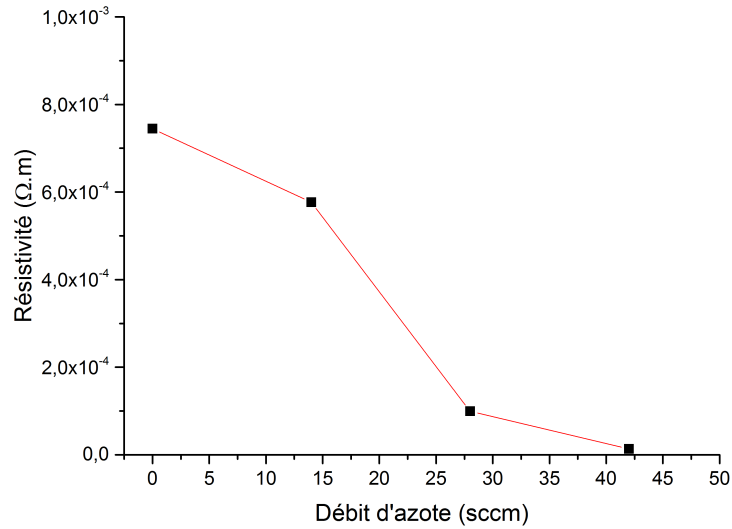


Figure 3.11 – Variation de la résistivité électrique suivant le flux partiel de l'azote dans le réacteur

en fonction du débit et une analyse structurale des films pourrait apporter des explications de cet effet observé sur nos dépôts de carbone amorphe dopés à l'azote.

Relativement au dopage à l'azote uniquement, l'ajout de l'hydrogène au volume des dépôt induit une augmentation de la résistivité atteignant alors des valeurs de l'ordre de quelques millièmes d' $\Omega.cm$.

L'augmentation du débit de l'hydrogène dans la chambre du réacteur s'est traduite dans nos expériences pas une diminution de la résistivité (3.12).

Il a été proposé par chen et al. [86] qu'une diminution de la résistivité du carbone adamantin par l'incorporation d'un dopant peut être relié une graphitisation induite par ce dopant.

L'effet peut être attribué à la migration de l'hydrogène conduisant à une meilleure passivation des liaisons pendantes et une saturation modérée des liaisons graphitiques sp^2 . Ce matériau agira comme un semi-conducteur avec une bande interdite étroite avec une densité relativement faible des états, mais a une abondance de liaison sp^2 insaturé, il est déjà connu que les films a-C :H typiquement contiennent une proportion en sp^3 inférieure à 50% [87].

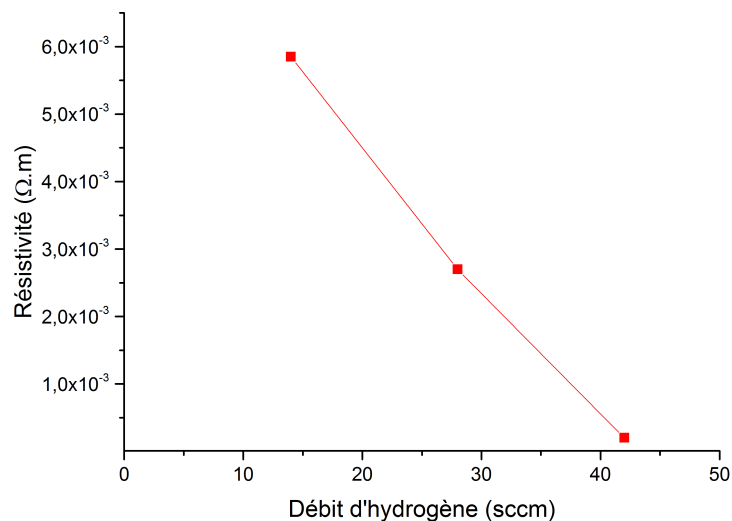


Figure 3.12 – Variation de la résistivité électrique suivant le flux partiel de l’hydrogène dans le réacteur

3.4 Conclusions

La maîtrise des techniques de dépôt physique en phase vapeur pour la synthèse de nouveaux matériaux carbonés soit de films métalliques, soit de nanoparticules, nous a permis dans ce chapitre, d’étudier deux voies de dépôt qui sont présentées dans ce chapitre. Dans un premier temps, nous avons mené une étude en utilisant le procédé de dépôt sur des substrats de silicium dopé au bore (type p) faisant appel à la technique de dépôt par pulvérisation cathodique RF en mode continu.

Nous avons défini les conditions expérimentales qui nous ont permis de réaliser nos couches de carbone amorphe et de nitrures de carbone amorphes par pulvérisation cathodique RF . Nous avons étudié l’effet de la pression de travail sur la morphologie des dépôt ou l’on a constaté que l’on pouvait obtenir des nanoparticules à pour une certaine pression au sein du réacteur. Nous avons aussi étudié l’évolution de la conductivité électrique suivant les pressions de travail dans le réacteur et nous avons trouvé que nos dépôt n’avaient une conductivité suffisante pour être caractérisés par des méthodes d’analyses électrochimiques.

L’influence de la pression partielle d’azote sur la composition et la microstructure a été analysée grâce à des techniques spectroscopiques et nucléaire. La NRA nous a permis de conclure que la teneur en azote dans nos dépôts ne pouvait dépasser un certain seuil que nous atteignons en travaillant dans une atmosphère d’azote pur. La Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a indiqué que les liaisons présentes dans nos dépôts impliquaient

bien du carbone et de l'azote mais a révélé aussi la présence de l'oxygène due à une oxydation survenu lors de l'extraction des échantillons du réacteur et à l'exposition à l'air libre. Cette spectroscopie a aussi révélé la faible conductivité des dépôt à travers le léger effet de charge constaté sur les spectres.

Nous avons aussi étudié les propriétés électrique de dépôts élaboré par une autre voie, à savoir le dépôt physique en phase vapeur associé à une pulvérisation DC assisté d'un magnétron. L'effet de l'ajout de deux précurseurs, l'azote et l'hydrogène, a été étudié et nous a permis d'établir de constater que le dopage (par ajout de précurseurs à la décharge) à l'azote et à l'azote-hydrogène améliorait nettement la conductivité électrique des dépôt et nous permet même de rivaliser de celle du graphite ($\rho = 7.837 \text{ E}^{-06} \Omega.m$).

FILMS CARBONÉS ÉLABORÉS PAR PPECVD

4.1	Introduction	72
4.2	Procédure expérimentale.	73
4.3	Résultats	75
4.3.1	Détermination du temps de nucléation et d'apparition des poudres	75
4.3.2	Diagnostic par diffusion laser	75
4.3.3	Production de surfaces super-hydrophobes	76
4.3.4	Propriétés physico-chimiques des surfaces des dépôts	78
4.3.5	Post-traitement : Une transition progressive à partir des surfaces superhydrophobes vers des surfaces superhydrophiles	84
4.3.6	Irradiation UV extrême et réversibilité : Des surfaces superhydrophiles aux surfaces super-hydrophobes	90
4.3.7	Influence du recuit sur la conductivité.	92
4.4	Conclusions	94

Nous avons cherché à élaborer des matériaux carbonés en adoptant une autre technique de déposition à savoir la PPECVD. Les procédés de déposition en mode continu et en mode pulsé (cyclique) ont été testés, mais les caractérisations électriques des dépôts obtenus par ces deux moyens ne se sont pas avérés concluants car les résistivités mesurées étaient relativement importantes pour envisager d'utiliser nos dépôt comme matériau d'électrode. Cependant, en essayant de tester leur stabilité dans un milieu aqueux, nos dépôts ont affiché une propriété très intéressante, celle de l'hydrophobie. Nous avons donc décidé d'explorer les propriétés de surface des dépôts pouvant être élaborés avec cette technique à partir des précurseurs de départ à savoir l'argon et l'acétylène. Ce chapitre est donc dédié en grande partie à l'étude de la mouillabilité des surfaces de nos dépôt.

4.1 Introduction

La mouillabilité des surfaces est un facteur décisif dans de nombreuses applications. Le contrôle de l'hydrophobicité ou de l'hydrophilicité est crucial pour la production de revêtements antisalissures[88], pour la conception d'éléments microfluidiques ou pour les applications nouvellement développées "laboratoire sur puce"[89]. La mouillabilité d'une surface dépend généralement de deux facteurs, la chimie de surface et la rugosité de la surface autrement dit de la topographie de surface. En choisissant les deux paramètres de manière appropriée, il est aujourd'hui possible de concevoir des surfaces superhydrophobes avec des angles de contact (statiques) avoisinant 180° ne montrant presque pas d'hystérésis et de très petits angles de glissement (effet lotus)[90],[91],[92]. D'autres chercheurs ont noté la possibilité d'avoir des surfaces présentant à la fois, des angles de contact statiques très élevés et en même temps de très grands angles de glissement[93, 94]. D'un autre côté, nous pouvons trouver des surfaces hydrophiles ou même superhydrophiles qui présentent des angles de contact plutôt de petite taille ($<5^\circ$ - 10°). L'intérêt de ce type de systèmes a pris un considérable essor depuis que Zhang et al. [95] ont produit un matériau superhydrophile qui consistait en une lame de verre recouverte d'une fine couche d'un film polycristallin de TiO_2 et des travaux de Onda et al. [96, 97] et de Fujishima et al. [98] jusqu'au travaux de Drelich et al.[99, 100]. La production de surfaces ayant de telles propriétés extrêmes nécessite le contrôle simultané de la chimie de surface et de la bonne structuration de la surface à un niveau de sous-microscopique.

En principe, il existe plusieurs voies de production de matériaux superhydrophobes ou superhydrophiles [101]. Ils peuvent être divisés en procédés de fabrication en une étape ou bien en plusieurs étapes. Dans un processus à une seule étape le matériau approprié est déposé de façon à mener directement à une structure appropriée (rugueuse) de la surface. Un exemple typique d'un processus à étape unique est le dépôt de nanoparticules à partir d'aérosols comme il a été réalisé par Crick et Parkin [102] ou Lee et al [101] ou le dépôt sur des

films fluorocarbonés[103]. Dans un processus à plusieurs étapes, la structuration de la surface (pouvant nécessiter des techniques de lithographie) est séparée de la fonctionnalisation de la surface par l'utilisation de matériaux appropriés qui définiront alors le caractère définitif (hydrophobe ou hydrophile) de la surface[104],[105],[106],[107]. Un point décisif par rapport à ces applications concerne la production de surfaces modulables, c'est à dire, des surfaces dont les propriétés de mouillage peuvent être (réversibles) réglées au moyen de stimuli externes, par exemple par irradiation de photons ou par variations de température[108, 109].

Nous nous sommes concentrés d'abord sur la production de surfaces (super) hydrophobes au moyen d'un processus à une simple étape, basée sur le dépôt de nanoparticules carbonées plasma polymérisés sur un substrat de silicium. Les nanoparticules obtenues à partir de ce procédé de polymérisation plasma sont des exemples typiques de polymères plasma, c'est à dire des matériaux qui sont en contraste avec les polymères classiques, fortement réticulés ne consistant pas en unités répétitives bien définies. Ensuite, nous avons étudié l'influence des fonctionnalisations induites par différents plasmas et et par les photons UV sur les caractéristiques de mouillage de ces matériaux. Les expériences ont montré que les surfaces super-hydrophobes peuvent être transformées en surfaces hydrophiles (superhydrophiles) au moyen de traitements par différents plasma. Les surfaces post-traitées ont été analysées à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), et de la spectroscopie de structure fine près du front d'absorption de rayons X (NEXAFS) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Enfin, nous avons cherché à comprendre dans quelle mesure ces transitions induites par plasma des surfaces de l'état superhydrophobe à de l'état superhydrophile pouvait être inversée par irradiation EUV. La question finale consistait à produire des surfaces structurées constituées de zones (super) hydrophobe (super) hydrophiles.

Les méthodes utilisées (pour la production des dépôts et leur post-traitement) sont assez simples et se font par le moyen de dispositifs (décharge à couplage capacitif, source EUV) fréquemment utilisés dans l'industrie de nos jours, telles la fabrication de circuits microélectroniques ou de la production de cellules solaires. De plus, ces méthodes sont bien établies dans la production en masse de surfaces structurées de petites dimensions qui peut être très important dans les applications "laboratoire sur puce" à l'avenir.

4.2 Procédure expérimentale

La production et le dépôt des nanoparticules sur des substrats de silicium a été réalisée dans une décharge électrique à couplage capacitif dans un mélange d'argon (20 sccm) et d'acétylène (5 sccm) à une pression de 60 Pa. Les flux de gaz ont été contrôlés par des débitmètres massiques, la pression totale a été mesurée à l'aide d'une jauge capacitive Baratron. La décharge a été actionnée à une fréquence de 13,56 MHz. La puissance RF généralement appliquée aux électrodes était d'environ 5 W. La distance entre l'électrode supérieure et

l'électrode inférieure mise à la masse était de 5 cm. La décharge a été également utilisée pour la fonctionnalisation induite par plasma des dépôts obtenus. Dans ce cas, la décharge étant réalisée dans une atmosphère de gaz purs : oxygène, azote ou argon. Un croquis du système expérimental est montré dans la figure (4.1).

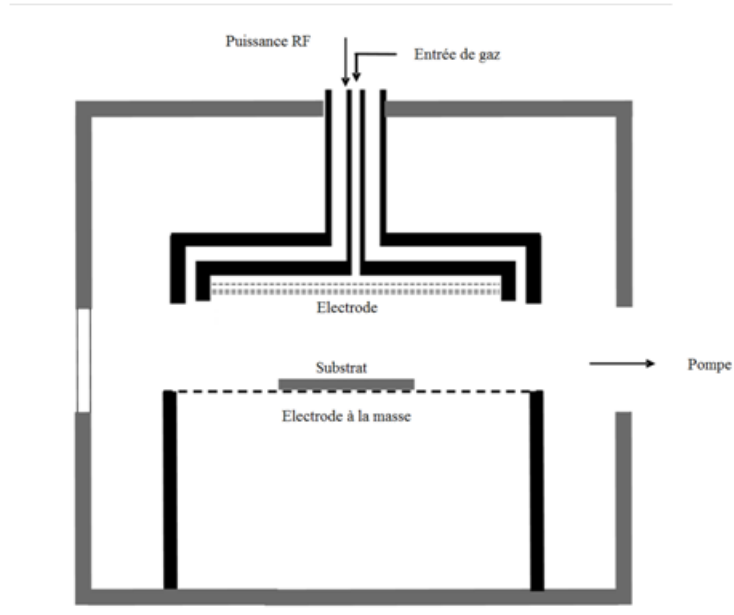


Figure 4.1 – Représentation schématique du dispositif expérimental.

Dans un travail antérieur réalisé au GREMI, Kovacevic et al.[110] ont montré que la formation et la taille des nanoparticules peuvent être contrôlées au cours de leur croissance en combinant des méthodes in-situ (auto-polarisation, l'émission de lumière et les mesures de diffusion de lumière laser) et la microscopie électronique à balayage.

L'irradiation aux UV extrêmes de nos échantillons a été effectuée par une source EUV basée sur un plasma, PROXIMA, qui a été également réalisée aux GREMI dont on peut retrouver les détails dans les travaux de Mohanty et al.[111],[112],[113] (Voir figure 4.2).

Les échantillons ont été placés dans ces expériences dans une chambre à basse pression à une pression de gaz résiduelle d'environ $5 \cdot 10^{-2}$ Pa (qui résulte du krypton utilisé dans la lampe à décharge). La distance entre le point source et les échantillons fut de 30 cm. La source émet un spectre de ligne allant de 5 nm jusqu'au visible, avec un maximum de rayonnement au-dessous de 40 nm. La source PROXIMA est pulsée avec une fréquence de répétition de 100 Hz. Autour de 13 nm, la radiance spectrale est de $2 \cdot 10^{-6}$ W.sr⁻¹.m⁻².nm⁻¹. L'éclairement énergétique devrait donc être inférieure à 1W/m² sur l'échantillon.

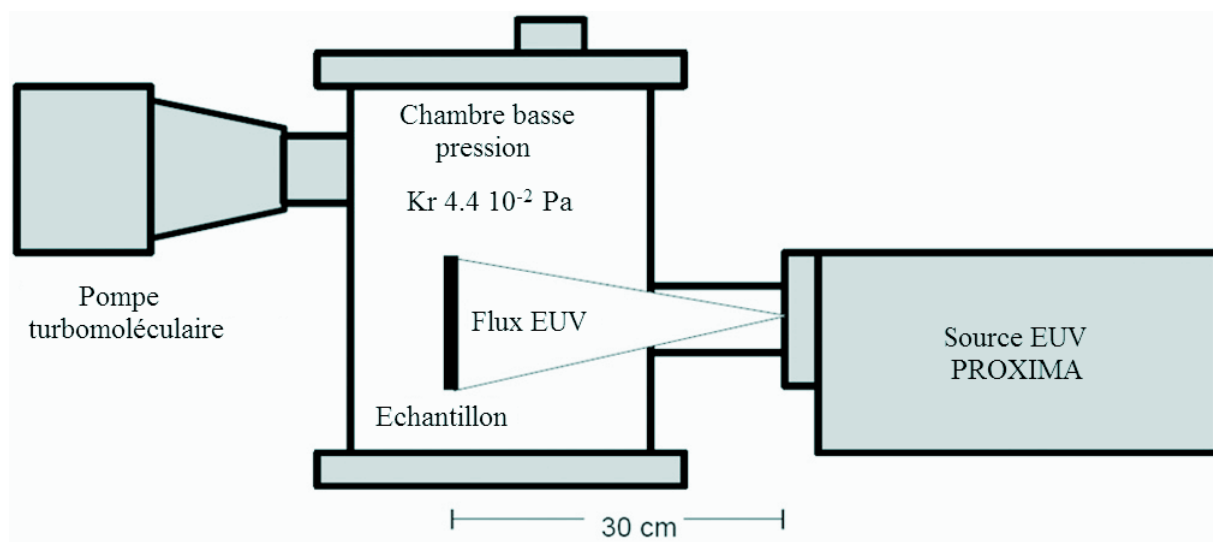


Figure 4.2 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour l'irradiation EUV des échantillons.

4.3 Résultats

4.3.1 Détermination du temps de nucléation et d'apparition des poudres

Nous avons enregistré l'évolution de la tension d'autopolarisation sur l'électrode pendant la croissance des particules et nous avons la courbe montrée sur la figure (4.3). Elle montre que la tension d'autopolarisation à la cathode augmente progressivement au cours du processus de croissance. Après une période initiale très brève une augmentation régulière de la tension d'auto-polarisation a été observée vers une valeur stationnaire. La tension d'autopolarisation atteint une valeur où aucun courant continu ne parcourt l'électrode sous tension.

