



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Science et génie des matériaux*

Présentée et soutenue par

Virginie SANTUCCI
Le 30 Novembre 2009

***Elaboration et caractérisation de couches minces polymères
par CVD et photo-CVD pour des applications optiques
originales***

JURY

M. Rinaldo POLI, Prof. INP Toulouse, member IUF, *Président*
Mme Céline CROUTXE-BARGHORN, Prof. Mulhouse, *Rapporteur*
Mme Elisabeth BLANQUET, CR CNRS Grenoble, *Rapporteur*
M. Patrick HEMERY, Prof. Paris, *Examineur*
M. Yvan SEGUI, DR CNRS Toulouse, *Examineur*
Mme Claudine BIVER, Ing. Essilor Toulouse, *Invitée*
M. Francis MAURY, DR CNRS, Toulouse, *Directeur de Thèse*

Ecole doctorale : *Science de la matière*
Unité de recherche : *CIRIMAT*

Remerciements

Je remercie en premier lieu et tout particulièrement **Monsieur Francis MAURY**, Directeur de recherche au CNRS qui a encadré ma thèse au CIRIMAT. Je tiens à lui témoigner ma gratitude pour ses conseils, la grande autonomie avec laquelle il m'a permis de mener mes travaux et ses qualités humaines.

Je tiens ensuite à remercier **Madame Elisabeth BLANQUET** et **Madame Céline CROUTX-BARGHORN** pour avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant que rapporteurs. Mes remerciements vont également à **Monsieur Rinaldo POLI**, **Monsieur Patrick HEMERY**, **Monsieur Yvan SEGUI** et **Madame Claudine BIVER** pour leur présence au sein de mon jury de thèse.

Mes plus sincères remerciements vont aussi à **Monsieur Jean-Paul CANO**, Directeur de recherche d'ESSILOR, pour m'avoir permis de participer, à travers cette thèse, à un projet de recherche passionnant et pour m'avoir accueilli dans l'équipe R&D externalisée de Labège. Je remercie aussi tous les membres de cette équipe pour leurs gentilleses et leurs disponibilités : **Sylvie**, **Claudine**, **Laurent**, **Jérôme**, **Samuel**, **Stéphane**, **Marjorie A.**, **Marjorie L.**, **Fabien**, **Sandrine**, **David**, **Rémy**, **Stéphanie** et **Raphael**.

Je remercie **Monsieur Constantin VAHLAS**, Directeur de recherche au CNRS, pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe CVD (*Dépôt Chimique en phase Vapeur*), devenue équipe SURF (*SURFace : Réactivité-Protection*).

Je m'adresse ensuite à tous les membres de l'équipe SURF avec lesquels j'ai passé trois agréables années pleines de discussions scientifiques, philosophiques et culinaires très fructueuses... En particulier, ma reconnaissance va à **Francois SENOCQ** qui a co-encadré mon travail de thèse et m'a beaucoup aidé à surmonter autant les problèmes scientifiques que les... attaques d'araignées géantes au sous-sol de Ranguel ! Bien sur je n'aurais pas pu venir à bout de cette thèse sans, également, le soutien et l'amitié de **Diane** et **Daniel** et surtout merci aux mémorables pauses shopping ! Je tiens également à remercier sincèrement **Corinne DUFAURE** pour son aide en chimie théorique et mon collègue de bureau de Ranguel **Anouar** pour avoir supporté une expérimentatrice pendant deux ans. Enfin pour tous les petits moments partagés, je remercie chaleureusement **Claire TENDERO**, **Alain GLEIZE** mais aussi **Maurice**, **Lyacine** et **Bartosz**. Je voudrais aussi m'adresser aux ex-membres de l'équipe SURF, doctorants, stagiaires, post-docs, qui ont apporté pendant quelques mois (ou années) une joyeuse note de couleur dans la vie de l'équipe en particulier : **Florent**, **Sophie**, **Simona**, et **Christos**.

Je voudrais enfin exprimer ma gratitude à mes collègues des autres équipes du CIRIMAT que j'ai pu croiser pendant ces trois années et notamment mes collègues de bureau de Labège (**Vincent** et **Guillaume**), bref tous ceux qui ont contribué à rendre agréable mon séjour au CIRIMAT.

Je terminerai mes remerciements par une mention spéciale pour ma famille, belle famille et mon mari qui m'ont soutenu, encouragé et ont supporté avec moi les aléas de la vie bien au delà de ceux de la thèse...

Lexique

PET		<i>Poly (éthylène téréphtalate)</i>
CVD		<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DPXN		<i>di-p-xylylène ou [2,2]paracyclophane ou dimère du parylène N</i>
DPXC		<i>di-chloro-di-p-xylylène ou dichloro[2,2]paracyclophane ou dimère du parylène C</i>
PPXN		<i>Poly (p-xylylène) ou Parylène N</i>
PPXC		<i>Poly (chloro-p-xylylène) ou Parylène C</i>
PPXD		<i>Poly (dichloro-p-xylylène) ou Parylène D</i>
PEGDA		<i>Poly (éthylène glycol diacrylate)</i>
PEGMA		<i>Poly (éthylène glycol méthacrylate)</i>
HEMA		<i>2-hydroxy éthyl méthacrylate</i>
AA		<i>Acide acrylique</i>
EA		<i>Acrylate d'éthyle</i>
MMA		<i>Méthacrylate de méthyle</i>
EMI NTf ₂		<i>1-éthyl-3-méthyl imidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide</i>
BMP NTf ₂		<i>butyl méthyl pyroliidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide</i>
EMI SCN		<i>1-éthyl-3-méthyl imidazolium thiocyanate</i>
BMP BF ₄		<i>1-butyl 3-méthyl imidazolium tétrafluoroborate</i>
OTS		<i>Octadecyltrichlorosilane</i>
APTES		<i>3-aminopropyltriéthoxysilane</i>
OTR	$[cm^3_{STP} m^{-2} j^{-1}]$	<i>Oxygen Transmission Rate</i>
WTR	$[g m^{-2} j^{-1}]$	<i>Water Transmission Rate</i>
T _f	$[^{\circ}C]$	<i>Température de fusion</i>
T _g	$[^{\circ}C]$	<i>Température de transition vitreuse</i>
W ou R _q	$[nm]$	<i>Rugosité quadratique moyenne</i>
Re	$[sans dimension]$	<i>Nombre de Reynolds</i>
We	$[sans dimension]$	<i>Nombre de Weber</i>
Oh	$[sans dimension]$	<i>Nombre d'Ohnesorge</i>

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	11
<i>Chapitre 1 : Etat de l'art</i>	15
1. CVD des polymères	16
1.1. CVD activée plasma (PECVD)	16
1.2. CVD (ou VDP) sans activation	17
1.3. CVD activée thermiquement	17
1.4. CVD photo-initiée	18
1.4.1. Polymérisation par activation photonique en phase condensée.....	18
1.4.2. Photo-CVD.....	20
2. L'encapsulation de liquides par dépôt CVD de polymère	21
3. Injection liquide pulsée dans les réacteurs CVD (PLICVD)	21
4. CVD du parylène	22
4.1. Historique	22
4.2. Applications	23
4.3. Les dimères du parylène	23
4.3.1. Les dimères du parylène.....	23
4.3.2. Solubilité du [2,2]paracyclophane dans les solvants organiques.....	24
4.4. Procédé de dépôt CVD du parylène	24
4.5. Propriétés des films	26
5. Récapitulatif et conclusions	26
<i>Chapitre 2 : Procédés CVD, dispositifs expérimentaux et outils de caractérisations</i>	29
1. Matériaux utilisés	29
1.1. Monomères	29

1.2. Substrats	31
2. Bâti de dépôts CVD et de fonctionnalisation	32
2.1. Bâti de CVD activé thermiquement	32
2.2. Le dispositif expérimental de fonctionnalisation de films polymères	34
2.3. Le bâti de photo-CVD	36
2.3.1. Conception du bâti.....	36
2.3.2. Structure actuelle du bâti.....	37
2.3.3. Théorie de la pulvérisation et des aérosols.....	39
2.3.4. Puissance d'irradiation dans la zone UV.....	42
2.3.5. Méthodologie de calibration de l'injecteur.....	43
3. Les moyens d'analyse	47
4. Conclusions	47
<i>Chapitre 3 : Dépôts CVD de parylène C et N</i>	49
1. Qualification du bâti CVD	50
1.1. Paramètres de dépôt	50
1.2. Epaisseurs déposées	50
1.2.1. Etalonnage.....	50
1.2.2. Traitements de nettoyage du substrat.....	51
1.2.3. Cartographie de la chambre de dépôt.....	52
1.3. Reproductibilité	54
1.4. Variation de la pression totale de dépôt	55
2. Propriétés des films minces de parylène C	57
2.1. Composition chimique et conformité	57
2.1.1. Composition chimique.....	57
2.1.2. Conformité.....	60
2.2. Topologie	63
2.3. Propriétés optiques	65
2.3.1. Diffusion.....	65
2.3.2. Transmittance optique.....	66
2.3.3. Indice de réfraction.....	66
2.4. Structure cristalline	67
2.5. Perméabilité aux gaz	69
2.5.1. Perméabilité à l'oxygène.....	69
2.5.2. Perméabilité à la vapeur d'eau.....	71
2.6. Energie de surface	72
2.6.1. Mouillabilité d'une surface plane.....	72
2.6.2. Energie de surface du parylène C.....	74
2.7. Propriétés du parylène C et N et comparaison bibliographique	75
3. Vieillessement à l'air du parylène C	76
3.1. Analyses optiques	76
3.2. Analyses chimiques	76
3.3. Analyses de surface	78
4. Absorption UV-Vis des dimères N et C : Polymérisation UV du parylène	80
4.1. Les règles de Woodward Fieser	80

4.2. Interprétation des bandes d'absorption des dimères C et N du parylène	81
5. Conclusions	88
Chapitre 4 : Le mécanisme de croissance du parylène C	89
1. Mécanismes chimiques et modélisation cinétique du dépôt de parylène C	89
1.1. Etat de l'art	89
1.1.1. Les mécanismes de polymérisation	89
1.1.2. La cinétique de dépôt du parylène	90
1.2. Modélisation cinétique de la croissance de films minces de parylène	90
1.2.1. Introduction	90
1.2.2. Choix du modèle cinétique du parylène C	91
1.2.3. Expérimentations : dépôts de films minces de parylène C par CVD.	92
1.2.4. Modèle cinétique avec limitation par les réactions chimiques	92
1.2.5. Modèle cinétique avec limitation par l'adsorption	110
1.3. Conclusions	115
2. L'étude topologique du mécanisme de nucléation/croissance	116
2.1. Dépôts de couches minces de parylène C par CVD	116
2.2. Croissance du parylène C sur une surface plane chimiquement modifiée	116
2.2.1. Traitement OTS	116
2.2.2. Traitement APTES	117
2.2.3. Energies de surface des substrats traités OTS/APTES et non traités	119
2.2.4. Morphologie de surface des substrats traités OTS/APTES et non traités	120
2.2.5. Epaisseurs des films minces de parylène C déposés par CVD sur les substrats traités OTS/APTES et non traités.	120
2.2.6. Discussion sur les dépôts de PPXC obtenus sur les substrats traités OTS/APTES et non traités	122
2.3. Nucléation/Coalescence/Croissance du parylène C sur une surface lisse	124
2.3.1. Rugosité des films de parylène C en fonction de l'épaisseur du dépôt	124
2.3.2. Mécanisme de nucléation/coalescence/croissance de films de parylène	128
2.4. Nucléation/Coalescence/Croissance du parylène C sur une surface plane : corrélation avec la croissance sur une surface chimiquement modifiée	131
3. Conclusion	134
Chapitre 5 : Fonctionnalisation de films minces de parylène C	135
1. Etat de l'art : les traitements de fonctionnalisation	136
2. Matériaux et méthodes	137
3. Résultats et discussion	138
3.1. Mouillabilité des surfaces traitées	138
3.2. Propriétés optiques	141
3.3. Analyses FTIR	142
3.4. Analyses XPS	144
3.5. Mécanisme de fonctionnalisation	146
3.6. Etude du vieillissement des traitements	148
3.7. Influence de l'épaisseur des films	148
4. Conclusions	150

Chapitre 6 : Dépôts de polymères par photo-CVD	151
1. Dépôts de films minces polymères	152
1.1. Choix des monomères et du photo-amorceur	152
1.1.1. Les monomères	152
1.1.2. Le photo-amorceur	152
1.2. Mécanisme de polymérisation	153
1.3. Essais de faisabilité du procédé	155
1.4. L'ajout d'un solvant dans la solution monomère	158
1.5. Etude des deux polymères modèles : PHEMA et PMMA	159
1.5.1. Conditions de dépôt	159
1.5.2. Cinétiques de dépôt	160
1.5.3. Mécanismes de dépôt	162
1.6. Corrélation avec la théorie de la pulvérisation	163
2. Caractérisation des films minces polymères	165
2.1. Poly (acide acrylique), poly (poly méthacrylate d'éthylène glycol) et poly (poly diacrylate d'éthylène glycol)	165
2.1.1. FTIR	165
2.1.2. ESCA	166
2.2. Deux polymères modèles : le poly (méthacrylate d'hydroxyéthyle) et le poly (méthacrylate de méthyle)	170
2.2.1. Composition chimique : FTIR	170
2.2.7. Masses molaires des films	182
3. Encapsulation de liquides	184
4. Conclusions	184
 Chapitre 7 : Applications des couches minces dans le cadre du projet verre digital	187
1. Dépôt CVD de Parylène sur des micro-cuves remplies	188
2. Encapsulation étanche des micro-cuves : étude de la diffusion d'un colorant	190
2.1. Etude de la diffusion d'une huile	190
2.2. Etude de la diffusion d'un liquide ionique	192
3. Utilisation du parylène C comme couche barrière aux solvants	194
4. Réalisation de systèmes optiques avec des molécules électrochromes	194
4.1. Matériaux utilisés	194
4.2. Sélectivité du dépôt	195
4.2.1. Hypothèses sur les origines de cette sélectivité	195
4.2.2. Solution proposée à cette sélectivité	199
5. Conclusions	201
 Conclusion générale et perspectives	203
Références bibliographiques	207
Annexes	215

Introduction générale

1. Le positionnement du sujet : Le projet verre digital

Cette thèse fait partie d'un projet de recherche développé par ESSILOR, leader mondial sur le marché des verres ophtalmiques, avec le support de plusieurs laboratoires. Les différents partenariats intervenant dans ce projet sont rassemblés au sein d'un laboratoire commun Pixcell-lab, qui regroupe l'entreprise ESSILOR, les laboratoires : CIRIMAT, LAAS et LAPLACE. Cette thèse a été réalisée en majeure partie dans le laboratoire CIRIMAT et a été financée par ESSILOR dans le cadre d'une convention CIFRE.

