

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux.**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Julien EL SABAHY

Thèse dirigée par **Vincent JOUSSEAUME** et
coencadrée par **Florence RICOUL**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie des Matériaux et
des Interfaces**
dans l'**École Doctorale d'Ingénierie-matériaux mécanique
énergétique environnement procédés production**

Couches minces organo- siliciées déposées par PECVD pour la fonctionnalisation de capteurs de gaz.

Thèse soutenue publiquement le **17 décembre 2015**,
devant le jury composé de :

M. André AYRAL

Professeur d'université, Institut Européen des Membranes, Montpellier,
Président.

M. Patrice RAYNAUD

Directeur de recherche CNRS, Institut Laplace, Toulouse, Rapporteur.

M. Jean-Paul VIRICELLE

Directeur de recherche, Ecole des Mines de Saint-Etienne, St-Etienne,
Rapporteur.

M. Pierre PUGET

Directeur de la recherche technique, Apix Analytics, Grenoble, Membre.

Mme Muriel MATHERON

Ingénieur chercheur, INES, Chambéry, Invitée.

M. Vincent JOUSSEAUME

Ingénieur chercheur, CEA-Leti, Grenoble, Membre.

Mme Florence RICOUL

Ingénieur chercheur, CEA-Leti, Grenoble, Membre.



Remerciements

C a y est, les dernières relectures ont été faites, le manuscrit est en passe d'être imprimé. Avant d'achever ce manuscrit, une dernière partie, et non des moindres, manque encore : mes remerciements.

Cette thèse a été réalisée au CEA-Leti, au sein du Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Interfaces (LCMI). Je tiens à remercier ses directeurs actuels et précédents, respectivement Pascal Mailley et Gilles Marchand de m'y avoir accueilli durant ces trois années.

Je remercie André Ayrat, professeur à l'Université de Montpellier 2, d'avoir présidé mon jury. Merci à Patrice Raynaud, directeur de recherche à l'Université de Toulouse 3 et à Jean-Paul Viricelle, directeur de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de St-Etienne d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Merci enfin à Pierre Puget, directeur technique à Apix Analytics d'avoir participé à ce jury.

Je souhaite remercier Muriel Matheron pour avoir initié ce sujet avec Vincent Jousseume et de m'avoir fait confiance pour mener ce projet multidisciplinaire. Son enthousiasme et sa gentillesse m'ont été d'un grand secours.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de thèse, Vincent Jousseume. J'ai beaucoup appris à ses côtés, tant d'un point de vue scientifique qu'humain. Son don pour trouver des images simples et drôles figurant des phénomènes complexes reste inimitable. Sa grande disponibilité, sa capacité d'écoute et sa rigueur scientifique m'ont permis de grandir, en alliant un mélange subtil entre encadrement et liberté. Merci pour son soutien durant ces trois ans.

Je remercie aussi Florence Ricoul pour avoir co-encadré cette thèse. Merci pour sa rigueur, ses questionnements précis et pertinents et pour sa patience devant mon habitude à jongler avec les acronymes des SiOCH. Merci aussi pour m'avoir permis de travailler sur le banc gaz dans de bonnes conditions, ce qui m'a beaucoup aidé d'abord à le faire fonctionner, puis à l'optimiser et enfin à étudier tous les différents matériaux dont les SiOCH, sujets de ce mémoire.

Merci aussi à Jean Berthier, avec qui j'ai eu la joie de collaborer et d'échanger aussi bien sur la simulation numérique que sur la compréhension des phénomènes d'adsorption. Son enthousiasme et sa bonne humeur peuvent aussi bien se manifester autour d'un chocolat chaud que devant une simulation numérique fidèle à un résultat QCM ou en parlant des alentours de Stanford.

Bien que je ne l'aie pas encore évoqué jusqu'ici, cette thèse s'est déroulée entre deux départements du Leti : d'une part celui des Technologies Silicium et d'autre part des Technologies pour la Biologie et la Santé. Cet environnement pluridisciplinaire m'a beaucoup enrichi, entre élaboration et caractérisation des matériaux ainsi que leur étude sous gaz. Il m'a permis d'interagir avec un grand nombre de personnes, et je tiens à les remercier ici.

Merci à la zone dépôt du 41, où j'ai été si bien accueilli et où j'ai passé tant de temps à travailler sur différents réacteurs de dépôt. Merci à Dédé, toujours prêt à me faire signe lorsque la Centura était disponible et à chercher à comprendre lorsque j'avais un souci dessus. Je remercie aussi Richard qui, bien que son temps le vendredi matin soit particulièrement précieux, a pris le temps de m'aider. Merci aussi à Christophe pour son expertise sur le dépôt de couches de SiO₂ à basse température, et à Céline pour son soutien sur la P5000C. Je tiens à remercier Eric, Carine et Kévin pour les tests réalisés sur Nems. Merci aussi à Damien, toujours hilare devant mes difficultés sur le Producer et pour son dicton « seuls ceux qui ne font rien n'ont jamais de soucis sur les réacteurs ». Côté gravure, merci aussi à Fred et Christophe pour la réalisation des gravures de moussés sur QCM en un temps record, y compris un vendredi matin pour que je puisse les tester dans la foulée. Merci aussi à André sur l'ellipsométrie, désespérant devant nos tentatives à Laetitia et moi à mesurer une épaisseur sur une microbalance à quartz, et nous aidant avec joie. Merci aussi à Chantal pour nos discussions et sa gentillesse ainsi qu'à Pierre, qui, par son sens du défi a failli me faire découvrir Jack in the box. Merci aussi à Christelle, pour sa hâte et sa curiosité sur le moussage et à Elodie, notamment pour ses défis en « J ». D'un sens de l'observation et d'un humour poilant aussi bien autour d'un café que devant un plan Solidwork, je tiens aussi à remercier Gaël. Un grand merci à Tof pour sa formation sur le Producer mais aussi pour son humour, son efficacité à remettre d'aplomb la bécane, sa curiosité ainsi que ses célèbres éphémérides.

Tout ce travail aurait été impossible sans les efforts de nos collègues de maintenance, qui interviennent eux aussi chaque jour pour maintenir un outil de travail de grande qualité. Je tiens donc à remercier Benj', pour sa motivation et son enthousiasme sans bornes. Son travail sur la Centura a été précieux, notamment pour remettre le DEMS en route. Merci aussi à K'ni Paillet ainsi qu'à Jason Wood pour leur aide sur les bécanes, leur bonne humeur et leur humour. Les voir faire semblant de détalier à chaque fois que je faisais mine de les chercher m'a toujours fait rire, et ce encore plus lorsque je venais pour leur annoncer que tout se passait bien. Je tiens aussi à remercier Philippe non seulement pour ses interventions en maintenance, mais aussi pour son investissement avec la RGA. Le travail réalisé avec Romain et lui a été un plaisir.

La caractérisation a eu aussi son rôle dans ce travail. Je souhaite donc vivement remercier Christophe Licitra et Névine Rochat pour leur aide sur l'ellipsoporosimétrie et la spectroscopie infrarouge. En plus d'avoir toujours pris le temps de répondre à mes fameuses « questions existentielles », leur intérêt pour des manipes aussi exotiques que le MIR couplé à l'adsorption de gaz ou l'ellipsométrie en température a été très motivant. Pouvoir partager son enthousiasme devant un indice optique à 633 nm passant sous la barre des 1,34 est en effet une joie qu'on n'oublie pas. Merci aussi à Marc pour son travail sur le Tof-Sims et pour son temps ainsi qu'à François pour la RBS.

Bien que passant le plus clair de mon temps en salle blanche, j'ai eu aussi la chance d'être accueilli au sein du LCMI, au DTBS. Je tiens à remercier Sarah pour m'avoir initié à l'art de la mesure par QCM, Sandra, Jedi s'il en est. Ses remarques sur le banc de test sous gaz ainsi que nos discussions philosophiques m'ont beaucoup aidé. Merci aussi à Thomas, spécialiste de Labview et de la réalisation de dispo expérimentaux, à Séverine pour le dépôt de PDMS, ainsi qu'à Jean Hue pour nos manipes avec les sacs Tedlar. Un grand merci à Pascal pour ses jeux de mots et son enthousiasme communicatif ainsi qu'à Gilles qui nous a lui aussi soutenu durant cette thèse, et notamment lorsque nous avons décroché un oral à MRS. Je tiens aussi à saluer l'ambiance générale de l'open space, un mélange joyeux de pâtisseries, d'anecdotes savoureuses et de lectures d'horoscopes. Merci donc à Caro pour m'avoir fait découvrir le concept de « dark bisounours » et pour ses débats vestimentaires, Dom pour son naturel si précieux, Maxime pour sa patience devant mon temps de résidence à H3, Pierre, Marjorie, David, Louise, Guillaume, Fred, Anne-Claude, Mélanie, Petit Gaëtan, Etzael et le LCMI dans son ensemble. Plus généralement, je souhaite aussi remercier Charly, Fred (les 2), Nathalie, Michelle, Claude, Rodrigues, François et Christine.

Ces remerciements seraient incomplets sans évoquer la bande de joyeux drilles et d'amis avec qui j'ai tissé des liens durant ces trois dernières années. Merci donc à Giacomo (« Encore dans les couloirs ! »), Céline (capable de tenir une conversation avec seulement ces mains), Florian, Flo (solidaire en thèse et en tablée), Philippe (hébergeur de thésard en fin de vie), Benjamin (le Nord c'est le Nord), PH (pour qui le wafer-rétroviseur naquit), Maxime (troquant la poutine pour un tacos), Jonathan, le seul lillois espagnol incollable sur les restos libanais à Grenoble. Je n'oublie pas les amateurs de customization de bureau, de parties de foot, de randonnées « dans des lacs », de kfés des jeux et autres séances de bad. Un grand merci donc à Gaëtan pour ses traits d'esprit, son amour des tacos et des champignons, à Roxane et sa bonne humeur communicative, à Julie, espiègle avec ses aînés et opposante farouche au saucissonnage de films, Arnaud (« Put your glaive down ! »), au Zizou de l'ouest pour sa patience devant ma capacité à feinter un ballon de foot et pour sa capacité à s'enthousiasmer devant un résultat en maniant une cuisse de

porc, Laeti, iCVDienne adepte de la « dent bleue », spécialiste du chocolat noir de qualité et sans qui les fin de journée en salle blanche auraient été nettement moins drôles, Antoine et nos nuits blanches à devenir stratèges, Dam (« Ce passage se fait bien, faut juste pas glisser »), Emilie et son aide au transport de matériel de bureau et pour la visite d'anciennes mines en stop, Morgane, amie des poulets et de la farniente autour d'un Munchkin, Marjorie et ses retours improbables de volant et enfin Guillaume (« allez l'OM !»), compère incontournable de ce groupe d'amis et qui m'a permis de m'évader dans les plus beaux lacs de montagne pendant ma rédaction. Merci de m'avoir fait comprendre que lorsqu'on coule sous la rédaction, rien ne vaut de toucher le fond d'un lac de montagne et de prendre un bain de soleil.

Je tiens enfin à dédier ce travail à ma famille qui est pour beaucoup dans ce que je suis aujourd'hui. Merci donc à mes parents et à ma sœur.

*« Il faut toujours viser la lune, car même en cas d'échec,
on atterrit dans les étoiles. »*

Oscar Wilde.

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
INTRODUCTION GENERALE	13
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	17
CHAPITRE 1. LES COUCHES MINCES SENSIBLES POUR LES CAPTEURS DE GAZ GRAVIMETRIQUES.	21
1.1 LE CONTEXTE DES CAPTEURS DE GAZ : UN LARGE CHAMP D'APPLICATION.....	23
1.1.1 <i>Nature et source des gaz : une grande diversité</i>	23
1.1.2 <i>Les solutions de détection existantes</i>	26
1.1.2.1 <i>LES DIFFERENTS TYPES DE CAPTEURS</i>	26
1.1.2.2 <i>LA DETECTION GRAVIMETRIQUE</i>	28
1.2 LES MATERIAUX DEVELOPPES POUR LA DETECTION GRAVIMETRIQUE.....	34
1.2.1 <i>Les matériaux déposés à partir de solutions</i>	34
1.2.1.1 <i>LES POLYMERES ORGANIQUES</i>	35
1.2.1.2 <i>LES POLYMERES ORGANOSILICIES</i>	36
1.2.1.3 <i>LES MATERIAUX POREUX</i>	38
1.2.2 <i>Les matériaux réalisés sans solvants</i>	41
1.3 LES MATERIAUX ETUDIES DANS DE CES TRAVAUX DE THESE.....	42
1.3.1.1 <i>LE CAHIER DES CHARGES</i>	42
1.3.1.2 <i>LES OBJECTIFS DE CES TRAVAUX DE THESE</i>	43
1.4 INTERACTION SOLIDE/GAZ : QUELQUES-UNS DES PRINCIPAUX MODELES ANALYTIQUES.....	45
1.4.1 <i>Un modèle de solvatation : la théorie LSER</i>	45
1.4.2 <i>Les modèles d'adsorption</i>	49
1.4.2.1 <i>NOTIONS GENERALES</i>	49
1.4.2.2 <i>LES MODELES ANALYTIQUES LES PLUS COURANTS</i>	51
1.5 CONCLUSION.....	57
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	58
CHAPITRE 2.DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.	65
2.1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX POUR LE DEPOT DE SiOCH.....	67
2.1 <i>Rappels sur les dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma</i>	67
2.2 <i>Le dépôt de couches minces de SiOCH</i>	71
2.3 <i>Les principales techniques de caractérisation des couches minces</i>	74
2.2 CARACTERISATION SOUS GAZ DES COUCHES MINCES ETUDIEES.....	83
2.2.1 <i>La génération des créneaux de gaz</i>	84
2.2.2 <i>La mesure de la réponse des couches minces par gravimétrie</i>	89
2.2.3 <i>La chambre de test sous gaz</i>	92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	97
CHAPITRE 3. IMPACT DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SiOCH SUR LEUR INTERACTION AVEC LE TOLUENE	101
3.1 L'ELABORATION DES SiOCH.....	103
3.1.1 <i>Optimisation des paramètres de dépôt dans le cas du précurseur triméthylsilane (3MS)</i>	103
3.1.2 <i>Variation du taux de liaisons Si-CH₃ par l'étude de différents précurseurs</i>	110

3.2	REPONSE SOUS GAZ D'UNE COUCHE MINCE DE REFERENCE : UN PDMS.	116
3.3	REPONSE SOUS GAZ DES DIFFERENTS SiOCH.	118
3.3.1	<i>Etude de l'impact de l'épaisseur des différents SiOCH sur l'adsorption de toluène.</i>	119
3.3.2	<i>Le rôle de différentes liaisons chimiques sur l'affinité des SiOCH envers le toluène.</i>	132
3.4	CONCLUSION.	137
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	139
CHAPITRE 4. IMPACT DE L'INTRODUCTION DE POROSITE SUR L'AFFINITE DES SiOCH ENVERS LE TOLUENE. 143		
4.1	L'INTRODUCTION DE POROSITE DANS LES SiOCH DEPOSES PAR PECVD.	145
4.1.1	<i>L'approche classique : l'approche porogène.</i>	146
4.1.2	<i>Le recuit UV de couches minces.</i>	151
4.1.3	<i>Vers des matériaux plus poreux : le moussage de couches minces.</i>	156
4.1.4	<i>Conclusion sur l'obtention de SiOCH poreux par PECVD.</i>	166
4.2	LA REPONSE SOUS GAZ DES SiOCH POREUX.	168
4.2.1	<i>La réponse des matériaux obtenus par l'approche porogène.</i>	168
4.2.2	<i>La réponse sous gaz de SiOCH recuits avec et sans croûte.</i>	172
4.2.3	<i>Discussion de l'impact de la porosité.</i>	178
4.3	VERS L'APPLICATION DES SiOCH A LA DETECTION DE GAZ PAR NANO-POUTRES RESONNANTES.	182
4.3.1	<i>Discussion de leur affinité vis-à-vis du toluène.</i>	182
4.3.2	<i>Etude de vieillissement.</i>	185
4.3.3	<i>Dépôts de SiOCH sur nano-poutres de silicium.</i>	187
4.4	CONCLUSION.	189
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	191
CONCLUSION GENERALE. 193		
ANNEXES 199		
	ANNEXE A : LA REFLECTOMETRIE DES RAYONS X	201
	ANNEXE B. SIMULATION NUMERIQUE PAR ELEMENTS FINIS.	203
	1. <i>Propagation du gaz porteur en régime établi.</i>	203
	2. <i>Répartition d'un analyte porté par l'azote.</i>	206
	ANNEXE C : ANALYSE DE COMPOSITION PAR RBS ET NRA.	208
	ANNEXE D : LA DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE.	209
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	210

Introduction générale.

Depuis plusieurs décennies, la problématique de la pollution de l'air est devenue un sujet de premier plan. Cette altération de l'air aussi bien extérieur que domestique a plusieurs conséquences, notamment sur la santé des populations. Elle aurait en effet entraîné selon l'Organisation Mondiale de la Santé 7 millions de décès dans le monde en 2012 (soit 1/8^{ème} des décès dans le monde) [1]. Un grand panel de gaz est à l'origine de cet impact sur la santé publique, en plus des particules fines : on peut citer les oxydes de soufre (SO_x), les oxydes d'azote (NO_x), les Composés Organiques Volatiles (COVs) ou plus précisément les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène) par exemple. Ils sont émis de différentes sources comme les solvants utilisés en peinture ou par les secteurs des transports, de l'automobile ou de l'industrie en générale. Rien que pour le secteur de l'industrie, l'Agence Européenne pour l'Environnement évalue les coûts de ces émissions pour l'économie européenne entre 59 milliards et 189 milliards d'euros en 2012 [2].

La détection des gaz s'avère donc de plus en plus importante pour la santé publique et l'environnement. Elle trouve aussi des applications dans le suivi de procédés, comme par exemple lors de la production de produits pétrochimiques à partir du gaz naturel ou du pétrole. Dans ce cas précis, la détection d'éventuelles fuites de gaz toxiques permet notamment une sécurisation de la production et de la santé des personnels. Pour toutes ces raisons, le marché des capteurs de gaz est en pleine expansion. Il représentait 1,78 milliards de dollars en 2013 et devrait afficher un taux de croissance annuel de 5,1 % jusqu'en 2020 [3].

De nombreux systèmes ont été proposés pour détecter ces gaz, basés sur différents concepts. Des méthodes électrochimiques, électriques ou optiques ont par exemple été proposées. Complexes à miniaturiser comme dans le cas de la détection optique ou coûteuse en énergie comme dans celle de la détection électrique, la détection gravimétrique présente quant à elle de nombreux avantages. Intégrables, sensibles et peu consommateurs d'énergie, ces capteurs reposent sur la mesure d'une variation de masse et peuvent être produits à échelle industrielle. En élaborant des systèmes constitués de nano-poutres, des sensibilités plus élevées ont par ailleurs pu être obtenues (jusqu'à 10⁻²¹ g.Hz⁻¹)[4]. Ces sensibilités laissent présager des seuils de détection très bas.

Dans le cas de la détection de gaz, ces systèmes électromécaniques de dimensions nanométriques (NEMS pour *Nano-ElectroMechanical Systems*) nécessitent d'être rendus sensibles au gaz d'une part et sélectifs d'autre part. En effet, une molécule de gaz a peu de probabilité de se fixer à la surface de la nano-poutre et d'être par conséquent détectée. Une couche sensible doit y être déposée afin d'augmenter les probabilités d'interaction avec les gaz. En piégeant ces analytes d'intérêt à la surface du NEMS, cette fonctionnalisation rend ainsi sensible la nano-poutre. La problématique de la sélectivité

peut quant à elle être résolue en couplant aux NEMS une micro-colonne de chromatographie. Intégrée et fonctionnalisée, cette colonne a pour rôle de séparer les différents constituants d'un mélange gazeux, ces derniers étant par la suite détectés par le NEMS. Ce concept a été appliqué et laisse présager des perspectives intéressantes pour la mise au point de système d'analyse multi-gaz ([5-7]).

La fonctionnalisation de ce système pose néanmoins certaines contraintes. En raison de la géométrie du dispositif, seuls des dépôts sous vide et si possible à basse température sont par exemple envisageables. En effet, un dépôt non réalisé sous vide pourrait emprisonner la poutre dans l'espace dédié à son déplacement. L'utilisation de couches minces organosiliciées déposées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) peut de ce point de vue-là s'avérer judicieux ([8-9]). Ces matériaux généralement appelés SiOCH présentent l'avantage d'être hydrophobes et de pouvoir être volontairement rendu microporeux. Ces deux propriétés sont en effet signalées dans la littératures comme intéressantes pour leur interaction avec des COVs ([10-11]). Pouvant être déposées sur de grandes surfaces, leur utilisation permet de réaliser des procédés collectifs, uniformes et reproductibles sur chaque puce. Ils sont par conséquent envisagés pour la fonctionnalisation de nano-poutres produits à une échelle industrielle, sur des plaques de silicium de 300 mm de diamètre.

C'est dans ce cadre que ces travaux de thèse se sont inscrits, en se focalisant sur le toluène, gaz représentatif des BTEX. Deux objectifs ont été visés tout au long de cette étude : d'une part proposer une interprétation de l'interaction entre SiOCH et le gaz et d'autre part développer de nouveaux matériaux innovants plus sensibles. Cette démarche s'est articulée autour de deux axes qui constituent les fils rouges de ces travaux. Le premier consiste à modifier la composition chimique des SiOCH tout en gardant leur porosité comparable afin d'étudier l'impact sur leur affinité vis-à-vis du toluène. Le second axe de cette thèse est d'introduire de la porosité dans ces matériaux, afin d'accroître leur affinité. Chaque axe a été l'occasion de réaliser un travail d'élaboration de nouveaux matériaux, et leurs principaux résultats seront présentés. La structure de ce manuscrit s'articule donc autour de ces axes de recherche.

Le chapitre 1 est dédié à la présentation du contexte de l'étude. Les différentes techniques de détection seront présentées, avant de se focaliser davantage sur la détection gravimétrique. Une présentation de différents matériaux développés jusqu'à présent pour la détection gravimétrique de toluène sera réalisée. Les matériaux non déposés sous vide d'une part puis déposés sous vide d'autre part seront abordés, avec la mise en perspectives des principales stratégies de développement de couches sensibles. Le choix de se focaliser sur les SiOCH déposés par PECVD trouvera une plus ample justification que celle donnée

jusqu'à présent. Ce chapitre se conclura sur les principaux modèles théoriques développés pour rendre compte de l'interaction solide/gaz. Les deux stratégies d'optimisation des matériaux émergeront alors à nouveaux, à savoir la modification de leur composition chimique d'une part et l'introduction de porosité d'autre part.

Le chapitre 2 présentera quant à lui les moyens expérimentaux mis en œuvre durant cette thèse. Les techniques d'élaboration des matériaux seront présentées, ainsi que les principales techniques de caractérisation associées. Ce chapitre sera suivi de deux chapitres de résultats expérimentaux, chacun dédié à un axe de recherche défini plus haut.

Le chapitre 3 s'attachera donc à étudier l'impact de la composition chimique des SiOCH sur leur interaction avec le toluène. Articulé autour de l'élaboration des matériaux puis de leur caractérisation sous gaz, il concernera exclusivement des matériaux peu poreux. L'impact de la présence des liaisons Si-CH₃, Si-OH et Si-O-Si sur l'interaction avec le toluène sera étudié et une interprétation sera proposée.

Le chapitre 4 sera quant à lui dédié aux SiOCH poreux et à leur interaction avec le toluène. La technique classique utilisée pour introduire de la porosité dans ces matériaux sera présentée, ainsi que ses limites. Deux autres méthodes seront proposées durant cette thèse pour réaliser des SiOCH poreux, et elles seront présentées dans la première moitié du chapitre. Ces techniques d'élaboration ont permis soit de simplifier l'approche classique soit de dépasser ses limites. Les différents SiOCH poreux obtenus seront caractérisés sous gaz, et les résultats seront étudiés dans une seconde moitié du chapitre. Des comportements communs seront mis en évidence, et une interprétation du rôle de la porosité sera proposée.

Enfin, une conclusion générale proposera une synthèse des lignes directrices et des principales conclusions proposées dans ces travaux de thèse. Elle s'attachera dans un deuxième temps à suggérer de nouvelles pistes de réflexion s'appuyant sur des nouveaux matériaux ou de nouvelles applications.

Références bibliographiques

- [1] “WHO | Ambient and household air pollution and health,” *WHO*. [Online]. Available: http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/en/. [Accessed: 23-Sep-2015].
- [2] European Environment Agency, “Costs of air pollution from European industrial facilities 2008–2012 — an updated assessment,” European Environment Agency, Luxembourg: Publications Office of the European Union, Publication, Nov. 2014.
- [3] “Gas Sensors Market Analysis By Product (Oxygen, Carbon Dioxide, Carbon Monoxide, NOx), By Technology (Electrochemical, Semiconductor, Solid State, PID, Catalytic, Infrared), By End-Use (Medical, Building Automation & Domestic Appliances, Environmental, Petrochemical, Automotive, Industrial) And Segment Forecasts To 2020,” *Grand View Research-Market Research and consulting*. [Online]. Available: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/gas-sensors-market>. [Accessed: 24-Sep-2015].
- [4] Y. T. Yang, C. Callegari, X. L. Feng, K. L. Ekinci, and M. L. Roukes, “Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 583–586, Apr. 2006.
- [5] E. Ollier, R. Barattin, C. Ladner, M. Petitjean, A. Bellemin-Comte, V. Gouttenoire, K. Benedetto, A. Salette, N. David, V. Jousseume, and others, “NEMS gas sensors for breakthrough GC multigas analysis systems,” in *Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (TRANSDUCERS), 2015 Transducers-2015 18th International Conference on*, 2015, pp. 1440–1443.
- [6] O. Martin, V. Gouttenoire, P. Villard, J. Arcamone, M. Petitjean, G. Billiot, J. Philippe, P. Puget, P. Andreucci, F. Ricoul, C. Dupré, L. Duraffourg, A. Bellemin-Comte, E. Ollier, E. Colinet, and T. Ernst, “Modeling and design of a fully integrated gas analyzer using a μ GC and NEMS sensors,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 194, pp. 220–228, Apr. 2014.
- [7] J. Arcamone, A. Niel, V. Gouttenoire, M. Petitjean, N. David, R. Barattin, M. Matheron, F. Ricoul, T. Bordy, H. Blanc, J. Ruellan, D. Mercier, N. Pereira-Rodrigues, G. Costa, V. Agache, S. Hentz, J. Gabriel, F. Baleras, C. Marcoux, T. Ernst, L. Duraffourg, E. Colinet, E. B. Myers, M. L. Roukes, P. Andreucci, E. Ollier, and P. Puget, “VLSI silicon multi-gas analyzer coupling gas chromatography and NEMS detectors,” in *Electron Devices Meeting (IEDM), 2011 IEEE International*, 2011, pp. 29.3.1–29.3.4.
- [8] M. Matheron, R. Barattin, V. Jousseume, and F. Ricoul, “Capteur de gaz gravimétrique à limite de détection abaissée,” WO2015097282 A1, 02-Jul-2015.
- [9] J. Piccot, “Rapport de stage de fin d’étude,” CEA LETI, Grenoble, France, 2012.
- [10] N. Andreeva, T. Ishizaki, P. Baroch, and N. Saito, “High sensitive detection of volatile organic compounds using superhydrophobic quartz crystal microbalance,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 164, no. 1, pp. 15–21, Mar. 2012.
- [11] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa, and M. Takemori, “Effect of Pore Structure in Mesoporous Silicas on VOC Dynamic Adsorption/Desorption Performance,” *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3095–3102, Mar. 2007.

“C’est un roc !... C’est un pic !... C’est un cap !... Que dis-je, c’est un cap ?... C’est une péninsule !”

Cyrano de Bergerac, Edmond Rostand, Acte I scène 4

Chapitre 1. Les couches minces sensibles pour les capteurs de gaz gravimétriques.

CHAPITRE 1. . LES COUCHES MINCES SENSIBLES POUR LES CAPTEURS DE GAZ GRAVIMETRIQUES.	21
1.1 LE CONTEXTE DES CAPTEURS DE GAZ : UN LARGE CHAMP D'APPLICATION.....	23
1.1.1 <i>Nature et source des gaz : une grande diversité.</i>	23
1.1.2 <i>Les solutions de détection existantes.</i>	26
1.1.2.1 Les différents types de capteurs.	26
1.1.2.2 La détection gravimétrique.....	28
1.2 LES MATERIAUX DEVELOPPES POUR LA DETECTION GRAVIMETRIQUE.....	34
1.2.1 <i>Les matériaux déposés à partir de solutions.</i>	34
1.2.1.1 Les polymères organiques.....	35
1.2.1.2 Les polymères organosiliciés.	36
1.2.1.3 Les matériaux poreux.	38
1.2.2 <i>Les matériaux réalisés sans solvants.</i>	41
1.3 LES MATERIAUX ETUDIES DANS DE CES TRAVAUX DE THESE.	42
1.3.1.1 Le cahier des charges.....	42
1.3.1.2 Les objectifs de ces travaux de thèse.	43
1.4 INTERACTION SOLIDE/GAZ : QUELQUES-UNS DES PRINCIPAUX MODELES ANALYTIQUES.....	45
1.4.1 <i>Un modèle de solvatation : la théorie LSER.</i>	45
1.4.2 <i>Les modèles d'adsorption.</i>	49
1.4.2.1 Notions générales.	49
1.4.2.2 Les modèles analytiques les plus courants.....	51
1.5 CONCLUSION.....	57
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	58

Ce chapitre a pour but de préciser le contexte général des capteurs de gaz ainsi que les objectifs de ces travaux. Un grand nombre de gaz doivent être désormais détectés, et les Composés Organiques Volatiles (COVs) en font partie en raison de leur impact sur la santé publique. Le cas des COVs aromatiques (ou BTEX pour Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) fera tout particulièrement l'objet de l'attention de ces travaux. Différentes méthodes de détection ont été développées pour tenter de répondre à ce besoin et seront présentées. L'une d'elle, la détection gravimétrique, laisse entrevoir des perspectives intéressantes en raison de sa sensibilité d'une part et de sa sélectivité lorsque couplée à un système de séparation des gaz, d'autre part. Une description de ces techniques de détection sera réalisée dans ce chapitre. Miniaturisés et intégrés à l'aide des technologies de la microélectronique, ces dispositifs nano et micrométriques peuvent être produits à une échelle industrielle et répondre aux besoins de détection de COVs aromatiques.

Néanmoins, ces dispositifs requièrent une fonctionnalisation à l'aide d'une couche mince et ce dans le but de les rendre sensibles. Différents matériaux ont jusqu'ici été développés dans le cadre de la détection gravimétrique et un récapitulatif des matériaux les plus fréquemment rencontrés sera proposé. Les principales voies de développement de matériaux sensibles apparaîtront ici : la modification de la composition chimique d'une part, et l'introduction de porosité d'autre part. En détaillant les différentes contraintes liées à la solution de détection envisagée (i.e. l'utilisation d'une nano-poutre couplée à une microcolonne de chromatographie) les dépôts réalisés sous vide seront plus particulièrement présentés. L'étude des couches sensibles d'organosiliciés déposées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) trouvera ici sa justification.

Enfin, une présentation sera faite des différents modèles analytiques les plus répandus pour rendre compte de l'interaction de matériaux avec les gaz. Deux familles de modèles apparaîtront, suivant la méthode choisie pour décrire l'interaction : les modèles de solvation d'une part et les modèles d'adsorption d'autre part. Les hypothèses de départ ainsi que les limites de ces différents modèles seront présentées.

1.1 Le contexte des capteurs de gaz : un large champ d'application.

1.1.1 Nature et source des gaz : une grande diversité.

La demande en détection de gaz est en pleine croissance et concerne un grand nombre de domaines d'application. L'industrie agroalimentaire, le transit de containers, le contrôle d'environnements urbains ou industriels sont autant de domaines où la détection des gaz peut s'avérer intéressante. Le **Tableau 1.1** illustre cette demande et une

description plus détaillée peut se trouver dans l'ouvrage de Korotcenkov [1]. Les champs d'applications sont très larges, puisque des secteurs très différents comme la défense, l'aérospatial ou l'industrie des semi-conducteurs sont concernés.

Domaine d'application	Fonction	Exemples de gaz à détecter
Environnement	Contrôle des gaz toxiques présents dans l'atmosphère dus aux émissions industrielles.	CO, CH ₄ , humidity, CO ₂ , NO _x , COVs, SO _x , H ₂ S, NH ₃ .
Sécurité domestique	Détection des gaz toxiques ou des fumées émises au sein des foyers en raison d'accidents comme des feux ou des explosions. Réfrigérateurs ou hottes intelligents(es), contrôle de l'air, purificateur d'air, contrôle de la cuisine.	CO, CH ₄ , humidité, CO ₂ , COVs.
Sécurité publique	Détection de substances dangereuses pour la sécurité du grand public, contrôle de l'air intérieur.	Gaz toxiques et/ou combustibles, explosifs, O ₂ .
Automobile/Centrales électriques	Contrôle de la concentration des gaz au sein du moteur/réacteur afin d'optimiser le rendement du cycle de combustion.	O ₂ , CO, gaz hydrocarbonés, NO _x , SO _x , CO ₂ , H ₂ .
Industries : - Pétrochimiques. - De l'acier. - Du retraitement des eaux. - Des semi-conducteurs.	Contrôle et suivi des procédés ; contrôle qualité ; suivi du lieu de travail ; contrôle des flux usés ; détection des fuites.	gaz hydrocarbonés, polluants conventionnels, O ₂ , O ₃ , CO, CO ₂ , H ₂ , H ₂ S, CH ₄ , Cl ₂ , HCl, AsH ₃ , BCl ₃ , PH ₃ , HF, H ₂ Cl ₂ Si, TEOS, C ₄ F ₆ , C ₅ F ₈ , GeH ₄ , NH ₃ , NO ₂ .

Tableau 1.1 : Quelques exemples de domaines d'application de la détection de gaz. Tableau en partie extrait de [1] et des références citées dans cet ouvrage.

Dans le cas du suivi de l'air ambiant, le contrôle de la pollution causée par les industries et par les automobiles émerge comme un sujet critique [2]. La détection par exemple des gaz émis par les automobiles (oxydes d'azote NO_x et monoxyde de carbone CO principalement) fait donc l'objet de recherche, afin de proposer des solutions. La grande variété de gaz à détecter apparaît également dans ce tableau, puisque suivant le domaine d'application, la détection de composés hydrocarbonés ou des COVs s'avère aussi nécessaire.

Les COVs sont des gaz ayant une volatilité telle qu'ils peuvent se propager loin de leur milieu d'émission et peuvent impacter la santé des individus. Contenus dans des milieux solides ou liquides, ils peuvent passer à l'état gazeux et modifier la composition chimique de l'air ambiant, en devenant ainsi des polluants. Ils sont fortement présents dans notre milieu (peintures, colles, revêtements de murs ou de plafonds, textiles...) et doivent donc être détectés pour des raisons de santé publique. C'est particulièrement le cas des COVs aromatiques comme le Benzène, le Toluène, l'Ethylbenzène et les Xylènes (BTEX). Certains de ces composés comme le benzène sont connus pour être cancérigènes [3]. Pour toutes ces raisons, la détection de BTEX est le sujet de ces travaux.

Les gaz toxiques volatiles sont généralement classés selon 3 grandes classes : les COVs, les produits chimiques industriels et toxiques (TICs) et les produits chimiques de guerre (CWAs). La **Figure 1.1** présente un exemple de réglementations concernant ces gaz et récapitule plusieurs limites d'expositions. Comme le montre cette figure, une large gamme de concentrations peut être concernée par une réglementation donnée. Dans le cas des COVs, des limites de détection allant de 25 ppm pour le phénol à 250 ppm pour l'acétone sont requises. Le cas du benzène est lui aussi révélateur puisque suivant la limite d'exposition choisie, une concentration maximale de 500 ppm ou de 1 ppm peut être envisageable. La détection de ces gaz nécessite donc de mettre au point des capteurs, avec la difficulté supplémentaire de devoir détecter des gammes de concentration pouvant varier sur 2 à 4 décades suivant le gaz considéré.

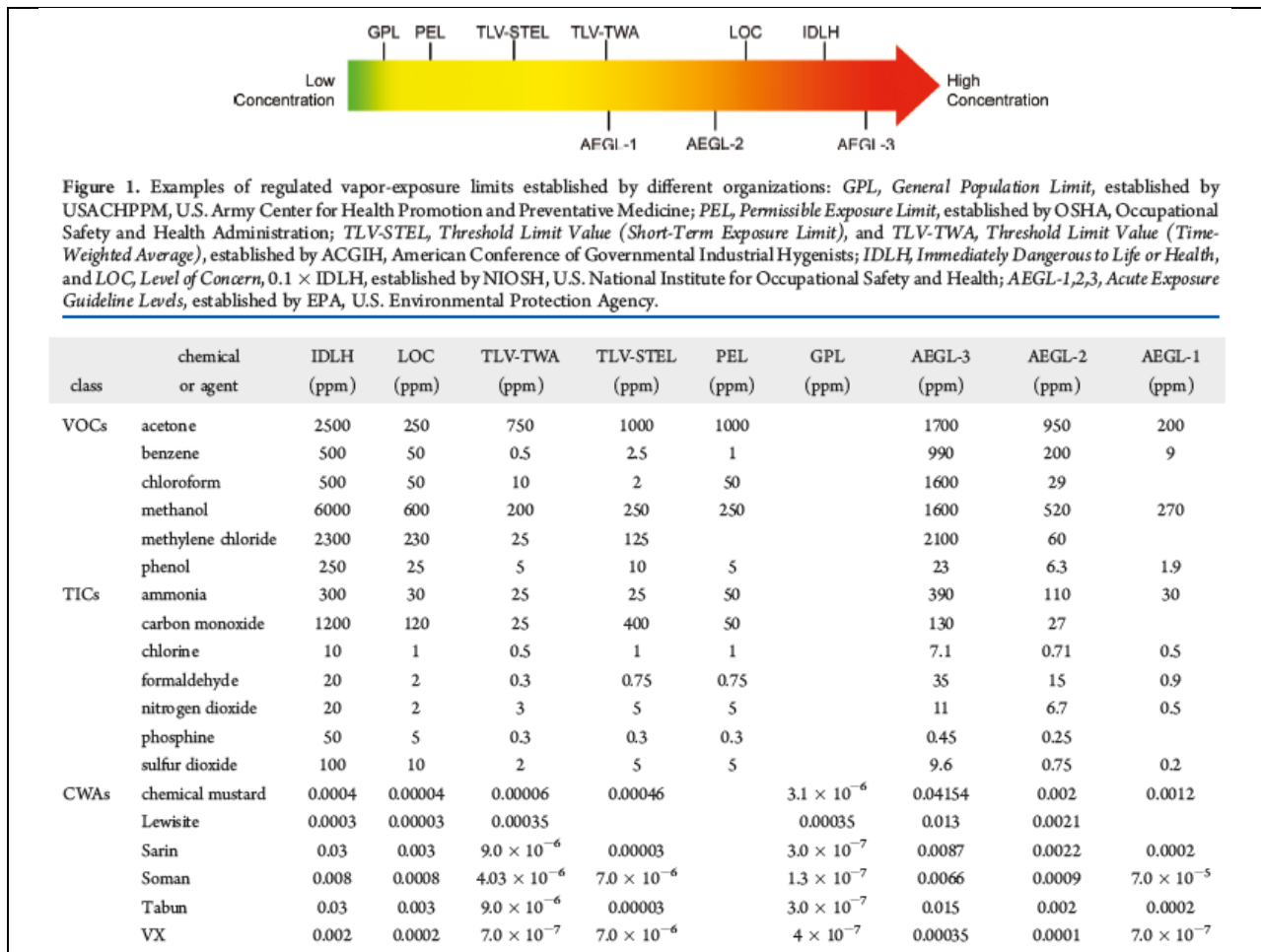


Figure 1.1 : Exemples de réglementations concernant 3 grandes classes de gaz toxiques : les COVs, les produits chimiques industriels et toxiques (TICs) et les produits chimiques de guerre (CWAs).
Extrait de [4].

Cependant, la conception de capteurs est rendue compliquée par la difficulté d'obtenir une grande sélectivité en présence d'interférences importantes i.e. par la difficulté de quantifier la présence d'un gaz parmi un mélange. La **Figure 1.1** illustre combien l'humidité peut par exemple poser problème. A pression ambiante, une humidité relative de 100% correspond à une concentration de 30 000 ppm [5]. Dans le cas des COVs émis par des procédés industriels, la gamme de concentration à considérer se trouve sous la barre des 2000 ppm [6]. Il est donc nécessaire de disposer de capteurs pouvant détecter ce type de concentration au milieu d'un mélange riche en interférents (même dans le cas où seule l'humidité ambiante est présente).

Différentes catégories de détecteurs ont été développées jusqu'à présent pour tenter de répondre à cette problématique et vont maintenant être présentées.

1.1.2 Les solutions de détection existantes.

1.1.2.1 Les différents types de capteurs.

De manière générale, un détecteur permet de quantifier la présence d'un analyte et est composé de 3 éléments élémentaires [7], comme schématisé par la **Figure 1.2** :

- Un élément de détection chimique ou un élément de reconnaissance.
- Un élément appelé *transducteur*.
- Une partie dédiée au traitement du signal acquis.

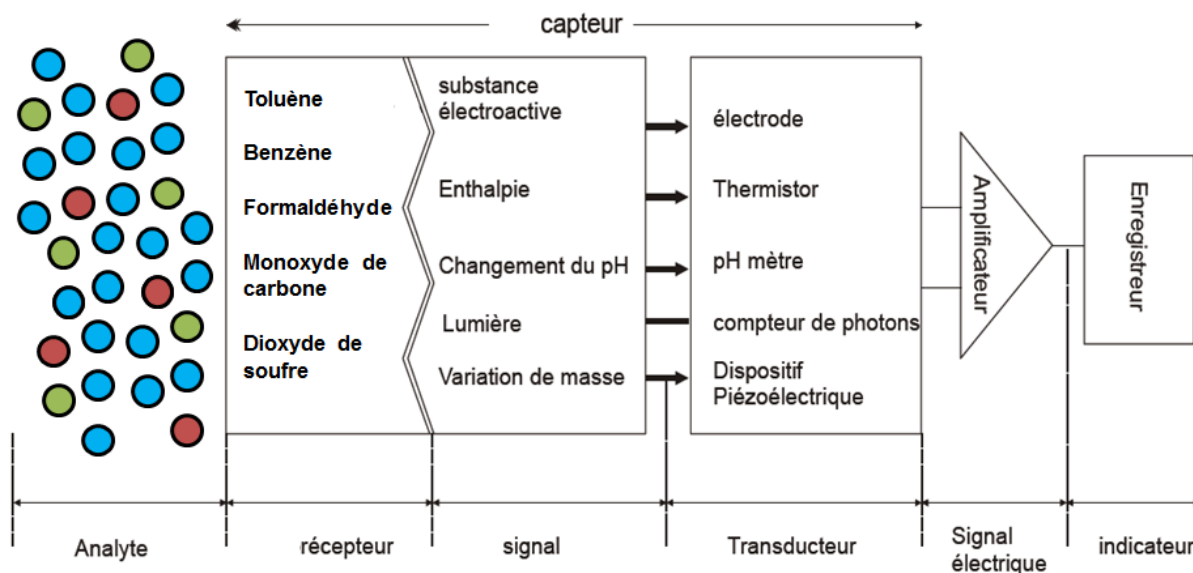


Figure 1.2 : Représentation schématique d'un exemple de détecteur ainsi que de ses différents constituants élémentaires.

L'interaction de l'élément de reconnaissance avec son environnement peut induire une variation de différents paramètres, comme cela peut être le cas pour un matériau exposé à un gaz. Des variations de pH, d'enthalpie ou de masse peuvent ainsi se produire et traduire la présence d'un analyte. Le rôle du transducteur est de transformer cette information en un signal interprétable et quantifiable pour le dernier élément (schématisé en **Figure 1.2** par l'amplificateur et l'enregistreur).

Une grande variété de dispositifs basés sur des principes ou des matériaux différents a ainsi été développée jusqu'à présent. Dans le cas de la détection gaz, il peut être judicieux de classer les approches selon le mécanisme de transduction utilisé [1]. Six catégories de détecteurs ont été suggérées par la division de chimie analytique de l'*Union Internationale de la Chimie Pure et Appliquée* (en anglais *International Union for Pure and Applied Chemistry*, IUPAC en abrégé) [8]:

- (1) Détecteurs optiques.
- (2) Electrochimiques.
- (3) Electriques.
- (4) Gravimétriques.
- (5) Calorimétriques.
- (6) Magnétiques.

La détection *optique* s'appuie sur les changements d'une onde électromagnétique résultant de son interaction avec un analyte. Des phénomènes tels que la fluorescence ou l'absorption peuvent par exemple être utilisés, permettant dans ce dernier cas la détection de différents gaz suivant la longueur d'onde choisie. La transduction *électrochimique* permet la détection d'espèces électro-actives via un transfert de charges entre un solide/liquide et une électrode. De façon générale, trois électrodes sont immergées dans un électrolyte afin de faciliter la conduction des ions entre elles. Les détecteurs à transduction *électrique* reposent sur une interaction de surface avec le gaz d'intérêt, et couvrent un large panel de détecteurs allant des détecteurs à capacitance à ceux basés sur des barrières de type Schottky ou sur la variation de la conductivité électrique avec les détecteurs à base d'oxydes métalliques. La transduction *calorimétrique* s'appuie quant à elle sur les variations de température générées par des réactions chimiques ou par la variation de la conductivité thermique en présence d'analytes. Ces évolutions sont transformées en signaux électriques via des changements de résistance, de courant ou de potentiel. Les détecteurs *magnétiques* reposent sur les modifications des propriétés paramagnétiques du gaz analysé. Une description plus détaillée de ces différentes techniques de transduction pourra se trouver dans différents ouvrages ([1] par exemple).

La transduction optique est possible pour différents gaz comme le méthane par exemple. Différents gaz peuvent être détectés en même temps mais requiert alors plusieurs sources lasers. L'intégration de ce type de capteur demeure complexe en raison de la difficulté de miniaturiser cette source lumineuse [9]. Les capteurs à l'état solide sont quant à eux fréquemment utilisés. Sans fonctionnalisation supplémentaire, ils présentent cependant une réponse identique envers un groupe de gaz offrant la même affinité électrochimique avec la surface sensible. Fonctionnant parfois à haute température (400°C), ils peuvent par ailleurs être consommateurs en terme d'énergie [10].

Le mode de transduction *gravimétrique* présente en revanche l'avantage de pouvoir être miniaturisé et d'atteindre des sensibilités élevées et résolues [11]. Ce type de détection a été abordé dans le cadre de ces travaux de thèse et va être détaillé maintenant.

1.1.2.2 La détection gravimétrique.

Deux aspects seront abordés dans le cadre de la détection gravimétrique. Le premier sera lié à son principe et aux sensibilités envisageables avec ces dispositifs. La nécessité d'utiliser une couche mince destinée à rendre sensible les capteurs apparaîtra, ainsi que certaines contraintes associées à ces matériaux. Le second point important d'un capteur, i.e. sa sélectivité, sera ensuite abordé. Une solution envisagée au sein du Léti sera alors présentée.

Principe et sensibilité.

De façon générale, la détection gravimétrique repose sur les perturbations ou variations de masse ayant lieu à la surface du détecteur suite à l'interaction avec un fluide, ici un gaz [9]. Quel que soit le capteur considéré, une fonctionnalisation est nécessaire pour le rendre sensible. Cette couche a pour but d'incorporer un maximum de molécules en son sein, et ce afin de permettre une variation de masse détectable.

Ce type de transduction s'appuie sur l'utilisation d'un matériau piézoélectrique dont la fonction est de générer une onde acoustique. Ce matériau cristallin a en effet pour particularité de pouvoir coupler en son sein un stress mécanique à une polarisation électrique [12]. La perturbation induite par l'imposition d'une polarisation électrique peut se propager soit à la surface du dispositif, soit dans son volume. Une grande variété de capteurs gravimétriques existe mais trois catégories sont généralement dénombrées, comme présenté en **Figure 1.3** :

- (1) Les capteurs acoustiques à onde volumique (BAW pour *Bulk Acoustic Wave*).
- (2) Les capteurs acoustiques à onde de surface (SAW pour *Surface Acoustic Wave*).

(3) Les micros/nanopoutres résonnantes.

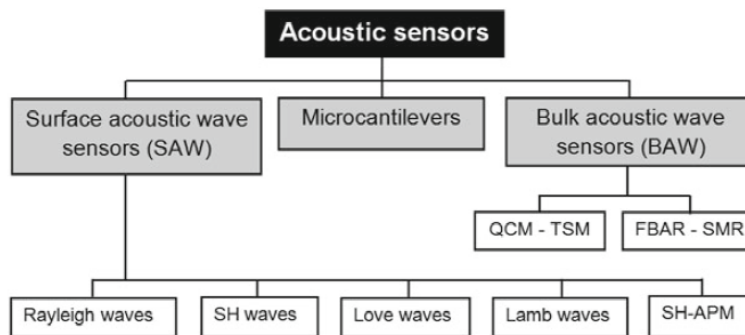


Figure 1.3 : Les différents types de dispositifs acoustiques utilisés comme capteurs. Extrait de [13].

Les BAW concernent aussi bien les microbalances à quartz (QCM pour *Quartz Crystal Microbalance*) que des résonateurs en couches minces (FBAR pour *thin Film Bulk Acoustic Resonator*), chacun étant constitué d'un matériau piézoélectrique résonnant entre deux électrodes métalliques. La structure d'un QCM est schématisée en **Figure 1.4.a** et **b**. La différence fondamentale entre ces deux dispositifs est leur fréquence de résonance, cette dernière étant plus élevée dans le cas des FBAR (autour de 1 GHz) en raison de l'épaisseur plus fine de matériau piézoélectrique.

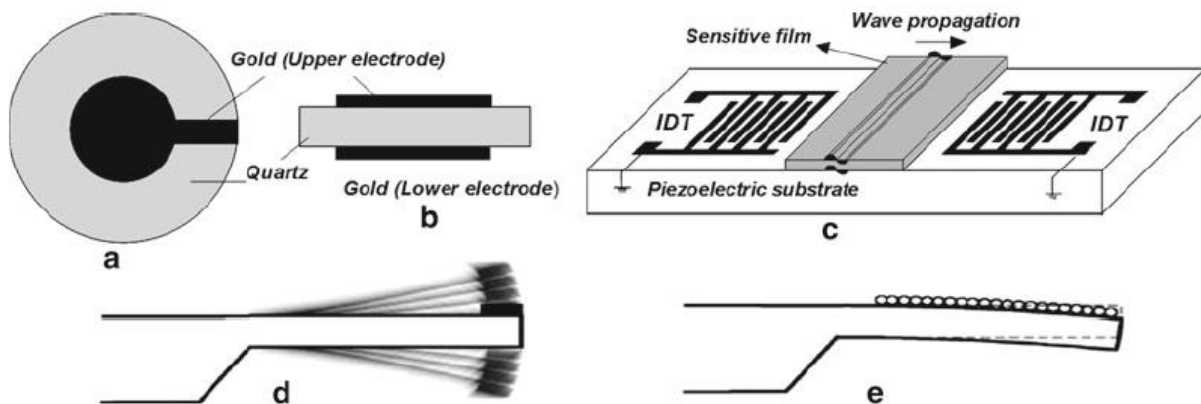


Figure 1.4 : Schéma des différents types de détecteurs gravimétriques (a,b) microbalance à quartz ; (c) détecteur à ondes acoustiques de surface ; (d,e) microcantilever - (d) en mode dynamique où l'absorption de molécules au sein de la couche sensible entraîne une variation de la fréquence de résonance et (e) en mode statique où une déflexion de la poutre se manifeste lors de l'absorption. Extraits de ([1], [14]).

Comme illustré en **Figure 1.5**, la détection consiste en la mesure d'un décalage de la fréquence de résonance de cet oscillateur mécanique. Cet écart de fréquence est lié à la masse de gaz adsorbé à la surface de la microbalance fonctionnalisée. L'interprétation de ce phénomène est dû à Sauerbrey [15] qui en 1959 obtint l'expression théorique reliant le

l'écart fréquentiel à la variation de masse. Cette expression est présentée par l'Équation 1.1 :

$$\Delta m = -\frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} S \Delta f \quad \text{Équation 1.1}$$

Où S est la surface de l'électrode (en m^2), f_0 la fréquence d'actuation (Hz), ρ_q la masse volumique du quartz et μ_q son module d'Young ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$ et $2,947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ respectivement).

Cette relation est valide pour des films rigides et suffisamment fins (au sens où l'écart de fréquence dû à la couche déposée est négligeable devant la fréquence de vibration du quartz). Dans le cas contraire, d'autres relations ont été proposées comme dans celui de la vibration d'un QCM dans un fluide [16]. En pratique, les QCM opèrent jusqu'à quelques centaines de MHz ce qui constitue une limite de ces dispositifs. En effet, au-delà, le cristal de quartz devient trop fin.

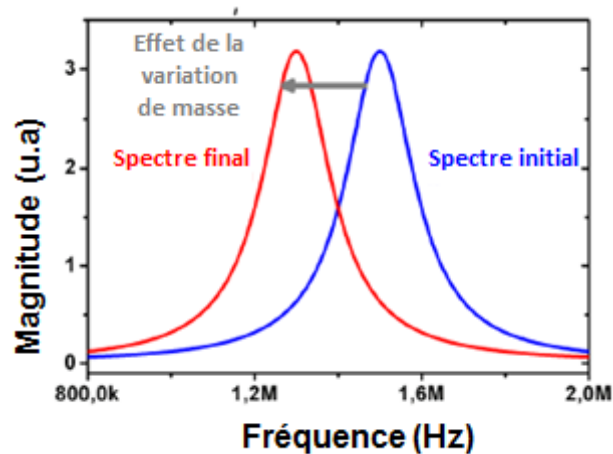


Figure 1.5 : Principe de fonctionnement d'un détecteur gravimétrique basé sur la mesure d'un écart de fréquence. Adapté de [9].

Les SAW sont plus sensibles que les BAW et présentent une structure différente, généralement constituée d'un substrat piézoélectrique à la surface duquel sont déposées deux électrodes métalliques. Un exemple de cette géométrie (en l'occurrence la plus répandue lorsque son application concerne les capteurs de gaz [1]) est schématisé en Figure 1.4.c. Une onde acoustique est générée par une électrode métallique, puis se propage à la surface du matériau sensible. Lorsque cette perturbation parvient à l'autre électrode, une différence de potentiel y apparaît et peut-être mesurée. La mesure de la variation de vitesse de propagation de l'onde donne accès à la masse adsorbée au sein de la couche sensible.

Les micro/nanopoutres peuvent quant à elles opérer à de plus hautes fréquences de résonance et aussi bien en régime dynamique que statique. Ces deux régimes sont schématisés en **Figure 1.4.d** et **e**. Différents modes d'excitation peuvent être choisis (électrostatique, piezoélectrique ou magnétique par exemple) ainsi que différentes méthodes de détection (capacitive, piézoélectrique ou magnétique). Les nano-poutres ont tout particulièrement connu un essor important ces dernières années en raison de leur capacité à mesurer de très faibles masses ou des forces réduites [9]. La réduction entre autre des dimensions de ces poutres a permis d'atteindre des sensibilités très élevées [13], théoriquement proches de 10^{-21} g.Hz⁻¹ [17] (là où les QCM présentent des sensibilités de l'ordre de 10^{-9} g.Hz⁻¹).

Les différentes catégories de capteurs gravimétriques se distinguent non seulement par le type d'onde acoustique mis en jeu mais surtout par leur sensibilité. La **Figure 1.6** récapitule les écarts importants pouvant exister entre elles. L'intérêt d'utiliser des micro-poutres et *a fortiori* des nano-poutres apparait ici. En diminuant leurs dimensions, de meilleures sensibilités peuvent être atteintes ce qui les rend attractifs pour des applications de type capteurs de gaz. En effet, fonctionnalisées à l'aide d'une couche sensible, les nano-poutres permettent de détecter des quantités bien plus faibles de gaz qu'un QCM ou un SAW fonctionnalisé de façon identique.

Sensors	Sensitivities (cm ² /g)	Minimum detectable mass density (ng/cm ²)
Flexural plate wave	100–1,000	~0.5
SH-SAW	65	1
FBAR	1,000–10,000	0.1–0.01
Quartz microbalance	10	10
SAW	151	1.2
Microcantilever	1,000–10,000	0.02–0.04

Figure 1.6 : Comparaison des sensibilités et des masses minimales détectables pour différents capteurs gravimétriques. Extrait de [13].

La **Figure 1.7** présente une illustration des architectures possibles pour ces nano dispositifs (NEMS). Dans le cas présenté par Fanget et al. [9] par exemple, ces dimensions représentent quelques centaines de nanomètres.

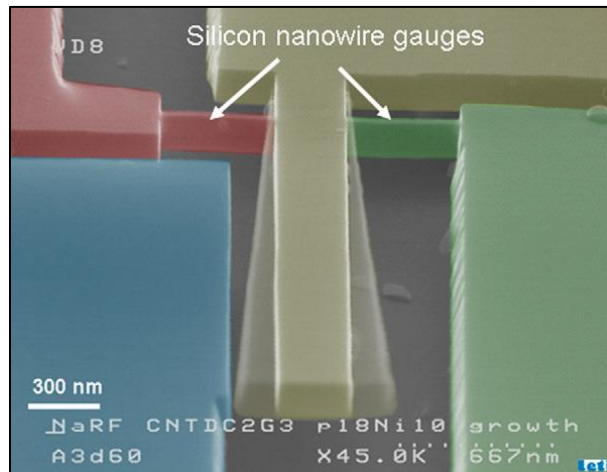


Figure 1.7 : Image d'une nano poutre vibrante obtenue par microscope électronique à balayage. Extraite de [9].

Capable de peser des masses très faibles, un NEMS nécessite comme tout dispositif gravimétrique une fonctionnalisation. Dans le cadre de la détection de gaz, cette dernière a pour but de permettre aux molécules de se fixer à la poutre et d'être pesées. Sans cette couche mince, le gaz a moins de probabilité de se fixer à la surface de la poutre, et donc d'être détecté. La **Figure 1.8** présente la réponse d'un NEMS non fonctionnalisé et sur lequel est déposée une couche sensible en fonction de la concentration de gaz (en l'occurrence d'octane).

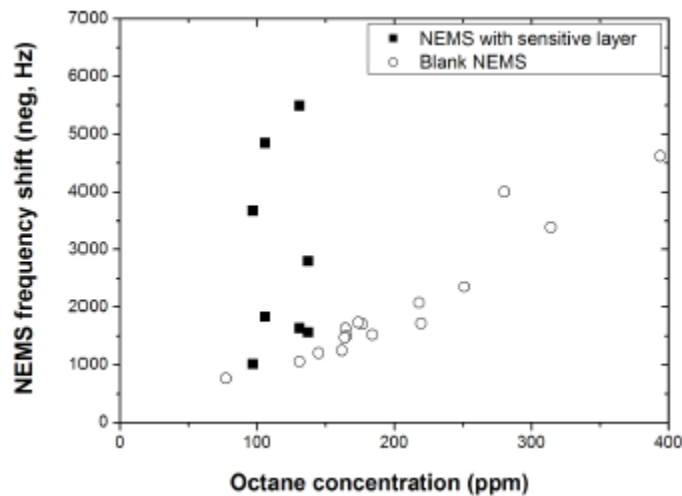


Figure 1.8 : Ecart de fréquence d'un NEMS en fonction de la concentration d'Octane pour un dispositif non fonctionnalisé et fonctionnalisé. Extrait de [11].

La sensibilité du dispositif est nettement améliorée dans le cas où une couche mince est déposée à la surface de la nano-poutre. Cette figure illustre clairement l'impératif de fonctionnaliser les nano-poutres afin de bénéficier de leur sensibilité

intrinsèquement très élevée. Au vu des dimensions des NEMS, seules des couches minces si possibles de l'ordre de 100 nm peuvent par ailleurs être envisagées comme fonctionnalisées.

Fonctionnaliser ce type de dispositif laisse entrevoir deux points importants. Tout d'abord, la couche mince ne devra pas emprisonner la poutre en remplissant les espaces dédiés à son déplacement. Ensuite, il est souhaitable qu'elle soit réalisée sur des puces NEMS de façon collective, c'est-à-dire à l'échelle d'une plaquette de silicium de 200 mm de diamètre avec une parfaite uniformité, homogénéité et reproductibilité. En effet les NEMS sont produits à une échelle industrielle, et leur fonctionnalisation doit donc idéalement pouvoir être réalisée dans des conditions similaires. Les couches minces étudiées dans ces travaux devront donc satisfaire à cette contrainte et être si possible déposés sous vide.

La sélectivité des capteurs gravimétriques.

Le principal inconvénient de la détection gravimétrique de gaz est lié à son manque de sélectivité. En effet, ce mode de transduction est sensible à une variation de masse, quelle qu'en soit l'origine. Il est par conséquent complexe pour un dispositif gravimétrique unique de faire une distinction entre deux gaz, le benzène et le toluène par exemple.

Différentes stratégies ont été proposées pour pallier à cet inconvénient [10]. Celle de réaliser un réseau de QCM ou de SAW présentant chacun une fonctionnalisation propre a par exemple été proposée. Ce concept de « nez électronique » présente cependant l'inconvénient d'être complexe à mettre en œuvre.

Une solution prometteuse est celle de s'appuyer sur les avantages de la chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet en effet de séparer les constituants d'un mélange gazeux via l'utilisation d'une colonne fonctionnalisée. En interagissant avec cette couche mince tout au long de son parcours dans la colonne, chaque constituant du mélange va être plus ou moins ralenti en fonction de son affinité avec le matériau. Il en résulte une séparation de l'échantillon gazeux initial. La miniaturisation de ce dispositif à l'aide des techniques de la microélectronique permet son intégration avec des NEMS. Comme schématisé en **Figure 1.9**, le couplage des deux dispositifs fonctionnalisés ouvre la voie à des capteurs de gaz sensibles et sélectifs, cf. [11].

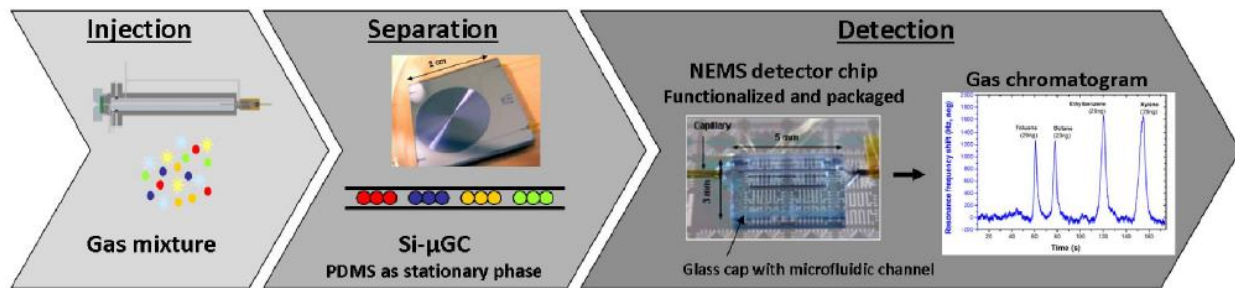


Figure 1.9 : Représentation schématique d'un capteur multi-gaz alliant une micro colonne de chromatographie et un détecteur NEMS. Extrait de [11].

Comme cela a été présenté jusqu'ici, la détection de gaz par des NEMS couplés à la μ GC présente différents avantages. Sensible et sélective grâce à l'utilisation des deux dispositifs en série, elle nécessite cependant une fonctionnalisation par une couche sensible. Ce matériau, nécessairement sous la forme de couche mince si possible déposée sous vide en raison des dimensions des dispositifs, doit pouvoir interagir le plus possible avec les gaz. La description des couches minces ayant été étudiées jusqu'à présent pour la fonctionnalisation de capteurs de gaz gravimétriques fait l'objet de la prochaine partie de ce chapitre.

1.2 Les matériaux développés pour la détection gravimétrique.

Un grand nombre de matériaux ont été développés dans le cadre de la détection gravimétrique de COVs, et de BTEX en particulier. Le but de cette partie est dans un premier temps de proposer un aperçu des différentes stratégies choisies pour obtenir de nouveaux matériaux sensibles, en se focalisant autant que possible sur l'un des BTEX : le toluène. Les polymères organiques puis organosiliciés seront d'abord présentés. Dans un second temps d'autres matériaux seront présentés ; ceux dont la structure a un impact sur leur interaction avec les gaz. Cette partie s'achèvera sur un rappel du cahier des charges issues du choix de la détection de gaz par NEMS allié à la μ GC. Les questions soulevées lors de la présentation des différents matériaux seront récapitulées. Ces travaux de thèse tenteront d'y apporter des éléments de réponse, et la méthode choisie sera présentée.

1.2.1 Les matériaux déposés à partir de solutions.

De par leur squelette constitué de longues chaînes flexibles, les polymères peuvent potentiellement incorporer en leur sein de grandes quantités de substances étrangères. Ils ont ainsi été largement utilisés dans la détection gravimétrique de gaz en raison de leur capacité à contenir les analytes dans leur volume libre et ce de façon réversible [12]. La possibilité de modifier leur structure moléculaire ainsi que leur composition a permis

l'étude d'un grand nombre de polymères présentant différents groupes fonctionnels. De plus, de nombreuses couches minces de polymères présentent de bonnes propriétés d'adhérence et peuvent être déposées sur de nombreux substrats.

Ces travaux présentent généralement l'avantage d'être facilement comparables, un facteur de mérite quantifiant l'affinité du matériau envers les gaz d'intérêt ayant fréquemment été calculé. En effet, cette affinité peut être quantifiée via le coefficient de partition ou facteur K. Ce coefficient est le rapport entre la concentration de gaz solubilisé dans le polymère (notée c_s) sur celle injectée dans son environnement proche (notée c) :

$$K = \frac{c_s}{c} \quad \text{Équation 1.2}$$

Dans le cas des polymères, ce facteur ne dépend généralement pas de la concentration de gaz considérée (l'interaction est souvent supposée être en régime de Henry, régime qui sera décrit plus loin). Il dépend en revanche fortement du couple solide/gaz et de la température notamment. Plus ce facteur est élevé et plus le matériau présente une affinité élevée avec le gaz considéré. En effet, à conditions d'exposition données (température et concentration de gaz), une plus grande concentration d'analyte est absorbée au sein d'un matériau présentant un facteur K important.

1.2.1.1 Les polymères organiques.

Le **Tableau 1.2** propose un récapitulatif de l'affinité des polymères les plus fréquemment mentionnés vis-à-vis du toluène.

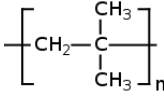
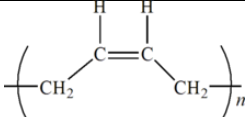
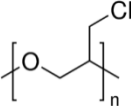
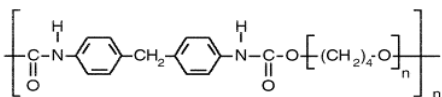
Nom du polymère	Unité élémentaire	Facteur K	Ref.
Poly(iso butylène) (PIB)		1000	[18][19]
		1010	[20]
		1400	[20]
		2300	[21]
		1600	[22]
Polybutadiène (PBD)		2250	[18]
Poly(epichlorohydrine) (PECH)		1670	[18] [19]
Polyetherurethane (PEUT)		1352	[23]

Tableau 1.2 : Affinité de différents polymères organiques vis-à-vis du toluène.

L'utilisation de ce facteur de mérite permet effectivement une comparaison aisée entre les différents matériaux. Bien que des variations soient observées selon les sources choisies (notamment pour le PIB) les valeurs du coefficient de partition vis-à-vis du toluène se situent généralement entre 1000 et 2000 environ. Elle a par ailleurs été observée pour plusieurs techniques de mesure (QCM, SAW ou chromatographique). Différents travaux illustrent davantage cet aspect ([18] ou [24] par exemple).

Le **Tableau 1.2** laisse supposer par ailleurs que la chimie du polymère ne semble pas prédominante dans le cas de l'interaction avec le toluène. En effet, un matériau comme par exemple le PEUT ne présente pas une affinité très différente de celle d'un PIB, bien que leurs compositions chimiques soient très différentes (le PEUT présentant des groupes aromatiques par exemple). La question de la réponse temporelle de ces matériaux n'est malheureusement pas toujours abordée, ni l'impact de leur épaisseur sur l'interaction avec les gaz.

1.2.1.2 Les polymères organosiliciés.

Différents polymères organosiliciés ont été étudiés pour la détection gravimétrique de toluène. Le **Tableau 1.3** propose un récapitulatif des affinités obtenues pour ces matériaux. Les mêmes conclusions que dans le cas des polymères organiques apparaissent. Les facteurs K sont ici aussi compris entre 1000 et 2000, et ce quelle que soit la chimie choisie. Les travaux d'Hierlemann et al. [25] sont de ce point de vue révélateurs non seulement pour le toluène, mais aussi pour le benzène et le *p*-xylène. En effet, des polymères organosiliciés présentant des compositions chimiques très différentes ont été étudiés dans ces travaux. Comme le montre le **Tableau 1.3**, un polymère aussi complexe que le CSVAL ne semble pas présenter davantage d'affinité envers le toluène qu'un PDMS ou un PMPS. Ces matériaux présentent pourtant des liaisons aromatiques ou des groupes aliphatiques par exemple. Il en va de même dans le cas des deux autres BTEX mentionnés plus haut, leurs facteurs K ne variant pas suivant le polymère considéré (environ 400 pour le benzène et 3000 pour le *p*-xylène).

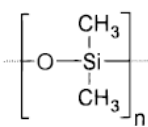
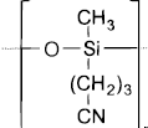
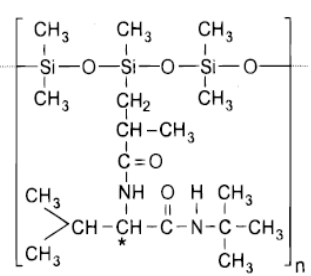
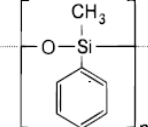
Nom du polymère	Unité élémentaire	Facteur K	Ref.
Polydiméthylsiloxane (PDMS)		1870 1200 512	[18] [25] [23]
Poly[methyl(cyanopropyl)siloxane] (PMCCPS)		1300	[25]
Poly[methyl(2-carboxy(D-valinyl-tert-butylamide)propyle) siloxane] (CSVAL)		1000	[25]
Poly(methylphenylsiloxane) (PMPS)		1200	[25]

Tableau 1.3 : Affinités de différentes couches organociliées vis-à-vis du toluène.