L'effet de la croissance des particules sur l'auto-polarisation peut être considérée comme une conséquence de la réduction de la densité électronique due à une charge négative accumulée sur les particules. Cet enregistrement nous a permis de considérer des durées d'établissement de plasma supérieures ou égales à 4 s

4.3.2 Diagnostic par diffusion laser

La mise en évidence de la création de particules dans le plasma est rendu possible grâce à la technique de diffusion par laser. En effet, un laser a été placé devant un des hublots du réacteur et une caméra CCD (Charge-Coupled Device, ou en français "dispositif à transfert de charge" (DTC)) a été placée devant un hublot transversalement par rapport au faisceau émanant du laser.

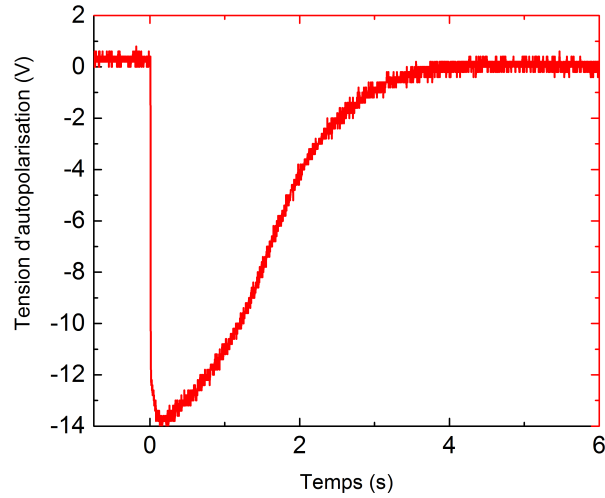


Figure 4.3 – Courbe montrant la tension d’autopolarisation et le temps d’apparition des poudres. $T_n=0.1174$ s

La plupart des objets que l’on voit sont visibles en raison de la diffusion de la lumière par leurs surfaces. C’est le principal mécanisme d’observation physique et comme la lumière a des longueurs d’onde de l’ordre de centaines de nanomètres, on a dû utiliser un laser avec une longueur d’onde $\lambda_{laser} = 514,5$ nm. Il s’agit d’un laser à argon ionisé (Innova Coherent 90-6) d’une puissance de quelques mW.

Un filtre interférentiel est placé devant l’hublot se trouvant du côté de la caméra CCD pour distinguer le trait lumineux résultant de la diffusion du faisceau laser par les particules générées dans le plasma des autres effets optiques parasites (dus à la lumière ambiante dans le laboratoire).

Comme le montre la figure (4.4), un trait lumineux intense apparaît au bout de quelques secondes après l’établissement du plasma suggérant que des particules sont créées provenant nécessairement des processus chimiques prenant place dans le plasma que subissent les pré-curseurs présents dans le réacteur. Ce phénomène s’explique comme une déviation du rayon lumineux par des particules présentes dans le milieu dans lequel ils se propage.

4.3.3 Production de surfaces super-hydrophobes

La décharge représentée sur la figure (4.1) est un exemple typique d’un plasma à basse température (un système loin de l’équilibre thermodynamique). La température du gaz et la température des ions dans tels plasmas sont généralement proches de la température ambiante tandis que les électrons peuvent facilement atteindre des températures de quelques

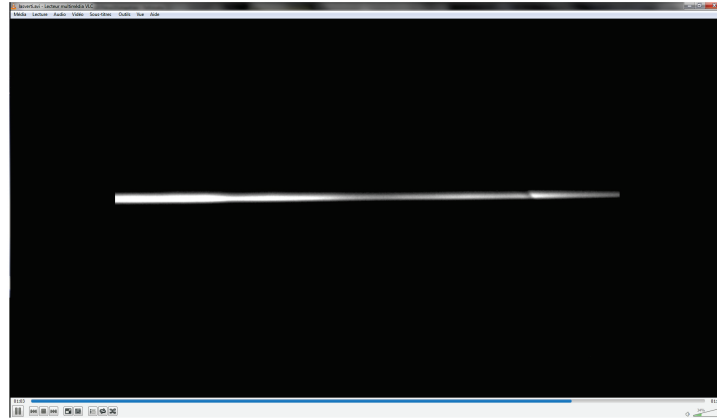


Figure 4.4 – Mise en évidence de la création de particules dans le plasma avec un faisceau laser

électronvolts. Les électrons ont une énergie suffisante pour dissocier les molécules organiques comme C_2H_2 et produire de cette manière des espèces réactives comme par exemple C_2H , $C_2H_2^-$ ou $C_2H_2^+$ [114],[115],[116]. Ces espèces réactives peuvent facilement déclencher des réactions ultérieures pouvant conduire à la formation de produits de haute masse moléculaire soit sur surfaces exposées au plasma ou dans le volume du plasma. Le premier processus résulte en la croissance de films polymères, et le second processus par la production de nanoparticules. Une caractéristique spécifique de ce dernier concerne la charge négative des nanoparticules. Une fois que les particules atteignent une taille de quelques nanomètres, ils recueillent rapidement une charge nette négative (en raison de la grande mobilité des électrons dans le plasma). En raison de cette charge négative, les particules sont confinées dans le potentiel positif du plasma, et resteront donc en lévitation dans la décharge. Dès que le plasma est éteint, les particules perdent leur charge négative et tombent sur l'électrode inférieure.

Comme expliqué dans le chapitre précédent, pour la PPECVD, l'énergie est appliquée durant de courtes décharges, permettant aux molécules exposées au champ électrique de revenir à un état fondamental entre les deux impulsions, alors que, dans la PECVD, l'énergie est fournie en continu au monomère, conduisant à de multiples chemins de fragmentation. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser la méthode de dépôt chimique en phase vapeur

assistée par plasma en mode pulsé (PPECVD). La fréquence de l'allumage et de l'extinction du plasma est gérée par un dispositif électronique piloté par un programme écrit en langage PASCAL permettant au générateur RF de fonctionner en mode pulsé. Le plasma est donc modulé par un signal périodique comprenant une alternance d'allumage T_{on} et d'extinction T_{off} , ce qui nous permet de définir la durée d'un cycle par la somme de T_{on} et de T_{off} .

4.3.4 Propriétés physico-chimiques des surfaces des dépôts

Chaque fois que le plasma est éteint une fraction des nanoparticules va tomber sous l'effet de la gravité sur un substrat placé dans cette expérience sur l'électrode inférieure. Le nombre de particules sur le substrat peut ainsi être contrôlée par le nombre de cycles utilisés pour la production du film. Ceci est illustré dans la figure (4.5), qui montre des photos microscope électronique à balayage (MEB) des surfaces produites avec deux différents nombres de cycles. Dans le cas illustré, T_{on} (qui contrôle la taille des particules) est de 4 secondes et T_{off} est de 30 secondes. Les images au MEB montrent que la taille des amas de particules sur la surface des dépôts est croissante avec le nombre de cycles.

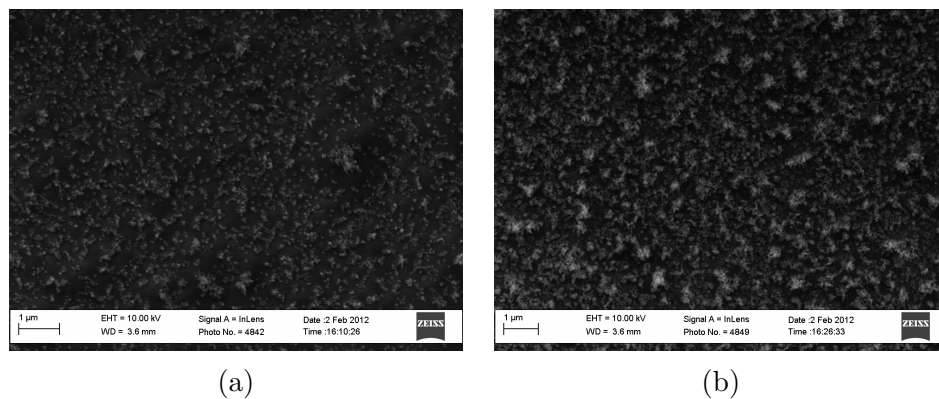


Figure 4.5 – Comparaison des densités des particules à l'aide des images MEB pour des dépôts par PECVD après 50 cycles (b) et 150 cycles (a) de 4s.

La figure (4.6) montre des photos microscope électronique à balayage (MEB) des surfaces produites avec deux autres nombres de cycles, à savoir 75 (figure (4.6b)) et 20 cycles (4.6a)) où l'on note également la différence de densité de particules déposées.

Au contact d'une surface, les forces d'adhérence des gouttes d'eau à la surface sont telles, qu'elles conduisent au mouillage de celle-ci. Donc, en fonction de la texture de la surface et tenant compte de la tension superficielle des gouttes d'eau, on peut trouver un mouillage total comme un mouillage partiel.

Les structure microscopique et nanoscopique peuvent rendre ainsi certaines surfaces superhydrophobes

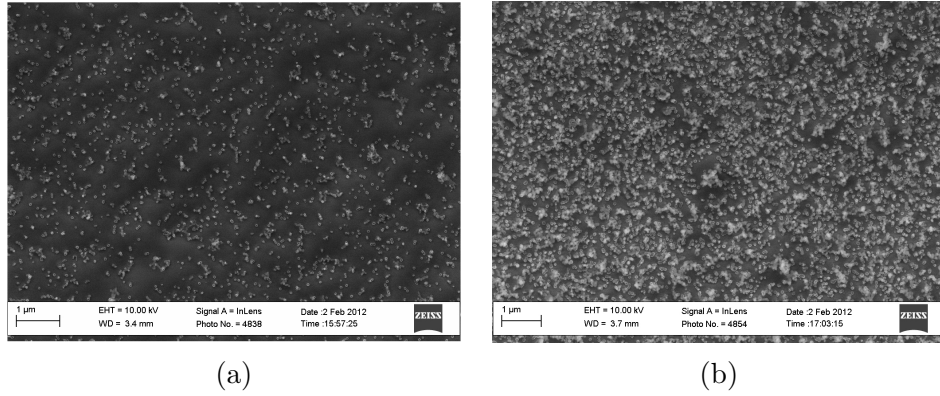


Figure 4.6 – Comparaison des densités des particules à l’aide des images MEB pour des dépôts par PECVD après 75 cycles (b), et 20 cycles (a) (durée du cycle 4s).

L’augmentation de la densité de particules sur le substrat est accompagnée d’une augmentation de l’angle de contact statique θ_c . Ceci est illustré sur la figure (4.7) qui montre l’évolution de l’angle de contact. Le profil de la goutte relevé par la caméra est exploité par DIGIDROP pour extraire l’angle de contact, en utilisant différents algorithmes.

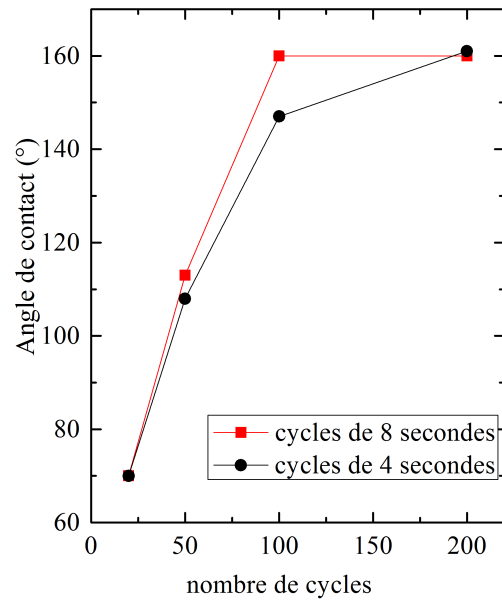


Figure 4.7 – Angle de contact en fonction du nombre de cycles. La mesure a été effectuée pour deux différents temps d’allumage de plasma : 8 secondes (carrés) et 4 secondes (cercles).

L’angle de contact est en constante augmentation avec le nombre de cycles jusqu’à ce qu’il atteigne une valeur d’environ 160° . La figure (4.8) montre une goutte d’eau ne s’étalant pas du tout à la surface mais qui a tendance à rétrécir sa surface et par conséquent à atteindre une forme sphérique.

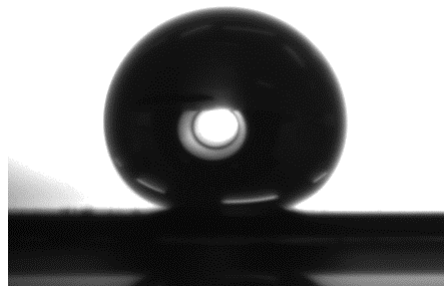


Figure 4.8 – Goutte d’eau sur la surface d’un de nos dépôts superhydrophobe

Lorsque l’on compare cette forme géométrique prise par la goutte sur une surface superhydrophobe avec une goutte déposée sur un substrat de silicium, la différence est notable

comme le montre la figure (4.9).

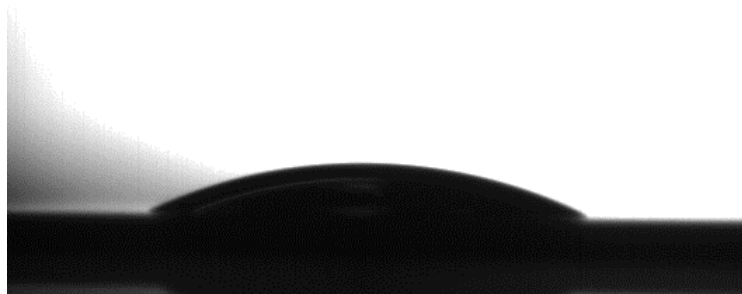


Figure 4.9 – Goutte d’eau partiellement étalée sur un des substrats de silicium utilisés pour nos dépôts

Quand on dépose une goutte d’eau sur un support quelconque, elle prend la forme d’une calotte sphérique mouillant ainsi la surface. Plus le support est hydrophile, plus la calotte sera étalée; plus il est hydrophobe, plus la goutte aura la forme d’une sphère.

Les figures (4.10a) et (4.10b) montrent une goutte d’eau n’accrochant à la surface métallique superhydrophobe réalisée. Une légère inclinaison de cette surface suffit pour que la goutte glisse et tombe. Ceci confère à ce type de surfaces des propriétés autonettoyantes, et ainsi en s’écoulant, les gouttes d’eau peuvent emporter avec elles des poussières et particules.



Figure 4.10 – Début de glissement d’une goutte d’eau sur un dépôt réalisé avec 100 cycles de 8 secondes (a) et de 4 secondes (b).

Pour des valeurs élevées de θ_c , il est alors possible de déterminer un angle de glissement θ_g comme illustré sur la figure (4.11) qui montre l’évolution de θ_g en fonction du nombre de cycles n_c . Pour les petites valeurs de n_c la surface est fortement adhésive. Bien que l’angle

de contact statique est encore relativement élevé, la goutte d'eau se colle à la surface, même pour des angles d'inclinaison élevés de plus de 90° .

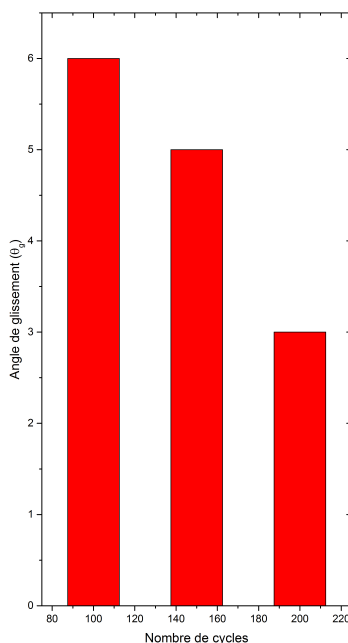


Figure 4.11 – Angle de glissement pour trois valeurs différentes du nombre de cycles : 100, 150 et 200. Le plasma était de 4 secondes. Le volume de la goutte d'eau était dans les trois cas, 10 microlitres

La préparation des surfaces avec des angles de contact statiques élevés avec de fortes propriétés adhésives a été rapportée par plusieurs auteurs. Boduroglu et al. [94] ont étudié la mouillabilité des films structurés de poly-(p-xylylène) qui ont été produits par la pyrolyse du précurseur [2,2]paracyclophane fonctionnalisé chimiquement. Les auteurs ont pu contrôler les propriétés d'adhérence de leurs films via la modulation de la rugosité nanométrique, les changements de la composition et la modification de la chimie de surface. Dans notre cas, c'est l'abondance et la taille des nanoparticules sur la surface qui déterminent à la fois l'angle de glissement et l'angle de contact statique.

La figure (4.12) montre que la goutte d'eau conserve sa forme sphérique du fait de l'hydrophobicité (145°), mais ne roule pas parce que la surface sur laquelle elle a été déposée doit être fortement imprégnée par l'eau. De telles surfaces sont obtenues pour des densités de nanoparticules inférieures à celles correspondant aux surfaces superhydrophobes élaborées avec des angles de contact moindres, ce qui peut être expliqué par le fait que les micro- et nanostructures sont de dimensions plus grandes que celles des surfaces superhydrophobes, ce qui permettrait à l'eau d'imprégner la texture.

Cet effet est observé sur les pétales des roses dont la surface est recouverte de micro-papilles dont chacune d'elles est couverte de nano-sillons, c'est pourquoi il est désigné par effet pétale. Ce terme décrit donc le fait qu'une goutte d'eau sur la surface d'une pétale de rose conserve sa forme sphérique mais reste accrochée même si la pétale est retournée.

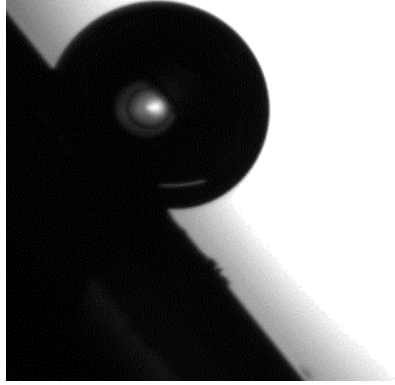


Figure 4.12 – Image d'une goutte d'eau non étalée sur la surface du dépôt mais accrochée à cette dernière(Effet Pétale)

4.3.5 Post-traitement : Une transition progressive à partir des surfaces superhydrophobes vers des surfaces superhydrophiles

Alors qu'il existe différentes techniques pour incorporer des groupements chimiques spécifiques sur des surfaces solides (monocouches auto-assemblées (SAMs) [117], films de Langmuir-Blodgett [118], etc.), aucune de ces méthodes n'offre une méthode applicable à tout type de matériau : chacune dépend fortement des propriétés de la surface du substrat. Nous nous sommes intéressés à une méthode alternative, basée sur la chimie du plasma froid. En introduisant des molécules précurseurs dans le plasma, il est possible de fonctionnaliser tout type de surface en contact avec le milieu excité. Certains de ces précurseurs peuvent conduire à des "polymères" qui sont des réseaux fortement réticulés. De nouveaux types de monomères (précurseurs organiques) nous permettent d'obtenir des propriétés de surfaces fonctionnelles et adaptées en vue d'applications bien spécifiques.