Les systèmes optiques ont toujours été basés sur des systèmes continus. La société ESSILOR, à l'origine des principales innovations sur le marché telles que le verre progressif (Varilux®) ou l'utilisation de polymères, a décidé de mettre en place une rupture technologique avec l'existant. Le principal moteur de cette innovation est l'introduction de fonctions actives dans le verre, donnant naissance à un nouveau concept : l'optique digitale. Le système optique n'est donc plus continu mais devient discrétisé en pixels permettant un contrôle total et indépendant en chaque point du verre. Ce projet balaye une grande diversité de thématiques scientifiques, comme l'étude et la caractérisation de matériaux, la simulation optique, le design... L'objectif est le développement de verres de lunettes intelligents, renfermant des matériaux fonctionnels et pouvant ainsi être dotés de diverses fonctions comme l'électrochromisme, le photochromisme et à plus long terme la correction des troubles de la vision. Cette discrétisation des propriétés passe par une pixellisation de la surface à un niveau micrométrique. Les premières étapes de ce projet sont réalisées au LAAS, elles consistent à créer des micro-cuves de résine sur un film souple de PET par les techniques photolithographiques utilisées en

microélectronique. Ces cuves sont ensuite remplies par la technologie d'impression par jet d'encre avec des liquides fonctionnels (liquides ioniques, huiles, cristaux liquides). L'étape suivante est réalisée au CIRIMAT, il s'agit de l'encapsulation des micro-cuves remplies par un dépôt de polymère en couche mince par CVD (Chemical Vapor Deposition). Une fois le scellement effectué, une étape de planarisation consiste à venir déposer par spin-coating ou par jet d'encre une couche de résine ou d'encre polymérisable afin d'éliminer les ménisques apparus lors du remplissage. Le système ainsi formé peut ensuite être reporté sur une surface courbe (**figures 1 et 2**).

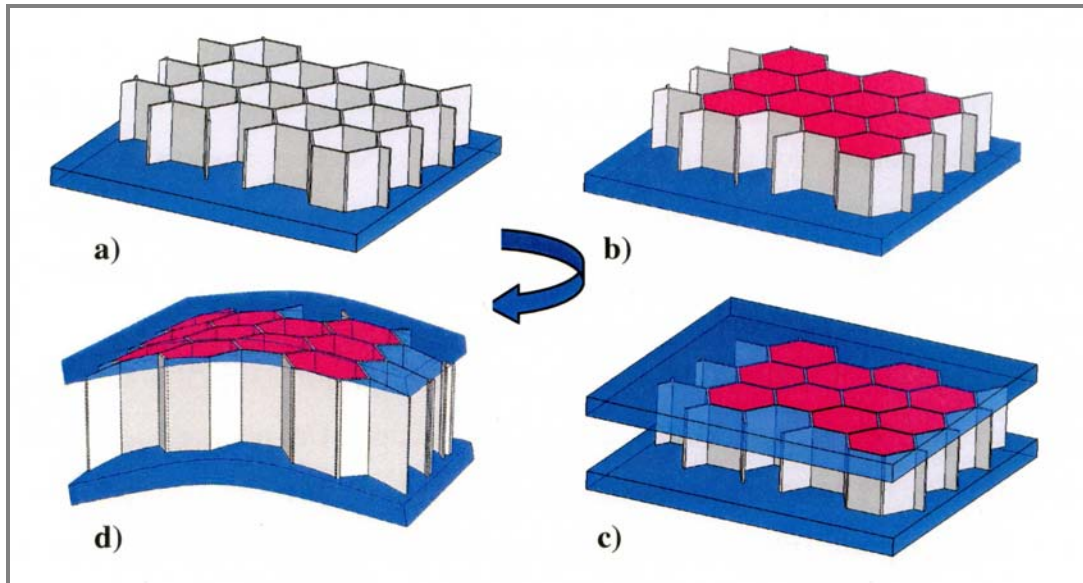


Figure 1: Etapes technologiques du verre digital : a) microstructuration de la surface sur un film souple, b) remplissage des microcuves par un liquide, c) scellement des cuves et d) report du support souple sur une surface courbe.

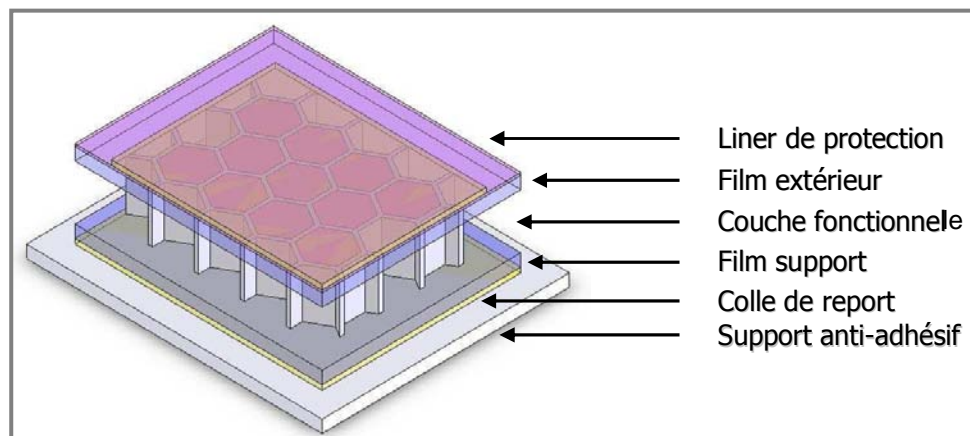


Figure 2 : Structure d'un verre digital.

2. Les problématiques

A partir de cette description du projet, un cahier des charges se dessine concernant les besoins et les problématiques de cette thèse. Des films minces polymères doivent être synthétisés pour permettre le scellement des microcuves des systèmes décrits précédemment. Mais, on peut aussi facilement imaginer que d'autres étapes du projet ou bien d'autres systèmes optiques peuvent nécessiter l'utilisation de films polymères. Ainsi, les axes principaux de recherche sont bâtis sur les besoins et contraintes du projet. Il s'agit donc d'abord de développer des procédés de dépôt de polymères fonctionnels compatibles avec les technologies de la microélectronique, également, de sélectionner des films polymères avec les propriétés adéquates (conformité, propriétés barrières, adhérence, optique ...) et enfin de pouvoir éventuellement fonctionnaliser ces films polymères plans ou micro-structurés afin de moduler leurs propriétés surfaciques.

Le procédé de dépôt CVD est en accord avec les exigences de conformité, il est donc sélectionné pour l'élaboration de ces films minces organiques. Nous privilégions la CVD basse température, et orientons les axes de travail vers la recherche d'un procédé opérant à pression réduite modérée pour éventuellement faciliter l'industrialisation.

3. Les objectifs

L'encapsulation des cuves est réalisée avec un bâti industriel de CVD activée thermiquement commercialisé par la société COMELEC. Ce bâti permet de faire des dépôts conformes et homogènes de films de poly (p-xylylène) plus communément appelé parylène. Il est évident que ces films minces peuvent aussi être utilisés pour d'autres applications que celle décrite ci-dessus, notamment la protection aux solvants ou la création d'interfaces continues ultraminces (leur propriété de surface devra pour cela être ajustée). Cette technologie de dépôt est fiable et a déjà été utilisée dans d'autres domaines mais quelques contraintes subsistent quand à son application directe dans le projet verre digital. En effet, ce procédé est restrictif par rapport au choix du matériau de scellement : il ne permet le dépôt que d'une unique famille de polymères: le parylène et ses dérivés halogénés. Cette polymérisation doit également être initiée à de hautes températures et exige de très basses pressions de dépôt (10^{-3} Torr), cette dernière contrainte limite la nature des liquides fonctionnels utilisables. C'est pourquoi, de nouvelles voies sont aussi explorées pour proposer d'autres solutions d'encapsulation.

Dans cette perspective, un nouveau bâti de dépôts de polymères a été conçu et réalisé dans le cadre de cette thèse : il est implanté dans les locaux du CIRIMAT. La conception de ce bâti de photo-CVD a débuté en Mars 2008, des essais de faisabilité ont été réalisés mais la géométrie du réacteur ainsi que les paramètres doivent encore être optimisés. Ce bâti doit permettre des dépôts de polymères

en couches minces à une pression se rapprochant de la pression atmosphérique. La flexibilité de ce nouveau système offre aussi une large gamme de choix du matériau de scellement. Ce matériau doit cependant répondre aux exigences du cahier des charges du projet et particulièrement en ce qui concerne l'insolubilité du monomère et du polymère de scellement dans le liquide fonctionnel, ainsi que la transparence du film mince de polymère déposé, et l'étanchéité du scellement des structures.

Parallèlement au développement de ce procédé photo-CVD, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de surface des films CVD de parylène afin de modifier durablement leur caractère hydrophobe pour ajuster la mouillabilité voire l'adhérence d'autres films minces nécessaires à la réalisation des structures. Les procédés de fonctionnalisation par voie sèche, compatibles ou applicables en séquence dans un réacteur CVD ont été privilégiés.

Ce mémoire décrit les principaux résultats de cette thèse en sept chapitres. Le premier chapitre détaille un état de l'art sur la CVD des polymères, en particulier celle du parylène ; ainsi que sur les problématiques d'encapsulation de liquides par un film CVD de polymère. Dans un deuxième chapitre nous décrivons les dispositifs expérimentaux utilisés et les principaux outils de caractérisation. Le chapitre III révèle les résultats expérimentaux majeurs concernant les dépôts de parylène par CVD. Cette partie est suivie d'un chapitre (IV) consacré à l'étude approfondie du mécanisme chimique de croissance du parylène C et de sa modélisation cinétique. Le chapitre V traite de la fonctionnalisation des films minces de parylène C déposés par CVD. Les chapitres II à V explorent donc tous les aspects des dépôts de parylène et mettent en évidence quelques limites sur ce matériau mais aussi sur son procédé de dépôt. Ce qui nous amène au chapitre VI où l'on se tourne vers d'autres polymères et un autre procédé de dépôt CVD : la photo-CVD. Enfin le dernier chapitre (VII) souligne par quelques exemples le caractère applicatif de ces couches minces de polymère dans le projet Pixcell.

Chapitre 1

Etat de l'art

Le dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition) des polymères est aussi appelé CVP (Chemical Vapor Polymerization) ou VDP (Vapor deposition Polymerization) pour se différencier des procédés CVD qui mettent généralement en œuvre des composés moléculaires inorganiques ou métallo-organiques. Les différents types de CVD peuvent être classés en fonction de la méthode d'activation nécessaire pour décomposer la phase gazeuse réactive et faire croître le film solide. L'énergie d'activation généralement fournie est sous forme de chaleur, de photons ou d'un plasma. Ce dernier type d'activation ne sera que rapidement exposé ici car il met en jeu des mécanismes chimiques significativement différents résultants des énergies plus élevées qu'il implique.

1. CVD des polymères

1.1. CVD activée plasma (PECVD)

Le procédé PECVD (ou Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) consiste à obtenir par l'application d'une tension, une réaction de condensation d'un gaz réactif à la surface d'un échantillon, le gaz réactif étant partiellement ionisé sous forme d'un plasma. Dans le cas des procédés sous vide, les plasmas sont dits froids à l'opposé des plasmas thermiques où les décharges sont entretenues à pression atmosphérique. Il existe dans un plasma une grande variété d'espèces chimiques, de radicaux libres, d'ions positifs et négatifs, d'atomes énergétiques, de radicaux métastables et d'électrons, qui réagissent ensemble. Dans un dépôt par PECVD, certains radicaux métastables du plasma réagissent avec la surface de l'échantillon. La formation d'une couche se produit par adsorption, chimisorption d'espèces avec des atomes de la surface et éventuellement désorption des sous-produits de la réaction. S'il existe une différence de potentiel entre le plasma et le porte-substrat, les ions présents jouent également un rôle dans la croissance de la couche. Le bombardement qu'ils imposent à la surface de l'échantillon, peut favoriser la mobilité de surface et la désorption de produits volatils. Cela peut conduire aussi à la génération de sites d'adsorption préférentiels, à la dissociation des espèces adsorbées, à la pulvérisation d'une fraction du matériau en croissance, voire même à l'implantation des ions (neutralisés) dans le film. Un plasma est toujours un milieu macroscopiquement neutre, limité par les parois de l'enceinte à l'intérieur de laquelle la pression est contrôlée. Les espèces chargées produites dans la décharge sont perdues soit en volume, soit sur les parois. A l'équilibre, il s'instaure donc une répartition spatiale de la densité de plasma avec le respect de la neutralité du centre jusqu'au voisinage des parois [1].

La PECVD présente certains avantages, en effet les collisions des particules chargées peuvent produire certaines espèces métastables qui n'auraient pas pu être créées par CVD activée thermiquement. C'est justement pour cette raison que plusieurs hydrocarbures, qui ne contiennent pas de groupements facilement polymérisables par les voies conventionnelles comme les méthanes, éthanes et cyclohexanes, peuvent être polymérisés par PECVD. Pour l'élaboration de polymères en couches minces, la PECVD est très utilisée pour faire des dépôts de poly-perfluorocarbones et fluoropolymères (aussi appelés PPFM pour plasma polymerized fluorinated monomers). Mais, il faut noter que cette méthode induit des réticulations et les polymères déposés par polymérisation plasma ne sont pas les mêmes que leurs homologues déposés par CVD classique (comme dans le cas du polystyrène fait par CVD et celui déposé par PECVD). D'ailleurs les polymères PPFM ne sont pas réellement des « polymères » dans le sens conventionnel,

puisque'ils ne possèdent pas d'unité monomère répétitive, mais sont constitués d'un réseau 3D désordonné [2].

1.2. CVD (ou VDP) sans activation

La VDP peut se produire spontanément lorsque des espèces monomères organiques gazeuses particulièrement réactives rencontrent une surface et s'y condensent. Il n'est alors pas nécessaire d'ajouter une activation énergétique extérieure. C'est le cas de la polymérisation du polynaphtalène [3], du polyimide [4-8], du polyazométhane [9-11], et du polyurée [12], ainsi que celle du poly (3,4-éthylènedioxythiophène) [13] qui nécessite néanmoins la présence d'un oxydant (FeCl_3). Ce dernier procédé est appelé oCVD (Oxidative CVD).

1.3. CVD activée thermiquement

On appelle CVD activée thermiquement les procédés CVD nécessitant une activation thermique de la phase gazeuse soit par pyrolyse dans un four soit par passage des espèces au travers d'un filament chaud (HW-CVD : Hot Wire Chemical Vapor Deposition). Dans le premier cas, la température est généralement plus faible mais le temps de séjour des espèces est plus long ce qui permet leur thermalisation.

Parmi les polymères déposés par ce type de CVD avec pyrolyse on peut citer le poly (p-phénylène vinylène) [14-17] et le poly-p-xylylène et ses dérivés (chlorés ou bromés par exemple) [18].

Les espèces gazeuses peuvent aussi, comme on l'a vu, être activées par chauffage grâce à un filament chaud. Ce type de procédé est souvent appelé iCVD (Initiated Chemical Vapor Deposition). L'amorceur (composé chimique ajouté dans la phase réactive) et le monomère sont introduits en phase vapeur dans la chambre de réaction, l'amorceur est activé à travers un filament chaud (200-400 °C), il y a ensuite diffusion et adsorption des radicaux sur la surface ce qui entraîne une polymérisation du monomère sur la surface du substrat par un mécanisme radicalaire. On dépose par exemple du polytétrafluoroéthylène (PTFE), du poly (méthacrylate de glycidyle) (PGMA), des copolymères: poly (acide méthacrylique - acrylate d'éthyle) [P(MAA-EA)], et du poly(styrène-alt- anhydride maléique) [19-22] (Table I).

Table I: iCVD de polymères avec amorceur et activation par filament chaud.