Comme cela a été mentionné, très peu de travaux présentent les réponses cinétiques des couches sensibles. Les travaux d'Horrillo et al. [26] sont intéressants, puisqu'ils présentent la réponse d'un capteur gravimétrique en fonction du temps et des concentrations de toluène injectées. La **Figure 1.10.a** présente les réponses obtenues pour des SAW fonctionnalisés avec du PDMS, du polybutadiène (PBD) et du polyetherurethane (PEUT). Les créneaux de concentrations ne sont pas présentés, mais les temps de retour à l'état initial sont inférieurs à 5 min. Il est à noter qu'Hierlemann et al. [27] ont fonctionnalisé une micro poutre par une couche de PEUT et reportent la réponse cinétique de leur dispositif après correction de la dérive. Cette réponse est présentée en **Figure 1.10.b** mais ne permet pas de donner une évaluation précise du temps de réponse du dispositif. Les auteurs annoncent un temps de réponse de l'ordre de 3 min, et ont réalisé des temps d'exposition et de purge à l'azote d'environ 15 min.

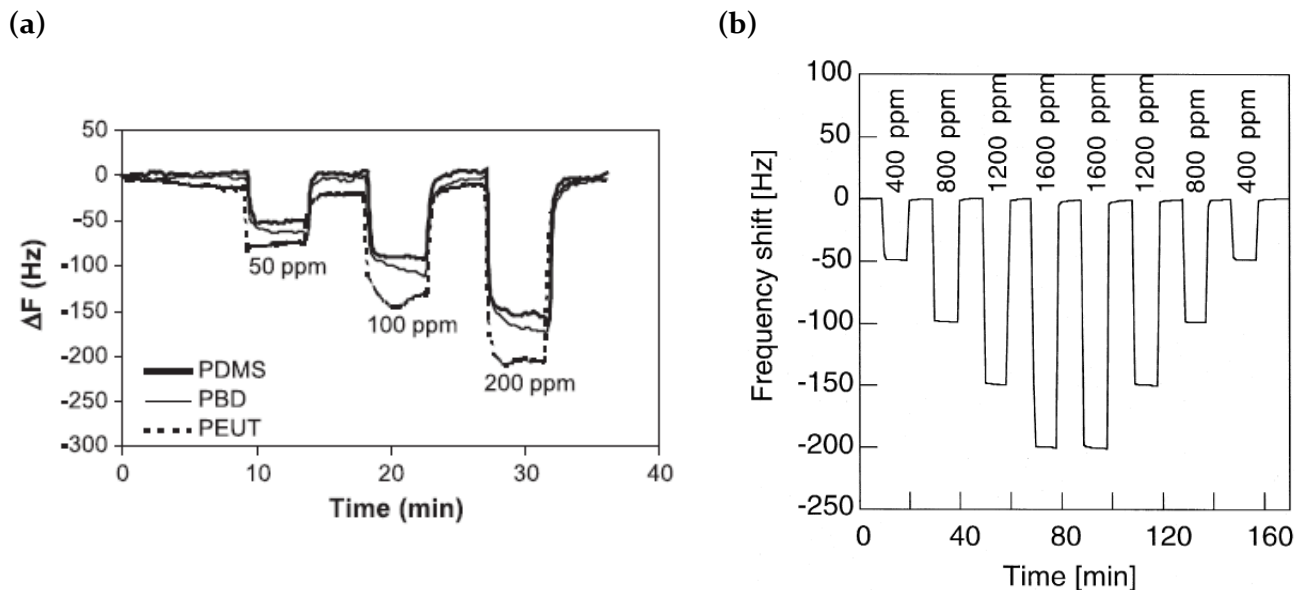


Figure 1.10 : Ecart de fréquence en fonction de la concentration de toluène pour (a) 3 polymères de 90 nm d'épaisseur exposés et (b) une couche de PEUT de 3,7 μm déposée sur un cantilever. Extraits respectivement de [25] et [29].

1.2.1.3 Les matériaux poreux.

En plus des polymères organiques et organosiliciés, des travaux ont été réalisés afin d'introduire volontairement de la porosité ou des « cages » au sein des matériaux [22]. De manière générale, un matériau poreux présente un ratio surface sur volume élevé. La surface accessible par le gaz d'intérêt au sein de la couche de fonctionnalisation, la *surface spécifique*, permet d'accroître la sensibilité du capteur associé. C'est pour cette raison que des matériaux poreux ont été appliqués à la détection de gaz, par détection gravimétrique ou non [28]. Les travaux de Sasahara et al. [29] illustrent cet aspect dans le cas de silices mésoporeuses bien que la détection ne soit pas gravimétrique. La **Figure 1.11** présente ainsi l'impact de la surface spécifique de silices mésoporeuses sur la quantité de toluène adsorbée. A mesure que cette surface augmente, l'affinité du matériau envers le toluène s'accroît. Cet effet a aussi été vu dans le cas de la détection d'eau (cf. [30]).

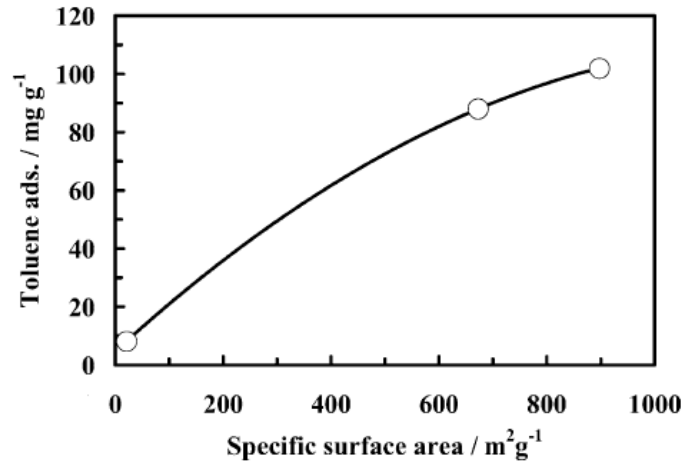


Figure 1.11 : Quantité de toluène adsorbée pour une concentration de 100 ppm d'analyte par une poudre de silice mésoporeuse en fonction de sa surface spécifique. Extrait de [29].

Des travaux ont aussi montré l'impact bénéfique que pouvait avoir la porosité sur les réponses temporelles de certains capteurs fonctionnalisés. La **Figure 1.12** présente la diminution des temps de réponse envers différents gaz (benzène, éthanol et toluène) de capteurs résistifs lorsque de la porosité est incorporée au sein de la couche sensible [28]. Une diminution très nette apparaît pour ces différents gaz, et est interprétée en termes de phénomènes de diffusion.

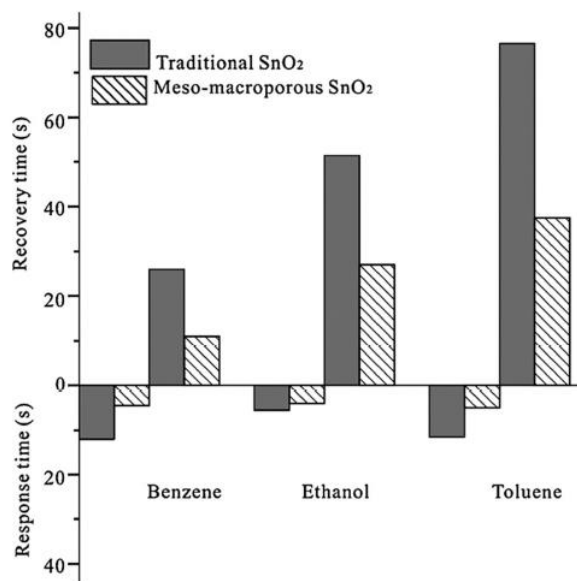


Figure 1.12 : Comparaison des temps de réponse de matériaux de type SnO₂ traditionnels (granulaires) et poreux. Extrait de [28].

Très peu d'études quantifient malheureusement l'affinité des matériaux obtenus en termes de facteur K, et une comparaison s'avère ici difficile. Néanmoins, quelques travaux peuvent être présentés.

Les travaux de Jarret et Finklea [22] sur des matériaux présentant des « cages » montrent la possibilité d'atteindre de meilleurs facteurs K, annoncés jusqu'à 70 000 dans le cas du toluène. Les temps de réponses vis-à-vis du toluène sont de l'ordre de 2 min. Ce matériau (appelé $\text{Ni}(\text{SCN})_2(4\text{-picoline})_4$) a été développé afin d'offrir un réseau de cavités ou de canaux aux gaz d'intérêt. Ces auteurs proposent donc l'interprétation selon laquelle la forte affinité de ce matériau est liée aux dimensions du toluène proche de celles des cavités présentes au sein du polymère. Cependant, le manque de stabilité des matériaux obtenus est un désavantage majeur pour la détection de gaz [20]. Le facteur K diminue en effet d'environ 30% en deux semaines et cette perte correspond à la diminution de l'épaisseur du film. Ce manque de stabilité expliquerait pourquoi il n'a pas encore été possible de trouver d'autres articles traitant de ces matériaux pour la détection gravimétrique de toluène.

Des phtalocyanines déposées par spray-coating ont aussi été étudiées sous gaz [23] ainsi qu'en milieu liquide [31]. Leurs coefficients de partition, proches dans certains cas de 7400, sont élevés (voir notamment les travaux de Harbeck et al. [26]). Des phénomènes de saturation ont néanmoins lieu. En effet, au-delà d'une certaine concentration, la relation linéaire entre écart de fréquence et concentration de toluène est perdue.

Des travaux ont aussi été réalisés en vue d'obtenir des polymères à impression moléculaire (MIP pour *Molecular Imprinted Polymers*). Les travaux de Fu et Finklea [21] montrent ainsi que cette méthode peut permettre dans le cas d'un PIB d'accroître les facteurs K (jusqu'à 16 000) mais au dépend du temps de réponse du matériau.

L'impact de l'introduction de porosité dans un matériau sensible a par ailleurs été montré par Lévit et al. [33] dans le cas du toluène précisément. La **Figure 1.13** illustre cet impact dans le cas d'un polymère fluoroalkyle non poreux d'une part et rendu poreux par l'expansion rapide de solutions supercritiques. Une claire augmentation de la sensibilité du capteur est obtenue lorsque de la porosité est incorporée, sans cette fois nuire à son temps de réponse.

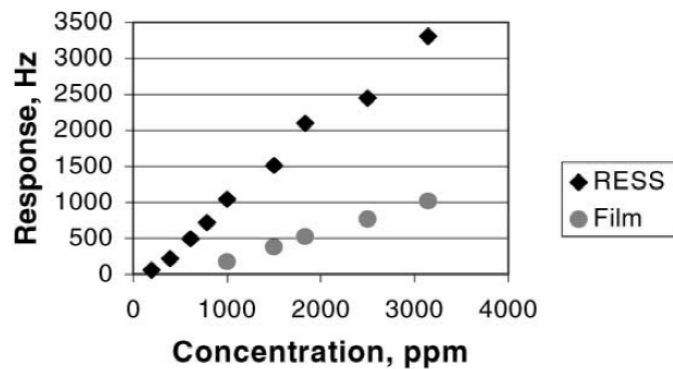


Figure 1.13 : Ecart de fréquence d'un SAW fonctionnalisé à l'aide d'un polymère fluoroalkyle poreux (déposé par expansion rapide de solutions supercritiques, soit RESS pour *Rapid Expansion of Supercritical Solutions*) et non poreux.

Il est à noter que des zéolites sous forme de couches minces ont été déposées pour des capteurs d'humidité par QCM ([34-35]) et récemment sur micro-poutre pour la détection d'éthanol [36]. D'autres gaz ont été étudiés, et la revue de Xu et al. [37] en donne différents exemples. De même, des réseaux métallo-organiques ont été étudiés pour la détection de COVs par QCM [38].

Les matériaux présentés jusqu'ici sont généralement déposés par spin-coating ou par spray-coating. Certains travaux ont été réalisés sur des matériaux déposés sous vide, et vont maintenant être présentés.

1.2.2 Les matériaux réalisés sans solvants.

Des travaux ont été menés afin de réaliser des dépôts d'organosiliciés pour fonctionnaliser des colonnes de chromatographie [39] ou des QCM ([40]-[42]). Ces différents travaux ne quantifient pas l'affinité des gaz en termes de facteur K et une comparaison reste donc difficile. Néanmoins, différentes notions y sont abordées.

Les travaux d'Andreeva et al. [43] se sont par exemple intéressés à l'interaction entre le toluène, l'eau et un matériau déposé à partir de triméthylmethoxysilane (TMMOS: $C_5H_{14}OSi$). L'impact de l'hydrophobie et de la structure granulaire des matériaux obtenus est souligné. Selon ces travaux, un matériau hydrophobe présentant une plus grande surface accessible au gaz est adapté à la détection de toluène. Il aurait été intéressant de connaître l'impact de l'épaisseur de la couche ou de la concentration de toluène sur l'interaction avec le gaz. Mais une seule concentration de gaz et une seule épaisseur ont été étudiées. D'autre part, la surface et la sensibilité du QCM choisi n'ayant pas été données, il n'est pas possible de remonter au facteur K pour une meilleure comparaison.

D'autres travaux concernant des couches minces déposées par voie plasma ont aussi été réalisés dans le but de détecter des COVs par QCM. Différents organosiliciés déposés par dépôt chimique assisté par plasma ont été étudiés pour des COVs (éthanol, méthanol, acétone et chloroforme) ([45-47]). Ces matériaux contenant principalement des atomes de carbone, de silicium et d'oxygène permettent de fonctionnaliser des QCM et de détecter ces gaz. L'interprétation proposée est liée à l'hydrophobie de ces matériaux (dans le cas du tetraethoxysilane [44]), à la porosité induite par les liaisons Si-(CH₃)₃ et CH_x, mais aussi par la présence de liaisons Si-OH (comme dans le cas des travaux de Boutamine et al. [45] réalisés sur un dépôt assisté par plasma à partir d'hexamethyldisiloxane). Ces travaux ne présentent malheureusement pas de facteur K, ce qui aurait permis une meilleure comparaison. Les réponses cinétiques sont en revanche présentées mais une interprétation à l'aide d'un modèle théorique n'est pas proposée.

Comme cela a été décrit jusqu'à présent, un large panel de matériaux a été étudié afin de détecter des gaz d'intérêt. Le récapitulatif présenté ici ne se veut pas exhaustif, tant le nombre de matériaux testés sous gaz est élevé (des matériaux comme les fullerènes ont par exemple été étudiés [47]). Il permet néanmoins de tirer quelques conclusions générales.

Concernant le toluène détecté par QCM, une grande diversité de polymères a été déposée et leurs facteurs K varient généralement entre 1000 et 2000. Quelques matériaux comme les phtalocyanines par exemple présentent des facteurs K jusqu'à 7400, ou des MIP jusqu'à 16 000. Dans le cas des organosiliciés déposés par CVD assisté par plasma, l'interaction des matériaux vis-à-vis des gaz est fréquemment interprétée en termes d'hydrophobie et de surface accessible aux gaz. Les facteurs K ne sont en revanche jamais calculés, rendant plus difficile une comparaison avec d'autres matériaux.

1.3 Les matériaux étudiés dans de ces travaux de thèse.

1.3.1.1 *Le cahier des charges.*

Comme cela a été mentionné auparavant, le choix d'une détection gravimétrique impose des conditions aux films étudiés : ces derniers doivent être uniformes, adhérents et fins. D'autre part, ils doivent présenter une bonne stabilité dans le temps et ce aussi bien d'un point de vue chimique que physique. L'adhérence est un point crucial car le matériau doit vibrer de façon synchrone avec l'onde acoustique, y compris lors de l'interaction avec le gaz. Dans le cas contraire, des écarts de fréquence parasites peuvent se produire et interférer dans la mesure [12]. Les films permettant de fonctionnaliser un dispositif acoustique doivent par ailleurs être acoustiquement fins, c'est-à-dire ne pas

excéder environ 1% de la longueur d'onde de l'onde acoustique [48]. En pratique les épaisseurs des matériaux étudiés pour ce type de transducteur n'excèdent pas quelques micromètres.

En plus de ces contraintes associées au choix d'une détection gravimétrique, le choix du type de l'utilisation d'un NEMS impose lui aussi des contraintes sur le procédé de dépôt. Les dépôts effectués sans solvant apparaissent comme des solutions avantageuses, permettant de ne pas emprisonner la poutre dans l'espace dédié à son déplacement. Le cahier des charges associé à ces contraintes est récapitulé dans le **Tableau 1.4**.

Champ d'application de la couche sensible	Contraintes à respecter
Détection gaz	Sensibilité, reproductibilité, pas de vieillissement, temps de réponse réduit.
Détection gravimétrique	Fonctionnalisation nécessaire. Dépôt uniforme, adhérent, fin ($< \mu\text{m}$)
Fonctionnalisation de nano ou micro dispositifs : - NEMS. - Microcolonne de chromatographie.	Faible épaisseur ($< 200 \text{ nm}$), uniformité à l'échelle d'un wafer, reproductibilité. Conforme, et si possible dépôt à faible température ($< 400^\circ\text{C}$).

Tableau 1.4 : Récapitulatif du cahier des charges des couches sensible étudiées dans le cadre de cette thèse.

1.3.1.2 Les objectifs de ces travaux de thèse.

Au vu de ces différentes contraintes, ces travaux se sont intéressés à l'étude sous gaz des organosiliciés déposés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) pour la fonctionnalisation des NEMS pour la détection de COVs. De tels matériaux généralement appelés par leur abréviation SiOCH sont connus dans le domaine des interconnexions en microélectronique. Hydrophobes, déposés par une technique sous vide, présentant une composition chimique a priori intéressante pour la détection de BTEX, ils répondent au cahier des charges présenté plus haut. Ils sont d'une part variés, tant par leur composition chimique que par leurs structures possibles [49]. En effet, différents précurseurs peuvent être utilisés selon des conditions de dépôts variées, aboutissant à des matériaux aux compositions chimiques différentes ([50] par exemple). Ces matériaux offrent ainsi une occasion d'étudier l'impact de la composition chimique sur l'affinité de matériaux vis-à-vis de BTEX, en l'occurrence le toluène. D'autre part, il est aussi possible de les rendre volontairement poreux et plus précisément microporeux. Cet aspect les rend prometteurs pour la détection de COVs aromatiques. Une présentation plus détaillée des SiOCH (poreux ou peu poreux) sera réalisée au sein des chapitres expérimentaux 3 et 4. L'approche associée pour les rendre poreux est appelée approche

porogène [51] et sera décrite plus en détail en chapitre 4. La technique de dépôt par PECVD sera quant à elle présentée en chapitre 2.

De plus, l'analyse de l'affinité de ces matériaux envers le toluène permet d'aborder des aspects sur lesquels l'état de l'art ne semble pas offrir pas de conclusion claire. La nécessité d'avoir un matériau hydrophobe est par exemple contradictoire avec celle de présenter des liaisons Si-OH. Ces dernières sont jugées plus aptes à interagir avec les COVs, mais sont préjudiciables à l'hydrophobie des matériaux. L'impact de l'épaisseur de la couche mince sur son affinité envers les gaz est rarement abordé dans la littérature. Dans le cadre de la détection gravimétrique, cette question est cependant importante. L'interprétation théorique des temps de réponse est, elle aussi, rarement proposée, tout comme les résultats expérimentaux de la réponse dépendant du temps. Une telle modélisation de la réponse d'un capteur fonctionnalisé serait pourtant intéressante pour élaborer de nouvelles couches sensibles. Finalement, il serait aussi intéressant d'étudier divers matériaux poreux afin de mieux connaître l'impact de la structure de la porosité sur l'interaction d'une couche sensible avec un gaz d'intérêt.

Pour toutes ces raisons, les SiOCH ont été étudiés dans ces travaux de thèse afin de proposer des matériaux plus sensibles aux BTEX. L'objectif a été d'élaborer de nouvelles couches minces adaptées à la détection par un dispositif NEMS couplé à une microcolonne de chromatographie.

L'étude d'un grand nombre de ces matériaux n'est cependant pas envisageable à l'aide de nano-poutres. Le choix a donc été fait de travailler à l'aide de QCM, certes moins sensibles mais plus faciles et plus rapides à mettre en œuvre. Cette technique a donc été utilisée afin d'analyser en régime dépendant du temps et à l'équilibre différents SiOCH, et d'en proposer quelques-uns pour la détection par nano-poutre.

Les objectifs et le contexte de la thèse ayant été présentés, il est aussi maintenant nécessaire de préciser les modèles théoriques généralement employés pour développer de nouveaux matériaux sensibles aux gaz. Bien que les mécanismes mis en jeu ne soient pas toujours compris ou détaillés, différents modèles ont en effet été développés pour rendre compte de l'interaction entre un gaz et un solide. En présenter les principaux est l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

1.4 Interaction solide/gaz : quelques-uns des principaux modèles analytiques.

Il est possible de classer les modèles d'interprétation de l'interaction gaz/couche sensible en deux grandes familles suivant la manière choisie pour décrire les phénomènes en jeu. En effet, l'interaction solide/gaz peut être vue comme de la solvation du gaz dans le solide ou bien comme un phénomène d'adsorption. Les modèles les plus répandus pour ces deux familles vont maintenant être présentés.

1.4.1 Un modèle de solvation : la théorie LSER.

Cette approche est basée sur les théories de solubilisation d'un solide dans une solution. L'idée est de faire un parallèle entre ce phénomène et l'incorporation d'un gaz dans un polymère. Cette description a d'autant plus de poids que l'interaction a généralement lieu dans tout le volume du polymère. Historiquement, les modèles de solubilisation ont été appliqués aux phénomènes de rétention dans une colonne chromatographique de type gaz-liquide (voir [52] ou par exemple l'article de revue de Poole [53] pour davantage de détails sur cet aspect).

Un de ces modèles, le modèle LSER (pour *Linear Solvation Energy Relationship*) a ainsi été appliqué à la détection gravimétrique ([55-56]). Différents auteurs ont ensuite tenté d'appliquer ce modèle à un grand nombre de polymères.

Le modèle LSER a pour but de rendre compte de l'évolution du facteur K. Ce modèle initialement de solvation a été proposé en imaginant 3 étapes lors de l'interaction entre le gaz et le solide (voir [54] et [57] pour une discussion plus détaillée de cette modélisation dans le cas de la chromatographie). Ce mécanisme est illustré en **Figure 1.14**.

- (1) La « formation » d'une cavité au sein du matériau considéré.
- (2) La réorganisation des molécules constituant le matériau afin de limiter le désordre créé par la création de cette cavité.
- (3) Finalement la molécule de gaz est introduite dans cette cavité et les interactions avec les molécules constituant le matériau ont lieu. Des interactions de types dispersion, d'orientation, dipolaire et hydrogène sont alors considérées.

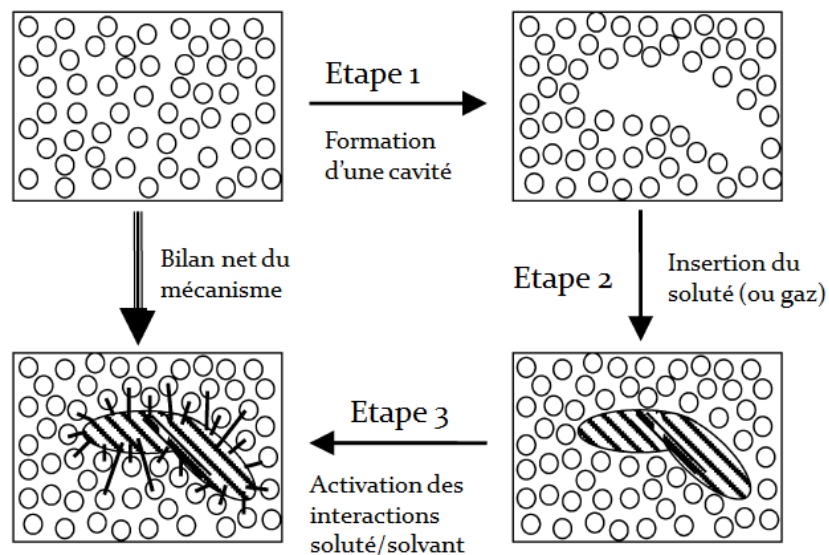


Figure 1.14 : Illustration du modèle de procédé de solvation basé sur le mécanisme de création de cavité. Adapté de [57].

Le principe de l'équation LSER est de supposer que le facteur K résulte du bilan énergétique de ces trois étapes et que ces variations d'énergie peuvent se combiner de façon linéaire. Elle prend généralement la forme suivante :

$$\log K = c + rR_2 + s\pi_2^H + a \sum \alpha_2^H + b \sum \beta_2^H + l \log L^{16} \quad \text{Équation 1.3}$$

Les termes (c , r , s , a , b et l) désignent les paramètres du polymère étudié (dits paramètres LSER) tandis que les autres désignent ceux du gaz. En dehors du terme $\log L^{16}$ qui correspond aux forces de London (encore appelées forces dispersives par les auteurs de la théorie LSER [56]), les autres termes correspondent aux forces d'interaction. R_2 est ainsi une mesure de la polarisabilité du gaz et est plus important dans le cas où des électrons délocalisés sont présents. Le terme π_2^H correspond à la capacité d'une molécule à stabiliser une charge ou un dipôle voisin tandis que les termes $\sum \alpha_2^H$ et $\sum \beta_2^H$ désignent respectivement la capacité à donner ou recevoir un atome d'hydrogène. Ces différentes forces sont schématisées en **Figure 1.15**.

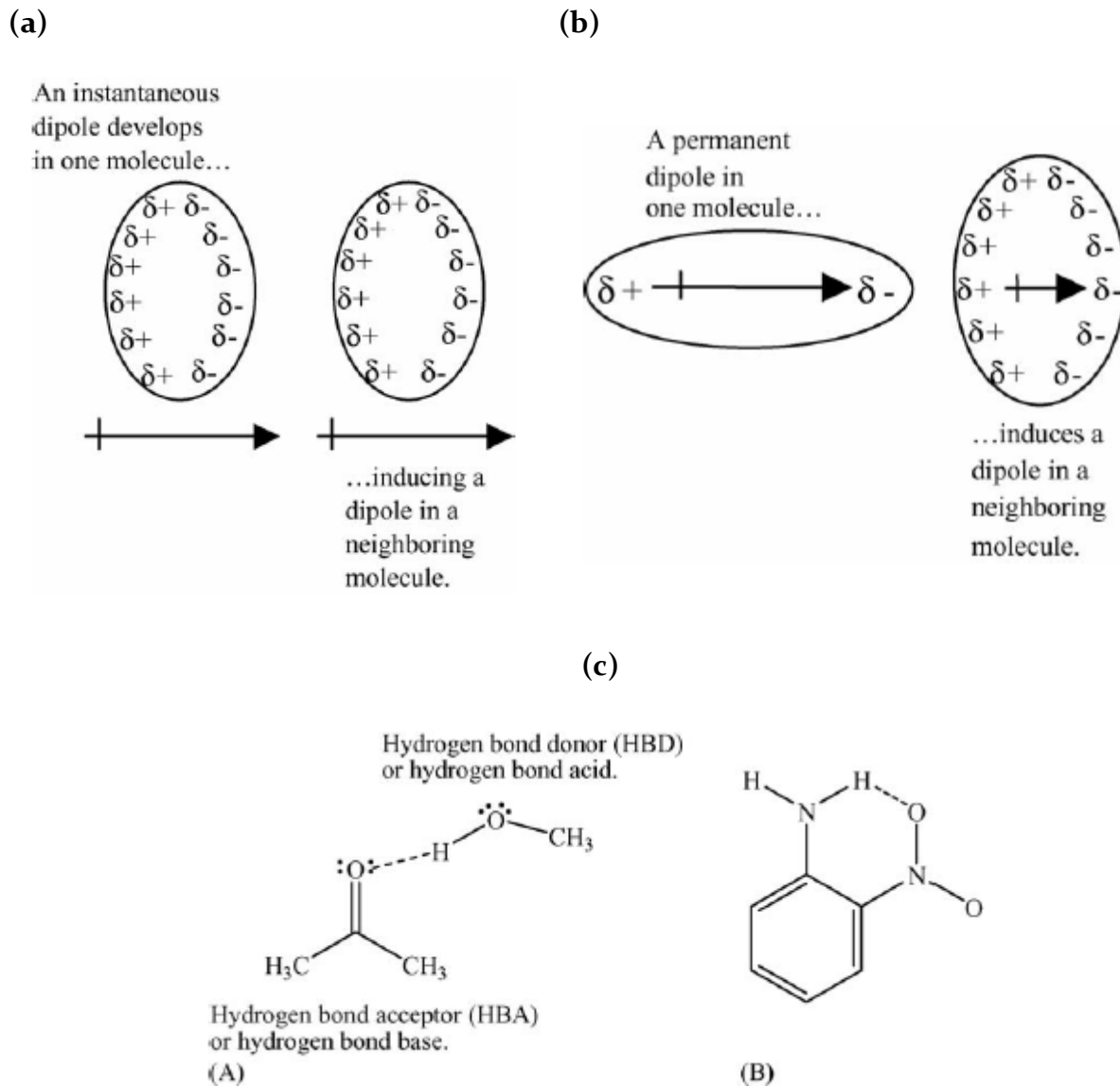


Figure 1.15 : Les différences forces mises en jeu dans la théorie LSER (a) les forces de dispersion (London) (b) induites par des dipôles et (c) liées à des liaisons hydrogène.

L'idée de ce modèle est de supposer que lorsque les paramètres LSER de différents gaz ont été tabulés, il est possible de remonter à ceux d'un matériau en l'exposant à différents gaz connus. Ainsi, la détermination des paramètres LSER d'un polymère considéré permettra de prévoir à l'avance son affinité avec n'importe quel gaz considéré. La **Figure 1.16** illustre cette démarche par exemple dans le cas de polymères organosilicés étudiés par Hierlemann et al. [57]. Ces polymères ont été caractérisés selon cette équation, et une interprétation en termes de coefficients LSER a été proposée.

polymer	c	r	s	a	b	l	R^2	$SE_{\log K}$	F
PDMS	(0.18) ^a	(-0.05)	(0.21)	0.99	(0.10)	0.84	0.969	0.127	155
standard error	(0.13)	(0.18)	(0.20)	0.23	(0.23)	0.03			
PMCPs	(-0.12)	(0.02)	1.65	2.71	0.38	0.72	0.981	0.107	258
standard error	(0.11)	(0.13)	0.14	0.19	0.17	0.03			
PMPS	(-0.20)	(-0.03)	0.97	1.11	(0.10)	0.86	0.983	0.101	285
standard error	(0.12)	(0.13)	0.13	0.18	(0.16)	0.03			
PMAPS	(-0.01)	(-0.23)	0.97	1.99	(0.24)	0.83	0.975	0.109	205
standard error	(0.10)	(0.14)	0.14	0.19	(0.18)	0.03			
PMiPCAS	(0.13)	(-0.16)	0.79	2.36	(0.28)	0.77	0.939	0.163	80
standard error	(0.15)	(0.20)	0.22	0.29	(0.26)	0.04			
CSVAL	(0.02)	(0.05)	(0.23)	2.22	0.46	0.85	0.974	0.112	197
standard error	(0.11)	(0.14)	(0.16)	0.20	0.18	0.03			

^a Values in parentheses are not statistically significant (standard error larger than 50% of the actual value) but are included for comparison.

Figure 1.16 : Exemple de paramètres LSER pour différents polymères organosilicés. Figure extraite de [57].

La théorie LSER repose cependant sur un certain nombre d'hypothèses.

- Elle suppose une relation linéaire entre les différents paramètres proposés, ces derniers étant par ailleurs supposés indépendants les uns des autres.
- Elle ignore les phénomènes de transport.
- Elle suppose que le mécanisme de création de cavité est valide pour décrire la solubilisation du gaz dans le matériau.

En raison de ces hypothèses, cette théorie présente certaines limites. Elle ne rend pas compte de l'évolution temporelle de l'interaction entre un matériau et un gaz, ni ne traite le cas où la quantité de gaz solubilisée n'est pas linéaire avec celle présente dans son environnement. L'absence de corrélation entre les différents paramètres n'est par ailleurs pas toujours vérifiée. Certains auteurs attirent l'attention sur le fait que lorsque des interactions dispersives sont prédominantes, alors ce modèle parvient à prédire le facteur K . En revanche, lorsque des interactions non isotropes ont lieu, une perte de précision a lieu pour le modèle LSER [42]. Sa mise en oeuvre nécessite d'autre part d'exposer le matériau d'intérêt à un grand nombre de gaz différents, et ce afin d'atteindre ses coefficients LSER avec le moins d'incertitudes possible. Une discussion plus complète de ces différentes limites peut être trouvée dans [56].

Malgré tout, ce modèle est fréquemment appliqué dans le cas de polymères et des conclusions sont proposées concernant le développement de polymères pour la détection de gaz. Les coefficients LSER des BTEX ont été tabulés et sont présentés en **Tableau 1.5**. D'après ces valeurs, ces gaz sont plus susceptibles d'interagir avec un polymère via des forces dispersives ainsi que par polarisabilité.

Paramètre LSER	R_2	π_2^H	$\sum \alpha_2^H$	$\sum \beta_2^H$	$\log L^{16}$
Benzène	0,61	0,52	0	0,14	2,786
Toluène	0,601	0,52	0	0,14	3,325
Ethylbenzène	0,613	0,51	0	0,15	3,778
Xylène	0,613	0,52	0	0,16	3,839

Tableau 1.5 : Coefficients LSER pour les BTEX, d'après [58].

Selon Grate [59], le développement de matériaux présentant des forces dispersives passe par l'introduction de groupes aliphatiques. Ces groupes sembleraient accroître les forces dispersives et améliorer l'interaction avec le toluène. Les cas du PIB et du PDMS sont ainsi donnés comme exemples. Cette introduction de groupes aliphatiques peut être une piste de développement de nouveaux matériaux présentant de plus fortes affinités avec le toluène, via des interactions dispersives. Il peut donc s'avérer intéressant d'augmenter leur nombre au sein d'un matériau afin d'augmenter son facteur K vis-à-vis du toluène.

D'autres modèles ont été développés pour interpréter l'interaction entre un solide et un gaz. Ces modèles dits d'adsorption vont maintenant être présentés.

1.4.2 Les modèles d'adsorption.

Le terme *adsorption* revêt un sens assez large, puisque selon Rouquerol et al. [60] ce phénomène a lieu « lorsqu'une surface solide est exposée à un gaz ou un liquide et se définit par l'enrichissement du matériau ou l'augmentation de la densité du fluide dans l'environnement directe d'une interface ». Un grand panel de modèles a donc été développé pour décrire les phénomènes associés à cette définition, et le présent paragraphe va en présenter quelques-uns des principaux.

1.4.2.1 Notions générales.

Le terme adsorption a déjà été défini plus haut, mais cette interaction entre un fluide et une surface solide peut être qualifiée de *physisorption* ou de *chimisorption* selon l'énergie de la liaison mise en jeu. Lorsque cette énergie est de l'ordre de 10 kJ.mol⁻¹, alors l'adsorption est dite physisorption. Elle a pour caractéristique d'être réversible et de pouvoir présenter une adsorption en multicouches aux pressions relatives élevées. La chimisorption met quant à elle en jeu des énergies plus élevées (soit environ 100 kJ.mol⁻¹), proches de celles nécessaires pour activer des réactions chimiques similaires. Liée à des sites réactifs présents en surface d'un solide, elle induit nécessairement une monocouche [61].

Le terme *surface spécifique* désigne la surface accessible par unité de masse (mesurée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) d'un matériau par une molécule choisie comme sonde. L'évaluation de cette aire dépend de plusieurs paramètres comme par exemple la molécule choisie ou la méthode expérimentale [62]. La méthode la plus employée est l'adsorption d'azote ou d'argon à 77 Kelvin. La mesure de ce paramètre par ces techniques standards étant difficile à réaliser dans le cas des couches minces, le terme *porosité* (ou *taux de porosité*) lui sera préféré dans le cadre de cette étude. Cette grandeur est définie comme le ratio entre le volume libre et le volume solide présents au sein du matériau. Le volume libre concerne la porosité totale c'est-à-dire accessible au gaz d'intérêt ou non (respectivement porosité ouverte et fermée).

Le volume poreux est constitué de *pores* dont les dimensions permettent de qualifier les solides poreux considérés. Trois familles ont été proposées par l'IUPAC :

- Les micropores, pour des tailles de pores inférieures à 2 nm.
- Les mésopores pour des dimensions comprises entre 2 et 50 nm.
- Les macropores lorsque les pores dépassent 50 nm.

Caractériser des solides présentant de telles structures de pores passe par la mesure de leur *isotherme* d'adsorption, c'est-à-dire de la quantité de gaz adsorbé par quantité de matière de solide considéré en fonction de la pression relative de gaz injectée dans l'environnement du matériau (à température fixée). Une telle isotherme donne de par sa forme même plusieurs informations sur la structure de la porosité du matériau, avant même que ne soient réalisés des calculs plus précis [61]. Cinq types d'isothermes ont ainsi été identifiés par l'IUPAC et sont présentés en **Figure 1.17**.

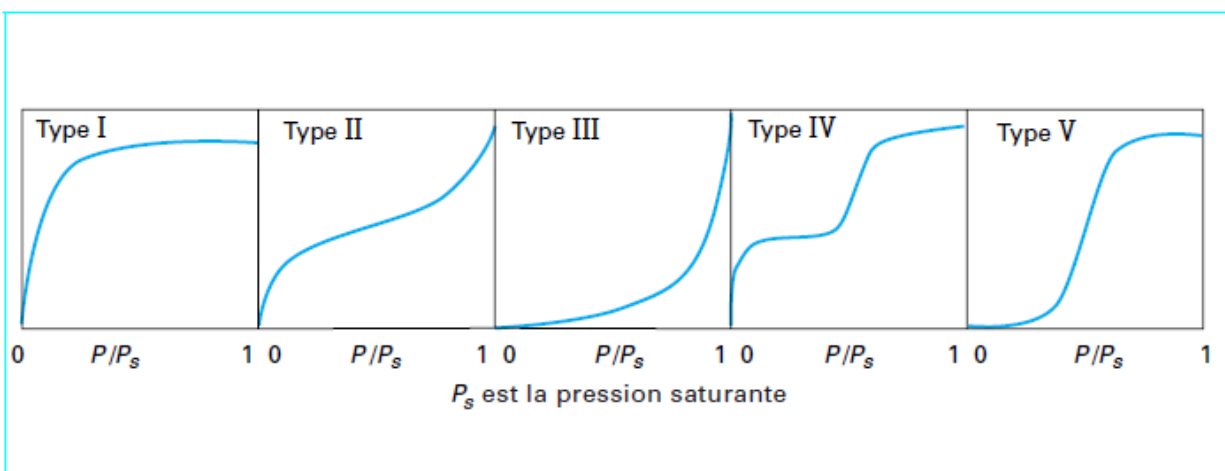


Figure 1.17 : Classification des isothermes d'adsorption, extraite de [63].

Il est en effet possible de classer la plupart des isothermes selon ces 5 types. L'isotherme de **type I** est caractérisée par sa montée abrupte et son plateau et est souvent

obtenue pour des solides microporeux. Une diminution de la taille des pores se traduit par un abaissement de la pression relative nécessaire pour remplir les micropores [61]. Les isothermes de **type II** s'observent au contraire pour des solides non poreux ou macroporeux, dans lesquels une transition entre une adsorption monocouche et multicouche peut avoir lieu. Le cas suivant est moins fréquent [62]. Les isothermes de **type III** sont en effet caractéristiques de solides non poreux ou macroporeux, mais pour lesquels l'interaction entre les molécules adsorbées et le solide est faible. Les solides mésoporeux sont quant à eux caractérisés par des isothermes de **types IV**. L'isotherme de **type V** concerne les solides microporeux ou mésoporeux, dans le cas où l'interaction avec la molécule adsorbée est faible. Ce cas est rarement observé, tout comme le sont les isothermes de **type III**.

La question se pose désormais de savoir quelles sont les théories qui ont été développées pour rendre compte de ces isothermes. Un grand nombre de modèles a été proposé selon deux approches : en considérant que l'adsorption est un phénomène de surface ou bien de volume. Seuls les principaux seront présentés ici, et plus de détails peuvent être obtenus dans les références suivantes ([65–69]).

1.4.2.2 *Les modèles analytiques les plus courants.*

Parmi les modèles les plus répandus d'adsorption en surface figurent les modèles de Henry, de Langmuir et de Brunauer, Emmett et Teller (modèle BET). Ils vont maintenant être présentés.

Le modèle de Henry

Ce modèle est le plus simple et prédit un accroissement linéaire de la quantité de gaz adsorbée avec la pression relative de gaz (ou la concentration) présente dans l'environnement de la surface considérée. En notant n la quantité de gaz adsorbée, c la concentration de gaz, ρ_s la masse volumique du solide adsorbant et K_H la constante de Henry, il vient :

$$\rho_s n = K_H c \quad \text{Équation 1.4}$$

Toujours valable pour peu que la plage de concentration considérée soit assez faible, cette relation linéaire se dénomme généralement le régime ou domaine de Henry. Dans ce régime les quantités adsorbées sont généralement faibles [63].

Ce modèle n'est pas suffisant pour décrire l'ensemble des isothermes présentées en **Figure 1.17**. En effet, il ne peut rendre compte de la courbure d'une isotherme et de phénomènes de saturation par exemple. D'autres modèles ont donc été développés.

Le modèle de Langmuir

Proposé par Irving Langmuir au début du siècle dernier [69], ce modèle a été le point de départ de la plupart des avancées conceptuelles de la chimie de surface [70]. Bien que simple, il présente l'avantage de fournir une première interprétation des phénomènes d'adsorption aussi bien à l'équilibre qu'en régime dépendant du temps. Plusieurs mécanismes ont été proposés durant ses travaux mais seul un cas précis a été retenu comme étant le modèle de Langmuir [71]. Il réfère généralement à une situation où :

- (1) L'adsorption a lieu sur une surface plane et sur une seule monocouche.
- (2) Les sites d'adsorption sont localisés sur des sites distincts et d'énergie égale.
- (3) Aucune interaction n'a lieu entre molécules adsorbées.

En l'état, le modèle de Langmuir ne rend compte ni de l'existence de porosité ni même de physisorption en volume et ses hypothèses ne sont vérifiées que dans de rares cas [72]. Il est néanmoins très utilisé dans le cas d'adsorption dans des solides microporeux puisque il permet une interprétation aisée des isothermes de type I.

La première démonstration du modèle de Langmuir est une démonstration cinétique. Elle repose sur l'existence d'un nombre de sites disponibles Γ_0 à la surface du solide (en mol.m^{-2}) exposés à une concentration de gaz c (en mol.m^{-3}) et dont les molécules de gaz occupent ou quittent les sites libres en fonction de constantes cinétiques k_{on} et k_{off} (respectivement en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et en s^{-1}). La **Figure 1.18** présente une illustration du phénomène tel que ce modèle le décrit.

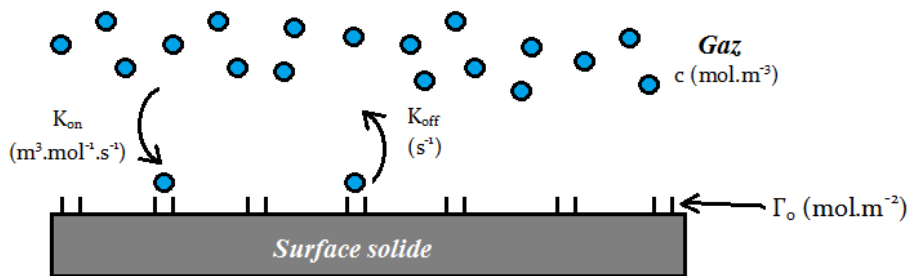


Figure 1.18 : Schéma illustrant l'adsorption de gaz au sein d'une surface solide selon le modèle de Langmuir. Les principaux paramètres utilisés par le modèle sont représentés sur la figure.

En réalisant un bilan de matière il est ainsi possible d'obtenir l'évolution du nombre de sites occupés Γ en fonction du temps :

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \underbrace{k_{on} c (\Gamma_0 - \Gamma)}_{\text{adsorption de molécules}} - \underbrace{k_{off} \Gamma}_{\text{désorption de molécules}} \quad \text{Équation 1.5}$$

A l'équilibre (lorsque $\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = 0$), le nombre de molécules adsorbées sur la surface (notée Γ_{eq}) s'exprime par :

$$\Gamma_{eq} = \frac{1}{1 + \frac{k_{off}}{k_{on}c}} \Gamma_0 \quad \text{Équation 1.6}$$

Une constante dite de Langmuir est généralement posée ($c_0 = \frac{k_{off}}{k_{on}}$, en mol.m^{-3} ici), et l'expression classique se retrouve ainsi [71]:

$$\Gamma_{eq} = \frac{1}{1 + \frac{c_0}{c}} \Gamma_0 \quad \text{Équation 1.7}$$

Initialement exprimée dans le cas d'une adsorption sur une surface, cette équation est aussi employée lorsque le phénomène a lieu en volume ([73-74]). Ce modèle a aussi récemment été utilisé dans la description du comportement d'un micro-concentrateur [74]. En ayant préalablement vérifié que la totalité du volume du matériau étudié participe à l'interaction avec le gaz, les quantités adsorbées peuvent être exprimées en quantités de gaz par volume de matériau étudié. L'équation de Langmuir devient ainsi :

$$\boxed{n_{eq} = \frac{1}{1 + \frac{c_0}{c}} n_0} \quad \text{Équation 1.8}$$

Avec n_{eq} et n_0 respectivement la quantité de gaz adsorbée et le nombre maximum de sites disponibles par unité de volume.

Deux cas limites caractéristiques des isothermes de type I se distinguent à partir de cette équation. Le premier correspond au cas où la concentration de gaz est négligeable devant c_0 ($c \ll c_0$), et le second où elle tend au contraire vers l'infini ($c \rightarrow \infty$).

Dans le premier cas limite, la quantité de gaz adsorbée est proportionnelle à la concentration de gaz injectée dans l'environnement du matériau. Ce comportement correspond au régime de Henry. En revanche lorsque $c \rightarrow \infty$, les sites disponibles au sein du matériau considéré sont tous occupés. Ces deux comportements sont illustrés en **Figure 1.19** où l'équation de Langmuir est tracé en fonction de la concentration d'un gaz (en *ppm* pour plus de commodité) et dans le cas où $c_0 = 400 \text{ ppm}$. Un régime de Henry se distingue effectivement mais seulement dans le cas où la concentration est inférieure à une centaine de *ppm*, puis un régime de saturation apparaît.

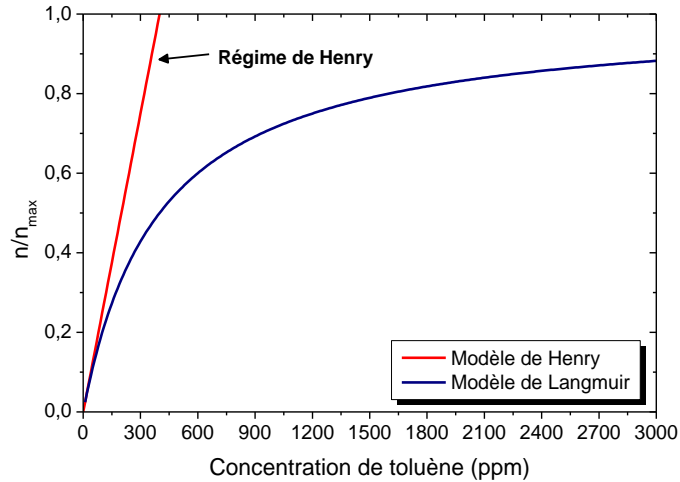


Figure 1.19 : Figure illustrant les isothermes obtenues via les modèles de Henry et de Langmuir pour un c_0 de 400 ppm et sur une plage de concentration de 0 à 3000 ppm de gaz.

Comme il a été présenté jusqu'ici, le modèle de Langmuir fournit une première interprétation de l'interaction d'un matériau avec un gaz à l'équilibre. Cependant, ce modèle propose aussi des expressions analytiques concernant l'évolution des quantités de gaz adsorbées en fonction du temps, pour peu que le temps de diffusion soit négligeable devant les temps d'adsorption et de désorption. En effet, en résolvant l'Équation 1.5, il est possible d'obtenir ces expressions pour d'une part l'exposition d'une couche à une concentration de gaz donnée puis d'autre part à sa purge par un gaz neutre (dans le cas d'une exposition à un créneau de concentration). La résolution de cette équation différentielle du premier ordre fournit ces deux expressions :

$$\begin{cases} n_{adsorption}(t) = n_{eq} \left(1 - e^{-t/\tau_{adsorption}}\right) \\ n_{desorption}(t) = n_{eq} e^{-t/\tau_{desorption}} \end{cases} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \tau_{adsorption} = \frac{1}{k_{on}c + k_{off}} \\ \tau_{desorption} = \frac{1}{k_{off}} \end{cases}$$

Équation 1.9

Il est à noter que selon ces expressions, la mise à l'équilibre d'un matériau exposé à une concentration de gaz donnée est nécessairement plus rapide que sa purge. En effet, selon ces expressions analytiques, $\tau_{desorption}$ est nécessairement plus grand que $\tau_{adsorption}$. D'autre part, ce temps de mise à l'équilibre dépend aussi de la concentration présente de gaz, ce temps étant inversement proportionnel à la concentration de gaz injectée dans l'environnement du matériau. Ces remarques ont été vérifiées sur le banc expérimental utilisé durant cette thèse et la validité du modèle de Langmuir pour étudier ce type de régime dépendant du temps a été démontrée dans le cas d'un polymère, le Poly(neopentyl methacrylate), déposé sur un QCM [75]. Le cas de SiOCH déposés par PECVD sera étudié dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Les équations de Langmuir peuvent donc, de par leur simplicité, fournir une première interprétation de l'interaction d'un fluide avec un matériau, non seulement à l'équilibre mais aussi d'un point de vue cinétique. Par conséquent, elles ont été appliquées dans différents cas, aussi bien dans l'étude de matériaux déposés sur QCM ([77-79]) que dans celle de micro concentrateurs [79], pour ne rester que dans le cadre de l'interaction avec un gaz. Adaptées au cas de la détection gravimétrique, elles seront utilisées dans le cadre de cette étude.

La simplicité du modèle de Langmuir a aussi entraîné l'émergence d'autres modèles. L'adsorption sous forme de multicouches a quant à elle été traitée par Brunauer, Emmett et Teller [80].

Le modèle BET

Le modèle proposé par Brunauer, Emmett et Teller (modèle BET) repose sur celui de Langmuir et permet de rendre compte des isothermes de type II et III. Selon ce modèle, les molécules adsorbées dans une monocouche peuvent à leur tour servir de sites d'adsorption pour la monocouche suivante, comme l'illustre la **Figure 1.20**. Le développement mathématique décrit en détail par ailleurs [71] est résumé ici. Le formalisme de Langmuir permet d'obtenir les taux d'adsorption et de désorption pour chaque couche adsorbée. Deux hypothèses sont alors nécessaires :

- (1) L'énergie d'adsorption est égale à l'énergie de condensation du gaz pour toute couche adsorbée au-dessus de la monocouche liée à la surface.
- (2) L'adsorption a lieu sur une infinité de monocouches.

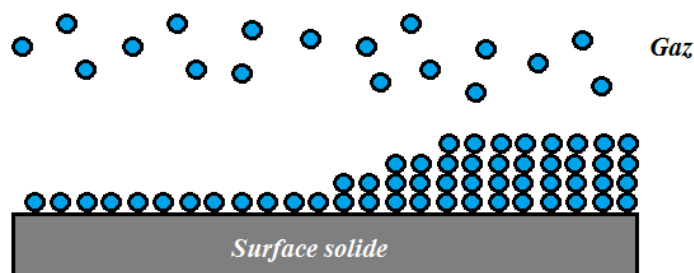


Figure 1.20 : Schéma illustration l'adsorption de gaz selon le modèle BET. Adapté de [81].

Une fois ces hypothèses posées, et en posant C_{BET} la constante BET, P la pression de gaz et P_0 la pression de gaz saturante, l'équation BET (**Équation 1.10**) est ainsi obtenue :

$$n_{eq} = \frac{C_{BET}(P/P_0)}{(1 - P/P_0)(1 - P/P_0 + C_{BET}(P/P_0))} n_0 \quad \text{Équation 1.10}$$

La constante C_{BET} est liée à la différence entre les énergies d'adsorption et de condensation du gaz considéré. Elle conditionne la forme de l'isotherme reproduite, puisque une isotherme de type II est obtenue si $C_{BET} > 2$ tandis qu'une isotherme de type III apparaît lorsque $0 < C_{BET} < 2$ [71]. La **Figure 1.21** illustre les isothermes obtenues dans ces différents cas.

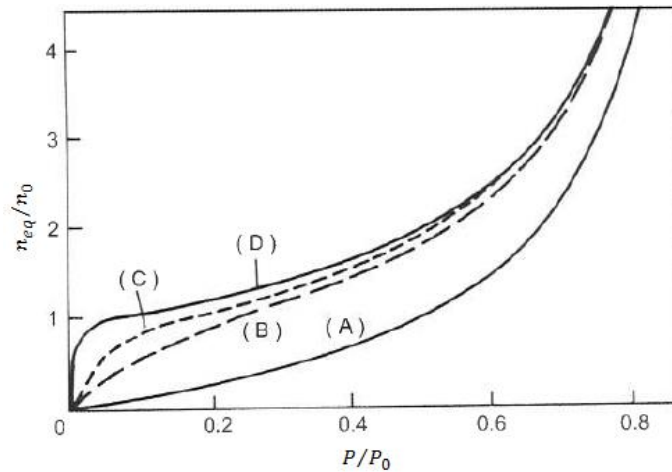


Figure 1.21 : Courbes de n_{eq}/n_0 en fonction de P/P_0 calculées à partir de l'**Équation 1.10** pour différentes valeurs de C_{BET} : (A) $C_{BET} = 1$, (B) $C_{BET} = 10$, (C) $C_{BET} = 100$ et (D) $C_{BET} = 10\,000$. Adapté de [82].

Dans le cas des études menées dans le cadre de cette thèse, des solides microporeux seront principalement étudiés. Ainsi, la grande majorité des isothermes analysées ici seront des isothermes de type I. Afin de proposer une première interprétation phénoménologique des résultats obtenus, seul le modèle de Langmuir sera appliqué. Des approches plus complètes existent. L'analyse des SiOCH peut en effet s'appuyer sur des simulations de dynamique moléculaires et des approches théoriques plus complètes, comme cela a récemment été réalisé par Lépinay et al. ([84-85]). Ce type d'étude requiert cependant des méthodes au-delà des objectifs des travaux présentés ici.

Une discussion plus approfondie de chaque modèle pourra se trouver dans les ouvrages de référence comme par exemple celui de Rouquerol et al. [60] ou encore de Lowell, Shields et al. [66].

1.5 Conclusion.

Ce chapitre a été l'occasion de présenter le contexte et la problématique des travaux de cette thèse. Comme cela a été décrit, la détection de gaz est une problématique en pleine croissance. Elle concerne de nombreux domaines industriels comme l'automobile, le transport de marchandises ou le suivi de procédés. Le contrôle de la qualité de l'air intérieur est aussi une question importante. Dans tous les cas, de nombreux gaz potentiellement émis de différentes sources sont à détecter. Ils peuvent avoir des conséquences sur la santé des populations comme c'est le cas des COVs aromatiques. Ces derniers apparaissent dans plusieurs domaines et ont parfois fait l'objet d'une réglementation, comme c'est le cas pour le benzène.

De nombreux systèmes de détection existent, reposant sur des différents principes : optiques, électrochimiques ou magnétiques par exemple. Dans certains cas, comme celui de la détection gravimétrique, une couche mince chimique doit être intégrée afin de rendre sensible le dispositif (et dans le cas idéal sélectif). De nombreuses couches ont été développées jusqu'à présent, principalement des polymères. D'autres matériaux comme des phtalocyanines ou des MIPs ont été également étudiés et présentent de bonnes affinités avec le toluène. Plus récemment, des organosiliciés ont été étudiés pour la détection de gaz par microbalance à quartz, et présentent une réponse vis-à-vis de certains gaz comme le méthanol ou le chloroforme.

Pour interpréter l'interaction d'un matériau vis-à-vis d'un gaz, différents modèles théoriques ont été développés. Ils ont été appliqués à la détection de gaz afin de tenter d'accroître la sensibilité des dispositifs existants. La théorie LSER a ainsi été proposée pour rendre compte de l'affinité des polymères vis-à-vis des gaz, et suggère qu'accroître la sensibilité d'un matériau vis-à-vis du toluène pourrait passer par l'introduction de groupes aliphatiques. Par ailleurs, les modèles issus des théories de l'adsorption permettent de supposer qu'accroître le nombre de sites disponibles pourrait avoir un effet bénéfique sur l'affinité du matériau. Cet accroissement pourrait passer par l'introduction de porosité ou plus précisément d'une plus grande surface accessible au gaz.

Afin d'accroître la sensibilité d'un matériau vis-à-vis du toluène, ces deux pistes suggèrent donc soit de travailler sur la chimie de surface des matériaux, soit sur leur porosité. Comme cela a été mentionné, il est possible de jouer sur ces deux paramètres en ce qui concerne le dépôt par PECVD de couches de SiOCH. Ces deux voies constituent les deux axes principaux de recherche de cette thèse et feront l'objet des chapitres 3 et 4. Auparavant, les différentes techniques expérimentales utilisées vont être décrites dans le 2^{ème} chapitre.

Références bibliographiques

- [1] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 1: Conventional Approaches*. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [2] G. F. Fine, L. M. Cavanagh, A. Afonja, and R. Binions, "Metal Oxide Semi-Conductor Gas Sensors in Environmental Monitoring," *Sensors*, vol. 10, no. 6, pp. 5469–5502, Jun. 2010.
- [3] N. Bonnard, M. Falcy, D. Jargot, and E. Pasquier, "Benzène-Fiche toxicologique." Institut National de Recherche et de Sécurité, 2011.
- [4] R. A. Potyrailo, C. Surman, N. Nagraj, and A. Burns, "Materials and Transducers Toward Selective Wireless Gas Sensing," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 11, pp. 7315–7354, Nov. 2011.
- [5] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74th edition. Boca Raton: CRC Press, 1993.
- [6] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa, and M. Takemori, "Effect of Pore Structure in Mesoporous Silicas on VOC Dynamic Adsorption/Desorption Performance," *Langmuir*, vol. 23, no. 6, pp. 3095–3102, Mar. 2007.
- [7] G. S. Korotchenkov, Ed., *Chemical sensors: fundamentals of sensing materials*, 1st ed. New York: Momentum Press, 2010.
- [8] A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman, "Chemical sensors: definitions and classification," *Pure Appl. Chem.*, vol. 63, no. 9, Jan. 1991.
- [9] S. Fanget, S. Hentz, P. Puget, J. Arcamone, M. Matheron, E. Colinet, P. Andreucci, L. Duraffourg, E. Myers, and M. L. Roukes, "Gas sensors based on gravimetric detection—A review," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 804–821, Dec. 2011.
- [10] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, and H. Ning, "A Survey on Gas Sensing Technology," *Sensors*, vol. 12, no. 12, pp. 9635–9665, Jul. 2012.
- [11] J. Arcamone, A. Niel, V. Gouttenoire, M. Petitjean, N. David, R. Barattin, M. Matheron, F. Ricoul, T. Bordy, H. Blanc, J. Ruellan, D. Mercier, N. Pereira-Rodrigues, G. Costa, V. Agache, S. Hentz, J. Gabriel, F. Balaras, C. Marcoux, T. Ernst, L. Duraffourg, E. Colinet, E. B. Myers, M. L. Roukes, P. Andreucci, E. Ollier, and P. Puget, "VLSI silicon multi-gas analyzer coupling gas chromatography and NEMS detectors," in *Electron Devices Meeting (IEDM)*, 2011 IEEE International, 2011, pp. 29.3.1–29.3.4.
- [12] D. S. Ballantine, R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G. C. Frye, and H. Wohltjen, *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, & Physico-Chemical Applications*. Academic Press, 1996.
- [13] V. Mortet, O. A. Williams, and K. Haenen, "Diamond: a material for acoustic devices," *Phys. Status Solidi A*, vol. 205, no. 5, pp. 1009–1020, May 2008.
- [14] F. M. Battiston, J.-P. Ramseyer, H. P. Lang, M. K. Baller, C. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt, "A chemical sensor based on a microfabricated cantilever array with simultaneous resonance-frequency and bending readout," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 77, no. 1–2, pp. 122–131, Jun. 2001.
- [15] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Z. Für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [16] K. Keiji Kanazawa and J. G. Gordon, "The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid," *Anal. Chim. Acta*, vol. 175, pp. 99–105, Jan. 1985.
- [17] Y. T. Yang, C. Callegari, X. L. Feng, K. L. Ekinci, and M. L. Roukes, "Zeptogram-Scale Nanomechanical Mass Sensing," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 583–586, Apr. 2006.
- [18] J. W. Grate, S. N. Kaganove, and V. R. Bhethanabotla, "Comparisons of polymer/gas partition coefficients calculated from responses of thickness shear mode and surface acoustic wave vapor sensors," *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 1, pp. 199–203, 1998.
- [19] J. W. Grate and E. T. Zellers, "The fractional free volume of the sorbed vapor in modeling the viscoelastic contribution to polymer-coated surface acoustic wave vapor sensor responses," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 13, pp. 2861–2868, 2000.
- [20] H. O. Finklea, M. A. Phillippi, E. Lompert, and J. W. Grate, "Highly sorbent films derived from Ni (SCN)₂ (4-picoline)₄ for the detection of chlorinated and aromatic hydrocarbons with quartz crystal microbalance sensors," *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 7, pp. 1268–1276, 1998.
- [21] Y. Fu and H. O. Finklea, "Quartz Crystal Microbalance Sensor for Organic Vapor Detection Based on Molecularly Imprinted Polymers," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 20, pp. 5387–5393, Oct. 2003.
- [22] M. R. Jarrett and H. O. Finklea, "Detection of Nonpolar Vapors on Quartz Crystal Microbalances with Ni(SCN)₂(4-picoline)₄ Coatings," *Anal. Chem.*, vol. 71, no. 2, pp. 353–357, Jan. 1999.
- [23] C. Fietzek, K. Bodenhofer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, S. Steinbrecher, F. Zhou, E. Plies, and W. Göpel, "Soluble phthalocyanines as coatings for quartz-microbalances: specific and unspecific sorption of volatile organic compounds," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 57, no. 1–3, pp. 88–98, Sep. 1999.
- [24] S. J. Patrash and E. T. Zellers, "Characterization of polymeric surface acoustic wave sensor coatings and semiempirical models of sensor responses to organic vapors," *Anal. Chem.*, vol. 65, no. 15, pp. 2055–2066, 1993.

- [25] A. Hierlemann, A. J. Ricco, K. Bodenhöfer, A. Dominik, and W. Göpel, "Conferring Selectivity to Chemical Sensors via Polymer Side-Chain Selection: Thermodynamics of Vapor Sorption by a Set of Polysiloxanes on Thickness-Shear Mode Resonators," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 16, pp. 3696–3708, Aug. 2000.
- [26] M. C. Horrillo, M. J. Fernández, J. L. Fontecha, I. Sayago, M. García, M. Aleixandre, J. P. Santos, L. Arés, J. Gutiérrez, I. Gràcia, and C. Cané, "Detection of volatile organic compounds using surface acoustic wave sensors with different polymer coatings," *Thin Solid Films*, vol. 467, no. 1–2, pp. 234–238, Nov. 2004.
- [27] A. Hierlemann, D. Lange, C. Hagleitner, N. Kerness, A. Koll, O. Brand, and H. Baltes, "Application-specific sensor systems based on CMOS chemical microsensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 70, no. 1–3, pp. 2–11, Nov. 2000.
- [28] T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, and M. Tiemann, "Mesoporous materials as gas sensors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 9, pp. 4036–4053, Apr. 2013.
- [29] T. Sasahara, A. Kido, H. Ishihara, T. Sunayama, and M. Egashira, "Highly sensitive detection of volatile organic compounds by an adsorption/combustion-type sensor based on mesoporous silica," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 108, no. 1–2, pp. 478–483, Jul. 2005.
- [30] B. J. Melde, B. J. Johnson, and P. T. Charles, "Mesoporous Silicate Materials in Sensing," *Sensors*, vol. 8, no. 8, pp. 5202–5228, Aug. 2008.
- [31] M. Harbeck, D. D. Erbahar, I. Gürol, E. Musluoğlu, V. Ahsen, and Z. Z. Öztürk, "Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors: Comparison of gas and liquid sensing properties," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 155, no. 1, pp. 298–303, Jul. 2011.
- [32] M. Harbeck, C. Taşaltın, I. Gürol, E. Musluoğlu, V. Ahsen, and Z. Z. Öztürk, "Preferential sorption of polar compounds by fluoroalkoxy substituted phthalocyanines for the use in sorption based gas sensors," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 150, no. 2, pp. 616–624, Oct. 2010.
- [33] N. Levit, D. Pestov, and G. Tepper, "High surface area polymer coatings for SAW-based chemical sensor applications," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 82, no. 2–3, pp. 241–249, Feb. 2002.
- [34] S. Mintova and T. Bein, "Nanosized zeolite films for vapor-sensing applications," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 50, no. 2–3, pp. 159–166, décembre 2001.
- [35] S. Mintova, S. Mo, and T. Bein, "Humidity Sensing with Ultrathin LTA-Type Molecular Sieve Films Grown on Piezoelectric Devices," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 3, pp. 901–905, Mar. 2001.
- [36] S. Inoue, "Zeolite-trench-embedded Micro Cantilevers for CMOS Strain-gauge Integrated Gas Sensors," in 2015 International Conference on Solid State Devices and Materials/Confit, 2015.
- [37] X. Xu, J. Wang, and Y. Long, "Zeolite-based Materials for Gas Sensors," *Sensors*, vol. 6, no. 12, pp. 1751–1764, Dec. 2006.
- [38] H. Yamagiwa, S. Sato, T. Fukawa, T. Ikehara, R. Maeda, T. Mihara, and M. Kimura, "Detection of Volatile Organic Compounds by Weight-Detectable Sensors coated with Metal-Organic Frameworks," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 6247, Sep. 2014.
- [39] J. Mueller, U. Lehmann, J. Mueller, and U. Lehmann, "Miniaturised gas chromatography system," *DE19726000 (A1)*, 30-Apr-2003.
- [40] O. C. Lezzar, A. Bellel, M. Boutamine, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, "Improvement in Gas Selectivity of Plasma Coated Quartz Crystal Microbalance Sensors," *Sens. Lett.*, vol. 13, no. 3, pp. 259–266, Mar. 2015.
- [41] A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, "Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 2, p. 24017, Nov. 2011.
- [42] M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, "Hexamethyldisiloxane thin films as sensitive coating for quartz crystal microbalance based volatile organic compounds sensors," *Thin Solid Films*, vol. 552, pp. 196–203, Feb. 2014.
- [43] N. Andreeva, T. Ishizaki, P. Baroch, and N. Saito, "High sensitive detection of volatile organic compounds using superhydrophobic quartz crystal microbalance," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 164, no. 1, pp. 15–21, Mar. 2012.
- [44] A. Bougharouat, A. Bellel, S. Sahli, Y. Ségui, and P. Raynaud, "Plasma polymerization of TEOS for QCM-based VOC vapor sensing," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, vol. 56, no. 2, p. 24017, Nov. 2011.
- [45] M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, "Hexamethyldisiloxane thin films as sensitive coating for quartz crystal microbalance based volatile organic compounds sensors," *Thin Solid Films*, vol. 552, pp. 196–203, Feb. 2014.
- [46] O. C. Lezzar, M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, "Quantitative gas identification using HMDSO coated QCM sensors and multilayer neural networks," in Systems and Control (ICSC), 2013 3rd International Conference on, 2013, pp. 187–192.
- [47] J. W. Grate, M. H. Abraham, C. M. Du, R. A. McGill, and W. J. Shuely, "Examination of vapor sorption by fullerene, fullerene-coated surface acoustic wave sensors, graphite, and low-polarity polymers using linear solvation energy relationships," *Langmuir*, vol. 11, no. 6, pp. 2125–2130, 1995.
- [48] A. Snow and H. Wohltjen, "Poly(ethylene maleate)-cyclopentadiene: a model reactive polymer-vapor system for evaluation of a SAW microsensor," *Anal. Chem.*, vol. 56, no. 8, pp. 1411–1416, Jul. 1984.