Nous nous concentrons ici sur le post-traitement de nos échantillons à l'aide de plusieurs types de plasmas. Les expériences ont été réalisées dans la même chambre utilisée pour le dépôt des échantillons. Nous avons utilisé ici en particulier des plasmas d'azote, d'oxygène et d'argon pour changer la chimie de surface de nos échantillons qui sont placés dans nos expériences sur l'électrode inférieure (hors tension). Dans les trois cas, le traitement par plasma conduit à des modifications importantes de la mouillabilité. Ces changements dépendent essentiellement de la durée du traitement et sur l'état d'origine du matériau non traité. Le plus grand effet du traitement par plasma peut être observé pour les échantillons qui ont été à l'origine superhydrophobe. Ils montrent, après le traitement par plasma un comportement hydrophile prononcé avec de petits angles de contact. La figure (4.13) montre une séquence d'images illustrant l'étalement des gouttelettes d'un μl d'eau sur une surface activée par plasma d'argon.

Notons, par ailleurs un facteur important concernant la stabilité des modifications de la mouillabilité induites par plasma. Des mesures effectuées 10 jours après le traitement au plasma montrent que l'effet du traitement au plasma est très stable. Après cette période, il n'y avait aucun changement notable de l'angle de contact comparativement aux échantillons frais.

La mouillabilité peut être réglée de manière assez simple en faisant varier le temps de traitement au plasma (et la puissance injectée dans le plasma). La figure (4.14) représente l'angle de contact pour un échantillon élaboré avec un nombre ($n_c=200$) de cycles de 8 secondes, traité par un plasma d'argon en fonction de la durée du traitement (La puissance RF dans ce cas est d'environ 3 watts et la pression est d'environ 30 Pa). Cette figure montre que l'angle de contact diminue avec le temps de traitement augmente et l'on constate même pour des durées relativement courtes que l'angle de contact est fortement affectée. Ceci suggère que les changements induits sont plutôt des changements de la chimie de la surface que des

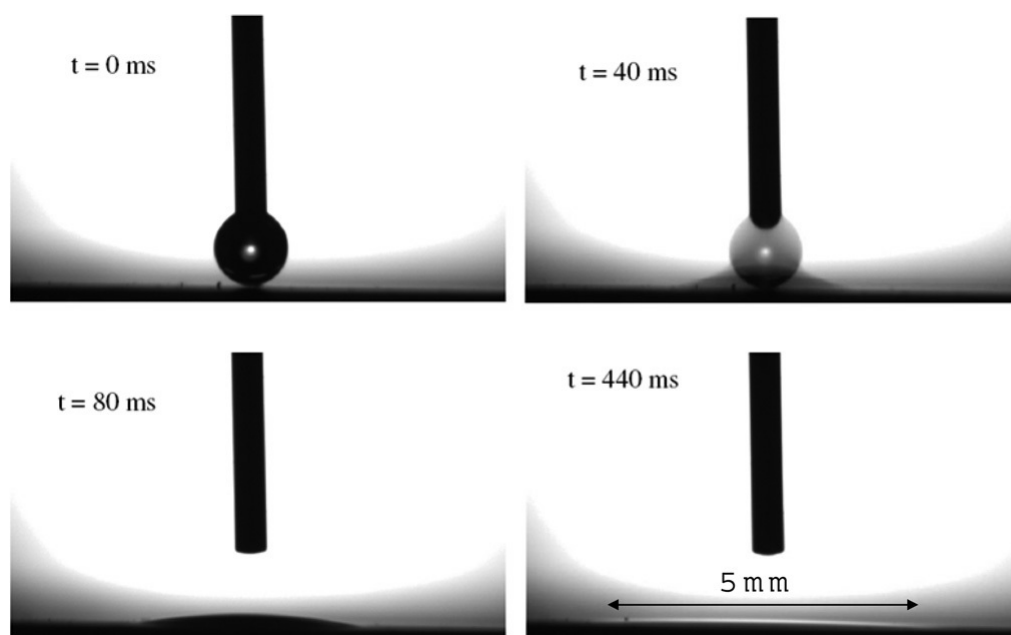


Figure 4.13 – Séquence d’images illustrant l’étalement d’une goutte d’eau de $1\mu\text{ l}$ sur une surface traitée avec un plasma d’argon. L’échantillon initial a été réalisé avec 200 cycles et un plasma de temps de 4 s. Le traitement d’argon a été réalisée avec 10 Watt et a duré 2 minutes.

modifications de la topographie de cette dernière (vérifié aussi par microscopie électronique à balayage).

Le traitement de nos échantillons avec des plasmas d’oxygène et d’azote conduit à des résultats similaires. Dans les deux cas, l’angle de contact peut être fortement affecté par le traitement plasma. Mis à part le traitement au plasma, il est également possible de changer l’angle de contact au moyen d’une irradiation UV. Ceci est illustré sur la figure (4.15), ce qui montre la variation de l’angle de contact en fonction du temps d’irradiation. Une lampe stroboscopique au xénon a été utilisée (Hamamatsu L6433-01), elle est pulsée à une fréquence de 10 Hz et une largeur d’impulsion d’environ $200\ \mu\text{s}$. L’irradiation a été effectuée à pression atmosphérique (à l’air libre). Pour ces conditions, les changements de l’angle de contact apparaissent sur une échelle de temps beaucoup plus longue. La diminution de l’angle de contact est accompagnée d’une forte augmentation des propriétés adhésives de la surface. Après 20 minutes d’irradiation l’angle de contact est toujours à 145° , mais les gouttelettes d’eau se collent à la surface, même pour un angle d’inclinaison de 180° .

L’influence du traitement plasma et UV sur le matériau a été étudié au moyen de la spectroscopie FTIR, XPS et NEXAFS. L’analyse FTIR ne révèle pas de différences significatives entre les échantillons traités par plasma et des échantillons non traités. La courbe (a) de la figure (4.16) montre un spectre FTIR du matériau brut. Le spectre montre un matériau

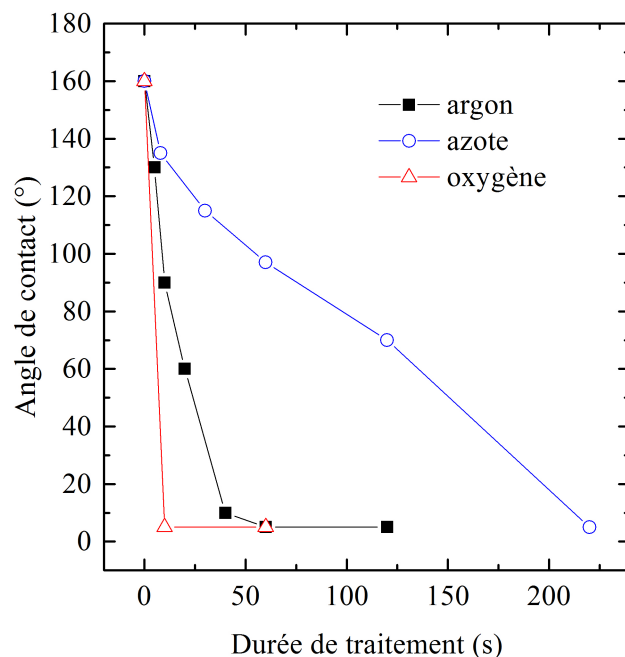


Figure 4.14 – Angle de contact en fonction du temps de traitement au plasma d’argon. L’échantillon initial a été réalisé avec 200 cycles et un plasma de temps de 4 s.

hydrocarboné, hautement réticulé avec une présence dominante des groupes aliphatiques (pic caractéristique d’étirement autour de 2940 cm^{-1} et modes de déformation observable à travers les pics à 1375 et 1450 cm^{-1}). Le matériau présente en outre la présence d’impuretés telles que l’oxygène et de l’eau (OH et les groupes carbonyle, tels les pics autour de 3300 et 1700 cm^{-1}). Une analyse détaillée élémentaire et matérielle de matériaux similaires a été présentée dans les travaux de Berndt et al. et Kovacevic et al.[110, 114, 119].

La courbe (b) de la figure (4.16) montre le spectre FTIR du matériau après un traitement à la lampe UV. Dans ce cas, les mesures FTIR montrent l’augmentation de OH et des groupes contenant du carbonyle dans le matériau. Contrairement aux photons UV, le traitement par plasma (dans notre expérience) ne concerne que la surface du matériau[120], donc les effets de la fonctionnalisation sont mieux analysés en utilisant des méthodes d’analyse de surface (XPS, NEXAFS).

La figure (4.17(a)) montre le spectre XPS d’un échantillon non traité (nc=150, la courbe (a)) contre celui irradié aux photons UV photons (durant 2 h, la courbe (b)) et des échantillons traités par plasma. Le temps de traitement plasma était de 2 minutes dans chaque cas et la puissance de 30 W.

Le spectre XPS de l’échantillon non traité montre d’ailleurs la présence du carbone ainsi

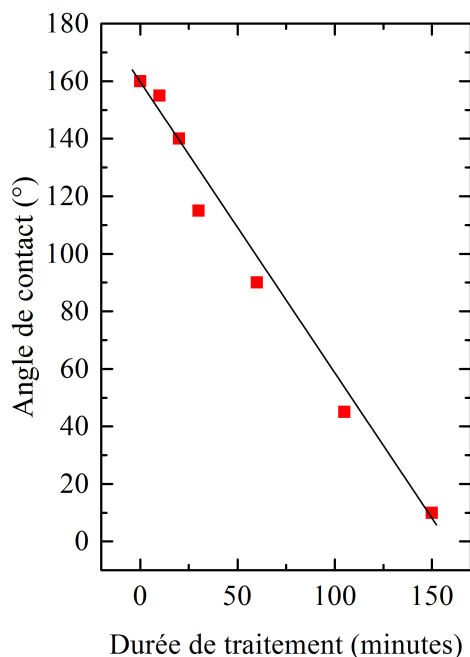


Figure 4.15 – Angle de contact après irradiation avec une lampe stroboscopique UV.

qu'une petite quantité d'oxygène sur la surface (provenant de l'exposition à l'air et du vieillissement de l'échantillon [121–123]. Nous voyons clairement que la fixation de l'oxygène sur la surface a significativement augmenté dans tous les cas (plus de détails sur la Fig. (4.17(b)). Dans le cas du traitement au plasma, des fonctionnalités supplémentaires d'azote sont créés, très faibles pour des plasma d'oxygène et d'argon et importantes pour un plasma d'azote.

Les effets de la fonctionnalisation peuvent être observés plus en détail sur les spectres NEXAFS. L'activation avec le plasma d'azote conduit à la formation de différents groupes sur la surface contenant de l'azote (voir figure (4.18) pour le spectre N K.).

Les groupes azotés caractéristiques suite au traitement de surface, peuvent être identifiés comme étant des nitriles, C=N, et des groupes aminés (pics N1-N3)[119],[124],[125],[126]. En plus, le plasma active la surface, donnant naissance à des liaisons pendantes ou à des radicaux libres qui sont ensuite saturées par des réactions se produisant après une exposition à l'air libre (fonctionnalisation indirecte). L'exposition à l'air libre conduit en outre à la formation des groupes C=O,-C-O-, et COO (figure (4.19) la courbe (b), O1-O3), comme cela se produit également dans les processus normaux de vieillissement des polymères plasma (voir, par exemple, [122, 123, 127] et le spectre de du matériau non traité dans la figure (4.19). La présence de ces différents groupes fonctionnels contenant de l'oxygène conduit à une forme

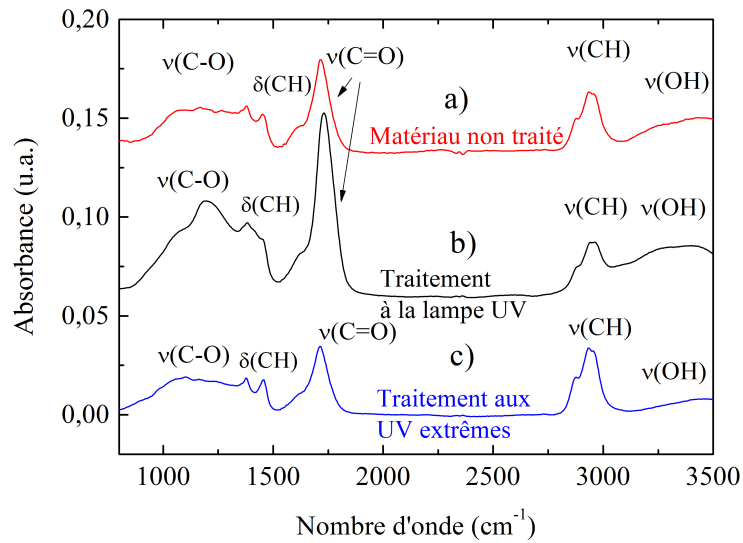


Figure 4.16 – Les spectres FTIR (mode de transmission) : (a) matériau brut non traité (montrant l’effet lotus), (b) après 60 min de traitement UV du dépôt dans l’atmosphère, (c) après 60 min EUV traitement de du matériau présenté dans la courbe (b) (voir 4.3.6).

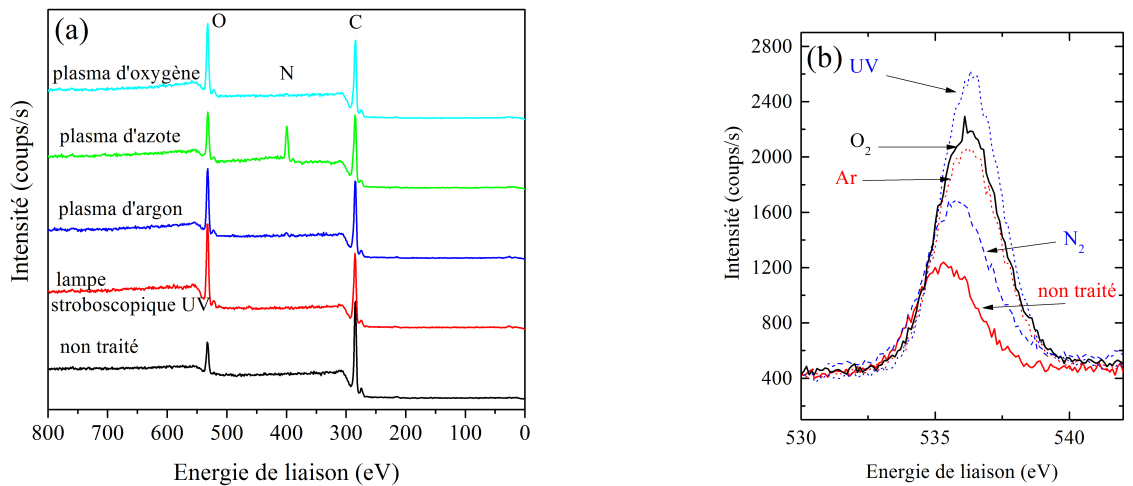


Figure 4.17 – (a) Spectre XPS d’un échantillon non traité en comparaison avec les spectres XPS des échantillons traités par un plasma Ar, un plasma N_2 , un plasma O_2 et irradié avec une lampe stroboscopique UV pendant 2 heures. (b) spectres XPS du bord O K.

de ligne caractéristique, où O1 est causée par un chevauchement des résonances π^* caractéristique des groupes carbonyle et carboxyle non-saturés, tandis que O3 peut être corrélée

avec le chevauchement des résonances σ^* provoqué par des liaisons C-O. La caractéristique O2 peut être aussi causée par des groupes d'acides carboxyliques.

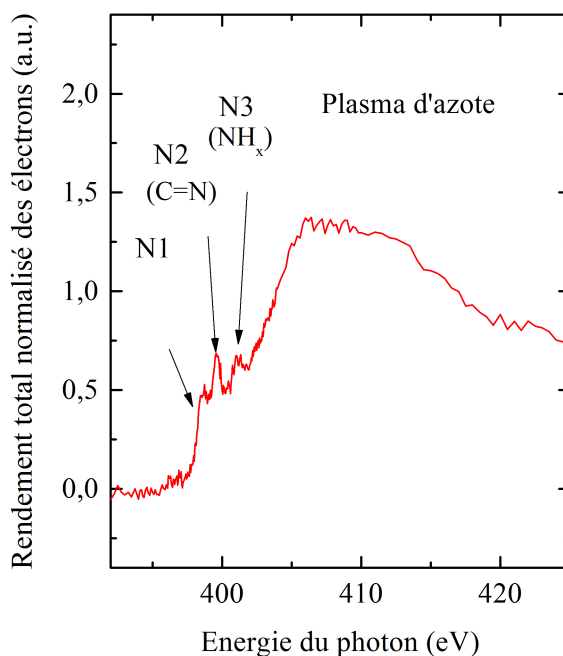


Figure 4.18 – Spectre NEXAFS (Bord NK) d'un échantillon traité avec un plasma d'azote. Les caractéristiques (N1-N3) peuvent être attribués aux nitriles, C=N et aux groupes aminés.

Le plasma d'oxygène conduit à une fonctionnalisation directe de la surface avec des groupes contenant de l'oxygène suivis par d'une auto-oxydation et du vieillissement du matériau après leur exposition à l'air libre[123, 128]. Toutefois, pour les conditions considérées, nous n'observons pas de différences considérables entre les spectres de l'oxygène des matériaux différemment traités (par UV ou par traitements plasma). Ceci peut être attribué à l'effet de l'exposition à l'air libre, mais aussi au caractère hautement réticulé du matériau de départ.

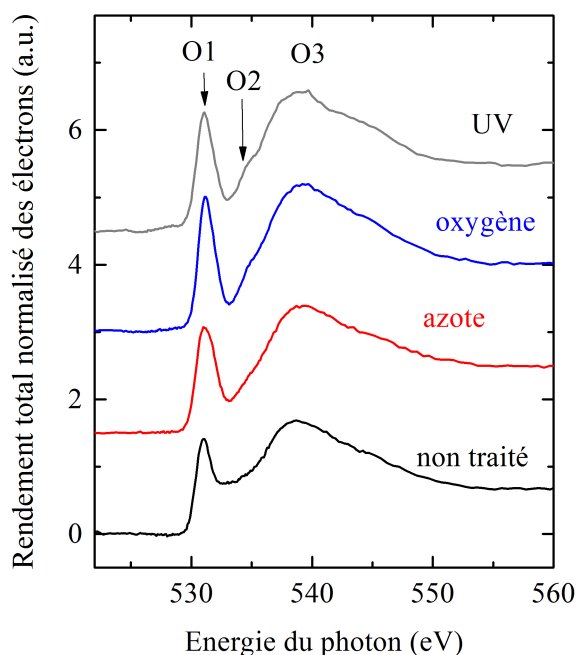


Figure 4.19 – Spectres NEXAFS (Bord O K) d’un échantillon non traité ainsi que d’autres échantillons traités avec des plasmas d’azote, d’oxygène et par la lampe UV, respectivement. Il est important de noter que tous les spectres sont normalisés. Sans normalisation les caractéristiques du spectre non traité sembleraient beaucoup moins prononcées.