Monomère	Amorceur	T filament (°C)	P (Torr)	Polymère déposé	Réf.
Oxyde d'hexafluoropropylène	Fluorure de perfluorobutane sulfonyle	200-400	0.1 à 1.0	Polytétrafluoroéthylène	[20]
Méthacrylate de glycidyle	Peroxyde de tert-amyle, peroxyde de tert-butyle	250 (filament nichrome 80 % Ni et 20 % Cr) à 28 mm du substrat	0.165	Poly(méthacrylate de glycidyle)	[20, 21]
Acide méthacrylique / acrylate d'éthyle	Peroxyde de tert-butyle	260	3	Copolymères d'acides méthacryliques: poly(acide méthacrylique-co- acrylate d'éthyle)	[19]
Acide méthacrylique / diméthacrylate d'éthylène (sert aussi d'agent de réticulation)	Peroxyde de tert-amyle	285	0.5	P(MAA-EDMA)	[19], [20]
Anhydride maléique /styrène et butanediol divinyl éther (agent de réticulation)	Peroxyde de tert-butyle	280	1	Poly(styrene-alt-anhydride maléique)	[22]

1.4. CVD photo-initiée

1.4.1. Polymérisation par activation photonique en phase condensée

La photo-polymérisation en phase condensée a été largement étudiée. La **table II** donne une idée des possibilités en matière de photo-polymérisation avec des monomères photo-polymérisables [23, 24] ou avec la présence de photo-amorceurs polymérisables et polymères [25-28]. Peu d'études ayant été réalisées en photo-CVD des polymères, les travaux effectués en phase condensée sont indicatifs par rapport à la photosensibilité des monomères.

Table II: Exemples de photo-polymérisation en phase condensée.

	Monomère	Source d'irradiation	Réf.	
Monomères photo-polymérisables	<ul style="list-style-type: none"> • Acide acrylique (AA), • Acide méthacrylique (MAA), • Acrylate de glycidyle (GA), • Acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA), • Méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA), • Acrylamide de N-hydroxyméthyle (HMAAm), • Méthacrylate de poly (éthylène glycol) (PEGMA). 	UVA (320-390 nm) UVB (280-320 nm) UVC (250-260 nm) UVV (395-445 nm) 0,024 W/cm ² pour UVC	[23]	
	<ul style="list-style-type: none"> • Acrylate de silicone (tego RC 705), • Diacrylate de 1,4-butanediol (BDDA), • Diacrylate de 1,6-hexanediol (HDDA), • Diacrylate de polyéthylène glycol (PEGDA-sartomer 344) (n=9), • Diacrylate de tripropylène glycol (TPGDA), • Polyester tétra-acrylate aromatique (Ebecryl 800), • Diacrylate de bisphénol A époxydé (Ebecryl 600), • Diacrylate aromatique d'urethane (Ebecryl 210). 	222 nm (lampe KrCl) 12 mW/cm ²	[24]	
Photo-amorceurs polymérisables	<ul style="list-style-type: none"> • Pentaérythriol tétrakis (3-mercaptopropionate), • Triallyl triazine trione, • Divinylbenzène, • Triéthylène glycol divinyl éther, • Diméthacrylate d'hexanediol (HDDMA). 	254 nm (0,8 mW/cm ²) 365 nm (15 mW/cm ²)	[25]	
	<ul style="list-style-type: none"> • Triméthylolpropane diallyl éther, • Cyclohexyl vinyl éther, • Butyl 3-mercaptopropionate, • Pentaérythritol tétra (3-mercaptopropionate), • Diacrylate de 1,6-hexanediol, • Triéthylène glycol divinyl éther, • 1,6-hexanediol di-(endo,exo-norborn-2-ène-5-carboxylate). 	365 nm (50 mW/cm ²) 254 nm (0,05 et 1,5 mW/cm ²)	[26]	
	<ul style="list-style-type: none"> • N-hexyl maléimide (HMI), • Vinyl éthers (VE) 	330-390 nm (13,6 mW/cm ²)	[27]	
	<ul style="list-style-type: none"> • 4-hydroxybutyl vinyle éther (HBVE), • Divinyl éther de triéthylène glycol (DVE-3), • (Hydroxypentyl) maléimide (HPMI), • Bis-maléimide 36 carbon cycloaliphatique branched structure (Q-bond). 	Lampe vapeur de mercure (45 à 100 mW/cm ²)	[28]	

1.4.2. Photo-CVD

La photo-CVD met en jeu l'activation photonique des espèces gazeuses uniquement même si, dans la plupart des cas, l'activation a lieu aussi en phase condensée sur le substrat où croît le film. La longueur d'onde de l'irradiation est définie en fonction de l'énergie requise pour former des radicaux nécessaires à l'amorçage de la polymérisation. Cette étape d'amorçage ou d'initiation peut se faire directement avec le monomère, qui est alors photo amorçable ou par l'intermédiaire de photo-amorceurs (si le monomère est peu ou pas sensible au rayonnement utilisé).

On trouve assez peu de travaux réalisés en photo-CVD des polymères. Cependant, on peut citer les quelques polymères suivants qui ont été déposés sans ajout d'amorceur : le poly (acrylate de méthyle) [29], le poly (méthacrylate de méthyle) [30], le poly [(triméthylsilyl) méthacrylate de méthyle] (PMTMS) et le poly [(phényldiméthylsilyl) méthacrylate de méthyle] (PMPDMS) [31]. On peut également citer le poly (méthacrylate de glycidyle) (PGMA) [32] obtenu par photo-CVD avec photo-amorceur.

Dans tous cas cités, l'irradiation est faite à la fois de la phase gazeuse mais aussi de la phase condensée (du dépôt) (**figure 1**).

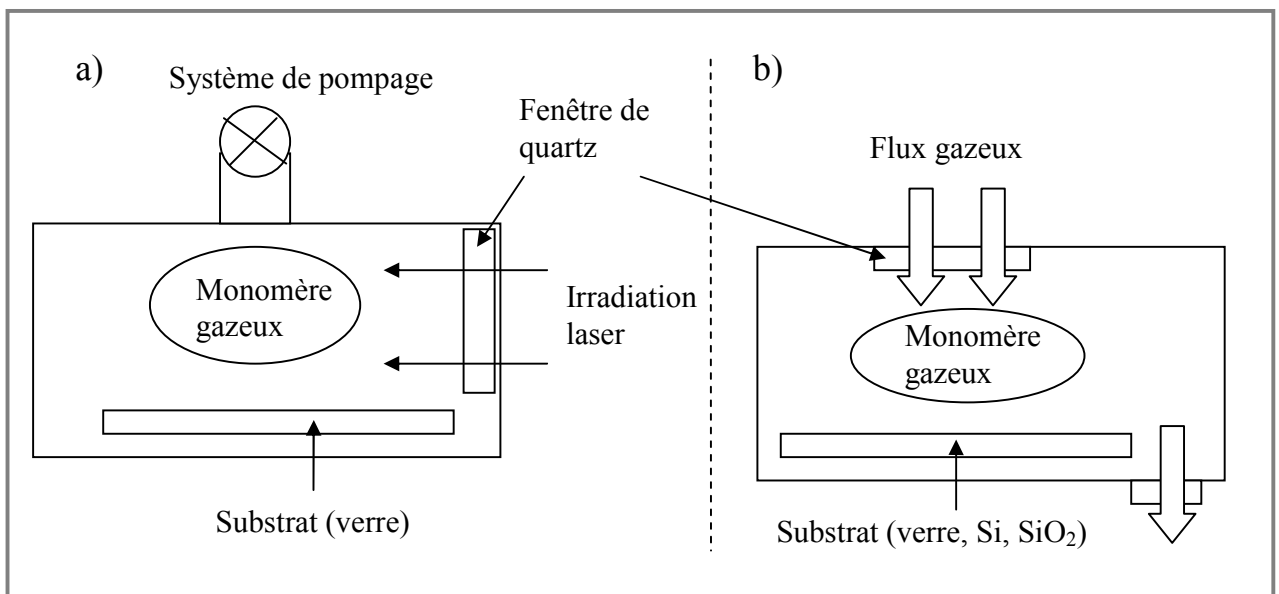


Figure 1: Configuration des montages des essais de photo-polymérisation de la littérature a) [29], b) [30-32].

Il faut noter que ce type d'activation (décrit dans la **figure 1**) risque d'affecter le substrat sur lequel on fait croître le film polymère. Pour les applications qui nous intéressent nous souhaitons

limiter l'activation photonique à la phase gazeuse en évitant volontairement d'irradier la couche en croissance et le substrat qui pourrait être photosensible.

2. L'encapsulation de liquides par dépôt CVD de polymères

Les procédés CVD des polymères, quelque soit le type d'activation utilisé, présentent généralement l'avantage de former des dépôts conformes indépendamment de la nature et de la forme des substrats. Cette propriété s'est révélée très attractive pour le projet Pixcell notamment pour l'étape d'encapsulation des microcuves remplies qui nécessite, comme on l'a vu en introduction, un scellement étanche réalisé avec un film continu et conforme. Cependant, cette dernière application implique que ce film CVD polymère se dépose uniformément sur les murs en résine des structures et sur les liquides contenus dans les cuves. Ceci nous amène donc à la problématique forte des dépôts CVD de polymères sur des liquides.

La littérature ouverte ne révèle aucune référence sur cette question et un seul brevet récent décrit ce genre de dépôts. Il a été déposé sur l'encapsulation de liquides par CVD du parylène : [33] « *Procédé de réalisation d'un dispositif à membrane en matière plastique et dispositif ainsi obtenu* », CH, Ecole d'Ingénieurs ARC (CH), EP 1672394. Ce brevet s'applique au dépôt de films minces de parylène par CVD activée thermiquement sur des substrats liquides très peu volatils pour des applications de type membranes. Les principales contraintes de ce procédé sont : (i) la nature du polymère déposé (uniquement de la famille Parylène) et (ii) la pression très faible utilisée lors du dépôt (0,05 Torr) entraînant une contrainte majeure sur le type de liquide qui peut être employé (limité par exemple à : but-2-ène-1,4-diol, propantriol triacétate, huiles de silicone, liquides ioniques).

3. Injection liquide pulsée dans les réacteurs CVD (PLICVD)

L'injection liquide pulsée (PLI) aussi appelée injection liquide directe (DLI) peut être utilisée comme source d'alimentation d'un système CVD. L'avantage est de pouvoir utiliser directement des sources moléculaires liquides ou des solides en solution dans un solvant approprié. Le liquide ou la solution sont injectés dans une chambre d'évaporation flash qui produit la vapeur réactive transportée vers le substrat par un gaz vecteur.

Le brevet pionnier sur cette technologie a été déposé en 1999 [34]. Plus récemment la qualité du système d'injection a été améliorée par un autre brevet intitulé « *Process and apparatus for liquid delivery into a chemical vapor deposition chamber* » [35].

Différents types de dépôts peuvent être réalisés par PLICVD mais dans la très grande majorité des cas il s'agit d'oxydes ou de métaux nobles qui ont donc peu d'affinité pour le carbone (et l'oxygène) car la clé est de contrôler la grande quantité de carbone en phase vapeur issus des ligands et/ou du solvant hydrocarboné. Citons ainsi :

- comme type d'oxydes, HfO₂ [36], TiO₂ et Ta₂O₅ [37].
- comme métaux et alliages, le nickel, l'argent [38] et le cuivre [39].

Tout récemment, des carbures et nitrures ont été déposés sous forme de multicouches nanométriques avec ce procédé à pression atmosphérique. Ceci est reporté dans les brevets CIRIMAT : « *procédé de dépôt de revêtements céramiques non oxydes* » (WO/2008/009715) et « *procédé de dépôt de revêtements métalliques durs* » (WO/2008/009714) [40, 41].

Notons aussi que des dépôts de parylène et de ses dérivés peuvent être réalisés par évaporation flash suivi de pyrolyse à partir d'une source liquide injectée [42].

4. CVD du parylène

4.1. Historique

Le dépôt CVD de films de parylène a été découvert en 1947 par Szwarc [43]. Le matériau initial utilisé était le p-xylène, qui subissait une pyrolyse à une très haute température (1100 °C) sous vide (2 Torr) pour aboutir à des films de parylène jaunâtres et insolubles (réticulés) et avec un faible rendement. [44].

Gorham [18] a découvert plus tard un procédé beaucoup plus efficace de dépôt du parylène : la pyrolyse sous vide du di-para-xylylène (aussi appelé [2,2] paracyclophane). Ce procédé est aujourd'hui couramment utilisé pour déposer des films parylène. Selon cette nouvelle méthode, pour des températures de pyrolyse supérieures à 550 °C et des pressions inférieures à 1 Torr, le dimère se scinde en deux unités monomères (para-xylylène) qui sont adsorbées sur des surfaces à température ambiante et polymérisent spontanément pour former des films minces de parylène linéaire et de forte masse moléculaire [45].

4.2. Applications

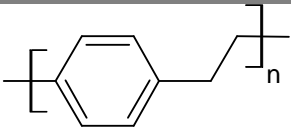
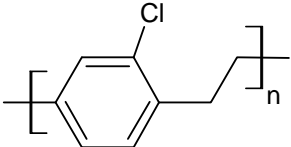
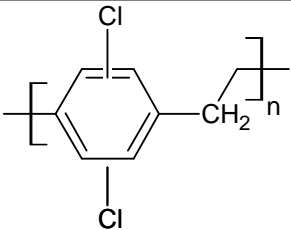
Les applications des films de parylène sont nombreuses. Le procédé Gorham permet de produire des films chimiquement résistants, conformes, continus, et sans utilisation d'aucun solvant. Ces films peuvent être utilisés comme barrières à l'humidité, revêtements anti-corrosion, diélectriques pour des condensateurs, isolants électriques pour des rotors ou stators, électrets ou encore lubrifiants secs. Plus récemment, les films de parylène ont été étudiés comme des couches intermédiaires de faibles constantes diélectriques ($k = 1.6$) pour les technologies d'interconnexions « very-large-scale-integration » [44].

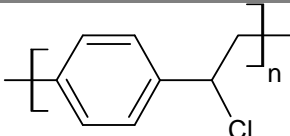
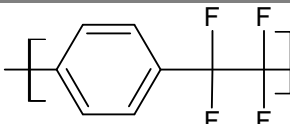
4.3. Les dimères du parylène

4.3.1. Les dimères usuels du parylène

Les précurseurs du parylène (**table III**) disponibles commercialement sont les dimères des parylènes N, C, D, suivant s'ils sont non substitués, mono- ou di-chlorés. Les autres types de dimères substitués sont moins facilement accessibles, et notamment le dimère F ou HT. Quelques sociétés (KISCO, SCS Coatings) synthétisent ces composés, mais ne proposent de vendre que des prestations de dépôts et non les dimères.