- [49] M. Baklanov, P. S. Ho, and E. Zschech, Eds., *Advanced interconnects for ULSI technology*. Hoboken, NJ: Wiley, 2012.
- [50] M. L. O'Neill, R. N. Vrtis, J. L. Vincent, A. S. Lukas, E. J. Karwacki, B. K. Peterson, and M. D. Bitner, "Optimized materials properties for organosilicate glasses produced by plasma-enhanced chemical vapor deposition," in *MRS Proceedings*, 2003, vol. 766, pp. E8-17.
- [51] A. Grill and V. Patel, "Ultralow-k dielectrics prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 6, p. 803, 2001.
- [52] M. H. Abraham, P. L. Grellier, R. A. McGill, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, T. N. Hall, R. W. Taft, P. W. Carr, and W. J. Koros, "Solubility properties in polymers and biological media: 10. The solubility of gaseous solutes in polymers, in terms of solute-polymer interactions," *Polymer*, vol. 28, no. 8, pp. 1363-1369, Jul. 1987.
- [53] C. F. Poole and S. K. Poole, "Separation characteristics of wall-coated open-tubular columns for gas chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1184, no. 1-2, pp. 254-280, Mar. 2008.
- [54] J. W. Grate, A. Snow, D. S. Ballantine, H. Wohltjen, M. H. Abraham, R. A. McGill, and P. Sasson, "Determination of partition coefficients from surface acoustic wave vapor sensor responses and correlation with gas-liquid chromatographic partition coefficients," *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 9, pp. 869-875, May 1988.
- [55] M. H. A. Jay W. Grate, "Solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays. *Sens Actuators B Chem.*," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 3, no. 2, pp. 85-111, 1991.
- [56] M. Vitha and P. W. Carr, "The chemical interpretation and practice of linear solvation energy relationships in chromatography," *J. Chromatogr. A*, vol. 1126, no. 1-2, pp. 143-194, Sep. 2006.
- [57] A. Hierlemann, E. T. Zellers, and A. J. Ricco, "Use of Linear Solvation Energy Relationships for Modeling Responses from Polymer-Coated Acoustic-Wave Vapor Sensors," *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 14, pp. 3458-3466, Jul. 2001.
- [58] M. H. Abraham, "Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes," *Chem Soc Rev*, vol. 22, no. 2, pp. 73-83, 1993.
- [59] J. W. Grate, "Acoustic Wave Microsensor Arrays for Vapor Sensing," *Chem. Rev.*, vol. 100, no. 7, pp. 2627-2648, Jul. 2000.
- [60] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Chapter 1 - Introduction," in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, Eds. London: Academic Press, 2014, pp. 1-26.
- [61] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, G. Maurin, and P. Llewellyn, "1 - Introduction," in *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, F. R. R. S. W. S. L. Maurin, Ed. Oxford: Academic Press, 2014, pp. 1-24.
- [62] K. S. W. Sing, "7 - Assessment of Surface Area by Gas Adsorption," in *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, F. R. R. S. W. S. L. Maurin, Ed. Oxford: Academic Press, 2014, pp. 237-268.
- [63] F. Meunier and L.-M. Sun, "Adsorption-aspects théoriques." *Techniques de l'ingénieur*, 31-Oct-2012.
- [64] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, and G. Maurin, *Adsorption by Powder and Porous solids*, 2nd edition. Oxford: Academic Press, 2014.
- [65] M. D. Levan and M. Y. Carmen, "Adsorption and Ion Exchange," in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th edition., New York, NY: McGraw-Hill, 1997.
- [66] S. Lowell and J. E. Shields, *Powder, surface area and porosity*, 3rd édition. Springer, 1991.
- [67] D. M. Ruthven, *Principle of Adsorption and Adsorption Processes*. New York, NY: Wiley, 1984.
- [68] R. T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*. London: Butterworths, 1987.
- [69] I. Langmuir, "The condensation and evaporation of gas molecules," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 3, no. 3, p. 141, 1917.
- [70] G. A. Somorjai, "The Evolution of Surface Chemistry. A Personal View of Building the Future on Past and Present Accomplishments," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 36, pp. 9201-9213, Sep. 2002.
- [71] K. S. W. Sing, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, "5 - Classical Interpretation of Physisorption Isotherms at the Gas-Solid Interface," in *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, F. R. R. S. W. S. L. Maurin, Ed. Oxford: Academic Press, 2014, pp. 159-189.
- [72] G. Maurin, "6 - Modelling of Physisorption in Porous Solids," in *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, F. R. R. S. W. S. L. Maurin, Ed. Oxford: Academic Press, 2014, pp. 191-235.
- [73] C. Fietzek, K. Bodenhöfer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, S. Steinbrecher, F. Zhou, E. Plies, and W. Göpel, "Soluble phthalocyanines as coatings for quartz-microbalances: specific and unspecific sorption of volatile organic compounds," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 57, no. 1-3, pp. 88-98, Sep. 1999.
- [74] M. Camara, P. Breuil, D. Briand, J.-P. Viricelle, C. Pijolat, and N. F. de Rooij, "Preconcentration Modeling for the Optimization of a Micro Gas Preconcentrator Applied to Environmental Monitoring," *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 8, pp. 4455-4463, Apr. 2015.
- [75] J. El Sabahy, J. Berthier, L. Bonnet, M. Matheron, T. Bordy, C. Yeromonahos, F. Ricoul, and V. Jousseume, "Toluene-organic thin films partition coefficients analyzed with Langmuir adsorption theory and finite elements simulations," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 202, pp. 941-948, Oct. 2014.

- [76] D. S. Karpovich and G. J. Blanchard, "Direct Measurement of the Adsorption Kinetics of Alkanethiolate Self-Assembled Monolayers on a Microcrystalline Gold Surface," *Langmuir*, vol. 10, no. 9, pp. 3315–3322, Sep. 1994.
- [77] Y.-L. Sun, R.-J. Wu, Y.-C. Huang, P.-G. Su, M. Chavali, Y.-Z. Chen, and C.-C. Lin, "In situ prepared polypyrrole for low humidity QCM sensor and related theoretical calculation," *Talanta*, vol. 73, no. 5, pp. 857–861, Oct. 2007.
- [78] P.-G. Su and Y.-P. Chang, "Low-humidity sensor based on a quartz-crystal microbalance coated with polypyrrole/Ag/TiO₂ nanoparticles composite thin films," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 129, no. 2, pp. 915–920, février 2008.
- [79] J.-P. Viricelle, "Development of Micro-preconcentrators for the Detection of Gaseous Species at Trace Level," in *Chemical Sensors and Biosensors*, R. Lalauze, Ed. John Wiley & Sons, Inc., 2012, pp. 261–291.
- [80] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, février 1938.
- [81] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL, and J. ROUQUEROL, "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux," *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 2, no. P1050, pp. p1050–1, 2003.
- [82] S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*. London; New York: Academic Press, 1982.
- [83] M. Lépinay, L. Broussous, C. Licitra, F. Bertin, V. Rouessac, A. Ayrat, and B. Coasne, "Probing the microporosity of low-k organosilica films: MP and t-plot methods applied to ellipsometric porosimetry data," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 217, pp. 119–124, Nov. 2015.
- [84] M. Lépinay, "Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité.," phdthesis, Université Montpellier 2, 2014.

“Le doute est la clef de toute connaissance.”

Proverbe persan

Chapitre 2. Dispositifs expérimentaux.

CHAPITRE 2.DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.	65
2.1 DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX POUR LE DEPOT DE SiOCH.....	67
2.1 Rappels sur les dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma.	67
2.2 Le dépôt de couches minces de SiOCH.....	71
2.3 Les principales techniques de caractérisation des couches minces.	74
2.3.1.1 L'ellipsométrie spectroscopique.....	75
2.3.1.2 L'ellipso-porosimétrie (EP).....	77
2.3.1.3 La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR pour Fourier Transformed Infrared spectroscopy).....	81
2.2 CARACTERISATION SOUS GAZ DES COUCHES MINCES ETUDIEES.....	83
2.2.1 La génération des créneaux de gaz.	84
2.2.1.1 Le bulleur: génération d'un gaz d'intérêt.	84
2.2.1.2 Le banc de dilution.....	84
2.2.1.3 Le contrôle du mélange gazeux généré.	86
2.2.2 La mesure de la réponse des couches minces par gravimétrie.	89
2.2.2.1 Le principe de la Microbalance à Quartz.	90
2.2.2.2 Le montage expérimental.	91
2.2.3 La chambre de test sous gaz.....	92
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	97

Ce chapitre a pour but de présenter les principaux moyens expérimentaux mis en œuvre dans ce travail de thèse. Ces techniques peuvent être classées en deux grandes catégories:

- Celles employées pour le dépôt et la caractérisation des couches minces de SiOCH.
- Celles utilisées pour mesurer l'affinité de ces couches à certains gaz cibles.

Les techniques de dépôts seront présentées, puisque faisant l'objet d'un intérêt particulier au chapitre 3 et surtout au chapitre 4. Une présentation plus détaillée des techniques de caractérisation des couches minces sera faite, avant de passer à la caractérisation sous gaz des couches d'intérêt.

2.1 Dispositifs expérimentaux pour le dépôt de SiOCH.

Les couches de SiOCH ont été réalisées par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD pour *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Ces dépôts, d'une épaisseur de quelques nanomètres à 1 μm ont ensuite été caractérisés par plusieurs techniques afin d'obtenir leurs caractéristiques chimiques et physiques. Le présent paragraphe a pour but de présenter brièvement les techniques de dépôts ainsi que les caractérisations utilisées au cours de cette thèse.

2.1 Rappels sur les dépôts chimiques en phase vapeur assisté par plasma.

Le terme « plasma » est dû à Langmuir, qui nomma ainsi cet état de la matière en 1928 en référence au plasma sanguin. L'utilisation des plasmas pour l'élaboration des matériaux ne s'est répandue qu'à partir des années 60 avant de fortement se développer avec la microélectronique dans les années 90 [1]. La PECVD est une variante de la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La CVD repose sur l'injection dans un réacteur d'un gaz porteur contenant en son sein un ou plusieurs gaz réactifs, ces derniers pouvant ensuite réagir sur une surface chaude pour former une couche mince. Les températures peuvent être de 100°C comme dans le cas d'un dépôt de nickel à partir de Ni(CO)₂ jusqu'à 1350°C comme dans le cas d'un dépôt de silicium à partir de silane [2]. La réaction étant thermiquement activée, des températures élevées peuvent être nécessaires.

Dans le cas d'un dépôt assisté par plasma, l'énergie nécessaire à la réalisation du dépôt est fournie par l'énergie cinétique des électrons présents dans le gaz et excités par un champ électromagnétique [3]. Les gaz réactifs sont en effet partiellement ionisés, et les électrons sont portés à haute température ($>10^4$ K) tandis que les autres particules restent à température proche de l'ambiante. Ce type de plasma est dit « froid », a contrario des

plasmas totalement ionisés pouvant atteindre plusieurs millions de degrés. Ce mélange complexe est composé d'électrons, d'ions, de radicaux, d'atomes ou de molécules neutres ou ionisées pouvant entrer en jeu dans un grand nombre de réactions comme présenté par ailleurs [4].

Il est alors possible de dépasser les énergies d'activation nécessaires à certaines réactions chimiques et de favoriser la mobilité des espèces à la surface d'un substrat. La condensation et la combinaison des espèces entre elles peuvent alors conduire à la formation d'un film mince. Dans le cas de conditions de dépôts dites « douces » (i.e. ne fragmentant pas fortement les réactifs), la formation du dépôt par ce type de réaction a été appelé « polymérisation plasma » [5], et plusieurs mécanismes ont lieu durant ce processus comme schématisé en **Figure 2.1**. La diffusion des espèces du plasma vers le substrat est suivie de leur adsorption sur la surface. Ces espèces plus ou moins réactives vont diffuser à la surface du substrat avant de potentiellement réagir pour former un dépôt. Leur temps de résidence sur la surface est lié notamment à leur désorption.

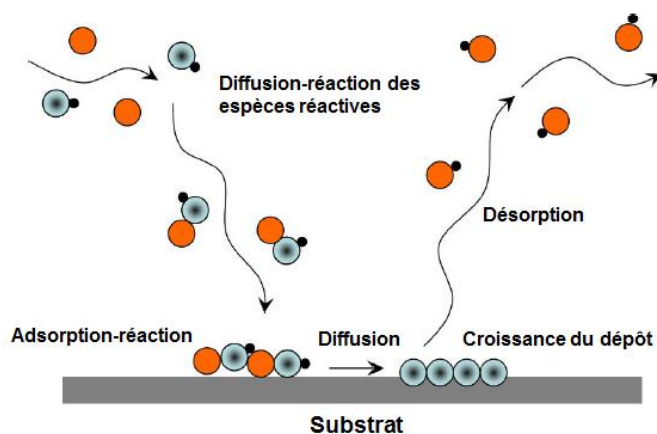


Figure 2.1: Schéma représentant les différents mécanismes possibles lors d'un dépôt par PECVD (adapté de [6]).

Cependant, la grande diversité des réactions pouvant être mise en jeu rend difficile la prédiction des réactions conduisant à la réalisation d'un dépôt. D'autre part, bien que le cas des dépôts soit abordé ici, il est à noter qu'une grande diversité de procédés peut être réalisée à l'aide de plasma. La gravure ou par exemple le traitement d'une surface sont ainsi envisageables et sont traités plus amplement ailleurs (par exemple en [7]). Il est dans tous les cas plus commode de relier les caractéristiques du matériau aux paramètres dit *externes* du plasma, plutôt que ceux dit *internes* [1].

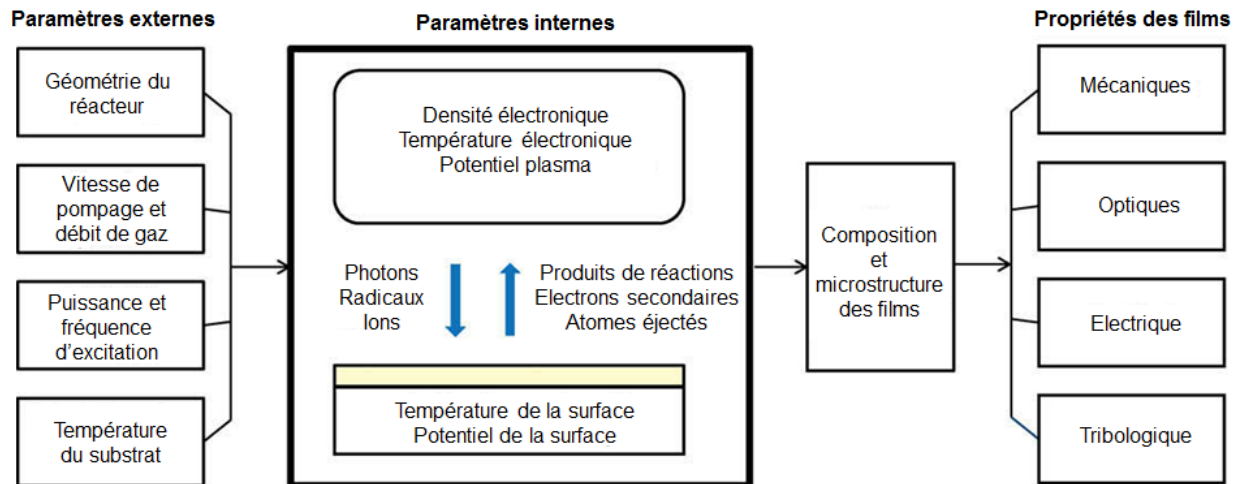


Figure 2.2: Schéma récapitulatifs des principaux paramètres externes et internes au plasma, ainsi qu'aux propriétés obtenues. Adapté de [1].

Les paramètres *internes* regroupent les grandeurs directement liées au plasma et aux réactions en son sein. La densité et la température (ou l'énergie) électronique, le potentiel électrique du plasma et de la surface sont autant de grandeurs importantes mais difficiles à atteindre dans le cas d'un réacteur industriel. Les grandeurs *externes* comme la puissance injectée au plasma, la température du substrat leur sont donc en général préférées. De nombreux effets combinés peuvent avoir lieu entre ces paramètres. Quelques tendances peuvent néanmoins être présentées, bien qu'elles ne constituent pas de règles générales :

La puissance

La puissance injectée au plasma impacte en première approximation le taux d'ionisation des espèces injectées en son sein. Ces espèces potentiellement adsorbables sur une surface peuvent ensuite entrer en jeu dans les mécanismes de dépôt et/ou de gravure [8].

La température du substrat

La température du substrat apporte l'énergie favorisant la mobilité des espèces, mais son augmentation favorise aussi la désorption des espèces volatiles du substrat [9].

La pression totale

La pression totale dans l'enceinte du réacteur est elle aussi importante car elle détermine la quantité totale d'espèces au sein du plasma. Elle doit être adaptée pour ne pas qu'il y ait création de poudre, ni étouffer le plasma. Pour pouvoir ainsi entretenir un

plasma à basse pression, la pression de travail se situe entre 0,1 mTorr et 10 Torr (1 Torr = 133 Pa).

Les débits de précurseurs

Bien que la pression totale soit importante, les débits de précurseurs le sont aussi. En plus de modifier la pression partielle de chaque espèce réactive, ils impactent aussi leurs temps de résidence au sein du réacteur. Le choix de ces débits peut donc impacter le dépôt obtenu [10].

La géométrie du réacteur

La forme et le volume du réacteur ainsi que la zone du plasma et d'introduction des précurseurs sont autant d'éléments impactant directement le transport et la fragmentation des espèces. La vitesse de croissance ainsi que la nature du dépôt peuvent en être fortement influée.

La nature de la décharge électrique

Comme décrit plus haut, le plasma est obtenu par le transfert d'énergie entre des électrons excités à l'aide d'un champ électromagnétique et des molécules gazeuses. La fréquence du champ électromagnétique conditionne l'ionisation du gaz et trois types de plasmas peuvent être distingués [11]:

- Les plasmas basses fréquences (entre 25 et 450 kHz) pour lesquels les ions et les électrons suivent les variations du champ.
- Les plasmas radio fréquence (1 MHz – 0,5 GHz) pour lesquels seules les espèces légères oscillent. Les électrons oscillent donc avec le champ, a contrario des ions plus lourds.
- Les plasmas hyperfréquences ou microondes (0,5 GHz – qq GHz) pour lesquels aucune espèce n'oscille avec le champ. Leur déplacement ne se fait que par diffusion et/ou convection.

La fréquence d'excitation du plasma a une incidence importante sur le type de procédé réalisé. Lorsque les espèces lourdes comme les ions peuvent osciller avec le champ, un phénomène de bombardement ionique du substrat peut avoir lieu. Ce bombardement peut par exemple générer dans certains cas un film plus dense [12].

On distingue par ailleurs deux types de couplages : capacitif et inductif. Le premier consiste en deux électrodes planes parallèles entre lesquelles va être mis en œuvre le procédé plasma. Le couplage inductif est réalisé quant à lui à l'aide d'anneaux ou de solénoïdes répartis tout autour du réacteur. Le couplage capacitif est le plus répandu en

industrie car il offre la possibilité de distribuer la puissance sur une surface étendue et ce de façon homogène. Dans cette étude, les dépôts ont donc été réalisés à l'aide de réacteurs capacitifs radiofréquence, comme schématisé en **Figure 2.3**. La fréquence d'excitation est fixée à 13,56 MHz. Des descriptions plus exhaustives des différents types de réacteurs utilisés en PECVD existent [7]. Les différents équipements utilisés pour cette étude ainsi que leur fonctionnement général vont maintenant être présentés.

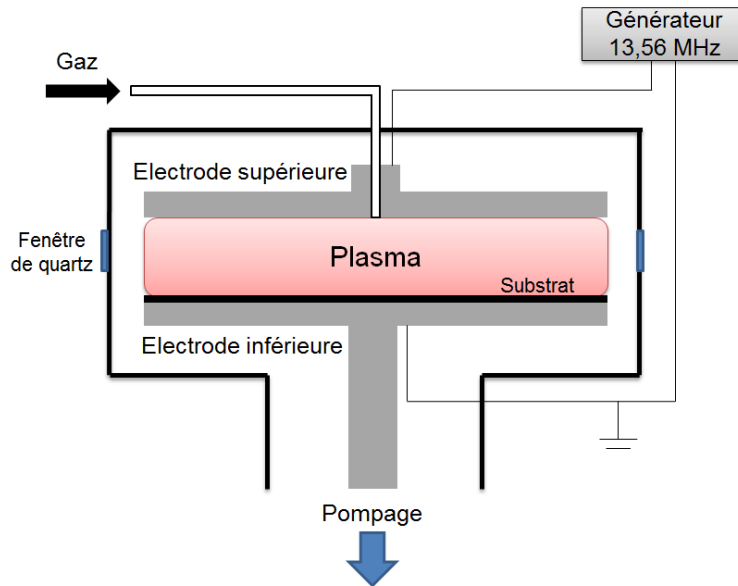


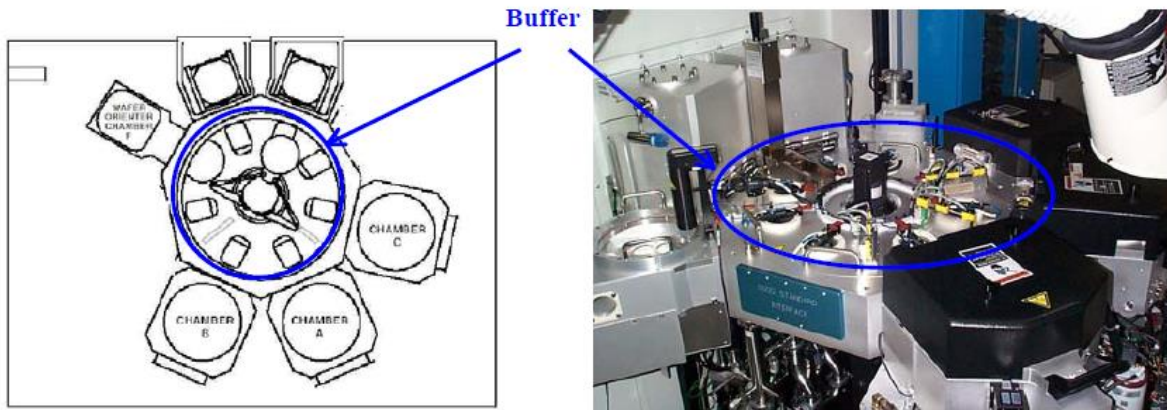
Figure 2.3: Schéma d'un réacteur PECVD capacitif.

2.2 Le dépôt de couches minces de SiOCH.

Les dépôts ont été réalisés sur des substrats de silicium 200 mm et 300 mm (le standard actuel en production) à l'aide d'équipements industriels de la société *Applied Materials* et présentés en **Figure 2.4**. Trois équipements PECVD ont été nécessaires pour la réalisation des différents dépôts présentés dans cette étude : une Precision 5000, une Centura 5200 DxZ et un Producer SE1. Ces équipements ont été utilisés suivant le type de précurseur choisi ou de procédé envisagé (détaillés en chapitre 3 et 4). Bien que représentant des générations différentes (la Precision 5000 étant apparue sur le marché en 1987 alors que le Producer SE1 date des années 2000), ces équipements installés en environnement propre présentent une structure générale similaire. Des sas de chargements permettent tout d'abord d'amener les substrats dans un sas central (le *buffer*). Une fois dans ce sas, un bras motorisé répartit les substrats dans les différents compartiments situés sur son pourtour en fonction du procédé souhaité. Ces compartiments sont soit des chambres de dépôt, soit de traitement plasma. Dans le cas du Producer SE1, ces chambres sont dites jumelles, c'est-à-dire qu'elles peuvent accueillir

deux wafers 300 mm en même temps. Avant de sortir de ces équipements les substrats sont finalement amenés dans une chambre de refroidissement afin d'abaisser leur température vers l'ambiante. Un sas permet par ailleurs d'isoler de l'extérieur l'ensemble constitué du robot central et des chambres. Un vide primaire y règne donc constamment.

(a)



(b)

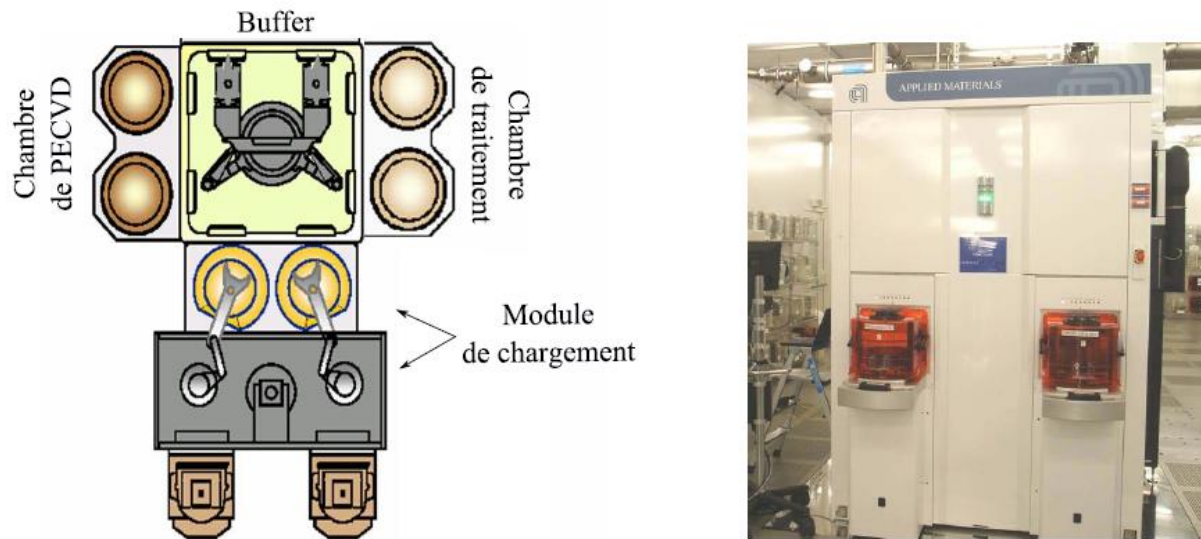


Figure 2.4 : Schémas des réacteurs de dépôts utilisés pour cette étude (a) la Centura 5200 DxZ, en (b) le Producer SE1.

Les chambres permettant de réaliser les dépôts sont des réacteurs PECVD utilisant un couplage capacitif. L'électrode supérieure est soumise à une tension alternative de 13.56 MHz tandis que l'électrode inférieure, jouant aussi le rôle de porte substrat, est reliée

à la masse. Les précurseurs - gazeux ou initialement liquides - sont injectés dans la chambre par l'électrode supérieure via une douche. L'injection est ainsi homogène et perpendiculaire par rapport au substrat. Dans le cas de l'injection de précurseur liquide schématisé en **Figure 2.5**, une pression exercée par un gaz neutre (ici de l'Hélium) permet d'amener le précurseur jusqu'à un évaporateur où il est dispersé. La régulation de son injection dans cette chambre à 110°C est réalisée à l'aide d'un débitmètre liquide. Un débit contrôlé d'hélium permet d'amener le précurseur dispersé dans une ligne chauffée jusqu'à l'enceinte de dépôt.

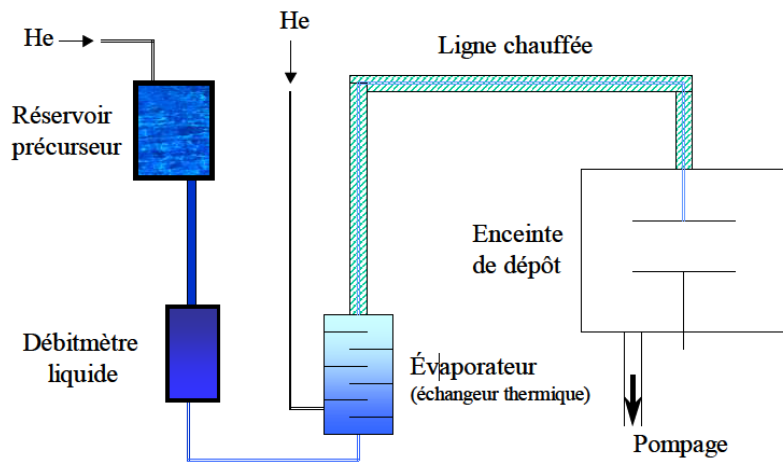


Figure 2.5: Système d'injection d'un précurseur liquide (extrait de [13]).

Les parois du réacteur sont maintenues à 70°C tandis que la température du porte-substrat peut être contrôlée entre 100°C et 450°C pour le Producer et pour la Centura 5200. La pression peut aussi être ajustée entre 1 et 10 Torr environ, ainsi que l'espace inter-électrode. Enfin, la puissance « injectée » au plasma peut être ajustée afin de plus ou moins fragmenter les espèces. Une gamme allant de 400 W à 900 W a été explorée dans le cas de la Centura tandis qu'une puissance maximale de 3000 W est accordable dans la chambre de dépôt du Producer.

D'autre part, une chambre supplémentaire est disponible sur le Producer afin de réaliser des recuits thermiques assistés par rayonnement UV (appelés par la suite recuits UV). Ces recuits peuvent être réalisés entre 100°C et 450°C sous atmosphère d'hélium. La pression est ajustable entre quelques milli Torr et 10 Torr. Deux sources magnétron par module génèrent des microondes dont l'énergie sert à exciter un bulbe, source des rayonnements UV. Ce dispositif permet d'obtenir des ultraviolets à large spectre, avec une énergie d'émission limitée à 400 nm, ce qui correspond à l'énergie nécessaire pour rompre les liaisons Si-CH₃ [14]. Située au-dessus du substrat comme présenté sur la **Figure 2.6**, l'ensemble est entouré d'un système de miroirs. Cette configuration permet d'éviter

l'apparition d'interférences lumineuses - ces dernières pouvant autrement avoir lieu au sein du matériau lors de son recuit, générant une couche inhomogène en épaisseur.

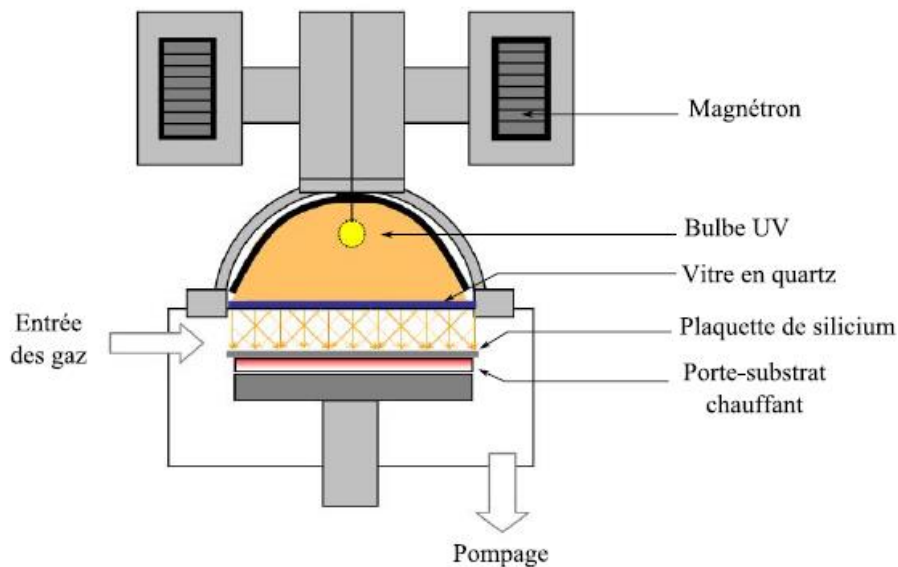


Figure 2.6 : Schéma représentatif de la chambre du Producer SE1 permettant de réaliser des recuits assistés par UV. Schéma extrait de [15].

2.3 Les principales techniques de caractérisation des couches minces.

Différentes caractéristiques des matériaux réalisés doivent être obtenues après leur dépôt. Certaines comme l'épaisseur et l'indice optique nécessitent des techniques de mesure standards de la microélectronique. D'autres, comme la porosité et la distribution de taille de pores font appel à des techniques plus spécifiques. Les plus fréquemment utilisées durant ces travaux sont présentés dans le **Tableau 2.1** et sont détaillées ici.

Technique d'analyse	Paramètres mesurés
Ellipsométrie spectroscopique	Indice optique, épaisseur
Ellipso-porosimétrie	Porosité, distribution de tailles de pores
Spectroscopie infrarouge	Composition chimique
Réflectométrie de rayons X	Masse volumique, épaisseur
Spectrométrie de Retrodiffusion de Rutherford	Composition chimique

Tableau 2.1 : Techniques de caractérisation des couches minces utilisées et principaux paramètres extraits.

2.3.1.1 L'ellipsométrie spectroscopique

Principe

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique de surface très sensible permettant d'atteindre des informations aussi bien sur la surface d'un échantillon massif, sur le volume ou les interfaces d'un échantillon plan. Elle connaît un essor depuis une centaine d'année [16] et ce d'autant plus avec l'informatique moderne. Elle présente plusieurs avantages comme d'être simple et rapide à mettre en œuvre, non destructive, et de permettre des analyses en temps réel et in-situ sur une large gamme d'échantillons. Une description détaillée est présentée dans l'ouvrage de référence de R.M.A Azzam et N.M. Bashara [17].

L'ellipsométrie est une méthode de caractérisation basée sur les propriétés de réflexion de la lumière [18]. Lorsqu'une onde monochromatique polarisée rectilignement est réfléchiée par une surface, son état de polarisation change comme illustré en Figure 2.7. En incidence oblique sur une surface isotrope, son champ électrique se décompose selon deux directions propres : une perpendiculaire au plan d'incidence (E_s), l'autre parallèle à ce plan (E_p).

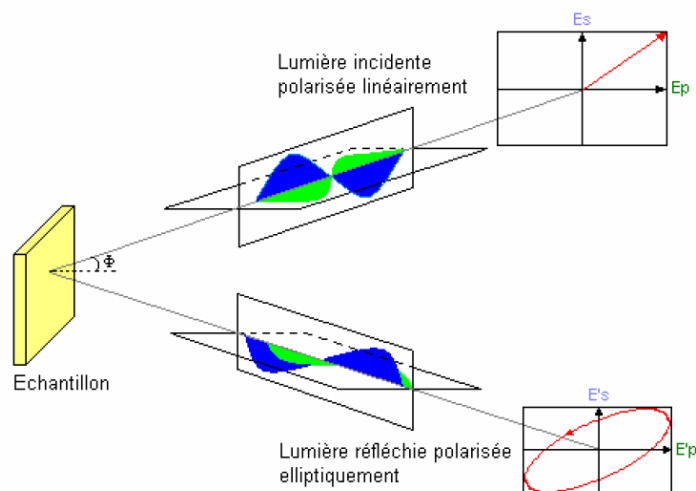


Figure 2.7 : Principe de l'ellipsométrie. Une onde monochromatique polarisée rectilignement change d'état de polarisation après réflexion avec une surface isotrope.

En pratique, l'ellipsométrie permet de mesurer les rapports d'amplitude et de phase des ondes E_s et E_p (et respectivement notés $\tan \psi$ et $\cos \Delta$). Dans le cas d'un matériau massif, ces grandeurs sont liées à l'angle d'incidence et à l'indice complexe du matériau étudié. On peut ainsi remonter via des modèles à l'indice optique, au coefficient d'extinction et l'épaisseur du film.

Appareil utilisé

L'appareil utilisé est un MC2000 de la marque Woollam. Les spectres sont acquis à trois différents angles (55°, 65° et 75°) sur une gamme de longueurs d'onde allant de 170 nm à 1700 nm.

Méthode d'analyse des données

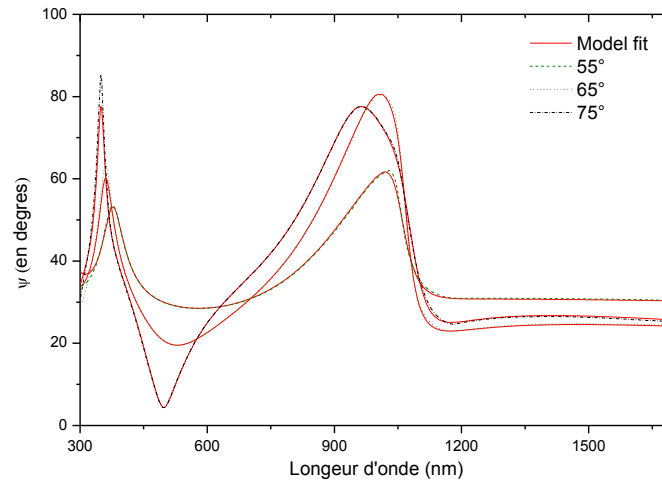
Les grandeurs ψ et Δ sont donc obtenues pour plusieurs angles et plusieurs longueurs d'onde. Les données expérimentales doivent ici être comparées à un modèle théorique afin d'atteindre l'épaisseur et l'indice optique de la couche étudiée. Dans le cas des matériaux diélectriques étudiés ici, le modèle de Cauchy à 3 paramètres permet de bien rendre compte des données expérimentales [19]. Afin de prendre en compte l'absorption de lumière, l'équation d'Urbach à 2 paramètres (α et β) a été utilisée pour modéliser l'évolution du coefficient d'extinction avec la longueur d'onde [19]. D'après ces modèles, l'indice optique et le coefficient d'extinction s'expriment de la façon suivante :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad \text{Équation 2.1}$$

$$k(\lambda) = \alpha \exp\left\{\beta\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\gamma}\right)\right\} \quad \text{Équation 2.2}$$

Les coefficients (A , B , C) étant les coefficients de Cauchy et (α , β) les facteurs d'extinction et de décroissance exponentielle de la fonction d'Urbach. L'utilisation du modèle d'Urbach est justifiée par le fait que la présence de carbone dans les couches étudiées provoque de l'absorption aux faibles longueurs d'onde. γ est donc fixé à 400 nm. Un exemple de modélisation des mesures est présenté en **Figure 2.8**, dans le cas d'un SiOCH de 280 nm. Un très bon accord est obtenu, ce qui se traduit de deux façons. D'une part les données expérimentales sont visuellement bien rendues par le modèle théorique. Les paramètres extraits des modèles ainsi que les épaisseurs des films permettent de modéliser les variations de ψ et Δ avec la longueur d'onde. Une régression sur ces paramètres est ainsi réalisée afin de minimiser l'erreur quadratique moyenne (MSE pour *Mean Square Error*). La convergence est obtenue lorsque la variation absolue de cette erreur est inférieure 10^{-10} sur plusieurs régressions successives. Cette erreur quadratique moyenne fournit en fin de régression un indice de confiance, qui dans notre cas est inférieure à 60. Le logiciel WVASE32 développé par *J.A Woollam* a été utilisé pour réaliser ces régressions.

(a)



(b)

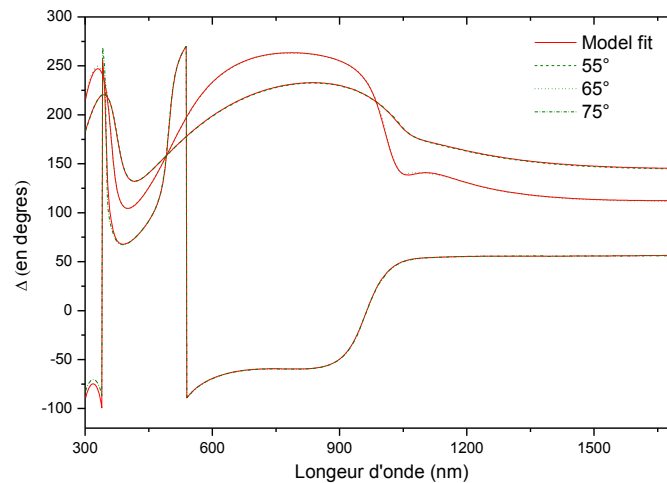


Figure 2.8 : Exemple de mesures obtenues par ellipsométrie et comparaison avec un modèle de Cauchy. (a) ψ et (b) Δ en fonction de la longueur d'onde, et pour des angles de 55° à 75° par pas de 10° sur une couche de SiOCH de 280 nm.

2.3.1.2 L'ellipso-porosimétrie (EP)

Principe

L'ellipsométrie peut par ailleurs être utilisée pour permettre d'estimer la porosité de couches minces. Les techniques classiques comme l'adsorption d'azote nécessitant en effet une quantité de matière importante par rapport à celle déposées en couches minces, d'autres alternatives ont émergé avec l'essor des matériaux poreux en microélectronique. Plusieurs techniques non destructives comme la spectroscopie par annihilation de positrons ([20-21]), la porosimétrie par réflectométrie des rayons X aux petits angles ([22-

23]) ou encore la diffusion centrale des rayons X en incidence rasante (GISAXS) ([24-26]) ont ainsi émergé, dont l'EP [27].

Cette technique consiste à coupler l'ellipsométrie et l'adsorption de gaz. Comme présenté plus haut, la première permet d'atteindre l'épaisseur et l'indice optique d'une couche mince moyennant quelques précautions sur le modèle théorique utilisé [28]. En réalisant un cycle d'adsorption/désorption de gaz, il est possible d'atteindre l'isotherme d'adsorption/désorption du matériau étudié vis-à-vis de ce gaz. En effet, à mesure que le gaz pénètre dans la couche mince, son indice optique et son épaisseur varient en fonction de la quantité de gaz incorporée. L'indice optique mesuré est ainsi dû à la contribution du matériau étudié et du gaz présent en son sein. On peut alors remonter à la porosité accessible par le gaz. Dans le cas des matériaux étudiés dans cette étude et dans la gamme de longueurs d'onde étudiée, la loi de mélange généralement utilisée pour rendre compte des deux contributions (celle du matériau et celle du gaz) est la loi de Lorentz-Lorenz [28].

$$(1 - V) \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} + V \frac{n_{\text{solvant}}^2 - 1}{n_{\text{solvant}}^2 + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad \text{Équation 2.3}$$

Avec V le volume de gaz adsorbé, n_m et n_{solvant} étant respectivement les indices théoriques du squelette et du solvant et n étant l'indice mesuré expérimentalement. Le solvant utilisé pour cette étude est le toluène car il présente trois caractéristiques essentielles pour l'EP :

- Il est inerte vis-à-vis du matériau à étudier.
- Son indice optique est très différent de celui du matériau à étudier (1.492 pour le toluène, entre 1.17 et 1.46 pour les SiOCH étudiés).
- Sa taille est plus petite que celle des pores à mesurer.

Le toluène présente aussi l'avantage d'être un gaz d'intérêt pour l'étude de l'affinité des SiOCH envers les BTEX. Réaliser des mesures d'EP avec cette sonde offre ainsi l'occasion de mesurer la porosité des couches minces via un analyte d'intérêt pour l'application visée.

Appareil utilisé

L'appareil utilisé est l'EP₁₂ (SOPRA), comme présenté en **Figure 2.9**. Cet équipement permet de travailler de 10^{-4} Torr jusqu'à la pression de vapeur saturante du solvant considéré. Les mesures sont réalisées pour des longueurs d'onde entre 300 nm et 800 nm. Les courbes d'adsorption/désorption sont généralement réalisées sur 40 points, avec un temps d'équilibre adapté aux matériaux étudiés. Le vide initial et final de 10^{-4} Torr

permet de vider les pores des SiOCH. Comme cela a été précisé, le solvant utilisé est le toluène dont la pression de vapeur saturante est de 25 Torr à 20°C.

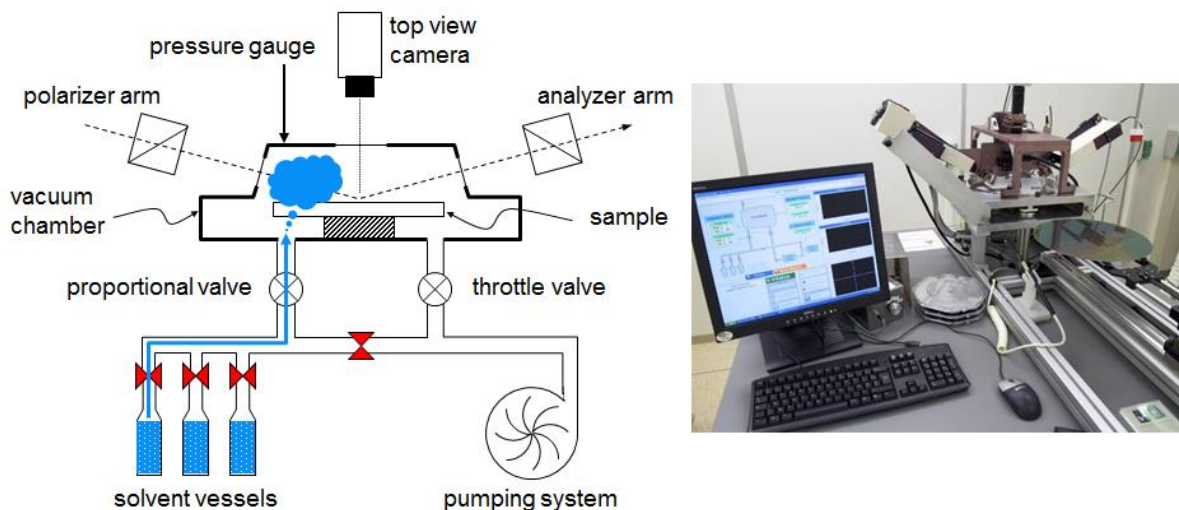


Figure 2.9 : Schéma et photo de l'équipement d'EP12 de SOPRA.

Méthode d'analyse des données

Les principaux résultats fournis par l'EP sont présentés en **Figure 2.10**, dans le cas d'un SiOCH poreux de 120 nm environ déposé par PECVD. Le volume adsorbé en fonction de la pression partielle de solvant permet de remonter en premier lieu à la porosité accessible par le solvant. Comme le montre la **Figure 2.10.a**, le volume adsorbé pour des pressions proche de 1.0 est de 23% environ dans cet exemple (un SiOCH déposé par voie porogène à partir de DEMS). Cette valeur correspond au volume accessible du matériau, c'est-à-dire à sa porosité ouverte. Par ailleurs, l'allure de l'isotherme renseigne sur la structure de la porosité. L'adsorption a en effet lieu principalement pour des pressions partielles inférieures à 0.2, avant d'atteindre un palier. On peut donc classer cette isotherme selon la classe I proposée par l'IUPAC, caractéristique des matériaux microporeux [29]. L'hystérésis entre l'adsorption et la désorption étant très peu marquée, la taille de pore est ainsi de l'ordre du nanomètre.

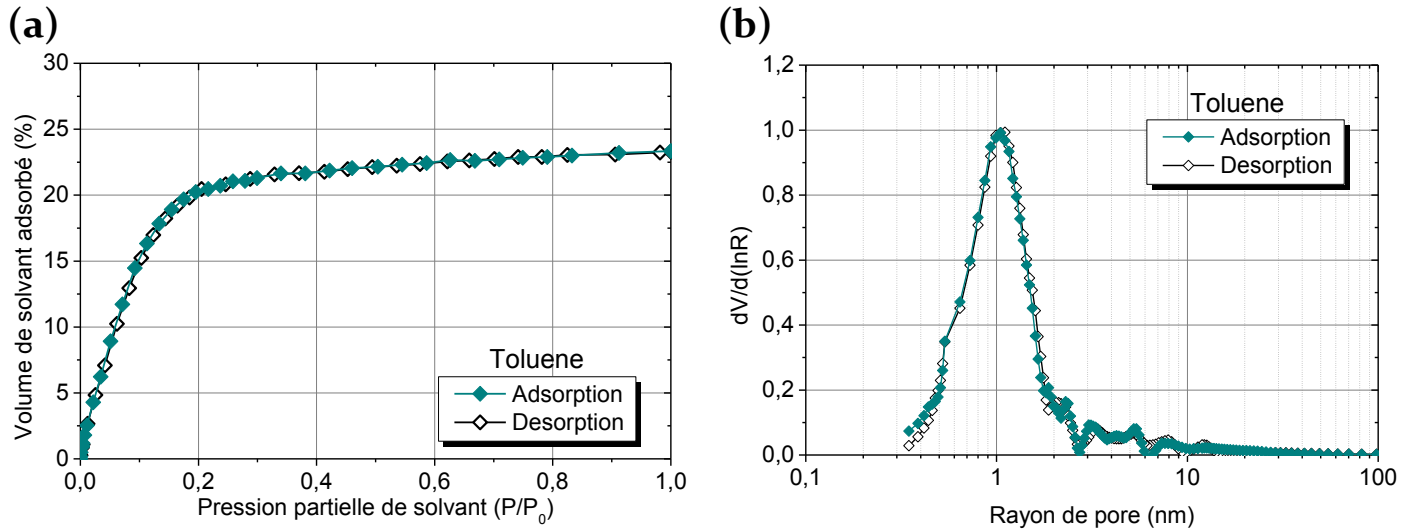


Figure 2.10 : Résultats expérimentaux d'EP pour un SiOCH poreux d'épaisseur de 120 nm environ et déposé à partir de DEMS par voie porogène (a) isotherme d'adsorption et (b) distribution de tailles de pores. La molécule sonde choisie pour cette étude est le toluène.

L'EP permet de renseigner de façon plus précise sur la distribution de tailles de pores, en analysant l'hystérésis des isothermes. On peut pour cela utiliser soit le modèle de Kelvin [30], soit celui de Dubinin-Raduskevitch [31]. Ces deux modèles sont en effet valides selon la taille des pores, le premier l'étant dans le cas des mésopores (rayon compris entre 1 nm et 50 nm) et le second dans le cas des micropores (rayon inférieur à 1 nm). Le modèle de Kelvin permet de rendre compte de la condensation du solvant dans les pores. Cette condensation a en effet lieu selon la pression relative (P/P_0), mais aussi le rayon de courbure des pores r , et les propriétés physique du solvant utilisé à savoir sa tension de surface γ et son volume molaire V_m . En supposant des pores sphériques, la relation de Kelvin s'exprime sous la forme :

$$\frac{2}{r_k} = -\frac{RT}{\gamma V_m} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Équation 2.4}$$

Les branches d'adsorption et de désorption fournissent la même distribution de taille de pores, ce qui n'est pas toujours le cas en particulier dans le cas de pores en forme de bouteilles d'encre (ou « ink bottle pores ») [32].

Le modèle de Dubinin-Raduskevitch est basé sur le modèle de remplissage de volume par l'application de la théorie de potentiel de Polanyi [33]. Cette théorie suppose que les molécules interagissent avec le matériau par le biais d'un champ de potentiel ε , et que le volume adsorbé W est uniquement une fonction de ce potentiel de ce champ:

$$W = f(\varepsilon) \text{ avec } \varepsilon = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Équation 2.5}$$

La fonction f n'est pas décrite théoriquement, et on a recours à des corrélations empiriques, comme celle de Dubinin-Raduskevitch.

$$W_{eq} = W_0 \exp \left\{ - \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right\} \quad \text{Équation 2.6}$$

Avec A le potentiel de Polanyi :

$$A = RT \ln \left(P_0 / P \right) \quad \text{Équation 2.7}$$

Où W/W_0 est la fraction de volume microporeux W_0 remplie par la molécule sonde et β et E_0 respectivement un coefficient d'affinité et une énergie d'interaction.

D'autres modèles ont été récemment appliqués afin d'extraire de ces isothermes des valeurs de rayon de pores plus précises [34]. Ces méthodes comme la t -plot n'ont pas été utilisées dans le cadre de ces travaux car leur mise en œuvre représentait une étude à part entière.

Le modèle de Kelvin a été utilisé dans ces travaux et ce bien que sa validité soit sujette à caution dans le cas de matériaux microporeux. Généralement appliqué malgré ces limites, ce modèle fournit un ordre de grandeur du rayon des pores présents dans les SiOCH.

2.3.1.3 La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR pour Fourier Transformed Infrared spectroscopy)

Principe

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico chimique dont le principe et les bases théoriques sont bien connues [35]. Elle repose sur l'interaction entre une onde incidente et les modes de vibrations des liaisons présentes dans le matériau. Un spectre infrarouge représente la variation de l'intensité du faisceau transmis ou absorbé par le matériau en fonction du nombre d'onde du faisceau incident. A une fréquence donnée correspond ainsi un mode de vibration qui est fonction de la nature chimique des constituants et de leur environnement proche. Dans le cas des liaisons généralement présentes dans les SiOCH, de nombreux travaux ont permis de répertorier leurs fréquences de vibration, comme présenté en **Table 2.1**. L'aire de chaque pic est

proportionnelle au nombre de liaisons présentes dans l'échantillon étudié, ce qui permet de les quantifier.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Liaison	Mode de vibration	Environnement	Référence
3650	O-H	Élongation	Si-OH libre	[36]
3330	O-H	Élongation	Si-OH lié à H ₂ O	[37]
3060-3020	C-H	Élongation	-CH=CH ₂	[38]
2960	C-H	Élongation a	CH ₃	[39]
2925	C-H	Élongation s	CH ₃	[39]
2900	C-H	Élongation a	CH ₂	[39]
2855	C-H	Élongation s	CH ₂	[39]
2240	Si-H	Élongation s	H-SiO ₃	[40]
2178	Si-H	Élongation s	H-SiO ₂ R, SiH ₂	[41]
1740-1714	C-O	Élongation	C=O	[39]
1610-1590	C=C	Élongation	-CH=CH ₂	[38]
1460	C-H	Cisaillement	CH ₂ non-lié à Si	[38]
1410	C-H	Cisaillement a	Si-CH ₃	[38]
1375	C-H		O-CH ₂ -CH ₃	[38]
1450-1350	C-H	Cisaillement	Si-CH ₂ -CH ₂ -Si	[38]
1360	C-H	Cisaillement	Si-CH ₂ -Si	[38]
1270	C-H	Cisaillement s	Si-(CH ₃) ₁	[38]
1260	C-H	Cisaillement s	Si-(CH ₃) ₂	[38]
1250	C-H	Cisaillement s	Si-(CH ₃) ₃	[38]
1180-1120	C-H	Balancement	Si-CH ₂ -CH ₂ -Si	[38]
1130-1000	Si-O	Élongation a	Si-O-Si	[38]
1165-1090	C-O		Si-O-C	[42]
1060	C-H	Balancement	Si-CH ₂ -Si	[38]
980-920	Si-O	Élongation	Si-OH	[38]
895	Si-H	Cisaillement	O-Si-H	[40]
845	C-H	Balancement a	Si-(CH ₃) ₃	[38]
840	Si-C	Élongation	Si-(CH ₃) ₃	[38]
810	Si-O	Cisaillement	Si-O-Si	[43]
805	C-H	Balancement a	Si-(CH ₃) ₂	[38]
800	Si-C	Élongation	Si-(CH ₃) ₂	[38]
775	C-H Si-C	Balancement Élongation	Si-(CH ₃) ₁	[38]
450	Si-O	Balancement	Si-O-Si	[38]

Table 2.1 : Tableau récapitulatif des différentes liaisons présentes dans les SiOCH. (s) pour symétrique et (a) pour anti-symétrique.

Appareil utilisé

L'appareil utilisé dans cette thèse est un spectromètre QS-3300 de la marque Accent. Chaque mesure a été réalisée avec une résolution de 2 cm⁻¹ et le spectre final utilisé pour analyse est moyenné sur 32 mesures. Les mesures sont réalisées sous azote à

l'aide d'un faisceau en incidence normale à la couche mince. Les spectres sont réalisés en transmission.

Méthode d'analyse des spectres

Puisque obtenus par transmission du faisceau infrarouge à travers la plaque étudiée, chaque spectre brut est le résultat de plusieurs éléments : l'environnement ambiant, le silicium ainsi que la couche d'intérêt. En conséquence, non seulement une mesure de la chambre de mesure à vide est-elle réalisée, mais aussi celle du substrat de silicium utilisé pour le dépôt. Ces deux éléments sont ensuite soustraits aux spectres mesurés. Un exemple d'un spectre d'une couche de SiOCH est présenté en **Figure 2.11**. Les liaisons présentes dans le matériau sont indexées, mais le spectre sera détaillé en chapitre 3. C'est à partir de ce type de spectre que les analyses sont réalisées, notamment les intégrations de pic.

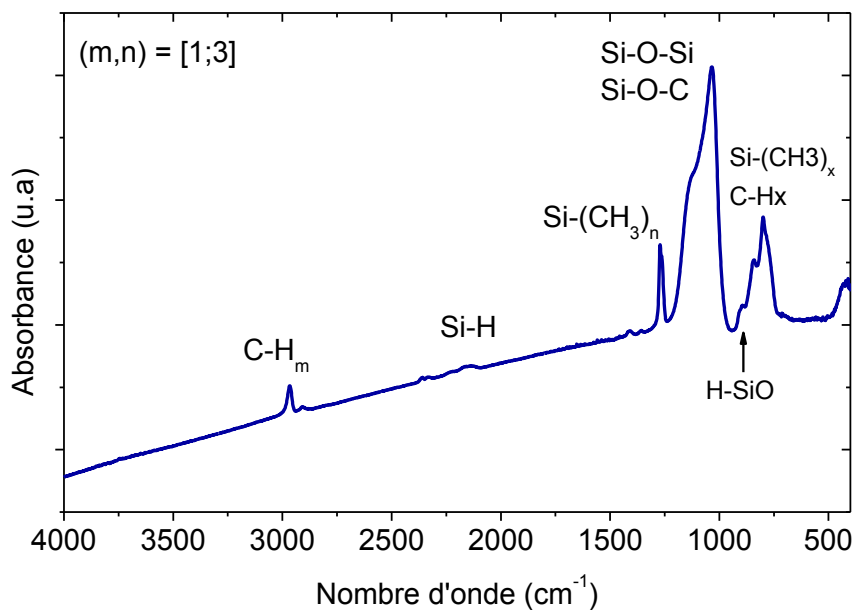


Figure 2.11 Exemple de spectre infrarouge d'un SiOCH, ici une couche de porosité inférieure à 5%, déposée à partir de triméthylsilane et d'épaisseur 300 nm environ.

2.2 Caractérisation sous gaz des couches minces étudiées.

Les techniques présentées plus haut permettent de connaître les propriétés physico-chimiques des couches minces étudiées. Leur composition chimique, leur épaisseur, leur masse volumique ainsi que leur porosité sont ainsi connues. Ces caractéristiques atteintes, il reste nécessaire de caractériser leur réponse sous gaz, afin de connaître d'une part leur affinité et d'autre part leur temps de réponse.

Le présent paragraphe s'articule autour de 2 aspects principaux: la génération des créneaux de gaz et la mesure par microbalance à quartz de la réponse des couches minces.

2.2.1 La génération des créneaux de gaz.

L'obtention et l'exploitation des données requièrent de générer une concentration de gaz dont la valeur et la durée sont contrôlées. La valeur de la concentration imposée est importante, mais il est aussi très important de pouvoir atteindre l'équilibre.

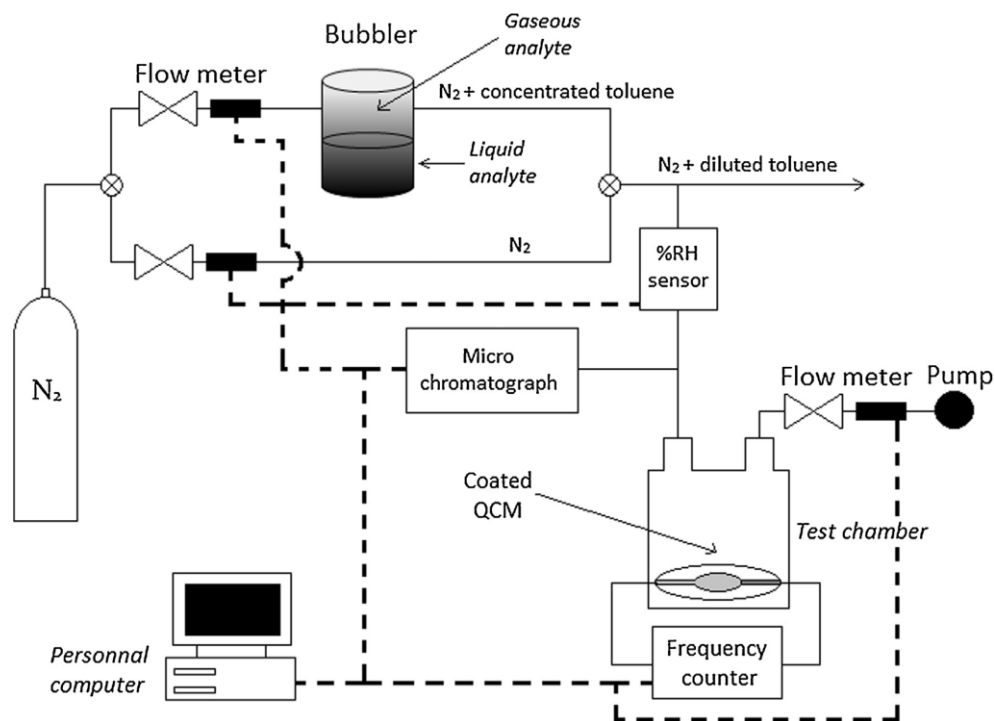
2.2.1.1 *Le bulleur: génération d'un gaz d'intérêt.*

Le système utilisé pour générer une concentration de gaz repose sur l'utilisation d'une ampoule de verre contenant le solvant d'intérêt, le *bulleur*. Le solvant est contenu à l'état liquide dans cette ampoule, en équilibre avec sa phase vapeur. L'avantage du bulleur est de pouvoir faire débiter de l'azote au sein de la phase gazeuse et d'ainsi en d'extraire une partie. L'équilibre liquide-vapeur devant être conservé, une phase gazeuse est toujours générée et permet d'alimenter continuellement le flux d'azote en gaz d'intérêt. Envisageable pour des analytes liquides à température ambiante, ce dispositif permet des expériences plus ou moins longues selon l'analyte considéré. Un analyte volatil comme le pentane épuise en effet plus rapidement la réserve liquide du bulleur qu'un autre moins volatil comme le toluène.

2.2.1.2 *Le banc de dilution.*

Après la génération du gaz, il est important de pouvoir varier faire sa concentration. Un système de débitmètres et d'électrovannes le permet par dilution à l'azote, comme schématisé en **Figure 2.12**. Cet ensemble, appelé banc de dilution, est contrôlé par le logiciel Labview©, automatisant la génération des créneaux de gaz. Le débit au sein du bulleur étant fixé à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, le choix du débit des autres lignes permet de faire varier les gammes de dilution. Par ailleurs, 2 phases de fonctionnement du banc se succèdent lors d'un test classique : une phase de purge de l'échantillon et des lignes à l'azote, puis une phase d'exposition à la concentration voulue. Il est important ici de noter que la phase de purge est aussi une phase de préparation du bulleur. En effet, afin de mettre en équilibre la génération de gaz au sein du bulleur, un débit d'azote y est injecté. Cette phase permet de limiter les effets de *pulses* et permet de générer des créneaux de concentrations constants sur la plus grande partie du temps d'exposition. Des débitmètres de la marque Bronkhorst ont été utilisés, et permettent une précision sur le débit d'environ 1,5%. L'ensemble des lignes du banc est en inox ou en téflon pour la connexion à la chambre de test sous gaz.

(a)



(b)



Figure 2.12 : (a) Schéma du banc gaz permettant de générer des concentrations connues d'analyte, ici du toluène (b) image du banc.

De par la méthode d'obtention des concentrations-par dilution-le débit en sortie du banc n'est pas constant. Afin d'éviter des fluctuations de débits trop importantes (typiquement de $1000 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), une partie seulement de ce débit est injectée dans la chambre de test. Cette chambre se trouve en effet sur une ligne reliée à

une prise de vide, dont le débit est régulé à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ par un débitmètre. L'exposition d'un échantillon se fait donc à débit constant, et pour plusieurs gammes de concentrations.

2.2.1.3 *Le contrôle du mélange gazeux généré.*

Avant de s'intéresser à la mesure de l'affinité des couches minces, un point doit être abordé : celui du contrôle du mélange gazeux généré. Puisque seul un liquide est présent dans le bulleur à chaque cycle de test, les risques de contamination du mélange gazeux se limitent à deux facteurs principaux:

- L'interférence des mesures par l'humidité présente dans les lignes ou le bulleur.
- La perturbation d'une mesure par un cycle de mesure précédent, par contamination du banc.

La méthode choisie pour se prémunir du premier facteur a été de suivre en temps réel la température et l'humidité du gaz injecté dans la chambre de test. Un exemple de mesure est présenté en **Figure 2.13-a** et **b**. Une variation de température de 1°C environ est généralement mesurée durant une expérience et de 2°C entre deux expériences différentes, tandis que l'humidité relative présente dans les lignes diminue progressivement jusqu'à une valeur proche de 1%. Dans le cas de la **Figure 2.13-a**, on distingue des pics d'humidité relative. Ils correspondent au cas où de l'humidité s'introduit dans le bulleur, générant des pics lors du basculement des vannes. Ces pics pouvant être préjudiciables pour les mesures, des absorbeurs d'humidité ont été ajoutés dans le bulleur pour y remédier, en l'occurrence des billes de silices. La **Figure 2.13-b** montre le résultat, avec une génération d'humidité nettement diminuée.

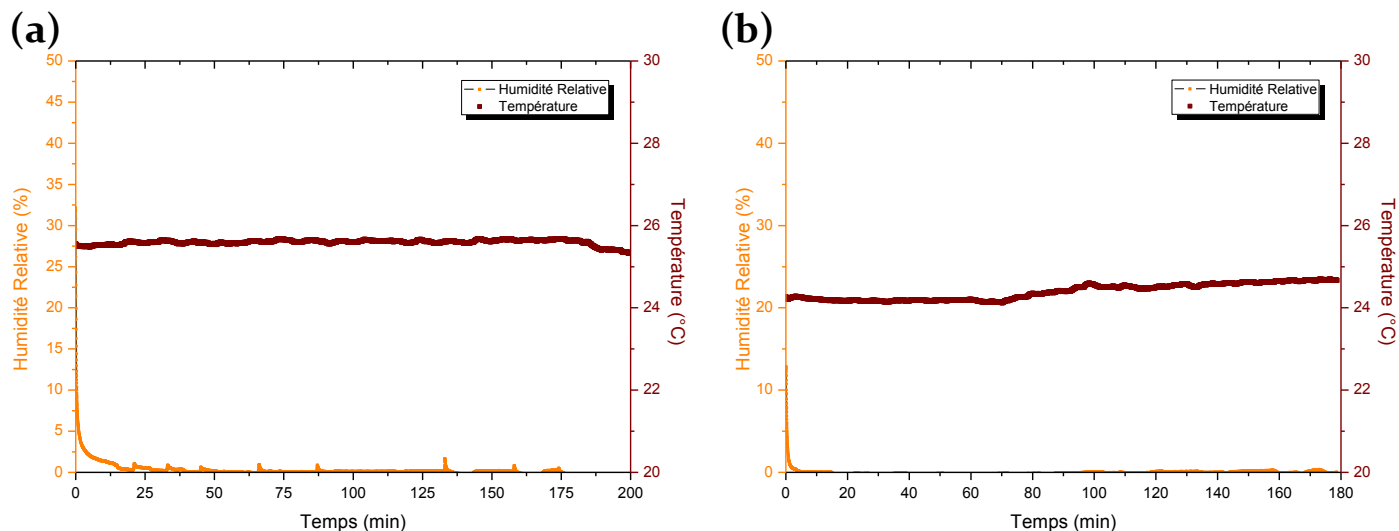


Figure 2.13: Exemple de mesure de l'humidité relative et de la température en sortie du banc gaz (a) non optimisée (b) optimisée.

En prenant le soin de réaliser des cycles de purges entre chaque expérience et en ajoutant des billes de silices dans le bulleur, le risque de contaminer le banc en humidité ou en analyte a ainsi pu être fortement diminué.

La concentration de gaz généré est contrôlée en temps réel via un micro chromatographe N3000 de la marque SRA Instruments. Cet instrument permet de prélever une partie du gaz, d'en séparer les constituants comme présenté en chapitre 1, et de les détecter à l'aide d'un détecteur à conductivité thermique comme schématisé en **Figure 2.14**.

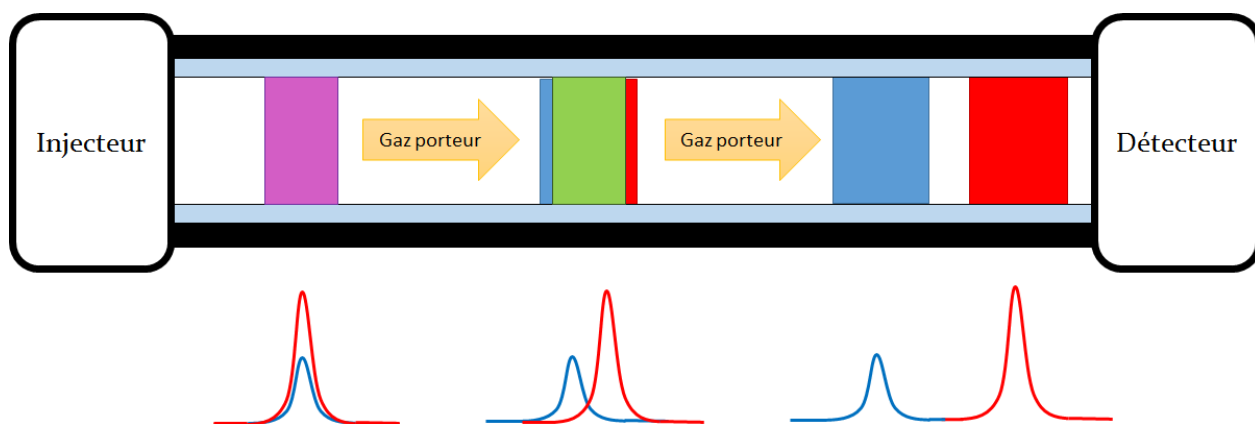


Figure 2.14 : Schéma de principe d'un chromatographe, adapté de [44].

En prélevant périodiquement un prélèvement du mélange gazeux généré par le banc, on peut ainsi s'assurer de l'absence d'interférents. Une description plus détaillée de la technique, de ses bases théoriques et de ses applications peut être trouvée dans l'ouvrage de référence de R.L. Grob et E.F. Barry [45].

D'autre part, moyennant une calibration du micro chromatographe, il est possible d'obtenir une quantification des analytes d'intérêt. L'aire de chaque pic est en effet proportionnelle à leur concentration, à conditions expérimentales données. Dans le cas du toluène, une calibration à l'aide de bouteilles fournies par Air Liquide a été choisie. En injectant des concentrations connues de gaz dans la colonne et en mesurant les aires de pics correspondants, une quantification en temps réel de la concentration d'analyte produite par le banc a été possible, comme présenté sur la **Figure 2.15**. En raison des conditions expérimentales (températures de la colonne, de l'injecteur, et pression de gaz porteur) l'échantillonnage maximal est de 74 secondes environ. Ces conditions de mesures sont présentées en **Tableau 2.2**.

Analyte	Toluène	Pentane
Température d'injecteur (°C)	90	90
Température de colonne (°C)	150	80
Pression (Psi)	40	40
Gaz porteur	He	He
Phase stationnaire	OV1	OV1
Durée d'injection (ms)	50	600
Durée d'analyse (s)	40	40

Tableau 2.2 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour détecter le toluène et le pentane à l'aide du micro-chromatographe N3000.

Les concentrations générées ont bien la forme de créneaux, sauf dans certains cas où un pic de concentration est détectable. Ce cas est observable sur la **Figure 2.15** au niveau du second créneau. Le banc bulleur est ainsi capable de générer des concentrations allant de 150 ppm environ à 1500, voire 3000 suivant le niveau de remplissage du bulleur. De fortes incertitudes sont cependant notables sous 200-250 ppm puisqu'on atteint 10% d'incertitudes (contre 5 % à 250 ppm). Les tests sous gaz ont ainsi été réalisés en majeure partie entre 200 ppm et 2000 ppm.