4.3.6 Irradiation UV extrême et réversibilité : Des surfaces superhydrophiles aux surfaces super-hydrophobes

Le traitement par plasma présenté à la sous-section 4.3.5 transformait les surfaces superhydrophobes en surface superhydrophile. Ce processus peut être inversé en irradiant les échantillons sous vide (élevé) avec une source plasma EUV (voir figure (4.2)) .

Après le traitement des surfaces superhydrophobe d’origine avec des plasmas d’argon, d’azote ou d’oxygène ou par irradiation UV (qui les ont rendus superhydrophiles), on a exposé les échantillons pendant 2 heures à une irradiation aux UV extrêmes. Passé ce délai, l’angle de contact statique pour les trois cas, a regagné de nouveau la valeur de 160° . Des différences ont été observées pour l’angle de glissement. La valeur d’environ 3° a été entièrement restaurée pour les échantillons qui avaient été traités par plasma d’argon. Dans les deux autres cas ainsi que pour le matériau irradié aux photons UV, l’angle de glissement était supérieure à 3° (environ 10°). On peut s’attendre, cependant, que l’effet de l’irradiation sur les échantillons EUV dépend fortement de la durée d’irradiation.

L'effet de l'irradiation sur les échantillons EUV est illustré à la figure (4.16) par la courbe (c). Cette courbe représente le spectre FTIR d'un échantillon irradié avec des photons UV (courbe (b) de la figure (4.16)), puis traités dans des conditions de vide poussé avec un rayonnement EUV. Les trois courbes montrent que les modifications chimiques induites par le traitement UV dans les conditions atmosphériques sont retirés en raison de l'irradiation EUV dans des conditions de vide poussé. Au moyen de SEM ou NEXAFS, nous n'avons pas observé pour ces dépôt d'hydrocarbonés hautement réticulés aucun dommage.

Un autre facteur important concerne le vieillissement de nos échantillons. Les mesures réalisées pour les échantillons superhydrophile, 10 jours après le traitement du plasma, montrent que l'effet du traitement par plasma est très stable. Après cette période, il n'y avait aucun changement mesurable de l'angle de contact par rapport aux échantillons fraîchement traités. Les gouttelettes encore montré le même comportement comme il est illustré à la figure (4.13), c'est à dire qu'ils restaient encore superhydrophiles.

Les échantillons hydrophobes non traités sont plus sensibles au vieillissement. Cinq jours après leur production (échantillon initial réalisé avec 200 cycles et un temps d'allumage de plasma de 8 s), l'angle de contact a légèrement changé de 160° à 155° tandis que l'angle de glissement a augmenté de 3° à environ 20° . Ces deux effets, la diminution de l'angle de contact et l'augmentation de l'angle de glissement, peuvent être entièrement inversés en irradiant les échantillons avec une source EUV sous vide durant 1 h (mêmes conditions que celles mentionnées ci-dessus). Ceci est illustré dans la figure (4.20).

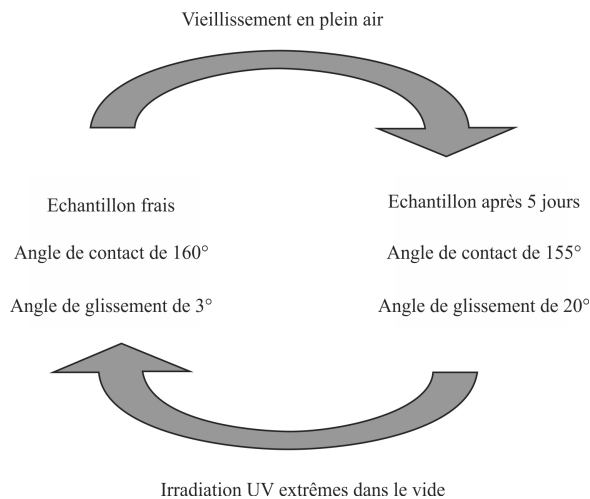


Figure 4.20 – Le vieillissement des surfaces super-hydrophobes d'origine (conduisant à une augmentation de l'angle de glissement et à une diminution de l'angle de contact) peut être inversé par irradiation sous vide EUV.

Le changement de l'angle de contact par l'intermédiaire du traitement plasma est très facile à réaliser et peut donc être utilisé pour une production de surfaces structurées. La figure

(4.21) montre un exemple d'une expérience réalisée avec une surface structurée. Dans cette expérience, l'échantillon initial (préparé avec 200 cycles) a été couvert pendant le traitement plasma par un simple masque en aluminium. Le masque est fût un plaque rectangulaire avec un trou circulaire en son centre. Le diamètre du trou était d'environ 8 mm. Le traitement plasma s'est traduit donc par une surface circulaire superhydrophile entourée par une surface superhydrophobe.

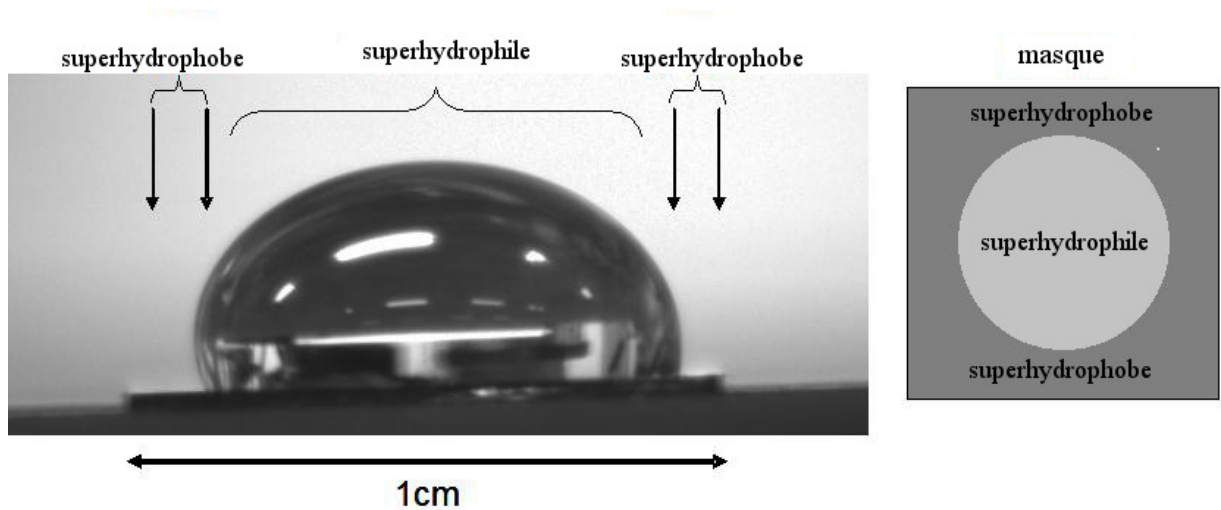


Figure 4.21 – Goutte d'eau sur une surface structurée.

Une goutte d'eau injectée dans la zone superhydrophile se répand sur cette surface jusqu'à ce que l'eau atteigne la limite superhydrophobe. L'angle de contact résultant de la goutte d'eau dans cette situation repose sur la quantité d'eau et augmente avec l'addition de plus d'eau à partir des valeurs de moins de 5° ou 10° vers des valeurs supérieures à 90° .

4.3.7 Influence du recuit sur la conductivité

La vitesse de refroidissement influe également sur la quantité de cristallinité. Un refroidissement lent donne du temps pour de plus grandes quantités de cristallisation se produire. Un refroidissement rapide, par contre, comme les trempes rapides, donnent des matériaux hautement amorphes. Un post-recuit (chauffage et maintien à une température appropriée en dessous du point de fusion cristalline, suivi d'un refroidissement lent) va produire une augmentation significative de cristallinité dans la plupart des polymères, ainsi que des contraintes de décompression.

Pour notre cas, les films ont été traités thermiquement afin d'augmenter le taux de cristallisation qui correspond à une graphitisation. Cette dernière devrait améliorer les propriétés électriques de nos dépôts. Le recuit a été effectué à l'air libre dans un four programmable

Nabertherm LVT9-11 est doté d'un régulateur B180, disposant d'un moufle et d'un creuset en quartz pour y mettre les échantillons à traiter. La température du four augmente progressivement avec une vitesse de montée égale 5°C/min jusqu'à des températures de 200, 300, 400, et 500 °C pendant 1 h (plateau thermique). Ensuite, les échantillons se refroidissent plus lentement à une descente en température de 1°C/min. Les mesures de résistivité des films traités sont montrés sur l'image (4.22) ci-dessous.

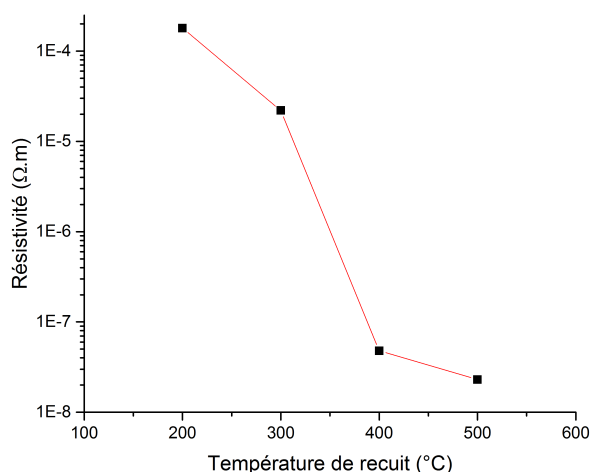


Figure 4.22 – Variation de la résistivité électrique suivant la température de recuit

le recuit conduit à une augmentation de la conductivité électrique. Le transport électronique pourrait être interprété comme ayant lieu par une activation thermique plus aisée de la conduction (réduction de l'énergie d'activation). Nous pouvons évoquer une théorie en physique de la matière condensée qui décrit le mécanisme de conduction électrique que l'on observe dans les systèmes non cristallins appelés selon les situations, systèmes désordonnés, ou systèmes amorphes : théorie de percolation ou de saut [129]. Elle suggère que si le rapport sp^2/sp^3 est inférieure à une valeur seuil de percolation il s'agira de saut entre îlots "graphitique" sp^2 voisins noyées dans une matrice "adamantine" sp^3 (diamant) autrement, il s'agira de sauts le long des liaisons ou des chaînes d'atomes de carbone sp^2 si ce rapport est supérieur à une telle seuil. Il est possible que le transport électronique s'effectue par saut entre îlots sp^2 devenus plus grands lors de l'opération de recuit.

4.4 Conclusions

Le contrôle de la mouillabilité des surfaces, via le contrôle de la topographie de surface et la chimie de surface, est une question importante pour différents types d'applications. Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés d'abord à un processus simple à étape unique basé sur le dépôt de nanoparticules carbonées polymérisées par plasma sur un substrat de silicium. Les expériences ont été réalisées dans une décharge à couplage capacitif, un type de décharge bien établi dans les procédés industriels comme lors de la production de masse des circuits microélectroniques. La décharge a été réalisée dans un simple mélange d'argon et d'acétylène permettant une production facile de matériaux non-fluorés. Les nanoparticules produites sont des exemples typiques de polymères plasma, une classe de matériaux trouvent jusqu'à présent de nombreuses applications. Un exemple important concerne l'utilisation de ces matériaux dans des applications biomédicales, telles les plaques de culture cellulaire, où le contrôle de l'hydrophobicité est un facteur important et déterminant dans la croissance cellulaire.

Nous avons constaté que l'augmentation de l'angle de contact statique est accompagnée d'une diminution de l'angle de glissement pouvant atteindre des valeurs de quelques degrés. Les expériences effectuées dans le même réacteur montrent que les surfaces superhydrophobes peuvent être transformées en surfaces superhydrophile au moyen d'un post-traitement par plasma. Nous avons observé que l'angle de contact (statique) peut être modulé à partir de 160° environ vers des valeurs inférieures à 10° . Ce processus est accompagné par une augmentation rapide de l'angle de glissement. Nous avons aperçu qu'il est possible de réaliser un effet similaire à l'aide d'une irradiation aux photons UV réalisée à l'air ambiant à la pression atmosphérique. Nous n'avons pas observé de dommages matériels suite cette procédure, les traitements par plasma résultent uniquement par des changements au niveau de la surface.

Nous avons aussi noté la diminution de l'angle de contact soit en raison du traitement par plasma ou en raison des effets de vieillissement peut être inversé de manière contrôlable au moyen d'une irradiation aux UV extrêmes. Nous avons montré que les surfaces superhydrophile peuvent être transformées à nouveau en surfaces super-hydrophobes lorsqu'on les irradie à ces UV extrêmes dans des conditions de vide poussé. La même méthode a été utilisée pour éliminer les effets de vieillissement du plasma-polymère, en plus nous n'avons pas observé de dégâts matériels sur ces plasma-polymères. La transformation de surfaces superhydrophobes en surfaces superhydrophiles au moyen d'un traitement par plasma autant que le processus inverse induit par l'irradiation aux UV extrêmes, peuvent être facilement utilisés pour la production de surfaces structurées.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le travail entrepris dans le cadre de cette thèse de doctorat porte sur l'élaboration de matériaux carbonés amorphes, non dopés, dopés à l'azote et dopés à l'azote et à l'hydrogène. Ils ont été élaborés dans des plasmas froids d'hydrocarbures argon/acétylène et excités par des décharges radiofréquences pour la PECVD et par pulvérisation de sources de carbone (graphite) par des décharges RF et DC. Les dépôts obtenus consistent en couches minces de carbone amorphe, de nitrures de carbone et de nitrures de carbone amorphe hydrogéné. L'utilisation de matériaux carbonés s'est généralisée ces deux dernières décennies dans les industries microélectronique et mécanique. Elle a aussi un énorme potentiel d'application dans le domaine environnementale par la fabrication d'électrodes servant à transformer électrochimiquement des ions indésirables dans les stations d'épuration des eaux usées. La réussite dans l'utilisation de décharge plasma pour obtenir des dépôts à partir d'une phase vapeur (PECVD ou PVD) est fortement conditionnée par la maîtrise des conditions de la décharge.

La PECVD nous a permis d'obtenir des couches minces présentant des caractéristiques de surface exceptionnelles. En effet, il nous été possible d'élaborer des dépôts superhydrophobes et pour moduler ces nanostructures il nous a été nécessaire de contrôler la taille et la densité des nanoparticules. La microscopie électronique à balayage a rendu possible la caractérisation morphologique des poudres formées en phase plasma et la tensiométrie nous a permis de caractériser les propriétés des surfaces formées par le dépôt de ces poudres.

En fonction de la quantité de nanoparticules déposées sur le substrat, les surfaces obtenues présentent des angles de contact statiques entre 65° et 165° . L'augmentation de l'angle de contact statique est accompagnée d'une diminution de l'angle de glissement qui peut atteindre des valeurs de quelques degrés seulement (effet lotus).

Les expériences effectuées dans la même chambre montrent que les surfaces superhydrophobes peuvent être transformées plutôt facilement en surfaces hydrophiles (superhydrophile) au moyen d'un simple post-traitement par plasma. En fonction de la durée du traitement et des paramètres spécifiques du plasma, l'angle de contact (statique) peut être modifié d'une façon presque continue à partir de 160° environ vers des valeurs bien en dessous de 10° . Ce processus est accompagné par une augmentation rapide de l'angle de glissement. Un effet auquel nous pouvons aboutir aussi au moyen d'une irradiation aux photons UV réalisée à l'air ambiant à la pression atmosphérique.

Le résultat le plus frappant est que la diminution de l'angle de contact soit en raison d'une exposition à un rayonnement ultraviolet pulsé ou de manière contrôlable au moyen d'un post-traitement plasma est réversible. Des expériences d'irradiation aux UV extrêmes effectuées dans des conditions de vide poussé ont montré que même les surfaces superhydrophiles peuvent être transformées à nouveau en surfaces super-hydrophobes suite à cette irradiation,

montrant que les effets du traitement par plasma ou du vieillissement peuvent être inversés. Le traitement thermique (recuit) de ces dépôts nous a permis d'améliorer sensiblement leurs conductivités permettant de rivaliser avec celle du graphite.

De par sa bonne conductivité électrique et sa stabilité, le carbone amorphe dopé ou pas est un matériau très utilisé dans divers domaines. Deux méthodes physiques (pulvérisation cathodique RF, pulvérisation cathodique DC avec magnétron) ont été utilisées pour former des dépôts en carbone amorphes, et des nitrures de carbone amorphe avec et sans hydrogène. Le dépôt physique en phase vapeur par pulvérisation cathodique apparaît comme une approche technologique permettant de simplifier les procédés de dépôt de matériaux carbonés tout en atteignant des caractéristiques requises pour les propriétés électriques recherchées.

Nous avons défini les conditions expérimentales qui nous ont permis de réaliser nos couches de carbone amorphe et de nitrures de carbone amorphe par pulvérisation cathodique RF. Nous avons étudié l'effet de la pression de travail sur la morphologie des dépôts où l'on a constaté que l'on pouvait même obtenir des nanoparticules pour certaines pressions de travail. Nous avons aussi étudié l'évolution de la conductivité électrique en fonction des pressions de travail dans le réacteur et avons trouvé que nos dépôts n'avaient pas une conductivité suffisante pour des applications industrielles quoique qu'ils peuvent être caractérisés par des méthodes d'analyses électrochimiques, étant donné que la résistivité maximale permettant d'effectuer des mesures électrochimiques est de $0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ [130]. L'influence de la pression partielle d'azote sur la composition et la microstructure a été analysée grâce à des techniques spectroscopique et nucléaire. La NRA nous a permis de conclure que la teneur en azote dans nos dépôts ne pouvait dépasser un certain seuil que nous atteignons en travaillant dans une atmosphère d'azote pur. La spectroscopie photoélectronique XPS a confirmé la qualité juste moyenne des propriétés de conduction des dépôts ainsi élaborés.

Nous avons aussi étudié les propriétés électriques de dépôts élaborés par une autre voie, à savoir le dépôt physique en phase vapeur associé à une pulvérisation DC assisté d'un magnétron. L'effet de l'ajout de deux précurseurs, l'azote et l'hydrogène, a été étudié et nous a permis d'établir des comparaisons et de constater l'effet positif du dopage à l'azote et à l'hydrogène. Néanmoins, nous n'avons pas exploré les propriétés de dépôts de carbone hydrogéné (en absence d'azote).