Table III : Dimères usuels du parylène

Structure	Nom	Abréviation
	Poly (p-xylylène)	PPXN ou Parylène N
	Poly (p-chloroxylylène)	PPXC ou Parylène C
	Poly (dichloro-xylylène)	PPXD ou Parylène D

	Poly (chloro-p-xylylène)	PPX-Cl
	Poly (tétrafluoro-p-xylylène)	parylène F ou HT®

4.3.2. Solubilité du [2,2]paracyclophane dans les solvants organiques

Parmi tous les solvants testés [46] : THF (tétrahydrofurane), toluène, p-xylène, benzène, acétone, anisole, pyridine, diéthyl éther, alcool, hexane, décane, dodécane ; le THF et la pyridine montre les meilleures solubilités. A température ambiante, la solubilité est d'environ 8 mg/ml (0.038 M) et à 60°C de 33 mg/ml (0.15 M). Ces études montrent que la solubilité du [2,2] paracyclophane est faible dans la plupart des solvants organiques mais augmente avec la température. Le [2,2] paracyclophane fluoré comme le 1, 1, 2, 2, 9, 9, 10, 10-octafluoro [2,2] paracyclophane (précurseur pour le parylène F) montre une excellente solubilité dans le THF et a un maximum de solubilité de 900 mg/ml (2.55 M) à température ambiante.

4.4. Procédé de dépôt CVD du parylène

Nous exposons ici la synthèse du parylène et de ses dérivés par la méthode Gorham. Comme on peut le voir sur la **figure 1**, il s'agit d'un procédé en plusieurs étapes: les dimères sont sublimés puis pyrolysés en phase gazeuse autour de 600-700 °C ce qui rompt les liaisons C-C aliphatiques et des radicaux sont formés. Ceux-ci sont très instables et ils atteignent rapidement une forme énergiquement plus favorable, la forme p-quinodiméthane. Ces molécules sont encore très réactives et elles vont se recombinaison puis polymériser une fois condensées sur une surface froide ou à température ambiante. Un seuil de température du substrat existe au delà duquel la condensation et donc la croissance n'a plus lieu, cette valeur dépend du type de dimère. Par exemple, le parylène mono-chloré (parylène C) a son seuil de condensation à 90 °C alors qu'il est de 30 °C seulement pour le parylène non substitué [18]. Les températures de sublimation du dimère et la pression de dépôt sont aussi des valeurs qui sont définies en fonction du type de parylène, mais en général les dépôts doivent être réalisés à une pression inférieure à 1 Torr pour garantir les qualités attendues et énoncées ci dessous. On peut préparer des poly-p-xylylène substitués dans les mêmes conditions que le PPXN par exemple les dichloro, dibromo, dicyano, diméthyl, diethyl, tétrachloro xylylènes.

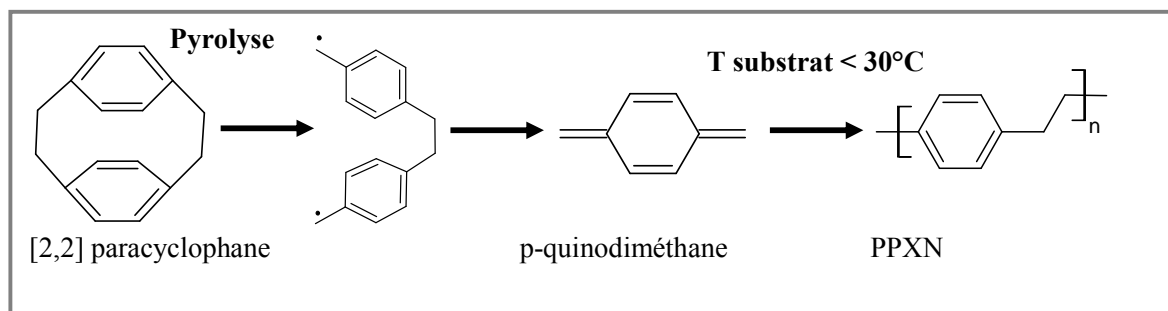


Figure 1 : Procédé de synthèse de films de PPXN par CVD [18].

Le mécanisme de polymérisation mis en jeu est exposé ici brièvement et sera repris très en détail avec également une étude des modèles simulant le mécanisme de croissance dans un chapitre qui y est consacré. Ce mécanisme est radicalaire [18], l'initiation a lieu lorsque les espèces réactives p-quinodiméthanes se condensent sur une surface puis réagissent pour former un oligomère biradical intermédiaire. L'ordre de la réaction d'initiation et donc la forme de cet oligomère sera discutée dans le chapitre 4. Il suit alors l'étape de croissance où des unités de p-xylylène s'ajoutent à chaque extrémité du biradical pour former le polymère «vivant». Ce mécanisme ne contient pas vraiment d'étape de terminaison. La croissance est stoppée lorsque les sites réactifs se trouvent enterrés trop profondément dans la matrice polymère. Des réactions d'oxydation, par exemple, peuvent cependant avoir lieu avec les radicaux de fin de chaîne.

Etant donné que les dimères des parylènes N et C sont disponibles commercialement, nous nous sommes intéressés aux conditions opératoires de la littérature pour le dépôt CVD de ces films (table IV).

Table IV : Conditions opératoires de dépôts du parylène N et C.

Polymère	T sublimation (°C)	T pyrolyse (°C)	T de dépôt (°C)	Pression totale (Torr)	Nature et Débit de gaz vecteur (sccm)	Réf.
PPXN	175	600	< 30	10^{-3} à 10^{-1}	0	[18]
	138,5	620	23,2	$2,7 \times 10^{-1}$	-	[47]
	80 à 140	630	25	$1,5 \times 10^{-2}$	N ₂	[48]
	70 à 90	675	25	$5,0 \times 10^{-2}$	Ar / 8	[49]
	155	200 à 650	23	10^{-6} à 10^{-7}	0	[45]
PPXC	-	550 à 600	20 à 30	1,0	0	[18]
	70 à 90	675	25	$5,0 \times 10^{-2}$	Ar / 8	[49]
	133	620	25	$2,7 \times 10^{-1}$	-	[47]

4.5. Propriétés des films

Les films obtenus par le procédé Gorham sont conformes, transparents, insolubles à température ambiante et partiellement cristallins. Le poly-p-xylylène et les dérivés halogénés ont un fort degré de cristallinité. Le polyméthyl-p-xylylène et le polyéthyl-p-xylylène sont moins cristallins. Le poly-n-butyl-p-xylylène est amorphe à température ambiante. La plupart des poly-p-xylylènes ont un haut module d'Young et un faible allongement à la rupture [18, 44].

La solubilité est affectée par le degré et la nature des substitutions sur le cycle aromatique. Le poly-p-xylylène et le polydichloro-p-xylylène ont des solubilités comparables. Leurs solvants sont : le diphenyle chloré et le benzoate de benzyle à 200 °C. Le polychloro-p-xylylène et le polybromo-p-xylylène sont plus solubles (solvant : α -chloronaphthalène à 150 °C). En général les poly-p-xylylènes alkylés sont plus solubles que les dérivés halogénés. Le polyméthyl-p-xylylène est soluble dans du toluène chaud et le polyéthyl-p-xylylène est soluble dans du s-tétrachloroéthane à température ambiante.

Les études de perméabilité du parylène montrent que le polychloro-p-xylylène, le polybromo-p-xylylène et le polyméthyl-p-xylylène sont d'excellentes barrières contre les gaz (H_2 , CO_2 , O_2 , N_2) et la vapeur d'eau. Les meilleures propriétés de barrière sont observées avec le parylène ayant des substituants chlorés et bromés.

Le poly-p-xylylène a d'excellentes propriétés électriques pour l'isolation. Il a une haute constante diélectrique (2.65) et faible facteur de dissipation (0.0002) (d'où les nombreuses applications en microélectronique) [18, 44].

5. Récapitulatif et conclusions

Ce chapitre donne un état de l'art des procédés et matériaux usuels en CVD des polymères. Il met en évidence le fait que le parylène est un matériau dont les propriétés sont bien connues et dont les paramètres du procédé de dépôt ont été largement étudiés et optimisés. Nous pouvons donc nous appuyer sur ces connaissances du procédé pour essayer d'appliquer le savoir faire existant au projet PixCell et ceci grâce au bâti commercial COMELEC de dépôt de parylène (cf *chapitres 3, 4 et 5*).

Cependant, nous gardons aussi à l'esprit que seule la technologie parylène permet aujourd'hui d'encapsuler des liquides par CVD de polymères, et cette technologie ayant ses limites notamment en

terme de pression de travail, il est souhaitable de s'orienter vers un autre type de procédé CVD plus flexible.

Dans cette optique, les recherches bibliographiques ont été orientées vers la photo-CVD. Elles montrent que peu de travaux traitent de ce sujet et révèlent surtout qu'hormi la référence [29] aucun procédé de photo-CVD avec activation de la phase gazeuse n'a été développé. Ce dernier point est très important pour les applications visées, en particulier celles utilisant des liquides fonctionnels sensibles aux UV, en effet le substrat ne doit pas être soumis à l'activation photonique. Nous avons donc aussi choisi, aux vues de ces observations, de développer un procédé de dépôt photo-CVD de polymères répondant aux exigences exposées ci-dessus (cf *chapitre 6*).

Nous pouvons voir sur la **table V** le positionnement de nos travaux par rapport à la littérature. On constate en particulier que la technologie d'alimentation par PLI a été très peu utilisée en CVD des polymères [42], d'où l'originalité du montage que nous proposons. Mais, la principale innovation de notre procédé de photo-CVD se situe au niveau du mode d'activation **uniquement** en phase gazeuse qui permet de ne pas irradier le substrat et offre de nombreuses opportunités par rapport aux substrats utilisables.

Table V : Résumé et positionnement de notre travail dans l'état de l'art du dépôt de polymère à partir d'une phase vapeur.

Activation		VDP (sans activation)	CVD « thermique »		Photo-CVD	PLI sans irradiation du substrat
			Pyrolyse	Filament chaud		
Chimie/ Techno					Alimentation gazeuse par vaporisation conventionnelle avec irradiation directe du substrat	
	Chimie	Monomère	polynaphtalène [3]	poly (p-phénylène vinylène) [14, 15], [16, 17], poly-p-xylylène et ses dérivés [18, 33] [Nos essais]		poly (acrylate de méthyle), poly (méthacrylate de méthyle), poly[(triméthylsilyl) méthacrylate de méthyle] et poly[(phényldiméthylsilyl) méthacrylate de méthyle] [29-31]
Co polymérisation		Polyimide [4-8], polyazométhine [9-11], polyurée [12]				
Ajout d'amorceur				Polytétrafluoroéthylène, Poly (méthacrylate de glycidyle), copolymères: poly (acide méthacrylique -co-acrylate d'éthyle), Poly(styrène-alt-anhydride maléique) [19-22]	Poly (méthacrylate de glycidyle) [32]	[Nos essais]
Ajout d'oxydant		Poly(3,4-éthylènedioxythiophène) [13]				
Technologie d'alimentation ^a	PLI de monomère liquide					[Nos essais]
	PLI de monomère solide en solution		Parylène (brevet) [42]			[Nos essais]

a) lorsque ce n'est pas précisé, l'alimentation du réacteur est par vaporisation conventionnelle et non par injection liquide (PLI)

Chapitre 2

Procédés CVD, dispositifs expérimentaux et outils de caractérisations

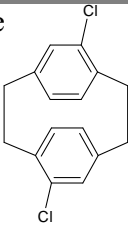
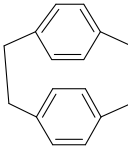
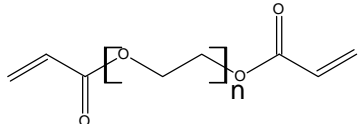
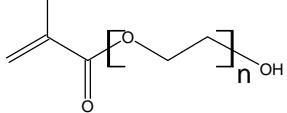
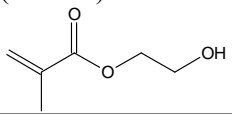
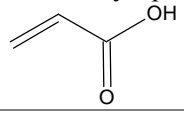
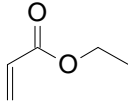
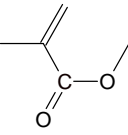
1. Matériaux utilisés

1.1. Monomères

Les monomères ou précurseurs utilisés dans nos bâtis CVD ont été issus globalement de deux familles : **(i)** les parylènes dont le parylène N (non substitué) et le parylène C (chloré) et **(ii)** les acrylates dont le poly (éthylène glycol diacrylate), le poly (éthylène glycol méthacrylate), le 2-hydroxy éthyl méthacrylate, l'acide acrylique, l'acrylate d'éthyle, et le méthacrylate de méthyle. Ils sont regroupés dans la **table I**.

Le parylène a été choisi pour les propriétés intéressantes de ces films minces applicables au projet Pixcell alors que les acrylates ont plutôt été sélectionnés pour leur fort caractère photo-polymérisable dans un but plus exploratoire. Dans les deux cas, la possibilité de déposer ces matériaux de manière conforme par voie sèche, sans utilisation de solvant donc grâce à un procédé CVD s'est révélé être le principal critère de choix.

Table 1 : Liste des monomères utilisés lors des essais de dépôt CVD et leurs propriétés.

Monomère	N° CAS	Forme	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/ml) (25°C)	Viscosité (cp) (25°C)	Tension de vapeur (Torr) (20°C)
di-chloro-di-p-xylylène (dichloro[2,2] paracyclophane)	 28804-46-8	Solide	276	0,28 (bulk density)	-	-
di-p-xylylène ([2,2]paracyclophane)	 1633-22-3	Solide	208	0,63 (bulk density)	-	-
Poly (éthylène glycol diacrylate) (PEGDA) ^(a)	 26570-48-9	Liquide	575	1,12	61	- Très faible
avec $n \approx 9$						
Poly (éthylène glycol méthacrylate) (PEGMA) ^(b)	 25736-86-1	Liquide	360	1,105	42	- Très faible
avec $n \approx 6$						
2-hydroxy éthyl méthacrylate (HEMA) ^(c)	 868-77-9	Liquide	130,14	1,073	5,0	0,01 (25 °C)
Acide acrylique (AA) ^(d)	 79-10-7	Liquide	72,06	1,051	1,3	4,0
Ethyl acrylate (EA) ^(e)	 140-88-5	Liquide	100,12	0,918	0,56	31,0
Méthacrylate de méthyle (MMA) ^(f)	 80-62-6	Liquide	100,12	0,936	0,7	29,0

Contient environ ^(a) 400 à 600 ppm, ^(b) 650 ppm, ^(c) 10 ppm, ^(d) 200 ppm, ^(e) 15 à 20 ppm et ^(f) 10 à 100 ppm de monométhyl éther hydroquinone comme inhibiteur de polymérisation.

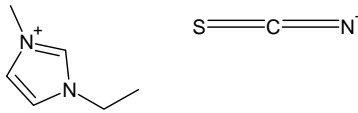
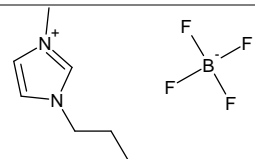
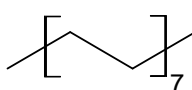
1.2. Substrats

Les dépôts de films minces de polymères par CVD ont été réalisés dans un premier temps sur des substrats solides plans comme le silicium ou le verre, principalement pour des raisons de commodité de caractérisation (**table II**). La forme de ces substrats s'est ensuite rapidement compliquée avec l'utilisation de substrats micro-structurés qui correspondent en fait aux micro-cuves du projet verre digital. Enfin, la finalité de ces dépôts étant l'encapsulation de liquides dans les micro-cuves, nous avons employé des substrats liquides de différentes natures.

Table II : Substrats utilisés pour les dépôts CVD de films et leurs propriétés.