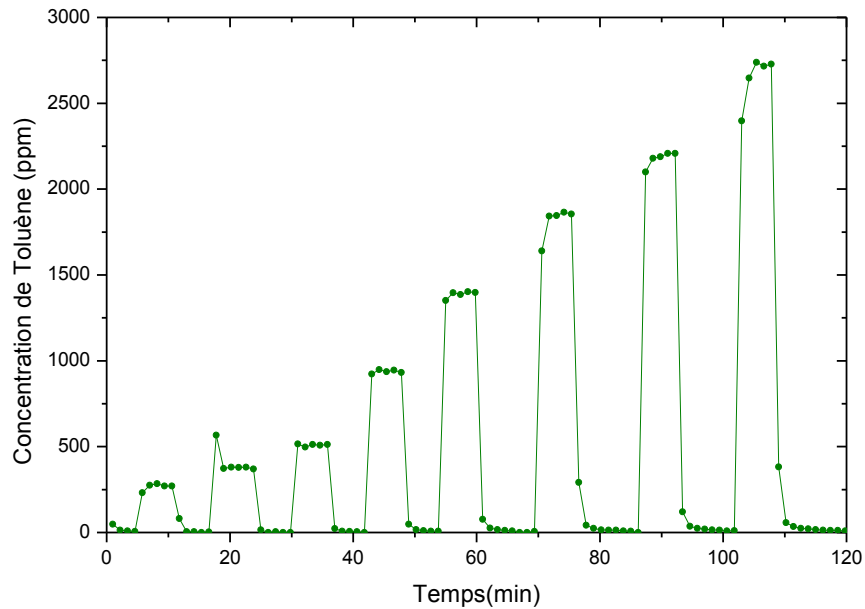


Figure 2.15 : Exemple de créneaux de concentration générés avec le banc gaz et mesurés à l'aide du micro-chromatographe N3000, ici pour le toluène.

2.2.2 La mesure de la réponse des couches minces par gravimétrie.

Deux informations sont intéressantes pour caractériser une couche mince donnée: la quantité de matière adsorbée par celle-ci pour plusieurs concentrations de gaz, et sa réponse en fonction du temps comme schématisé en **Figure 2.16**. Plus la quantité de matière adsorbée sera importante pour une concentration de gaz et une épaisseur de film données, et plus l'affinité de la couche avec ce gaz sera importante.

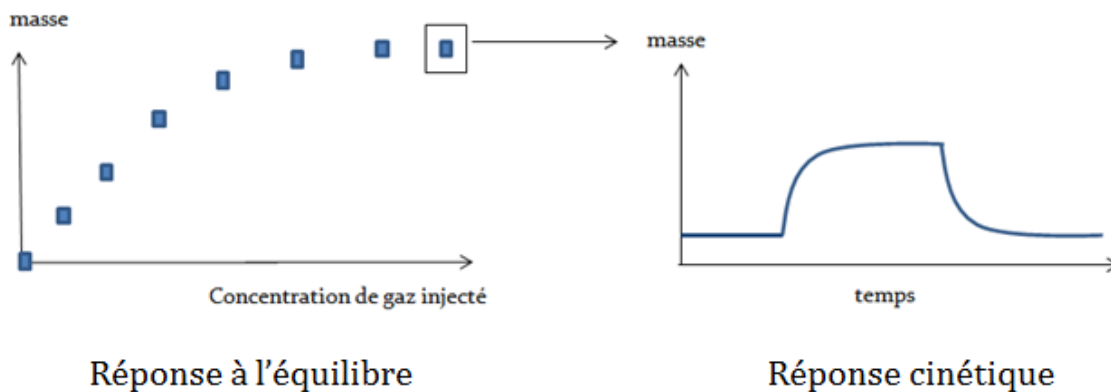


Figure 2.16 : Schéma du type d'informations fournies par un test sous gaz : la réponse d'une couche mince à l'équilibre et la cinétique.

Les deux réponses nécessitent de connaître la concentration de gaz injectée dans l'environnement de la couche étudiée, mais aussi de mesurer la quantité de gaz en

interaction avec elle. Atteindre la réponse cinétique des couches impose un échantillonnage de la mesure suffisamment rapide, en plus des conditions précédentes. La méthode qui a été utilisée pour atteindre ces informations a été l'utilisation d'une Microbalance à Quartz.

2.2.2.1 Le principe de la Microbalance à Quartz.

Les techniques gravimétriques ont été très utilisées par le passé pour caractériser les polymères sous gaz. Un grand nombre de polymères a ainsi été étudiés soit à l'aide de techniques à ondes acoustiques de surface (SAW), des Microbalances à Quartz (QCM) ou encore des micro-poutres. En raison de plusieurs facteurs comme leur compatibilité avec les procédés de la microélectronique, leur sensibilité ou encore leur coût, les QCM ont été choisis pour étudier la réponse des couches minces aux gaz d'intérêt. La limite principale souvent reportée concernant les QCM, à savoir leur faible fréquence de fonctionnement (et donc leur sensibilité limitée [46]), n'a pas été préjudiciable dans le cadre de cette étude.

Appartenant à la catégorie des détecteurs gravimétriques, ce dispositif permet de relier une variation de fréquence du dispositif à une variation de masse. L'expression théorique reliant la variation de masse à la variation de fréquence est due à Sauerbrey qui en 1959 proposa la relation [47]:

$$\Delta m = -\frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} S \Delta f \quad \text{Équation 2.8}$$

Où S est la surface de l'électrode (en m^2), f_0 la fréquence d'actuation (Hz), ρ_q la masse volumique du quartz et μ_q son module d'Young ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$ et $2,947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ respectivement).

Cette expression valable dans le cadre de faibles masses adsorbées est la base des mesures micro gravimétriques par QCM dans l'air et le vide. La détection de COVs fut d'ailleurs une des toutes premières applications proposées, comme le suggérait par exemple King en 1964 [48]. La **Figure 2.17** présente un schéma de principe d'un QCM. Un cristal de quartz oscille entre deux électrodes métalliques qui imposent un potentiel alternatif. Le dispositif oscille ainsi à une fréquence d'actuation donnée. Si une masse des molécules par exemple se fixent sur l'une des électrodes métalliques, la fréquence du QCM va diminuer en raison de la masse ajoutée sur le QCM. Cette masse pourra alors être déduite de l'**Équation 2.8** connaissant les dimensions de l'électrode, les propriétés du QCM et la fréquence d'actuation initiale. En pratique, un QCM est fonctionnalisé avec une couche d'intérêt, après s'être assuré que sa fréquence ne variait pas lorsque exposé aux gaz étudiés. La

variation de masse permet alors de connaître la quantité de gaz en interaction avec la couche mince sensible, comme visé au départ. La réponse cinétique peut elle aussi être atteinte, pour peu que le montage de mesure le permette.

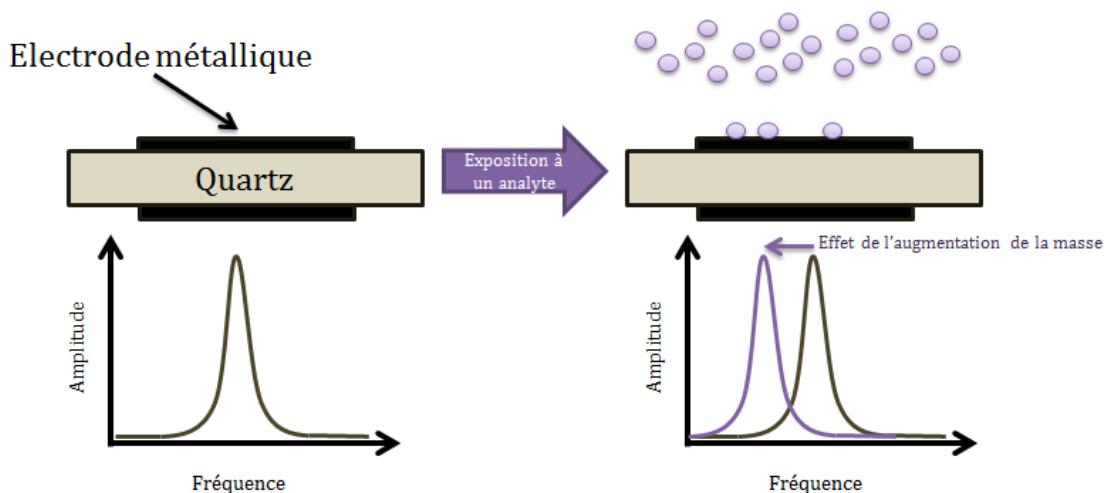


Figure 2.17 : Schéma de principe d'un QCM.

2.2.2.2 Le montage expérimental.

Le montage expérimental pour mettre en œuvre une mesure par QCM repose sur un disque de cristal de quartz piézoélectrique sur lequel sont déposées deux électrodes métalliques sur chacune de ses faces. Les électrodes sont dans notre cas en aluminium. Un support métallique, un oscillateur ainsi qu'un compteur analogique pour les mesures de fréquence sont aussi nécessaires. Le compteur, un A5131 de la marque Agilent, permet de réaliser des mesures avec une erreur de 1 Hz, pour une fréquence d'actuation de 10 MHz. La mesure est pilotée par une interface Labview© ce qui permet, en automatisant les mesures, d'optimiser la fréquence d'échantillonnage. La fréquence des QCM peut ainsi être mesurée toutes les 1,15 secondes environ. Un suivi en temps réel de la réponse des couches minces lors d'un test sous gaz est ainsi possible. Les disques de quartz, l'oscillateur ainsi que le support métallique ont été fournis par *International Crystal Manufacturing*. L'ensemble est présenté sur la **Figure 2.18**.



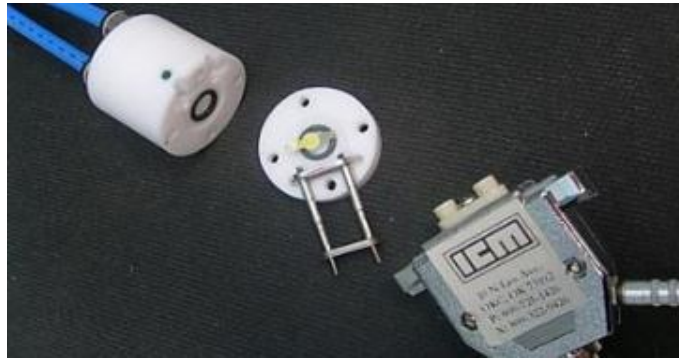
Figure 2.18: Une Microbalance à Quartz utilisée dans le cadre de cette étude.

Les QCM utilisés présentent une surface sensible de $0,205 \text{ cm}^2$, et une fréquence de travail de 10 MHz. En conséquence, ces dispositifs permettent d'atteindre une sensibilité de $0,9 \cdot 10^{-9} \text{ g.Hz}^{-1}$.

2.2.3 La chambre de test sous gaz.

La méthode employée pour générer des concentrations d'analyte connues ainsi que la technique choisie pour mesurer la réponse des couches minces à ces gaz ont été décrites. Néanmoins, un dernier élément doit être présenté: celui du dispositif permettant d'exposer les couches aux concentrations générées. Une chambre en téflon a pour cela été utilisée, comme présentée en **Figure 2.19**. Cette chambre permet de fixer le quartz et d'en exposer une électrode aux concentrations de gaz générées par le banc, comme schématisé en **Figure 2.19.b**. Un soin particulier a été apporté à isoler le montage des vibrations extérieures.

(a)



(b)

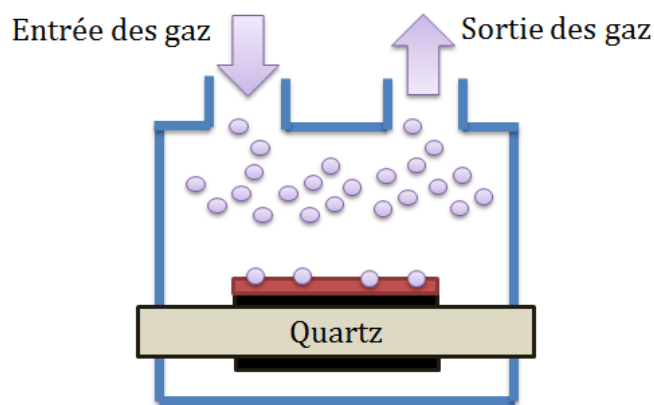


Figure 2.19 : (a) Image d'un QCM avec son support métallique, son oscillateur et sa chambre de test (b) schéma de la chambre de test.

Bien que les concentrations de gaz générées soient contrôlées jusqu'à l'entrée de la chambre de gaz, la question de savoir quelle concentration atteint effectivement le QCM, et en combien de temps, peut se poser. La mesure de cette concentration ne peut se faire qu'en entrée de la chambre, mais pas à l'intérieur. Un moyen pour s'assurer que le gaz injecté dans la chambre de test n'était pas à nouveau dilué et qu'il atteignait bien l'échantillon a dû être trouvé.

Pour cela, l'écoulement des gaz au sein de la chambre de test a été décrit précisément. En dépit de sa géométrie simple et de ses dimensions modestes, le système ne permet de résoudre analytiquement les équations de la mécanique des fluides. Une résolution par simulation numérique a donc été mise en œuvre, en deux étapes : la description de l'écoulement du gaz au sein de la chambre de test puis de la répartition de l'analyte au sein de la chambre après son incorporation au sein du gaz porteur.

Une première résolution a été mise en œuvre, pour connaître le champ de vitesses de l'azote au sein de la chambre de test. Puisque l'azote est en permanence présent, une

solution en régime indépendant du temps est recherchée. Le remplissage de la chambre par l'azote n'est pas l'information qui nous intéresse ici. La résolution a été faite par éléments finis à l'aide du logiciel de simulation multiphysique Comsol®. Le principe d'une simulation par éléments finis est de discrétiser l'espace-et/ou le temps- afin d'y résoudre les équations de la physique. Cette approche est davantage décrite en annexe B, et les principales conclusions sont présentées ici.

La résolution des équations est alors possible, et permet de remonter au champ de vitesses de l'azote en régime permanent. Ce champ est représenté en **Figure 2.20**. On constate bien que l'azote parvient jusqu'au QCM, dans la partie inférieure de la chambre. Une recirculation de l'azote est aussi observée en aval de l'entrée.

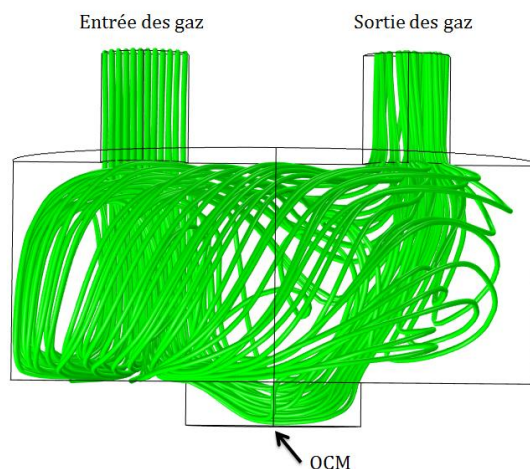


Figure 2.20 : Représentation du champ de vitesses de l'azote dans la chambre de test en régime permanent.

Le gaz porteur permet donc d'amener l'analyte jusqu'au voisinage du QCM fonctionnalisé. Une seconde simulation a été réalisée afin de vérifier qu'une nouvelle dilution n'ait pas lieu au sein de la chambre de test.

L'analyte peut être transporté par diffusion ou convection, et il a été possible de résoudre les équations régissant ces deux phénomènes. La **Figure 2.21** présente la propagation d'une injection de toluène de 20 secondes. Les zones concentrées étant en rouge tandis que les moins concentrées sont en vert. Comme le montre la figure, l'analyte atteint le QCM en moins d'une seconde et n'est pas dilué. Une exposition complète est réalisée en moins de 10 secondes. Dans la mesure où les créneaux de concentrations durent au minimum 5 minutes, la durée d'établissement de l'analyte dans la chambre de test est négligeable devant ce temps d'exposition. Il en va d'ailleurs de même en ce qui concerne

la purge de la chambre de test, comme on le distingue en **Figure 2.21**. En conséquence, le QCM est bien exposé au gaz d'intérêt, et dans un temps limité.

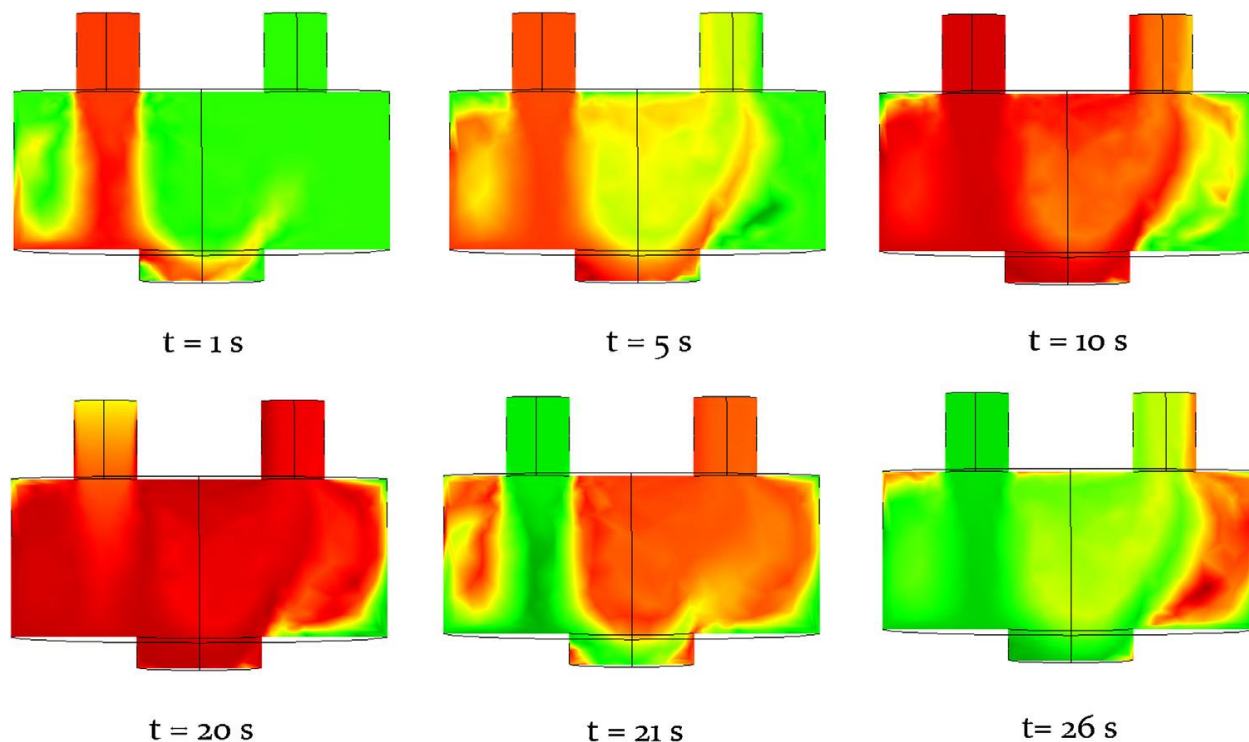


Figure 2.21: Propagation d'une injection de 20 s d'analyte dans la chambre de test sous gaz. Les zones les plus concentrées sont en rouge tandis que les moins concentrées sont en vert.

Les différentes techniques décrites précédemment permettent ainsi de générer des concentrations de gaz connues, et de mesurer la réponse de couches sensibles déposées sur QCM. Un exemple pour un polymère innovant déposé par CVD [49] (en l'occurrence une couche de poly(neopentyl methacrylate) de 220 nm déposée par iCVD) est présentée en **Figure 2.22**. La courbe bleue représente la réponse du QCM fonctionnalisé à des créneaux de concentrations de toluène, ces derniers étant représentés en vert. L'équilibre est bien atteint, et la réponse cinétique apparait clairement. Ce type de mesure permet d'atteindre la cinétique et de connaître l'affinité de la couche étudiée vis-à-vis du gaz d'intérêt. Le cas des SiOCH peut maintenant être abordé.

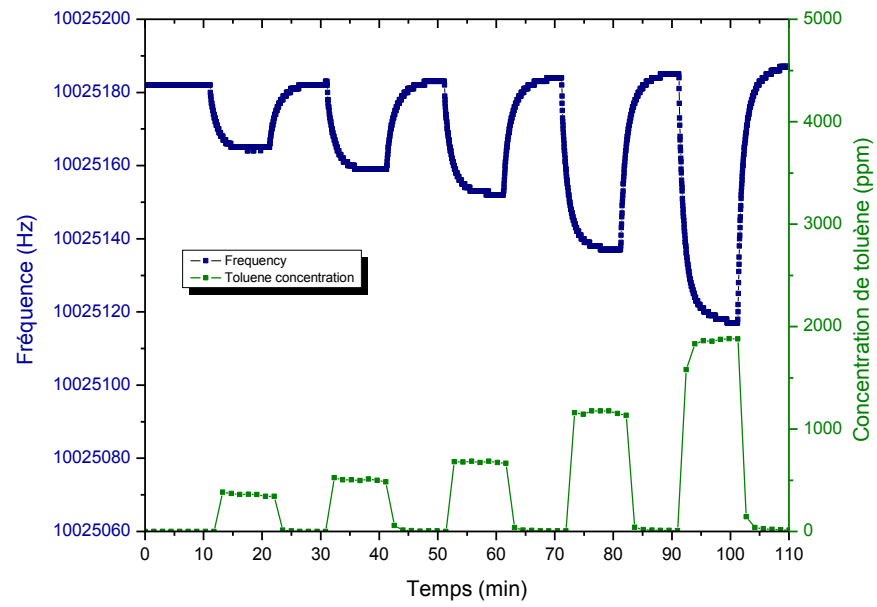


Figure 2.22: Exemple de test sous gaz d'une couche polymère déposée par iCVD de 220 nm.

Références bibliographiques

- [1] L. Martinu, O. Zabeida, and J. E. Klemberg-Sapieha, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings," *Handb. Depos. Technol. Films Coat. Sci. Appl. Technol. 3rd Ed Ed. PM Martin Elsevier Inc Oxf.* 2010, pp. 392–465, 2010.
- [2] H. Frey and H. R. Khan, Eds., *Handbook of Thin-Film Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [3] M. Konuma, *Film Deposition by Plasma Techniques*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [4] H. Lecacheux, *Elaboration et caractérisation de matériaux membranaires fluorés par PECVD. Application à l'extraction d'ions bromure de solutions aqueuses*. Montpellier 2, 1999.
- [5] H. K. Yasuda, *PLASMA POLYMERIZATION*. Academic Press, 1985.
- [6] J. Vitiello, "Etude de matériaux diélectriques à très faible permittivité déposés par voie chimique en phase vapeur développés pour l'isolation des interconnexions cuivre des circuits intégrés pour les générations technologiques 45 nm et 32 nm," Doc'INSA-INSA de Lyon, 2006.
- [7] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [8] T. Williams and M. W. Hayes, "Polymerization in a Glow Discharge," *Nature*, vol. 209, no. 5025, pp. 769–773, Feb. 1966.
- [9] M. C. Kim, S. H. Cho, J. G. Han, B. Y. Hong, Y. J. Kim, S. H. Yang, and J.-H. Boo, "High-rate deposition of plasma polymerized thin films using PECVD method and characterization of their optical properties," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 169, pp. 595–599, 2003.
- [10] P. Kramer, A. K. Sharma, E. E. Hennecke, and H. Yasuda, "Polymerization of para-xylylene derivatives (parylene polymerization). I. Deposition kinetics for parylene N and parylene C," *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 22, no. 2, pp. 475–491, 1984.
- [11] B. Chapman, *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. Wiley, 1980.
- [12] D. E. H. K. Kohler, "Frequency dependence of ion bombardment of grounded surfaces in rf argon glow discharges in a planar system," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 9, pp. 3350 – 3355, 1985.
- [13] B. Rémiat, "Couches minces diélectriques à faible et très faible permittivité destinées aux interconnexions des circuits intégrés Elaboration – Caractérisation - Intégration," Montpellier 2, Montpellier, France, 2003.
- [14] A. Zenasni, V. Jousseume, P. Holliger, L. Favennec, O. Gourhant, P. Maury, and G. Gerbaud, "The role of ultraviolet radiation during ultralow k films curing: Strengthening mechanisms and sacrificial porogen removal," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 9, p. 094107, Nov. 2007.
- [15] O. Gourhant, "Élaboration et caractérisation de matériaux à très faible constante diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD : application aux interconnexions des circuits intégrés," Joseph Fourier, Grenoble, France, 2008.
- [16] A. C. Hall, "A century of ellipsometry," *Surf. Sci.*, vol. 16, pp. 1–13, Aug. 1969.
- [17] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland Pub. Co., 1977.
- [18] W. A. Shurcliff, *Polarized Light: Production and Use*. Harvard University Press, 1962.
- [19] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*, 1 edition. New York: Wiley-Interscience, 1999.
- [20] D. W. Gidley, W. E. Frieze, T. L. Dull, J. Sun, A. F. Yee, C. V. Nguyen, and D. Y. Yoon, "Determination of pore-size distribution in low-dielectric thin films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 10, p. 1282, 2000.
- [21] M. P. Petkov, M. H. Weber, K. G. Lynn, K. P. Rodbell, and S. A. Cohen, "Doppler broadening positron annihilation spectroscopy: A technique for measuring open-volume defects in silsesquioxane spin-on glass films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 15, p. 2146, 1999.
- [22] W. Wu, W. E. Wallace, E. K. Lin, G. W. Lynn, C. J. Glinka, E. T. Ryan, and H.-M. Ho, "Properties of nanoporous silica thin films determined by high-resolution x-ray reflectivity and small-angle neutron scattering," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, p. 1193, 2000.
- [23] S. Kawamura, T. Ohta, K. Omote, Y. Ito, R. Suzuki, and T. Ohdara, *Roceedings IEEE Int. Interconnect Technol. Conf.*, pp. 195–197, 2000.
- [24] B. Lee, J. Yoon, W. Oh, Y. Hwang, K. Heo, K. S. Jin, J. Kim, K.-W. Kim, and M. Ree, "In-situ grazing incidence small-angle X-ray scattering studies on nanopore evolution in low-k organosilicate dielectric thin films," *Macromolecules*, vol. 38, no. 8, pp. 3395–3405, 2005.
- [25] W. Wu, W. E. Wallace, E. K. Lin, G. W. Lynn, C. J. Glinka, E. T. Ryan, and H.-M. Ho, "Properties of nanoporous silica thin films determined by high-resolution x-ray reflectivity and small-angle neutron scattering," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, no. 3, p. 1193, 2000.

- [26] V. Jousseume, G. Rolland, D. Babonneau, and J.-P. Simon, "Structural study of nanoporous ultra low-k dielectrics using complementary techniques: Ellipsometric porosimetry, X-ray reflectivity and grazing incidence small-angle X-ray scattering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, no. 2, pp. 473–479, Nov. 2007.
- [27] F. N. Dultsev and M. R. Baklanov, "Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 192–194, 1999.
- [28] F. N. Dultsev and M. R. Baklanov, "Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 192–194, 1999.
- [29] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 66, no. 8, Jan. 1994.
- [30] W. Thomson, "4. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid," *Proc. R. Soc. Edinb.*, vol. 7, pp. 63–68, Jan. 1872.
- [31] M. Dubinin and L. Radushkevith, "Some new four parameter models for moisture sorption isotherms," *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 55, p. 327, 1947.
- [32] J. Dendooven, K. Devloo-Casier, E. Levrau, R. Van Hove, S. Pulinthanathu Sree, M. R. Baklanov, J. A. Martens, and C. Detavernier, "In Situ Monitoring of Atomic Layer Deposition in Nanoporous Thin Films Using Ellipsometric Porosimetry," *Langmuir*, vol. 28, no. 8, pp. 3852–3859, Feb. 2012.
- [33] M. Polanyi, "Section III.—Theories of the adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. Introductory paper to section III," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 28, no. 0, pp. 316–333, Jan. 1932.
- [34] M. Lépinay, L. Broussous, C. Licitra, F. Bertin, V. Rouessac, A. Ayrat, and B. Coasne, "Probing the microporosity of low-k organosilica films: MP and t-plot methods applied to ellipsometric porosimetry data," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 217, pp. 119–124, Nov. 2015.
- [35] G. M. Barrow, *Introduction to molecular spectroscopy*. McGraw-Hill, 1962.
- [36] W. A. Pliskin, *Semiconductor silicon*. Princetown, NJ: Electrochemical Society, 1973.
- [37] J. N. Cox, J. Ren, J. Van Horn, and K. W. Kwork, *Ext. Abstr.*, no. 149, 1992.
- [38] D. R. Anderson, "Infrared, Raman and ultraviolet spectroscopy," in *Analysis of Silicones*, Wiley-Interscience., New York: A.L. Smith, 1974, p. 247.
- [39] C. Rau and W. Kulisch, "Mechanisms of plasma polymerization of various silico-organic monomers," *Thin Solid Films*, vol. 249, no. 1, pp. 28–37, Sep. 1994.
- [40] A. Grill and D. A. Neumayer, "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, p. 6697, 2003.
- [41] G. Lucovsky, "Preparation of device-quality SiO₂ thin films by remote plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD): Applications in metal-oxide-semiconductor (MOS) devices," *Adv. Mater. Opt. Electron.*, vol. 6, no. 2, pp. 55–72, Mar. 1996.
- [42] S. P. Mukherjee and P. E. Evans, "The deposition of thin films by the decomposition of tetra-ethoxy silane in a radio frequency glow discharge," *Thin Solid Films*, vol. 14, no. 1, pp. 105–118, Dec. 1972.
- [43] P. J. Launer, *Silicone compounds register and review*. Bristol, PA: Petrarch Systems, Inc., 1987.
- [44] D. Lefebvre, "Etude de nouveaux matériaux poreux pour le développement de micro-colonnes en silicium pour la chromatographie en phase gazeuse," 2014.
- [45] R. L. Grob and E. F. Farry, *Modern Practice of Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, 2004.
- [46] S. Fanget, S. Hentz, P. Puget, J. Arcamone, M. Matheron, E. Colinet, P. Andreucci, L. Duraffourg, E. Myers, and M. L. Roukes, "Gas sensors based on gravimetric detection—A review," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 804–821, Dec. 2011.
- [47] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Z. Für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [48] W. H. King Jr, "Piezoelectric Sorption Detector.," *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 9, pp. 1735–1739, 1964.
- [49] J. El Sabahy, J. Berthier, L. Bonnet, M. Matheron, T. Bordy, C. Yeromonahos, F. Ricoul, and V. Jousseume, "Toluene-organic thin films partition coefficients analyzed with Langmuir adsorption theory and finite elements simulations," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 202, pp. 941–948, Oct. 2014.

“Et maintenant, on persevere ou on perd ses rêves.”

Chapitre 3. Impact de la composition chimique des SiOCH sur leur interaction avec le toluène.

CHAPITRE 3..... IMPACT DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SIOCH SUR LEUR INTERACTION AVEC LE TOLUENE.....	101
3.1 L'ELABORATION DES SIOCH.	103
3.1.1 <i>Optimisation des paramètres de dépôt dans le cas du précurseur triméthylsilane (3MS).....</i>	<i>103</i>
3.1.1.1 Influence de la température de dépôt sur la composition chimique des couches de 3MS.....	104
3.1.1.2 Influence du débit d'oxygène sur la composition chimique des couches minces de 3MS: vers l'incorporation de liaisons Si-OH.	107
3.1.2 <i>Variation du taux de liaisons Si-CH₃ par l'étude de différents précurseurs.</i>	<i>110</i>
3.2 REPONSE SOUS GAZ D'UNE COUCHE MINCE DE REFERENCE : UN PDMS.	116
3.3 REPONSE SOUS GAZ DES DIFFERENTS SIOCH.....	118
3.3.1 <i>Etude de l'impact de l'épaisseur des différents SiOCH sur l'adsorption de toluène.</i>	<i>119</i>
3.3.1.1 Résultats expérimentaux.....	119
3.3.1.2 Interprétation des résultats via un modèle théorique: le modèle de Langmuir.	124
3.3.1.3 L'interprétation des cinétiques.	128
3.3.2 <i>Le rôle de différentes liaisons chimiques sur l'affinité des SiOCH envers le toluène.</i>	<i>132</i>
3.3.2.1 Le rôle des liaisons Si-CH ₃	132
3.3.2.2 Le rôle des liaisons Si-O-Si.	134
3.3.2.3 Le rôle des liaisons Si-OH.....	135
3.4 CONCLUSION.....	137
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	139

Ce chapitre est dédié à l'étude de la réponse sous gaz des SiOCH peu poreux, par opposition aux SiOCH poreux qui seront étudiés au chapitre 4. Comme présenté en chapitre 1, de nombreux matériaux ont été étudiés pour le développement des capteurs de gaz, qu'il s'agisse de polymères voire de fullerènes. Cependant, peu d'études apparaissent dans la littérature sur des SiOCH déposés par PECVD [1]. Ces matériaux présentent néanmoins plusieurs avantages, comme cela a déjà été souligné: hydrophobes et déposés via une technique industrielle.

Une première partie de ce chapitre sera donc dédiée à l'élaboration de SiOCH peu poreux présentant différents taux de carbone voire des groupements Si-OH. Une fois cet objectif atteint sur substrat de silicium 200 mm, la seconde partie de l'étude consistera à étudier, à l'aide de QCM, la réponse sous gaz des différents SiOCH en termes d'affinité et de cinétique. Après avoir étudié l'impact de l'épaisseur sur l'interaction de ces SiOCH vis-à-vis du toluène, l'influence de la composition chimique sur l'adsorption de toluène sera abordée en fin de chapitre.

3.1 L'élaboration des SiOCH.

Les SiOCH ont été développés pour la microélectronique afin de remplacer le dioxyde de silicium dans les technologies présentant des dimensions plus petites (plus précisément à partir du nœud technologique 90 nm). Afin de diminuer sa constante diélectrique, des groupements méthyles ont été introduits.

Notre étude a donc bénéficié de cet historique. Plusieurs pistes ont été étudiées afin de modifier la composition chimique des SiOCH : la modification de la température de dépôt, le taux d'oxygène au sein du plasma et le rôle du précurseur. Ces différentes pistes sont présentées ici.

3.1.1 Optimisation des paramètres de dépôt dans le cas du précurseur triméthylsilane (3MS).

Une première étude a été réalisée dans le cas de SiOCH déposés à partir de TriMéthylSilane (3MS). Par soucis de simplification, ces matériaux seront dénommés par le précurseur ayant servi à les déposer. Le rôle de la pression et de la puissance a aussi été abordé mais n'a pas abouti à des variations de chimie suffisantes pour notre étude.

3.1.1.1 Influence de la température de dépôt sur la composition chimique des couches de 3MS.

Les dépôts de SiOCH pour la microélectronique sont généralement réalisés à 350°C, un dépôt à plus haute température ne satisfaisant pas au budget thermique des technologies CMOS. Les couches minces réalisées à plus basse température présentent quant à elles des propriétés mécaniques trop faibles pour leur intégration comme matériau d'interconnexions. En revanche, dans le cadre de la détection de gaz ces contraintes liées aux propriétés mécaniques n'interdisent pas de les considérer. Des dépôts à différentes températures ont ainsi été réalisés, i.e. entre 150°C et 350°C. Les conditions standards de dépôt sont présentées en **Tableau 3.1**.

Paramètre	Valeur
Température du support	Entre 150°C et 350°C
Pression de la chambre	4,5 Torr
Puissance du plasma	700 W
Ratio O ₂ /3MS	0,14

Tableau 3.1: Paramètres standards de dépôts par PECVD de couches minces de SiOCH dans le cas du 3MS comme précurseur.

Un premier résultat est la mesure de la vitesse de dépôt avec la température. On observe qu'un dépôt à 150°C est bien plus rapide qu'à 350°C, soit respectivement 60 nm.s⁻¹ et 5 nm.s⁻¹ pour un débit de 3MS de 700 sccm (sccm pour *standard cubic centimeter per minute*). Ce premier résultat est bien connu et ce pour la plupart des dépôts PECVD [2]. Une explication invoquée est qu'augmenter la température de dépôt revient à promouvoir la désorption des réactifs présents à la surface du substrat et ainsi ralentir la formation du film. Un autre effet est effectivement obtenu : l'enrichissement du film en groupements Si-CH₃. Cet enrichissement peut s'observer sur les spectres réalisés par spectroscopie infrarouge. La **Figure 3.1** présente les spectres normalisés à l'épaisseur de couches déposées à 150°C et 350°C (le dépôt à 250°C n'est pas présenté pour ne pas alourdir la figure). Ces spectres présentent plusieurs régions caractéristiques des SiOCH qu'il est nécessaire de détailler ici, en s'appuyant sur la **Table 2.1** présentée en Chapitre 2.

Une large bande entre 900 et 1200 cm⁻¹ est principalement liée à la vibration de la liaison Si-O dans la liaison Si-O-Si. Ce massif correspond au squelette du SiOCH, sur lequel se trouvent des groupements méthyles notamment. La vibration de la liaison C-O d'un groupement Si-O-C peut aussi apparaître dans cette région (entre 1090 et 1165 cm⁻¹). Difficile à établir en raison de la large bande due aux liaisons Si-O-Si, elle reste peu probable dans le cas des 3MS. Un pic entre 1250 cm⁻¹ et 1270 cm⁻¹ correspond quant à lui à la

liaison $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$, avec n compris entre 1 et 3. Dans le cas des 3MS, la plupart des liaisons sont de type $\text{Si}-(\text{CH}_3)_1$ et $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$.

Entre 760 et 845 cm^{-1} apparaît une large bande plus complexe à analyser. Elle est en effet due à la vibration des liaisons C-H et Si-C des différents groupes $\text{Si}-(\text{CH}_3)_n$ ainsi qu'à la présence de liaisons Si-H et Si-O.

Finalement, plusieurs pics sont observés entre 2800 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} . Ils correspondent à la vibration de la liaison C-H dans les groupements CH_2 et CH_3 . Ce massif permet de remarquer l'enrichissement de la couche en groupes organiques à plus faible température de dépôt. Cette observation est cohérente avec de précédents travaux réalisés dans le cas de SiOCH déposés à partir de 3MS (cf. par exemple [3], ou [4]) ou d'autres précurseurs comme le diéthoxyméthylsilane [5], ou l'octaméthylcyclotetrasiloxane [6]. La très faible présence-voire absence-de liaisons Si-OH se vérifie dans la région située entre 3200 et 3600 cm^{-1} .

Un léger pic à 1410 cm^{-1} est par ailleurs observé, autre signature de la liaison $\text{Si}-\text{CH}_3$. Il en va de même pour la liaison C-H des groupes $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ et $\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$, dont les principaux pics apparaissent respectivement à 1070 et 1150 cm^{-1} . Cette liaison n'est pas visible dans notre cas, ses autres pics caractéristiques n'apparaissant pas sur les spectres (entre 1350 et 1450 cm^{-1}).

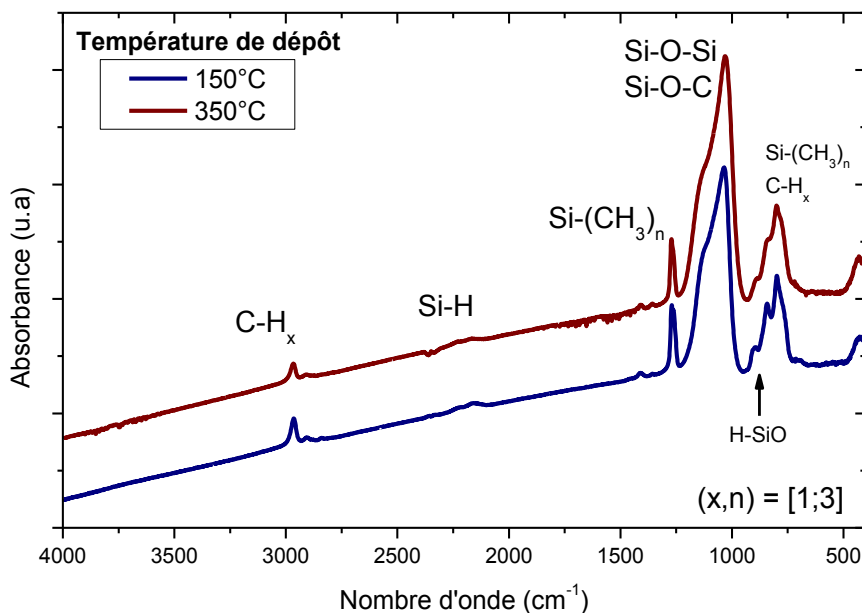


Figure 3.1: Spectres FTIR des couches de SiOCH déposés à partir de 3MS à 150°C et 350°C et déposés selon les paramètres présentées en [Tableau 3.1](#).

Il est possible de quantifier le caractère organique de ces couches minces. Un paramètre appelé « ratio T » peut être calculé, comme étant le rapport entre l'aire du pic de Si-(CH₃)_n et de la somme des aires du pic de Si-(CH₃)_n et du massif des liaisons Si-O-Si :

$$T = \frac{\text{Aire}_{1250-1300 \text{ cm}^{-1}}}{\text{Aire}_{980-1350 \text{ cm}^{-1}}} = \frac{\text{Aire}(\text{Si} - (\text{CH}_3)_n)}{\text{Aire}(\text{Si} - (\text{CH}_3)_n) + \text{Aire}(\text{Si} - \text{O} - \text{Si})} \quad \text{Équation 3.1}$$

En supposant que tous les carbones liés au silicium le sont par des groupements méthyles, ce ratio est alors proportionnel au rapport entre le nombre d'atomes de carbone et de silicium dans la couche. En intégrant les différentes aires, il est donc possible de quantifier le caractère organique des couches minces via le taux de liaisons Si-CH₃ vis-à-vis du réseau de liaisons Si-O-Si. Ce rapport pourrait permettre de réaliser un parallèle avec la théorie LSER, où le nombre de groupements carbonés s'avère important dans l'affinité entre le matériau et le toluène (ou les BTEX plus généralement). Comme le montre la **Figure 3.2**, le ratio est fortement diminué en passant de 150°C à 350°C.

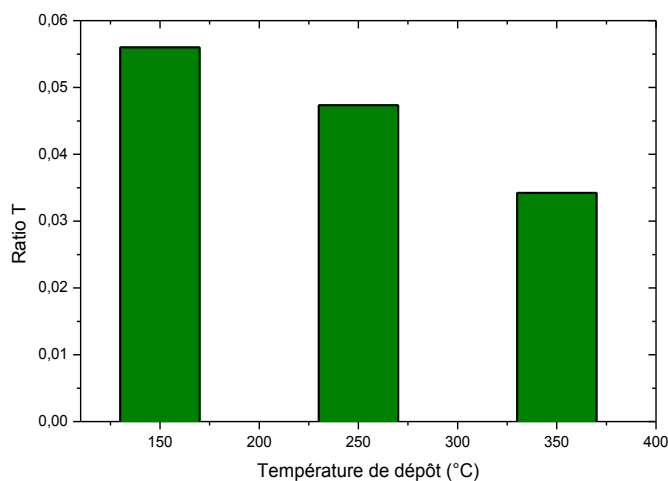


Figure 3.2: Evolution du ratio T de couches de 3MS avec la température de dépôt.

Cette observation est cohérente avec celles réalisées par Narayanan et al. [7], bien que ces travaux annoncent un ratio T inférieur. Les dépôts étudiés ici présentent un ratio proche de 0,056 à 150°C alors que Narayanan et al. [7] obtiennent un ratio de 0,22 à 175°C. Les paramètres de dépôts n'étant pas fournis, une comparaison plus détaillée ne peut pas être réalisée.

Ces résultats montrent donc qu'il est possible d'augmenter la quantité de liaisons Si-CH₃ au sein d'un SiOCH, en passant d'un ratio T de 0,035 environ à 0,056. Réaliser des dépôts à plusieurs températures est donc une première piste pour obtenir un taux de méthyles différents.

Néanmoins, il n'a pas été possible ici d'obtenir la présence de liaisons Si-OH. Une seconde piste a alors été envisagée : l'incorporation de plus d'oxygène lors du dépôt.

3.1.1.2 Influence du débit d'oxygène sur la composition chimique des couches minces de 3MS: vers l'incorporation de liaisons Si-OH.

Ce paramètre a donc été étudié dans le cas des dépôts réalisés à 150°C. En partant des conditions initiales présentées en **Tableau 3.1**, des dépôts présentant différents ratios de débit de dioxygène (O_2) sur 3MS ont été réalisés. Ces conditions sont présentées en **Tableau 3.2**. En variant les débits des deux précurseurs, des ratios de débits $O_2/3MS$ allant de 0,14 à 6 ont ainsi pu être étudiés.

Paramètre	Valeur									
Température du support	150°C									
Pression de la chambre	4,5 Torr									
Puissance du plasma	700 W									
Ratio des débits $O_2/3MS$	0,14	0,45	1	1,2	1,33	1,73	3	5	6	

Tableau 3.2: Paramètres de dépôts par PECVD de couches minces de SiOCH dans le cas du 3MS comme précurseur.

La **Figure 3.3** présente quelques spectres FTIR caractéristiques des couches obtenues.

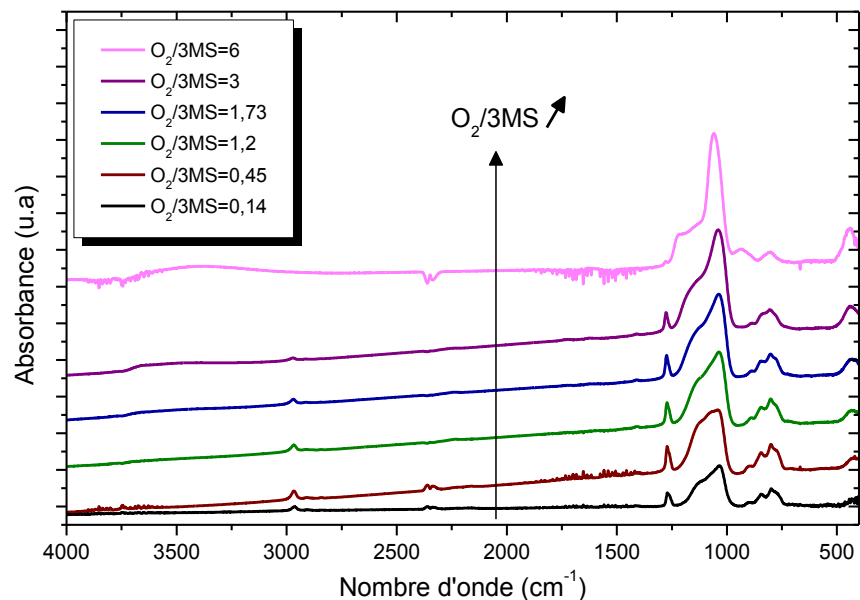


Figure 3.3: Spectres FTIR des différentes couches de 3MS obtenues en variant le ratio de débit d' O_2 et de 3MS dans le plasma.

Une première information apparaît ici : l'apparition d'une bande d'absorption aux alentours de 3500 cm^{-1} avec l'augmentation du ratio des débits $\text{O}_2/3\text{MS}$. Cette bande est liée aux groupes OH présents dans la liaison Si-OH mais aussi dans la molécule d' H_2O . Elle correspond aux liaisons Si-OH libres (à 3650 cm^{-1}) et liées à l'eau (à 3330 cm^{-1}). Peu visible pour un ratio $\text{O}_2/3\text{MS}$ inférieur à 1,2, elle devient clairement présente pour un ratio supérieur à 1,73. La signature des liaisons Si-OH apparaît nettement entre 920 cm^{-1} et 980 cm^{-1} lorsqu'un ratio de 6 est atteint. Wang et al. [8] reportent la même tendance, bien que travaillant dans des conditions de dépôts différentes. Au-delà de 3, un matériau proche de la silice est obtenu et la signature des groupes Si- CH_3 autour de 1260 cm^{-1} et entre 760 et 845 cm^{-1} devient presque inexistante. Une analyse plus précise des spectres requiert le calcul du ratio T, afin de quantifier la présence des liaisons Si- CH_3 par rapport aux liaisons Si-O-Si. L'évolution de ce ratio avec le rapport d' O_2 sur 3MS est présentée en **Figure 3.4**.

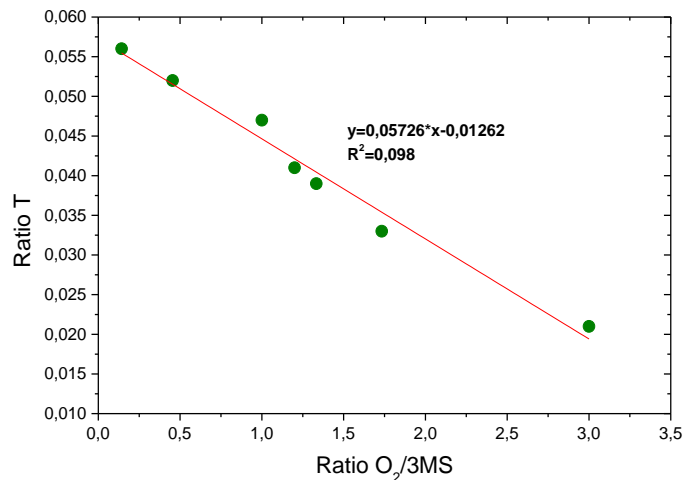


Figure 3.4: Evolution du ratio T avec le ratio d' $\text{O}_2/3\text{MS}$ dans le plasma pour des dépôts à 150°C .

Une relation quasi linéaire entre ces deux grandeurs apparaît, suggérant un appauvrissement de la couche en liaisons méthyles à mesure qu'est ajouté de l'oxygène dans le plasma. Cette observation est cohérente puisque l'ajout d'un gaz oxydant lors du dépôt a effectivement été reportée comme pouvant modifier le taux de méthyles incorporé au sein de couches minces de SiOCH déposées à 400°C (dans le cas de SiOCH déposés à partir d'un mélange de dioxygène et de 3MS [9], ou de tétraméthylsilane (4MS) [10], ou encore de d'oxyde de diazote (N_2O) et de 4MS [11]).

Deux limites sont obtenues dans les conditions de dépôts choisies. En ne faisant varier que le ratio d'oxygène sur celui de 3MS, un ratio T maximal de 0,057 peut être obtenu. Lorsque le ratio de débit de précurseurs est trop important, la molécule de 3MS est fortement dissociée et les groupes méthyles ne sont plus incorporés dans le film. D'autre part, une oxydation des liaisons Si-C du matériau par l'oxygène radical présent

dans le plasma est aussi envisageable pour expliquer cette tendance [9]. La régression des données expérimentales par une droite permet d'avancer que la disparition des groupes Si-CH₃ dans le film de SiOCH a lieu autour d'un ratio de 4,5. En pratique, des matériaux proches de la silice sont effectivement obtenu au-delà d'un ratio égal à 5. Entre ces deux valeurs, il est possible de modifier le taux de méthyle des couches minces. Des groupes Si-OH apparaissent sur le spectre FTIR au-delà d'un ratio entre les débits de 1,2 environ.

Même lorsqu'elles ne sont pas visibles sur les spectres FTIR, la présence de liaisons Si-OH ne peut être exclue. Il n'est donc pas possible d'assimiler le ratio T au rapport entre les concentrations de carbone et de silicium dans les couches. Cependant, d'un point de vue qualitatif, les observations réalisées ici sont cohérentes avec les travaux de Wang et al. [8] et Han et al. (dans le cas du dépôt de 4MS et de N₂O) [12]. Un matériau proche de la silice a en effet été obtenu lorsque le ratio des débits O₂/3MS est trop important, comme cela a été montré récemment par Kihel et al. dans le cas d'un dépôt réalisé à partir de 4MS et d'O₂ [10]. Cette relation a été interprétée par ces auteurs comme une oxydation accrue de la molécule de 4MS qui a pour effet la perte des liaisons méthyles et l'accroissement du massif de liaisons Si-O-Si. Cette interprétation semble valide pour les dépôts réalisés dans ces conditions, comme montré en **Figure 3.5** où les concentrations des différentes liaisons (Si-O-Si et Si-(CH₃)_n) sont tracées en fonction du ratio O₂/3MS. A mesure qu'augmente la proportion de dioxygène au dépend du triméthylsilane dans le plasma, l'incorporation de liaisons méthyles est défavorisée au profit des liaisons Si-O-Si. Une gamme étendue de concentration en liaisons carbonées est ainsi obtenue, comme souhaité au départ.

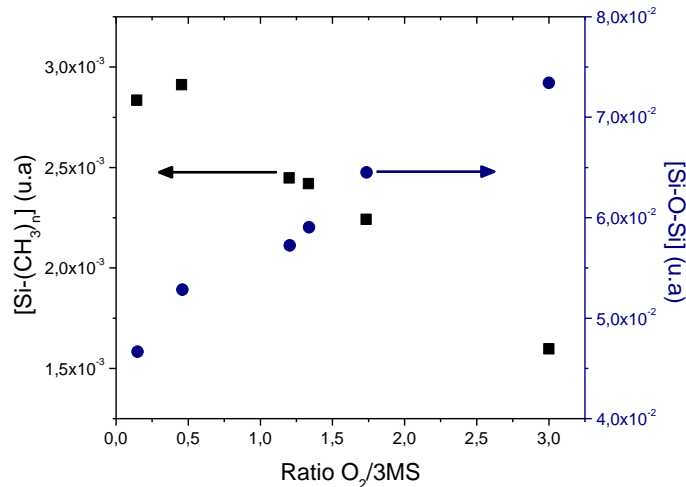


Figure 3.5 : Evolution des concentrations des liaisons Si-O-Si et de Si-(CH₃)_x dans des couches de SiOCH déposées à 150°C et pour plusieurs taux d'O₂/3MS.

Deux limites sont néanmoins atteintes via cette approche. D'une part, on ne parvient pas à atteindre des ratios T supérieurs à 0,057 et ce même en injectant moins de

dioxygène dans le plasma ou en choisissant des conditions de dépôt plus douces. D'autre part, des liaisons OH sont incorporées dans le dépôt au dépend de son hydrophobie.

Une autre piste peut alors être envisagée pour incorporer davantage de liaisons Si-CH₃ dans le matériau : l'utilisation de précurseurs plus carbonés que le 3MS.

3.1.2 Variation du taux de liaisons Si-CH₃ par l'étude de différents précurseurs.

Deux autres précurseurs ont ainsi été étudiés afin d'atteindre une gamme plus étendue en liaisons Si-CH₃: le Diethoxymethylsilane et l'Octamethylcyclotetrasiloxane (respectivement DEMS et OMCTS). L'ensemble des caractéristiques de ces précurseurs est résumé en **Tableau 3.3**.

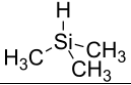
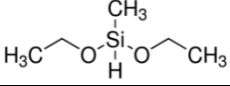
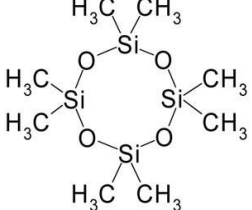
Nom du précurseur	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Température d'ébullition (°C)	Structure
Triméthylsilane (3MS)	$C_3H_{10}Si$	74,2	0,635	6,7	
Diethoxymethylsilane (DEMS)	$C_5O_2H_{13}Si$	134,25	0,838	95	
Octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS)	$[(CH_3)_2SiO-]^4$	296,6	0,956	174,5	

Tableau 3.3: Récapitulatif des précurseurs utilisés dans cette étude ainsi que leurs principales caractéristiques.

Chaque précurseur présente une structure et un chargement en méthyle différents. La molécule de 3MS présente par exemple un ratio C/Si plus élevé que la molécule d'OMCTS, cette dernière étant par ailleurs cyclique. Cependant, au contraire d'un dépôt réalisé à partir d'OMCTS, son dépôt requiert l'injection d'oxygène dans le plasma et cette molécule a tendance à appauvrir le précurseur en liaisons Si-CH₃. D'autre part, la molécule de DEMS offre l'occasion d'incorporer dans les SiOCH des groupements méthyles non directement liés au silicium, mais incorporés au sein d'un groupement éthoxy (Si-O-CH₂-CH₃). Il a par ailleurs été montré que le cycle présent dans la molécule d'OMCTS pouvait être conservé en fonction des conditions de dépôt choisies [13]. Cette conservation n'a cependant pas été mise en évidence dans les travaux présentés ici. Les conditions de dépôt des couches de DEMS et d'OMCTS ont été déterminées lors de

travaux de thèse antérieurs et ne seront donc pas reportées ici (de Favennec et al. [14] pour le DEMS et de Borella et al. [13] pour l'OMCTS).

Les dépôts de SiOCH réalisés à partir de ces trois précurseurs présentent des signatures infrarouges proches, comme le montrent leurs spectres FTIR normalisés en épaisseur en **Figure 3.6.a**. Le massif caractéristique du squelette de Si-O-Si se retrouve entre 925 et 1225 cm^{-1} , ainsi que les pics propres aux liaisons Si-C dans un environnement Si-CH₃ entre 1250 et 1270 cm^{-1} . Les pics correspondant à la liaison C-H dans l'environnement CH₃ sont eux aussi présents entre 2800 cm^{-1} et 3200 cm^{-1} . La technique utilisée ne permet pas de mettre en évidence la présence de liaisons OH ou ethoxy (Si-O-CH₂-CH₃). Ces dernières ont été mises en évidence à l'aide de mesures par résonance magnétique nucléaire dans le cas de dépôts réalisés à partir de DEMS [15]. Les spectres étant normalisés en épaisseur, il est possible de comparer de façon qualitative dans un premier temps les différentes couches.

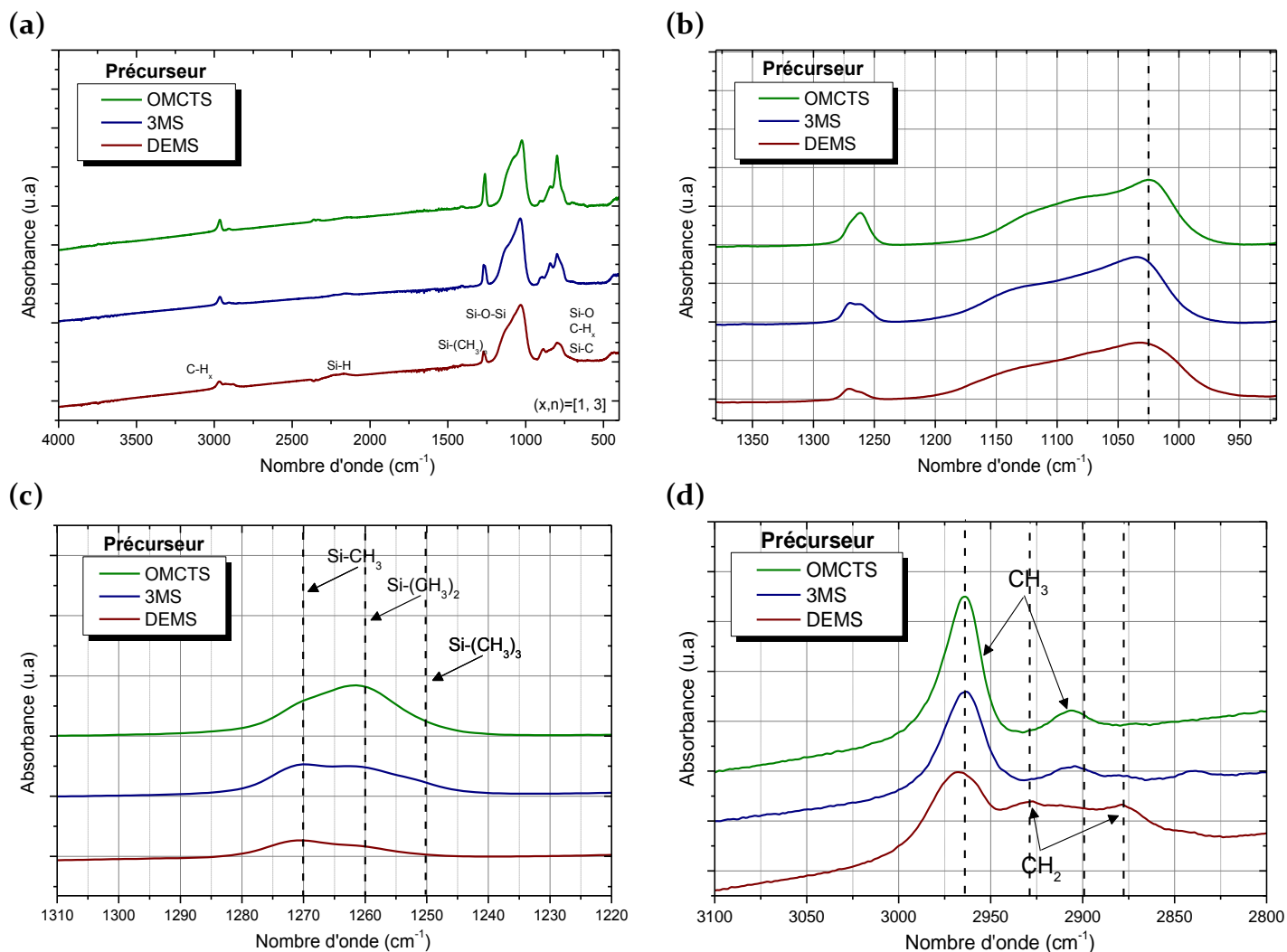


Figure 3.6 : Spectres FTIR des couches minces déposés à partir de 3MS, de DEMS et d'OMCTS dans les conditions de dépôt précisées dans les **Tableau 3.1** pour le 3MS pour le DEMS et l'OMCTS. Les spectres présentés sont normalisés à l'épaisseur. La figure (a) présente le spectre en entier tandis que les figures (b), (c) et (d) présentent respectivement un agrandissement des liaisons Si-O-Si et méthyles, méthyles seuls et finalement CH_x.

Un agrandissement entre 950 et 1330 cm⁻¹ permet de s'intéresser aux liaisons Si-O-Si et Si-CH₃, comme présenté en **Figure 3.6.b**. Dans le cas des trois couches minces de SiOCH, le massif de Si-O-Si présente une structure similaire et peu de différences sont notables ici. Le pic correspondant aux liaisons Si-CH₃ montre quant à lui de plus grandes variations en fonction du précurseur utilisé. D'une part, l'intensité du pic est bien plus grande dans le cas d'une couche réalisée à partir d'OMCTS qu'à partir de DEMS. Comme le montre la **Figure 3.6.c**, le premier matériau semble par ailleurs plus riche que le second en liaisons Si-(CH₃)₂ qu'en Si-(CH₃)₁. Le dépôt réalisé à partir de DEMS apparaît ainsi plus pauvre en liaisons méthyles que celui réalisé à partir d'OMCTS. D'autre part, la **Figure 3.6.d** montre une différence marquée entre les différents matériaux concernant leurs

massif CH_x entre 3100 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} . En effet, là où les couches déposées à partir d'OMCTS et de 3MS semblent présenter uniquement des groupes CH_3 , les films déposés à partir de DEMS présentent un pic supplémentaire autour de 2880 cm^{-1} . Ce pic très atténué pourrait être la signature de liaisons CH_2 , a priori inexistantes pour les deux autres films. Cette observation pourrait être liée à la présence de liaisons $\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$ déjà signalée par ailleurs [15].

Afin de confirmer ces observations, les aires des pics correspondants ont été mesurées ainsi que les ratios T de chaque couche calculés. De plus, des mesures réalisées par spectrométrie de rétrodiffusion de Rutherford (RBS-NRA) ont permis de remonter à la composition en atomes de silicium, d'oxygène et de carbone présents dans les matériaux considérés. L'hydrogène n'a pas été quantifié dans ces expériences. Cette technique d'analyse est détaillée en annexe C.

Une comparaison entre le ratio T mesuré par spectroscopie infrarouge et le taux de carbone sur silicium mesuré par RBS-NRA est ainsi possible, comme présentée en **Tableau 3.4**.

FTIR	Précurseur utilisé	[Si-(CH ₃) _n] (u.a)	[Si-O-Si] (u.a)	Ratio T
	DEMS	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-2}$	0,032
	3MS*	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,057
	OMCTS	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$	0,086

RBS	Précurseur utilisé	Si (%)	O (%)	C (%)	Ratio C/Si
	DEMS	14	26	18	1,28
	3MS*	13	16	11	0,85
	OMCTS	12	14	13	1,08

*déposé selon les conditions de dépôts présentées en **Tableau 3.1**

Tableau 3.4 : Tableau récapitulatif des concentrations de liaisons $\text{Si-(CH}_3)_n$ et Si-O-Si et leur ratio T obtenues par spectroscopie infrarouge ainsi que les concentrations de carbone, d'oxygène et de silicium présents dans les matériaux réalisés à partir de 3MS, de DEMS et d'OMCTS.

Une première constatation est la variation du ratio T selon le précurseur utilisé, dans les conditions de dépôt choisies. Un dépôt réalisé à partir de 3MS permet d'atteindre un ratio de 0,032 tandis qu'un dépôt réalisé à partir d'OMCTS rend possible des ratios T de 0,086. Cette variation semble liée à la concentration de liaisons méthyles incorporées dans le matériau. En effet, la concentration de liaisons Si-O-Si est proche pour les 3 types de SiOCH tandis que celle des liaisons Si-CH_3 varient fortement, passant de $1,4 \cdot 10^{-3}$ à $3,7 \cdot 10^{-3}$ pour un SiOCH déposé respectivement à partir de DEMS et d'OMCTS. L'évolution du ratio T est cohérente avec celle du ratio du taux d'atomes de carbone sur celui de

silicium. Ce ratio obtenu par RBS est plus élevé pour un matériau déposé à partir d'OMCTS qu'à partir de 3MS, ce qui est aussi observé par spectroscopie infrarouge.

Une différence s'observe néanmoins dans le cas de couches déposées à partir de DEMS. Ces dernières présentent un ratio T plus faible que celui des autres SiOCH, ce qui est contraire à ce que laissent supposer les mesures réalisées par RBS (qui signalent un matériau plus riche en carbone). Il est par conséquent probable que des liaisons chimiques présentes dans les couches de DEMS et non dans les autres ne soient pas prises en compte dans le calcul du ratio T, faussant alors sa signification. Comme cela a été mentionné, de précédentes études ont permis de mettre en évidence l'existence de liaisons ethoxy ($\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_3$) au sein de ces matériaux [15]. Leur présence dans les couches de DEMS expliquerait la faible valeur du ratio T de ces matériaux. Cette interprétation est d'autant plus probable que cette liaison existe déjà dans le précurseur de départ.

Une comparaison avec la littérature est ici difficile, les conditions de dépôts étant très différentes de celles généralement étudiées, comme c'est le cas pour des dépôts de SiOCH réalisés à partir de 3MS [16]. Néanmoins, les ordres de grandeur des rapports O/Si et C/Si sont respectivement proches de 1,2 et 1, ce qui a effectivement été reporté pour des matériaux déposés à plus basse température [5]. La valeur du ratio O/Si inférieure à 1,5 semble indiquer que les matériaux ne présentent pas un seul groupe méthyle mais plusieurs par silicium [5]. Cette observation est corroborée par la **Figure 3.6.c** où le pic lié à la liaison Si-CH_3 est dédoublé.

La masse volumique des SiOCH étudiés a aussi été mesurée par réflectométrie des rayons X (XRR). Cette technique d'analyse est détaillée en annexe A. La **Figure 3.7** présente la masse volumique mesurée par XRR en fonction du ratio T pour chaque type de SiOCH étudié.

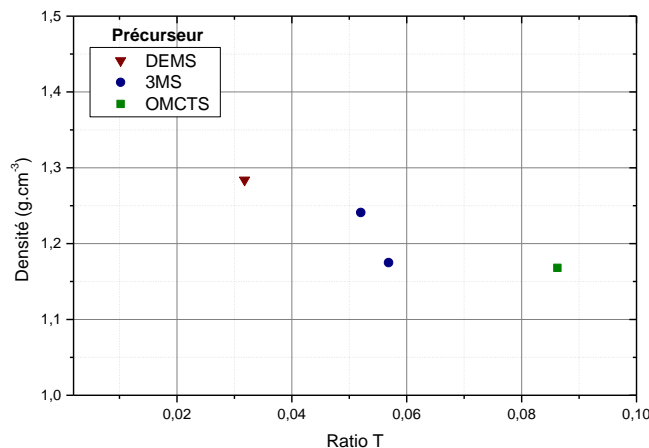


Figure 3.7 : Masses volumiques mesurées par XRR en fonction du ratio T de différents SiOCH déposés à partir de DEMS, de 3MS et d'OMCTS.

Les valeurs obtenues sont proches de $1,2 \text{ g.cm}^{-1}$, ce qui est un ordre de grandeur comparable à ceux obtenus ailleurs [17]. Une tendance semble par ailleurs émerger, avec une masse volumique a priori plus importante pour des SiOCH déposés à partir de DEMS qu'à partir de 3MS ou d'OMCTS.

Finalement, des mesures de porosité par EP ont été réalisées. La **Figure 3.8** présente les résultats obtenus pour ces SiOCH déposés à partir de 3MS, de DEMS et d'OMCTS. Des porosités ouvertes inférieures à 5% environ ont été obtenues pour ces matériaux. L'évolution de la masse volumique de ces matériaux et de leur composition chimique ne semble donc pas être corrélée à leur porosité ouverte.

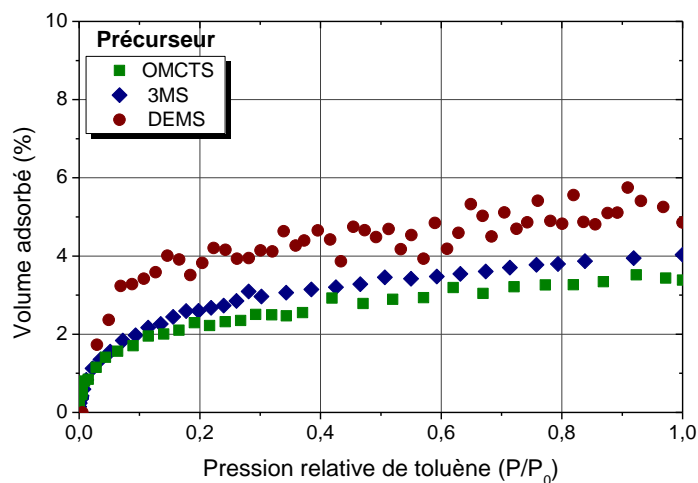


Figure 3.8 : Mesures d'EP réalisées sur des SiOCH déposés à partir de 3MS, de DEMS et d'OMCTS. Des couches jusqu'à 400 nm ont été mesurées.

Comme cela a été présenté jusqu'à présent, il est possible de générer une famille de SiOCH à partir d'un précurseur silicié donné. En variant la température de dépôt, les paramètres plasma ou encore les débits de précurseurs, la composition chimique des matériaux peut être modifiée tout en gardant une porosité ouverte inférieure à 5%. Des matériaux présentant plus ou moins de liaisons Si-CH₃ voire des liaisons Si-OH ont ainsi pu être obtenus, tout en maintenant des taux de porosités faibles.