En perspective, nous envisageons la possibilité d'élaborer localement des dépôts de matériaux carbonés à partir de solutions organiques analogues à ceux réalisés à l'étranger par PVD et CVD et d'étudier leurs propriétés physico-chimiques et les comparer les uns aux autres. Nous envisageons également d'explorer un système de décharges plasma dans milieu liquide pour des applications de traitement des eaux.

Enfin, il est important de souligner la nécessité pour notre université de disposer d'un centre de caractérisation pluridisciplinaire permettant à des équipes de recherches de travailler en synergie sur des projets viables. Le phénomène de la super-hydrophobie donne naissance à des applications variées et s'en inspirer offre de nombreuses possibilités. La maîtrise de cette technologie sera profitable à notre pays dans le cadre de la préparation à la transition énergétique. Sachant que les panneaux photovoltaïques peuvent perdre jusqu'à 40% de leur efficacité après six mois d'utilisation en raison de l'accumulation de la saleté et de la poussière, les couvrir par un verre ayant ces propriétés de superhydrophobie avec une bonne transmission optique va permettre de mieux les isoler et ainsi augmenter sensiblement l'énergie solaire absorbée.

Il est joint à ce manuscrit [la publication scientifique](#) qui met en exergue les résultats étalés au chapitre (4) dans une annexe placée postérieurement aux références bibliographiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Irving Langmuir. **Oscillations in ionized gases.** *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14(8) :627–637, 1928. Cité page 4
- [2] Christian Sarra-Bournet. **Design et réalisation d'un réacteur plasma à pression atmosphérique pour des traitements de surfaces dans le domaine des biomatériaux.** PhD thesis, Université Laval, 2007. 2 citations pages ix et 4
- [3] Megh Nad Saha. **LIII. Ionization in the solar chromosphere.** *Philosophical Magazine*, 40(238) :472–488, 1920. Cité page 5
- [4] M. N. Saha. **On a Physical Theory of Stellar Spectra.** *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 99(697) :135–153, 1921. Cité page 5
- [5] P. Debye and E. Hueckel. **The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena.** *Phys. Z.*, 24 :185–206, 1923. Cité page 6
- [6] Ingrid Mann. **Interplanetary medium - A dusty plasma.** *Advances in Space Research*, 41(1) :160 – 167, 2008. Cité page 11
- [7] Carolyn C. Porco, Robert A. West, Alfred McEwen, Anthony D. Del Genio, Andrew P. Ingersoll, Peter Thomas, Steve Squyres, Luke Dones, Carl D. Murray, Torrence V. Johnson, Joseph A. Burns, Andre Brahic, Gerhard Neukum, Joseph Veverka, John M. Barbara, Tilmann Denk, Michael Evans, Joseph J. Ferrier, Paul Geissler, Paul Helfenstein, Thomas Roatsch, Henry Throop, Matthew Tiscareno, and Ashwin R. Vasavada. **Cassini Imaging of Jupiter's Atmosphere, Satellites, and Rings.** *Science*, 299(5612) :1541–1547, 2003. Cité page 11
- [8] E C Whipple. **Potentials of surfaces in space.** *Reports on Progress in Physics*, 44(11) :1197, 1981. 2 citations pages 11 et 12
- [9] C. K. Goertz. **Dusty plasmas in the solar system.** *Rev. Geophys.*, 27(2) :271–292, 1989. Cité page 11
- [10] T G Northrop. **Dusty plasmas.** *Phys. Scr.*, 45(5) :475, 1992. Cité page 11
- [11] Jr. Robinson, P.A. and P. Coakley. **Spacecraft charging-progress in the study of dielectrics and plasmas.** *Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, 27(5) :944 –960, oct 1992. 2 citations pages 11 et 12
- [12] Vadim N Tsytovich. **Dust plasma crystals, drops, and clouds.** *Physics-Uspokhi*, 40(1) :53, 1997. Cité page 11
- [13] Vadim N Tsytovich and J Winter. **On the role of dust in fusion devices.** *Physics-Uspokhi*, 41(8) :815, 1998. Cité page 12
- [14] J. Winter. **Dust: A new challenge in nuclear fusion research?** *Phys. Plasmas*, 7(10) :3862–3866, 2000. Cité page 12
- [15] Ch Hollenstein. **The physics and chemistry of dusty plasmas.** *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 42(10) :R93, 2000. Cité page 12
- [16] A. A. Fridman, L. Boufendi, T. Hbid, B. V. Potapkin, and A. Bouchoule. **Dusty plasma formation: Physics and critical phenomena. Theoretical approach.** *J Appl Phys*, 79(3) :1303–1314, 1996. Cité page 12
- [17] H. Kersten, H. Deutsch, E. Stoffels, W.W. Stoffels, and G.M.W. Kroesen. **Plasma-powder interaction: trends in applications and diagnostics.** *International Journal of Mass Spectrometry*, 223-224(0) :313 – 325, 2003. Cité page 12
- [18] J Goree. **Charging of particles in a plasma.** *Plasma Sources Science and Technology*, 3(3) :400, 1994. Cité page 12
- [19] Christian Deschenaux. **Etude de l'origine et de la croissance de particules submicrometriques dans les plasmas radiofrequence reactifs.** PhD thesis, SB, Lausanne, 2002. Cité page 12

- [20] J Berndt, S Hong, E Kovacevic, I Stefanovic, and J Winter. **Dust particle formation in low pressure Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ discharges used for thin film deposition.** *Vacuum*, 71(3) :377–390, 2003. *Cité page 12*
- [21] Olivera Stepanovic, Johannes Berndt, and Joerg Winter. **Influence of hydrogen atoms on the growth of carbon based nanoparticles and of thin films from reactive plasmas.** *Thin Solid Films*, 516(19) :6565–6569, 2008. *Cité page 13*
- [22] F. D. Egitto and L. J. Matienzo. **Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement.** *IBM J. Res. Dev.*, 38(4) :423–439, July 1994. *Cité page 14*
- [23] C.-M. Chan, T.-M. Ko, and H. Hiraoka. **Polymer surface modification by plasmas and photons.** *Surface Science Reports*, 24(1-2) :1–54, 1996. *4 citations pages ix, 14, 15, et 16*
- [24] A.P. Alekhin, G.M. Boleiko, S.A. Gudkova, A.M. Markeev, A.A. Sigarev, V.F. Toknova, A.G. Kirilenko, R.V. Lapshin, E.N. Kozlov, and D.V. Tetyukhin. **Synthesis of biocompatible surfaces by nanotechnology methods.** *Nanotechnologies in Russia*, 5 :696–708, 2010. *Cité page 14*
- [25] R. A. Sperling and W. J. Parak. **Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles.** *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1915) :1333–1383, 2010. *Cité page 14*
- [26] Rubul Mout, Daniel F. Moyano, Subinoy Rana, and Vincent M. Rotello. **Surface functionalization of nanoparticles for nanomedicine.** *Chem. Soc. Rev.*, 41(7) :2539–2544, 2012. *Cité page 14*
- [27] A.A Meyer-Plath, K Schroeder, B Finke, and A Ohl. **Current trends in biomaterial surface functionalization—nitrogen-containing plasma assisted processes with enhanced selectivity.** *Vacuum*, 71(3) :391–406, 2003. *Cité page 14*
- [28] K. Schroeder, A. Meyer-Plath, D. Keller, W. Besch, G. Babucke, and A. Ohl. **Plasma-Induced Surface Functionalization of Polymeric Biomaterials in Ammonia Plasma.** *Contributions to Plasma Physics*, 41(6) :562–572, 2001. *Cité page 14*
- [29] T. Vrlinic, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Krajnc, and M. Mozetic. **Rapid surface functionalization of poly(ethersulphone) foils using a highly reactive oxygen-plasma treatment.** *Surface and Interface Analysis*, 39(6) :476–481, 2007. *Cité page 14*
- [30] S Guruvenket, G.Mohan Rao, Manoj Komath, and Ashok M Raichur. **Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene.** *Applied Surface Science*, 236(1-4) :278 – 284, 2004. *Cité page 14*
- [31] E.M. Liston, L. Martinu, and M.R. Wertheimer. **Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review.** *Journal of Adhesion Science and Technology*, 7(10) :1091–1127, 1993. *2 citations pages 15 et 16*
- [32] Mounir Laroussi. **Low Temperature Plasma-Based Sterilization: Overview and State-of-the-Art.** *Plasma Processes and Polymers*, 2(5) :391–400, 2005. *Cité page 15*
- [33] R. H. Hansen and H. Schonhorn. **A new technique for preparing low surface energy polymers for adhesive bonding.** *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Letters*, 4(3) :203–209, 1966. *Cité page 15*
- [34] R. Morent, N. De Geyter, J. Verschuren, K. De Clerck, P. Kiekens, and C. Leys. **Non-thermal plasma treatment of textiles.** *Surface and Coatings Technology*, 202(14) :3427 – 3449, 2008. *Cité page 16*
- [35] David M. Haaland. **Graphite-liquid-vapor triple point pressure and the density of liquid carbon.** *Carbon*, 14(6) :357 – 361, 1976. *2 citations pages ix et 17*
- [36] Andrea Carlo Ferrari. **Diamond-like carbon for magnetic storage disks.** *Surface and Coatings Technology*, 180-181 :190–206, 2004. *Cité page 18*
- [37] Y. Lifshitz, G. D. Lempert, and E. Grossman. **Substantiation of subplantation model for diamondlike film growth by atomic force microscopy.** *Phys. Rev. Lett.*, 72 :2753–2756, Apr 1994. *Cité page 18*

- [38] A.A. Voevodin, M.S. Donley, and J.S. Zabinski. **Pulsed laser deposition of diamond-like carbon wear protective coatings: a review**. *Surface and Coatings Technology*, 92(1-2) :42–49, 1997. *Cité page 18*
- [39] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, and R. Brenn. **Tetrahedral amorphous carbon films prepared by magnetron sputtering and dc ion plating**. *Journal of Applied Physics*, 79(3) :1416–1422, 1996. *Cité page 18*
- [40] D R McKenzie. **Tetrahedral bonding in amorphous carbon**. *Reports on Progress in Physics*, 59(12) :1611, 1996. *Cité page 18*
- [41] Simone Anders, Javier Diaz, Joel W. Ager III, Roger Yu Lo, and David B. Bogy. **Thermal stability of amorphous hard carbon films produced by cathodic arc deposition**. *Applied Physics Letters*, 71(23) :3367–3369, 1997. *Cité page 18*
- [42] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and J. Koskinen. **Properties of filtered-ion-beam-deposited diamondlike carbon as a function of ion energy**. *Phys. Rev. B*, 48 :4777–4782, Aug 1993. **Erratum Phys. Rev. B 49, 2287 (1994)**. *Cité page 18*
- [43] A. C. Ferrari, J. Robertson, M. G. Beghi, C. E. Bottani, R. Ferulano, and R. Pastorelli. **Elastic constants of tetrahedral amorphous carbon films by surface Brillouin scattering**. *Applied Physics Letters*, 75(13) :1893–1895, 1999. *Cité page 18*
- [44] A. C. Ferrari and J. Robertson. **Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon**. *Phys. Rev. B*, 61 :14095–14107, May 2000. *Cité page 18*
- [45] A. C. Ferrari and J. Robertson. **Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond**. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A :Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824) :2477–2512, 2004. *2 citations pages ix et 19*
- [46] A. C. Ferrari and J. Robertson. **Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon**. *Phys. Rev. B*, 64 :075414, Jul 2001. *Cité page 18*
- [47] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, and J. Robertson. **Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons**. *Phys. Rev. B*, 72 :085401, Aug 2005. *2 citations pages ix et 18*
- [48] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, and J. Robertson. **Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides**. *Phys. Rev. B*, 67 :155306, Apr 2003. *Cité page 19*
- [49] TA Friedmann, KF McCarty, JC Barbour, MP Siegal, and Dean C Dibble. **Thermal stability of amorphous carbon films grown by pulsed laser deposition**. *Applied physics letters*, 68(12) :1643–1645, 1996. *Cité page 20*
- [50] JP Sullivan, TA Friedmann, and AG Baca. **Stress relaxation and thermal evolution of film properties in amorphous carbon**. *Journal of Electronic Materials*, 26(9) :1021–1029, 1997. *Cité page 20*
- [51] Simone Anders, Joel W Ager III, George M Pharr, Ting Y Tsui, and I G Brown. **Heat treatment of cathodic arc deposited amorphous hard carbon films**. *Thin Solid Films*, 308 :186–190, 1997. *Cité page 20*
- [52] Simone Anders, Javier Diaz, Joel W Ager III, Roger Yu Lo, and David B Bogy. **Thermal stability of amorphous hard carbon films produced by cathodic arc deposition**. *Applied physics letters*, 71(23) :3367–3369, 1997. *Cité page 20*
- [53] AC Ferrari, B Kleinsorge, NA Morrison, A Hart, V Stolojan, and J Robertson. **Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon**. *Journal of applied physics*, 85(10) :7191–7197, 1999. *Cité page 20*
- [54] R. Kalish, Y. Lifshitz, K. Nugent, and S. Praver. **Thermal stability and relaxation in diamond-like-carbon. A Raman study of films with different sp³ fractions (ta-C to a-C)**. *Applied Physics Letters*, 74(20) :2936–2938, 1999. *Cité page 20*
- [55] TA Friedmann, JP Sullivan, JA Knapp, DR Tallant, DM Follstaedt, DL Medlin, and PB Mirkarimi.

- Thick stress-free amorphous-tetrahedral carbon films with hardness near that of diamond. *Applied Physics Letters*, 71(26) :3820–3822, 1997. *Cité page 20*
- [56] M P Siegal, D R Tallant, P N Provencio, D L Overmyer, R L Simpson, and LJ Martinez-Miranda. **Ultra-hard carbon nanocomposite films**. *Applied Physics Letters*, 76(21) :3052–3054, 2000. *Cité page 20*
- [57] LJ Martinez-Miranda, MP Siegal, and PP Provencio. **Nanostructural study of the thermal transformation of diamond-like amorphous carbon into an ultrahard carbon nanocomposite**. *Applied Physics Letters*, 79(4) :542, 2001. *Cité page 20*
- [58] H Biederman and D Slavinská. **Plasma polymer films and their future prospects**. *Surface and coatings Technology*, 125(1) :371–376, 2000. *Cité page 22*
- [59] d’Agostino, Cramarossa Francesco, Fracassi Francesco, and Illuzzi Francesca. Plasma polymerization of fluorocarbons. *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Academic Press, Inc, 1250 Sixth Ave, San Diego, CA 92101, USA, 1990., pages 95–162, 1990. *Cité page 22*
- [60] MV Jacob, CD Easton, GS Woods, and CC Berndt. **Fabrication of a novel organic polymer thin film**. *Thin Solid Films*, 516(12) :3884–3887, 2008. *Cité page 22*
- [61] Fabio Palumbo, Pietro Favia, Michele Vulpio, and Riccardo d’Agostino. **RF plasma deposition of PEO-like films: diagnostics and process control**. *Plasmas and polymers*, 6(3) :163–174, 2001. *Cité page 22*
- [62] Xiong-Yan Zhao, Ming-zhu Wang, Zhi Wang, and Bing-zhu Zhang. **Structural and dielectric properties of conjugated polynitrile thin films deposited by plasma polymerization**. *Thin Solid Films*, 516(23) :8272–8277, 2008. *Cité page 22*
- [63] H Yasuda and Toshihiro Hirotsu. **Critical evaluation of conditions of plasma polymerization**. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 16(4) :743–759, 1978. *Cité page 22*
- [64] Nicholas Morosoff. **An introduction to plasma polymerization**. *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*. Academic Press, Inc, 1250 Sixth Ave, San Diego, CA 92101, USA, 1990., pages 1–93, 1990. *Cité page 23*
- [65] Renate Förch, Zhihong Zhang, and Wolfgang Knoll. **Soft plasma treated surfaces: tailoring of structure and properties for biomaterial applications**. *Plasma processes and polymers*, 2(5) :351–372, 2005. *Cité page 23*
- [66] Abdelaziz Mezeghrane. *Caractérisation des plasmas froids d’hydrocarbures azote/methane et argon/methane : Application aux dépôts de couches minces*. PhD thesis, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, 2010. *Cité page 28*
- [67] Mathieu Mougnot. *Synthesis and optimization of ultra low platinum loaded PEM Fuel Cell electrodes by plasma sputtering*. Theses, Université d’Orléans, October 2011. *4 citations pages ix, x, 33, et 65*
- [68] L Boufendi and A Bouchoule. **Particle nucleation and growth in a low-pressure argon-silane discharge**. *Plasma Sources Science and Technology*, 3(3) :262, 1994. *Cité page 35*
- [69] L. Boufendi, A. Bouchoule, and T. Hbid. **Electrical characterization and modeling of a dust forming plasma in a radio frequency discharge**. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(2) :572–576, 1996. *Cité page 35*
- [70] J-C Schauer, S Hong, and J Winter. **Electrical measurements in dusty plasmas as a detection method for the early phase of particle formation**. *Plasma Sources Science and Technology*, 13(4) :636, 2004. *Cité page 35*
- [71] G S Selwyn. **Optical characterization of particle traps**. *Plasma Sources Science and Technology*, 3(3) :340, 1994. *Cité page 36*
- [72] Georg Hahner. **Near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as a tool to probe electronic and structural properties of thin organic films and liquids**. *Chem. Soc. Rev.*, 35 :1244–1255, 2006.