	Substrat	Formule/composition/propriétés
Solide	Plaquette de verre	Alkaline Earth Boro-Aluminosilicate ; épaisseur 0,7 mm Energie de surface = 46 mJ/m ² Indice de réfraction = 1,51 (gamme du visible) Transmittance = 90 % pour des longueurs d'ondes > 350 nm
	Wafer de silicium	Silicium poli miroir sur une face, utilisé avec son oxyde natif Energie de surface = 48 mJ/m ²
	Microstructure	Murs en résine SU8 sol-gel sur PET
Liquide	Huile de pompe à diffusion : Dow Corning 704	Huile silicone : Tétra méthyl tétraphényl trisiloxane Indice de réfraction = 1,56, viscosité (40°C) = 25,8 cPo, Densité (25°C) = 1,07 g/cm ³ ; M = 484 g/mol, Pression de vapeur saturante (25°C) = 2.10 ⁻⁸ mbar
	Huile de pompe à diffusion : Invoil 20	Huile silicone, indice de réfraction = 1,48, Pression de vapeur saturante (25°C) = 3.10 ⁻⁶ mbar, Viscosité (40°C) = 50 cPo; Densité (25°C) = 0,86 g/cm ³
	Cristaux liquides E7	Tension de vapeur très faible, 51 % 5CB (4-cyano-4'-n-pentyl-1,1'-biphenyl) 25 % 7CB (4-cyano-4'-n-heptyl-1,1'-biphenyl) 16 % 8OCB (4-cyano-4'-n-octyloxy-1,1'-biphenyl) 8 % 5CT (4-cyano-4''-n-pentyl-1,1',1''-terphenyl)
	Liquide ionique ^a EMI NTf ₂	1-éthyl-3-méthyl imidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide Tension de vapeur très faible M = 407,31 g/mol, Energie de surface = 36,4 mJ/m ² Indice de réfraction = 1,42
	Liquide ionique BMP NTf ₂ :	butyl méthyl pyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide Tension de vapeur très faible

^a Les liquides ioniques sont fournis par la société SOLVIONIC

Liquide ionique: EMI SCN	1-éthyl-3-méthyl imidazolium thiocyanate Tension de vapeur très faible Indice de réfraction = 1,54	
Liquide ionique : BMI BF4	1-butyl-3-méthyl imidazolium tétrafluoroborate Tension de vapeur très faible CAS = 174501-65-6; M = 226,06 g/mol	
Hexadécane	Tension de vapeur = 10^{-2} Torr à 40 °C	

2. Bâti de dépôts CVD et de fonctionnalisation

2.1. Bâti de CVD activée thermiquement

Le bâti de CVD activée thermiquement a été conçu par la société COMELEC. Il s'agit d'un procédé commercial dédié au dépôt de films minces de parylène (**fig. 1 a**). Il est composé de quatre parties : **(i)** une **chambre de sublimation** dans laquelle on positionne le dimère dans un creuset en acier, cette chambre est thermostatée pour permettre la sublimation du précurseur ; elle peut être équipée d'une arrivée de gaz vecteur (**fig. 1 b**) **(ii)** une **chambre de pyrolyse** également thermostatée qui forme, par activation thermique, les radicaux monomères réactifs, **(iii)** une **chambre de dépôt** à température ambiante où se trouve le porte échantillon animé d'un système de rotation pour uniformiser les flux (**fig. 2**), **(iiii)** un **système de pompage** et un piège à azote liquide.

Un protocole opératoire est donné en **annexe 1**.

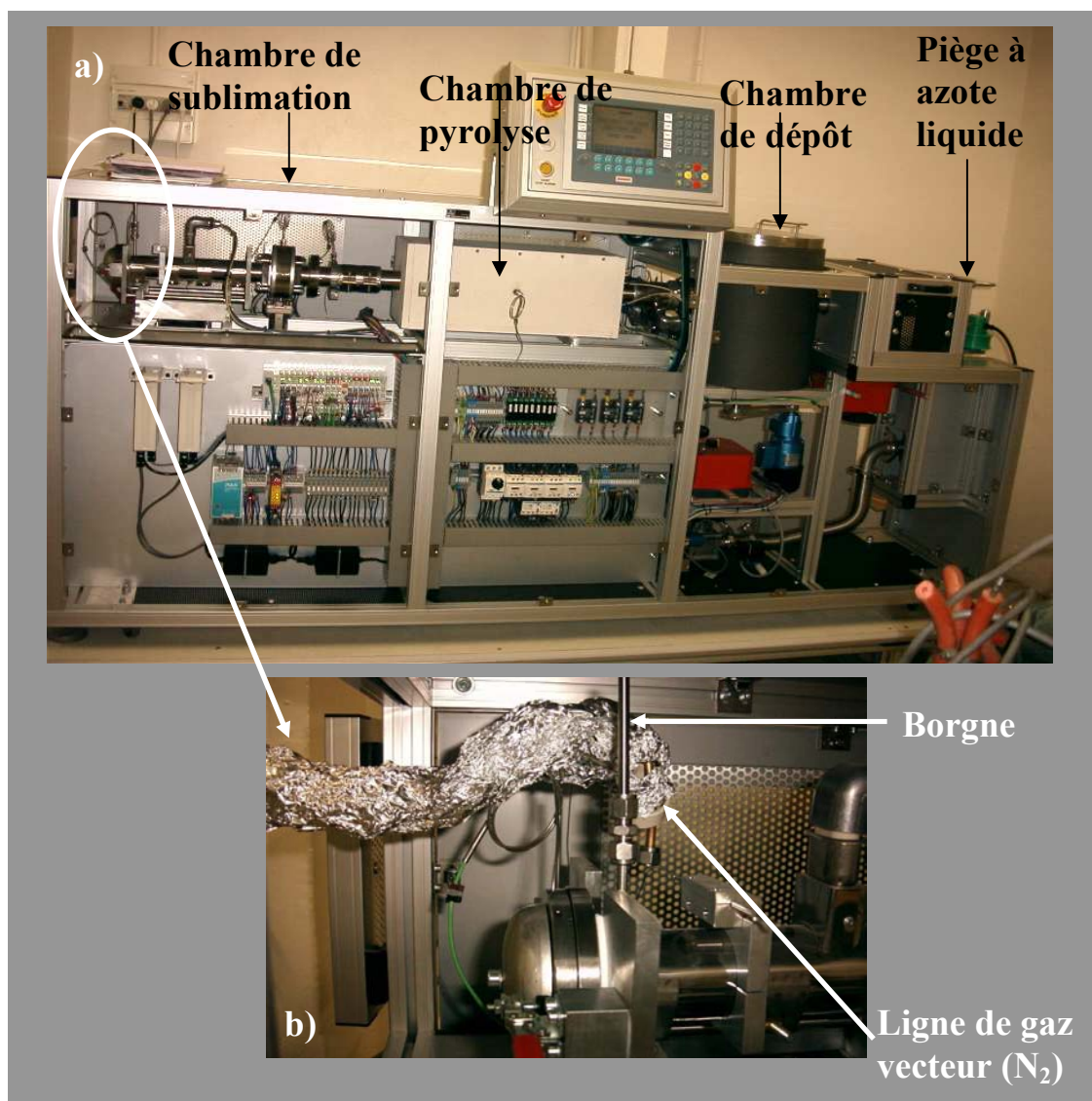


Figure 1: Bâti de dépôt CVD du parylène a) Photographie générale du bâti b) chambre de sublimation avec une entrée possible de gaz vecteur que nous avons rajoutée.

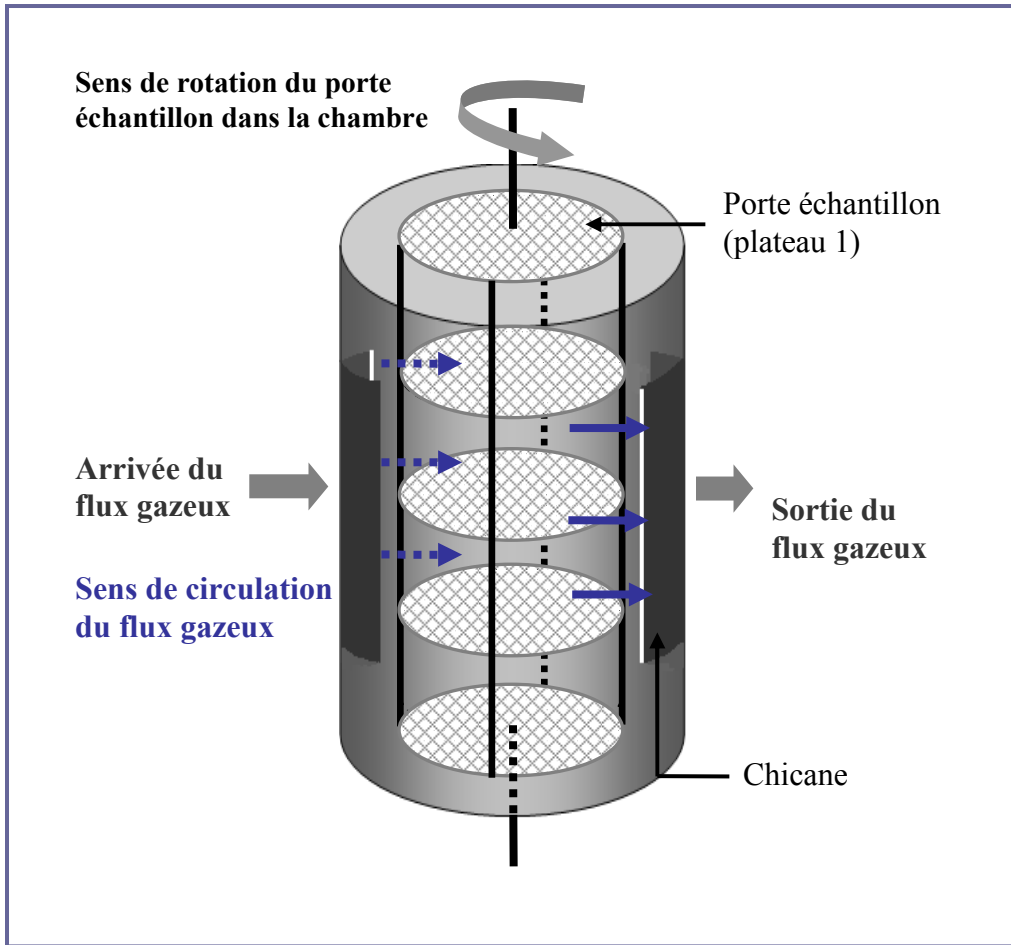


Figure 2: Schéma de la chambre de dépôt du bâti CVD du parylène.

2.2. Le dispositif expérimental de fonctionnalisation de films polymères

Les films minces de parylène ont un caractère très hydrophobe ce qui peut nuire à leur adhérence avec d'autres matériaux et c'est notamment pour cette raison qu'il a été envisagé la conception d'un dispositif expérimental de fonctionnalisation en voie sèche. Ce type de traitement adapté à un procédé CVD industriel en séquence peut bien sûr être employé pour d'autres types de surfaces polymères.

Les films minces de parylène C sont placés dans un réacteur cylindrique en acier (14,5 cm de diamètre) (**fig. 3**). Les débits de gaz vecteur (He) et de gaz réactifs (H_2O , H_2O_2 ou O_2) sont régulés grâce à un débitmètre. Les températures et pressions de travail sont : la température ambiante et la pression atmosphérique. Les vapeurs réactives sont transportées avec un gaz vecteur (He) à partir d'un bulleur thermostaté ($20^\circ C$) vers le réacteur grâce à des lignes de gaz à température ambiante. Les flux gazeux entrent dans le réacteur par un tube en cuivre circulaire perforé de plusieurs trous. Ainsi, les pulvérisations de gaz sont normales à la surface des films de parylène C.

Les irradiations UV sont produites avec une lampe Hg low-pressure (Vilber Lourmat) à travers une fenêtre en quartz (Suprasil), 10 cm de diamètre. Les radiations ne sont pas focalisées et elles sont

dirigées perpendiculairement à la surface des films. La longueur d'onde principale est 254 nm et représente plus de 80% de la puissance d'irradiation tandis que la radiation à 185 nm est partiellement absorbée par le flux d'air utilisé pour refroidir la lampe. La distance entre la lampe et les échantillons est d'environ 5 cm, générant une puissance de radiation d'environ 9.3 mW/cm² sur les films. L'état stationnaire de fonctionnement de la lampe est atteint après 20 min environ.

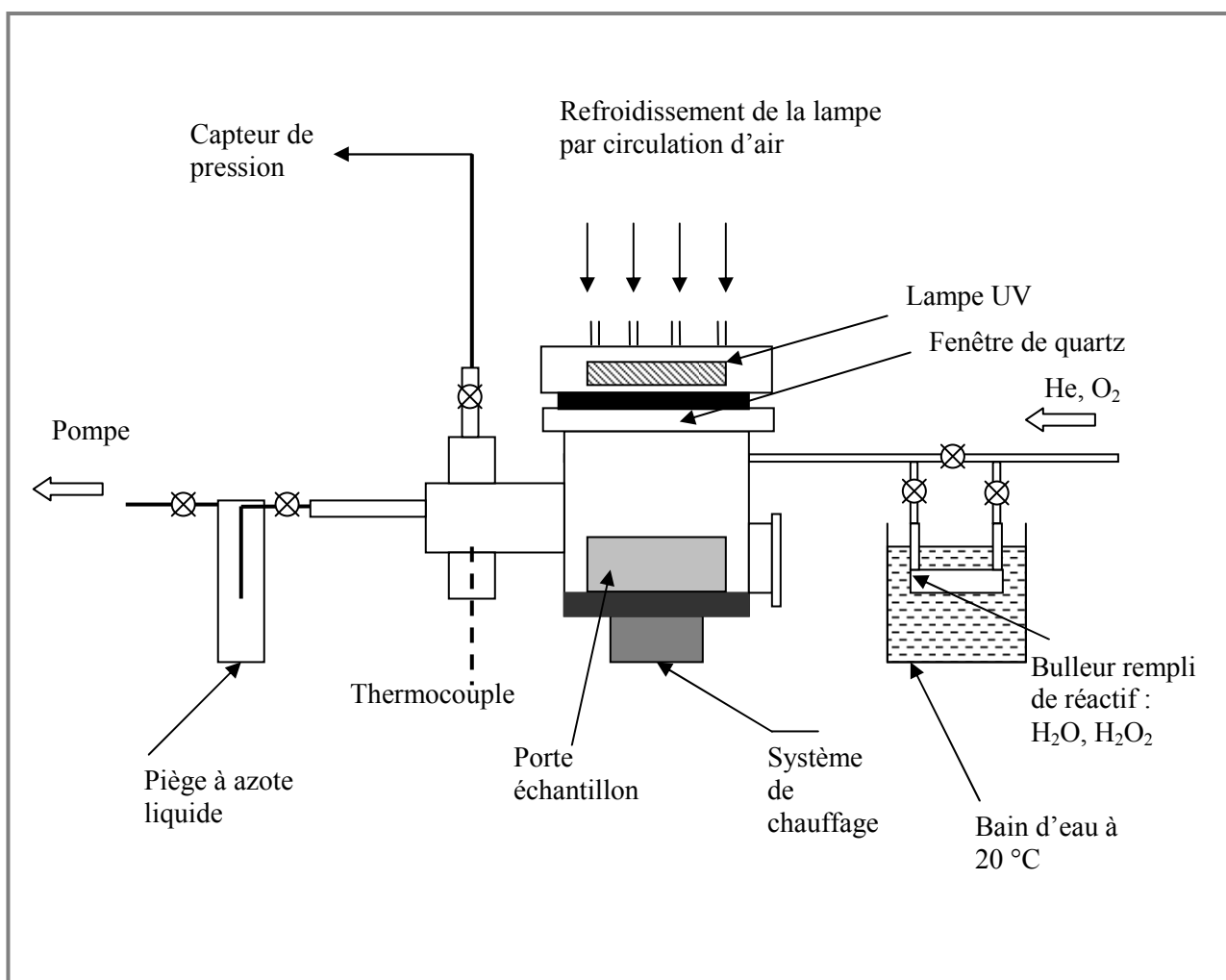


Figure 3: Dispositif de fonctionnalisation en voie sèche de films minces de parylène C.