Etudier l'interaction de ces matériaux avec le toluène peut donc fournir davantage d'éléments pour comprendre le rôle des liaisons Si-CH₃ et Si-OH. La suite du chapitre est dédiée au test sous gaz de ces matériaux.

3.2 Réponse sous gaz d'une couche mince de référence : un PDMS.

Avant d'étudier sous gaz les SiOCH présentés plus haut, une couche de polydiméthylsiloxane (PDMS) a été déposée sur QCM et testée sous gaz selon le protocole expérimental présenté en chapitre 2. L'étude sous gaz de ce matériau souvent cité en référence dans la littérature a pour but de fournir une référence vis à vis des matériaux qui vont être l'objet de ce chapitre.

Ainsi une couche de PDMS de 165 nm environ a été déposée sur QCM, selon le protocole expérimental décrit par ailleurs [18]. Ce QCM fonctionnalisé a ensuite été exposé à des concentrations de toluène et les résultats sont présentés en **Figure 3.9**. Des variations de fréquence sont observées à chaque injection de toluène, et leur amplitude s'accroît avec la concentration de toluène injectée. Des pulses sont observés en début de créneau pour les plus faibles concentrations, probablement dus à des résidus de toluène mal purgés au niveau du banc, dans les conditions expérimentales choisies.

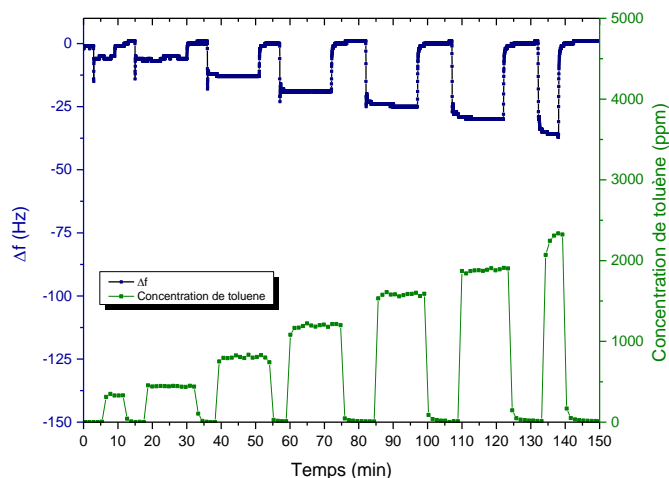


Figure 3.9: Réponse d'un QCM fonctionnalisé avec 165 nm de PDMS exposé à des concentrations de toluène entre 250 et 2500 ppm environ.

L'évolution des variations de fréquence en fonction de la concentration de gaz injectée est présentée en **Figure 3.10**. Une relation linéaire est observée entre le décalage de fréquence du QCM fonctionnalisé et la concentration de toluène injectée, ce qui est cohérent avec le comportement décrit dans la littérature ([19-20]).

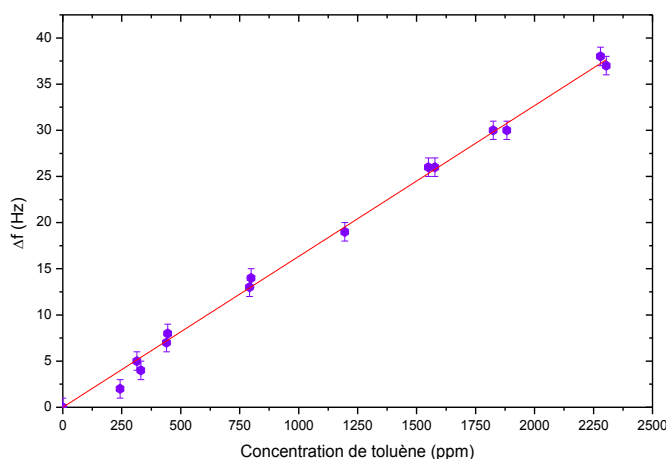


Figure 3.10 : Décalage de fréquence d'un QCM fonctionnalisé avec une couche de PDMS de 165 nm suite à des expositions à des concentrations de toluène allant de 250 à 2500 ppm environ.

Afin de comparer ces résultats à la littérature, le coefficient de partition (en encore *facteur K*) a été calculé. Pour rappel, il est le rapport entre la concentration de gaz captée au sein de la couche sensible (notée $C_{capté}$) sur celle présente dans son environnement (notée C) [21].

$$K = \frac{C_{capté}}{C} \quad \text{Équation 3.2}$$

Un facteur K élevé traduit une forte affinité du matériau envers le gaz considéré. Dans le cas de mesures réalisées à l'aide de QCM, $C_{capté} = \frac{\Delta m}{V} = \frac{\Delta m}{Se}$. L'épaisseur du matériau e est par ailleurs connue à l'aide d'une mesure de l'écart de fréquence dû au dépôt. En effet, en notant $(\Delta f)_{dépôt}$ cet écart de fréquence, s la sensibilité du QCM ($s = 0,9.10^{-9} \text{ g.Hz}^{-1}$) et S sa surface sensible ($S = 0,205 \text{ cm}^2$), la masse volumique du matériau ρ s'exprime par :

$$\rho = \frac{m}{V} = -\frac{s(\Delta f)_{dépôt}}{Se} \quad \text{Équation 3.3}$$

Cette relation permet d'en déduire l'épaisseur déposée sur la microbalance à quartz :

$$e = -\frac{s(\Delta f)_{dépôt}}{S\rho} \quad \text{Équation 3.4}$$

On obtient ainsi la relation généralement utilisée dans la littérature pour le facteur K [22]:

$$K = \frac{\Delta f}{(\Delta f)_{dépôt}} \frac{\rho}{C} \quad \text{Équation 3.5}$$

La couche de PDMS considérée ici présente un coefficient de partition K de 1100 ± 170 , et ce sur toute la gamme de concentration de toluène étudiée. Cette valeur est en accord avec les travaux de Hierlemann et al. [19], ces derniers annonçant un coefficient de partition de 1200 pour le couple PDMS/toluène.

Le PDMS déposé lors de cette étude présente donc non seulement le même comportement vis-à-vis du toluène que reporté dans la littérature (interaction linéaire sur la gamme étudiée), mais aussi un coefficient de partition très proche. Le protocole de test sous gaz permettant donc de reproduire des résultats cohérents avec la littérature, il est possible de passer à l'étude des matériaux qui font l'objet de cette thèse, les SiOCH.

3.3 Réponse sous gaz des différents SiOCH.

Cette partie présente la réponse sous gaz de différents SiOCH. Le but est de mesurer et si possible de comprendre le rôle des liaisons Si-CH₃ et Si-OH dans l'interaction avec les BTEX (ici le toluène), et ce en vue d'une optimisation des couches sensibles.

L'impact de l'épaisseur de dépôt sur l'interaction avec un gaz doit tout d'abord être abordé. Son étude sera l'occasion d'appliquer le modèle de Langmuir afin d'interpréter quantitativement l'interaction entre le toluène et ces SiOCH. Une fois ses limites mises en

évidence, ce modèle permettra de comparer les résultats obtenus sur les différents SiOCH de compositions chimiques différentes.

3.3.1 Etude de l'impact de l'épaisseur des différents SiOCH sur l'adsorption de toluène.

3.3.1.1 Résultats expérimentaux.

Les dépôts réalisés à partir de DEMS, de 3MS et d'OMCTS ont été étudiés dans un premier temps. Trois épaisseurs différentes ont été réalisées sur QCM (65 nm, 132 nm et 288 nm). Puis ces matériaux ont été exposés au toluène selon le protocole présenté en chapitre 2.

Un exemple de réponse sous gaz est présenté en **Figure 3.11**, dans le cas d'une couche de 3MS de 288 nm d'épaisseur exposée à différentes concentrations de toluène.

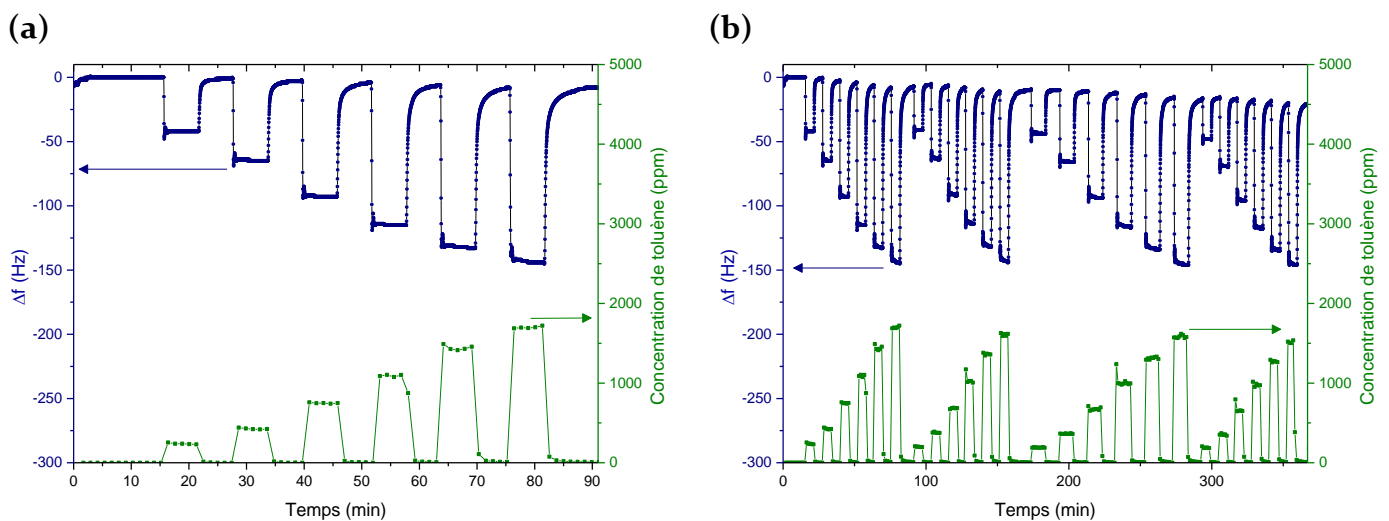


Figure 3.11 : Réponse d'une couche de 3MS d'épaisseur 288 nm déposée selon la recette standard et présentant donc un ratio T de 0,056 suite à (a) une série d'expositions de 200 à 2000 ppm environ et (b) à cette même expositions reproduite 4 fois. Les durées d'expositions et de purges ont varié entre 5 et 15 min environ.

Un écart de fréquence est observé à chaque concentration de gaz injectée, preuve de l'interaction entre la couche mince et le toluène. Cet écart augmente avec la concentration de gaz. Des créneaux de 5 min permettent de revenir à la ligne de base, et donc de purger la couche chargée en toluène.

Une bonne reproductibilité est obtenue, comme le montre la **Figure 3.11-b** et l'interaction avec le toluène apparaît par ailleurs réversible. En effet, une répétition de la réponse du QCM fonctionnalisé est observée jusqu'à 4 séries d'expositions à différentes

concentrations. Cette bonne reproductibilité des résultats est constatée en traçant l'écart de fréquence en fonction de la concentration de gaz pour chaque série d'expositions, comme présenté en **Figure 3.12**.

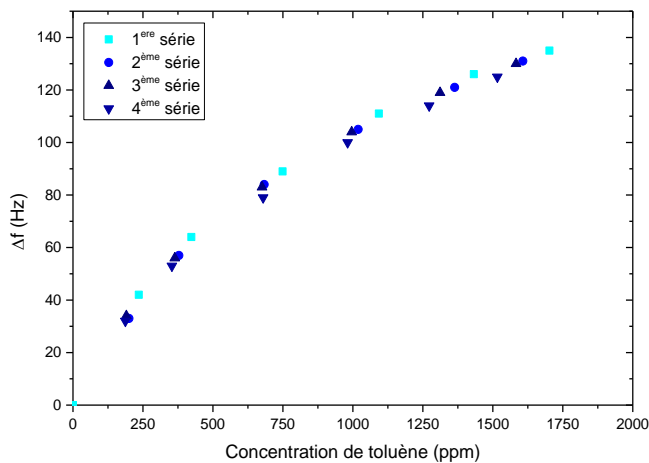


Figure 3.12 : Décalage en fréquence d'un QCM fonctionnalisé avec une couche de 3MS de 288 nm déposée à 150°C et selon les paramètres de dépôt standards présentés en **Tableau 3.1**.

Les écarts de fréquence du QCM fonctionnalisé augmentent bien avec la concentration de gaz injectée, et sont reproductibles sur ce temps de mesure. Au contraire de la couche de PDMS étudiée précédemment (en paragraphe 3.2), il n'y a pas de relation linéaire sur la totalité de gamme de concentration considérée.

Par ailleurs, une répétition de plusieurs séries d'expositions met en évidence une dérive de la ligne de base. Cette dérive n'est pas négligeable puisque elle atteint 21 Hz entre la première et la 4^{ème} série d'expositions, c'est-à-dire après 400 min d'expérience. Elle n'est cependant pas observable lors d'une seule exposition, mais seulement sur un temps long (d'au moins 200 min environ). Comme le montre la **Figure 3.12**, elle ne semble pas avoir d'impact sur la reproductibilité des résultats. Son origine ne peut donc être imputée à une adsorption irréversible de toluène ou d'autres espèces. D'autres pistes sont évoquées par Ballantine et al. [23] pour expliquer une dérive de fréquence d'un capteur acoustique.

Plusieurs épaisseurs de SiOCH réalisés à partir de DEMS, 3MS et d'OMCTS ont été déposées sur QCM puis exposées sous toluène. Des épaisseurs jusqu'à 300 nm ont été étudiées afin de vérifier l'impact de l'épaisseur sur l'interaction de ces matériaux au gaz.

Les écarts de fréquence dus au dépôt sont de l'ordre de quelques milliers d'Hertz, ce qui est très supérieur à l'incertitude liée à la mesure de cette valeur. Elles sont aussi très inférieures à la fréquence propre du QCM, ce qui est une condition nécessaire pour

pouvoir appliquer la formule de Sauerbrey [24]. Ces QCM fonctionnalisés ont ensuite été testés sous toluène, et leurs réponses sont présentées en **Figure 3.13.a, b et c** respectivement pour des SiOCH réalisés à partir de 3MS, d'OMCTS et de DEMS. L'amplitude de l'écart de fréquence dépend de la concentration de gaz injectée mais aussi de la couche considérée et de son épaisseur. Quel que soit le type de SiOCH étudié, une augmentation des écarts de fréquence est en effet observée avec l'épaisseur du matériau. D'autre part, un phénomène de saturation semble se manifester, la réponse n'étant pas linéaire avec la concentration de toluène sur la gamme explorée. Une saturation nette n'est cependant pas observée.

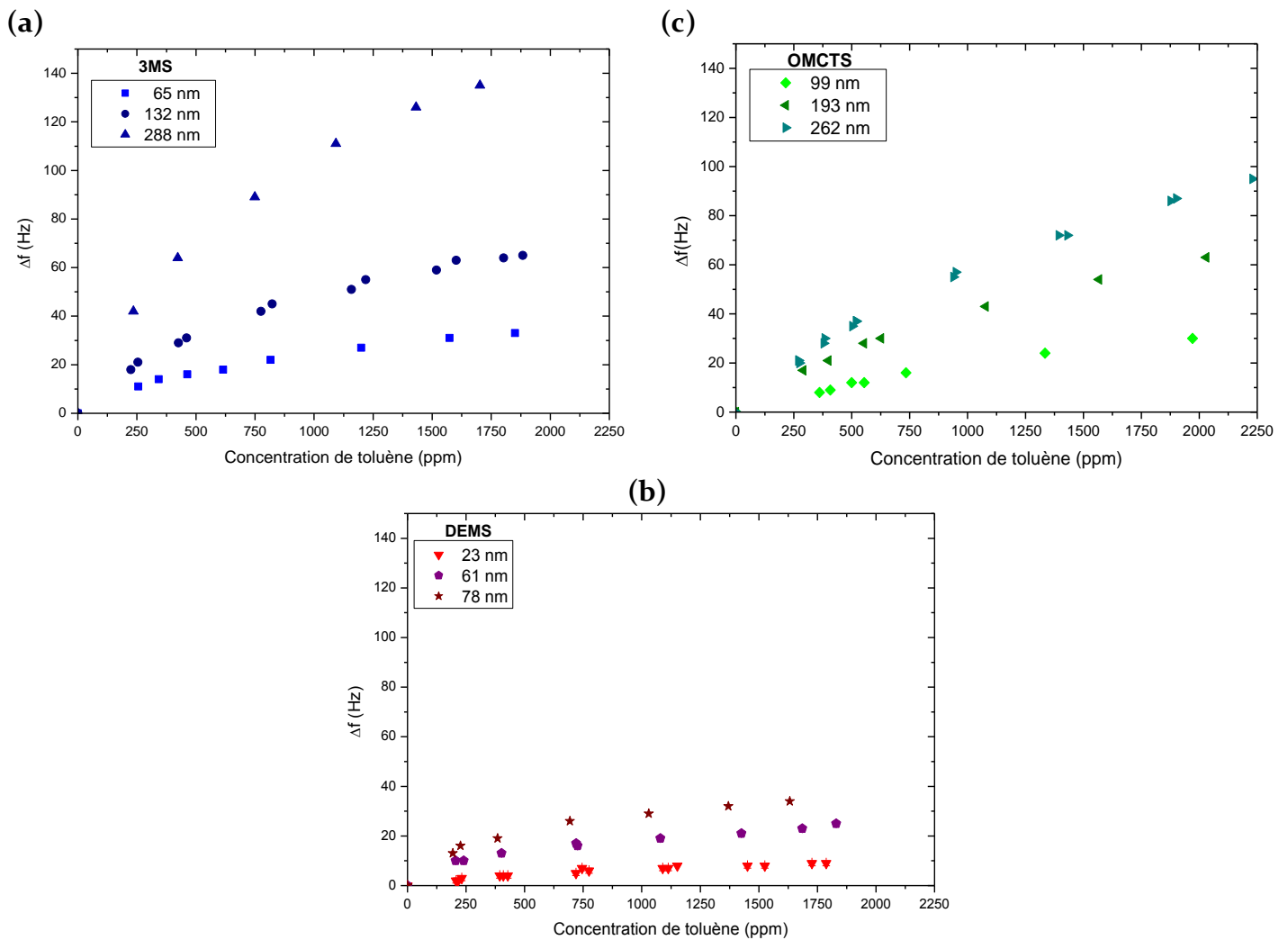


Figure 3.13 : Résultats sous toluène de couches minces de SiOCH d'épaisseurs comprises entre 20 nm et 300 nm environ et déposées à partir de (a) 3MS et (b) OMCTS et (c) DEMS.

Ces résultats ne permettent pas de voir immédiatement si toute l'épaisseur du matériau est impliquée dans l'interaction avec le gaz, ni ne permettent de comparer les

matériaux entre eux. Afin d'atteindre cette information, une normalisation des résultats par $(\Delta f)_{\text{dépôt}}$ a été réalisée. Elle revient à normaliser les courbes par la quantité de matière déposée et est présentée en **Figure 3.14.a** dans le cas du 3MS et de l'OMCTS et en **Figure 3.14.b** pour le DEMS.

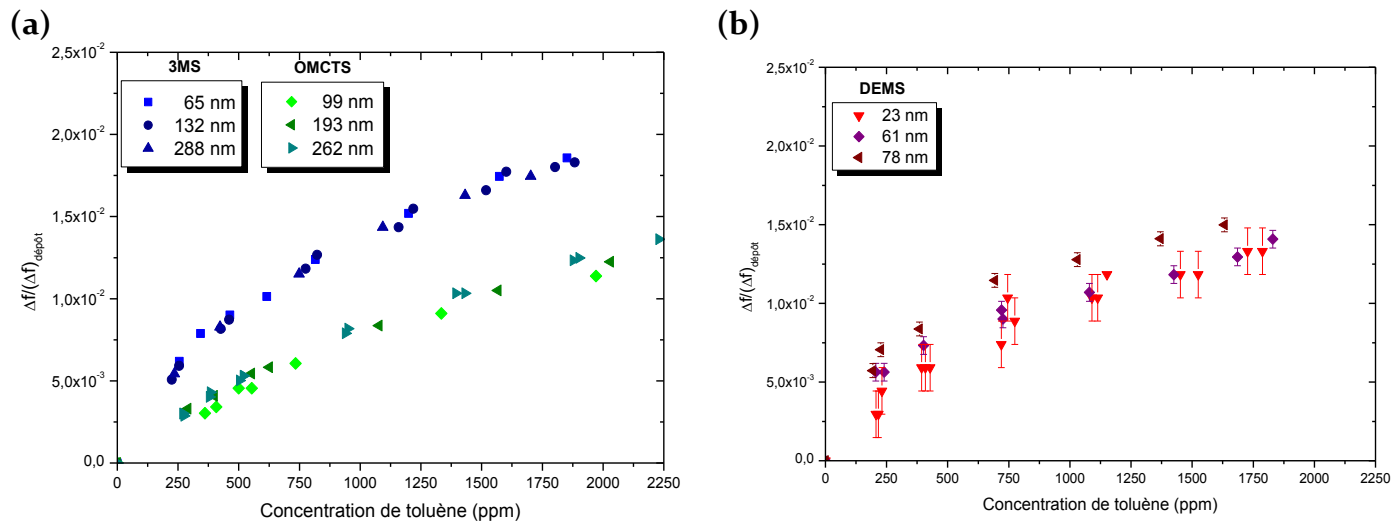


Figure 3.14 : Normalisation par la quantité de matière déposée des réponses sous gaz de QCM fonctionnalisés avec des couches de SiOCH déposées à partir de (a) 3MS et d'OMCTS et (b) de DEMS.

Ces trois matériaux se comportent en première approximation de manière comparable à l'équilibre. Chaque isotherme réalisée à partir de différentes épaisseurs de dépôts se superpose sur une même courbe, dépendante du SiOCH considéré. Cependant, il est à noter que dans le cas de matériaux déposés à partir de DEMS, cette superposition est moins nette. Ce comportement implique que dans les gammes d'épaisseurs étudiées pour chaque matériau, le gaz interagit avec la totalité de la couche mince. La diffusion au sein du volume de la couche n'impacte pas la réponse à l'équilibre des couches. Les couches déposées à partir de 3MS captent par ailleurs davantage de toluène que des couches réalisées à partir d'OMCTS, à épaisseur donnée et dans la gamme de concentration de toluène étudiée.

La seconde information réside dans la réponse temporelle de ces couches, où une différence importante de comportement est observée suivant le précurseur considéré. Les réponses des QCM fonctionnalisés par des couches de 3MS et de DEMS sont respectivement présentées en **Figure 3.15.a** et **b** pour plusieurs épaisseurs. Les SiOCH déposés à partir de 3MS semblent présenter le même type de réponse cinétique et ce quelque soit leur épaisseur (jusqu'à 288 nm environ). Un effet de volume est en revanche observable sur la réponse cinétique des couches déposées à partir de DEMS dès 78 nm

d'épaisseur, comme présenté en **Figure 3.15.b**. Les couches d'épaisseur plus importante présentent en effet une cinétique plus lente qu'une couche plus fine.

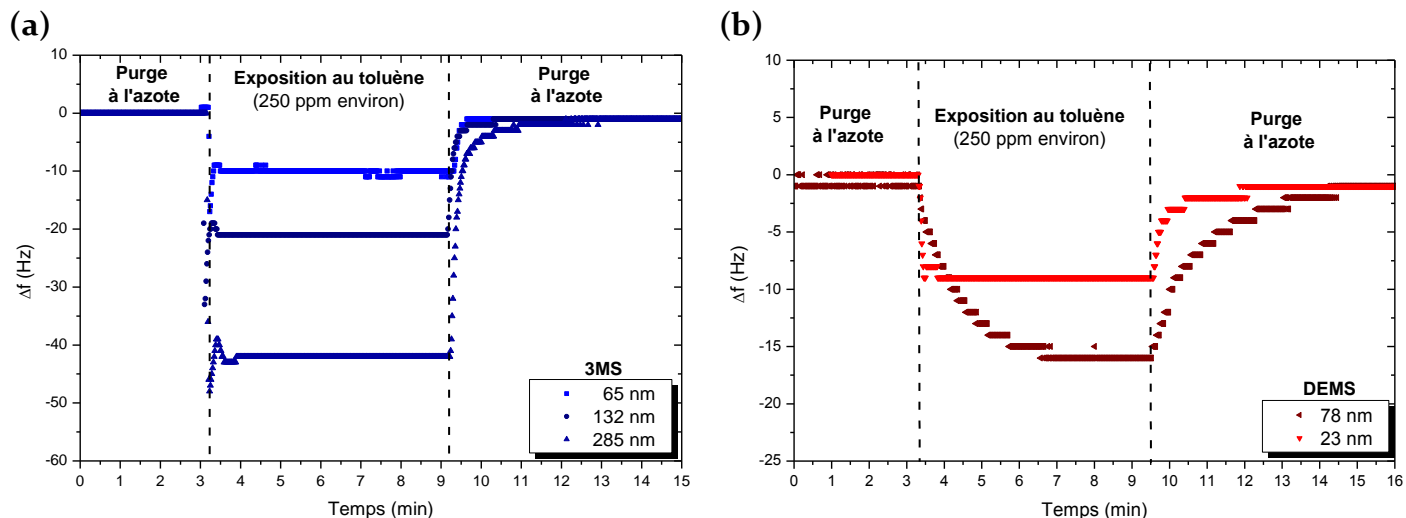


Figure 3.15 : Evolution en fonction du temps des écarts de fréquence de QCM fonctionnalisés avec des épaisseurs différentes de SiOCH déposés à partir de (a) 3MS et (b) de DEMS. Une exposition à 250 ppm environ de toluène est ici présentée.

Ce comportement n'a jamais été observé sur les matériaux réalisés à partir de 3MS ou d'OMCTS. Ces résultats laissent supposer que les SiOCH réalisés à partir de DEMS présentent une diffusion lente du toluène dans le volume de la couche. Cet effet expliquerait les temps de réponse dépendant de l'épaisseur.

Malgré ces deux comportements distincts, une comparaison avec la littérature peut ici être réalisée via le calcul du facteur K de ces matériaux. Leurs coefficients de partition sont par conséquent présentés en **Figure 3.16**, pour les différentes épaisseurs réalisées. Ces facteurs de mérite ne sont pas constants avec la concentration de gaz, mais décroissent avec cette dernière en raison de la non linéarité des isothermes de ces couches. Cette décroissance n'est en effet pas liée aux incertitudes de mesure, bien qu'une dispersion des données soit observable aux faibles concentrations de toluène. La concentration de toluène intervient directement dans l'expression du coefficient de partition, et il en va de même que ses incertitudes de mesures. Une erreur plus grande étant réalisée à plus faible concentration (d'environ 5% à 250 ppm), une dispersion plus importante du facteur K apparaît à 250 ppm plutôt qu'à 1000 ppm.

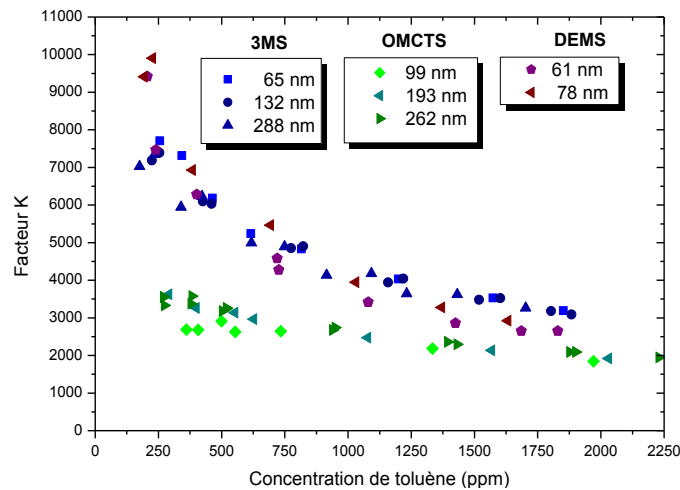


Figure 3.16 : Evolution du facteur K avec la concentration de toluène de couches de SiOCH déposées à partir de DEMS, de 3MS et d'OMCTS.

En dépit de cette dispersion, les valeurs obtenues sont supérieures à celles reportées pour un PDMS, que ce matériau soit reporté dans la littérature ou reproduit pour la présente étude (cf. paragraphe 3.2). En effet, des valeurs de 9000, 7000 et 3500 sont respectivement atteintes pour le DEMS, le 3MS et l'OMCTS à 250 ppm de toluène. Il est à noter que les coefficients de partition des couches déposées à partir de DEMS diminuent fortement et deviennent inférieurs à ceux du 3MS au-delà de 1000 ppm. Malgré tout, ces valeurs sont très supérieures à celles reportées par Hierlemann et al. [19] et Grate et al. [21] pour des polysiloxanes ou d'autres types de polymères.

Les coefficients de partition de ces SiOCH sont non seulement très élevés par rapport à des polysiloxanes, mais présentent aussi une variation non linéaire avec la concentration en gaz.

Afin de proposer une interprétation de ces valeurs de K élevées ainsi que de leur évolution avec la concentration de toluène, un modèle théorique peut être utilisé, le modèle de Langmuir.

3.3.1.2 Interprétation des résultats via un modèle théorique: le modèle de Langmuir.

Ce modèle a été détaillé en chapitre 1. Dans le cas d'une mesure par QCM, l'écart de fréquence dû à l'adsorption de gaz s'écrit [25] :

$$\Delta f = \frac{1}{1 + \frac{C_0}{C}} (\Delta f)_\infty \quad \text{Équation 3.6}$$

Avec Δf le décalage de fréquence obtenu à une concentration d'analyte C , $(\Delta f)_\infty$ celui obtenu pour une concentration infinie et C_0 étant le rapport entre les constantes cinétiques de désorption et d'adsorption ($C_0 = \frac{k_{off}}{k_{on}}$). Une expression de K peut ainsi être obtenue:

$$K = \frac{\rho}{C + C_0} \frac{(\Delta f)_\infty}{(\Delta f)_{dépôt}} \quad \text{Équation 3.7}$$

En posant $K_{Langmuir} = \frac{\rho}{C_0} \frac{(\Delta f)_\infty}{(\Delta f)_{dépôt}}$, on obtient l'expression suivante [25] :

$$K = \frac{1}{1 + \frac{C}{C_0}} K_{Langmuir} \quad \text{Équation 3.8}$$

Le modèle de Langmuir est un premier modèle intéressant à appliquer aux SiOCH étudiés ici. Comme cela a été présenté en chapitre 1, il présente l'avantage de fournir une première description de l'interaction solide/gaz à l'équilibre et en régime dépendant du temps. Les données expérimentales ont ainsi fait l'objet d'une régression à l'aide d'un algorithme de Levenberg–Marquardt (logiciel Origin). Les paramètres de Langmuir ont alors pu être extraits et le modèle utilisé afin d'interpréter les résultats obtenus sur les QCM fonctionnalisés.

Les **Figure 3.17-a** et **Figure 3.17-c** illustrent le bon accord obtenu entre ce modèle et les données expérimentales, dans le cas de couches réalisées à partir de 3MS et d'OMCTS. Un bon accord est aussi obtenu pour des couches déposées à partir de DEMS, comme présentées en **Figure 3.17-b** et **Figure 3.17-d**. Les isothermes sont bien reproduites, et ce pour les différentes épaisseurs déposées. Malgré la dispersion des données concernant les facteurs K , le modèle de Langmuir permet d'assez bien rendre compte sur la gamme étudiée de son évolution avec la concentration de toluène.

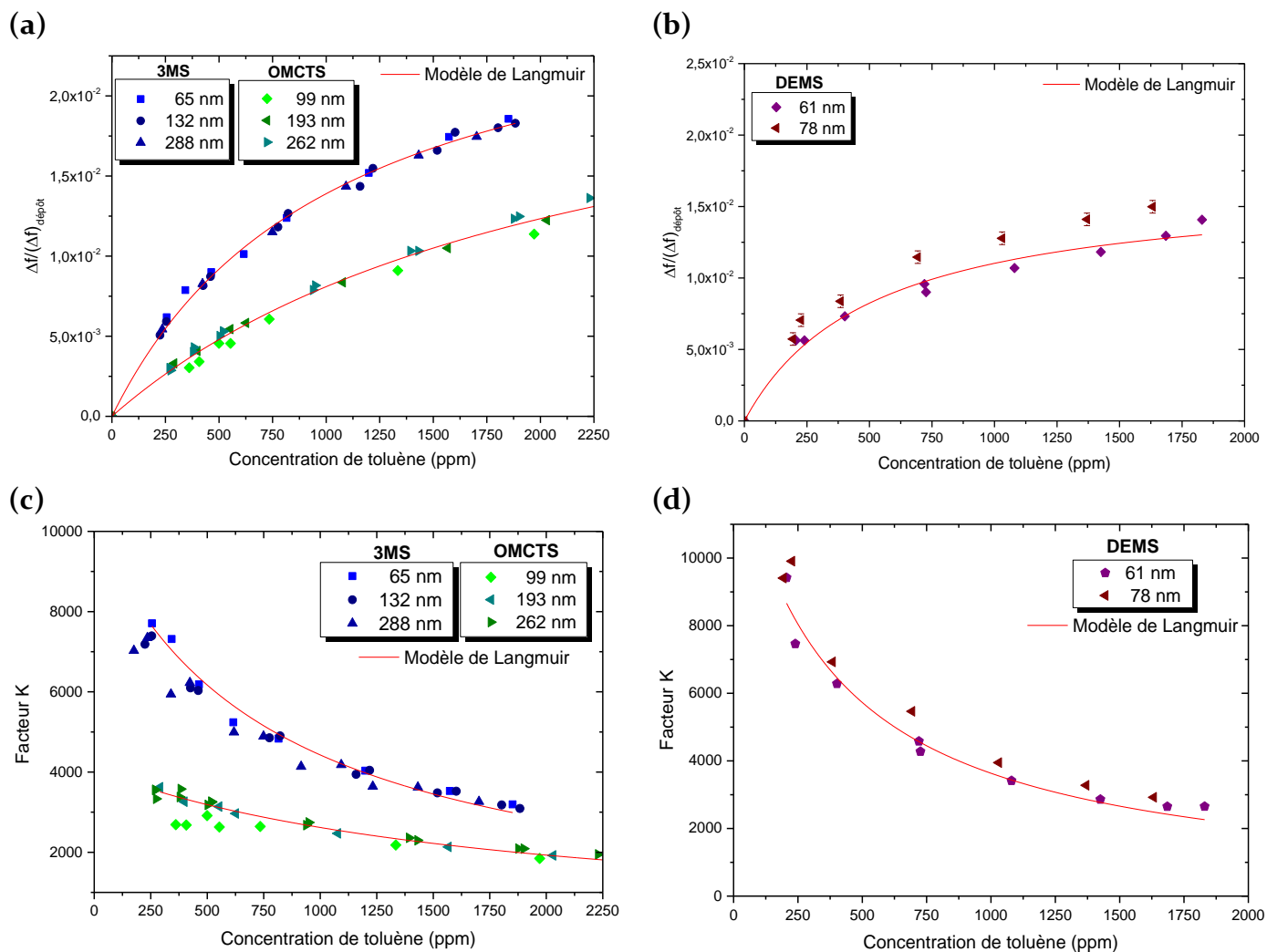


Figure 3.17 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les évolutions avec la concentration de toluène des écarts de fréquence de couches de SiOCH déposées à partir de (a) 3MS et d'OMCTS et (b) de DEMS ainsi que du facteur K (c) du 3MS et du OMCTS et (d) du DEMS. Les paramètres de Langmuir utilisés sont présentés en **Tableau 3.5**.

Les valeurs des paramètres de Langmuir ainsi que des coefficients de partition $K_{Langmuir}$ (encore appelé en infinie dilution) ont été obtenues pour les différentes couches étudiées et sont présentées en **Tableau 3.5**, ainsi que les incertitudes fournies par la régression. Les couches déposées à partir de 3MS présentent des coefficients de partition supérieurs aux couches réalisées à partir d'OMCTS. De façon générale, les valeurs de $K_{Langmuir}$ ne dépendent pas de l'épaisseur.

	Epaisseur (nm)	Nombre de sites disponibles $\frac{(\Delta f)_{\infty}}{(\Delta f)_{\text{dépôt}}}$	C_0 (ppm)	$K_{Langmuir}$	Coefficient de corrélation R^2
DEMS	61	0,017	370	13 500	0,965
	78	0,019	390	14 600	0,980
3MS	65	0,028	990	8900	0,995
	132	0,029	1050	8500	0,997
	288	0,028	1000	8600	0,993
OMCTS	99	0,030	3050	3000	0,998
	193	0,026	2200	3600	0,996
	262	0,028	2320	3700	0,998

Tableau 3.5 : Tableau récapitulatif des paramètres de Langmuir obtenus par régression des données expérimentales ainsi que des erreurs absolues entre parenthèses, dans le cas de couches de SiOCH déposées à partir de 3MS et d'OMCTS. Les coefficients de partition à dilution infinie $K_{Langmuir}$ sont donnés.

De façon rigoureuse, le modèle de Langmuir est un modèle de surface. Appliquée ici à un volume, l'équation de Langmuir permet cependant de proposer une interprétation quant à l'évolution de K avec la concentration de toluène, via deux paramètres : le nombre de sites disponibles ($\frac{(\Delta f)_{\infty}}{(\Delta f)_{\text{dépôt}}}$) et le paramètre C_0 . La décroissance des coefficients de partition avec la concentration de toluène s'interprète alors comme la saturation progressive des sites présents au sein des matériaux. A concentration de toluène négligeable devant C_0 (<200 ppm), un régime linéaire prédomine, avant qu'une saturation n'apparaisse au-dessus de ces valeurs seuils.

Le cas du DEMS est en revanche particulier, puisque seulement 400 ppm environ sont nécessaires pour saturer la moitié de ces sites. Ce matériau présente aussi bien moins de sites disponibles (environ deux fois moins). D'autre part, ce nombre est comparable pour les couches déposées à partir de 3MS et d'OMCTS, tandis que leurs paramètres C_0 sont très différents. Une concentration de 1000 ppm est nécessaire pour saturer la moitié des sites présents dans les couche de 3MS, tandis qu'une concentration deux fois supérieure est nécessaire dans le cas de couches d'OMCTS. Cette différence de valeur des paramètres C_0 des couches se transcrit directement dans leurs $K_{Langmuir}$ respectifs. Or, ce paramètre de Langmuir découle des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption des matériaux (cf. chapitre 1).

Afin de mieux comprendre le rôle de ce paramètre C_0 dans l'affinité des SiOCH envers le toluène, les réponses cinétiques de ces couches minces ont été étudiées.

3.3.1.3 L'interprétation des cinétiques.

La **Figure 3.18** présente un exemple de réponse de couches de 3MS et d'OMCTS d'épaisseurs respectives 288 et 193 nm exposées à une concentration de 250 ppm de toluène environ. Ce type de réponse a été observé pour tous les échantillons étudiés. Un cycle complet est présenté en **Figure 3.18.a** où la réponse rapide des SiOCH est observable.

Une diminution abrupte de la réponse des couches est visible et a lieu avant d'atteindre un plateau, ce dernier signifiant la mise à l'équilibre de la couche avec le gaz. Ce phénomène est dû à l'injection d'une forte concentration de toluène dans les tous premiers instants de l'exposition. Après l'exposition au toluène, la purge à l'azote permet de désorber le toluène présent au sein des couches, et ce de façon réversible.

Les deux SiOCH semblent revenir à leur ligne de base en des temps très proches, ce qui est davantage visible sur la **Figure 3.18.b**. Le temps nécessaire pour purger les deux couches est du même ordre de grandeur, celui de la minute, ce qui rend difficile une distinction entre ces deux SiOCH. Ces temps de réponses sont à mettre en regard avec les travaux de Patel et al. [26]. Ces travaux quantifient en effet ces temps pour différents gaz dont le toluène, et ce notamment dans le cas d'une couche organosilicée (une OV-225 plus précisément). Ce matériau présente un temps de désorption d'environ 400 s, ce qui est clairement supérieur à ce qui est mesuré dans le cas des SiOCH déposés à partir de 3MS et d'OMCTS.

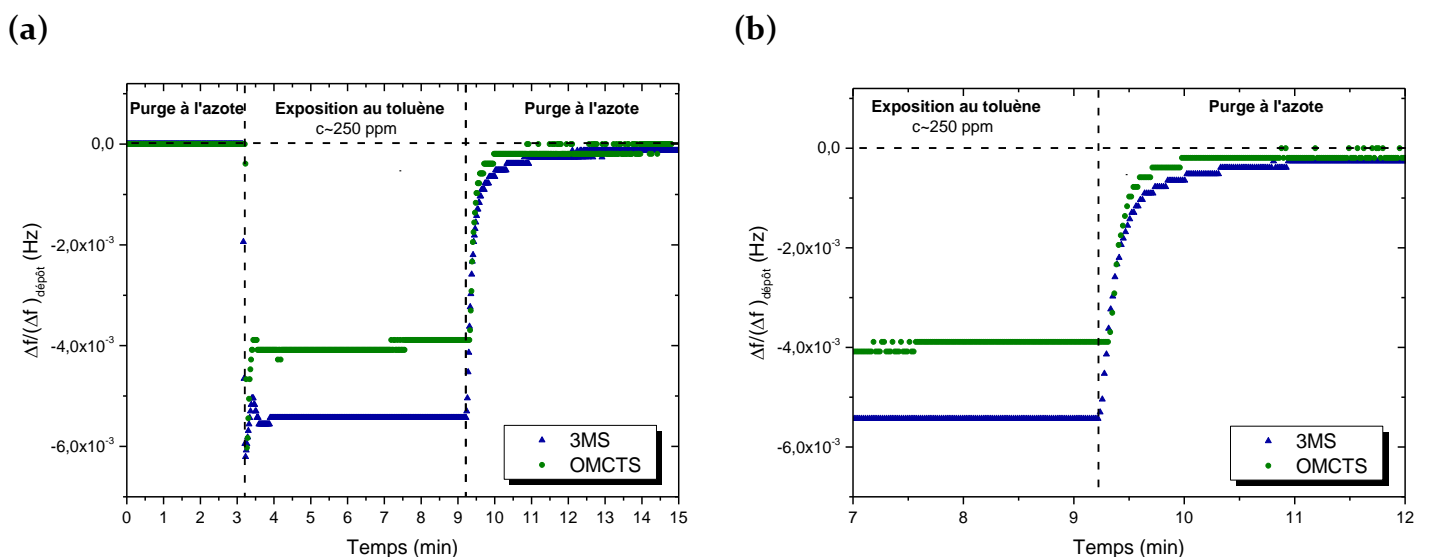


Figure 3.18 : Réponse en fonction du temps de QCM fonctionnalisés avec une couche de 3MS de 288 nm et une couche d'OMCTS de 193 nm. Un cycle complet d'exposition à 250 ppm de toluène puis de purge est présenté en (a) tandis qu'un agrandissement de la phase de purge est présenté en (b).

Une expression analytique des écarts de fréquence en fonction du temps peuvent être obtenues pour les différentes phases observées expérimentalement : celle d'exposition au gaz, de mise à l'équilibre avec ce dernier puis de purge à l'azote. Ces expressions sont rappelées ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \Delta f = \Delta f_{eq} (1 - e^{-t/\tau_{adsorption}}) & \text{phase d'exposition au gaz} \\ \Delta f_{eq} = \frac{1}{1 + C_0/C} \Delta f_{\infty} & \text{à l'équilibre} \\ \Delta f = \Delta f_{eq} e^{-t/\tau_{désorption}} & \text{phase de purge à l'azote} \end{array} \right. \quad \text{Équation 3.9}$$

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \tau_{adsorption} = \frac{1}{k_{on}C + k_{off}} & \text{le temps caractéristique d'adsorption} \\ \tau_{désorption} = 1/k_{off} & \text{le temps caractéristique de désorption} \\ C_0 = \frac{k_{off}}{k_{on}} & \text{la constante de Langmuir} \end{array} \right. \quad \text{Équation 3.10}$$

Une comparaison entre ces expressions théoriques et les données expérimentales a été réalisée pour les couches de 3MS et d'OMCTS. Une première comparaison à faible concentration (environ 250 ppm) est présentée en **Figure 3.19.a** et **b**, pour respectivement les couches d'OMCTS et de 3MS. Le comportement général est bien rendu par le modèle, bien que des écarts soient observables. La présence d'un pulse de toluène dans les 30 premières secondes de l'exposition empêche dans ce laps de temps une comparaison avec les expressions analytiques. En effet, ces expressions sont obtenues en supposant un créneau de concentration idéal (c'est-à-dire une injection d'une concentration fixe C à partir d'un instant donné). Dans la mesure où une forte concentration de toluène est générée avant que ne soit atteint la concentration souhaitée, ces expressions ne sont plus valides avant la mise à l'équilibre entre le gaz et la couche sensible.

Néanmoins, un assez bon accord est obtenu en première approximation pour les deux autres phases : celle de mise à l'équilibre entre la couche et le gaz injecté ainsi que celle consistant à purger le système à l'azote. Le modèle analytique parvient à rendre compte de la réponse du QCM fonctionnalisé à l'équilibre et lors de la phase de purge. Cet accord apparaît dans la **Figure 3.19.a** dans le cas d'une faible concentration de toluène.

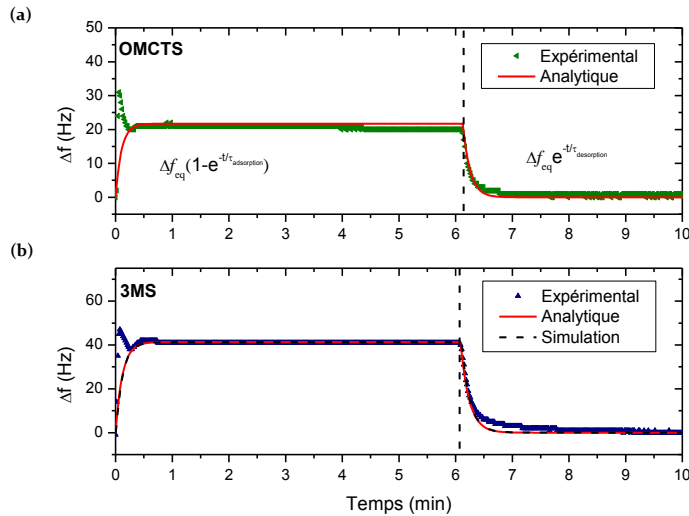


Figure 3.19 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les réponses de QCM fonctionnalisés avec (a) 193 nm d'OMCTS et (b) de 288 nm de 3MS exposées à une concentration de 250 ppm de toluène environ. Les valeurs des paramètres de Langmuir utilisées ici sont pour la couche d'OMCTS $\Delta f_{\infty}=1190$ Hz, $k_{on}=6,5 \cdot 10^{-5}$ s $^{-1}$ ppm $^{-1}$, $k_{off}=1,4 \cdot 10^{-1}$ s $^{-1}$ et pour celle de 3MS $\Delta f_{\infty}=1890$ Hz, $k_{on}=1,2 \cdot 10^{-4}$ s $^{-1}$ ppm $^{-1}$, $k_{off}=1,1 \cdot 10^{-1}$ s $^{-1}$.

Les **Figure 3.20.a** et **b** présentent l'application de ce modèle analytique à toute la gamme de concentration de toluène pour des SiOCH déposés à partir d'OMCTS et de 3MS. Lorsque le pulse de concentration n'est pas présent, un accord entre modèle analytique et données expérimentales est obtenu (comme l'illustre un créneau à 1100 ppm pour le 3MS). Un important écart est néanmoins observé pour ces couches lors de la phase de désorption, qui s'accroît avec la concentration de gaz injecté pour les deux matériaux (notamment à partir de 400 ppm).

Même si les équations issues du modèle de Langmuir peuvent permettre de fournir une première description des réponses temporelles des couches de SiOCH, elles ne parviennent donc pas à rendre compte des temps de désorption pour des concentrations plus élevées.

Ce modèle s'avère par conséquent satisfaisant pour décrire les isothermes et l'affinité de ces matériaux vis-à-vis du toluène, mais moins adéquate pour interpréter leurs réponses temporelles sur toute la gamme de concentration étudiée. Cette conclusion est d'autant plus vraie dans le cas du DEMS, puisque les cinétiques dépendent fortement de l'épaisseur du film. En l'état, le modèle de Langmuir ne peut en rendre compte.

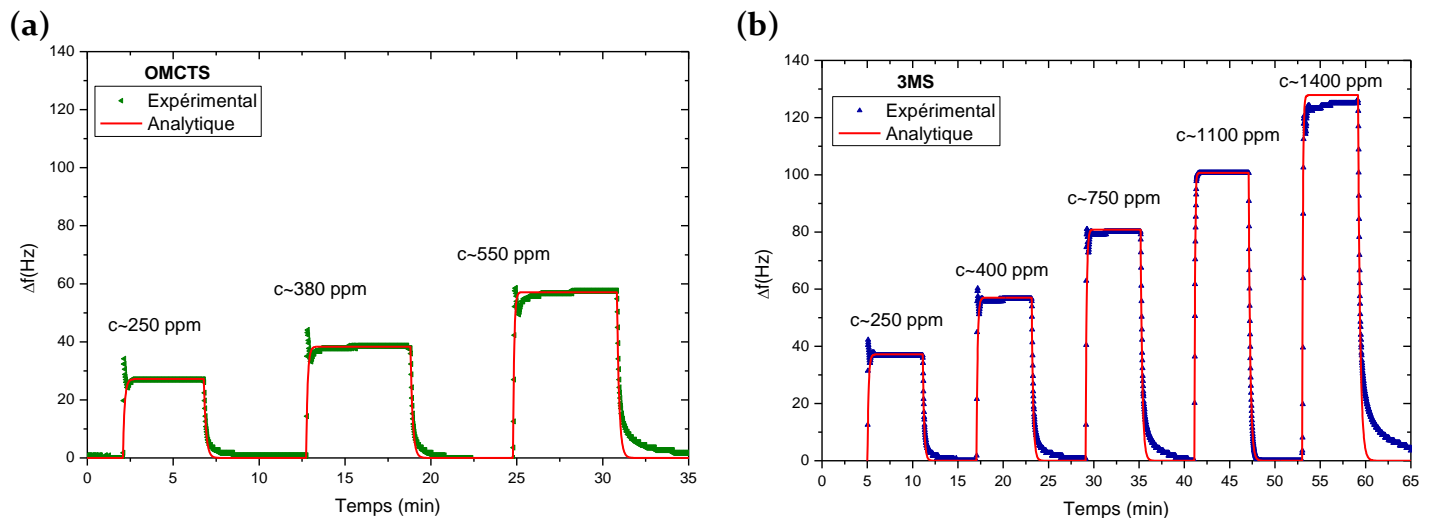


Figure 3.20 : Comparaison entre le modèle de Langmuir et les réponses de QCM fonctionnalisés avec (a) 193 nm d'OMCTS et (b) de 288 nm de 3MS exposées sur toute la gamme de concentration. Les paramètres du modèle de Langmuir sont ceux présentées en **Figure 3.19**.

Cette limite peut s'expliquer par plusieurs hypothèses. Tout d'abord, un impact des écoulements de fluide dans l'environnement du QCM fonctionnalisé ne peut être incriminé puisque le modèle numérique prenant en compte ces écoulements est en accord avec le modèle analytique. Au moins trois hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cet écart :

- (1) La diffusion au sein des matériaux ne serait pas négligeable, ce qui ralentirait la désorption des espèces piégées.
- (2) L'adsorption ne serait plus seulement monocouche, mais multicouche aux concentrations supérieures à 250 ppm.
- (3) Plusieurs sites d'adsorption interviendraient, au lieu d'un seul comme supposé par le modèle de Langmuir.

L'ellipsorométrie permet dans certains cas de mesurer un coefficient de diffusion [27]. Cette technique n'a cependant pas permis de vérifier l'hypothèse (1) en raison d'un temps d'échantillonnage des mesures trop long pour avoir accès à la réponse temporelle des SiOCH. Il aurait par ailleurs été intéressant de compléter le modèle de Langmuir par un phénomène de diffusion, comme l'ont par exemple proposé Boeker et al. [28] (via le modèle DIRMAS). La diffusion peut être raisonnablement suspectée en raison de l'impact important que présente l'épaisseur sur les cinétiques de DEMS. L'hypothèse (2) est quant à elle moins probable, au vue des isothermes d'EP que présentent ces matériaux.

L'hypothèse (3) permettrait de mieux rendre compte des phénomènes observés en ajustant le nombre des paramètres de Langmuir avec celui des types de sites disponibles. Leur identité est cependant inconnue au vue des mesures réalisées jusqu'ici.

La suite de ce chapitre va donc s'attacher à tenter d'identifier la nature de ces sites en se focalisant sur le rôle des liaisons Si-(CH₃)_n, Si-O-Si et Si-OH sur l'affinité des organosiliciés envers le toluène.

3.3.2 Le rôle de différentes liaisons chimiques sur l'affinité des SiOCH envers le toluène.

3.3.2.1 Le rôle des liaisons Si-CH₃.

Comme cela a été présenté plus haut, le modèle de Langmuir permet d'atteindre le coefficient de partition des SiOCH en infinie dilution (via leur $K_{Langmuir}$). Ces coefficients ont été tracés en fonction de leur concentration en liaisons Si-(CH₃)_n mesurée par spectroscopie infrarouge, et sont présentés en **Figure 3.21**. Cette figure rassemble des résultats obtenus sur des SiOCH ne présentant pas de liaisons Si-OH, au sens de la spectroscopie infrarouge.

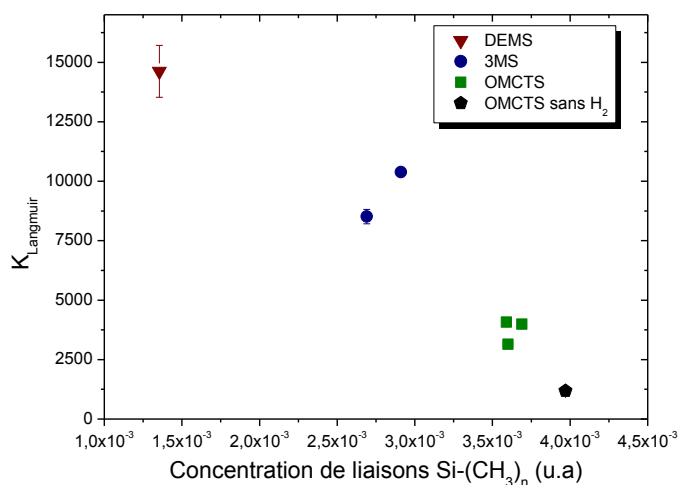


Figure 3.21 : Evolution du coefficient de partition en infinie dilution de différentes couches de SiOCH déposées à partir de précurseurs et de conditions de dépôts différentes, en fonction de leur concentration en liaisons (Si-CH₃)_n mesurée par intégration des aires des pics indexés sur leurs spectres FTIR.

Comme le montre la **Figure 3.21**, l'affinité des couches décroît lorsque leur concentration en liaisons Si-CH₃ augmente. Cette décroissance est non négligeable, puisque le coefficient de partition $K_{Langmuir}$ varie de 14000 à 4000 pour une couche de SiOCH déposée à partir de DEMS ou d'OMCTS et chute jusqu'à 1200 dans le cas d'un

matériau plus riche en liaisons Si-CH₃ (dans le cas d'une couche déposée à partir d'OMCTS et dans des conditions de dépôt moins douces, cf. [13]).

Comme cela a déjà été mentionné, les travaux d'Andreeva et al. [29] proposent une interprétation en termes d'interactions entre les groupes méthyles présents au sein de l'analyte et de la couche sensible. Selon ces auteurs, la répartition des charges au sein du toluène et de la surface du matériau facilite des liaisons dites « hydrophobes ». En l'état, cette interprétation est en désaccord avec les résultats obtenus précédemment puisqu'une augmentation de la concentration des liaisons Si-CH₃ au sein du matériau induit une décroissance de son affinité envers le toluène.

Dans le cas d'un dépôt assisté par plasma réalisé à partir d'hexamethyldisiloxane, Boutamine et al. [30] reportent la même évolution que celle obtenue dans ces travaux de thèse. En effet, les auteurs observent une augmentation de la sensibilité du matériau vis-à-vis du benzène (mais aussi envers l'éthanol, le méthanol et le chloroforme) lorsqu'il est moins riche en liaisons Si-CH₃. La sensibilité vis-à-vis du benzène augmente ainsi de 0,05 Hz.ppm⁻¹ à 0,27 Hz.ppm⁻¹ lorsque le ratio des pics Si-CH₃ sur Si-O-Si varie de 0,42 à 0,26. Ce matériau présente aussi des liaisons Si-OH, et l'interprétation proposée est un impact combiné de la surface spécifique de la couche et de sa composition chimique, notamment de ses liaisons Si-OH.

L'évolution de l'affinité avec le taux de liaisons Si-CH₃ est en accord avec les observations réalisées dans le cadre de ces travaux de thèse. Il est néanmoins à signaler que les matériaux étudiés par cette équipe présentent beaucoup de groupes Si-OH.

D'un point de vue plus théorique, des travaux réalisés par Lépinay et al. ([31-32]) suggèrent eux aussi que le remplacement de liaisons Si-OH par des liaisons Si-CH₃ à la surface d'un SiOCH et d'une silice est préjudiciable à l'adsorption de toluène. Ainsi, selon ces travaux, plus une surface est riche en liaisons méthyles et moins elle captera de toluène. Une meilleure affinité de ce gaz vis-à-vis des surfaces polaires (comme les liaisons Si-OH) est ainsi reportée, au contraire de surfaces riches en liaisons Si-CH₃. Les résultats expérimentaux présentés jusqu'à présent semblent être en accord avec ces observations.

L'augmentation de la concentration en liaisons Si-CH₃ des SiOCH étudiés est donc préjudiciable au facteur $K_{Langmuir}$. Cette évolution laisse supposer que ces groupes ne sont pas les sites permettant l'adsorption des molécules de toluène au sein du matériau (et désignés dans le modèle de Langmuir).

3.3.2.2 Le rôle des liaisons Si-O-Si.

La concentration en liaisons siloxanes a pu être mesurée par intégration de l'aire du massif correspondant sur les spectres infrarouges. La **Figure 3.22** présente l'évolution du facteur $K_{Langmuir}$ en fonction de cette concentration.

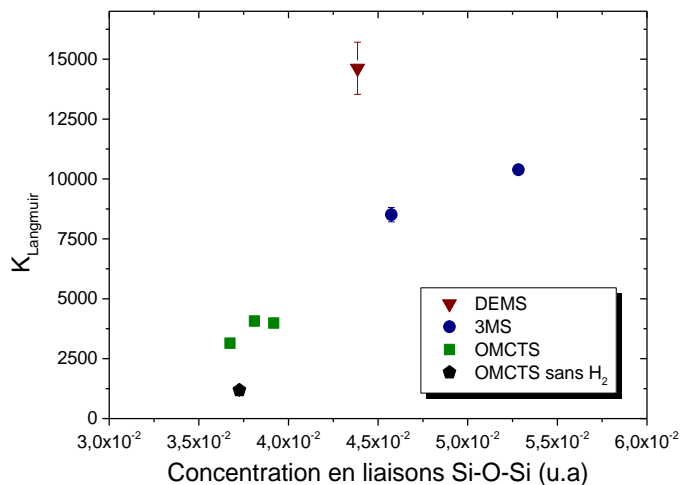


Figure 3.22 : Evolution du coefficient de partition en infinie dilution de différentes couches de SiOCH déposées à partir de précurseurs et de conditions de dépôts différentes, en fonction de leur concentration en liaisons Si-O-Si mesurée par intégration des aires des pics indexés sur leurs spectres FTIR.

Comme le montre cette figure, des coefficients de partition plus élevés sont généralement obtenus pour des couches présentant de plus fortes concentrations en liaisons Si-O-Si. Cette observation ne semble en revanche pas valable pour un SiOCH déposé à partir de DEMS. Ce matériau présente en effet un coefficient de partition plus élevé qu'une couche possédant une concentration en liaisons Si-O-Si similaire. Or, la différence entre cette couche et celles déposées à partir de 3MS et d'OMCTS réside dans la présence de groupes ethoxy (Si-O-CH₂-CH₃). Il serait possible d'envisager que ces groupes carbonés augmentent l'affinité du DEMS vis-à-vis du toluène tout en étant préjudiciables à la diffusion de l'analyte dans le volume de la couche. De façon générale, cette évolution tend à désigner les liaisons siloxanes comme des sites d'adsorption du toluène.

Afin d'apporter de nouveaux éléments de réponse, il est possible de tracer l'évolution du coefficient de partition $K_{Langmuir}$ en fonction du rapport des concentrations d'oxygène sur celle de silicium mesurées par RBS-NRA. La **Figure 3.23** présente cette évolution pour quatre SiOCH étudiés dans ces travaux. Une augmentation du $K_{Langmuir}$ est ici aussi observée avec l'augmentation du ratio O/Si, atteignant des valeurs plus élevées pour une couche présentant un ratio proche de 1,25. Ce graphique laisse supposer qu'un SiOCH présentant un ratio O/Si plus important présentera davantage d'affinité vis-

à-vis du toluène. Cette courbe suggère ainsi que des facteurs $K_{Langmuir}$ plus élevés (proche de 18 000) pourraient être obtenus pour une silice (i.e. O/Si=2).

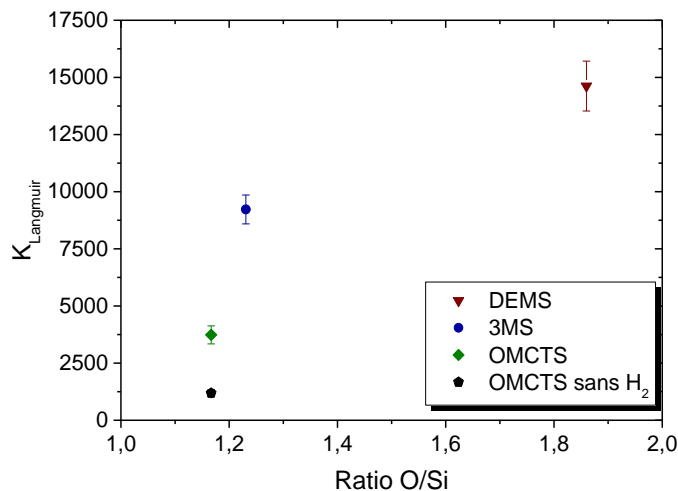


Figure 3.23 : Evolution du coefficient de partition en infinie dilution de différents SiOCH vis-à-vis du toluène en fonction du rapport des concentrations d'oxygène et de silicium mesurés par RBS-NRA.

Afin de vérifier cette supposition, une couche de 110 nm de silice a été déposée sur QCM par PECVD puis exposée à des concentrations de toluène. Cette couche n'a pas donné de réponse notable et les écarts de fréquence obtenus se sont avérés très proches de l'incertitude de mesure. Une interprétation envisageable est que la diffusion du toluène au sein de ce matériau plus dense (de masse volumique $\rho=2,2 \text{ g.cm}^{-3}$) empêche l'analyte d'avoir accès à la totalité du volume de la couche. Très peu de liaisons Si-O-Si seraient mises en jeu lors de ce phénomène de surface, et la réponse du matériau en serait d'autant plus faible.

Un autre moyen d'obtenir des SiOCH présentant des ratios O/Si plus importants est d'enrichir le matériau en liaisons Si-OH. Puisque ces liaisons sont fréquemment désignées comme sites d'adsorption des molécules aromatiques, un SiOCH présentant ce type de liaisons a été étudié et fait l'objet du paragraphe suivant.

3.3.2.3 Le rôle des liaisons Si-OH.

Un SiOCH a été déposé sur QCM à partir de 3MS et dans les conditions décrites dans le **Tableau 3.2** dans le but d'obtenir une forte concentration en liaisons Si-OH. Un ratio entre les débits d'oxygène et de 3MS d'un facteur 3 a ainsi été choisi afin d'obtenir un matériau présentant des liaisons Si-OH, comme discuté en début de chapitre. La **Figure 3.24** présente l'isotherme obtenue pour ce type de SiOCH. Les résultats obtenus sur un SiOCH déposé pour un ratio d'O₂/3MS de 0,14 (matériau dit « de référence », sans liaisons

Si-OH) sont également reportés, à titre de comparaison. Le film plus riche en groupes Si-OH présente une évolution très différente de celle des SiOCH étudiés jusqu'à présent. En effet, au contraire du matériau « de référence », les écarts de fréquence sont mesurables seulement au-delà de 1200 ppm de toluène. De plus son évolution avec la concentration de toluène apparaît concave et suggère une isotherme de type III selon la classification IUPAC. Cette isotherme est caractéristique d'interactions faibles entre un analyte et un solide non poreux ou macroporeux [33].

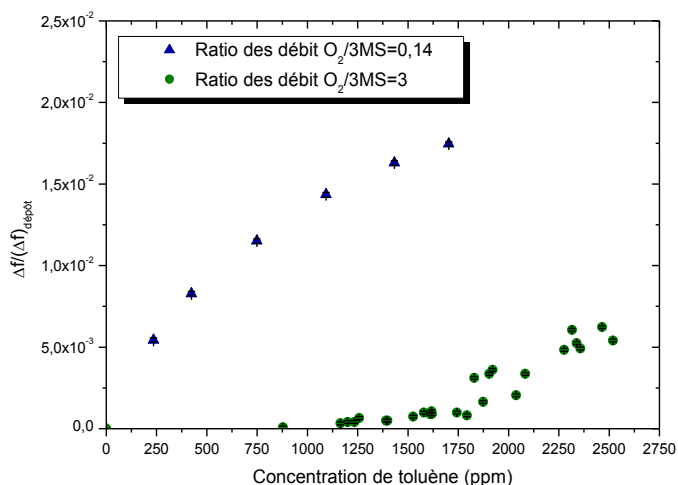


Figure 3.24 : Evolution avec la concentration de toluène du décalage fréquentiel d'un QCM fonctionnalisé à l'aide d'un SiOCH présentant des liaisons Si-OH. Le matériau déposé avec un ratio des débits $O_2/3MS$ égal à trois présente ce type de liaisons en grande quantité.

Le matériau présentant des liaisons Si-OH possède par ailleurs un angle de contact plus faible que celui du matériau de référence. Des angles respectivement de 70° et 105° sont ainsi mesurés pour une couche de 3MS déposée avec un ratio d' $O_2/3MS$ de 0,14 et de 3. Ce SiOCH est donc être plus hydrophile.

Une interprétation possible est que des molécules d'eau restent piégées à la surface hydrophile du matériau malgré la phase de purge à l'azote. Ces molécules piégées par les liaisons Si-OH pourraient alors empêcher l'interaction avec le toluène. Leur présence est d'autant plus probable qu'elle a déjà été reportée dans le cas de SiOCH modifiés, et a lieu dès la remise à l'air de ce type de matériau riche en liaisons Si-OH [34]. Ces travaux ont en effet permis de suivre par spectroscopie infrarouge l'interaction d'un SiOCH rendu hydrophile (suite à des traitements plasmas) avec des molécules d'eau. Ils ont ainsi mis en évidence l'adsorption d'eau au sein du matériau et ce dès sa remise à l'air après le dépôt. Cette adsorption peut d'ailleurs s'avérer irréversible et ce même lorsque le matériau est remis sous vide. On peut donc supposer que des molécules d'eau sont effectivement piégées à la surface d'un 3MS rendu hydrophile, y compris après un temps de purge à l'azote prolongé. Notre protocole expérimental n'a donc pas permis de valider les résultats

théoriques et expérimentaux obtenus par Lépinay et al. sur des SiOCH déposés par PECVD [31]. Il en va de même concernant les résultats obtenus sur des MCM-41 [35] et des SBA-15 [36]. En revanche, l'hydrophilie a été reportée comme préjudiciable lorsque des applications liées aux COVs sont visées [30] et ces travaux semblent en accord avec ces résultats.

En effet, le protocole expérimental utilisé ici ne permet pas d'éviter une exposition des matériaux à l'air ambiant entre la fin du dépôt et le début de l'exposition sous gaz. Au vue de la forte affinité de l'eau avec les liaisons Si-OH, une quantité même faible d'eau s'adsorbe probablement à la surface du SiOCH et empêche ainsi le toluène d'accéder aux sites d'adsorption.

3.4 Conclusion.

Ce chapitre a été l'occasion de s'intéresser à l'impact de la composition chimique de différents SiOCH peu poreux sur leur interaction avec le toluène. Ces matériaux sont constitués d'un réseau de liaisons Si-O-Si sur lesquelles se rattachent des groupements Si-CH₃ et Si-H voire Si-O-CH₂-CH₃ dans certains cas. En modifiant les conditions de dépôt et le précurseur utilisé, les concentrations de liaisons Si-CH₃ et Si-O-Si ont pu être modifiées. En ajoutant davantage d'oxygène dans le plasma, des matériaux présentant une forte concentration en liaisons Si-OH ont pu être obtenus.

L'analyse des réponses sous gaz de ces matériaux montre en premier lieu une forte affinité vis-à-vis du toluène, bien supérieure à celles généralement observées pour des polymères (comme des polysiloxanes). Des coefficients de partition élevés sont obtenus et deux comportements distincts sont observés : soit une limitation à la diffusion est observée (au-delà de 100 nm dans le cas du DEMS), soit elle est négligeable par rapport aux phénomènes d'adsorption. Le premier cas correspond principalement à une augmentation importante du temps de réponse de la couche, et n'a été jusque-là observé que sur des SiOCH déposés à partir de DEMS.

Le modèle de Langmuir permet par ailleurs de fournir une première interprétation de l'interaction entre SiOCH et toluène, non seulement à l'équilibre mais aussi en régime dépendant du temps. Ce modèle simple trouve cependant ses limites lorsque des effets de volume ont lieu, où lorsque de plus hautes concentrations sont visées. Il serait judicieux de le compléter en prenant en compte d'autres phénomènes, notamment la diffusion.

L'impact de la composition chimique a ensuite été étudié, avec la caractérisation de différents SiOCH préparés à partir de différents précurseurs et dans différentes conditions de dépôt. L'augmentation de la quantité de liaisons Si-CH₃ s'avère

préjudiciable à l'affinité avec le toluène. Au contraire, un SiOCH présentant un réseau plus riche en liaisons siloxanes offre une meilleure affinité au toluène. Pour autant, une silice déposée par PECVD ne permet pas d'atteindre de bonnes affinités, l'hydrophobie du matériau s'avérant dans tous les cas nécessaire pour détecter les COVs. C'est aussi pour cette raison qu'un SiOCH riche en liaisons Si-OH ne semble pas présenter une forte affinité envers le toluène. De par son hydrophilie, des molécules d'eau s'adsorbent probablement à sa surface, empêchant le toluène d'accéder aux liaisons Si-OH ou Si-O-Si.