2 citations pages 41 et 42

- [73] C. Cachoncinlle, R. Dussart, C. Fleurier, J.M. Pouvesle, E. Robert, and R. Viladrosa. Discharge radiation source, in particular uv radiation, September 2 2008. US Patent 7,420,191. *Cité page 46*
- [74] H.J. Mathieu, E. Bergmann, and R. Gras. *Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie*. Traité des matériaux. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003. 2 citations pages x et 47
- [75] E. G. Shafrin and W. A. Zisman. **Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers**. *The Journal of Physical Chemistry*, 64(5) :519–524, 1960. *Cité page 49*
- [76] Nicolas Eustathopoulos. *Wettability at high temperatures*. Pergamon, Amsterdam New York, 1999. *Cité page 50*
- [77] G.I. Schrader, M.E; Loeb. *Modern approaches to wettability: theory and applications*. Plenum Press, New York, 1992. *Cité page 51*
- [78] P. G. de Gennes. **Wetting: statics and dynamics**. *Rev. Mod. Phys.*, 57 :827–863, Jul 1985. *Cité page 51*
- [79] A.W Neumann, R.J Good, C.J Hope, and M Sejpal. **An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles**. *J. Colloid Interface Sci.*, 49(2) :291 – 304, 1974. *Cité page 51*
- [80] Thomas Young. **An Essay on the Cohesion of Fluids**. *Philos. Trans. Roy. Soc. London*, 95 :65–87, 1805. *Cité page 51*
- [81] Svante Arrhenius. **On the rate of reaction of the inversion of sucrose by acids**. *Zeitschrift fuer physikalische Chemie*, 4 :226–48, 1889. *Cité page 55*
- [82] Adolph Fick. **V. On liquid diffusion**. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10(63) :30–39, 1855. *Cité page 55*
- [83] Henrique Duarte Alvarenga, Tom Van Putte, Nele Steenberge, Jilt Sietsma, and Herman Terryn. **Influence of Carbide Morphology and Microstructure on the Kinetics of Superficial Decarburization of C-Mn Steels**. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(1) :123–133, 2015. *Cité page 55*
- [84] Y. Yamamura and H. Tawara. **Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence**. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 62(2) :149 – 253, 1996. *Cité page 65*
- [85] X Shi, H Fu, J R Shi, L K Cheah, B K Tay, and P Hui. **Electronic transport properties of nitrogen doped amorphous carbon films deposited by the filtered cathodic vacuum arc technique**. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(41) :9293, 1998. *Cité page 68*
- [86] C W Chen and J Robertson. **Doping Mechanism in Tetrahedral Amorphous Carbon**. *MRS Proceedings*, 498, 02 2011. *Cité page 69*
- [87] Alfred Grill. **Diamond-like carbon: state of the art**. *Diamond and Related Materials*, 8(2-5) :428 – 434, 1999. *Cité page 69*
- [88] Virendra Kumar, Jerome Pulpytel, Hubert Rauscher, Ilaria Mannelli, Francois Rossi, and Farzaneh Arefi-Khonsari. **Fluorocarbon Coatings Via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate - 2, Morphology, Wettability and Antifouling Characterization**. *Plasma Processes and Polymers*, 7(11) :926–938, 2010. *Cité page 72*
- [89] Florian L. Geyer, Erica Ueda, Urban Liebel, Nicole Grau, and Pavel A. Levkin. **Superhydrophobic-Superhydrophilic Micropatterning: Towards genome-on-a-chip cell microarrays**. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(36) :8424–8427, 2011. *Cité page 72*
- [90] S. Wang and L. Jiang. **Definition of Superhydrophobic States**. *Advanced Materials*, 19(21) :3423–3424, 2007. *Cité page 72*

- [91] Lichao Gao and Thomas J. McCarthy. **A Perfectly Hydrophobic Surface $\theta_A/\theta_R=180/180$.** *Journal of the American Chemical Society*, 128(28) :9052–9053, jul 2006. *Cité page 72*
- [92] Masashi Miwa, Akira Nakajima, Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto, and Toshiya Watanabe. **Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces.** *Langmuir*, 16(13) :5754–5760, 2000. *Cité page 72*
- [93] Zhi-Guang Guo and Wei-Min Liu. **Sticky superhydrophobic surface.** *Applied Physics Letters*, 90(22) :223111, 2007. *Cité page 72*
- [94] S. Boduroglu, M. Cetinkaya, W. J. Dressick, A. Singh, and M. C. Demirel. **Controlling the Wettability and Adhesion of Nanostructured Poly-(p-xylylene) Films.** *Langmuir*, 23(23) :11391–11395, 2007. *2 citations pages 72 et 82*
- [95] Xintong Zhang, Min Jin, Zhaoyue Liu, Donald A. Tryk, Shunsuke Nishimoto, Taketoshi Murakami, and Akira Fujishima. **Superhydrophobic TiO₂ Surfaces: Preparation, Photocatalytic Wettability Conversion, and Superhydrophobic-Superhydrophilic Patterning.** *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(39) :14521–14529, 2007. *Cité page 72*
- [96] T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii. **Super-Water-Repellent Fractal Surfaces.** *Langmuir*, 12(9) :2125–2127, 1996. *Cité page 72*
- [97] Satoshi Shibuichi, Tomohiro Onda, Naoki Satoh, and Kaoru Tsujii. **Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure.** *The Journal of Physical Chemistry*, 100(50) :19512–19517, 1996. *Cité page 72*
- [98] Rong Wang, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima, Makota Chikuni, Eiichi Kojima, Atsushi Kitamura, Mitsuhide Shimohigoshi, and Toshiya Watanabe. **Light-induced amphiphilic surfaces.** *Nature*, 388(6641) :431–432, July 1997. *Cité page 72*
- [99] Jaroslaw Drelich and Emil Chibowski. **Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control.** *Langmuir*, 26(24) :18621–18623, 2010. *Cité page 72*
- [100] Jaroslaw Drelich, Emil Chibowski, Dennis Desheng Meng, and Konrad Terpilowski. **Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials.** *Soft Matter*, 7(21) :9804–9828, 2011. *Cité page 72*
- [101] Seul Hee Lee, Zachary R. Dilworth, Erik Hsiao, Anna L. Barnette, Matthew Marino, Jeong Hoon Kim, Jung-Gu Kang, Tae-Hwan Jung, and Seong H. Kim. **One-Step Production of Superhydrophobic Coatings on Flat Substrates via Atmospheric Rf Plasma Process Using Non-Fluorinated Hydrocarbons.** *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3(2) :476–481, 2011. *Cité page 72*
- [102] Colin R. Crick and Ivan P. Parkin. **Preparation and Characterisation of Super-Hydrophobic Surfaces.** *Chemistry, A European Journal*, 16(12) :3568–3588, 2010. *Cité page 72*
- [103] Martin Drabik, Oleksandr Polonskyi, Ondrej Kylian, Juraj Cechvala, Anna Artemenko, Ivan Gordeev, Andrei Choukourov, Danka Slavinska, Iva Matolinova, and Hynek Biederman. **Super-Hydrophobic Coatings Prepared by RF Magnetron Sputtering of PTFE.** *Plasma Processes and Polymers*, 7(7) :544–551, 2010. *Cité page 73*
- [104] Achim Walter Hassel, Srdjan Milenkovic, Ulrich Schurmann, Henry Greve, Vladimir Zaporozhchenko, Rainer Adelung, and Franz Faupel. **Model Systems with Extreme Aspect Ratio, Tunable Geometry, and Surface Functionality for a Quantitative Investigation of the Lotus Effect.** *Langmuir*, 23(4) :2091–2094, 2007. *Cité page 73*
- [105] Meike Quitzau, Matthias Wolter, and Holger Kersten. **Plasma Treatment of Polyethylene Powder Particles in a Hollow Cathode Glow Discharge.** *Plasma Processes and Polymers*, 6(S1) :S392–S396, jun 2009. *Cité page 73*
- [106] Sorin Vizireanu, Maria Daniela Ionita, Gheorghe Dinescu, Ionut Enculescu, Mihaela Baibarac, and Ioan Baltog. **Post-synthesis Carbon Nanowalls Transformation under Hydrogen, Oxygen, Nitrogen, Tetra-**

- fluoroethane and Sulfur Hexafluoride Plasma Treatments. *Plasma Processes and Polymers*, 9(4) :363–370, jan 2012. *Cité page 73*
- [107] Ondrej Kylian, Oleksandr Polonskyi, Jiri Kratochvil, Anna Artemenko, Andrei Choukourov, Martin Drabik, Pavel Solar, Danka Slavinska, and Hynek Biederman. **Control of Wettability of Plasma Polymers by Application of Ti Nano-Clusters**. *Plasma Processes and Polymers*, 9(2) :180–187, oct 2012. *Cité page 73*
- [108] Bingwei Xin and Jingcheng Hao. **Reversibly switchable wettability**. *Chem. Soc. Rev.*, 39(2) :769–782, 2010. *Cité page 73*
- [109] Vladimir Zaporozhtchenko, Christina Pakula, Sri Wahyuni Basuki, Thomas Strunskus, Dordaneh Zargarani, Rainer Herges, and Franz Faupel. **Reversible light-induced capacitance switching of azobenzene ether/PMMA blends**. *Applied Physics A*, 102 :421–427, 2011. *Cité page 73*
- [110] Eva Kovacevic, Johannes Berndt, Thomas Strunskus, and Laifa Boufendi. **Size dependent characteristics of plasma synthesized carbonaceous nanoparticles**. *Journal of Applied Physics*, 112(1) :013303, 2012. *2 citations pages 74 et 86*
- [111] Smruti Ranjan Mohanty, Christophe Cachoncinlle, Claude Fleurier, Eric Robert, Jean-Michel Pouvesle, Raymond Viladrosa, and Remi Dussart. **Recent progress in EUV source development at GREMI**. *Microelectronic Engineering*, 61-62(0) :179 – 185, 2002. *Cité page 74*
- [112] S.R Mohanty, E Robert, R Dussart, R Viladrosa, J.-M Pouvesle, C Fleurier, and C Cachoncinlle. **A novel fast capillary discharge system emitting intense EUV radiation: Possible source for EUV lithography**. *Microelectronic Engineering*, 65(1-2) :47 – 59, 2003. *Cité page 74*
- [113] J M Pouvesle, E Robert, T Gonthiez, R Viladrosa, J Pons, O Sarroukh, M Idrissi, B Metay, S R Mohanty, C Fleurier, and C Cachoncinlle. **Discharge-based sources of XUV-X radiations: development and applications**. *Plasma Sources Science and Technology*, 12(4) :S43, 2003. *Cité page 74*
- [114] J. Berndt, E. Kovacevic, I. Stefanovic, O. Stepanovic, S. H. Hong, L. Boufendi, and J. Winter. **Some Aspects of Reactive Complex Plasmas**. *Contributions to Plasma Physics*, 49(3) :107–133, 2009. *2 citations pages 77 et 86*
- [115] J. Berndt, E. Kovacevic, I. Stefanovic, and L. Boufendi. . *Journal of Applied Physics*, 106(6) :063309, 2009. *Cité page 77*
- [116] J Benedikt. **Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas**. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(4) :043001, 2010. *Cité page 77*
- [117] J. Christopher Love, Lara A. Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo, and George M. Whitesides. **Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology**. *Chemical Reviews*, 105(4) :1103–1170, 2005. *Cité page 84*
- [118] M.C. Petty. *Langmuir-Blodgett Films: An Introduction*. Cambridge University Press, 1996. *Cité page 84*
- [119] E. Kovacevic, J. Berndt, I. Stefanovic, H.-W. Becker, C. Godde, Th. Strunskus, J. Winter, and L. Boufendi. **Formation and material analysis of plasma polymerized carbon nitride nanoparticles**. *Journal of Applied Physics*, 105(10) :104910, 2009. *2 citations pages 86 et 87*
- [120] T-Y Chung, D Nest, D B Graves, F Weilmboeck, R L Bruce, G S Oehrlein, D Wang, M Li, and E A Hudson. **Electron, ion and vacuum ultraviolet photon effects in 193 nm photoresist surface roughening**. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(27) :272001, 2010. *Cité page 86*
- [121] Sufal Swaraj, Umut Oran, Andreas Lippitz, Joerg F. Friedrich, and Wolfgang E. S. Unger. **Surface Analysis of Plasma-Deposited Polymer Films, 6**. *Plasma Processes and Polymers*, 2(7) :572–580, 2005. *Cité page 87*
- [122] I. Retzko, J.F. Friedrich, A. Lippitz, and W.E.S. Unger. **Chemical analysis of plasma-polymerized**

- films: The application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121(1-3) :111–129, 2001. *Cité page 87*
- [123] H. Biederman. *Plasma Polymer Films*. Imperial College Press, 2004. *2 citations pages 87 et 89*
- [124] Florina Truica-Marasescu, Pierre-Luc Girard-Lauriault, Andreas Lippitz, Wolfgang E.S. Unger, and Michael R. Wertheimer. Nitrogen-rich plasma polymers: Comparison of films deposited in atmospheric- and low-pressure plasmas. *Thin Solid Films*, 516(21) :7406 – 7417, 2008. *Cité page 87*
- [125] Alexander G. Shard, Jason D. Whittle, Alison J. Beck, Patrick N. Brookes, Nial A. Bullett, Rosnita A. Talib, Anita Mistry, David Barton, and Sally L. McArthur. A NEXAFS Examination of Unsaturation in Plasma Polymers of Allylamine and Propylamine. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(33) :12472–12480, aug 2004. *Cité page 87*
- [126] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Sciences. Springer, 1992. *Cité page 87*
- [127] J. Friedrich, G. Kuehn, and J. Gaehde. Untersuchungen zur Plasmaaetzung von Polymeren. Teil I: Strukturaenderungen von Polymeren nach Plasmaaetzung. *Acta Polymerica*, 30(8) :470–477, aug 1979. *Cité page 87*
- [128] J. Friedrich, W. Unger, A. Lippitz, I. Koprinarov, A. Ghode, S. H. Geng, and G. Kuehn. Plasma-based introduction of monosort functional groups of different type and density onto polymer surfaces. Part I: Behaviour of polymers exposed to oxygen plasma. *Composite Interfaces*, 10(2-3) :139–171, 2003. *Cité page 89*
- [129] P Stallinga. Electronic transport in organic materials: comparison of band theory with percolation/(variable range) hopping theory. *Advanced Materials*, 23(30) :3356–3362, 2011. *Cité page 93*
- [130] Matt Hupert, Alexander Muck, Jian Wang, Jason Stotter, Zuzana Cvackova, Shannon Haymond, Yoshiyuki Show, and Greg M Swain. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. *Diamond and Related Materials*, 12(10-11) :1942, 2003. *Cité page 96*

Deposition and tuning of nanostructured hydrocarbon deposits: From superhydrophobic to superhydrophilic and back

J. Berndt, H. Acid, E. Kovacevic, C. Cachoncinlle, Th. Strunskus et al.

Citation: *J. Appl. Phys.* **113**, 063302 (2013); doi: 10.1063/1.4789949

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4789949>

View Table of Contents: <http://jap.aip.org/resource/1/JAPIAU/v113/i6>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Related Articles

Selective A- or B-site single termination on surfaces of layered oxide SrLaAlO₄

Appl. Phys. Lett. **102**, 051603 (2013)

Synthesis and characterization of MoS₂/Ti composite coatings on Ti6Al4V prepared by laser cladding

AIP Advances **3**, 022106 (2013)

Optical identification of oxygen vacancy types in SnO₂ nanocrystals

Appl. Phys. Lett. **102**, 031916 (2013)

Nanosecond pulsed laser blackening of copper

Appl. Phys. Lett. **101**, 231902 (2012)

Atomic layer deposition of Al₂O₃ on GaSb using in situ hydrogen plasma exposure

Appl. Phys. Lett. **101**, 231601 (2012)

Additional information on J. Appl. Phys.

Journal Homepage: <http://jap.aip.org/>

Journal Information: http://jap.aip.org/about/about_the_journal

Top downloads: http://jap.aip.org/features/most_downloaded

Information for Authors: <http://jap.aip.org/authors>

ADVERTISEMENT



AIPAdvances

Now Indexed in Thomson Reuters Databases

Explore AIP's open access journal:

- Rapid publication
- Article-level metrics
- Post-publication rating and commenting

Deposition and tuning of nanostructured hydrocarbon deposits: From superhydrophobic to superhydrophilic and back

J. Berndt,¹ H. Acid,¹ E. Kovacevic,¹ C. Cachoncinlle,¹ Th. Strunskus,² and L. Boufendi¹

¹GREMI, Université d'Orléans, Polytech'Orleans, F-45067 Orléans Cedex 2, France

²Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Institut für Materialwissenschaft–Materialverbunde, D-24143 Kiel, Germany

(Received 18 September 2012; accepted 15 January 2013; published online 11 February 2013)

Carbonaceous fluorine free nanoparticles synthesized in a low temperature acetylene discharge are used in a first step for the production of (super)hydrophobic coatings. In a second step, the influence of different plasma and UV induced functionalizations on the wetting characteristics of these materials is investigated. The experiments show that the superhydrophobic surfaces can be turned continuously and reversibly into hydrophilic (superhydrophilic) surfaces by means of the different treatment methods. The reversibility of these processes is studied in a third step. It is shown that the changes of the surface which are induced by the plasma treatment can be undone by means of EUV irradiation. The switchability of the surface due to external stimuli can be easily used for the controlled production of patterned surfaces. This is demonstrated by means of one simple example. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4789949>]

I. INTRODUCTION

The wettability of surfaces is a decisive factor in many applications. The control of the hydrophobicity or hydrophilicity is for example crucial for the production of antifouling coatings,¹ for the design of microfluidic elements or for newly developed “lab on a chip” applications.² The wettability of a surface commonly depends on two factors, the surface chemistry and the surface roughness or to use a more general term the surface topography. By choosing both parameters in a proper way, it is nowadays possible to design (superhydrophobic) surfaces with (static) contact angles close to 180° which show in addition nearly no hysteresis and very small sliding angles (lotus effect).^{3–5} Other researchers reported about surfaces that exhibit both, very high static contact angles and at the same time very high sliding angles.^{6,7} On the other side of the spectrum, we can find hydrophilic or even superhydrophilic surfaces which exhibit rather small contact angles (<5°–10°). The interest in such systems has been rapidly growing^{8,9} since the pioneering works of Onda *et al.*^{10,11} and Fujishima *et al.*¹²

The production of surfaces with such extreme properties requires the simultaneous control of the surface chemistry and the proper structuring of the surface on a sub-microscopic level. In principle, there are several pathways in producing superhydrophobic/superhydrophilic materials.¹³ They can be roughly divided into multi-step and single-step fabrication processes. In single-step processes, appropriate material is deposited in a way that leads directly to an appropriate (i.e., normally rough) structure of the surface. A typical single-step process is for example the aerosol assisted deposition of nanoparticles as it was reported, e.g., by Crick and Parkin,¹⁴ Lee *et al.*,¹³ or deposition of fluorocarbon films (e.g., Ref. 15 and references therein). In multi-step processes, the structuring of the surface (which can require for example lithographic techniques) is separated from the “functionalization” of the surface with adequate materials

which then defines the final (hydrophobic or hydrophilic) character of the surface.^{16–19} A decisive point with respect to applications concerns the production of tuneable surfaces, i.e., of surfaces whose wetting properties can be (reversibly) adjusted by means of external stimuli, e.g., by means of photon irradiation or temperature variations (see, e.g., Ref. 20 or review paper-Ref. 21).

In this contribution, we focus first on the production of (super)hydrophobic surfaces by means of a simple single step process based on the deposition of plasma polymerized carbonaceous nanoparticles on a silicon wafer. The nanoparticles resulting from this plasma polymerisation process are typical examples of plasma polymers, i.e., materials which are—in contrast to conventional polymers—highly cross-linked and do not consist of well defined repeating units. In a second step, we investigated the influence of different plasma and UV photon induced functionalizations on the wetting characteristics of these materials. The experiments showed that the superhydrophobic surfaces can be turned continuously into hydrophilic (superhydrophilic) surfaces by means of different plasma treatments. The postprocessed surfaces are analyzed in this paper by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS), and FTIR spectroscopy.