2.3. Le bâti de photo-CVD

2.3.1. Conception du bâti

Le bâti de photo-CVD a été conçu à partir d'un cahier des charges relativement exigeant. La conception a donc pris en compte **(i)** la volonté de travailler à une pression se rapprochant de la pression atmosphérique, **(ii)** la nécessité d'une grande diversité des polymères pouvant être déposés et **(iii)** la possibilité d'utiliser des substrats photo-sensibles.

Le procédé de photo-CVD propose les avancées suivantes, en accord avec les contraintes citées ci-dessus :

- Une **activation photonique** qui apporte une énergie sélective pour une décomposition contrôlée des précurseurs qui doit permettre des dépôts de polymères à des pressions de travail qui se rapprochent de la pression atmosphérique (100 - 4000 Pa, soit 1 - 40 Torr environ) ;
- Une alimentation du réacteur CVD par un système d'**injection liquide pulsée** et une chambre d'évaporation flash qui permet d'utiliser une grande variété de monomères organiques, qu'ils soient liquides ou solides en solution dans un solvant. Le procédé permet de contrôler l'épaisseur du film avec la durée du dépôt, comme attendu pour un procédé de dépôt fiable et industrialisable ;
- Un mode d'**activation uniquement en phase gazeuse** qui isole le substrat des irradiations UV. A cela s'ajoute une régulation de pression durant le dépôt, ce qui contribue à l'établissement d'un régime stationnaire et donc aux uniformités structurales et des propriétés des films.

La gamme de pressions de dépôts visée par ce procédé est une particularité très importante car elle permet d'envisager de la CVD sur des « substrats » liquides, c'est-à-dire que cela rend possible l'encapsulation de liquides ayant des tensions de vapeur significativement plus hautes que celles définies dans le brevet [33]. En effet, il est indiqué que les liquides doivent présenter une tension de vapeur idéalement inférieure à 0,7 Pa (soit 5,25 mTorr) et parfois pouvant aller jusqu'à 7 Pa (soit 52,5 mTorr, qui est la pression de travail dans ce brevet [33]). Le procédé proposé permet d'élargir fortement la gamme de liquides pouvant être encapsulés, en effet **la pression de travail de notre procédé est supérieure de deux décades à celle du brevet existant**. Il donne aussi la possibilité de réaliser des films de scellement avec divers polymères (notamment différents du parylène).

Il a été mis en place une conception basique et modulable de ce bâti qui nous a permis de faire les premiers essais et de valider la faisabilité de dépôts polymères avec ce nouveau procédé.

Les premiers résultats se sont révélés encourageants. Cependant, quelques difficultés techniques ont montré les limites de la conception du bâti dont, en particulier, l'obstruction fréquente de l'injecteur et la présence de gouttelettes liquides sur les films due à une vaporisation incomplète du monomère injecté et à une polymérisation prématurée. Nous avons donc apporté quelques améliorations techniques pour éliminer certaines de ces contraintes et pour augmenter la qualité des films obtenus. La forme la plus actuelle de ce bâti ainsi que des schémas de fonctionnement sont exposés dans le paragraphe suivant.

2.3.2. Structure actuelle du bâti

Ce procédé est composé de cinq parties (**fig. 4**): **(1)** un **système d'alimentation** en espèces réactives; **(2)** une **chambre de mélange et vaporisation**, **(3)** une zone d'**activation UV** à 254 nm (quatre lampes); **(4)** une **chambre de dépôt** à la verticale de la zone d'activation, **(5)** un **système de pompage** avec régulation automatique de la pression. Au niveau de la chambre de mélange/vaporisation, on trouve une arrivée de gaz inerte de transport (N_2) permettant d'ajuster la dilution et le débit total de la phase gazeuse.

L'alimentation en espèces réactives peut être de deux types:

- (i) Liquide avec un système d'injection pulsée. Le liquide d'alimentation peut être du monomère pur ou un mélange (monomères, solvants, photo-amorceur),
- (ii) Gazeuse avec un/plusieurs bulleur(s) ou sublimateurs ou autres systèmes de vaporisation.

La configuration de l'alimentation mettant en œuvre l'injection liquide pulsée a été utilisée pour tous les essais présentés dans cette thèse. Cependant, il a également été réalisé quelques expérimentations en utilisant une alimentation liquide en monomère et gazeuse en photo-amorceur démontrant la possibilité d'utiliser ce procédé avec une alimentation exclusivement gazeuse.

La chambre de vaporisation et de mélange permet d'améliorer la vaporisation de l'aérosol injecté grâce à un dispositif de chauffage de cette zone (environ 60 °C) et à un brassage des flux gazeux. Elle est composée de deux raccords droits, d'une arrivée de gaz vecteur et d'une chicane (**figure 5**). Celle-ci est constituée de trois demi-cercles en aciers reliés entre eux par un axe vertical. Outre l'optimisation de la vaporisation, ce dispositif apporte plusieurs avantages techniques dont: **(i)** l'éloignement de l'injecteur de la zone d'irradiation empêchant ainsi les UV d'atteindre les réactifs et de les polymériser dans l'injecteur et **(ii)** la rétention des gouttelettes non vaporisées qui tombent parfois de la buse d'injection et peuvent endommager le dépôt sur le substrat.

L'injecteur utilisé est un modèle faible débit KEMSTREAM et fait partie d'une génération d'injecteurs développés au début des années 2000 (**fig. 6**). Il possède une aiguille interne à bout rond qui repose en position fermée sur un siège interne conique. Quand l'injecteur est ouvert (aiguille en position

relevée) le liquide s'écoule de l'injecteur par cinq trous de 125 microns de diamètre qui sont percés dans une plaque à l'extrémité du nez de l'injecteur.

Un protocole opératoire pour les essais de dépôts de polymères par photo-CVD est disponible en **annexe 2**.

Etant donné que ce dispositif est le dispositif principal d'alimentation en réactifs de notre procédé de photo-CVD, nous nous intéressons brièvement à la théorie de l'injection liquide et aux aérosols qui en résultent.

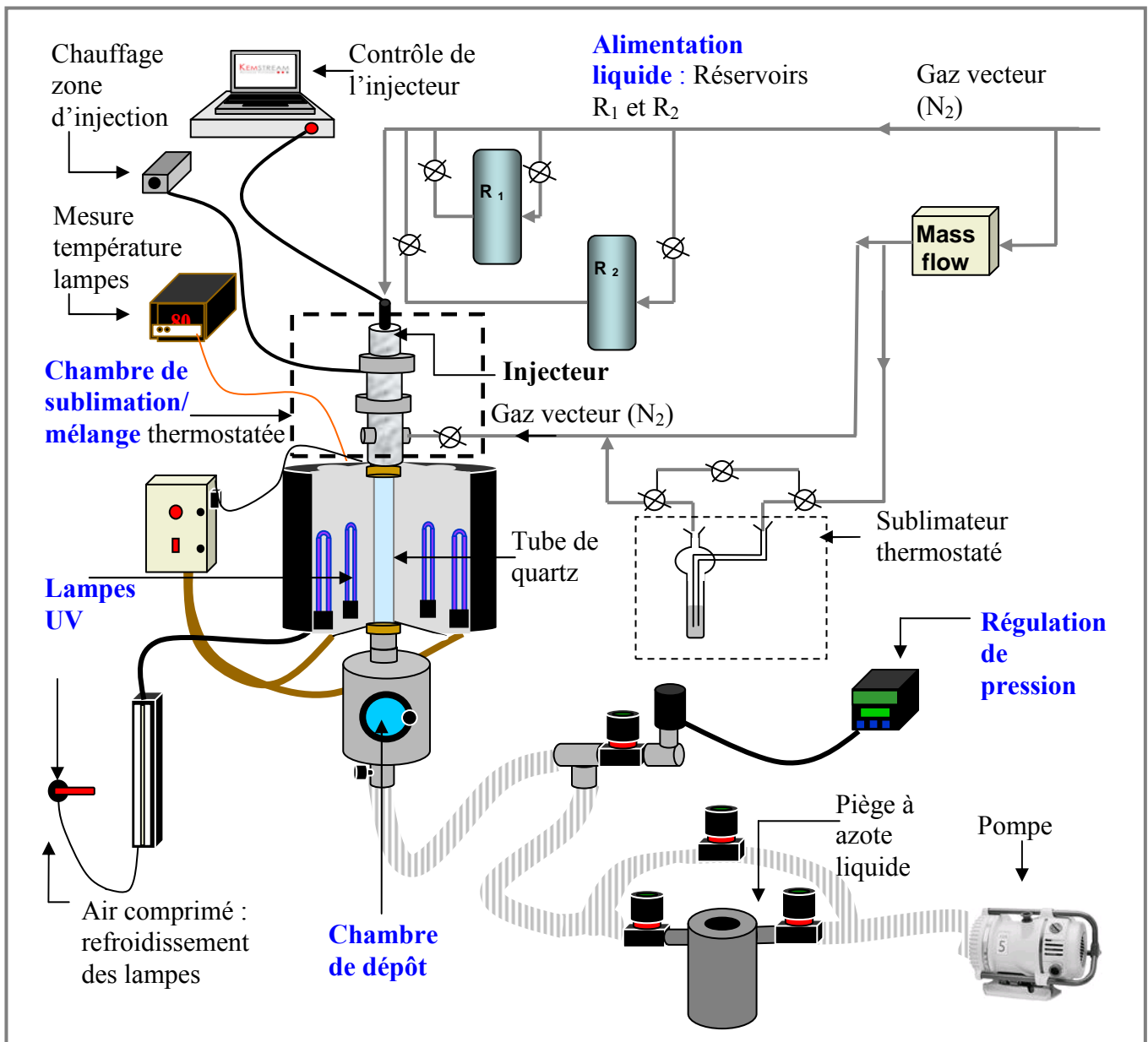


Figure 4: Schéma du bâti de photo-CVD.

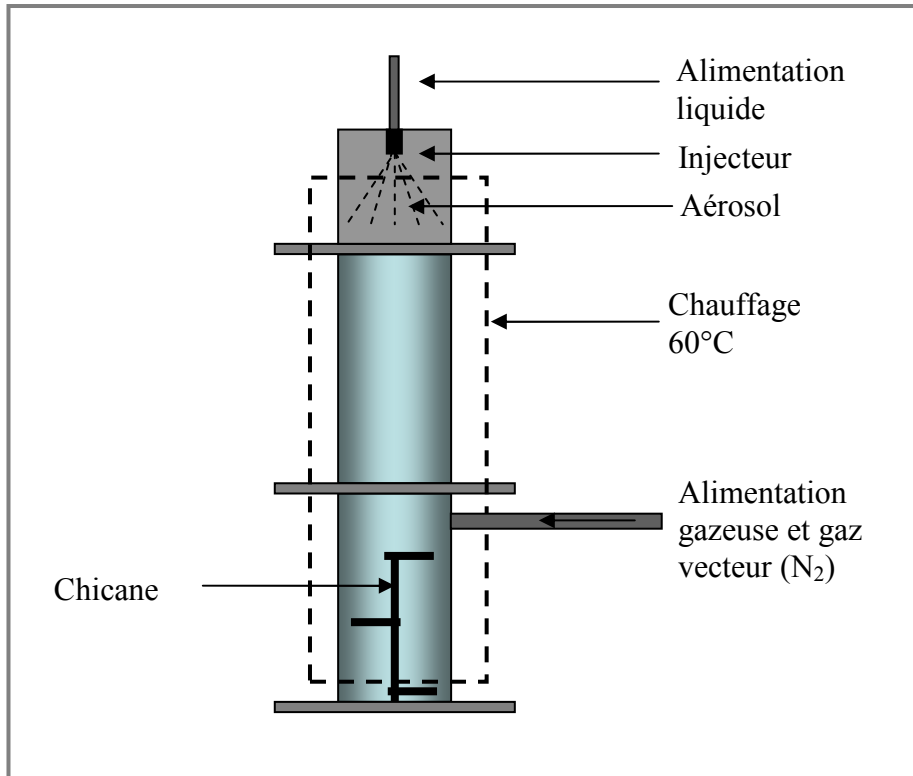


Figure 5: Schéma de la chambre d'évaporation et de mélange calorifugée.



Figure 6: Photographie de l'injecteur liquide pulsé utilisé dans le bâti de photo-CVD

2.3.3. Théorie de la pulvérisation et des aérosols

La transformation d'un liquide en aérosol ou en tout autre système de dispersion physique de petites particules dans une atmosphère gazeuse a une grande importance dans beaucoup de procédés industriels et a aussi de nombreuses applications en agriculture, météorologie et médecine. De nombreux appareillages à sprays ont été développés et ce sont généralement des atomiseurs ou des buses. La pulvérisation est un procédé dans lequel un jet liquide est désintégré par l'énergie cinétique du liquide lui-même ou bien par sa rencontre, à une grande vitesse, avec un gaz ou de l'air ; ou enfin par l'action d'une énergie mécanique appliquée de manière externe grâce à un système rotatif ou vibrant. Etant donné la nature très variable des procédés de pulvérisation existants, le spectre des tailles de gouttelettes résultantes

des sprays est très étendu (**fig.7**) [50]. Evidemment la vaporisation ultérieure de ces gouttelettes sera d'autant plus rapide qu'elles auront une taille moyenne la plus petite possible.