La notion de temps de réponse entre elle aussi en jeu, comme cela a été abordée. Un SiOCH déposé à partir de DEMS présente en effet une forte affinité, mais un temps de réponse lent. Un compromis entre composition chimique, affinité et temps de réponse doit donc être trouvé. A mesure que le taux O/Si augmente, de plus grandes affinités au toluène sont atteintes, au dépend des temps de réponse, atteignant plus de 10 min pour le DEMS d'épaisseur 80 nm environ. Un effet de diffusion a alors lieu, des films d'épaisseurs différentes présentant des réponses temporelles différentes. Des couches plus riches en liaisons méthyles offrent une moins bonne affinité, mais une réponse temporelle plus rapide et a priori peu-voire pas-dépendante de leur épaisseur dans la gamme étudiée. Les couches déposées à partir de 3MS et présentant peu de liaisons Si-OH permettent d'obtenir un bon compromis, avec des coefficients de partition élevés (plus de 8000), et des temps de réponses rapides (quelques minutes).

Afin de dépasser cette limite et d'atteindre des facteurs K plus élevés tout en conservant des temps de réponse faibles, une autre stratégie a été envisagée : l'introduction de porosité. Cette approche va être abordée dans le prochain chapitre.

Références bibliographiques

- [1] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials: Properties, Advantages and Shortcomings for Applications Volume 2: New Trends and Technologies*. New York, NY: Springer New York, 2014.
- [2] T. K. S. Wong, B. Liu, B. Narayanan, V. Ligatchev, and R. Kumar, "Investigation of deposition temperature effect on properties of PECVD SiOCH low-k films," *Thin Solid Films*, vol. 462–463, pp. 156–160, Sep. 2004.
- [3] T. K. S. Wong, B. Liu, B. Narayanan, V. Ligatchev, and R. Kumar, "Investigation of deposition temperature effect on properties of PECVD SiOCH low-k films," *Thin Solid Films*, vol. 462–463, pp. 156–160, Sep. 2004.
- [4] B. Narayanan, R. Kumar, and P. D. Foo, "Properties of low-k SiCOH films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using trimethylsilane," *Microelectron. J.*, vol. 33, no. 11, pp. 971–974, Nov. 2002.
- [5] Y. L. Cheng, B. J. We, M. L. O'Neill, and E. J. Karwacki, "The effect of deposition temperature on the structure and electrical properties of low-k film using Diethoxymethylsilane (DEMS) prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 2–4, pp. 438–443, Dec. 2007.
- [6] "Low-k a-SiCOH films as diffusion barriers for advanced interconnects.pdf."
- [7] B. Narayanan, R. Kumar, and P. D. Foo, "Properties of low-k SiCOH films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using trimethylsilane," *Microelectron. J.*, vol. 33, no. 11, pp. 971–974, Nov. 2002.
- [8] M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, N. Babu, C. Y. Li, and K. Rakesh, "Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane," *Thin Solid Films*, vol. 462–463, pp. 219–222, Sep. 2004.
- [9] M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, N. Babu, C. Y. Li, and K. Rakesh, "Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane," *Thin Solid Films*, vol. 462–463, pp. 219–222, Sep. 2004.
- [10] M. Kihel, S. Sahli, A. Zenasni, P. Raynaud, and Y. Segui, "Dielectric properties of SiO_x like films deposited from TMS/O₂ mixture in low pressure microwave plasma," *Vacuum*, vol. 107, pp. 264–268, Sep. 2014.
- [11] L. M. Han, J.-S. Pan, S.-M. Chen, N. Balasubramanian, J. Shi, L. S. Wong, and P. D. Foo, "Characterization of Carbon-Doped SiO₂ Low k Thin Films: Preparation by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetramethylsilane," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 7, pp. F148–F153, Jul. 2001.
- [12] L. M. Han, J.-S. Pan, S.-M. Chen, N. Balasubramanian, J. Shi, L. S. Wong, and P. D. Foo, "Characterization of Carbon-Doped SiO₂ Low k Thin Films: Preparation by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition from Tetramethylsilane," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 7, pp. F148–F153, Jul. 2001.
- [13] M. Borella, "Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique," Institut national polytechnique de Lorraine-Nancy, 2006.
- [14] L. Favennec, "Développement de matériaux diélectriques pour les interconnexions des circuits intégrés a-SiOC:H poreux Ultra Low K et a-SiC:H Low K," Montpellier 2, Montpellier, France, 2005.
- [15] O. Gourhant, G. Gerbaud, A. Zenasni, L. Favennec, P. Gonon, and V. Jousseau, "Crosslinking of porous SiOCH films involving Si–O–C bonds: Impact of deposition and curing," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, no. 12, p. 124105, 2010.
- [16] M. J. Loboda, "New solutions for intermetal dielectrics using trimethylsilane-based PECVD processes," *Microelectron. Eng.*, vol. 50, no. 1, pp. 15–23, 2000.
- [17] E. Van Besien, A. Singh, Y. Barbarin, P. Verdonck, H. F. W. Dekkers, K. Vanstreels, J.-F. de Marneffe, M. R. Baklanov, and S. Van Elshocht, "Low-k a-SiCO:H films as diffusion barriers for advanced interconnects," *Microelectron. Eng.*, vol. 120, pp. 221–224, May 2014.
- [18] L. Foan, F. Ricoul, and S. Vignoud, "A novel microfluidic device for fast extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental waters – comparison with stir-bar sorptive extraction (SBSE)," *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, pp. 1–15, Feb. 2015.
- [19] A. Hierlemann, A. J. Ricco, K. Bodenhofer, A. Dominik, and W. Göpel, "Conferring Selectivity to Chemical Sensors via Polymer Side-Chain Selection: Thermodynamics of Vapor Sorption by a Set of Polysiloxanes on Thickness-Shear Mode Resonators," *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 16, pp. 3696–3708, Aug. 2000.
- [20] J. W. Grate, S. N. Kaganove, and V. R. Bhethanabotla, "Comparisons of polymer/gas partition coefficients calculated from responses of thickness shear mode and surface acoustic wave vapor sensors," *Anal. Chem.*, vol. 70, no. 1, pp. 199–203, 1998.
- [21] J. W. Grate, A. Snow, D. S. Ballantine, H. Wohltjen, M. H. Abraham, R. A. McGill, and P. Sasson, "Determination of partition coefficients from surface acoustic wave vapor sensor responses and correlation with gas-liquid chromatographic partition coefficients," *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 9, pp. 869–875, 1988.
- [22] J. W. Grate, A. Snow, D. S. Ballantine, H. Wohltjen, M. H. Abraham, R. A. McGill, and P. Sasson, "Determination of partition coefficients from surface acoustic wave vapor sensor responses and correlation with gas-liquid chromatographic partition coefficients," *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 9, pp. 869–875, 1988.

- [23] D. S. Ballantine Jr., S. J. Martin, A. J. Ricco, G. C. Frye, H. Wohltjen, R. M. White, and E. T. Zellers, "Chapter 6 - Practical Aspects of Acoustic-Wave Sensors," in *Acoustic Wave Sensors*, D. S. B. J. Martin, A. J. Ricco, and G. C. F. W. M. W. T. Zellers, Eds. Burlington: Academic Press, 1997, pp. 331-395.
- [24] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Z. Für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206-222, 1959.
- [25] C. Fietzek, K. Bodenhöfer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, S. Steinbrecher, F. Zhou, E. Plies, and W. Göpel, "Soluble phthalocyanines as coatings for quartz-microbalances: specific and unspecific sorption of volatile organic compounds," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 57, no. 1-3, pp. 88-98, Sep. 1999.
- [26] S. V. Patel, T. E. Mlsna, B. Fruhberger, E. Klaassen, S. Cemalovic, and D. R. Baselt, "Chemical capacitive microsensors for volatile organic compound detection," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 96, no. 3, pp. 541-553, Dec. 2003.
- [27] D. Shamiryan, M. R. Baklanov, P. Lyons, S. Beckx, W. Boullart, and K. Maex, "Diffusion of solvents in thin porous films," *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 300, no. 1-2, pp. 111-116, Jun. 2007.
- [28] P. Boeker, O. Wallenfang, and G. Horner, "Mechanistic model of diffusion and reaction in thin sensor layers—the DIRMAS model," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 83, no. 1-3, pp. 202-208, Mar. 2002.
- [29] N. Andreeva, T. Ishizaki, P. Baroch, and N. Saito, "High sensitive detection of volatile organic compounds using superhydrophobic quartz crystal microbalance," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 164, no. 1, pp. 15-21, Mar. 2012.
- [30] M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud, "Hexamethyldisiloxane thin films as sensitive coating for quartz crystal microbalance based volatile organic compounds sensors," *Thin Solid Films*, vol. 552, pp. 196-203, Feb. 2014.
- [31] M. Lépinay, "Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité," phdthesis, Université Montpellier 2, 2014.
- [32] M. Lépinay, L. Broussous, C. Licitra, F. Bertin, V. Rouessac, A. Ayrat, and B. Coasne, "Predicting Adsorption on Bare and Modified Silica Surfaces," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 11, pp. 6009-6017, Mar. 2015.
- [33] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Chapter 1 - Introduction," in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, Eds. London: Academic Press, 2014, pp. 1-26.
- [34] M. Darnon, T. Chevolleau, C. Licitra, N. Rochat, and J. Zocco, "Analysis of water adsorption in plasma-damaged porous low-k dielectric by controlled-atmosphere infrared spectroscopy," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.*, vol. 31, no. 6, p. 061206, 2013.
- [35] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A. V. Neimark, M. M. L. Ribeiro Carrott, P. A. Russo, and P. J. Carrott, "Characterization of Micro-Mesoporous Materials from Nitrogen and Toluene Adsorption: Experiment and Modeling," *Langmuir*, vol. 22, no. 2, pp. 513-516, Jan. 2006.
- [36] P. A. Russo, M. M. L. R. Carrott, and P. J. M. Carrott, "Hydrocarbons adsorption on templated mesoporous materials: effect of the pore size, geometry and surface chemistry," *New J Chem*, vol. 35, no. 2, pp. 407-416, 2011.

“Ils ne savaient pas que c'était impossible alors ils l'ont fait “

Chapitre 4. Impact de l'introduction de porosité sur l'affinité des SiOCH envers le toluène.

CHAPITRE 4. IMPACT DE L'INTRODUCTION DE POROSITE SUR L'AFFINITE DES SIOCH ENVERS LE TOLUENE.	143
4.1 L'INTRODUCTION DE POROSITE DANS LES SIOCH DEPOSES PAR PECVD.	145
4.1.1 <i>L'approche classique : l'approche porogène.</i>	146
4.1.1.1 Le principe et les limites de l'approche porogène.	146
4.1.1.2 Caractéristiques physico-chimiques des matériaux étudiés.	148
4.1.2 <i>Le recuit UV de couches minces.</i>	151
4.1.2.1 Son principe.	151
4.1.2.2 La création de porosité.	152
4.1.3 <i>Vers des matériaux plus poreux : le moussage de couches minces.</i>	156
4.1.3.1 Principe de l'approche.	156
4.1.3.2 Mise en œuvre du procédé.	157
4.1.3.3 L'impact du temps de recuit.	159
4.1.3.4 L'impact du choix du précurseur.	163
4.1.4 <i>Conclusion sur l'obtention de SiOCH poreux par PECVD.</i>	166
4.2 LA REPONSE SOUS GAZ DES SIOCH POREUX.	168
4.2.1 <i>La réponse des matériaux obtenus par l'approche porogène.</i>	168
4.2.1.1 Reproductibilité et impact de l'épaisseur.	168
4.2.1.2 Impact de la porosité ouverte sur l'adsorption de toluène.	170
4.2.2 <i>La réponse sous gaz de SiOCH recuits avec et sans croûte.</i>	172
4.2.2.1 Le cas des SiOCH recuits sous UV.	173
4.2.2.2 Le cas des SiOCH recuits avec croûte.	175
4.2.3 <i>Discussion de l'impact de la porosité.</i>	178
4.2.3.1 Synthèse des résultats expérimentaux.	178
4.2.3.2 L'adsorption du toluène aux faibles pressions relatives.	181
4.3 VERS L'APPLICATION DES SIOCH A LA DETECTION DE GAZ PAR NANO-POUTRES RESONNANTES.	182
4.3.1 <i>Discussion de leur affinité vis-à-vis du toluène.</i>	182
4.3.2 <i>Etude de vieillissement.</i>	185
4.3.3 <i>Dépôts de SiOCH sur nano-poutres de silicium.</i>	187
4.4 CONCLUSION.	189
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	191

Ce chapitre a pour objectif de s'intéresser aux SiOCH poreux déposés par PECVD. Comme cela a été introduit au chapitre 1, deux stratégies sont généralement reportées dans la littérature afin d'augmenter l'affinité envers les composés organiques volatiles. La première, étudiée au chapitre 3, repose sur la modification de la composition chimique des matériaux. La seconde s'appuie quant à elle sur la présence de porosité, c'est-à-dire sur l'existence d'espaces vides présents au sein du matériau.

Comme cela a déjà été mentionné au chapitre 1, ces espaces permettent d'offrir une plus grande surface accessible aux molécules d'intérêt (appelée *surface spécifique*) mais aussi parfois d'augmenter leurs interactions avec le matériau. Il a en effet déjà été observé une augmentation des interactions lorsque la taille des pores est comparable à celle des molécules adsorbées (voir notamment l'ouvrage de Rouquerol et al. et les références citées [1]).

Néanmoins, force est de constater que peu d'études ont été consacrées au lien entre la porosité des SiOCH et leur interaction avec les gaz. Une partie des travaux de cette thèse s'est attachée à étudier cet aspect, et les principaux résultats sont présentés dans ce chapitre.

Ce dernier s'articule autour de deux principaux axes. Le premier aborde les différentes techniques de dépôts utilisées pour obtenir des SiOCH poreux. La technique classique (appelée approche « porogène ») sera présentée ainsi que ses limites. Afin de les dépasser et de proposer des matériaux présentant des gammes de porosités différentes, deux autres approches ont été développées durant cette thèse et seront présentées. Une fois ces différentes familles de matériaux poreux obtenues, une seconde partie du chapitre concernera quant à elle les résultats sous gaz. Différents aspects seront abordés, comme le rôle de la porosité sur l'adsorption du toluène, mais aussi le vieillissement de ces matériaux.

4.1 L'introduction de porosité dans les SiOCH déposés par PECVD.

Comme cela a été évoqué en introduction du présent chapitre, il est possible d'introduire de la porosité dans les couches minces de SiOCH déposées par PECVD. Seule l'approche soustractive a généralement été retenue: l'approche « porogène ». Cette approche permet d'obtenir des couches minces présentant jusqu'à 50% de porosité, avec des rayons moyens de pores de l'ordre du nanomètre. Il peut s'avérer intéressant d'obtenir des porosités supérieures, voire des rayons moyens de pores supérieures à 2 nm, mais a priori l'approche porogène ne le permet pas [2]. Un travail a donc été réalisé afin de dépasser ces limites et deux approches ont été étudiées lors de cette thèse : le recuit UV de couches de SiOCH peu poreux avec une « croûte » (une couche mince de SiO₂) ou non.

Cette partie s'articule selon 3 axes. Le premier est dédié à l'approche porogène, et présentera son principe et ses limites. Deux autres axes aborderont quant à eux les deux autres procédés étudiés pendant cette thèse pour générer de la porosité dans des couches minces de SiOCH. Les méthodes d'élaboration ainsi que les principales caractéristiques des matériaux obtenus par recuit UV d'un SiOCH sans puis avec croûte seront présentées. Un récapitulatif des différents matériaux disponibles suite au développement de ces matériaux sera présenté en fin de partie.

4.1.1 L'approche classique : l'approche porogène.

Comme cela a été mentionné, l'approche porogène est la plus répandue pour obtenir des couches organosiliciées poreux déposées par PECVD. Permettant d'obtenir des matériaux poreux aptes à être étudiés sous gaz, cette méthode a été employée durant ces travaux de thèse. Il est nécessaire de présenter son principe ainsi que ses limites.

4.1.1.1 *Le principe et les limites de l'approche porogène.*

L'approche porogène a été proposée afin d'introduire du vide dans les SiOCH ([3-4]), le but étant *in fine* d'abaisser leur constante diélectrique jusqu'à une valeur requise par l'industrie de la microélectronique. Cet historique ainsi que ses origines ne seront pas détaillées dans le présent manuscrit, mais différents ouvrages et revues en donnent un large aperçu ([5-7]).

L'approche porogène repose sur la co-déposition d'un précurseur organosilicé et d'un autre, organique et désigné comme étant le porogène. Le matériau issu de cette co-déposition est généralement qualifié d'« hybride » et cette appellation sera utilisée dans ce document pour désigner un matériau non recuit issu de cette approche. Comme schématisée en **Figure 4.1**, le matériau hybride obtenu est constitué d'inclusions organiques mêlées à un squelette organo-silicié. Ces inclusions organiques sont ensuite dégradées lors d'une étape de recuit afin d'obtenir des pores au sein du matériau. Afin d'améliorer le retrait de ces inclusions, le recuit peut par exemple être assisté par faisceau d'électrons [8] ou par rayonnements ultraviolets [9]. Un recuit assisté par UV est généralement préféré, car il permet de réduire les temps de procédé et d'obtenir un matériau présentant de meilleures propriétés mécaniques ([10-11]).

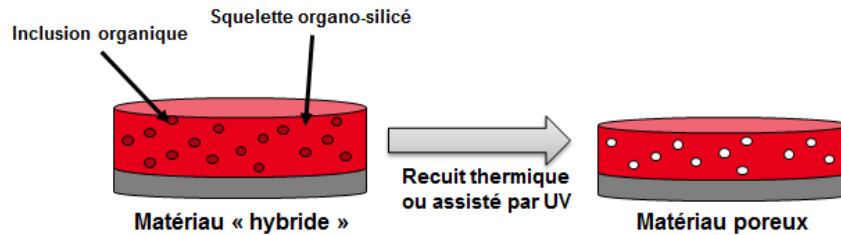


Figure 4.1 : Schéma de principe de l'approche porogène.

Lors du recuit du matériau hybride, deux phénomènes opposés entrent en jeu, comme cela a été montré par Gourhant et al. [12] : la dégradation des inclusions organiques d'une part, et la restructuration du squelette d'autre part. Ce procédé implique la création de porosité et s'accompagne d'un affaissement de la couche mince lors du recuit, c'est-à-dire d'une diminution de l'épaisseur du matériau. Détaillé dans ses travaux, ce compromis est illustré en **Figure 4.2**. Deux régimes se distinguent. Un premier régime voit la porosité du SiOCH augmenter avec le taux de porogène incorporé dans le plasma. Dans le même temps, un affaissement constant du matériau est observé. Ce régime permet d'ajuster la porosité du matériau de façon quasi linéaire.

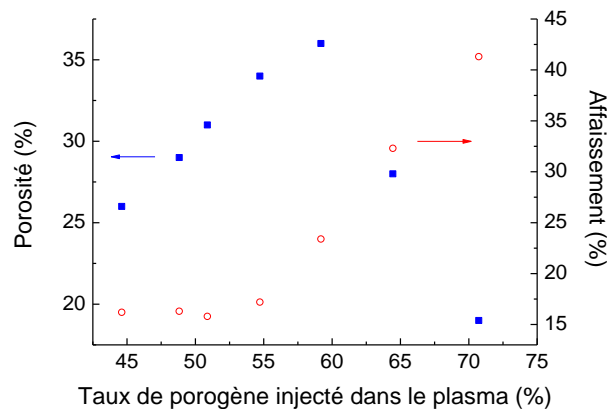


Figure 4.2 : Evolution de la porosité et de l'affaissement d'un matériau avec le taux de porogène incorporé dans le plasma lors d'un recuit UV. Figure issue des travaux de **Gourhant et al.** [12].

Dans cet exemple, la transition vers un second régime a lieu autour de 60% de porogène incorporé dans le plasma. Au-dessus de ce seuil critique, l'affaissement du matériau s'accroît pour finalement atteindre des valeurs très importantes (supérieures à 40% d'affaissement). La porosité chute alors fortement, conséquence de l'effondrement du squelette sur lui-même. Le record de porosité actuellement obtenu par cette approche est d'environ 50% [13].

Le principe et les limites de l'approche porogène ayant été présentés, les matériaux élaborés avec cette approche et étudiés durant cette thèse vont être exposés, avec leurs caractéristiques principales.

4.1.1.2 Caractéristiques physico-chimiques des matériaux étudiés.

Ces dépôts ont été réalisés à partir de DEMS pour la matrice, et de Norbornadiène (NBD) pour l'obtention des inclusions organiques. Les principales caractéristiques de ces précurseurs sont présentées dans le **Tableau 4.1**.

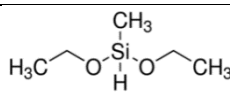
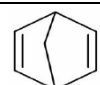
Nom du précurseur	Formule chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Température d'ébullition (°C)	Structure
Diethoxymethylsilane (DEMS)	$C_5O_2H_{13}Si$	134	0,838	95	
Norbornadiène (NBD)	C_7H_8	92	0,906	89	

Tableau 4.1 : Caractéristiques des précurseurs utilisés dans la présente étude.

Les paramètres standards des dépôts de SiOCH hybrides sont quant à eux présentés dans le **Tableau 4.2**. Plusieurs couches correspondant à des taux différents de porogène injectés dans le plasma ont été déposées. Ce taux induit un chargement en porogène au sein de la couche hybride qui conditionne à son tour la porosité obtenue *in fine* après recuit. Ces matériaux hybrides ont subi un recuit UV de quelques minutes afin de dégrader les inclusions organiques et d'obtenir différents taux de porosité au sein du matériau.

Paramètre	Valeur		
Température du support	300°C		
Pression de la chambre	7,5 Torr		
Puissance du plasma	660 W		
Taux de porogène injecté dans le plasma	50	41	32

Tableau 4.2 : Paramètres standards de dépôts par PECVD de SiOCH hybrides à partir de NBD comme porogène.

La **Figure 4.3** présente les spectres FTIR obtenus à partir des matériaux hybrides et recuits pour deux configurations : soit pour un fort chargement en porogène, soit pour un faible chargement.

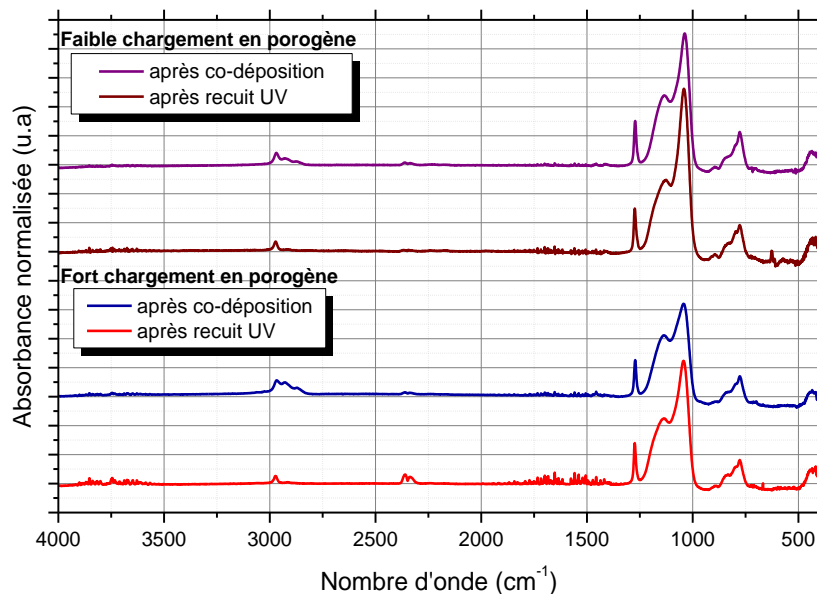


Figure 4.3 : Spectres FTIR réalisés sur des couches de SiOCH hybrides et après recuit pour deux configurations : pour des taux de porogène de 32% et 50 %.

Les spectres présentent les mêmes zones caractéristiques que celles obtenues sur des matériaux peu poreux (cf. chapitre 3 pour une description plus détaillée). On rappellera seulement que trois massifs caractéristiques apparaissent :

- (1) Une large bande entre 900 et 1200 cm^{-1} correspondant principalement à la vibration de la liaison Si-O dans la liaison Si-O-Si. Ce massif correspond au squelette du SiOCH.
- (2) Un pic vers 1260 cm^{-1} correspondant quant à lui à la liaison Si-(CH₃)_n, avec n compris entre 1 et 3. Dans le cas des SiOCH déposés par voie porogène et dans les conditions présentées dans le **Tableau 4.2**, on a en très grande majorité n=1.
- (3) Plusieurs pics observables entre 2800 et 3200 cm^{-1} . Ils correspondent à la vibration de la liaison C-H_x, avec x compris entre 1 et 3. Ce massif est aussi lié à la présence des inclusions organiques ([14–16]). Ce dernier massif est en effet plus important pour le matériau fortement chargé en porogène.

Des mesures d'EP ont été réalisées sur des matériaux obtenus après recuit, afin d'obtenir leur porosité ouverte et leur distribution de taille de pores. Les principaux résultats sont présentés en **Figure 4.4.a** et **b** pour trois taux en porogène injectés dans le plasma (50%, 41% et 32%).

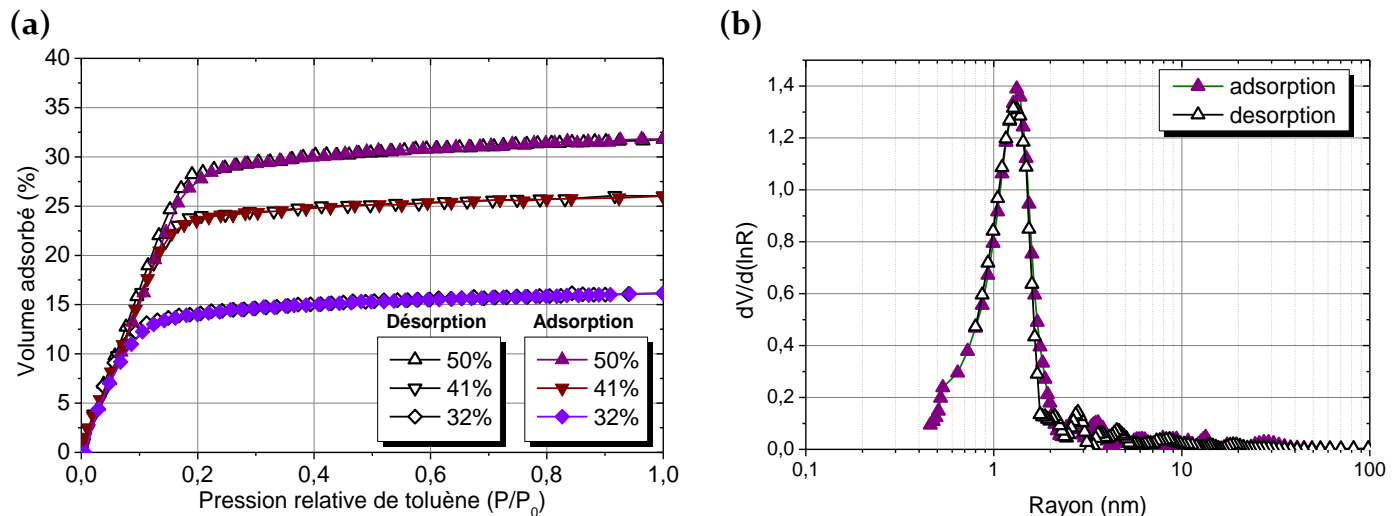


Figure 4.4 : Résultats de mesures réalisées par EP sur trois SiOCH poreux de taux en porogène différents (\blacktriangle 50%, \blacktriangledown 41% et \blacklozenge 32%) présentant en (a) le volume adsorbé en fonction de la pression partielle de toluène et en (b) la distribution de tailles de pores obtenue en application de la relation de Kelvin. Seule la distribution de taille de pore de l'échantillon le plus poreux est représentée, afin d'alléger la figure.

La **Figure 4.4.a** présente le volume adsorbé en fonction de la pression partielle de toluène. Cette isotherme a les caractéristiques d'une isotherme de type I selon la classification de l'IUPAC [17] : une forte adsorption aux faibles pressions partielles ($<0,2$) suivi par un plateau. Aucune hystérésis marquée n'est observable. Ce type d'isotherme est caractéristique de solides microporeux, et plus particulièrement des SiOCH poreux déposés par PECVD. La **Figure 4.4.b** présente la distribution de tailles de pores, et démontre la présence de pores de taille nanométrique. Les principales caractéristiques des matériaux étudiés dans cette étude sont résumées dans le **Tableau 4.3**. Au fur et à mesure que la quantité de porogène injectée dans le plasma augmente, les matériaux obtenus après recuit UV présentent des indices optiques et des masses volumiques plus faibles, reflet de porosités plus élevées. Des porosités de 16% à 32% sont ainsi obtenues. Les dimensions des pores ne sont quant à elles pas modifiées, et les matériaux demeurent toujours microporeux avec plus précisément des rayons moyens de pores de 1 nm environ.

Taux de porogène dans le plasma (%)	Après recuit UV			
	Indice optique (à 633 nm)	Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosité ouverte (%)	Rayon moyen de pores (nm)
50	1,32	1,00	32	1,3
41	1,34	1,09	23	1,1
32	1,37	1,19	16	0,9

Tableau 4.3 : Principales caractéristiques des SiOCH poreux obtenus par voie porogène.

Des valeurs de porosité plus élevées seraient intéressantes à obtenir pour étudier voir optimiser son impact sur l'adsorption de toluène. D'autre part, le rayon moyen des pores n'a pu être elle aussi modifiée. Pour ces deux raisons, de nouveaux procédés ont été mis au point durant cette thèse. Ils vont maintenant être présentés successivement.

4.1.2 Le recuit UV de couches minces.

Le recuit UV de couches minces de SiOCH peu poreux a été étudié durant ces travaux. Cette approche plus simple sera présentée en détaillant dans un premier temps son principe puis dans un second temps les principaux résultats obtenus.

4.1.2.1 Son principe.

La **Figure 4.5** présente un schéma de principe de l'effet d'un recuit UV réalisé sur un SiOCH peu poreux. Il est ici important de noter qu'il ne fait pas appel à une molécule porogène, au contraire de l'approche classique.

Ce procédé a d'abord été appliqué à des matériaux déposés à une température standard pour la microélectronique (i.e. 350°C) avant de s'intéresser à des dépôts réalisés à plus basse température. La **Figure 4.6** présente les résultats obtenus pour un recuit UV de 7 min avec d'une part l'évolution de l'affaissement du film et d'autre part la porosité ouverte après recuit (**Figure 4.6.a** et **Figure 4.6.b** respectivement).

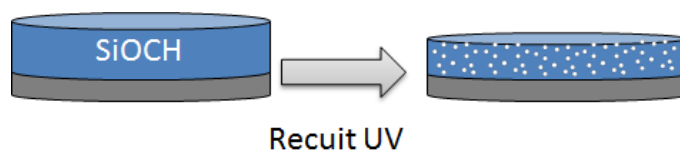


Figure 4.5 : Schéma de principe du recuit UV de SiOCH peu poreux.

Comme le montre la **Figure 4.6.a** et **b**, un recuit UV de 7 min réalisé sur une couche de 3MS déposée à 350°C n'entraîne ni création de porosité ni un fort affaissement. Les effets du recuit UV sont en revanche plus importants à mesure que le dépôt est réalisé à plus basse température. Alors qu'un SiOCH déposé à 150°C présente une porosité ouverte d'environ 4%, le recuit de ce matériau engendre une porosité ouverte de 14%. L'affaissement du matériau est plus accentué, puisque une perte de 12% de l'épaisseur initiale est mesurée.

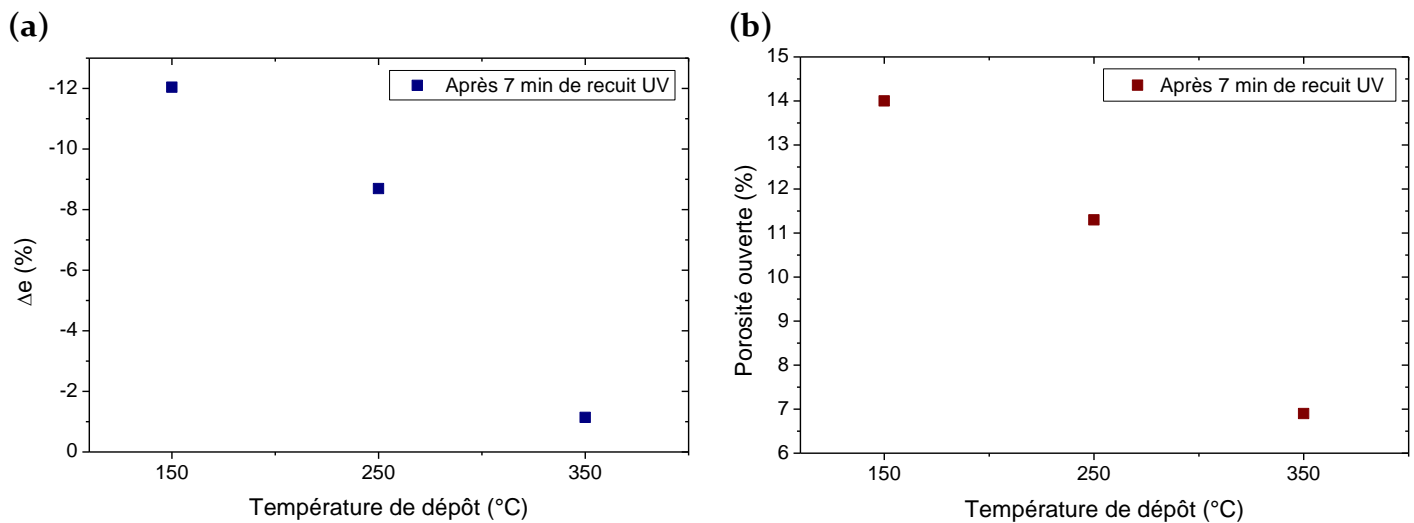


Figure 4.6 : Evolution de (a) la variation d'épaisseur et (b) de la porosité d'un SiOCH peu poreux après un recuit UV de 7 min en fonction de sa température de dépôt. Des épaisseurs entre 100 et 400 nm ont été déposées selon les conditions de dépôt standards présentées en chapitre 3.

Le procédé proposé en [Figure 4.5](#) permet donc de générer de la porosité au sein d'un SiOCH déposé à basse température, ce qui est un résultat qui n'a pas été reporté jusqu'ici. La création de porosité est d'autant plus importante que la température de dépôt est faible.

Afin de compléter ce premier résultat notable et de comprendre le mécanisme de création de porosité ainsi que ses limites, une étude portant sur le temps de recuit a été réalisée.

4.1.2.2 La création de porosité.

Ce recuit UV a été appliqué à des couches de 3MS déposées à 150°C et d'épaisseurs entre 100 nm à 450 nm. Des recuits UV jusqu'à 9 min ont été réalisés et différents paramètres comme l'épaisseur, l'indice optique, la masse volumique et la porosité des couches ont été mesurés. La [Figure 4.7](#) présente l'évolution de l'épaisseur et de l'indice optique des couches recuites avec le temps de recuit UV. Un affaissement des couches s'observe, et cette diminution d'épaisseur s'accroît avec le temps de recuit ce qui est cohérent avec la littérature [19]. Une diminution de l'indice optique est observée dans les premières minutes du recuit, et un indice de 1,39 environ est atteint au-delà de 3 min de recuit UV.

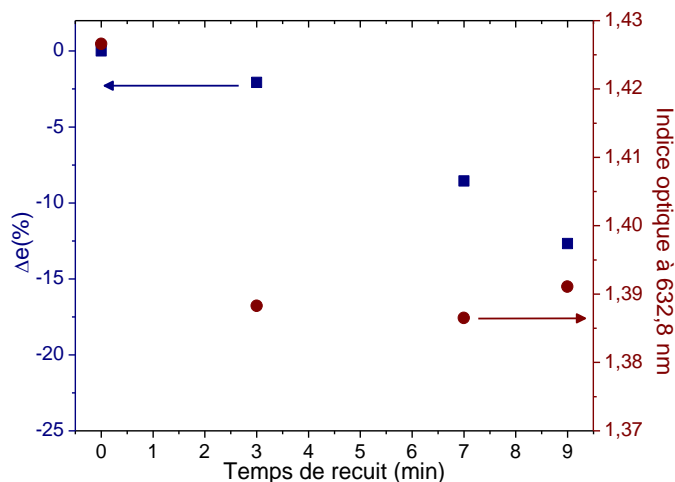


Figure 4.7 : Evolution de l'épaisseur et de l'indice optique de couches de 3MS déposées à 150°C avec le temps de recuit UV.

Ces deux évolutions sont a priori contradictoires. En effet à moins d'une création de porosité, un affaissement du squelette sur lui-même entrainerait une augmentation de son indice optique. Des mesures par EP ont donc été réalisées afin de mesurer la porosité des films recuits. La **Figure 4.8** présente les résultats de ces mesures. Une création de porosité s'observe effectivement, puisque le volume de toluène adsorbé augmente avec la pression relative de solvant. Des isothermes de type I selon la classification de l'IUPAC sont encore une fois observées. Ces matériaux microporeux présentent en effet des rayons moyens de pores proches du nanomètre selon le modèle de Kelvin.

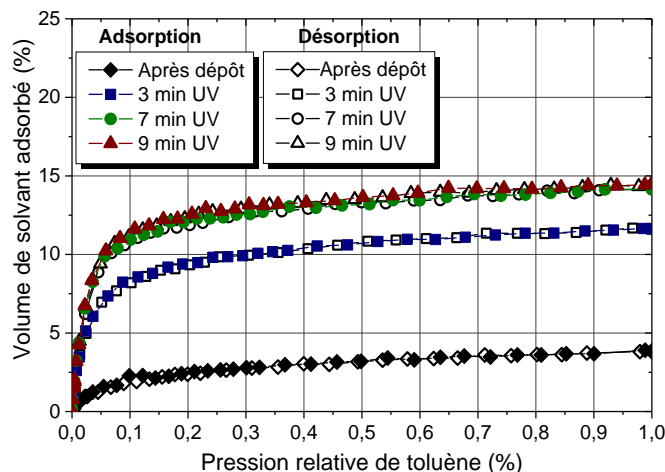


Figure 4.8 : Evolution du volume adsorbé de toluène en fonction de la pression partielle du solvant pour des couches de 3MS déposées à 150°C et recuites sous UV selon différentes durées. Le matériau non recuit est représenté à titre de comparaison. Ces mesures ont été réalisées par EP.

Des mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées afin de mesurer les variations de composition chimique du matériau lors du recuit UV. La **Figure 4.9** présente

les résultats obtenus pour le massif lié aux liaisons siloxanes et Si-CH₃. Une réorganisation du massif de Si-O-Si s'observe ainsi en **Figure 4.9.a**. Un épaulement s'accroît en effet aux plus grands nombres d'ondes, autour de 1125 cm⁻¹. Cette partie du massif est en général associée à des ponts Si-O-Si présentant des angles de liaisons proches de 150° (au contraire de liaisons d'angle inférieur à 144° autour de 1023 cm⁻¹). Elle semble indiquer une réorganisation du squelette du matériau. D'autre part, une perte en groupements méthyles se manifeste clairement en **Figure 4.9.b**, ainsi qu'un décalage vers les plus grands nombres d'onde. Ces tendances semblent conforter le phénomène de réticulation du squelette.

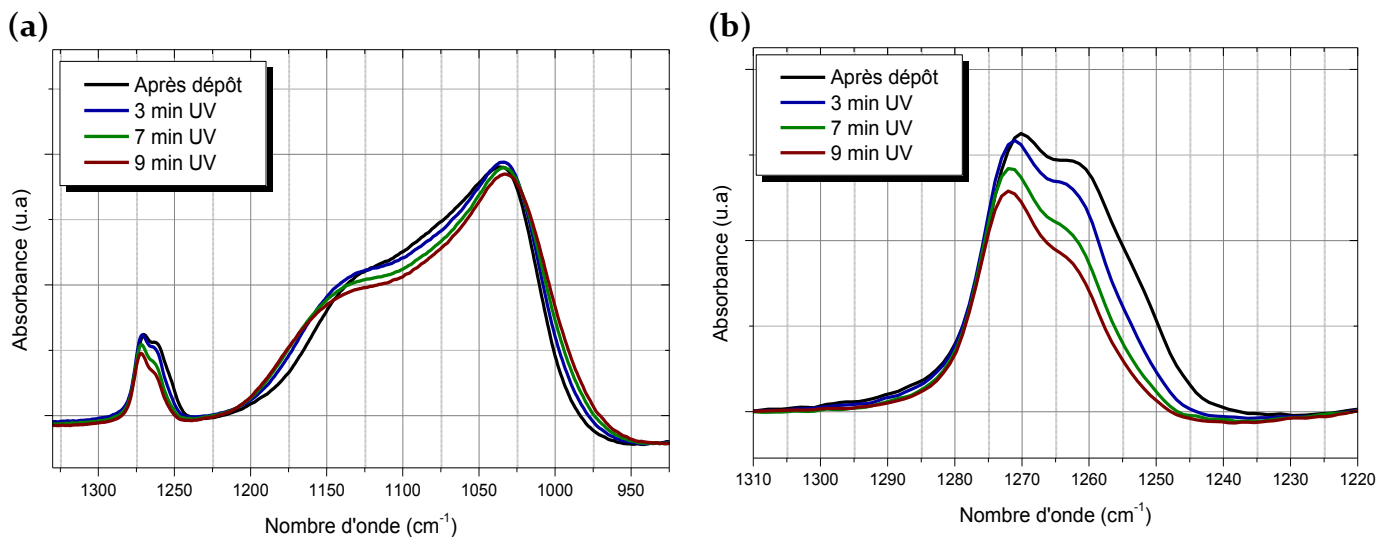


Figure 4.9 : Evolution avec le temps de recuit UV des massifs liés en (a) aux liaisons Si-O-Si du squelette du SiOCH entre 1350 et 950 cm⁻¹ et plus précisément en (b) aux liaisons Si-(CH₃)_n entre 1310 et 1220 cm⁻¹, dans le cas de couches déposées à partir de 3MS à 150°C.

A ce stade il est possible de proposer un mécanisme. La création de porosité semble liée à la perte en liaisons méthyles et à la réorganisation du squelette du matériau. En effet, des liaisons Si-CH₃ sont libérées et une réticulation supplémentaire du squelette de Si-O-Si est observée. Il reste cependant difficile de conclure de manière définitive sur ce phénomène semblable à l'approche porogène (avec coexistence d'un affaissement et d'une création de gaz via la dégradation des groupements organiques). L'introduction de groupements méthyles est souvent citée comme introduisant du volume libre au sein des SiOCH [20]. Il serait envisageable que ces espaces soient agrandis lors de la libération de ces groupements, pour peu que la réticulation du squelette ne les supprime pas. La faible température de dépôt du matériau pourrait être à l'origine de cette capacité du squelette à se réorganiser.

Comme le montre la **Figure 4.10**, la porosité des couches minces recuites sous UV augmente durant les 7 premières minutes de recuit UV, avant de se stabiliser au-delà. Une

porosité maximale de 15% environ est ainsi atteinte par cette technique. Au-dessus de cette limite, la densification du squelette induit une perte de la porosité créée.

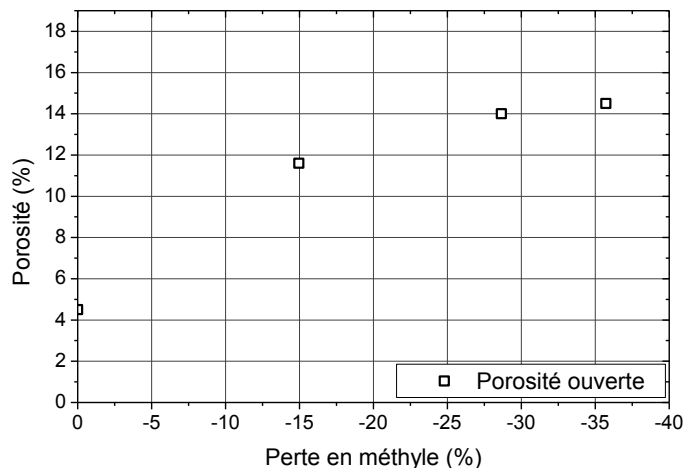


Figure 4.10 : Evolution de la porosité de couches minces de SiOCH déposées à partir de 3MS et recuites sous UV.

Comme cela a été évoqué précédemment, de nombreuses études ont été réalisées sur l'impact du recuit UV sur des SiOCH déposés par voie porogène [2]. Des études ont aussi été menées sur des SiOCH peu poreux, en se focalisant généralement sur les propriétés mécaniques des matériaux recuits. En effet, quelques travaux ([19],[21]) reportent un impact bénéfique sur leurs propriétés élastiques après recuit UV. Iacopi et al. [30] ont ainsi montré que ce type de recuit réalisé sur un SiOCH déposé à 350°C engendrait un affaissement de la couche mince mais pas de création de porosité. Une perte en liaisons méthyles a aussi été mise en évidence par spectroscopie infrarouge dans ces travaux. Ces résultats sont cohérents avec les observations présentées jusqu'ici concernant une couche de 3MS déposée à 350°C.

En revanche, la création de porosité pour des couches déposées à 150°C et 250°C est un résultat qui n'a pas été reporté jusqu'à présent. L'existence d'un affaissement des SiOCH et d'une perte en liaisons Si-CH₃ suggère de considérer ce phénomène comme semblable à une approche porogène.

Quel que soit le mécanisme en jeu, le recuit UV est une technique permettant de générer de la porosité au sein d'un SiOCH, et ce résultat est notable. Il présente cependant une limite inférieure à celle atteinte par l'approche porogène, puisqu'une porosité maximale de 15% a été obtenue. Afin de dépasser cette limite de porosité, une autre approche a été développée durant cette thèse : l'approche par moussage.

4.1.3 Vers des matériaux plus poreux : le moussage de couches minces.

L'approche par moussage a été proposée suite à un constat: lorsque le dégazage issu de la dégradation des inclusions organiques est trop important, le matériau s'effondre sur lui-même car trop peu de liaisons Si-O-Si sont formées. Atteindre de plus grandes porosités requiert donc de proposer un procédé permettant de former des liaisons Si-O-Si tout en dégageant un gaz apte à générer des pores.

Une autre approche appelée dite moussage a donc été étudiée afin de dépasser les limites liées à l'effondrement du squelette. Connue dans le cadre des polymères massifs, cette technique n'a jusqu'ici jamais été appliquée à des couches minces (i.e. d'épaisseur inférieure à 1 μm).

4.1.3.1 Principe de l'approche.

Ce procédé est connu dans le cadre des polymères notamment, où un gaz généré au sein d'un polymère peut dans certaines conditions coalescer et augmenter son volume en générant de la porosité ([22-24]). Ce gaz peut être inerte et introduit jusqu'à saturation au sein du polymère ([25-26]) ou obtenu par dégradation de groupes thermolabiles ([27-28]). Lorsqu'il y a moussage, alors l'épaisseur ainsi que la porosité du matériau augmentent.

L'approche étudiée dans ces travaux de thèse repose sur le dépôt *volontaire* d'une croûte (une couche mince de SiO_2) apte à confiner un gaz généré au sein d'un SiOCH [29]. Confiner ce gaz au sein du matériau est alors une solution pour obtenir un effet proche du moussage, et donc obtenir de la porosité. Une source de gaz est nécessaire pour mettre au point cette stratégie. Or, comme cela a été montré précédemment, celle-ci peut être obtenue via un recuit UV. Ce dernier induit en effet une restructuration du squelette du film mais surtout une dégradation des liaisons Si- CH_3 .

Cette voie a été choisie et l'approche dite de moussage a donc été appliquée à ces SiOCH. La **Figure 4.11** présente le schéma de principe du procédé proposé dans la présente étude. Ce procédé est constitué de 4 étapes:

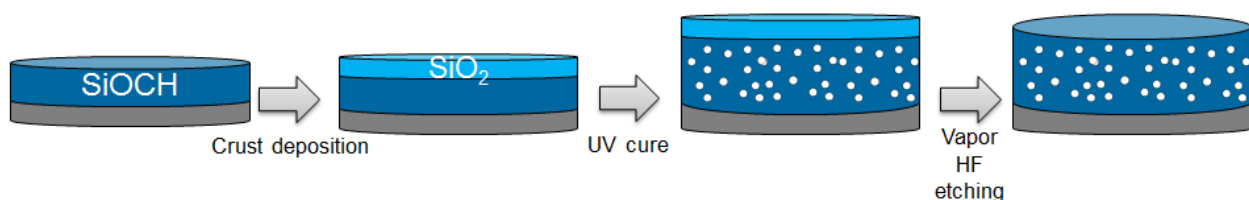


Figure 4.11 : Schéma de principe de l'approche par moussage.

- (1) Le dépôt d'un SiOCH peu poreux, d'une épaisseur de 100 nm à 500 nm environ.
- (2) Une croûte de SiO₂ est ensuite déposée sur le film mince, d'une épaisseur faible (10 nm environ).
- (3) Un recuit assisté par UV est ensuite réalisé, afin de générer le gaz et d'engendrer le phénomène de moussage.
- (4) Une dernière étape est ensuite réalisée, afin de graver la croûte et de libérer la porosité potentiellement créée. Une gravure par HF vapeur a été utilisée.

De manière générale cette approche ne requiert pas de porogènes, puisque seul le dépôt d'un SiOCH peu poreux est réalisé. La suite du chapitre va maintenant s'attacher à présenter la mise en œuvre du procédé et ses principaux points clefs avant de mettre en évidence ses potentialités et ses limites.

4.1.3.2 Mise en œuvre du procédé.

Le procédé de moussage (présenté en **Figure 4.11**) a d'abord été appliqué à des SiOCH déposés à partir de 3MS selon la recette standard présentée au chapitre 3. Un recuit UV de 7 min a été réalisé. Sur un tel SiOCH déposé à 350°C, aucune augmentation d'épaisseur n'est observable, comme présenté en **Figure 4.12**. D'autre part, l'indice optique du matériau reste constant (il aurait dû chuter s'il y avait eu création de porosité). Ce dépôt ne permet donc pas d'observer le moussage.

La **Figure 4.12** présente aussi les variations d'épaisseur et d'indice optique mesurées pour des couches réalisées à plus basses températures.

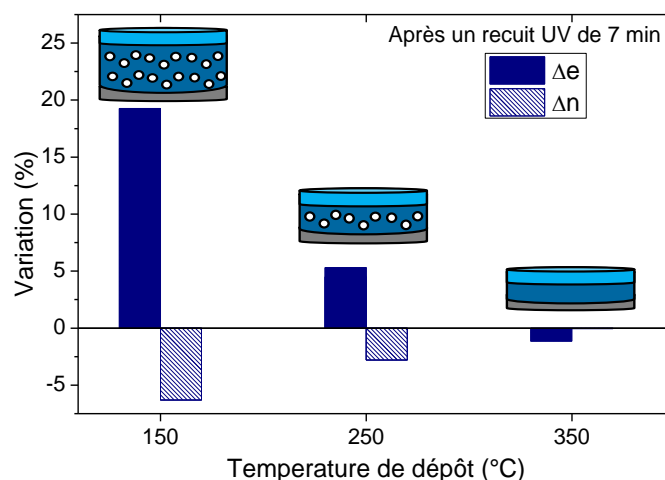


Figure 4.12 : Evolution de l'épaisseur et de l'indice optique des SiOCH avec la température de dépôt suite à l'étape de recuit du procédé de moussage (présenté en **Figure 4.11**).

Pour ce type de dépôts, une diminution de l'indice optique ainsi qu'une augmentation d'épaisseur sont observées suite au recuit UV. Par exemple, un dépôt réalisé à 150°C permet d'augmenter l'épaisseur du matériau de plus de 20%, et de diminuer son indice de presque 5% (passant de 1,43 à 1,39 environ). Ce premier résultat est remarquable puisque, comme cela a été mentionné, le recuit UV de SiOCH conduit à l'affaissement du film ([30-31]). D'autre part, plus la température de dépôt du matériau est faible, et plus les effets sur son épaisseur et son indice optique suite au recuit sont importants. Il est à noter ici que ces résultats ont été reproduits pour des couches de 100 nm à 400 nm environ, et qu'aucun impact de l'épaisseur n'a été observé.

L'indice optique des matériaux déposés à 250°C et 150°C diminue durant le recuit. Cet effet peut être lié à une modification de la composition chimique et/ou à la création de pores au sein du film. Afin de vérifier la création de pores par EP, le SiOCH a été libéré de sa croûte de SiO₂ par gravure HF gaz. Une surgravure limitée du matériau (6 nm environ) a été obtenue, et des mesures par FTIR, XRR, EP, et ellipsométrie ont par ailleurs confirmé l'impact limité de cette gravure sur la porosité d'un SiOCH peu poreux.

La **Figure 4.13** présente les résultats EP d'une couche de 3MS déposée à 150°C et recuite avec sa croûte 7 min sous UV. Comme le montre la **Figure 4.13.a**, le volume de toluène adsorbé augmente avec la pression relative de toluène, et là encore une isotherme de type I selon l'IUPAC [17] est reconnaissable.

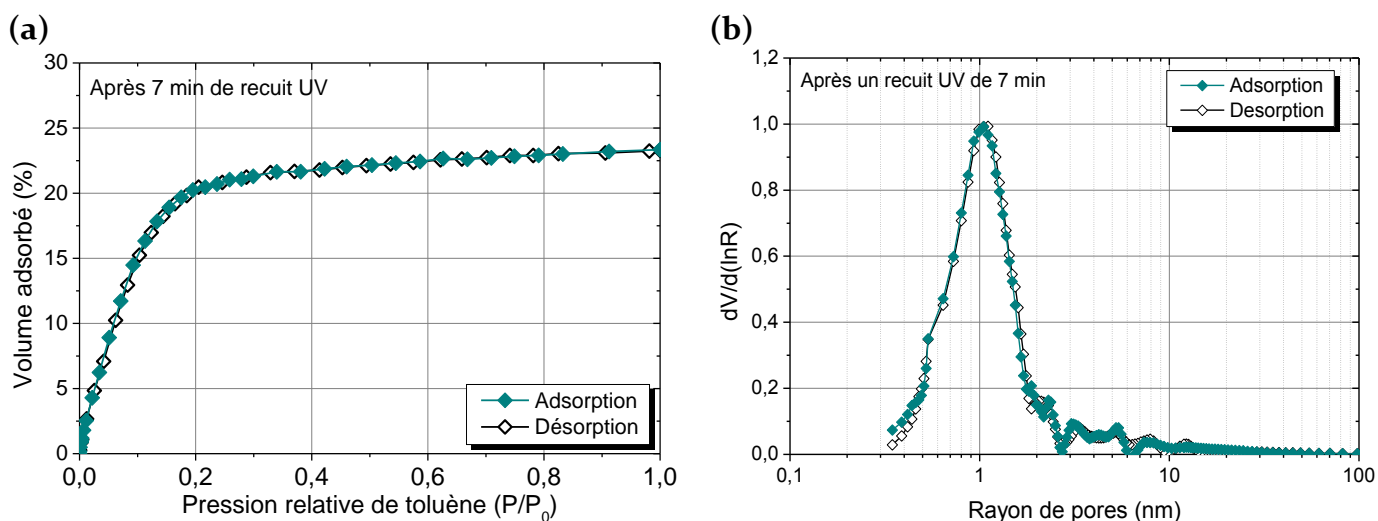


Figure 4.13 : Résultats des mesures d'EP réalisées sur un 3MS déposé à 150°C et recuit avec sa croûte durant 7 min sous UV (après retrait de la croûte).

Une porosité ouverte de 23% est obtenue, confirmant la réussite du procédé pour générer de la porosité au sein de SiOCH déposés par PECVD. L'isotherme ne présente pas d'hystérésis marquée et laisse supposer un matériau possédant des rayons moyens de

pores inférieurs à 2 nm, ce qui est confirmé par la **Figure 4.13.b**. Le calcul de la distribution de rayon de pores via la loi de Kelvin confirme cette observation.

Le procédé par moussage proposé est donc efficace pour obtenir des SiOCH poreux par PECVD. Un matériau microporeux présentant une porosité homogène de 23% a été obtenu dans ces conditions.

Afin d'obtenir une plage de porosité plus grande ainsi que des rayons moyens de pores différents, une étude a été réalisée concernant deux paramètres : le temps de recuit d'une part, et le type de précurseur d'autre part.

4.1.3.3 L'impact du temps de recuit.

Une première piste pour augmenter la porosité est d'augmenter le temps de recuit UV. Les couches minces étudiées dans la suite sont toutes déposées à 150°C, afin de maximiser le moussage. Un dépôt à plus basse température aurait été intéressant, mais non envisageable en raison de l'équipement de dépôt utilisé.

La **Figure 4.14** présente l'évolution de l'épaisseur et de la masse volumique d'une couche de SiOCH en fonction du temps de recuit UV. Les matériaux présentés dans cette figure présentent une épaisseur initiale de 100 nm, mais ces résultats ont été reproduits pour une épaisseur initiale de 500 nm. Comme le montre cette figure, l'épaisseur du SiOCH augmente à mesure que le temps de recuit UV augmente, tandis que sa masse volumique diminue. Ces deux tendances laissent supposer une augmentation de la porosité des matériaux.

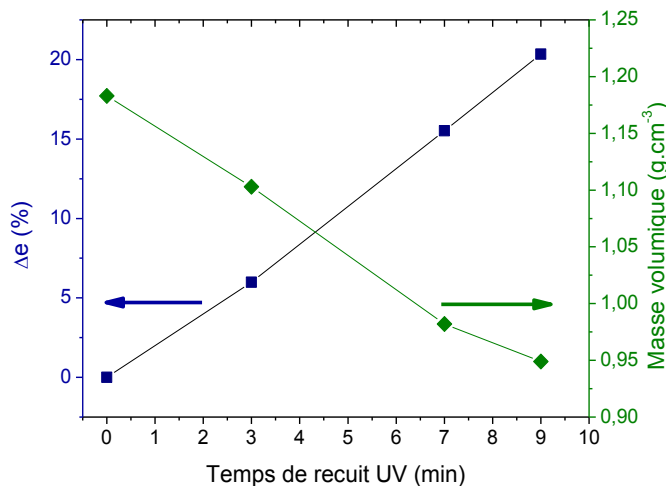


Figure 4.14 : Evolution de l'épaisseur et de la masse volumique d'un SiOCH peu poreux déposé à 150°C à partir de 3MS en fonction du temps de recuit UV. Une croûte de SiO₂ est toujours présente sur le SiOCH lors du recuit.

La porosité a été mesurée par EP après retrait des croûtes de SiO₂. La **Figure 4.15** présente l'évolution de la porosité ouverte des SiOCH recuits avec leur croûte en fonction du temps de recuit UV.

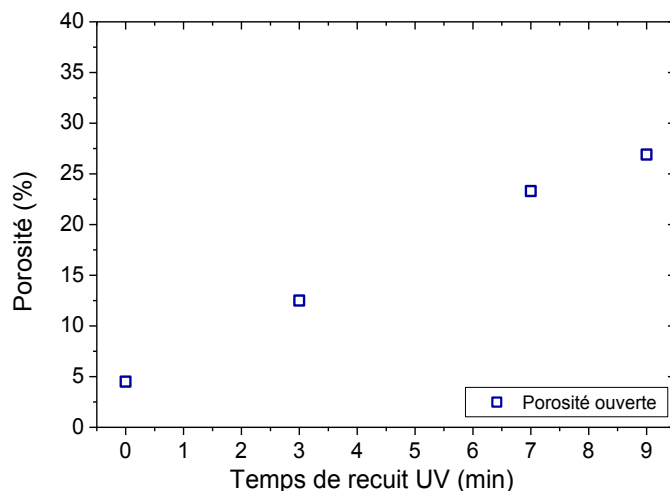


Figure 4.15 : Evolution de la porosité d'un SiOCH peu poreux déposé à 150°C à partir de 3MS en fonction du temps de recuit UV. La croûte de SiO₂ présente lors du recuit UV est ici retirée pour réaliser les mesures d'EP.

Plus le temps de recuit de l'empilement constitué par le SiOCH et sa croûte est long, et plus la porosité du matériau augmente. Une porosité maximale de 27% environ est obtenue, et ce pour un recuit de 9 min. Il est à noter que cette porosité est comparable à celle obtenue pour un SiOCH déposé par approche porogène avec un taux de chargement de 41%.

Le temps de recuit est donc un paramètre intéressant pour moduler la porosité des SiOCH obtenus par approche de type moussage. Une relation quasi linéaire existe en effet entre ces deux paramètres. Atteindre de plus grandes porosités peut intuitivement passer par augmenter le temps de recuit au-delà de 9 min. Cette piste a été étudiée, et un recuit de 12 min a été réalisé. Cependant, une délamination de la couche mince a été observée. Ce phénomène apparaît clairement sur la **Figure 4.16.b**, en comparaison à la **Figure 4.16.a** où un recuit de 9 min a été réalisé. Des zones foncées aux pourtours irréguliers apparaissent, et correspondent aux zones où la couche mince s'est décollée du substrat.

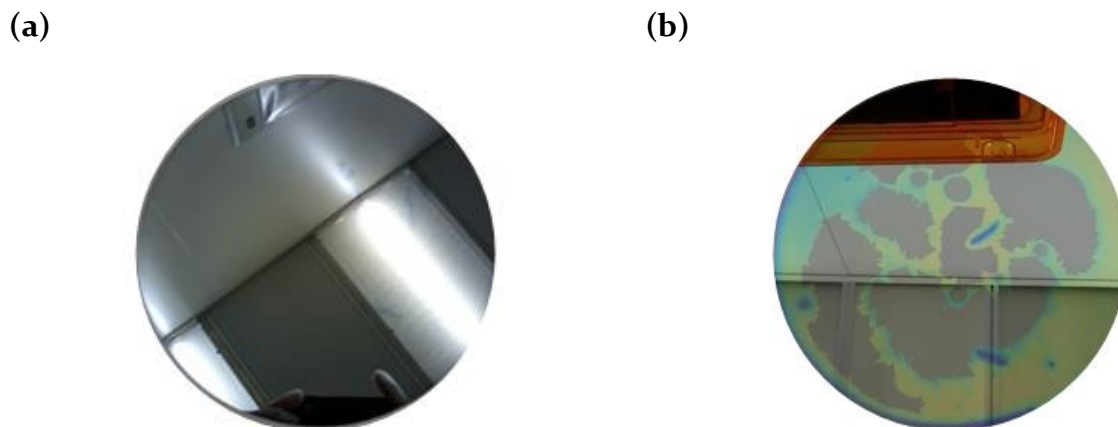


Figure 4.16 : Photographie des empilements {SiOCH+SiO₂} après (a) 9 min et (b) 12 min de recuit UV.

Ce phénomène de délamination empêche donc d'augmenter le temps de recuit au-delà de 9 min. Atteindre de plus grandes porosités par cette méthode n'est donc pas possible, dans la configuration choisie (nature et épaisseur de la croûte et du SiOCH peu poreux).

Un aspect n'a pas été jusqu'à présent évoqué : celui de l'origine du gaz émis lors du procédé de moussage. Or, définir son origine peut permettre de proposer une nouvelle piste pour atteindre de plus fortes porosités.

Des mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées avant et après recuit d'un empilement de 3MS et de SiO₂. La **Figure 4.17** présente les spectres obtenus.

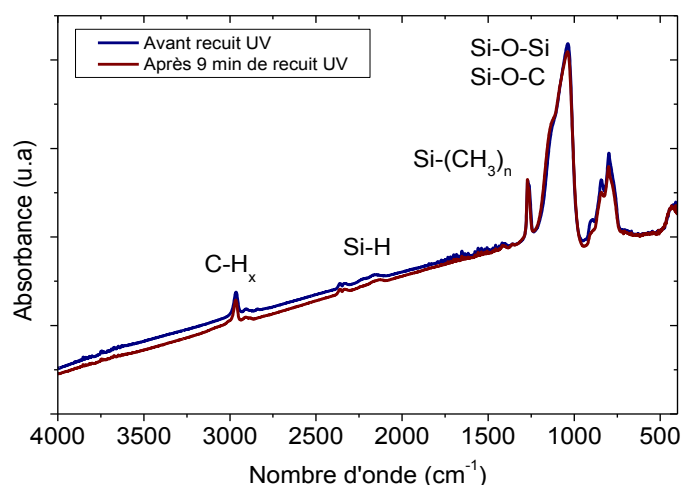


Figure 4.17 : Spectres FTIR réalisés sur un empilement {SiOCH+SiO₂} avant et après un recuit UV de 9 min.

Très peu de différences distinguent ces deux spectres, et un agrandissement des principaux massifs d'intérêt est nécessaire. Les **Figure 4.18.a** et **b** présentent donc

respectivement l'évolution des massifs liés aux liaisons CH_x , Si-O-Si et Si-(CH_3)_n avant et après un recuit UV de 9 min.

Comme le montrent ces figures, le matériau recuit est appauvri en liaisons CH_x et Si-(CH_3)_n. D'autre part, une réorganisation du squelette de Si-O-Si est observée en **Figure 4.18.b**, puisque un épaulement apparaît aux nombres d'onde plus élevés. La perte des liaisons carbonées (CH_x et Si-(CH_3)_n) ainsi que la création de nouvelles liaisons Si-O-Si sont cohérentes avec les études réalisées sur l'impact du recuit UV sur des SiOCH poreux ([13,32-33]) ou peu poreux [21].

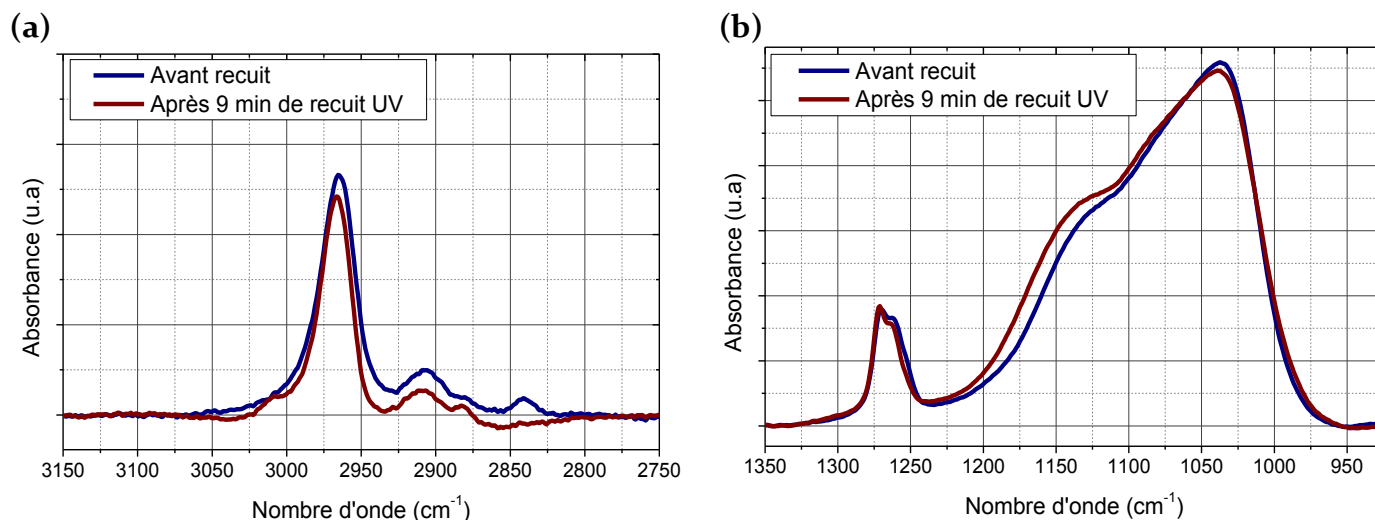


Figure 4.18 : Spectres FTIR réalisés sur un empilement {SiOCH+SiO₂} avant et après un recuit UV de 9 min. Différentes zones sont ici représentées : (a) entre 3150 et 2750 cm⁻¹, celle correspondant aux liaisons CH_x (b) la plage de longueur d'onde entre 1350 et 950 cm⁻¹ permettant d'observer les liaisons Si-O-Si du squelette et Si-(CH₃)_n.

La création de porosité apparaît donc liée à la dégradation des liaisons Si-(CH_3)_n mais aussi à la restructuration du massif de liaisons Si-O-Si. Il est possible de supposer ici la génération de gaz hydrocarbonés. Confinés par la croûte de SiO₂, ces gaz pourraient coalescer et être à l'origine du gonflement de la couche et de la création de porosité. Des mesures par spectrométrie de masse ont été réalisées durant le recuit UV de SiOCH sans croûte, mais malgré cela l'identification des gaz émis n'a pu être faite. Les quantités émises sont en effet trop faibles pour pouvoir être détectées au sein du volume du réacteur industriel.

D'un point de vue général, le moussage de SiOCH repose par conséquent sur la perte en groupements méthyles, ainsi que sur la réticulation du squelette de Si-O-Si. Des dépôts à basse température sont nécessaires, et le temps de recuit est un paramètre efficace pour faire varier la porosité des matériaux.

4.1.3.4 L'impact du choix du précurseur.

Le procédé décrit en **Figure 4.11** a également été appliqué à des couches de SiOCH réalisées à partir d'OMCTS. Comme décrit en chapitre 3, ces couches sont plus riches en liaisons Si-CH₃ et on peut donc s'attendre à un effet accru du moussage et donc à l'obtention de porosités plus élevées.

La **Figure 4.19** présente l'évolution de l'épaisseur d'un SiOCH déposé à partir d'OMCTS et recuit avec une croûte de SiO₂ pendant différentes durées. Les résultats obtenus sur le 3MS sont aussi présentés, à titre de comparaison. Comme le montre cette figure, de fortes variations d'épaisseur sont obtenues avec l'OMCTS, bien supérieures à celles observées avec le 3MS. Pour un temps égal de recuit de 7 min, l'OMCTS gonfle 4 fois plus que le 3MS, et cet écart s'accroît pour un temps de 9 min. D'autre part, l'OMCTS moussé ne délamine pas après 9 min de recuit et ce au contraire du 3MS. Ce comportement amplifié peut laisser supposer une création de porosité accrue.