The third point concerns the question how far these plasma induced transitions—from superhydrophobic to superhydrophilic surfaces—can be reversed by means of (E) UV irradiation. The final topic deals with the production of patterned surfaces consisting of (super)hydrophobic and (super)hydrophilic areas.

The applied methods (for the production of the deposits and for their postprocessing) are rather simple and make use of devices (capacitively coupled discharge, EUV source) that are frequently used in industry nowadays, for example for the production of microelectronic circuits or for the production of solar cells. Moreover, these methods are well established for the (mass) production of patterned surfaces in

small dimensions which might be very important for future lab on chip applications.

II. EXPERIMENTAL SECTION

The production and subsequent deposition of the nanoparticles on a silicon wafer is performed in a capacitively coupled electrical discharge in a mixture of argon (20 sccm) and acetylene (5 sccm) at a pressure of 0.6 mbar. The gas flows were monitored by a mass-flow controller, the total pressure was measured by means of a Baratron capacitive gauge (see, e.g., Ref. 22). The discharge was operated at a frequency of 13.56 MHz. The rf power typically applied to the electrodes was about 5 W. The upper and powered electrode is a stainless-steel grid 13 cm in diameter that acts as a showerhead electrode. The distance between the upper electrode and the lower grounded electrode is 5 cm. The same discharge is also used for the plasma induced functionalization of the obtained deposits. In this case, the discharge is operated either in pure oxygen, nitrogen, or argon. A sketch of the set up is shown in Figure 1.

The formation and size of nanoparticles were monitored combining *in situ* methods during their growth (self-bias, light emission and laser light scattering measurements) with scanning electron microscopy.²²

The EUV irradiation of our samples is performed by the plasma based EUV source PROXIMA (see Figure 2 and Refs. 23–26 for experimental details of the EUV source).

The samples are placed in these irradiation experiments in a low pressure chamber at a residual gas pressure of about 5×10^{-4} mbar (which results from the krypton gas that is used in the discharge lamp). The distance between the point source and the samples is set to 30 cm. The source emits a line-spectrum ranging from 5 nm up to the visible, with a radiation maximum below 40 nm. The PROXIMA source is pulsed with a repetition rate of 100 Hz. Around 13 nm, the spectral radiance is $2 \times 10^6 \text{ W sr}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$. The irradiance is thus expected to be less than 1 W/m^2 on

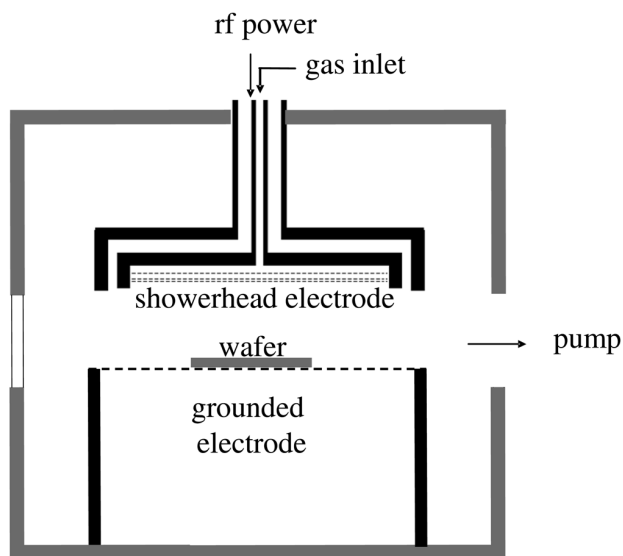


FIG. 1. Sketch of the discharge chamber.

the sample. The source functions as well with other rare gases.^{23–25}

The surface analysis of the materials, NEXAFS and XPS was performed at BESSY II, high-energy-spherical-grating-monochromator-beamline (HESGM) in an ultrahigh vacuum chamber (for more details on the set-up, measurements and the data analysis see Refs. 27–29). Survey XPS spectra were obtained at a Omicron Full Lab system with a non-monochromated Al K_{α} laboratory source and EA125 hemispherical electron analyser.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

A. Production of superhydrophobic surfaces

The discharge sketched in Figure 1 is a typical example for a low temperature plasma, i.e., for a system that is far away from thermodynamical equilibrium. Both the gas temperature and the ion temperature in such plasmas are usually close to room temperature whereas the electrons can easily reach temperatures of a few eV. The electrons have thus enough energy to dissociate organic molecules like C_2H_2 and to produce in this way reactive species as for example C_2H , C_2H^- or C_2H^+ (Refs. 30–32). These reactive species can easily initiate subsequent reactions which can lead to the formation of high molecular products either on surfaces exposed to the plasma or in the plasma volume. The first process results in the growth of polymer films, the second process results in the production of nanoparticles. In this paper, we focused on the second process, the growth (and subsequent deposition) of nanoparticles. A specific characteristic of this process concerns the negative charging of the nanoparticles. Once the particles reach a size of several nanometers, they rapidly collect a negative net charge (due to the high mobility of the electrons inside the plasma). As a result of this negative charging, the particles are confined in the positive plasma potential, i.e., they are levitating in the discharge,^{31,33,34} where they continue to grow due to the accretion of neutral radicals and positive ions. As soon as the plasma is switched off, the particles are losing their negative charge and are falling down to the lower electrode.

Each time the plasma is switched off, a certain amount of nanoparticles will therefore fall down on a wafer which is placed in this experiment on the lower electrode. The number of particles on the wafer can thus be controlled by the number of cycles used for the production of the particular

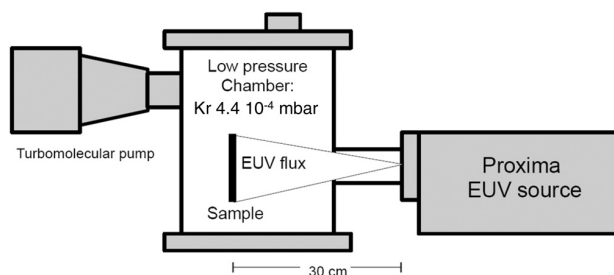


FIG. 2. Sketch of the experimental set up for the EUV irradiation of the samples. The pressure in the process chamber (krypton) is about 10^{-4} mbar. The distance from the source to the sample is about 30 cm.

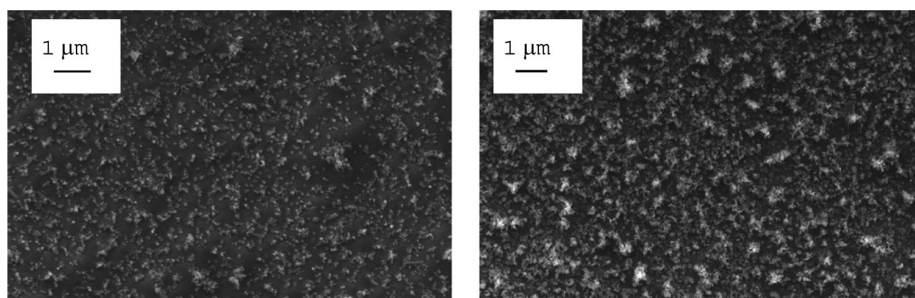


FIG. 3. Scanning electron microscope pictures of samples produced with 50 (left picture) and 150 cycles (right picture).

film. This is illustrated in Figure 3, which shows scanning electron microscope (SEM) pictures of surfaces produced with two different number of cycles. The plasma on time in each cycle (which controls the size of the particles) is in this case 4 s the plasma off time is 30 s (the particle diameter in this case is about 40 nm). The SEM pictures reveal that the number density of particles on the wafer is increasing with the number of cycles (material properties described in detail in, e.g., Refs. 22 and 28).

The increase of the particle density on the wafer is accompanied by an increase of the static contact angle θ_c . This is depicted in Figure 4(a) which shows the contact angle (for water, measured with DIGIDROP, GBX) as a function of the number of cycles. The contact angle is continuously increasing with the number of cycles until it reaches finally a value of about 160° . For these high values of θ_c , it is then possible to determine a gliding angle θ_g as illustrated in Figure 4(b), which shows θ_g as a function of the number of cycles n_c . For smaller values of n_c , the surface is strongly adhesive. Though the static contact angle is still relatively high, the water droplet will stick to the surface even for high tilting angles larger than 90° .

The preparation of surfaces with high static contact angles and strong adhesive properties has been reported by several authors. Boduroglu *et al.*⁷ for example investigated the wettability of structured poly(*p*-xylene) films which were produced by the pyrolysis of chemically functionalized [2.2]paracyclophane precursors. The authors controlled the

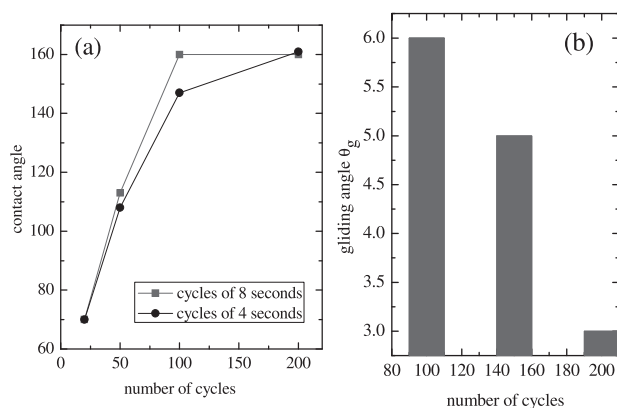


FIG. 4. (a) Contact angle as a function of the number of cycles n_c . The measurement was performed for two different plasma-on times: 8 s (squares) and 4 s (circles). (b) Gliding angle for three different values of n_c : 100, 150, and 200. The plasma on time was 4 s. The volume of the water droplet was in all three cases $10 \mu\text{l}$.

adhesion properties of their films via nanoscale modulation of roughness, changes in composition, and alteration of the surface chemistry. In our case, it is the number of nanoparticles on the surface, which determines both the gliding angle and the static contact angle. The influence of the surface chemistry on the wettability will be discussed in the following paragraph.

B. Plasma treatment: A gradual transition from superhydrophobic to superhydrophilic surfaces

We focus here on the post-treatment of our samples by means of several kinds of plasmas. The experiments were performed in the same discharge that was used for the deposition of the samples. We used here in particular nitrogen, oxygen, and argon plasmas to change the surface chemistry of our samples which are placed in these experiments on the lower (not powered) electrode. In all three cases, the plasma treatment leads to substantial changes of the wettability. These changes depend essentially on the treatment time and on the original state of the untreated material. The largest effect of the plasma treatment can be observed for those samples which have been originally superhydrophobic. They show after the plasma treatment a pronounced hydrophilic behaviour with rather small contact angles. Figure 5 shows a sequence of pictures illustrating the spreading of a $1 \mu\text{l}$ water droplet on an argon plasma activated surface.

The wetting behaviour can be controlled in a rather simple way by varying the plasma treatment time (and the power coupled into the plasma). Figure 6(a) shows the contact

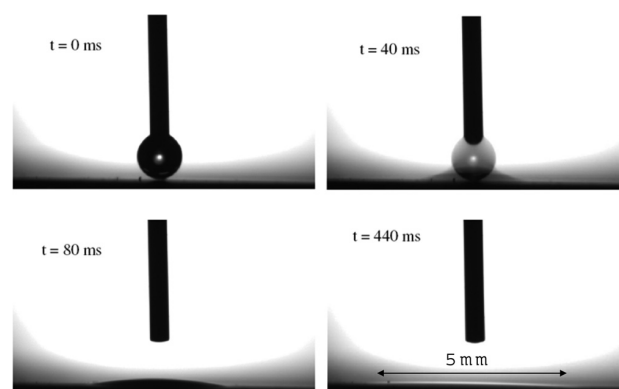


FIG. 5. Sequence of pictures illustrating the spreading of a $1 \mu\text{l}$ water droplet on a surface treated with the argon plasma. The original sample was produced with 200 cycles and a plasma on time of 8 s.

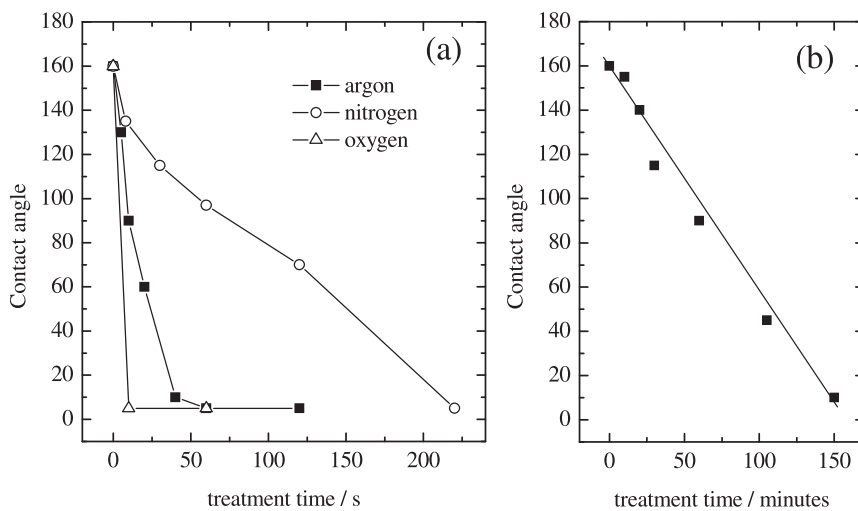


FIG. 6. (a) Contact angle as a function of plasma treatment time. The original samples were produced with 200 cycles and a plasma on time of 8 s. (b) Contact angle after irradiation with a UV flashlamp. The minimum contact angle in all cases is set to a value of 5° since it is not possible in our case to give more precise values.

angle for a sample ($nc = 200$) as a function of the treatment time (the rf-power in this case was about 3 W, the pressure about 0.3 mbar). The figure shows that the contact angle is decreasing with increasing treatment time and that even for rather short treatment times the contact angle is strongly affected. This suggests that the induced changes are rather changes of the surface chemistry than changes of the surface topography (checked also by SEM).

Apart from the plasma treatment, it is also possible to change the contact angle by means of UV irradiation. This is illustrated in Figure 6(b), which shows the contact angle as a function of irradiation time. The Xenon flashlamp used in this experiment (Hamamatsu L6433) was pulsed with a frequency of 10 Hz and a pulse width of about 200 μ s. The irradiation was performed at atmospheric pressure (in air). For these conditions, the changes of the contact angle appear on a much longer time scale. The decrease of the contact angle is accompanied in all cases by a strong increase of the adhesive properties of the surface.

The influence of plasma and UV treatment on the material was studied by means of FTIR spectroscopy, XPS, and NEXAFS. The FTIR analysis reveals no significant differences between the plasma treated and untreated samples. Curve (a) in Figure 7 shows a FTIR spectrum of the material as deposited. The spectrum shows a hydrocarbon material, highly cross-linked and with a dominant presence of aliphatic groups (characteristic stretching peak around 2940 cm^{-1} and deformation modes as observable through peaks at 1375 and 1450 cm^{-1}). The material shows in addition the presence of impurities like oxygen and water (OH and carbonyl groups, e.g., peak around 3300 and 1700 cm^{-1}). A detailed elemental and material analysis of similar materials is presented elsewhere.^{22,28,30}

Curve (b) in Figure 7 shows the FTIR spectrum of the material after treatment with the UV lamp. In this case, the (bulk sensitive) FTIR measurements show the increase of OH and carbonyl containing groups within the material. In contrast to the UV photons, the plasma treatment (in our experiment) affects only the surface of the material³⁵ and thus the effects of the functionalization can be better analyzed by employing surface analysis methods (XPS, NEXAFS).

Figure 8(a) shows survey XPS spectra of an untreated sample ($nc = 150$, curve (a)) vs UV photon irradiated (2 h, curve (b)) and plasma treated samples. The plasma treatment time was 2 min in each case, the power 30 W.

The XPS spectrum for the untreated sample shows besides carbon the presence of a small amount of oxygen on the surface (originating from air exposure and aging of the sample^{36–38}). We clearly see that the amount of oxygen on the surface is significantly increased in all cases (more detailed in Fig. 8(b)). In the case of the plasma treatment, additionally very small (for Ar and oxygen) or large (for nitrogen plasma) amounts of nitrogen functionalities are created.

The effects of the functionalization can be observed in more detail from NEXAFS spectra: The activation with the nitrogen plasma results in the formation of different nitrogen containing groups on the surface (see Fig. 9 for the N K edge spectrum).

The characteristic nitrogen groups created due to the plasma surface treatment can be identified as nitriles, $C=N$,

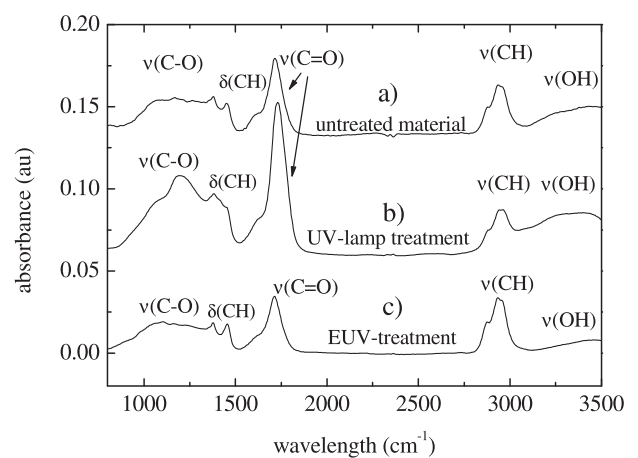


FIG. 7. FTIR spectra (transmission mode) of: (a) as-deposited untreated material (showing lotus effect), (b) after 60 min UV treatment of the deposit in the atmosphere (resulting in a superhydrophilic character), (c) spectra after 60 min EUV treatment of the material presented in curve (b) (see Sec. III C) Reversibility and EUV irradiation: From superhydrophilic to superhydrophobic surfaces).