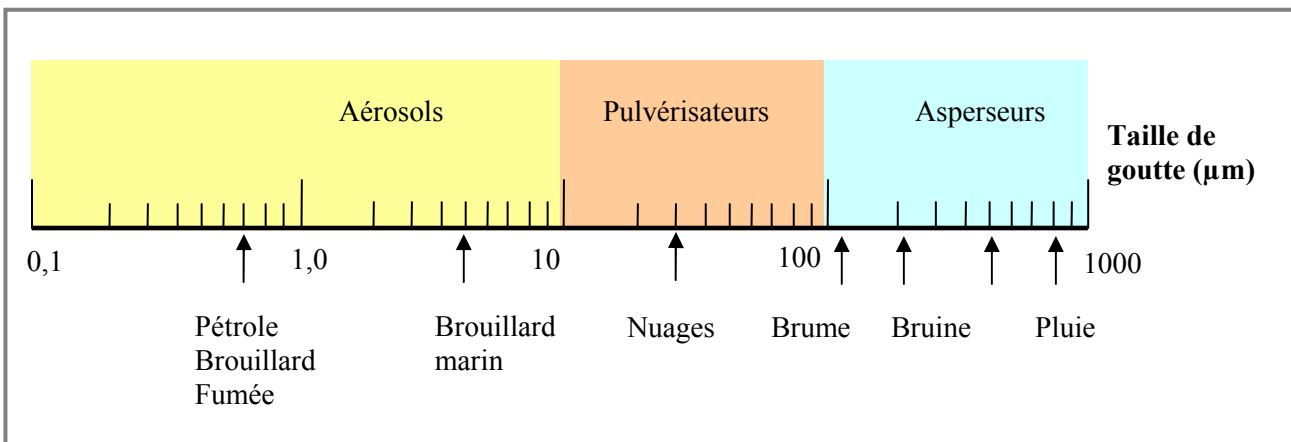


Figure 7: Spectres des tailles de gouttes d'un aérosol

a) Propriétés des liquides

Les caractéristiques des débits et du spray de la plupart des atomiseurs sont fortement influencées par les propriétés du liquide : densité, viscosité et tension de surface. En théorie, le débit massique à travers une buse sous pression varie avec la racine carrée de la densité du liquide. La **densité** affecte donc les performances d'un atomiseur. Mais, la plupart des liquides ayant des valeurs proches, ce paramètre n'a pas une influence significative. De plus, la densité des liquides a peu d'impact sur la taille moyenne des gouttelettes. La **tension de surface** est aussi importante car elle représente la force qui s'oppose à la formation d'une nouvelle surface. La pulvérisation ne peut se produire que pour des forces de tension de surface suffisamment importantes. Le nombre de Weber, qui est le rapport entre les forces d'inertie sur la force de tension de surface, est un paramètre sans dimension souvent utilisé pour corréler les données de taille de gouttes. La **viscosité** est enfin la propriété du liquide la plus importante. En effet, celle-ci affecte non seulement la distribution en taille des gouttes mais aussi le débit des buses et la forme du jet. Une augmentation de la viscosité abaisse le nombre de Reynolds et encourage le développement d'instabilités du jet. L'effet combiné des instabilités et de la baisse du nombre de Reynolds dégrade la désintégration et augmente la taille des gouttes du spray.

b) Atmosphère de l'injection

L'atmosphère gazeuse dans lequel est injecté l'aérosol peut aussi faire varier fortement la taille des gouttes, les principaux paramètres étant la **pression**, la **température** et la **densité du gaz** de la chambre qui reçoit l'injection. La forme du spray est aussi influencée par le **différentiel de pression** appliqué au liquide. Pour les pulvérisateurs du type de celui que nous avons acquis une augmentation de la densité du gaz entraîne un élargissement de l'angle du spray. Et ceci à cause de l'augmentation de la traînée

aérodynamique des gouttes qui tend à produire une plus forte décélération dans la direction axiale que dans celle radiale.

c) Désintégration d'un jet liquide

Lorsqu'un liquide émerge d'une buse sous la forme d'un jet continu de forme cylindrique, la compétition qui a lieu à la surface du jet entre les forces cohésives et disruptives donne naissance à des oscillations et des perturbations. Dans des conditions favorables les oscillations sont amplifiées et le corps du liquide se désintègre en gouttes. Ce phénomène est souvent appelé atomisation primaire. Si la goutte formée est plus grande que la taille limite, elle se désintègre de nouveau en une goutte plus petite, c'est ce que l'on appelle l'atomisation secondaire. Ces phénomènes de désintégration de jets dans une phase gazeuse (souvent l'air) ont été beaucoup étudiés et plusieurs classifications des régimes de rupture ont été établies [51-53].

Ces études établissent entre trois et quatre régimes et s'accordent sur **(i)** un premier régime appelé le **régime de Rayleigh** qui a lieu pour des nombres de Reynolds faibles et où le jet se désintègre en grosses gouttes, excédant le diamètre du jet [53], ensuite **(ii)** plusieurs **régimes intermédiaires** où l'atmosphère gazeuse a un fort impact sur la désintégration du liquide qui se fait grâce à des oscillations du jet, **(iii)** le dernier régime est appelé l'**atomisation**, il se fait à de grands nombres de Reynolds, le jet est complètement désintégré à une courte distance de la buse avec des tailles de gouttes beaucoup plus faibles que le diamètre du jet.

Ohnesorge et Reitz ont établi des abaques qui permettent de se situer dans ces différents régimes [52, 53]. Leurs classifications font intervenir les nombres adimensionnels suivants :

Le **nombre de Reynolds Re** , le **nombre d'Ohnesorge Oh** , et le **nombre de Weber We** qui est le rapport des forces aérodynamiques et des forces de tension de surface. Ces nombres sont définis de la manière suivante :

$$Re_l = \frac{\rho_l U_l d_0}{\mu_l} \quad \text{Equation 1}$$

$$Oh_l = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l \sigma d_0}} \quad \text{Equation 2}$$

$$We_g = \frac{\rho_g U_l^2 d_0}{\sigma} \quad \text{Equation 3}$$

Les indices l et g font référence respectivement au liquide injecté et à l'atmosphère gazeuse où il est injecté, ρ_l et ρ_g sont respectivement les densités du liquide et de l'atmosphère gazeuse (kg/m^3), U_l est la vitesse axiale d'injection du liquide (m/s), d_0 le diamètre de l'orifice de l'injecteur (m), μ_l la viscosité dynamique (kg/m s) et σ est la tension de surface du liquide (kg/s^2).

2.3.4. Puissance d'irradiation dans la zone UV

Etant donné le mode d'activation du procédé, nous mesurons la puissance d'irradiation des quatre lampes. Nous utilisons pour cela un radiomètre sensible à la longueur d'onde des lampes (254 nm). Cependant, celui-ci n'est pas assez petit pour pouvoir être introduit dans le tube de quartz (de diamètre 50 mm), donc les mesures sont faites sans le tube et à pression atmosphérique. La température optimale de travail des lampes doit se situer au dessous de 90 °C pour éviter toute dégradation ou vieillissement accéléré du système de photo-activation. Il est donc placé autour des lampes deux ventilateurs (dans la partie supérieure) et un courant d'air comprimé (dans la partie inférieure de la zone UV) et nous fixons la température dans cette zone lors des essais à 80 °C (la température est mesurée à l'extérieur du tube, en haut de la zone d'activation UV). Les mesures de puissance d'irradiation sont effectuées avec le système de refroidissement des lampes activé (**fig. 8**). On constate que dès 8 minutes, le fonctionnement des lampes entre dans un régime stationnaire (puissance constante) et il faut attendre une quinzaine de minutes pour que la température de fonctionnement soit atteinte (80 °C).

Nous devons remarquer que la puissance d'irradiation est homogène axialement sur toute la zone UV, mais elle diminue en haut de la zone, à la jonction avec la chambre de vaporisation. Nous avons aussi relevé la puissance d'irradiation sur le porte échantillon. Celle-ci est nulle et on confirme bien que la configuration du bâti isole complètement le substrat des UV et autorise l'utilisation de substrats solides ou liquides photo-sensibles.

Les premiers essais réalisés avec ce nouveau procédé de photo-CVD ont permis de faire évoluer la conception du bâti mais aussi de mettre en évidence la nécessité d'établir une méthode de calibration de l'injecteur. En effet, il est important de connaître le débit d'injection afin d'une part de vérifier régulièrement l'état d'usure de l'injecteur et d'autre part de contrôler la quantité de matière réactive. Etant donné la configuration du système d'alimentation en liquide, nous devons mesurer le débit d'injection en relevant le volume récupéré en sortie d'injecteur et nous opérons donc à pression atmosphérique. Certains des monomères utilisés sont très volatils, d'autres sont toxiques ou corrosifs, et ne se prêtent pas facilement à de fréquents étalonnages, surtout avec la configuration actuelle qui a un système de ventilation limité. On voit donc bien l'intérêt d'un étalonnage général de l'injecteur avec un liquide connu et facile de manipulation.

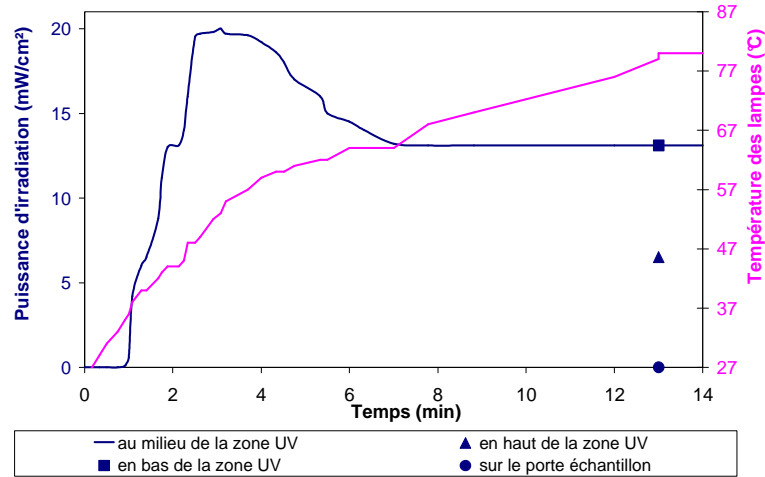


Figure 8 : Puissance d'irradiation (à 254 nm) dans l'axe central et à différents niveaux de la zone d'irradiation UV et température des lampes (en haut de la zone UV) au cours du temps.

2.3.5. Méthodologie de calibration de l'injecteur

Les expérimentations nécessitent, comme nous l'avons dit, des produits de natures différentes et notamment de viscosités variables. Ce paramètre ainsi que la différence de pression utilisée peuvent avoir une influence sur la qualité de l'injection réalisée comme nous l'avons vu dans le paragraphe 2.3.3 (théorie de la pulvérisation et des aérosols). Nous allons donc déterminer la relation liant le débit d'injection, la viscosité et la différence de pression. Ces relations vont nous permettre de calibrer l'injecteur une seule fois et d'étendre ces résultats à tout autre liquide.

Nous utilisons l'équation de Bernoulli (équation 4) pour établir la relation entre le débit d'injection à travers un trou et les paramètres de l'injecteur.

$$-\Delta P' = \frac{8Q\mu r}{\Pi r^4} + \frac{1}{2}\rho \frac{Q^2}{S^2} + \rho g \Delta z \quad \text{Equation 4}$$

avec $\Delta P'$ la différence de pression de part et d'autre de l'orifice (Pa) (par principe $\Delta P'$ est pris < 0), Q le débit d'injection (m^3/s), r le diamètre du trou (m), μ la viscosité dynamique du liquide (Pa.s), S la section (m^2), ρ la masse volumique du liquide (kg/m^3), Δz la différence d'altitude (m) et g la constante gravitationnelle ($\text{m}.\text{s}^{-2}$).

L'équation de Bernoulli est appliquée directement en sortie d'injecteur, au niveau des trous de sortie du liquide, on suppose donc que $\Delta z = 0$. Et $S = \Pi r^2$ (avec r le rayon du trou, en m). L'équation devient donc:

$$Q^2 + \frac{16\pi\mu r}{\rho} Q + \frac{2\Pi^2 r^4}{\rho} \Delta P' = 0 \quad \text{Equation 5}$$

Pour résoudre cette équation en Q , on calcule le déterminant Δ (développé dans l'équation 6). Ce déterminant est forcément positif en effet $\Delta P'$ est < 0 . La seule solution possible pour Q est donc celle de l'équation 7.

$$\Delta = \left(\frac{16\mu r \pi}{\rho}\right)^2 - 8\Delta P^2 \frac{\Pi^2 r^4}{\rho} > 0 \quad \text{Equation 6}$$

$$Q = -\frac{8\pi\mu r}{\rho} + \frac{1}{2} \left(\left(\frac{16\pi r \mu}{\rho}\right)^2 - \frac{8\Pi^2 r^4}{\rho} \Delta P' \right)^{1/2} \quad \text{Equation 7}$$

La solution s'écrit de manière plus commode pour les calculs avec $\Delta P > 0$ ($\Delta P = -\Delta P'$) :

$$Q = -\frac{8\pi\mu r}{\rho} + \frac{8\mu r \pi}{\rho} \left[1 + \frac{r^2 \rho}{32\mu^2} \Delta P' \right]^{1/2} \quad \text{Equation 8}$$

Un calcul approximatif est effectué dans la gamme de pression et de viscosité utilisée, dans le but de simplifier l'équation précédente.

$$\frac{32\mu^2}{\rho r^2} \approx 2 \text{ à } 25 \text{ Pa et } \Delta P \approx 1,5 \text{ à } 5 \times 10^5 \text{ Pa donc } \frac{r^2 \rho}{32\mu} \Delta P \gg 1. \text{ L'équation 8 peut donc être écrite}$$

de manière simplifiée :

$$Q = -\frac{8\pi\mu r}{\rho} + 2\pi r^2 \left(\frac{1}{2\rho}\right)^{1/2} [\Delta P]^{1/2} \quad \text{Equation 9}$$

A partir de cette **équation 9**, on en déduit la relation entre Q et les deux paramètres pertinents μ et ΔP . Lorsque ΔP est gardé constante, le débit d'injection est donné par $Q = A + B\mu$ (A et B sont des constantes). Par contre, si on fait varier ΔP , μ est alors une constante et le débit d'injection est donné par $Q = C + D(\Delta P)^{1/2}$ (C et D sont des constantes). Dans les deux cas, on considère que ρ varie peu.

Ces lois ainsi établies sont vérifiées expérimentalement. Deux liquides tests sont utilisés : l'éthanol anhydre et l'HEMA (méthacrylate d'hydroxyéthyle). Ils ont été choisis pour leurs différences de propriétés et en particulier de viscosité ainsi que pour leur faible toxicité qui représente une facilité de manipulation. Les propriétés de ces liquides sont reportées dans la **table III**. On note que la masse volumique varie peu, elle sera donc considérée comme une constante pour ces essais. De plus, nous calibrons ici l'injecteur à pression atmosphérique en sortie et il n'est donc pas pris en compte la tension de vapeur des liquides tout en ayant conscience qu'elle a, très probablement, aussi une influence sur le débit de l'injecteur. Tous les essais d'injection sont réalisés avec les mêmes paramètres de l'injecteur c'est-à-dire avec une fréquence f de 5 Hz et un temps d'ouverture t_{on} de 1 ms (qui est le temps minimum).

Deux séries d'expériences sont réalisées : la première avec une différence de pression appliquée à l'injecteur fixe (1,8 bar) et en faisant varier la viscosité et la seconde avec un seul liquide (HEMA) donc une viscosité constante et en faisant varier le différentiel de pression. Les résultats obtenus sont donnés dans la **table IV**. A partir de ces résultats, il est possible de tracer les graphes de la **figure 9** mettant en évidence les relations linéaires entre le débit d'injection expérimental, la viscosité et la racine du différentiel de pression.

Nous connaissons la valeur du rayon r des trous de l'injecteur, il est donc possible de tracer les droites théoriques du modèle (**équation 9**) et donc de vérifier d'une part l'adéquation entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux et d'autre part de valider l'approximation faite pour obtenir l'**équation 9**. Nous précisons que pour pouvoir reporter le modèle théorique sur la **figure 9** une correction a été apportée pour prendre en compte le caractère pulsé de notre injection. En effet, le modèle considère l'injection comme un écoulement continu par un orifice. Les expérimentations ont été faites avec un injecteur possédant cinq trous, une fréquence d'injection de 5 Hz (5 pulses par seconde) et un temps d'ouverture des orifices à chaque pulse de 5 ms. Nous proposons donc la correction suivante : le débit théorique calculé avec l'**équation 7 ou 9** est multiplié par un facteur $2,5 \times 10^{-2}$, ce qui correspond à $5 \text{ trous} \times 5 \text{ (pulses/seconde)} \times 10^{-3} \text{ (s)}$. Cette correction suppose **(i)** que le débit d'un injecteur à 5 trous est égal à 5 fois le débit d'un injecteur à 1 trou et **(ii)** que le débit est égal à chaque pulse.