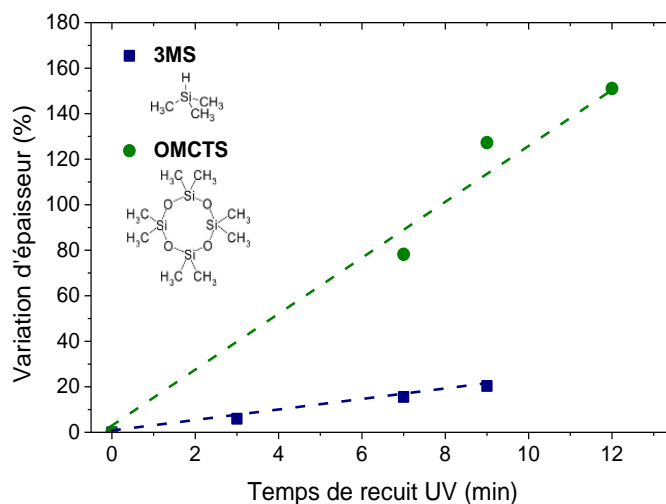


Figure 4.19 : Evolution de l'épaisseur de SiOCH peu poreux déposés à 150°C à partir de 3MS et d'OMCTS en fonction du temps de recuit UV. Une croûte de SiO₂ est toujours présente sur le SiOCH lors du recuit.

La **Figure 4.20.a** présente l'évolution de la porosité des matériaux moussés en fonction du temps de recuit UV. Des matériaux poreux sont en effet obtenus par moussage d'OMCTS. Les porosités atteintes sont supérieures à celles obtenues par la voie porogène. En effet, une porosité de 65% est obtenue, ce qui est supérieur à la limite reportée pour l'approche classique ($\approx 50\%$ [13]). Le gonflement des empilements {OMCTS+SiO₂} est très supérieur à ce qui a été observé dans le cas du 3MS, puisque une augmentation de 150% a pu être mesurée.

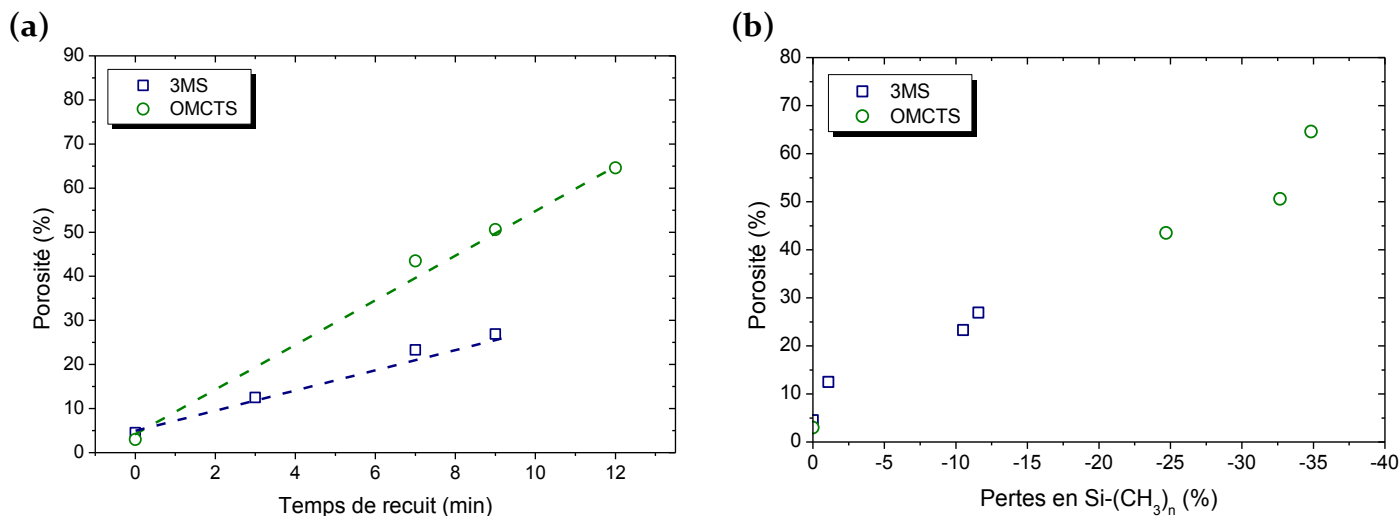


Figure 4.20 : Evolution de la porosité de SiOCH peu poreux déposés à 150°C à partir de 3MS et d'OMCTS en fonction (a) du temps de recuit UV et (b) de la perte de liaisons méthyle. Une croûte de SiO₂ est toujours présente sur le SiOCH lors du recuit.

La **Figure 4.20.b** présente par ailleurs l'évolution de la porosité en fonction de la perte en groupements méthyles pour les couches de 3MS et d'OMCTS recuites avec une croûte de SiO₂ selon différentes durées. Une relation linéaire apparaît entre ces deux paramètres, confirmant bien que le phénomène mis en jeu dans ce procédé est lié à la perte des liaisons méthyles. Quel que soit le SiOCH considéré, un appauvrissement accru en liaisons Si-(CH₃)_n permet d'atteindre des porosités plus élevées.

Des mesures d'EP ont été réalisées sur ces SiOCH moussés à partir d'OMCTS et un exemple des résultats obtenus est présenté en **Figure 4.21**. La **Figure 4.21.a** présente ainsi le volume de toluène adsorbé en fonction de la pression relative de solvant pour une couche recuite 12 min. L'isotherme obtenue ne présente pas une montée abrupte comme celle observée jusqu'ici (en **Figure 4.13.a** par exemple). Très peu de variations sont au contraire observées en dessous d'une pression relative de 0,2. Au-dessus de ce seuil, le volume de toluène adsorbé augmente jusqu'à un plateau atteint pour une pression relative de 0,85. Une porosité ouverte de 65% dans ce cas est ainsi effectivement mesurée. Cette forme d'isotherme d'adsorption n'est pas de type I et a déjà été reportée dans le cas d'adsorption de toluène au sein de couches minces de silices mésoporeuses (voir [35] par exemple). La **Figure 4.21.b** présente la distribution de tailles de pores obtenue. La branche liée à l'adsorption confirme la conclusion selon laquelle le matériau est de type mésoporeux. Le cycle de désorption est quant à lui plus atypique, en raison d'un long plateau suivi par une brusque diminution du volume adsorbé autour de 0,45. Ce comportement se reflète sur la distribution de taille de pores en **Figure 4.21.b** puisque les distributions obtenues à l'adsorption et à la désorption sont différentes. Par ailleurs, du toluène reste piégé au sein de la couche mince en fin de désorption, puisque le volume

adsorbé est de 10% pour une pression relative nulle. Seule un recuit thermique permet de libérer le toluène resté piégé au sein du matériau. Ce résultat a été reproduit plusieurs fois pour chaque film d'OMCTS moussés.

La branche liée à la désorption est donc atypique, et le caractère irréversible du cycle de sorption est difficile à interpréter. Tirer des interprétations de la distribution de taille de pore est ici peu sûr en raison du gonflement de la couche. La **Figure 4.21.c** présente l'évolution de l'épaisseur du film durant le cycle d'adsorption/désorption au toluène.

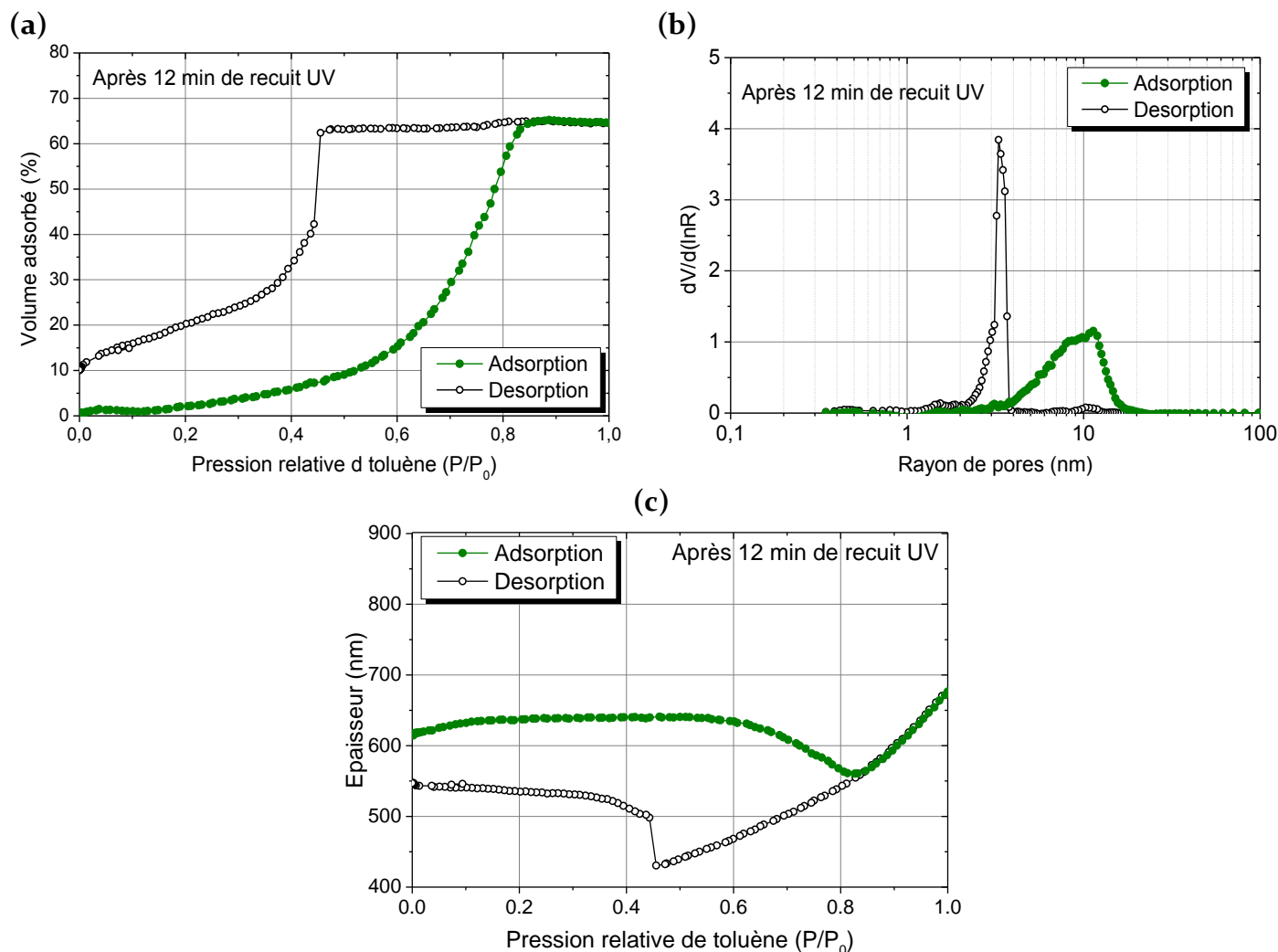


Figure 4.21 : Résultats des mesures d'EP réalisées sur une couche de SiOCH déposée à partir d'OMCTS et recuite avec sa croûte durant 12 min sous UV avec en (a) le volume adsorbé en fonction de la pression relative de toluène, en (b) la distribution de taille de pore déduite de l'expression de Kelvin et en (c) l'évolution de l'épaisseur de la couche moussée durant le cycle d'adsorption et de désorption de toluène.

Une faible variation est observée durant l'adsorption et ce jusqu'à une pression relative de 0,6. Ensuite, une brusque chute de l'épaisseur est observée (généralement attribuée à la condensation capillaire [35]) avant que le film atteigne près de 700 nm d'épaisseur en fin d'adsorption. Cette variation d'épaisseur d'environ 16% est trop importante pour assurer la validité des modèles permettant d'accéder à la distribution de taille de pores [18].

La caractérisation des couches minces d'OMCTS moussées n'étant pas possible par EP, des mesures préliminaires par GISAXS (GISAXS pour *Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering*-diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante, technique détaillée en annexe D) ont été réalisées à l'ESRF. Ces mesures ont confirmé la nature poreuse du matériau obtenu et leur rayon moyen de pores de plusieurs nanomètres. Des matériaux effectivement mésoporeux ont donc été réalisés, ce qui constitue un résultat a priori notable dans le cadre de dépôt de SiOCH par PECVD. Des mesures supplémentaires sont cependant nécessaires pour affiner les valeurs obtenues.

A l'issue de ces travaux, quelques conclusions apparaissent ici à propos des SiOCH dits « moussés ». Deux catégories ont été élaborées : celle obtenue à partir de 3MS, et celle obtenue à partir d'OMCTS. La première correspond à des matériaux microporeux de rayon moyen de pores de 1 nm environ, et des porosités jusqu'à 27% environ. La seconde permet d'atteindre de plus grandes porosités, mais probablement accompagné de pores aux rayons plus importants. D'autre part, l'existence d'un gradient n'est pas à écarter pour les plus fortes porosités.

Ces nouvelles catégories de matériaux offrent l'occasion d'explorer plus largement l'impact de la porosité sur l'adsorption du toluène.

4.1.4 Conclusion sur l'obtention de SiOCH poreux par PECVD.

Comme cela a été décrit, différentes techniques peuvent être utilisées pour obtenir des SiOCH poreux par PECVD. La technique classique, l'approche porogène, est une technique sacrificielle où des inclusions organiques introduites dans une matrice de SiOCH sont dégradées par recuit UV ou thermique. Des limites sont néanmoins atteintes puisqu'une porosité maximale de 50% environ est envisageable.

Des travaux ont donc été menés durant cette thèse afin de dépasser cette limite via d'autres stratégies. La première consiste en un recuit UV d'un SiOCH peu poreux. Connue pour ces conséquences bénéfiques sur les propriétés mécaniques d'un tel matériau, elle n'a pas encore été reportée comme augmentant la porosité des matériaux. L'étude réalisée lors de cette thèse a donc permis de confirmer certains aspects déjà connus (notamment

en terme de modification de la composition chimique des matériaux), mais aussi de les compléter par des mesures d'EP. Ces mesures ont mis à jour une création de porosité liée à la perte des liaisons méthyles, pour peu que le matériau soit déposé à basse température. Des matériaux microporeux jusqu'à une porosité de 15% ont pu être obtenus.

Afin d'étendre davantage la gamme de porosité envisageable sur des SiOCH déposés par PECVD, un procédé a été proposé pour amplifier les effets d'un recuit UV sur un SiOCH peu poreux. Pour se faire, une couche de SiO₂ a été déposée sur ces SiOCH afin d'entraîner un confinement des gaz émis lors du recuit. Les effets obtenus sont importants puisque des porosités jusqu'à 65% sont atteintes.

Comme cela a été présenté plus haut, ces différents procédés ont été développés afin de disposer de plusieurs catégories de SiOCH poreux et d'étudier leur réponse vis-à-vis du toluène. Cette première partie de chapitre a été l'occasion de les présenter. Les principales caractéristiques de ces différents matériaux sont récapitulées en **Tableau 4.4**. Comme mentionné jusqu'à présent, les rayons moyens de pores obtenus sont à la limite de validité du modèle de Kelvin. Ceux déduits par le modèle de Dubinin-Raduskevitch sont aussi présentés dans le **Tableau 4.4**.

Méthode de dépôt	Porosité ouverte (%)	Rayon moyen de pores selon le modèle de		Ratio T $\left(T = \frac{Si - (CH_3)_n}{Si - (CH_3)_n + Si - O - Si} \right)$		
		Kelvin (nm)	Dubinin-Raduskevitch (nm)			
Porogène	16	0,9	0,7	0,32	Microporeux	
	26	1,1	0,7	0,30		
	31	1,3	0,7	0,31		
Recuit UV	12	0,5	0,7	0,47		
	14	0,7	0,6	0,40		
	15	0,7	0,6	0,36		
Moussage	3MS	13	0,7	0,6		0,51
		23	1,1	0,7		0,47
		27	1,1	0,7		0,47
	OMCTS	44	≥ 5*		0,46	Mésoporeux
		51		0,45		
		65		0,45		

Tableau 4.4 : Récapitulatif des différents matériaux disponibles pour l'étude de l'interaction du toluène avec des SiOCH poreux. * Obtenue par EP.

Tous ces matériaux offrent autant d'occasions d'étudier sous gaz la réponse de SiOCH poreux.

4.2 La réponse sous gaz des SiOCH poreux.

Au vu des matériaux développés jusqu'ici, deux aspects peuvent être abordés. En se focalisant sur ceux présentant des tailles de pores comparables (à savoir les SiOCH déposés par voie porogène, recuits sous UV et 3MS moussés), le taux de porosité est proportionnel à la surface spécifique, i.e. au nombre de sites disponibles accessibles au toluène.

Il est donc intéressant d'étudier ces SiOCH microporeux présentant différentes porosités afin de savoir si ce paramètre est déterminant sur leur affinité envers le toluène. L'impact de l'épaisseur de ces SiOCH sera lui aussi abordé. Un autre aspect concerne l'affinité que présentent les couches d'OMCTS moussées vis-à-vis du toluène. Ces matériaux sont mésoporeux et présentent une plus grande porosité. Ils seront par conséquent comparés aux SiOCH microporeux. Une fois ces trois matériaux étudiés, une interprétation sera proposée.

4.2.1 La réponse des matériaux obtenus par l'approche porogène.

4.2.1.1 *Reproductibilité et impact de l'épaisseur.*

Différents SiOCH poreux déposés par voie porogène ont été étudiés afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Des couches minces d'épaisseur comprise entre 150 nm et 200 nm ont été réalisées sur QCM pour permettre leur caractérisation sous gaz.

Les QCM fonctionnalisés ont ensuite été exposés à différentes concentrations de toluène selon le mode opératoire décrit au chapitre 2, et un exemple de réponse d'un tel QCM est présenté en **Figure 4.22**. L'évolution des écarts de fréquence en fonction de la concentration de gaz injectée est similaire à celles déjà observées en chapitre 3 concernant des SiOCH peu poreux. Une augmentation des écarts de fréquence avec la concentration de toluène injectée est observée, ainsi qu'un temps de réponse inférieur à 5 min.

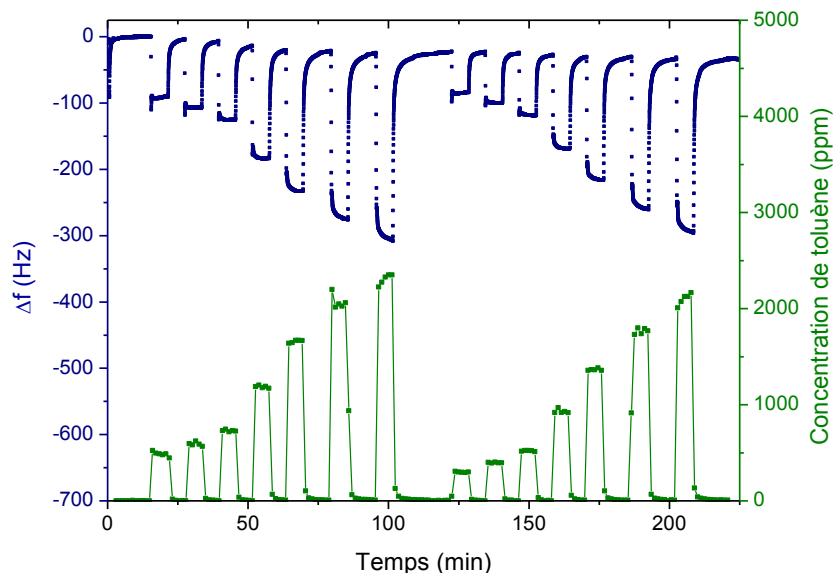


Figure 4.22 : Evolution de l'écart de fréquence d'un QCM fonctionnalisé avec une couche de SiOCH poreux déposé par voie porogène pour plusieurs concentrations de gaz. La couche mince considérée présente une porosité de 32% et à une épaisseur de 175 nm.

Une très bonne reproductibilité a par ailleurs été mesurée, puisque une série de 11 cycles d'expositions (toujours entre 200 et 2000 ppm de toluène) a pu être réalisée sans observer d'atténuation des écarts de fréquence de ce type de matériau. Cette reproductibilité a été observée sur un même QCM mais aussi pour les réponses de deux microbalances différentes fonctionnalisées avec la même épaisseur d'un SiOCH poreux déposé dans les mêmes conditions, comme le montre la [Figure 4.23](#).

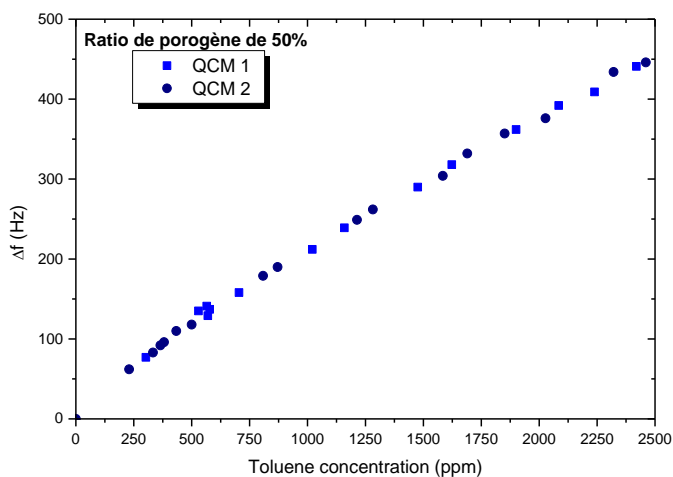


Figure 4.23 : Evolution de la réponse de deux QCM fonctionnalisés avec le même type de SiOCH poreux déposé par voie porogène. Un dépôt correspondant à un ratio de porogène dans le plasma de 50% environ a été étudié, pour une épaisseur de 220 nm environ.

L'impact de l'épaisseur a ensuite été vérifié pour les différents SiOCH poreux. La **Figure 4.24** présente les résultats obtenus sur des QCM fonctionnalisés en fonction de la concentration de toluène injectée. Comme le montre la **Figure 4.24.a**, les écarts de fréquence augmentent non seulement avec la concentration de gaz, mais aussi avec l'épaisseur déposée. Une couche mince de 276 nm capte ainsi davantage de toluène qu'une couche de 92 nm de matériaux poreux. Afin de vérifier si l'interaction a lieu dans la totalité du matériau, ces résultats ont ensuite été normalisés par l'écart de fréquence dû au dépôt (proportionnel à la quantité de matière déposée). Ils sont présentés en **Figure 4.24.b**.

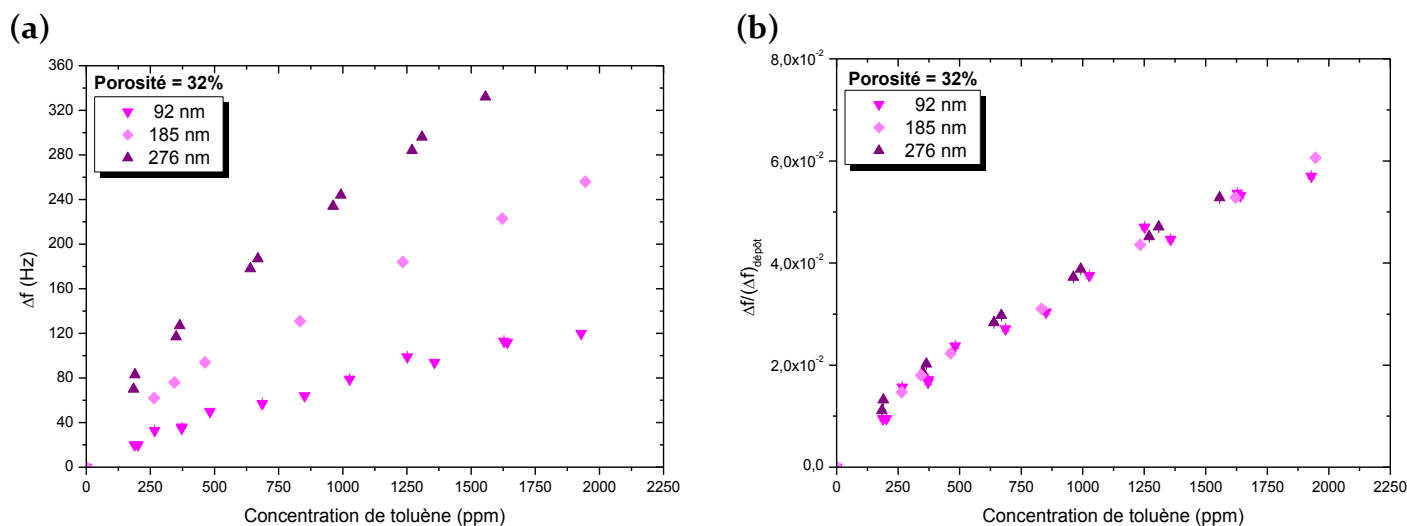


Figure 4.24 : Evolution pour 3 épaisseurs d'un SiOCH poreux des écarts de fréquence en fonction de la concentration de toluène injectée (a) mesurés et (b) normalisés par la quantité de matière déposée.

Comme le montre cette figure, une superposition des 3 isothermes a lieu. Cette observation implique que, tout comme pour les SiOCH peu poreux, la totalité du volume des SiOCH poreux déposés par voie porogène est impliquée dans l'interaction avec le toluène. En conséquence, plus le dispositif gravimétrique sera fonctionnalisé avec une épaisseur importante de SiOCH poreux et plus sa réponse fréquentielle sera marquée.

4.2.1.2 Impact de la porosité ouverte sur l'adsorption de toluène.

Ces précédents éléments abordés, l'impact de la porosité peut désormais être étudiée. Les différents matériaux présents en **Tableau 4.3** ont ainsi été exposés à des concentrations de toluène, et la **Figure 4.25** présente les résultats obtenus. Afin de pouvoir comparer les différents matériaux entre eux, les écarts de fréquence sont normalisés par la quantité de matière déposée sur QCM.

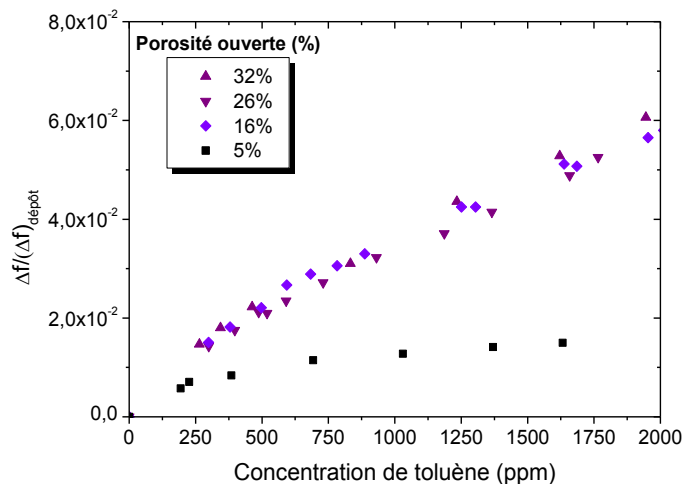


Figure 4.25 : Ecarts de fréquence normalisés par la quantité de matière déposée sur le QCM pour des SiOCH poreux présentant des porosités de 30% à 16% environ. Une couche de DEMS peu poreuse déposée à 150°C est présentée à titre de comparaison.

En plus des observations reportées jusqu'à présent (notamment l'absence d'un régime linéaire sur la totalité de la gamme de concentrations étudiée), deux remarques apparaissent ici. D'une part, l'introduction de porosité a un effet bénéfique sur l'interaction avec le toluène. En effet à même quantité de matière déposée sur un QCM, un SiOCH poreux présente une réponse près de 4 fois supérieure à celle d'un DEMS dense déposé à 150°C. Cette différence de comportement se retrouve sur leurs facteurs K respectifs, puisque des valeurs de 18 000 sont atteintes au lieu de 14 000 dans le cas d'un SiOCH peu poreux (déposé à partir de DEMS, cf. chapitre 3). D'autre part, à quantité de matière déposée égale, aucune différence significative ne semble apparaître entre les différents matériaux poreux, malgré des taux de porosité allant de 16 à 32 %.

La porosité ouverte des matériaux considérés est proportionnelle à leur surface spécifique, puisqu'ils présentent des tailles de pores proches. L'observation réalisée ici laisse penser que la surface accessible au gaz ne détermine pas seule la sensibilité des SiOCH poreux avec le toluène. Cette observation est a priori non intuitive et nécessite d'être étayée par une analyse plus précise.

Les mesures réalisées par microbalances à quartz explorent en effet de faibles concentrations de toluène, et non la totalité de la gamme étudiée par EP (ces dernières étant réalisées jusqu'à pression de vapeur saturante). Or, la porosité des matériaux est mesurée par EP à une pression relative de toluène proche de 1 (une fois le plateau atteint), soit très supérieure à celles considérées par QCM. En effet, en faisant l'hypothèse qu'il est possible de convertir les concentrations mesurées sur le banc gaz (en ppm) en pressions relatives analogues à celles explorées en EP, alors la pression de vapeur saturante du toluène (d'environ 29 hPa) correspond à une concentration de 28620 ppm environ. Ainsi,

les concentrations de toluène explorées par QCM se situent sous une pression relative de 0,08.

La **Figure 4.26** présente un agrandissement des isothermes obtenues par EP pour des pressions partielles inférieures à 0,2. Comme le montre cette figure, la superposition des différentes isothermes observée sur les mesures réalisées par QCM s'observe aussi sur celles obtenues par EP.

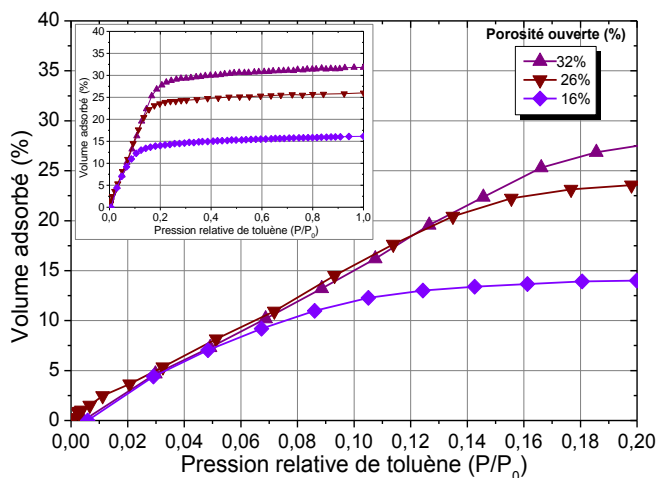


Figure 4.26 : Volume adsorbé de toluène normalisé par le volume de la couche d'intérêt en fonction de la pression relative de toluène pour trois SiOCH poreux déposés par approche porogène et déterminés par EP. Un agrandissement pour les faibles pressions partielles est présenté, ainsi que l'isotherme en son entier.

En effet, en dessous d'une pression relative de $P/P_0 = 0,08$ les trois isothermes sont quasiment superposées et ce quelle que soit la porosité totale du SiOCH considéré (entre 16% et 32%). En revanche au-delà de cette valeur, les isothermes des différents matériaux se séparent nettement.

En conséquence, dans cette gamme de pression relative (i.e. $P/P_0 < 0,1$), les SiOCH poreux déposés par approche porogène présentent des comportements similaires vis-à-vis du toluène et ce quelles que soient leurs porosités totales ou la technique de mesure.

4.2.2 La réponse sous gaz de SiOCH recuits avec et sans croûte.

Les observations précédentes ayant été réalisées sur des SiOCH poreux déposés par l'approche porogène, il est intéressant de vérifier si elles se retrouvent pour des matériaux déposés par d'autres approches. Les techniques de dépôts étudiées et/ou élaborées dans le cadre de ces travaux de thèse vont ainsi permettre de reproduire ces résultats.

4.2.2.1 Le cas des SiOCH recuits sous UV.

Différents SiOCH ont été déposés sur QCM à partir de 3MS et recuits sous UV pendant différentes durées. Des porosités comprises entre 5 et 17% sont accessibles par cette technique en fonction du temps de recuit choisi, comme le rappelle la **Figure 4.27**. Cette figure présente en effet la porosité accessible de ces matériaux pour plusieurs temps de recuit UV et différentes gammes de pressions relatives.

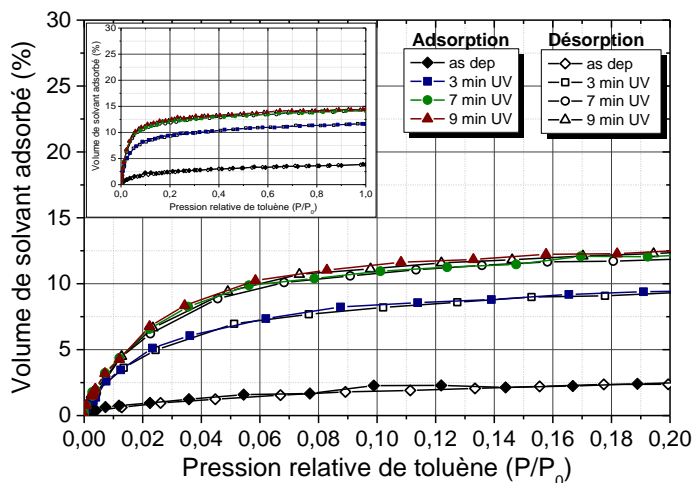


Figure 4.27 : Evolution du volume de solvant adsorbé en fonction de la pression partielle de toluène. Un agrandissement sur les faibles pressions partielles est présenté.

Afin d'étudier sous gaz la réponse de ce type de matériaux, des QCM ont été fonctionnalisés par 130 nm et 260 nm de couches de 3MS recuits 7 min sous UV. Ces couches minces ont ensuite été exposées à différentes concentrations de toluène. Un exemple de réponse cinétique obtenue est présenté en **Figure 4.28**. Une réponse très rapide est toujours obtenue, et est accentuée aux faibles concentrations en raison de la présence d'un pulse de concentration (comme par exemple lors du premier créneau de concentration).

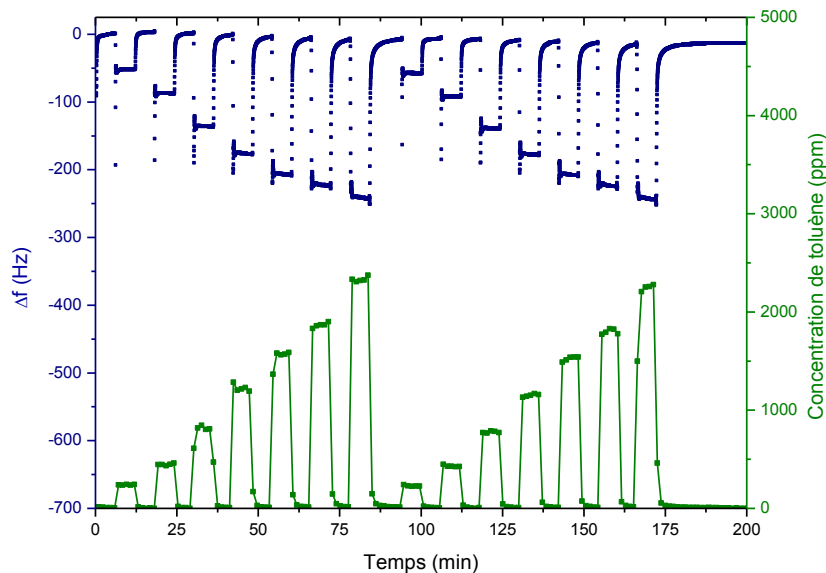


Figure 4.28 : Evolution de l'écart de fréquence d'un QCM fonctionnalisé avec une couche de 3MS recuite sous UV durant 7 min pour plusieurs concentrations de gaz. La couche mince considérée présente une porosité de 14% et une épaisseur de 128 nm.

Plutôt que de présenter les données obtenues par QCM selon les unités habituelles (notamment les concentrations en partie par million), il est ici judicieux de comparer les isothermes obtenues par QCM et EP. Chaque isotherme a été traduite en quantité de toluène adsorbée par quantité de matière déposée pour une meilleure comparaison entre les différentes techniques [36]. La **Figure 4.29** présente les résultats de ces mesures en fonction de la pression relative de toluène.

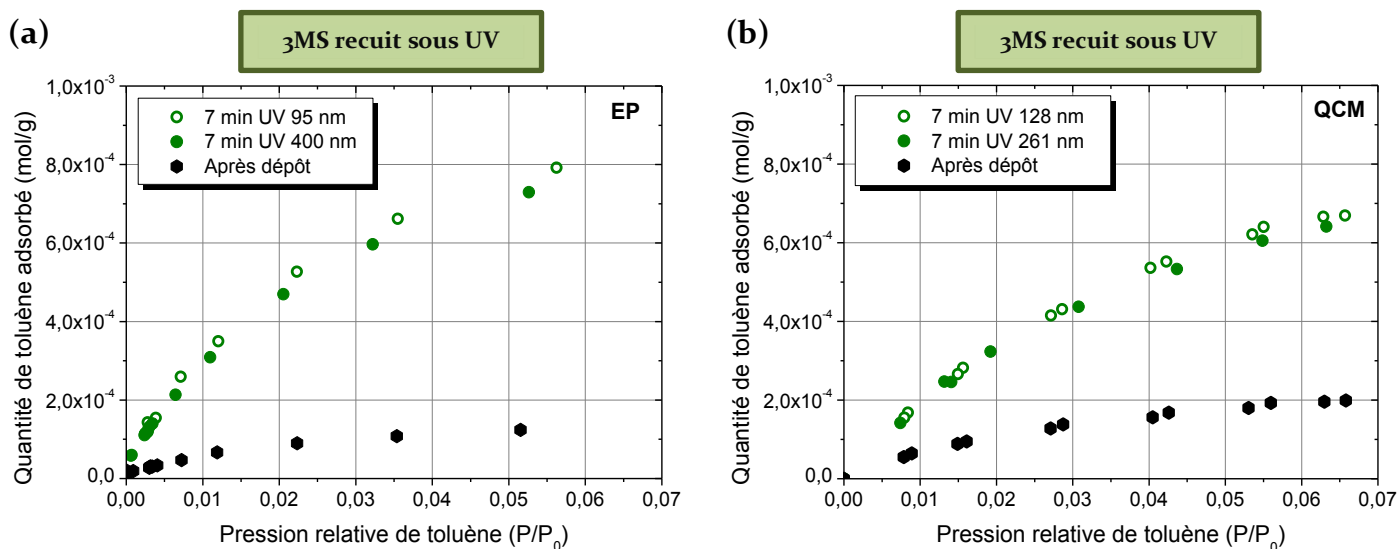


Figure 4.29 : Evolution de la quantité de toluène adsorbée pour différentes épaisseurs de couches minces de 3MS recuites 7 min sous UV et mesurée soit par (a) ellipsoporosimétrie ou par (b) microbalance à quartz. Une couche de 3MS déposées dans les conditions standards détaillées dans le chapitre 3 est présentée à titre de comparaison.

Plusieurs observations s'imposent. Tout d'abord, l'épaisseur de la couche étudiée a un impact sur l'interaction avec le toluène, et ce jusqu'à 400 nm. Un effet en volume est ici aussi observé, puisque les deux isothermes se superposent. Cette première information avait été mentionnée lors de l'élaboration de ces matériaux en début de chapitre et est illustrée ici.

D'autre part, les mesures réalisées par EP et par QCM présentent un bon accord, puisque les mêmes ordres de grandeurs de quantités de toluène adsorbées sont détectés selon les deux techniques (de l'ordre de quelques 10^{-4} mol.g⁻¹). Quelle que soit la méthode utilisée, la même conclusion s'impose : une couche mince de 3MS recuite sous UV capte davantage de toluène (à quantité de matière égale) qu'une couche non recuite. Une réponse plus de trois fois supérieure est obtenue.

Cette meilleure affinité vis-à-vis du toluène peut ici aussi s'expliquer par l'introduction de porosité, comme cela avait été observé dans le cas de SiOCH déposés par voie porogène. L'augmentation de la porosité ouverte et donc de la surface accessible au gaz explique cet accroissement de la sensibilité du matériau vis-à-vis du toluène. Une dernière catégorie de SiOCH poreux permet d'observer cet effet : celui des SiOCH « moussés ».

4.2.2.2 *Le cas des SiOCH recuits avec croûte.*

Le procédé réalisé afin d'obtenir le moussage de couches minces de SiOCH déposées par PECVD a été appliqué aux QCM. Différents matériaux ont été déposés afin d'atteindre les porosités allant jusqu'à 30% environ pour des couches déposées à partir de 3MS et jusqu'à 50% pour celles déposées à partir d'OMCTS. Les matériaux déposés à partir de 3MS ont été plus intensivement étudiés ici, dans la mesure où ils présentent des tailles de pores bien caractérisées par rapport à celles suspectées pour les SiOCH moussés à partir d'OMCTS. Des résultats ont cependant aussi été obtenus pour des couches d'OMCTS moussées et seront présentés en fin de partie.

Déposés sur QCM puis gravés par HF gaz afin de retirer leur croûte de SiO₂, différentes couches de 3MS moussées ont été exposées à plusieurs concentrations de toluène. La **Figure 4.30** présente la réponse en fonction du temps d'un QCM fonctionnalisé à l'aide dans le cas d'une couche moussée 7 min. Une réponse toujours très rapide est observée, mais surement accélérée par la présence de pulses parasites de concentration. Cette observation est notable puisqu'il représente le premier résultat de ce type de matériau sur QCM.

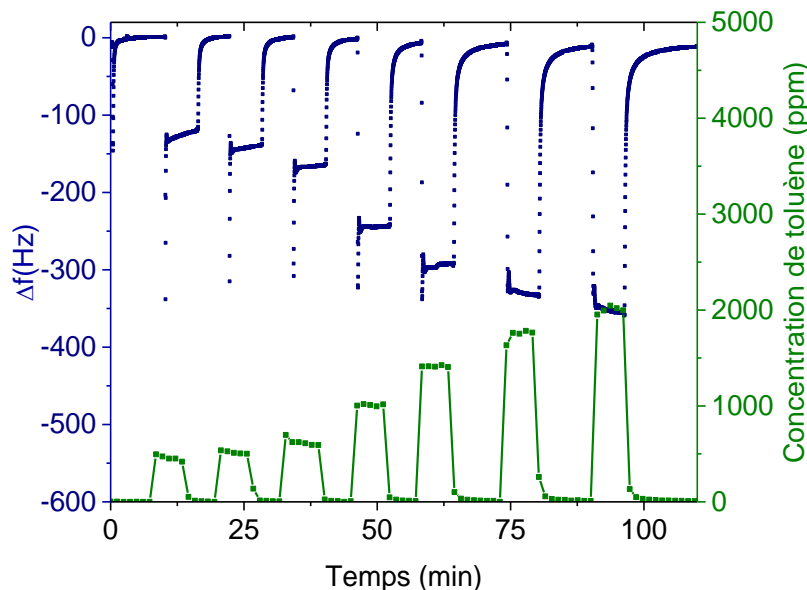


Figure 4.30 : Evolution de l'écart de fréquence d'un QCM fonctionnalisé avec une couche de 3MS moussée durant 7 min pour plusieurs concentrations de gaz. La couche mince considérée présente une porosité de 23% et une épaisseur de 240 nm.

La **Figure 4.31** présente les résultats de ces mesures réalisées soit par EP (en **Figure 4.31.a**), soit par QCM (en **Figure 4.31.b**). Une première observation est qu'une couche de 3MS moussée sur QCM interagit effectivement avec le toluène injecté dans son environnement.

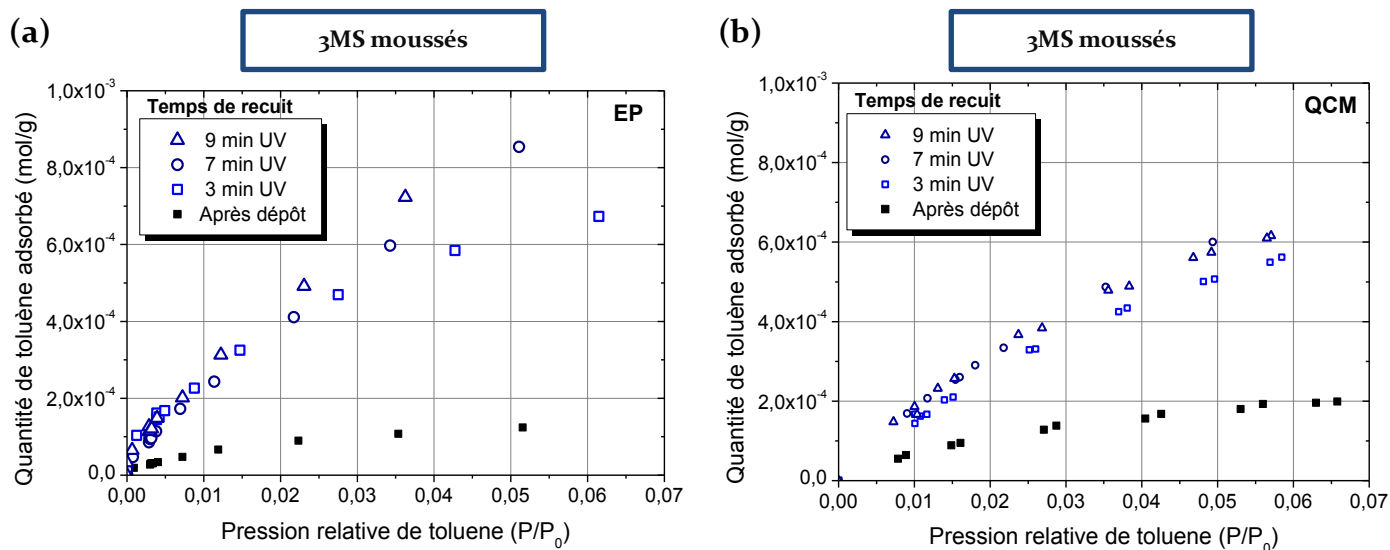


Figure 4.31 : Evolution de la quantité de toluène adsorbée pour différentes couches minces de 3MS moussées et mesurée soit par (a) ellipsoporosimétrie ou par (b) microbalance à quartz. Une couche de 3MS déposées dans les conditions standards détaillées dans le chapitre 3 est présentée à titre de comparaison. Les données sont normalisées par les quantités de matière déposées.

Ce matériau développé pour la première fois lors de ces travaux de thèse présente ainsi une très bonne affinité vis-à-vis du toluène. Sa réponse est en effet près de 3 fois supérieure à celle d'un 3MS peu poreux déposé dans des conditions standards détaillées en chapitre 3.

Cette première constatation faite, une seconde apparaît puisque les deux SiOCH moussés durant 7 et 9 min présentent des comportements très proches vis-à-vis du toluène. La réponse d'un matériau recuit 3 min semble légèrement inférieure aux deux autres couches, aussi bien lorsque mesurée par QCM que par EP. Elle reste cependant proche de celle de 3MS recuits plus longtemps et plus élevée que celle d'un matériau non recuit. Ce matériau présente une porosité ouverte de 12% seulement.

Afin d'étayer les résultats présentés plus haut par une comparaison avec un matériau présentant 50% de porosité, une couche d'OMCTS a été déposée sur QCM et moussée durant 7 min. Les **Figure 4.32.a** et **Figure 4.32.b** présentent respectivement les résultats obtenus par EP et par QCM. Une couche moussée à partir de 3MS est présentée à titre de comparaison. Dans les deux cas la quantité de toluène adsorbée augmente avec la pression relative. Néanmoins, les deux expériences fournissent deux conclusions différentes. En effet, la couche moussée à partir d'OMCTS présente une moins bonne réponse vis-à-vis du toluène qu'une couche moussée à partir de 3MS. En revanche, les mesures réalisées par QCM et présentées en **Figure 4.32.b** semblent indiquer une conclusion opposée : à savoir que les deux couches présentent la même affinité envers le toluène.

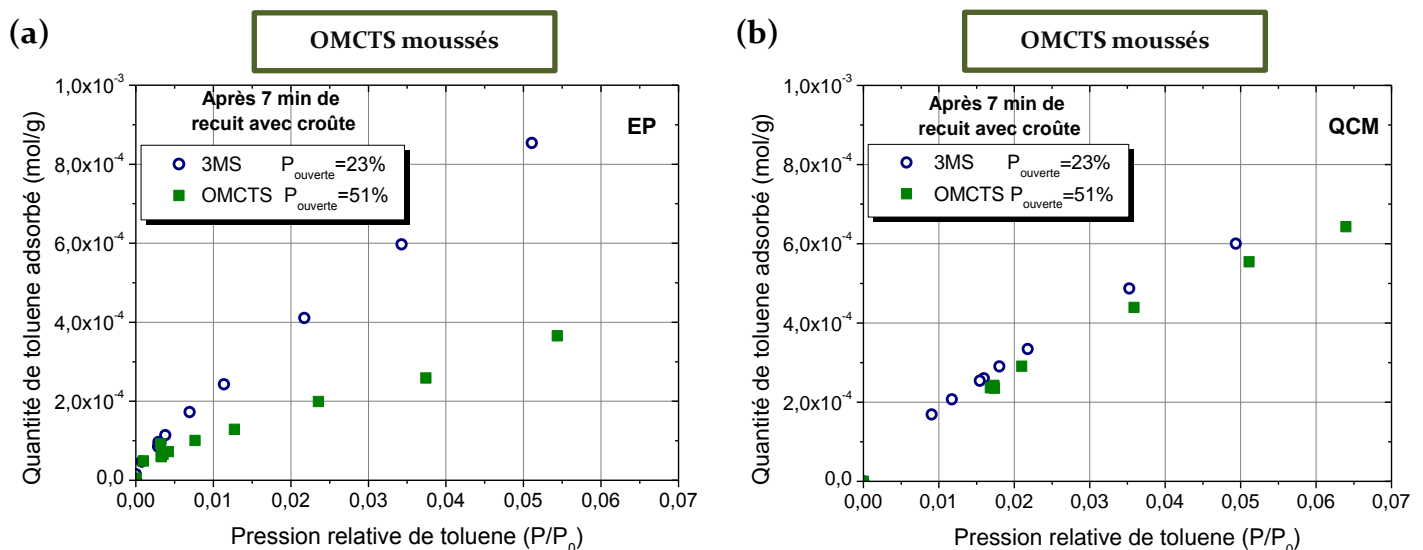


Figure 4.32 : Evolution de la quantité de toluène adsorbée pour des couches minces moussées à partir de 3MS et d'OMCTS et mesurée soit par (a) ellipsoporosimétrie ou par (b) microbalance à quartz. Les données sont normalisées par les quantités de matière déposées.

Les expériences par EP ont pu être reproduites plusieurs fois, tandis que les résultats sur QCM n'ont pas pu l'être. Il est serait donc judicieux de supposer les données extraites par microbalance à quartz sujettes à caution. La différence pourrait être due à une mauvaise évaluation de l'épaisseur moussée sur le QCM. L'origine de cette erreur n'a pu être identifiée et l'expérience nécessite d'être reproduite.

La **Figure 4.32.a** permet néanmoins de faire des remarques. Selon cette figure, la couche d'OMCTS moussée semble avoir une affinité plus faible vis-à-vis du toluène qu'un matériau moussé à partir de 3MS. Or, ces deux couches présentent des porosités ouvertes respectives de 51% et 23%. Il est possible que cette différence vienne de leurs structures, la première étant mésoporeuse tandis que la seconde est microporeuse.

Une autre interprétation peut être proposée en s'appuyant sur leur composition chimique. En effet, comme présenté en chapitre 3, une couche d'OMCTS peu poreux présente déjà une moins bonne réponse qu'une couche de 3MS, et ce probablement en raison de son chargement en liaisons Si-CH₃ plus important. Pour rappel, le **Tableau 4.4** présente le ratio T de ces matériaux. Néanmoins, des ratios T similaires sont obtenus pour ces deux couches moussées, soit respectivement de 0,47 et de 0,46. Leur chargement en groupements méthyles est a priori identique. Il semble donc que cette différence d'affinité ne puisse pas être expliquée par des différences de composition chimique.

Maintenant que le comportement sous gaz des SiOCH poreux a été présenté, il est nécessaire de réaliser une synthèse afin de mettre en évidence les principales tendances.

4.2.3 Discussion de l'impact de la porosité.

4.2.3.1 Synthèse des résultats expérimentaux.

Afin de faire émerger les deux observations mises en évidence par l'étude précédente, il est nécessaire de comparer les isothermes obtenues sur les différents SiOCH poreux.

La **Figure 4.33** présente une telle comparaison, d'une part entre un SiOCH déposé par voie porogène et un organosilicié recuit sous UV, et d'autre part entre un SiOCH déposé par voie porogène et une couche moussée (respectivement en **Figure 4.33.a** et **b**). Ces trois matériaux présentent des porosités respectives de 31%, 14% et 24%.

Dans les deux cas, le matériau le plus poreux (i.e. déposé par voie porogène) capte le plus de toluène lorsque la pression relative est égale à 1. Cette observation est cohérente, puisque c'est à cette valeur qu'est évaluée la porosité de la couche. Elle demeure vraie dans un domaine désigné comme « domaine B » sur les figures.

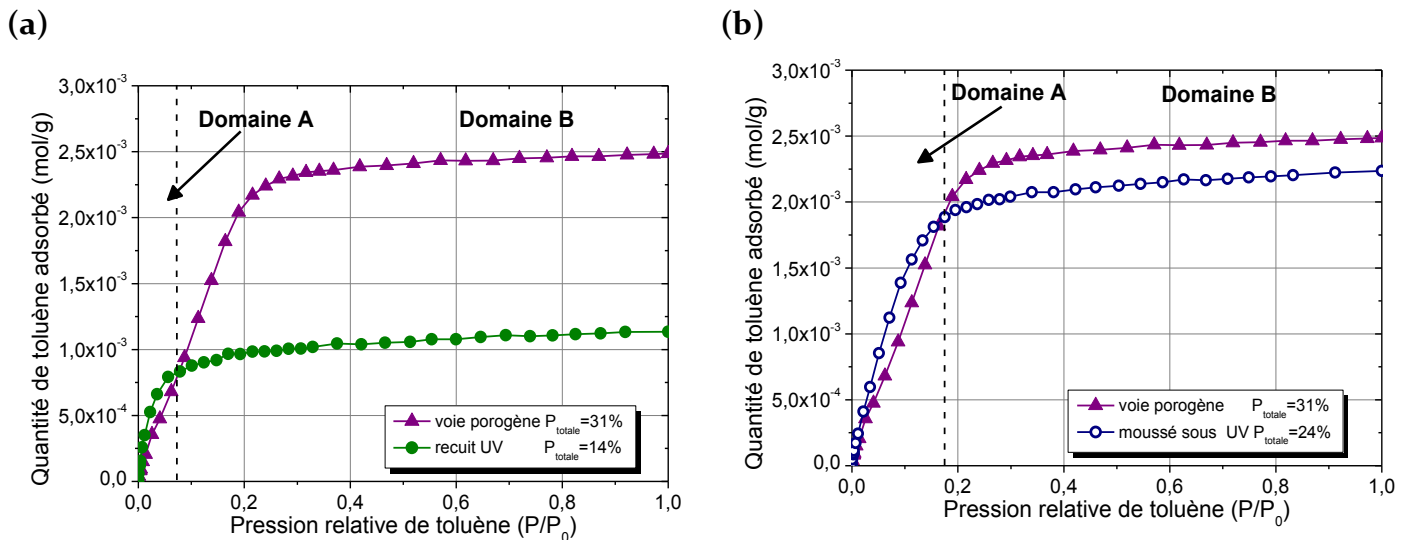


Figure 4.33 : Comparaison des mesures d'EP entre un SiOCH obtenu par voie porogène et (a) une couche de 3MS recuite sous UV et (b) moussée.

Néanmoins, un autre comportement émerge aussi de cette comparaison. En effet, en dessous de $P/P_0 < 0,1$, un autre domaine apparait dans lequel un matériau peu poreux capte davantage de toluène qu'un SiOCH plus poreux (dénommé domaine A sur les figures). Cette observation trouve sa plus claire illustration dans le cas d'une couche de 3MS recuite 7 min sous UV. En effet, dans ce cas présenté en **Figure 4.33.a**, ce SiOCH présentant seulement 14% de porosité interagit avec davantage de toluène qu'une couche poreuse à 31% aux faibles pressions relatives.

Un agrandissement peut être réalisé sur ce domaine A et est présenté en **Figure 4.34. a** et **b**. Il permet d'illustrer l'observation réalisée plus haut, à savoir que les couches de 3MS recuites sous UV avec et sans croûte captent davantage de toluène qu'une couche de SiOCH déposée par voie porogène (bien que cette dernière soit la plus poreuse). De façon plus précise, cette constatation reste vraie jusqu'à $P/P_0 < 0,08$ pour une couche de 3MS recuite sous UV et jusqu'à $P/P_0 < 0,17$ pour une couche de 3MS moussée.

Ce domaine A se situe précisément dans les gammes de concentrations où les mesures QCM ont été réalisées (i.e. en dessous de 2500 ppm environ). Le comportement observé sur EP doit donc pouvoir se confirmer sur ces mesures.

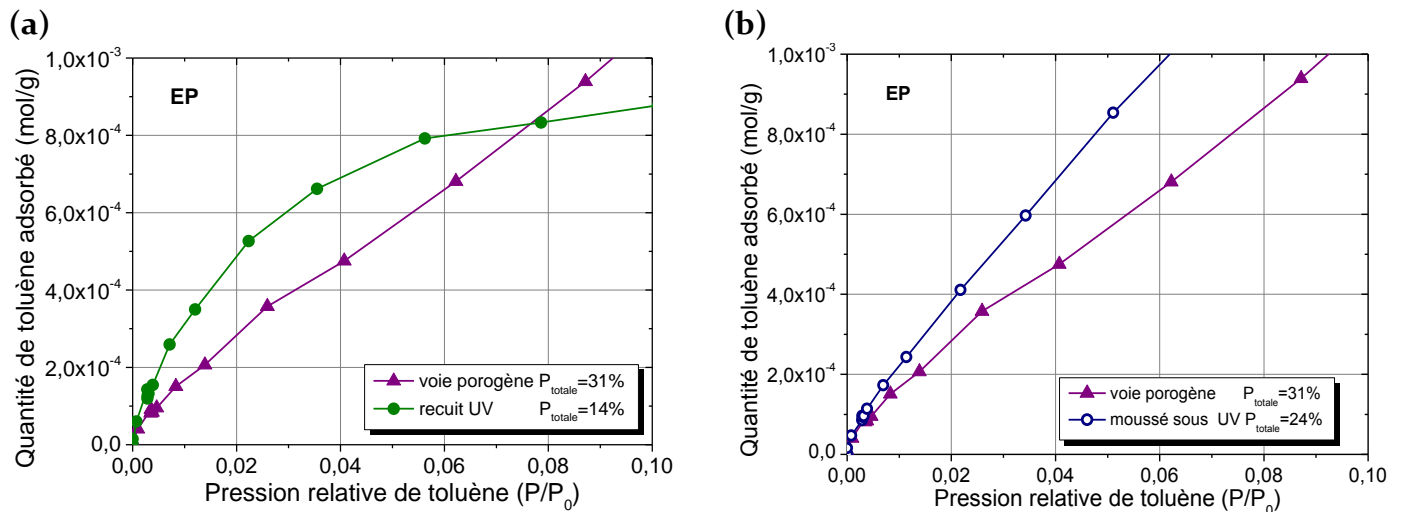


Figure 4.34 : Comparaison aux faibles pressions relatives des quantités adsorbées de toluène mesurées par EP entre une couche déposée par voie porogène et (a) une de 3MS recuite sous UV et (b) une couche de 3MS moussée. Les données sont normalisées par les quantités de matière déposées.

Les **Figure 4.35.a** et **b** présentent les résultats obtenus par QCM pour ces trois matériaux, en réalisant les mêmes comparaisons que précédemment. Bien que les quantités adsorbées soient légèrement plus faibles que celles mesurées par EP, les mêmes tendances se manifestent : les deux SiOCH les moins poreux captent davantage de toluène que celui déposé par voie porogène. La concentration à partir de laquelle une couche recuite sous UV capte moins de toluène qu'une autre déposée par voie porogène n'a pu être déterminée, les mesures n'ayant pas été réalisées au-delà de 2000 ppm.

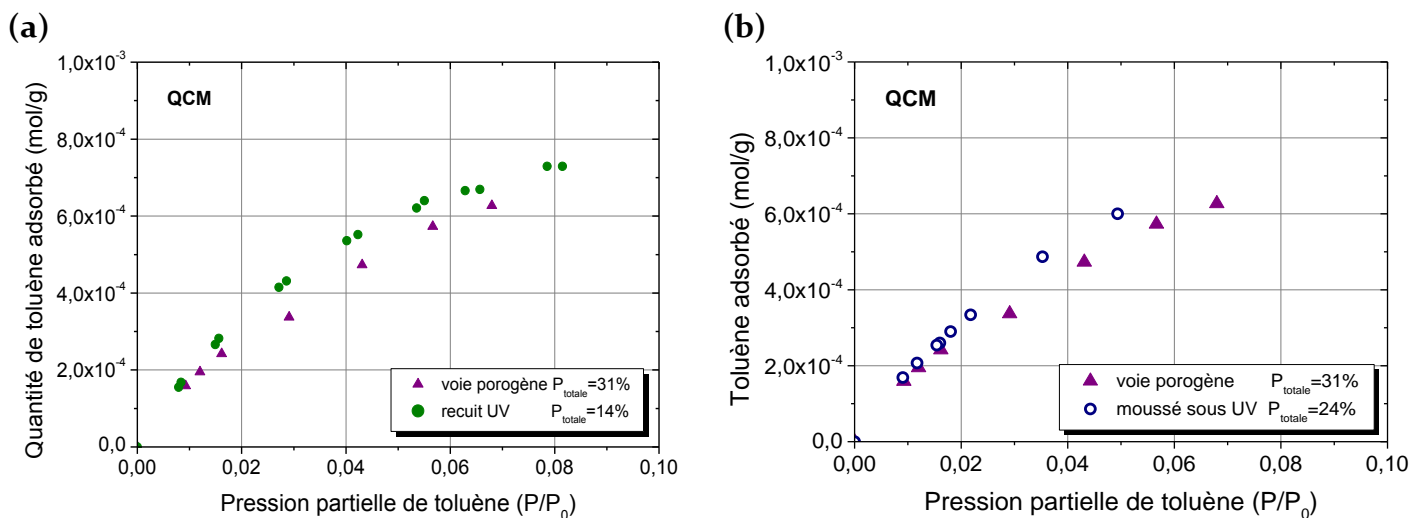


Figure 4.35 : Comparaison aux faibles pressions relatives des quantités adsorbées de toluène mesurées par QCM entre une couche déposée par voie porogène et (a) une de 3MS recuite sous UV et (b) une couche de 3MS moussée. Les données sont normalisées par les quantités de matière déposées.

Comme cela a été mentionné jusqu'à présent, deux observations émergent par conséquent de cette synthèse:

- (1) L'introduction de porosité permet d'accroître leur affinité envers le toluène comparée à un SiOCH peu poreux.
- (2) La valeur de leur porosité ouverte ne permet pas d'expliquer à elle seule leur comportement aux faibles pressions relatives (typiquement pour $P/P_0 < 0,1$ ou à concentration inférieure à 2500 ppm environ).

4.2.3.2 *L'adsorption du toluène aux faibles pressions relatives.*

Le rôle bénéfique de l'introduction de porosité est conforme avec ce qui a été présenté en chapitre 1. L'augmentation de la surface spécifique augmente l'affinité des matériaux envers le toluène.

L'existence des deux domaines A et B reste quant à elle plus difficile à interpréter à l'aide des expériences ayant pu être menées durant ces travaux de thèse. Cependant, les dimensions respectives du toluène et des pores présents au sein des SiOCH microporeux étant proches (le diamètre du toluène étant de 0,568 nm [37]). cela laisse supposer que, dans cette configuration, de plus fortes interactions entre la molécule sonde et les parois des pores pourraient avoir lieu et être observées à faible pressions relatives [38]. Cet effet de confinement a en effet déjà été observé dans le cas de silices. Dans ces travaux, un effet d'amplification est observé lors de l'adsorption de différents gaz à faible pression relative (toluène, méthylène, méthylcyclohexane et *n*-pentane) mais pas pour d'autres gaz, notamment le neopentane.

Néanmoins, mettre en évidence ce type de phénomène nécessiterait des techniques d'analyses expérimentales et théoriques dont l'utilisation dépasse le cadre de ce travail. Les méthodes employées ici ne permettent pas en effet de connaître la structure de la microporosité des matériaux, seulement une estimation du rayon moyen des pores. De plus, au vu de leur dimension dans ces SiOCH (<2 nm), cette évaluation reste peu précise, le modèle de Kelvin atteignant ici ses limites. Or, des phénomènes complexes peuvent avoir lieu sous cette limite, en fonction de la taille des pores. Les problématiques qu'entraînent une telle étude sont présentées en [40].

Récemment, des travaux ont cependant abordé l'analyse des isothermes d'adsorption obtenues sur des SiOCH déposés par voie porogène. A l'aide de simulations par dynamique moléculaire couplées à des mesures d'EP avec différents solvants, des analyses plus poussées des isothermes ont pu être réalisées [59]. Un effet de confinement du toluène a été supposé afin d'expliquer des résultats obtenus. Les comportements

observés lors de l'interaction des différents SiOCH poreux avec le toluène pourraient donc expliquer les interactions accrues. Les dimensions proches entre les pores et la molécule sonde pourraient engendrer un effet de confinement.

Enfin, peu évoqué jusqu'ici mais toujours présent, l'impact de la composition chimique est difficile à décorrélérer de celui de la porosité des matériaux. Cette décorrélation a pu être possible dans le cas des couches de γ MS et d'OMCTS moussées 7 min car ces dernières présentent des compositions chimiques très proches. Proposer une interprétation complète des phénomènes observés jusqu'ici requiert sans doute d'y parvenir, ce qui n'a pu être réalisé dans le cadre de ces travaux.

Les SiOCH étudiés jusqu'ici ont été développés pour une application précise : fonctionnaliser une nano-poutre résonnante et la rendre ainsi sensible aux BTEX. La fin de ce chapitre est dédiée à cette démarche.

4.3 Vers l'application des SiOCH à la détection de gaz par nano-poutres résonnantes.

Trois points au moins doivent être considérés avant d'appliquer les SiOCH poreux à la détection de gaz par nano-poutre :

- (1) La détermination du matériau présentant la meilleure affinité aux gaz.
- (2) Son vieillissement.
- (3) Son dépôt sur un nano dispositif.

4.3.1 Discussion de leur affinité vis-à-vis du toluène.

Comme cela a déjà été mentionné, des sensibilités au toluène supérieures à celles des matériaux classiquement déposés par voie porogène ont été mesurées pour des matériaux recuits sous UV et moussés. La **Figure 4.36.a** récapitule ce travail via les mesures réalisées par QCM.

Une autre méthode pour classer ces différents matériaux est l'utilisation du concept de coefficient de partition. Ce facteur K fournit des informations sur l'affinité des SiOCH (comme cela a été présenté en chapitre 3) mais n'a pas été utilisé pour le moment dans le cas des matériaux poreux étudiés ici.

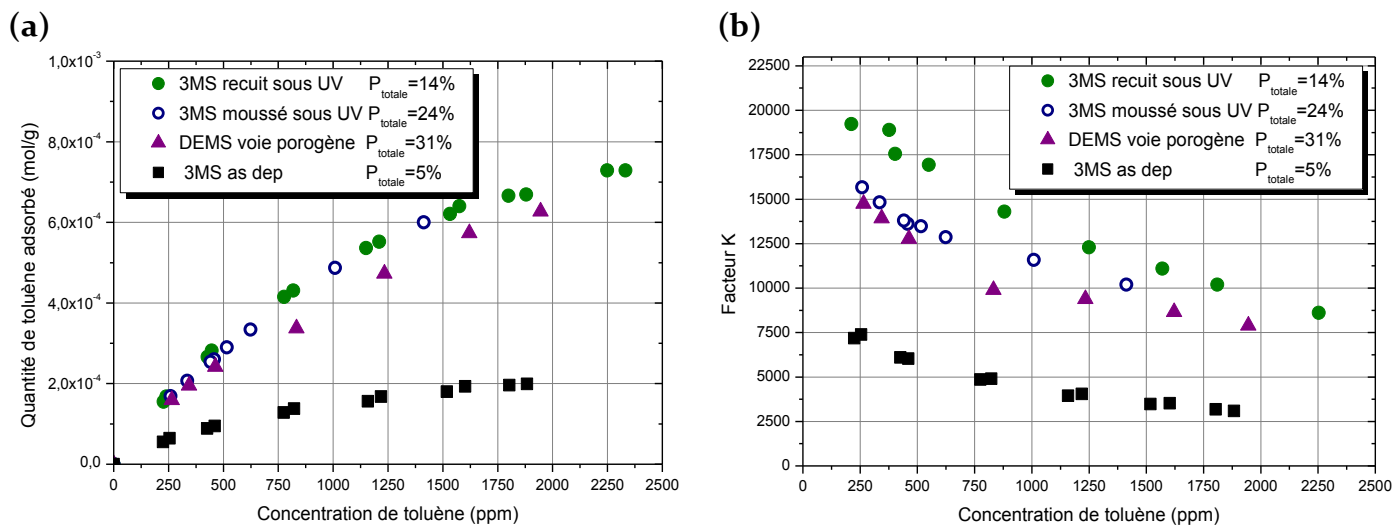


Figure 4.36 : Comparaison des différents matériaux poreux déposés par voie porogène, recuit UV et moussage via (a) leurs quantités de toluène adsorbées par quantité de matière et (b) leurs facteurs K en fonction de la concentration de toluène.

Ce facteur de mérite est tracé en fonction de la concentration de toluène en **Figure 4.36.b**. Comme le montre cette figure, l'introduction de porosité permet toujours d'atteindre des coefficients de partition supérieurs par rapport à un matériau peu poreux (ici une couche de 3MS déposée selon les paramètres standards présentés en chapitre 3). Des facteurs proches de 18 000 sont obtenus pour des matériaux poreux, là où le maximum obtenu pour des SiOCH dits denses est de 11 000 environ (ou 9000 ici dans le cas d'un 3MS déposé dans les conditions standards décrites en chapitre 3).