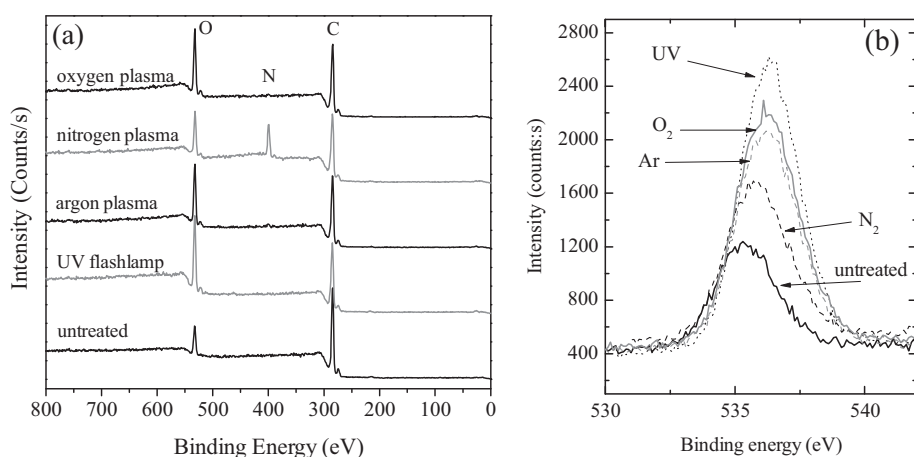


FIG. 8. (a) XPS spectrum of an untreated sample in comparison with XPS spectra of samples treated with Ar plasma, N₂ plasma, O₂ plasma and irradiated with an UV flashlamp for 2 hours. (b) XPS spectra at O K edge.

and amino groups (peaks N1-N3).^{28,39–41} In addition, the plasma activates the surface, resulting in dangling bonds or free radicals which are subsequently saturated through reactions occurring after exposure to the atmosphere (indirect functionalization). The exposure to the atmosphere results additionally in the formation of C=O, -C-O-, and COO groups (Figure 10 curve (b), O1-O3), as it happens also in normal ageing processes of plasma polymers (see, e.g., Refs. 37, 38, and 42, and the spectrum of the untreated material in Figure 10). The presence of these different oxygen containing functional groups lead to a characteristic lineshape, where O1 is caused by overlapping π^* resonances characteristic of unsaturated carbonyl and carboxyl groups, whereas O3 can be correlated with overlapping σ^* resonances caused by C-O-bonds. The O2 feature may be also caused by carboxylic acid groups.

The oxygen plasma leads to a direct functionalization of the surface with oxygen (containing) groups followed by

self-oxidation and aging of the materials after their exposure to air.^{38,43} However, for the given conditions, we do not observe drastic differences between the oxygen spectra of differently treated materials (UV or plasma treatments). This can be contributed to the air exposure effect, but also to the highly cross-linked character of the starting material.

C. Reversibility and EUV irradiation: From superhydrophilic to superhydrophobic surfaces

The plasma treatment presented in Sec. III B converts superhydrophobic surfaces into superhydrophilic ones. This process can be reversed by irradiating the samples under (high) vacuum conditions with the EUV plasma based source^{23–26} (see Figure 1(b)).

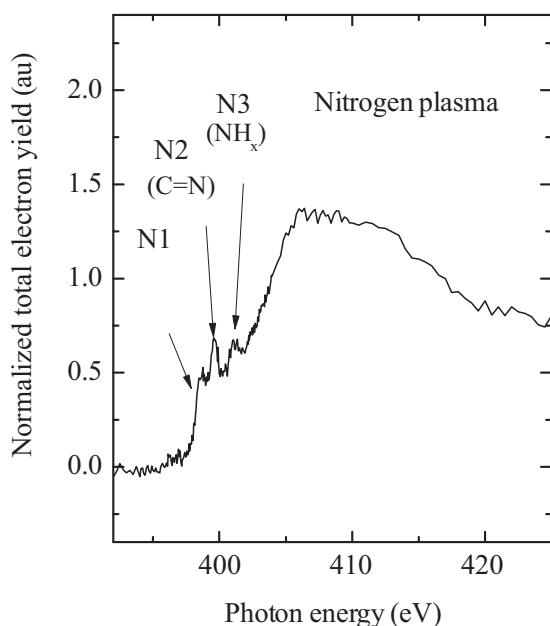


FIG. 9. NEXAFS spectrum (N K edge) of a sample that was treated with the nitrogen plasma. The characteristic features (N1-N3) can be attributed to as nitriles, C=N, and amino groups.^{28,39–41}

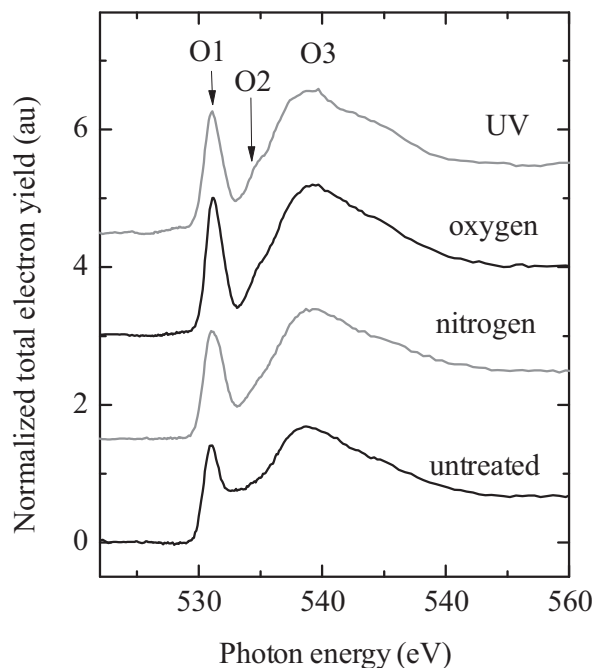


FIG. 10. NEXAFS spectrum (O K edge) of an untreated sample and of samples treated with the nitrogen plasma, the oxygen plasma and the UV lamp, respectively. It is important to note that all spectra are normalized. Without normalization the features of the untreated spectrum would appear much less pronounced.

After the treatment of the original superhydrophobic surfaces with argon, nitrogen or oxygen plasmas or UV irradiation (which turned them into superhydrophilic samples), we exposed the samples for 2 h to the EUV irradiation. After this time, the static contact angle for all three cases was again 160° . Differences were observed for the roll-off angle. The value of about 3° was fully restored for those samples which had been treated with argon plasma. In the other two cases and UV photon irradiated material, the roll-off angle was higher than 3° (about 10°). It can be expected, however, that the effect of the EUV irradiation on the samples strongly depends on the irradiation time.

The effect of the EUV irradiation on the samples is illustrated in Figure 7 curve (c). This curve shows the FTIR spectrum of a sample that was first irradiated with UV photons (after deposition resulting in curve (b) in Figure 7) and then treated under high vacuum conditions with the EUV radiation. The three curves show that the chemical changes induced by the UV treatment under atmospheric conditions are removed due to the EUV irradiation under high vacuum conditions. We did not observe, for these highly cross-linked hydrocarbon deposits, any damage by means of SEM or NEXAFS. A detailed study relating the duration of the irradiation with its effect on the samples, and detailed surface analysis are, however, out of scope of this paper.

Another important factor concerns the ageing of our samples. Measurements performed for the superhydrophilic samples—10 days after the plasma treatment—show that the effect of the plasma treatment is very stable. After this time, there was no measurable change of the contact angle compared to the freshly treated samples. The droplets still showed the same behaviour as it is depicted in Figure 4, i.e., they are still superhydrophilic.

The untreated hydrophobic samples are more sensitive to ageing. Five days after their production (the original sample was produced with 200 cycles and a plasma on time of 8 s), the contact angle was slightly changing from 160° to 155° while the roll of angle was increasing from 3° to about 20° . Both effects, the decrease of the contact angle and the

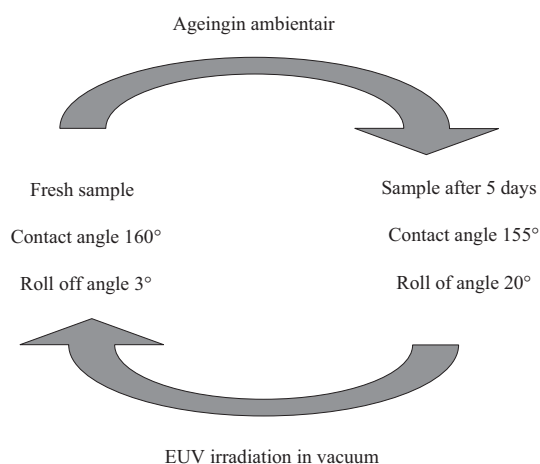


FIG. 11. The ageing of originally superhydrophobic surfaces (leading to an increase of the roll off angle and a decrease of the contact angle) can be reversed by EUV irradiation under vacuum conditions.

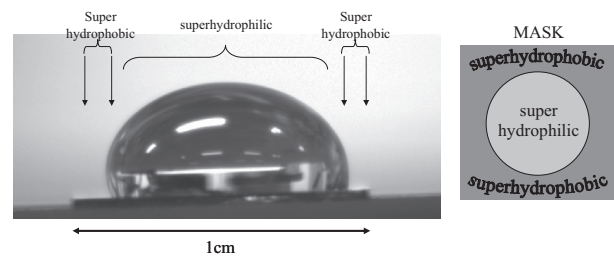


FIG. 12. Water droplet on a patterned surface which consists of a circular superhydrophilic area surrounded by superhydrophobic area.

increase of the roll off angle, can be fully reversed by irradiating the samples with EUV source under vacuum conditions, within 1 h of irradiation (same conditions as mentioned above). This is illustrated in Figure 11.

D. Production of patterned surfaces

The change of the contact angle by means of the plasma treatment is very easy to perform and can be used therefore for a simple production of patterned surfaces. Figure 12 shows an example of an experiment performed with a structured surface. In this experiment, the original sample (prepared with 200 cycles) was covered during the plasma treatment with a simple aluminium mask. The mask was a rectangular disc with a circular hole in its centre. The diameter of the hole was about 8 mm. The plasma treatment results consequently in a circular superhydrophilic surface which is surrounded by a superhydrophobic surface.

A water droplet injected on the superhydrophilic area is spreading over this surface until the water reaches the superhydrophobic boundary. The resulting contact angle of the water droplet depends in this situation on the amount of water and is increasing with the addition of more water from values of less than 5° or 10° to values larger than 90° .

IV. CONCLUSION

The control of the wettability of surfaces—via the control of surface topography and surface chemistry—is an important issue for different kind of applications. In this contribution, we focused at first on a simple single step process that is based on the deposition of plasma polymerized carbonaceous nanoparticles on a silicon wafer. The experiments were performed in a capacitively coupled discharge, a discharge type that is well established in industrial processes as for example in the mass production of microelectronic circuits. The discharge was operated in a simple mixture of argon and acetylene enabling in this way the easy production of fluorine free materials. The produced nanoparticles are typical examples for plasma polymers, a class of materials that have found until now numerous applications. One important example concerns the use of these materials for biomedical applications, e.g., in cell-culture plates, where the control of the hydrophobicity is one important factor determining the cell growth.

Depending on the amount of nanoparticles deposited onto the wafer, the resulting surfaces exhibit static contact angles between 65° and 165° . The increase of the static

contact angle is accompanied by a decrease of the sliding angle that can reach values down to only several degrees (lotus effect).

Experiments performed in the same process chamber show that the superhydrophobic surfaces can be turned rather easily into hydrophilic (superhydrophilic) surfaces by means of a simple postprocess plasma treatment. Depending on the treatment time and the specific plasma parameters, the (static) contact angle can be changed nearly continuously from about 160° to values well below 10°. This process is accompanied by a rapid increase of the sliding angle. A rather similar effect can be achieved by means of UV photon irradiation—performed in ambient air at atmospheric pressure. We do not observe material damages due to the procedure and the plasma treatment results only in changes of the top surface.

The most striking result is that the decrease of the contact angle either due to the plasma treatment or due to ageing effects can be controllably reversed by means of EUV irradiation. Experiments performed under high vacuum conditions showed that even superhydrophilic surfaces can be transformed again into superhydrophobic surfaces due to the irradiation process. The same method was used to remove the effects of plasma polymer aging. We did not observe the material damage for presented plasma polymer.

Both the transformation of superhydrophobic surfaces into superhydrophilic ones by means of plasma treatment and the reverse process induced by the EUV irradiation can be used easily for the production of patterned surfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the Helmholtz-Zentrum Berlin-Electron storage ring BESSY II staff for support during our activities, especially support for the projects no. 2012_2_120672 and 2012_1_111296; as well as Professor Dr. Ch. Woell and Dr. A. Nefedov for providing the HESGM endstation and fruitful discussions.

- ¹V. Kumar, J. Pulpytel, H. Rauscher, I. Mannelli, F. Rossi, and F. Arefi-Khonsari, *Plasma Processes Polym.* **7**, 926 (2010).
- ²F. L. Geyer, E. Ueda, U. Liebel, N. Grau, and A. Levkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 8424 (2011).
- ³S. Wang and L. Jiang, *Adv. Mater.* **19**, 3423 (2007).
- ⁴L. Gao and Th. J. McCarthy, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9052 (2006).
- ⁵M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto, and T. Watanabe, *Langmuir* **16**, 5754–5760 (2000).
- ⁶Z.-G. Guo and W.-M. Li, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 223111 (2007).
- ⁷S. Boduroglu, M. Cetinkaya, W. J. Dressick, A. Singh, and M. C. Demirel, *Langmuir* **23**, 11391 (2007).
- ⁸J. Drelich and E. Chibowski, *Langmuir* **26**, 18621 (2010).
- ⁹J. Drelich, E. Chibowski, D. Desheng Meng, and K. Terpilowski, *Soft Matter* **7**, 9804 (2011).
- ¹⁰T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii, *Langmuir* **12**, 2125 (1996).

- ¹¹S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii, *J. Phys. Chem.* **100**, 19512 (1996).
- ¹²R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, and T. Watanabe, *Nature* **388**, 431 (1997).
- ¹³S. H. Lee, Z. R. Dilworth, E. Hsiao, A. L. Barnette, M. Marino, J. H. Kim, J. Kang, T. Jung, and S. H. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 476 (2011).
- ¹⁴C. R. Crick and I. P. Parkin, *Thin Solid Films* **519**, 2181 (2011).
- ¹⁵M. Drábik, O. Polonskyi, O. Kylián, J. Čechvala, A. Artemenko, I. Gordeev, A. Choukourov, D. Slavínská, I. Matolínová, and H. Biederman, *Plasma Processes Polym.* **7**, 544 (2010).
- ¹⁶A. W. Hassel, S. Milenkovic, U. Schurmann, H. Greve, V. Zaporojtchenko, R. Adelung, and F. Faupel, *Langmuir* **23**, 2091 (2007).
- ¹⁷S. Vizireanu, M. D. Ionita, G. Dinescu, I. Enculescu, M. Baibarac, and I. Baltog, *Plasma Processes Polym.* **9**, 363 (2012).
- ¹⁸O. Kylián, O. Polonskyi, J. Kratochvíl, A. Artemenko, A. Choukourov, M. Drábik, P. Solař, D. Slavínská, and H. Biederman, *Plasma Processes Polym.* **9**, 180 (2012).
- ¹⁹M. Quitzau, M. Wolter, and H. Kersten, *Plasma Processes Polym.* **6**, S392 (2009).
- ²⁰V. Zaporojtchenko, C. Pakula, S. W. Basuki, Th. Strunskus, D. Zargarani, R. Herges, and F. Faupel, *Appl. Phys. A* **102**, 421 (2011).
- ²¹B. Xin and J. Hao, *Chem. Soc. Rev.* **39**, 769 (2010).
- ²²E. Kovacevic, J. Berndt, Th. Strunskus, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **112**, 013303 (2012).
- ²³S. R. Mohanty, C. Cachoncinlle, C. Fleurier, E. Robert, J.-M. Povesle, R. Viladrosa, and R. Dussart, *Microelectron. Eng.* **61–62**, 179 (2002).
- ²⁴S. R. Mohanty, E. Robert, R. Dussart, R. Viladrosa, J.-M. Povesle, C. Fleurier, and C. Cachoncinlle, *Microelectron. Eng.* **65**, 47 (2003).
- ²⁵J. M. Povesle, E. Robert, T. Gonthiez, R. Viladrosa, J. Pons, O. Sarroukh, M. Idrissi, B. Metay, S. R. Mohanty, C. Fleurier, and C. Cachoncinlle, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, S43 (2003).
- ²⁶C. Cachoncinlle, R. Dussart, C. Fleurier, J.-M. Povesle *et al.*, U.S. patent US7420191B2 (2008).
- ²⁷W. E. S. Unger, A. Lippitz, Ch. Wöll, and W. Heckmann, *Fresenius J. Anal. Chem.* **358**, 89 (1997).
- ²⁸E. Kovacevic, J. Berndt, I. Stefanovic, H. W. Becker, C. Godde, Th. Strunskus, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **105**, 104910 (2009).
- ²⁹W. Zhang, A. Nefedov, M. Naboka, L. Caob, and Ch. Woell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 10125 (2012).
- ³⁰J. Berndt, E. Kovacevic, I. Stefanovic, J. Winter, and L. Boufendi, *Contrib. Plasma Phys.* **49**, 107 (2009).
- ³¹J. Berndt, E. Kovacevic, I. Stefanovic, and L. Boufendi, *J. Appl. Phys.* **106**, 063309 (2009).
- ³²J. Benedikt, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 043001 (2010).
- ³³M. Mikikian, M. Cavarroc, L. Couédel, Y. Tessier, and L. Boufendi, *Pure Appl. Chem.* **82**, 1273 (2010).
- ³⁴*Dusty Plasmas: Physics, Chemistry and Technical Impacts in Plasma Processing*, edited by A. Bouchoule (Wiley, New York, 1999).
- ³⁵T.-Y. Chung, D. Nest, D. B. Graves, F. Weirnboeck, R. L. Bruce, G. S. Oehrlein, D. Wang, M. Li, and E. A. Hudson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 272001 (2010).
- ³⁶S. Swaraj, U. Oran, A. Lippitz, J. F. Friedrich, and W. E. S. Unger, *Plasma Processes Polym.* **2**, 572 (2005).
- ³⁷I. Retzko, J. F. Friedrich, A. Lippitz, and W. E. S. Unger, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **121**, 111 (2001).
- ³⁸*Plasma Polymer Films*, edited by H. Biederman (Imperial College, London, 2004).
- ³⁹F. Truica-Marasescu, P. L. Girard-Lauriault, A. Lippitz, W. E. S. Unger, and M. R. Wertheimer, *Thin Solid Films* **516**, 7406 (2008).
- ⁴⁰A. G. Shard, J. D. Whittle, A. J. Beck, P. N. Brookes, N. A. Bullett, R. A. Talib, A. Mistry, D. Barton, and S. L. McArthur, *J. Phys. Chem. B* **108**, 12472 (2004).
- ⁴¹J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy* (Springer-Verlag, Heidelberg, 1992).
- ⁴²J. Friedrich, G. Kühn, and J. Gähde, *Acta Polym.* **30**, 470 (1979).
- ⁴³J. Friedrich, W. Unger, A. Lippitz, I. Koprinarov, A. Ghode, S. H. Geng, and G. Kühn, *Compos. Interfaces* **10**, 139 (2003).