Le classement des différents matériaux poreux diffère selon qu'il est réalisé via le facteur K ou via la quantité de toluène adsorbée normalisée par la quantité de matière de SiOCH. Cette apparente contradiction s'obtient ainsi pour les 3MS recuits avec et sans croûte, selon le paramètre d'évaluation choisi (le facteur K d'un côté, la quantité de toluène adsorbée de l'autre). Un 3MS moussé présente ainsi un facteur K inférieur à un 3MS recuit sous UV alors que les quantités de matière mesurées par QCM et EP confirment une affinité au toluène semblable. Ceci s'explique si on rappelle la définition du facteur K :

$$K = \frac{\Delta f}{(\Delta f)_{\text{dépôt}}} \frac{\rho}{C} \quad \text{Équation 4.1}$$

Soit :

$$K = \frac{q_{\text{toluène}}}{m_0} \frac{\rho}{C} \quad \text{Équation 4.2}$$

Où $q_{\text{toluène}}/m_0$ est la quantité de toluène adsorbée par quantité de matière de SiOCH déposée sur le QCM, ρ leur masse volumique et C la concentration de toluène considérée. Comme le montre cette équation, la masse volumique des matériaux intervient dans l'expression du facteur K. Or, alors que pour les SiOCH dits denses ce paramètre ne varie que très peu (entre 1,3 et 1,2 g.cm⁻³ environ), sa valeur change fortement dans le cas des SiOCH poreux. En effet, la masse volumique des matériaux obtenus par moussage est de l'ordre de 0,9 g.cm⁻³. En conséquence, un 3MS recuit est de par son facteur K plus sensible au toluène qu'un 3MS moussé car ces deux matériaux interagissent avec autant de toluène à quantité de matière égale mais présentent des masses volumiques très différentes (respectivement 1,17 g.cm⁻³ et 0,99 g.cm⁻³).

De par les contraintes liées à l'application visée, le matériau le plus pertinent est celui captant le plus de gaz à épaisseur donnée. En effet, une épaisseur trop importante risquerait d'emprisonner la nano-poutre. De ce point de vue, le facteur K permet de classer les matériaux et de désigner les couches de 3MS recuites sous UV comme les plus intéressantes. Le **Tableau 4.5** récapitule les différents facteurs K obtenus en fonction des SiOCH considérés ainsi que certaines de leurs caractéristiques. Tous les matériaux poreux étudiés présentent des facteurs K vis-à-vis du toluène très élevés. Des valeurs au-delà de 16 000 sont en effet atteintes. Cependant, les couches de 3MS recuites sous UV présentent des réponses notablement plus élevées puisque des facteurs K de 22 700 sont atteints.

SiOCH	Porosité ouverte (%)	Rayon moyen de pores selon le modèle de		Ratio T $\left(T = \frac{Si - (CH_3)_n}{Si - (CH_3)_n + Si - O - Si}\right)$	K _{Langmuir}
		Kelvin (nm)	Dubinin-Raduskevitch (nm)		
DEMS déposé par voie porogène	31	1,3	0,7	0,31	16800
3MS recuit sous UV	14	0,7	0,6	0,40	22700
3MS moussé	23	1,1	0,7	0,47	17200

Tableau 4.5 : Récapitulatif des caractéristiques et des facteurs K des différents SiOCH poreux étudiés sous gaz.

Avant d'aborder l'application de ces matériaux aux nano-poutres, un dernier élément est important à évaluer, celui du comportement dans le temps de ces matériaux.

4.3.2 Etude de vieillissement.

Différentes expériences ont été réalisées pour connaître le comportement à plus ou moins long terme de ces matériaux poreux déposés par PECVD. Des QCM fonctionnalisés avec des SiOCH déposés par voie porogène et par moussage ont notamment été exposés à l'air ambiant pour des durées allant de 12h à 72h. Les écarts de fréquence de ces QCM en fonction de la concentration de toluène sont présentés en **Figure 4.37** pour plusieurs temps de vieillissement.

Comme le montre cette figure, une atténuation des écarts de fréquence est observable pour des matériaux déposés par les deux techniques de dépôts (porogène ou moussage respectivement en **Figure 4.37.a** et **Figure 4.37.b**). Cette baisse n'est pas négligeable puisqu'elle est de 14% après 72h dans le cas d'un SiOCH déposé par voie porogène et présentant 31% de porosité. La baisse des quantités adsorbées en fonction des concentrations de toluène injectées peut donc s'expliquer via l'adsorption d'espèces plus lourdes et moins aptes à se désorber uniquement par flux d'azote. Il est possible de supposer que ces espèces présentes dans l'air ambiant s'adsorbent au sein des matériaux poreux, occupant ainsi des sites d'adsorption et empêchant le toluène d'y accéder.

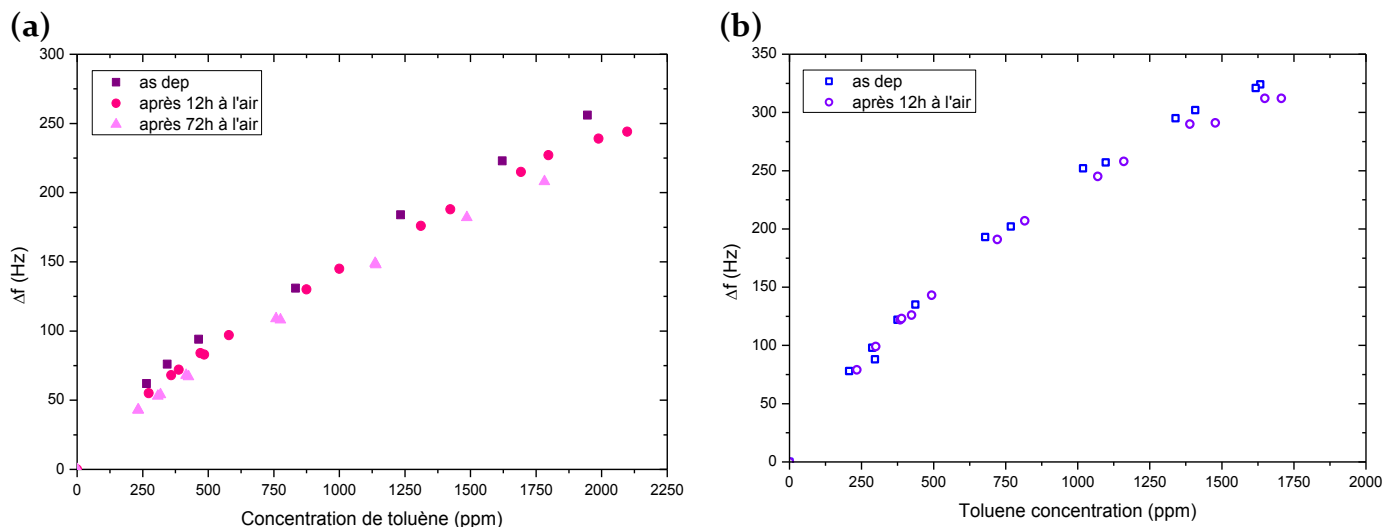


Figure 4.37 : Evolution des écarts de fréquence en fonction de la durée d'exposition à l'air ambiant d'un SiOCH déposé (a) à partir de DEMS par voie porogène et présentant 31% de porosité et (b) à partir de 3MS par moussage et présentant 27% de porosité.

Cette observation se vérifie sur une plus longue durée dans le cas de 3MS recuits sous UV et présentant une porosité de 11% environ, comme le montre la **Figure 4.38**. Une exposition à l'air de 3 semaines induit une perte d'un facteur 5 des écarts de fréquence à

2500 ppm de toluène. La perte de sensibilité s'obtient majoritairement dès la première semaine d'exposition à l'air, et les purges à l'azote ne suffisent pas pour revenir à la sensibilité initiale donc pour désorber d'éventuelles espèces adsorbées.

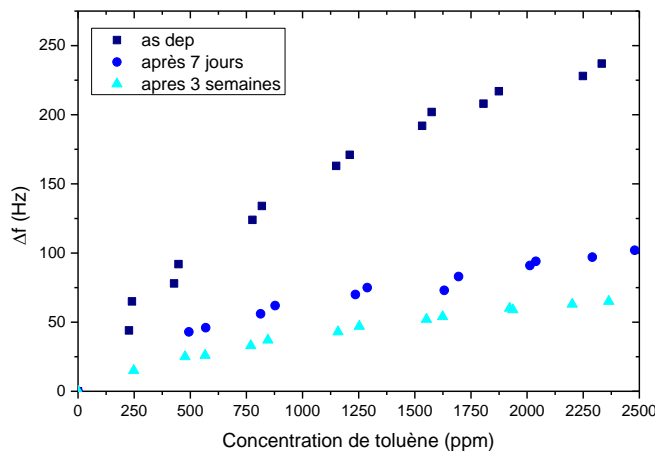


Figure 4.38 : Evolution des écarts de fréquence en fonction de la durée d'exposition à l'air ambiant d'un SiOCH déposé par recuit UV sans croûte et présentant 11% de porosité.

Le vieillissement des SiOCH observé est peut-être en partie dû à l'occupation des sites d'adsorption par des molécules. Puisque une purge à l'azote ne suffit pas à régénérer les couches minces, il est probable que ces molécules soient plus lourdes, et donc plus difficile à désorber. Cette observation est cohérente avec celles réalisées par Lépiny et al. [41]. Cette étude a mis en évidence la diminution de la porosité des SiOCH poreux avec le temps d'exposition à l'air. La réduction du volume accessible est supposé liée à l'adsorption d'eau mais aussi d'espèces plus fortement adsorbées, ce qui est cohérent avec les observations réalisées ici. Un traitement thermique adéquat de ces couches a été proposé par Lépiny et al. [41] pour désorber ces espèces. Ce protocole constitué par un recuit à 200°C durant 5 min a pu être réalisé dans le cadre des mesures réalisées par QCM, et la **Figure 4.39** en présente les résultats. Comme le montre cette figure, le recuit permet de régénérer le matériau vieilli 6 mois et de revenir à une réponse proche de celle après dépôt. L'importante perte de sensibilité après 6 mois de vieillissement est donc compensée par ce recuit.

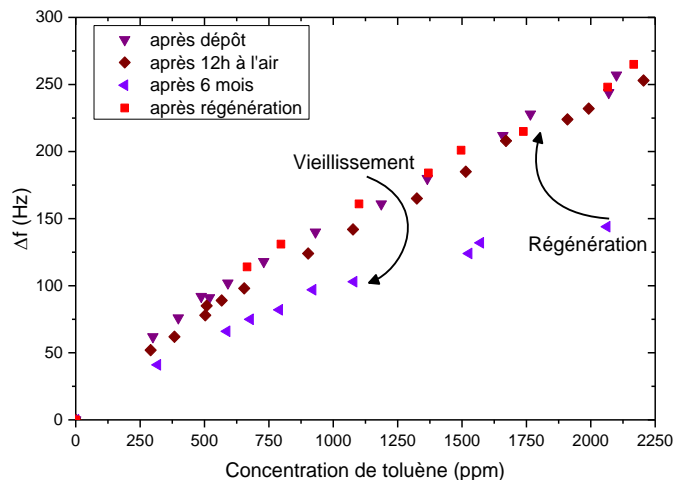


Figure 4.39 : Evolution des écarts de fréquence d'un SiOCH déposé par voie porogène présentant 26% de porosité en fonction de la durée d'exposition à l'air ambiant et après un recuit thermique à 200°C durant 5 min.

La capacité de régénérer ces matériaux même après 6 mois de vieillissement laisse en effet entrevoir des perspectives intéressantes pour l'application de ces matériaux à des dispositifs nanométriques. Des dépôts sur nano-poutres de silicium ont été réalisés, et les premiers résultats sont présentés dans la partie suivante.

4.3.3 Dépôts de SiOCH sur nano-poutres de silicium.

Les QCM ont été utilisés afin de développer de nouvelles couches sensibles en raison de leur coût réduit et de leur utilisation relativement rapide et peu complexe. Leur application dans le cadre d'un produit commercial est néanmoins difficile à cause de leurs dimensions et de leur sensibilité somme toute limitée. C'est pour ces raisons qu'ont été développés au sein du Léti des dispositifs nanométriques. Fonctionnalisés par une couche sensible et couplés à un dispositif de séparation des gaz, ils peuvent être appliqués à la détection gaz.

Ces dispositifs sont constitués de nano-poutres résonnantes opérant entre 10 MHz et 100 MHz. Pilotées via des forces électrostatiques, leur déplacement dans le plan est détecté à l'aide de deux jauges piézorésistives. La **Figure 4.40.a** présente une image d'un réseau constitué de ces structures nanométriques. De façon générale, sa fabrication s'appuie sur une approche « top-down » et sur des procédés d'intégration à très grandes échelles compatibles avec les technologies CMOS. Une description plus détaillée de sa fabrication pourra se trouver ailleurs ([42] par exemple). Réalisée sur un substrat avec oxyde enterré (Silicon-on-insulator (SOI) wafer), la zone correspondant à la nano-poutre est structurée via une photo/électro lithographie. Deux couches d'oxydes et d'AlSi sont déposées puis gravées afin de réaliser les interconnexions et contacts du réseau de nano-

poutres. Ces interconnexions apparaissent clairement sur la **Figure 4.40.a**. Les nano-poutres sont finalement libérées via une gravure HF gaz, comme présenté en **Figure 4.40.b**. D'une largeur comprise entre 50 nm et 200 nm et longue de 1 μm à 10 μm , la nano-poutre évolue dans un espace de quelques centaines de nanomètres.

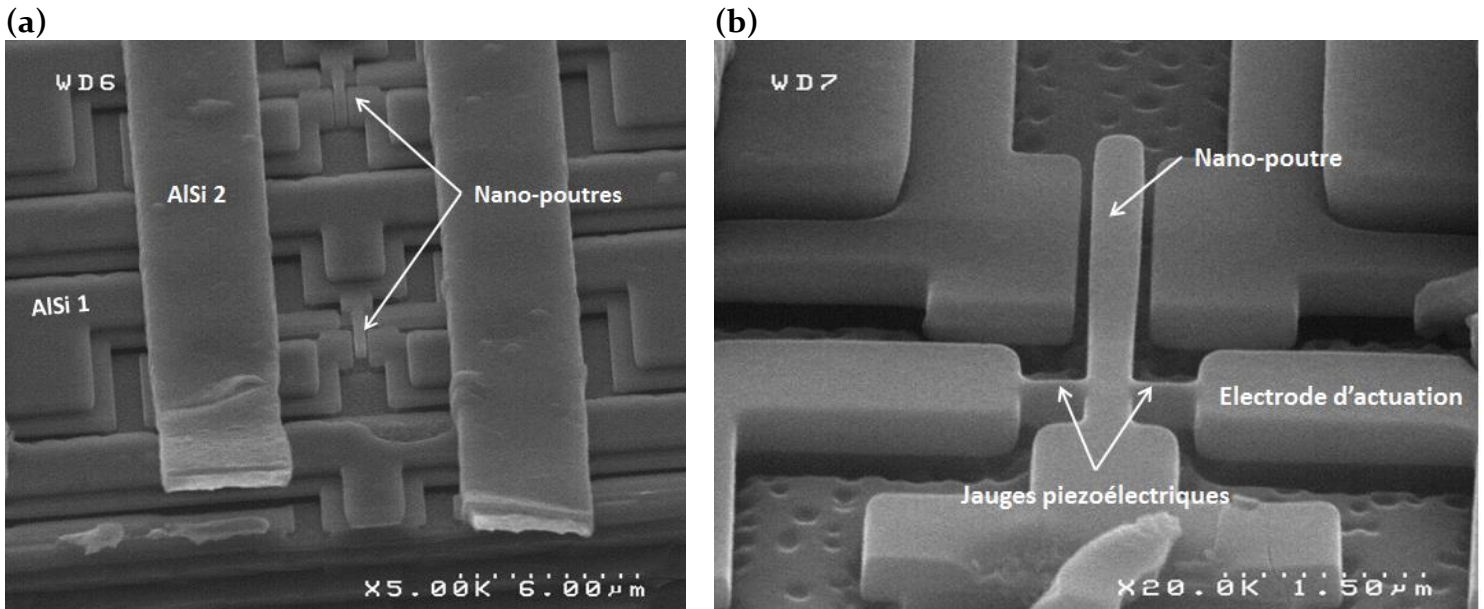


Figure 4.40 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage (a) d'un réseau de nano-poutres reliées par deux niveaux métalliques et (b) d'une nano poutre individuelle.

La **Figure 4.40.b** illustre bien les problématiques liées à la fonctionnalisation de ce type de nano-poutre. Un dépôt en solution nécessiterait une étape de séchage, cette dernière pouvant être préjudiciable au capteur en raison des forces de capillarité en jeu (pouvant induire la rupture de la nano-poutre). L'épaisseur doit être suffisamment contrôlée pour ne pas boucher les espaces libres autour de la structure. Différents matériaux ont été étudiés durant ces travaux de thèse, et certains ont été déposés sur ces nano-poutres. La **Figure 4.41** en présente un exemple dans le cas d'une couche de SiOCH déposé à partir de 3MS à 150°C (dont les conditions de dépôts sont données en chapitre 3). Un dépôt de 140 nm est en effet obtenu sur la face à fonctionnaliser, pour un dépôt de 40 nm sur les flancs.

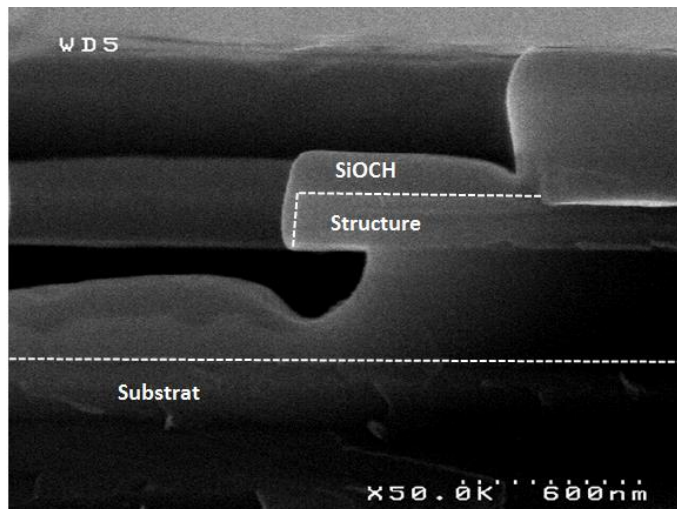


Figure 4.41 : Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'un dépôt de SiOCH réalisé afin de fonctionnaliser une nano-poutre.

Ces structures fonctionnalisées ont ensuite été testées sous gaz, afin d'étudier leur réponse. Les premiers résultats obtenus s'avèrent prometteurs (observation d'écarts de fréquence en présence de pentane), mais nécessitent une étude plus complète afin de tirer des conclusions.

4.4 Conclusion.

Ce chapitre a été l'occasion d'étudier l'interaction du toluène avec des SiOCH poreux. Afin de proposer une interprétation de cette interaction mais aussi de proposer de nouveaux matériaux plus sensibles à ce gaz, différentes techniques de dépôt ont été mises en œuvre. En complément de la voie classique qu'est l'approche porogène pour déposer des SiOCH poreux, d'autres techniques comme le recuit UV ou l'approche par moussage ont été étudiées. Ces techniques ont ainsi permis d'obtenir différentes familles de SiOCH poreux et de proposer une interprétation de l'interaction dans le cas de SiOCH porogène.

En effet, ce chapitre a permis de mettre en lumière un effet a priori non intuitif : le fait qu'un matériau très poreux n'est pas nécessairement le plus adapté pour capter du toluène à faible concentration. L'introduction de porosité dans les SiOCH a clairement un effet bénéfique sur leur affinité vis-à-vis du toluène, mais la notion de porosité totale ne suffit pas à elle seule pour caractériser le comportement de ces matériaux à faible concentration. Malgré des porosités totales très différentes, des isothermes superposées sont parfois obtenues dans ce régime de concentration et ce, aussi bien par des mesures réalisées par QCM que par EP. Cette observation a trouvé sa plus probante démonstration dans le cas d'un 3MS recuit sous UV. Ce matériau, bien que moins poreux qu'un SiOCH déposé par voie porogène (11% contre 32%), présente aux basses pressions relatives une

meilleure affinité. Ce comportement atypique se retrouve dans une moindre mesure pour un 3MS moussé.

Proposer une interprétation passerait par une bonne connaissance de la structure de la microporosité de ces matériaux. Or cette dernière est mal connue à ces dimensions, et le rayon moyen de pores fourni par le modèle de Kevin est trop sujet à caution pour en tirer des conclusions solides. D'autre part, décorrélérer l'impact de la chimie de celui de la porosité est une étape importante pour proposer une telle interprétation. Une étude plus poussée alliant simulation par dynamique moléculaire et analyse théoriques des isothermes d'adsorption a récemment été tenté dans la littérature pour pallier à ces difficultés. Ce travail était cependant au-delà des objectifs de ces travaux de thèse.

Afin d'appliquer ces différents matériaux à la détection de gaz par nano-poutre de silicium, un bilan a été réalisé concernant leur affinité, puis des expériences de vieillissement ont été réalisées. Un vieillissement peu important est observé pour de courtes durées (quelques jours), mais s'accroît après plusieurs mois. Une solution pour régénérer ces matériaux et recouvrir leur sensibilité d'origine est celle d'un recuit thermique de faible durée. Evalué dans le cadre de l'ellipso-porosimétrie par Lépinay et al. [41], ce traitement s'avère efficace jusqu'à 6 mois de vieillissement dans le cas d'un SiOCH poreux déposé par voie porogène. Cette perte de sensibilité des matériaux est imputée à une adsorption d'espèces plus lourdes. Non désorbées par un flux d'azote, ces espèces occupent probablement des sites disponibles au sein de la couche, empêchant le toluène d'y accéder et abaissant la sensibilité des matériaux. Le recuit thermique permet de fournir l'énergie nécessaire à la désorption de ces espèces.

Finalement, certains matériaux ont été déposés sur des dispositifs nanométriques développés au sein du Léti. Ces structures ont ensuite été testées sous gaz et des premiers résultats prometteurs ont été obtenus. Ils laissent envisager de nouveaux travaux concernant le choix de ces matériaux pour la détection gaz par nano/micro-dispositifs.

Références bibliographiques

- [1] K. S. W. Sing, F. Rouquerol, P. Llewellyn, and J. Rouquerol, "9 - Assessment of Microporosity," in *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, F. R. R. S. W. S. L. Maurin, Ed. Oxford: Academic Press, 2014, pp. 303–320.
- [2] M. Baklanov, P. S. Ho, and E. Zschech, Eds., *Advanced interconnects for ULSI technology*. Hoboken, NJ: Wiley, 2012.
- [3] A. Grill, V. V. Patel, and S. M. Gates, "Multiphase low dielectric constant material," US6312793 (B1), 06-Nov-2001.
- [4] A. Grill and V. Patel, "Ultralow-k dielectrics prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 6, p. 803, 2001.
- [5] G. Dubois and W. Volksen, "Low-k Materials: Recent Advances," in *Advanced Interconnects for ULSI Technology*, M. R. Baklanov, P. S. Ho, and E. Zschech, Eds. John Wiley & Sons, Ltd, 2012, pp. 1–33.
- [6] A. Grill, S. M. Gates, T. E. Ryan, S. V. Nguyen, and D. Priyadarshini, "Progress in the development and understanding of advanced low k and ultralow k dielectrics for very large-scale integrated interconnects—State of the art," *Appl. Phys. Rev.*, vol. 1, no. 1, p. 01306, Mar. 2014.
- [7] M. R. Baklanov, C. Adelman, L. Zhao, and S. De Gendt, "Advanced Interconnects: Materials, Processing, and Reliability," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 4, no. 1, pp. Y1–Y4, 2015.
- [8] K. Yim, Y. Zheng, S. Nemani, L.-Q. Xia, and E. Hollar, "Ultra low dielectric materials based on hybrid system of linear silicon precursor and organic porogen by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD)," 12-Aug-2004.
- [9] C. Waldfried, Q. Han, O. Escorcía, A. Margolis, R. Albano, and I. Berry, "Single wafer RapidCuring trade; of porous low-k materials," in *Interconnect Technology Conference, 2002. Proceedings of the IEEE 2002 International*, 2002, pp. 226–228.
- [10] A. Zenasni, B. Remiat, C. Waldfried, C. Le Cornec, V. Jousseau, and G. Passemard, "Thermal furnace and Ultraviolet assisted curing impact on SiOCH spin-on ultra low dielectric constant materials," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 6, pp. 1097–1103, Jan. 2008.
- [11] V. Jousseau, A. Zenasni, L. Favennec, G. Gerbaud, M. Bardet, J. P. Simon, and A. Humbert, "Comparison Between E-beam and Ultraviolet Curing to Perform Porous a-SiOC:H," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 5, p. G103, 2007.
- [12] O. Gourhant, V. Jousseau, L. Favennec, A. Zenasni, P. Maury, L. Mage, P. Gonon, and G. Vincent, "Extendibility of the PECVD porogen approach for ULK materials," in *MRS Proceedings*, 2007, vol. 990, pp. 0990–B03.
- [13] A. M. Urbanowicz, K. Vanstreels, P. Verdonck, D. Shamiryan, S. De Gendt, and M. R. Baklanov, "Improving mechanical robustness of ultralow-k SiOCH plasma enhanced chemical vapor deposition glasses by controlled porogen decomposition prior to UV-hardening," *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 10, p. 104122, 2010.
- [14] O. Gourhant, "Élaboration et caractérisation de matériaux à très faible constante diélectrique de type a-SiOCH élaborés par PECVD : application aux interconnexions des circuits intégrés," Joseph Fourier, Grenoble, France, 2008.
- [15] A. Grill and D. A. Neumayer, "Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films: Fourier transform infrared spectroscopy characterization," *J. Appl. Phys.*, vol. 94, no. 10, p. 6697, 2003.
- [16] L. Favennec, "Développement de matériaux diélectriques pour les interconnexions des circuits intégrés a-SiOC:H poreux Ultra Low K et a-SiC:H Low K," Montpellier 2, Montpellier, France, 2005.
- [17] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, "Chapter 1 - Introduction," in *Adsorption by Powders and Porous Solids*, F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. Sing, Eds. London: Academic Press, 2014, pp. 1–26.
- [18] F. N. Dultsev and M. R. Baklanov, "Nondestructive determination of pore size distribution in thin films deposited on solid substrates," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 2, no. 4, pp. 192–194, 1999.
- [19] Q. Wu, E. Srinivasan, and D. Vitkavage, "PECVD methods for producing ultra low-k dielectric films using UV treatment," US7906174 (B1), 15-Mar-2011.
- [20] V. Rouessac, L. Favennec, B. Rémiat, V. Jousseau, G. Passemard, and J. Durand, "Precursor chemistry for ULK CVD," *Microelectron. Eng.*, vol. 82, no. 3–4, pp. 333–340, Dec. 2005.
- [21] F. Iacopi, C. Waldfried, K. Houthoofd, E. P. Guyer, D. M. Gage, G. Carlotti, Y. Travaly, T. Abell, O. Escorcía, G. Beyer, I. Berry, R. H. Dauskardt, and K. Maex, "UV -assisted curing: An effective technique for toughening low-k organosilicate films," presented at the Advanced Metallization Conference (AMC), 2006, pp. 247–254.
- [22] V. Kumar and N. P. Suh, "A process for making microcellular thermoplastic parts," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 30, no. 20, pp. 1323–1329, 1990.
- [23] V. Kumar and J. E. Weller, "A model for the unfoamed skin on microcellular foams," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 34, no. 3, pp. 169–173, 1994.

- [24] S.-T. Lee, C. B. Park, and N. S. Ramesh, *Polymeric foams: science and technology*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2007.
- [25] J. S. Colton and N. Suh, "The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part I: Theoretical considerations," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 485-492, 1987.
- [26] J. S. Colton and N. P. Suh, "The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental results and discussion," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 493-499, 1987.
- [27] J. Hedrick, J. Labadie, T. Russell, D. Hofer, and V. Wakharker, "High temperature polymer foams," *Polymer*, vol. 34, no. 22, pp. 4717-4726, 1993.
- [28] O. Gain, G. Seytre, J. Garapon, J. Vallet, and B. Sillion, "Synthesis and Characterization of Porous Polyimide Films for Dielectric Applications," in *High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials*, vol. 603, M. R. Tant, J. W. Connell, and H. L. N. McManus, Eds. Washington, DC: American Chemical Society, 1995, pp. 200-213.
- [29] V. Jousseume, "Method of preparing thin layers of nanoporous dielectric materials," FR2918997 (B1) Abstract of corresponding document: EP2019152 (A1), 03-Dec-2010.
- [30] F. Iacopi, Y. Travaly, B. Eyckens, C. Waldfried, T. Abell, E. P. Guyer, D. M. Gage, R. H. Dauskardt, T. Sajavaara, K. Houthoofd, P. Grobet, P. Jacobs, and K. Maex, "Short-ranged structural rearrangement and enhancement of mechanical properties of organosilicate glasses induced by ultraviolet radiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 5, p. 053511, 2006.
- [31] V. Jousseume, L. Favennec, A. Zenasni, and O. Gourhant, "Porous ultra low k deposited by PECVD: From deposition to material properties," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, no. 22-23, pp. 9248-9251, Sep. 2007.
- [32] V. Jousseume, A. Zenasni, L. Favennec, G. Gerbaud, M. Bardet, J. P. Simon, and A. Humbert, "Comparison Between E-beam and Ultraviolet Curing to Perform Porous a-SiOC:H," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 5, p. G103, 2007.
- [33] L. Prager, P. Marsik, L. Wennrich, M. R. Baklanov, S. Naumov, L. Pistol, D. Schneider, J. W. Gerlach, P. Verdonck, and M. R. Buchmeiser, "Effect of pressure on efficiency of UV curing of CVD-derived low-k material at different wavelengths," *Microelectron. Eng.*, vol. 85, no. 10, pp. 2094-2097, Oct. 2008.
- [34] P. Verdonck, C. Wang, Q. T. Le, L. Souriau, K. Vanstreels, M. Krishtab, and M. Baklanov, "Advanced PECVD SiCOH low-k films with low dielectric constant and/or high Young's modulus," *Microelectron. Eng.*, vol. 120, pp. 225-229, mai 2014.
- [35] J. Dendooven, C. Devloo-Casier, E. Levrau, R. Van Hove, S. Pulinthanathu Sree, M. R. Baklanov, J. A. Martens, and C. Detavernier, "In Situ Monitoring of Atomic Layer Deposition in Nanoporous Thin Films Using Ellipsometric Porosimetry," *Langmuir*, vol. 28, no. 8, pp. 3852-3859, Feb. 2012.
- [36] V. Rouessac, A. van der Lee, F. Bosc, J. Durand, and A. Ayrat, "Three characterization techniques coupled with adsorption for studying the nanoporosity of supported films and membranes," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 111, no. 1-3, pp. 417-428, Apr. 2008.
- [37] Y. Marcus, *The properties of solvents*. Wiley, 1998.
- [38] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, G. Maurin, and P. Llewellyn, "1 - Introduction," in *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*, F. R. S. W. S. L. Maurin, Ed. Oxford: Academic Press, 2014, pp. 1-24.
- [39] P. A. Russo, M. M. L. R. Carrott, and P. J. M. Carrott, "Hydrocarbons adsorption on templated mesoporous materials: effect of the pore size, geometry and surface chemistry," *New J Chem*, vol. 35, no. 2, pp. 407-416, 2011.
- [40] F. ROUQUEROL, L. LUCIANI, P. LLEWELLYN, R. DENOYEL, and J. ROUQUEROL, "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux," *Tech. Ing. Anal. Caractér.*, vol. 2, no. P1050, pp. p1050-1, 2003.
- [41] M. Lépinay, "Impact des chimies de nettoyage et des traitements plasma sur les matériaux diélectriques à basse permittivité," phdthesis, Université Montpellier 2, 2014.
- [42] E. Ollier, C. Dupré, G. Arndt, J. Arcamone, C. Vizioz, L. Duraffourg, E. Sage, A. Koumela, S. Hentz, G. Cibrario, P. Meininger, K. Benotmane, C. Marcoux, O. Rozeau, G. Billiot, E. Colinet, F. Andrieu, J. Philippe, F. Aussenac, D. Mercier, H. Blanc, T. Ernst, and P. Robert, "Ultra-scaled high-frequency single-crystal Si NEMS resonators and their front-end co-integration with CMOS for high sensitivity applications," in *2012 IEEE 25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2012, pp. 1368-1371.

Conclusion générale.

La détection de gaz est un enjeu de plus en plus important, aussi bien dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'air -intérieur et extérieur- que dans le suivi de procédés. Un nombre croissant de gaz font l'objet de réglementation : quantifier leur présence et les signaler devient incontournable. Le cas des composés organiques volatiles (COVs) et plus particulièrement de certains d'entre eux comme les BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylène) représente par conséquent un enjeu de santé publique.

Différentes solutions ont jusqu'à présent été proposées -on relève notamment la détection optique ou électrique-, mais la détection gravimétrique par nano-dispositifs (NEMS) s'avère très pertinente lorsqu'elle est couplée à un système de séparation des gaz. Miniaturisable et reproductible à grande échelle aux moyens des technologies de la microélectronique, ce système permet d'atteindre de très bonnes sensibilités ainsi que de très faibles temps de réponses.

Toutefois, l'usage de nano-poutres de silicium et de micro-colonnes de chromatographie exige une fonctionnalisation par un matériau sensible sous forme de couche mince. Ce film déposé à la surface de ces deux dispositifs a pour rôle d'interagir avec les gaz d'intérêt et ce, afin de rendre sensibles aux analytes le système tout entier. L'efficacité du capteur constitué repose non seulement sur ses caractéristiques propres (fréquence de résonance de la poutre, longueur de la colonne...), mais en particulier sur le type de matériau choisi pour le rendre sensible. Sa fonctionnalisation doit par conséquent aboutir à préserver l'intégrité du capteur (en évitant d'engluer la nano-poutre par exemple) tout en obtenant un matériau le plus sensible possible aux gaz détectés.

Afin de réaliser une fonctionnalisation efficace des nano-poutres, le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) a été choisi comme technique de dépôt. Permettant une fonctionnalisation collective et contrôlée d'un grand nombre de capteurs, elle rend possible le dépôt de matériaux d'une grande variété. Bien qu'un nombre conséquent de polymères organiques ou organo-siliciés aient été étudiés pour la détection gravimétrique, c'est vers l'étude d'organo-siliciés déposés par PECVD (SiOCH) que ces travaux de thèse se sont orientés. Hydrophobes et potentiellement poreux, ces matériaux présentent des caractéristiques intéressantes pour la détection de COVs.

Les principaux objectifs de cette thèse ont ainsi été de comprendre les mécanismes d'interaction entre ces matériaux et les COVs ainsi que de proposer des matériaux innovants pour la détection de gaz. Plutôt que de travailler sur des nano-poutres résonnantes coûteuses et fragiles, ces travaux ont été réalisés sur des microbalances à quartz (QCM) en se focalisant sur une molécule représentative des BTEX, le toluène. Cette méthode a permis l'étude d'un grand nombre de matériaux et d'en identifier les plus

prometteurs pour des tests sur nano-poutres. Différents aspects ont été abordés, comme celui du rôle du volume du matériau sur l'interaction avec ce gaz. Que ce soit dans le cas de matériaux poreux ou non, un effet de volume a été observé et la diffusion au sein des SiOCH n'a généralement pas été observée (sauf dans le cas du DEMS peu poreux). L'utilisation de modèles théoriques et de simulations numériques a permis d'aborder ce problème et d'en proposer des éléments d'interprétations. En effet, l'utilisation du modèle de Langmuir a permis de proposer une première interprétation des réponses à l'équilibre et cinétiques de l'interaction entre le toluène et ces SiOCH. La description des réponses cinétiques semble valide pour des concentrations inférieures à 400 ppm, mais échoue pour de plus hautes concentrations à décrire les temps de désorption de ces couches.

Le rôle de la composition chimique de ces matériaux a été étudié et plusieurs couches ont été élaborées. En s'appuyant sur différentes techniques de caractérisation, un compromis entre hydrophobie et composition chimique a été mis en évidence. Le rôle des liaisons Si-CH₃, Si-OH, siloxanes et ethoxy a notamment été abordé. Les liaisons Si-O-Si semblent être des sites où l'adsorption de toluène est favorable. La présence de liaisons Si-OH a quant à elle été identifiée comme pouvant entraîner une adsorption de molécules d'eau sur la surface des SiOCH, en empêchant ainsi le toluène d'accéder aux sites d'intérêt. Nécessaires pour rendre hydrophobes les couches, les groupements méthyles s'avère préjudiciables à l'interaction avec le toluène lorsqu'ils sont présents en trop grande quantité dans le matériau.

Un second volet de ces travaux a été la mise en place de nouveaux procédés pour obtenir des SiOCH poreux. De nouvelles approches ont été proposées, notamment le moussage de SiOCH déposés par PECVD. Cette technique a permis de dépasser les limites de l'approche classique (l'approche porogène) en termes de porosité et de taille de pore. Des couches minces poreuses à 65% ont été obtenues, dépassant la limite de 50% envisageable par l'approche porogène. Appliquée a priori pour la première fois à des couches minces, elle a aussi permis d'obtenir des matériaux mésoporeux. Cette thèse a proposé plusieurs nouveaux matériaux dont les réponses sous gaz sont très intéressantes en termes d'affinité et de temps de réponse. La porosité ouverte permet d'accroître leur affinité par rapport à un SiOCH peu poreux mais ne semble pas être le paramètre déterminant aux basses concentrations. Les matériaux issus du recuit ou du moussage de couches minces de 3MS fournissent ainsi des affinités élevées vis-à-vis du toluène. Des dépôts sur nano-poutres ont aussi été réalisés durant cette thèse et demanderont à être complétés dans le futur.

De nouvelles perspectives s'ouvrent pour poursuivre le travail réalisé jusqu'ici, aussi bien dans l'élaboration de ces nouveaux matériaux que dans leur étude sous gaz.

Dans un premier temps, il sera par exemple intéressant de fonctionnaliser avec ce type de matériau des composants comme des microcolonnes de chromatographie ou des poutres nanométriques. L'utilisation de la chromatographie aurait sans doute permis une étude approfondie des gaz voire une étude en température ; ceci est un élément important pour la compréhension de l'interaction entre ces matériaux et les gaz d'intérêt. L'étude de la réponse de ces matériaux vis-à-vis de différents gaz est un axe de travail intéressant, aussi bien d'un point de vue de la compréhension que des applications possibles. Des travaux préliminaires réalisés durant cette thèse montrent également une réponse de ces matériaux vis-à-vis du pentane et devront être complétés. La possibilité de rendre compte de l'interaction SiOCH/gaz en régime dépendant du temps est aussi un résultat prometteur. Affinés par des modèles plus complets, ils pourraient par exemple être appliqués au système nano-poutre/micro-colonne afin de mieux quantifier les mélanges gazeux. Mettre en évidence des temps de réponse différents en fonction de la porosité des SiOCH serait par ailleurs intéressant pour la compréhension des phénomènes mis en jeu.

De plus, différentes pistes s'ouvrent dans le cadre du développement de matériaux poreux, aussi bien vis-à-vis de l'application des détecteurs gaz mais pas uniquement.

Afin d'obtenir des matériaux plus sensibles aux COVs, le recuit UV de couches minces pourrait être optimisé en variant la composition chimique du matériau de départ, ou encore les conditions du recuit. L'utilisation de ces matériaux pour les micro-colonnes ou les nano-poutres faciliterait les procédés d'élaboration tout en donnant probablement des réponses élevées. La faible température de dépôt de ces SiOCH autorise également l'usage d'un procédé de lift-off pour la fonctionnalisation de micro-colonnes, ce qui a d'ores et déjà été vérifié dans une étude préliminaire.

Le moussage offre aussi différents axes de travail à ce niveau d'avancement. Cette technique a déjà montré la possibilité de dépasser les limites connues de l'approche classique, et une optimisation du procédé permettrait de définir de nouveaux SiOCH poreux à la porosité mieux contrôlée (en termes de tailles de pores notamment). Il serait en effet envisageable de mieux contrôler le confinement des gaz émis lors du moussage afin de non seulement contrôler la porosité des matériaux mais aussi leur taille de pores. L'obtention de matériaux mésoporeux à forte porosité ouverte ne semble pas optimale pour la détection gaz. Il serait en revanche avantageux de réaliser des matériaux microporeux présentant plus de 50% de porosité ouverte, et cette possibilité est envisageable. De ce point de vue, les théories issues du moussage seront d'un grand secours pour réaliser l'élaboration de ces nouveaux matériaux.

Examiner le rôle de la taille de l'analyte sur l'interaction avec les SiOCH micro et mésoporeux serait aussi intéressant. Elaborer des matériaux aux tailles de pores adaptées aux gaz d'intérêt serait peut être intéressant pour accroître leur sensibilité par effet de confinement. Ce phénomène pourrait par exemple être utilisé dans le cadre d'une détection gravimétrique.

Finalement les nouvelles possibilités proposées par le moussage de couches minces laissent entrevoir le moussage d'autres familles de matériaux, et non plus seulement des SiOCH. L'introduction volontaire de groupes chimiques dégradables (comme des inclusions organiques) dans d'autres types de couches minces laisse entrevoir une adaptation possible du procédé. L'aspect des propriétés mécaniques de ces matériaux devra lui aussi être étudié.

A plus long terme, différentes perspectives s'ouvrent aussi. D'un point de vue expérimental et théorique, la compréhension de l'interaction entre ces matériaux et les gaz d'intérêt pourra s'enrichir de caractérisations plus fines. L'utilisation de méthodes d'analyses micropores couplées à des simulations de dynamique moléculaire a récemment été proposé pour analyser les isothermes obtenus sur des SiOCH. Ce travail, au-delà des objectifs de ces travaux de thèse, serait pertinent pour mieux rendre compte des phénomènes d'adsorption et pour aller plus loin que la description phénoménologique proposée ici.

Annexes

ANNEXES	199
ANNEXE A : LA REFLECTOMETRIE DES RAYONS X	201
ANNEXE B. SIMULATION NUMERIQUE PAR ELEMENTS FINIS.	203
1. <i>Propagation du gaz porteur en régime établi.</i>	203
2. <i>Répartition d'un analyte porté par l'azote.</i>	206
ANNEXE C : ANALYSE DE COMPOSITION PAR RBS ET NRA.	208
ANNEXE D : LA DIFFUSION CENTRALE DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE.	209
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	210

Annexe A : La Réflectométrie des Rayons X

La Réflectométrie des rayons X est une technique de diffraction. Suivant son angle incident, une onde va soit être totalement réfléchi soit en partie diffracter dans la couche mince d'intérêt. L'angle à partir duquel la diffraction a lieu est appelé *angle critique* et permet de remonter à la masse volumique du matériau. Cet angle, noté θ_c , est généralement faible et vaut environ 0.22° pour le Silicium et 0.55° pour le Tungstène. La variation de l'intensité du faisceau réfléchi permet quant à elle de remonter à l'épaisseur et à la rugosité de la couche d'intérêt, comme illustré en **Figure A.1.1** pour deux SiOCH de masse volumique identique mais d'épaisseurs différentes. Cette technique est plus adaptée à des couches d'épaisseur inférieure à 300 nm. Au-delà, la périodicité des interférences est perdue et seule la masse volumique peut être extraite – avec davantage d'incertitudes.

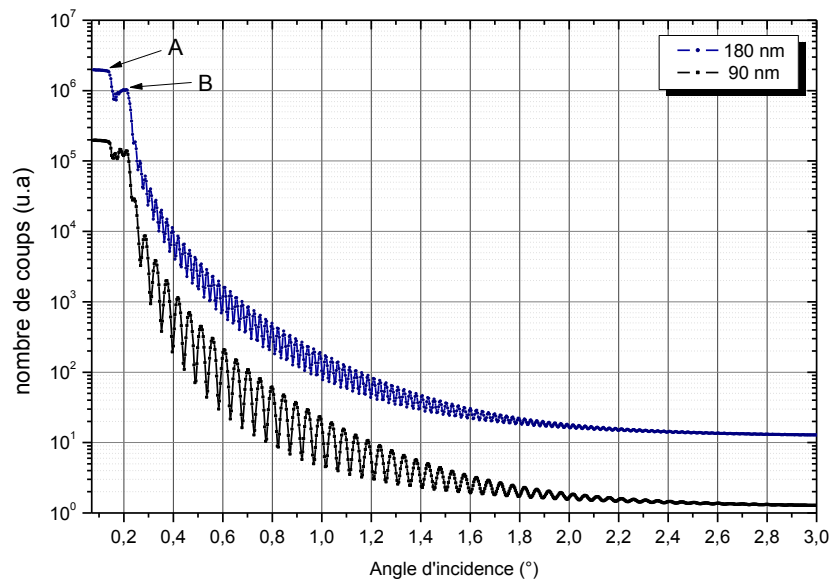


Figure A.1 : Exemple de données obtenues par XRR pour deux couches de SiOCH déposées sur substrat de Silicium. Les points A et B sont caractéristiques, chacun désignant les angles critiques propres au SiOCH et au Silicium, respectivement.

L'appareil utilisé est un J VX5200T de la marque Jordan Valley.

Tout comme pour l'ellipsométrie, il est nécessaire de fournir au logiciel de traitement de donnée la nature des différentes couches présentes dans l'échantillon mesuré ainsi que leurs épaisseurs, leur masse volumique et leurs rugosités respectives. Une fois ces paramètres fournis, une première modélisation des données peut être faite. La **Figure A.2** illustre le type d'accord généralement obtenu avec les données expérimentales. Les modélisations sont réalisées sur une gamme angulaire où les franges d'interférences sont observables. Dans ces conditions, un contrôle de la qualité de la

modélisation est plus fiable. On peut en effet vérifier que les angles critiques et les franges d'interférences sont correctement rendus.

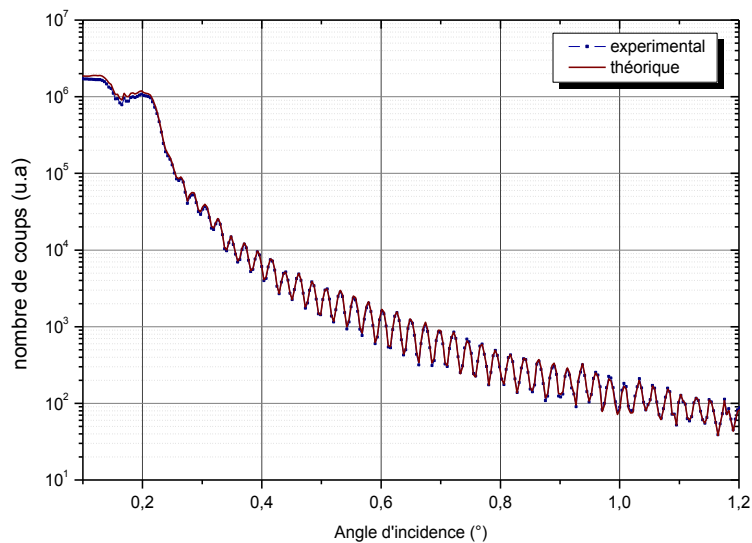


Figure A.2 : Exemple de modélisation de données expérimentales obtenues par XRR.

Annexe B. Simulation numérique par éléments finis.

Une résolution par simulation numérique a été mise en œuvre dans ces travaux afin de décrire l'écoulement du gaz au sein de la chambre de test puis de la répartition de l'analyte au sein de la chambre après son incorporation au sein du gaz porteur.

1. Propagation du gaz porteur en régime établi.

Une première résolution a été mise en œuvre, pour connaître le champ de vitesses de l'azote au sein de la chambre de test. Puisque l'azote est en permanence présent, une solution en régime indépendant du temps est recherchée. Le remplissage de la chambre par l'azote n'est pas l'information qui nous intéresse ici. La résolution a été faite par éléments finis à l'aide du logiciel de simulation multiphysique Comsol®. Le principe d'une simulation par éléments finis est de discrétiser l'espace-et/ou le temps- afin d'y résoudre les équations de la physique. Cette technique nécessite de définir la géométrie d'intérêt, puis de la discrétiser sous forme de *mailles*, d'éléments finis d'espace. La chambre de test sous gaz a ainsi été définie puis discrétisée à l'aide du logiciel Comsol® comme présenté en **Figure B.1**. Des tétraèdres ont été choisis comme géométries élémentaires afin de discrétiser au mieux la géométrie sans produire un maillage trop lourd, préjudiciable à la résolution numérique.

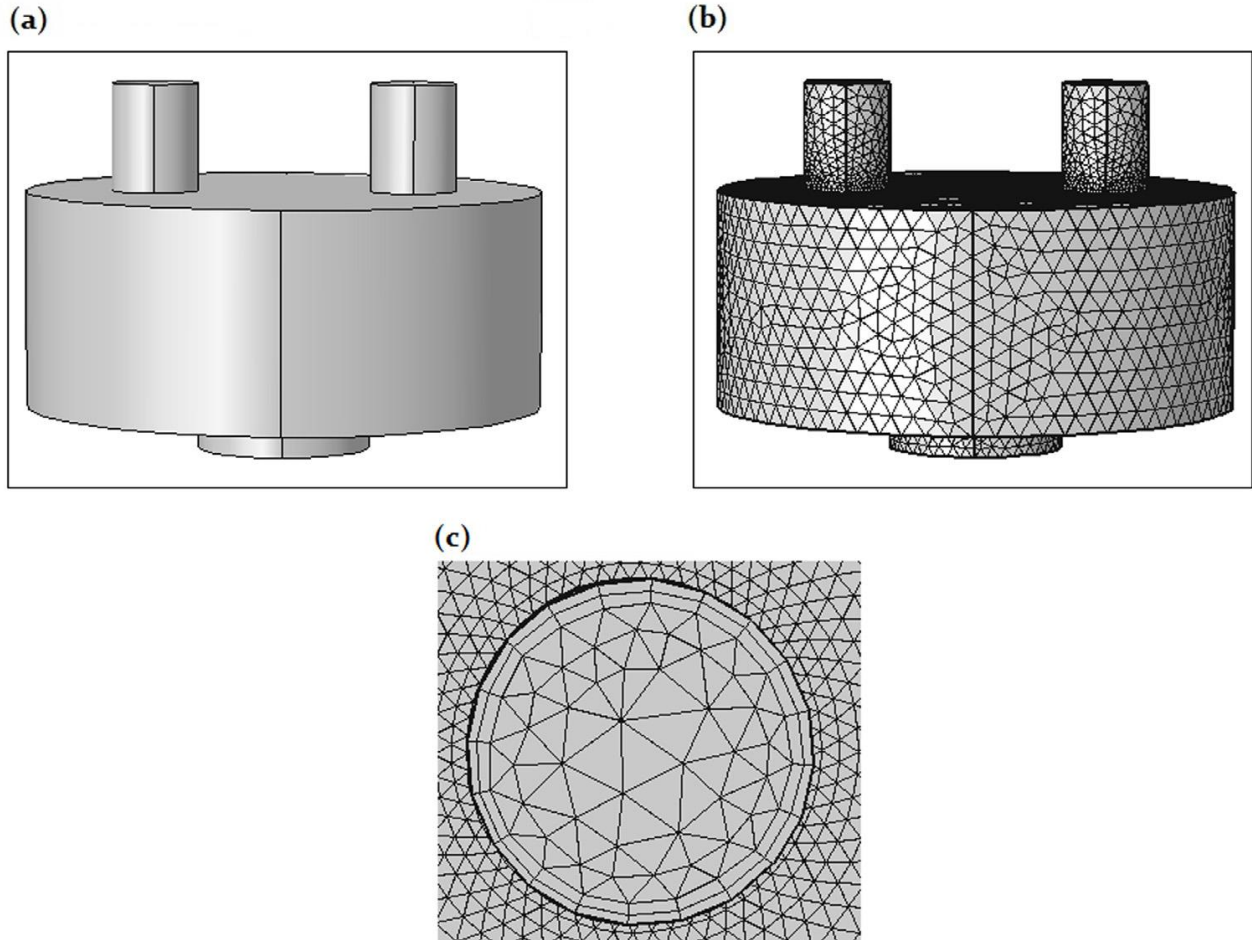


Figure B.1 Schéma de (a) la géométrie de la chambre de test (b) le maillage choisi et (c) le maillage réalisé au niveau des frontières du système.

Connaissant les dimensions de l'entrée et le débit (un cylindre de 2.5 mm de rayon et un débit de 50 mL.min⁻¹), l'écoulement est laminaire. Le champ de vitesses peut ainsi être obtenu en résolvant l'équation de Navier-Stokes pour les fluides incompressible newtoniens [1] :

$$\begin{cases} \rho (\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \vec{V} + \vec{\nabla} P - \eta \Delta \vec{V} = \vec{0} \\ \text{div} (\vec{V}) = 0 \end{cases} \quad (1.1)$$

Avec V la vitesse du fluide, η sa viscosité dynamique and ρ sa masse volumique ($\eta = 1.66 \cdot 10^{-6}$ Pa s et $\rho = 4.61$ kg m⁻³).

L'absence du temps dans ces équations est cohérente avec le fait que l'on recherche une solution en régime permanent. Des conditions aux limites sont par ailleurs nécessaire pour résoudre le système, et celles-ci sont schématisées en **Figure B.2**. Le vecteur vitesse est considéré comme nul aux parois de la chambre. D'autre part, la vitesse du flux entrant est connue, le débit d'entrée étant connu. On note \vec{n} le vecteur normal aux surfaces. Afin

de pouvoir résoudre le système, la condition en sortie ne peut porter sur la vitesse du fluide, qui est bien sûr égale à celle en entrée. Une condition sur la pression est posée. Le débit est créé par une dépression en aval du système à l'aide d'une pompe primaire, et sa valeur est réglée par un débitmètre Bronkhorst. Afin de pouvoir poser une condition en sortie, on suppose une pression nulle en sortie.

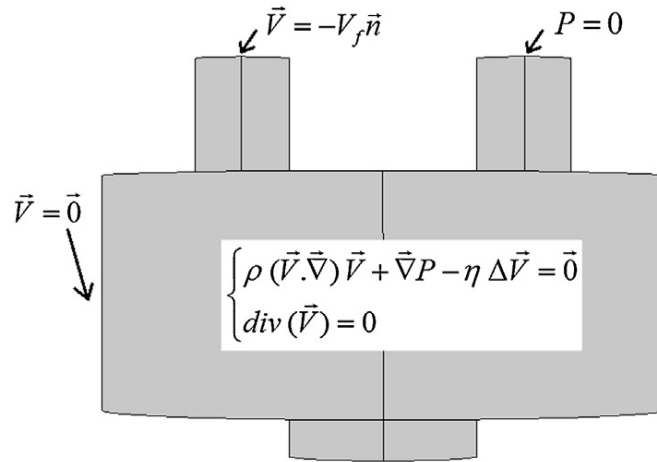


Figure B.2 : Conditions aux limites utilisées pour déduire le champ de vitesses de l'azote au sein de la chambre.

La résolution des équations dans chaque maille du système est alors possible, et permet de remonter au champ de vitesses de l'azote en régime permanent. Ce champ est représenté en **Figure 2.20**. On constate bien que l'azote parvient jusqu'au QCM, dans la partie inférieure de la chambre. Une recirculation de l'azote est aussi observée en aval de l'entrée.

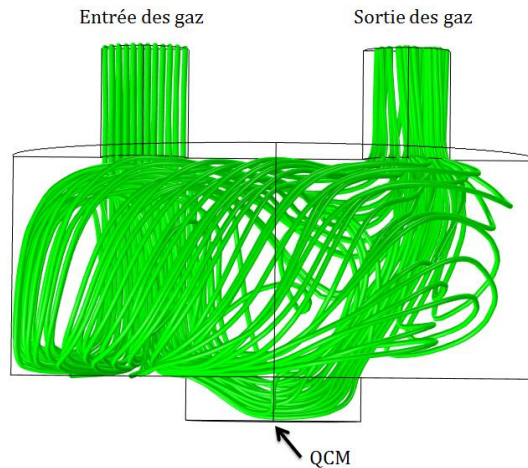


Figure B.3 : Représentation du champ de vitesses de l'azote dans la chambre de test en régime permanent.

Le gaz porteur peut donc amener l'analyte en son sein jusqu'au voisinage du QCM.

2. Répartition d'un analyte porté par l'azote.

Répondre à cette question nécessite de réaliser cette fois ci de résoudre des équations dépendante du temps. En effet, un analyte présent dans l'azote sera transporté par deux phénomènes :

- La convection du gaz porteur, lié à son champ de vitesses.
- Sa diffusion, dépendante de son gradient de concentration (notée C) et de son facteur de diffusion D .

Ces deux phénomènes se retrouvent dans l'équation suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \underbrace{\vec{\nabla} \cdot (-D \cdot \vec{\nabla} C)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\vec{V} \cdot \vec{\nabla} C}_{\text{Convection}} = 0 \quad (1.2)$$

Le champ de vitesse est connu de la résolution précédente. Cette fois, une résolution temporelle est nécessaire avec de nouvelles conditions aux limites, pour rendre compte de la propagation de l'analyte dans la chambre. Ces conditions aux limites sont récapitulées en **Figure B.4**. Trois conditions sont imposées: la concentration de l'analyte en entrée (notée C_0), un gradient nul en sortie et l'impossibilité pour l'analyte de traverser les parois.

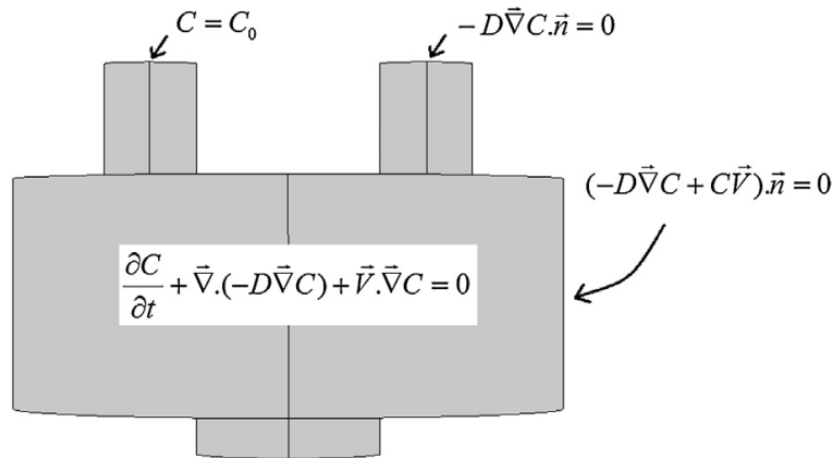


Figure B.4 : Conditions aux limites utilisées pour déduire la propagation d'un analyte au sein de la chambre.

La résolution de l'équation (1.2) permet alors de connaître la propagation de l'analyte dans la chambre. La **Figure 2.21** présente la propagation d'une injection de Toluène de 20 secondes. Les zones concentrées étant en rouge tandis que les moins concentrées sont en

vert. Comme on le montre la figure, l'analyte atteint le QCM en moins d'une seconde et n'est pas dilué. Une exposition complète est réalisée en moins de 10 secondes. Dans la mesure où les créneaux de concentrations durent au minimum 5 minutes, la durée d'établissement de l'analyte dans la chambre de test est négligeable. Il en va d'ailleurs de même en ce qui concerne la purge de la chambre de test, comme on le distingue en **Figure 2.21**.

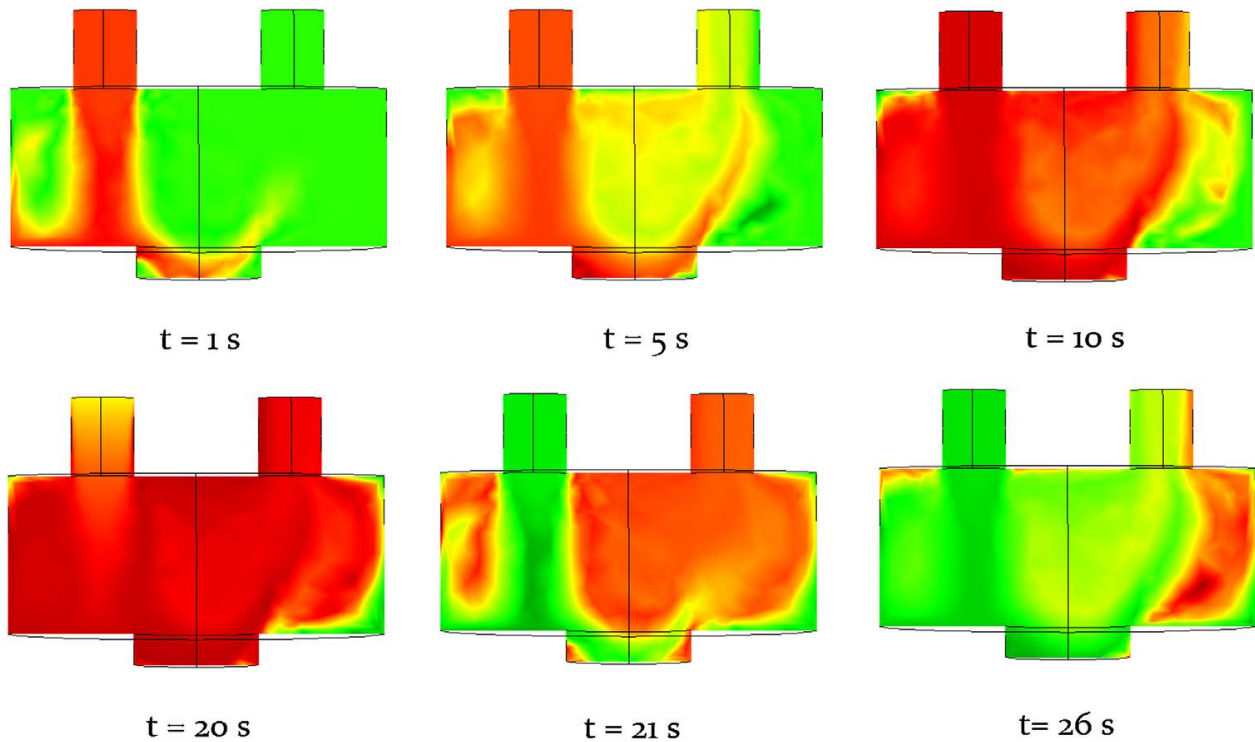


Figure B.5: Propagation d'une injection de 20 s d'analyte dans la chambre de test sous gaz. Les zones les plus concentrées sont en rouge tandis que les moins concentrées sont en vert.

Annexe C : Analyse de composition par RBS et NRA.

Les analyses de composition ont été réalisées grâce au couplage de deux techniques de caractérisation: La spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS)) et l'analyse de réactions nucléaire (*Nuclear Reaction Analysis* (NRA)). Chacune de ces techniques a été effectuée de manière successive sur des endroits différents d'un même échantillon.

La technique RBS permet de déterminer la quantité de silicium de la couche mince : utilisation d'un faisceau d'hélium d'énergie 2,0 MeV, pour une incidence de 60° et une détection à 160° de la direction incidente avec un faisceau de diamètre 1 mm pour un courant de 2.5 nA.

La technique NRA permet la quantification de l'oxygène et du carbone : utilisation d'un faisceau de deutons pour deux énergies différentes suivant l'élément recherché et, à chaque fois, un spot d'analyse d'un diamètre de 3 mm pour un courant cible de 60 nA pour le dosage de l'oxygène et pour celui du carbone. L'énergie des deutons est de 930 KeV pour la détection de l'oxygène par la réaction $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$, et l'utilisation d'une référence d'alumine Al_2O_3 d'épaisseur $750 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$. Pour la détection du carbone, elle est de 1050 KeV par la réaction $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$ avec une référence de silicium implanté avec du carbone à une dose de $10 \cdot 10^{15} \text{ at.cm}^{-2}$.

Annexe D : La diffusion centrale des rayons X en incidence rasante.

Lorsqu'un matériau amorphe présente des hétérogénéités de densité électronique, celles-ci peuvent diffuser élastiquement le faisceau de rayons X : les photons sont déviés sans perte d'énergie. Si le matériau présente un ordre à grande distance, comme les cristaux, le phénomène de diffraction peut apparaître et la figure de diffraction donne des informations sur les caractéristiques du cristal (structure, paramètre de maille, ...). Sinon, il y a simplement diffusion des photons. Mais la figure de diffusion peut tout de même renseigner sur les caractéristiques structurales des hétérogénéités (taille, forme, quantité). L'utilisation des rayons X permet de sonder des objets ayant une taille comprise entre quelques dixièmes de nanomètre et quelques centaines de nanomètres. Dans le cas qui nous intéresse, les hétérogénéités, que sont des pores de taille nanométrique, sont donc tout à fait observables par cette technique.

L'utilisation d'un modèle qui rend compte de l'intensité diffusée expérimentalement permet de caractériser ces hétérogénéités. Si l'on considère les pores comme sphériques, la loi de Guinier permet d'estimer la taille des pores ainsi que leur quantité et donc la porosité du matériau [2]. Cette technique est tout à fait intéressante car elle permet de mesurer la porosité, qu'elle soit ouverte ou non.

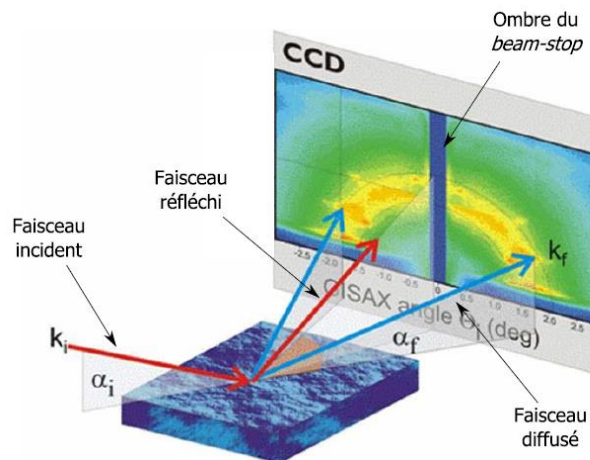


Figure D.1 : Représentation schématique de la méthode de diffusion des rayons X aux incidences rasantes.

La diffusion élastique des rayons X se pratique ici en incidence rasante afin de profiter du phénomène de réflexion (cf. figure D.1). Pour un angle d'incidence α_i inférieur à l'angle critique, le faisceau incident est réfléchi, ne sondant alors que la couche mince qui nous intéresse et non le substrat. Le faisceau diffusé est capté par un détecteur bi-dimensionnel (capteur CCD), en prenant bien soin de le protéger du faisceau directement réfléchi par un beam-stop. En effet, ce faisceau pourrait masquer la figure de diffusion à cause de sa trop forte intensité.

Ces analyses ont été réalisées sur la ligne D2AM de l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF).

Références bibliographiques

- [1] A. Bejan, *Convection heat transfer*, Fourth edition. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2013.
- [2] A. Guinier, *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, Dunod. 1964.

Couches minces organo-siliciées déposées par PECVD pour la fonctionnalisation de capteurs de gaz.

La détection de gaz est un enjeu de plus en plus important, aussi bien dans le domaine de la surveillance de la qualité de l'air -intérieur et extérieur- que dans le suivi de procédés. Cet enjeu est d'autant plus critique dans le cas des composés organiques volatiles (COVs) que leur impact sur la santé publique est avéré. Détecter et quantifier leur présence devient une problématique majeure et différentes solutions existent. L'une d'elles, basée sur le couplage d'une nano-poutre résonnante et d'une micro colonne de chromatographie, s'avère être une solution prometteuse. Ces deux dispositifs alliant sélectivité et grande sensibilité nécessitent cependant une fonctionnalisation à l'aide d'une couche sensible. Ces travaux se sont focalisés sur le développement de matériaux sensibles de la famille des SiOCH déposés en couche mince par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). L'étude de la réponse sous gaz des différents matériaux synthétisés au cours de cette thèse a été réalisée à l'aide de microbalances à cristal de quartz (QCM). Les mesures obtenues ont ensuite été corrélées à un modèle simple permettant de proposer une interprétation de l'interaction entre les SiOCH et le gaz d'intérêt, à l'équilibre mais aussi en régime dépendant du temps. La première partie de l'étude montre l'impact de la composition chimique de ces matériaux sur leur affinité envers un gaz représentatif des COVs aromatiques : le toluène. En s'appuyant sur des caractérisations physico-chimiques, le rôle de différentes liaisons chimiques ainsi que celui de l'hydrophobie des couches minces sur l'interaction avec le gaz d'intérêt a été analysé. Ces travaux montrent qu'un compromis entre composition chimique et hydrophobie doit être trouvé afin de préserver affinité et temps de réponse des SiOCH. L'étude de l'influence de la porosité sur la sensibilité a ensuite été abordée dans un second temps. Pour cela, des procédés originaux de réalisation de couches minces poreuses ont été développés afin de proposer de nouveaux matériaux poreux et d'accroître leur sensibilité vis-à-vis du toluène. Les limites de l'approche soustractive généralement utilisée pour ce type de matériau (i.e. l'approche porogène) ont pu ainsi être dépassées en termes de porosité et de tailles de pores. Concernant la détection de gaz, il s'avère difficile de décorréler l'impact de la chimie de celui de la porosité. Quoi qu'il en soit, l'augmentation de la porosité ouverte n'apparaît pas comme le seul paramètre pertinent pour accroître la sensibilité de ces matériaux aux faibles concentrations.

Mots clés : SiOCH, capteurs de gaz, PECVD, QCM, porosité, COV.

PECVD organosilicate thin films for gas sensor functionalization.

Gas detection is a growing field, both for indoor and outdoor air quality monitoring and for process monitoring. It is indeed particularly critical in the case of volatile organic compounds (VOC) whose impact on public health is proven. Detecting and quantifying their presence becomes a major problem and various solutions are available. One of them, based on the coupling of a resonant beam and a chromatography micro column, appears to be a promising solution. Those two devices combine selectivity and high sensitivity; however, they require functionalization with a sensitive layer. This work focused on SiOCH thin films deposited by PECVD. The gas interaction of the sensitive layers deposited during this work was studied using quartz crystal microbalances (QCM). The obtained measurements were then correlated to a simple model, providing an interpretation of the interaction – for steady-state but also kinetic regime – between the SiOCH and the gas of interest. The first part of the study shows the impact of the chemical composition of those materials on their affinity for toluene, representative for aromatic VOCs. Relying on physico-chemical characterization techniques, the role of various chemical bonds on the solid/gas interaction was investigated. This work shows that a compromise between chemical composition and hydrophobicity has to be reached to preserve SiOCH affinity and temporal response. The influence of porosity was then explored in a second step to further increase the sensitivity of those materials. Original deposition processes were developed in order to propose new porous materials with higher toluene affinity. The limits of the subtractive approach generally used for these PECVD materials (i.e. the porogen approach) were then overcome in terms of porosity and pore size. Concerning gas detection, it is difficult to decorrelate between the impact of chemistry and porosity. Whatever, increasing porosity does not appear to be the only relevant parameter in order to increase these materials affinity at low concentrations.

Keywords : SiOCH, gas sensors, PECVD, QCM, porosity, VOC.