On constate sur les graphes de la **figure 9** que l'écart entre le modèle issu de l'**équation 7** et celui simplifié de l'**équation 9** est très faible sauf pour un ΔP proche de 0. Cette simplification introduit donc une erreur négligeable dans la gamme de pressions et de viscosités utilisée.

De plus, on note une différence de pente remarquable entre les droites théoriques et expérimentales. En abaissant le rayon de l'orifice de l'injecteur de 62,5 à 48 μm , on arrive à une bonne adéquation entre les points expérimentaux et théoriques pour la corrélation entre Q et $(\Delta P)^{1/2}$. Après cet ajustement du rayon des trous, la corrélation liant Q à μ révèle une pente expérimentale très supérieure à celle du modèle théorique. Nous pouvons rechercher une explication à ce phénomène dans les quelques hypothèses faites pour pouvoir appliquer un modèle simple d'écoulement à notre injection pulsée. Nous pouvons également supposer qu'une forte viscosité obstrue l'orifice d'injection et amenuise d'autant plus le débit. Cette hypothèse est en accord avec la valeur du rayon de l'orifice calculé à partir de la corrélation entre Q et $(\Delta P)^{1/2}$ (48 μm), en effet, cette relation expérimentale est issue d'essais réalisés avec un liquide de forte viscosité.

Ceci met en avant la nécessité de développer un modèle plus complexe et directement conçu pour un mode d'injection pulsé afin de simuler efficacement les variations du débit avec la viscosité et le différentiel de pression. Cependant, cela dépasse le cadre de cette thèse et pour nos premiers essais, nous nous contenterons de ces droites expérimentales de calibration pour gérer et contrôler nos débits, même si nous savons que le modèle à partir duquel elles ont été inspirées n'est pas le plus précis.

Table III : Propriétés des liquides utilisés et différences de pression appliquées à l'injecteur.

Paramètre/liquide	HEMA	Ethanol	HEMA+Ethanol (32 %vol HEMA)
Tension de surface (N/m) (25 °C) $\times 10^3$	30	22,3	-
Masse volumique ρ (kg/m ³) (à 25 °C)	1073	789	875
Viscosité ^{a)} (Pa.s) $\mu \times 10^3$ (à 20°C)	5,8	1,3	2,4
Différence de pression $\Delta P \times 10^{-5}$ (Pa)	1,8 - 3,2	1,8	1,8
	- 3,8		

^{a)} les viscosités sont mesurées au laboratoire avec un viscosimètre à bille en acier.

Table IV : Résultats des tests d'injection ($f = 5$ Hz et $t_{on} = 1$ ms) à différence de pression variable et à viscosité variable.

Liquide	ΔP (bar)	Viscosité $\mu \times 10^3$ (Pa.s)	Q (ml/min)
HEMA	1,8	5,8	0,213
HEMA	3,2	5,8	0,250
HEMA	3,8	5,8	0,257
Ethanol anhydre	1,8	1,3	0,3
HEMA+Ethanol (32 % vol HEMA)	1,8	2,4	0,287
HEMA	1,8	5,8	0,213

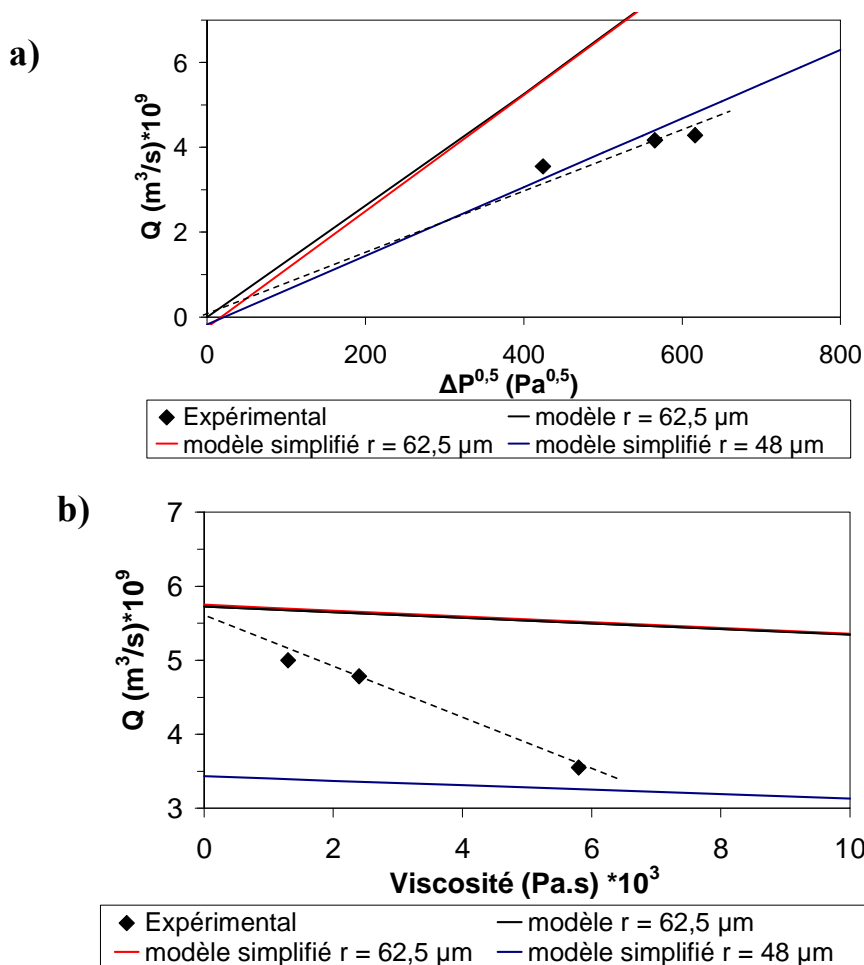


Figure 9 : Débit de liquide injecté Q en fonction de a) la différence de pression ΔP élevée à la puissance $1/2$ et b) de la viscosité du liquide. Le modèle est calculé pour des rayons des orifices d'injection de 48 et 62,4 μm .

3. Les moyens d'analyse

Les principales techniques d'analyse utilisées sont la spectrophotométrie (UV-Vis, FTIR), la réflectométrie, l'ellipsométrie, la microscopie (MEB et AFM), la diffraction des RX, l'ESCA, les méthodes thermiques (ATG, ATD, DSC), la RPE et l'angle de goutte. Un bref rappel du principe de ces techniques ainsi que le type d'appareillage et les principales conditions opératoires sont reportées en **annexe 3**.

4. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons décrit les dispositifs CVD d'élaboration et les moyens de caractérisation des films minces de polymères déposés. Il a aussi été explicité le dispositif de fonctionnalisation en voie sèche des couches polymères que nous avons choisi de développer pour répondre, principalement, à une contrainte concernant le caractère très hydrophobe du parylène C. Les chapitres suivants vont donc traiter de la mise en œuvre de ces procédés CVD qui se différencient l'un de l'autre, en particulier, par leur mode d'activation : **(i)** le premier met en jeu la voie thermique permettant de déposer des couches minces de parylène et **(ii)** le second implique la voie photonique visant à réaliser des dépôts de divers polymères et principalement de la famille des acrylates et méthacrylates.

Chapitre 3

Dépôts CVD de parylène C et N

Nous rappelons le cahier des charges relatif aux dépôts de polymères en couches minces proposé par le projet. L'objectif principal de ces revêtements polymères est de sceller de manière étanche et conforme des microcuves remplies de différents liquides fonctionnels. Cependant, les dépôts organiques en couches minces peuvent aussi intervenir dans d'autres étapes du projet (couche barrière, protection aux solvants) ou d'autres systèmes optiques. Par rapport à ces objectifs, les polymères doivent répondre à un certain nombre de contraintes, notamment optiques (transparence, indice de réfraction), de résistance aux solvants et aux liquides à sceller, également des contraintes d'adhérence, d'hydrophilie/ hydrophobie, de barrière aux liquides et aux gaz et de faible vieillissement à l'air et aux rayonnements UV). En outre, ces films doivent présenter une bonne homogénéité microstructurale et en épaisseur à une échelle macroscopique.

Le matériau polymère parylène a été choisi car il satisfait, selon la littérature, la majeure partie de ces exigences et c'est d'ailleurs ce que nous allons vérifier dans ce chapitre. Ce matériau possède aussi l'avantage de pouvoir être déposé de manière conforme grâce au procédé de CVD avec activation thermique. Dans la famille des parylènes, les dimères des dérivés non substitués (DPXN) et des dérivés mono chlorés (DPXC) et bi chloré (DPXD) sont commerciaux. Selon la littérature, le parylène C, issu du précurseur DPXC, est celui qui présente le plus faible indice de réfraction et les plus faibles taux de transmission à l'oxygène et à la vapeur d'eau : il sera donc étudié prioritairement et majoritairement.

1. Qualification du bâti CVD

1.1. Paramètres de dépôt

Les dépôts de parylène N et C sont bien connus et leurs paramètres optimaux ont déjà été étudiés. Ces conditions standard de dépôt, dans le bâti COMELEC, sont résumées dans la **table I**. La pression limite est la valeur limite de pompage atteinte dans le système de dépôt. La pression totale durant le dépôt ne peut pas être fixée dans la configuration du bâti, elle dépend de la quantité initiale de dimère placée dans la chambre de sublimation. Cependant, il est recommandé de travailler à une pression totale inférieure à 100 mTorr pour le parylène C. Une purge sous vide doit être effectuée régulièrement et en particulier lorsque l'on alterne le type de dimère utilisé.

De plus, il est possible d'imposer un seuil de pression dans la chambre de dépôt qui a pour but de réguler grossièrement le flux de dimère sublimé. Au delà de cette valeur seuil, le chauffage cesse, un ventilateur se déclenche dans la chambre de sublimation et la température de cette zone chute de manière à abaisser le flux de matière sublimée et donc la pression (puisque'il n'y a pas de gaz vecteur). Lorsque la pression dans la chambre de dépôt redevient inférieure au seuil imposé, le four de la chambre de sublimation se réactive. Cette fonction abaisse la vitesse moyenne de dépôt et peut aboutir à une amélioration de l'homogénéité des dépôts. Cette dernière fonction a fait l'objet d'une optimisation.

Table I : Paramètres standard de dépôt avec le bâti COMELEC.

	Température de sublimation (°C)	Température de pyrolyse (°C)	Pression limite (mTorr)	Pression totale de dépôt (mTorr)
Parylène C	140	670	5	< 100
Parylène N	140	670	5	< 100
Purge	200	700	2	-

1.2. Epaisseurs déposées

1.2.1. Etalonnage

Ce procédé industriel ne permet pas de réguler l'épaisseur déposée avec le paramètre classique de CVD, c'est-à-dire la durée de dépôt. La pression de dépôt variant en fonction de temps, nous contrôlons l'épaisseur de dépôt avec la quantité initiale en dimère.

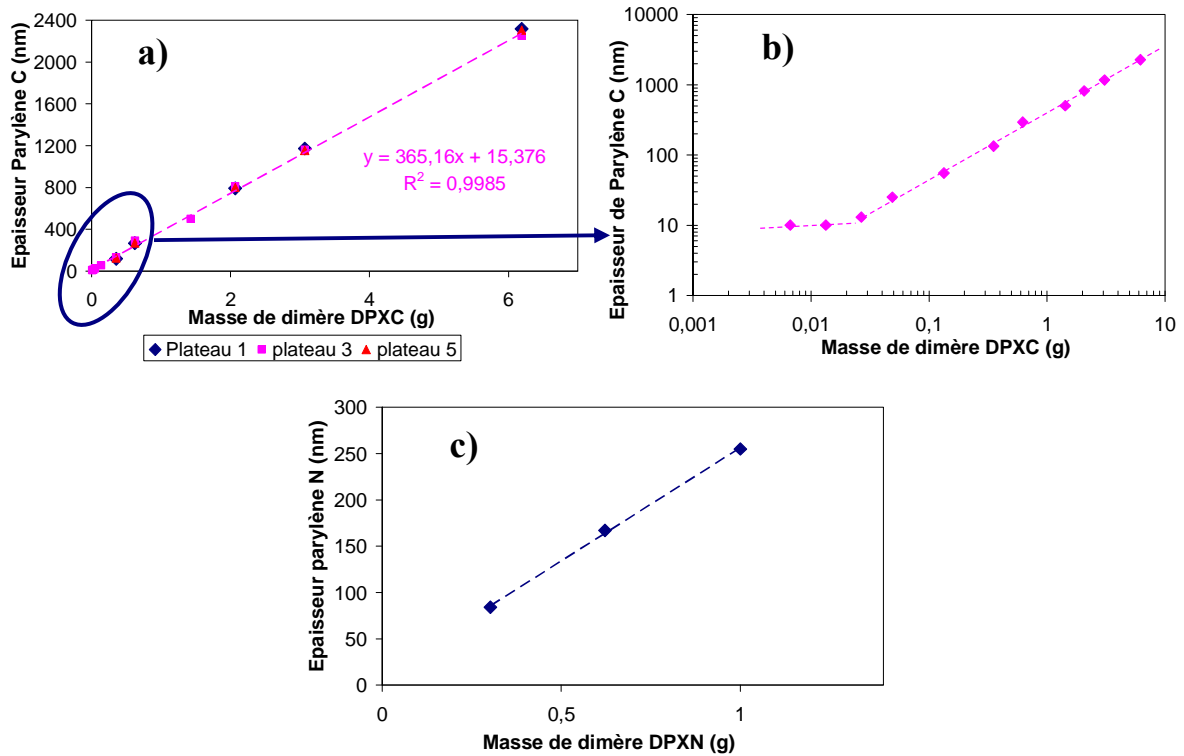


Figure 1: Epaisseur du dépôt de parylène en fonction de la masse de dimère initiale a) du parylène C sur les plateaux 1, 3 et 5 (les données se superposent) ; b) du parylène C sur le plateau 3 montrant le comportement pour des masses de dimère faibles ; et c) du parylène N.

On observe (**figure 1 a et c**) une relation linéaire entre l'épaisseur déposée et la masse initiale de dimère. Cette relation a été établie pour une gamme d'épaisseur comprise entre 15 et 2500 nm pour le parylène C et entre 80 et 250 nm pour le parylène N. Ce mode non conventionnel de contrôle des épaisseurs de dépôt apparaît assez fiable et la reproductibilité des résultats obtenus avec ce procédé sera reportée ultérieurement. On note cependant qu'au dessous d'une valeur seuil de la masse de dimère DPXC (environ 30 mg) il n'est plus possible de contrôler et de gérer l'épaisseur de polymère déposée (**figure 1 b**) en accord avec une étude du laboratoire sur la sublimation de précurseurs solides [54].

1.2.2. Traitements de nettoyage du substrat

Les films minces sont déposés en général sur silicium (avec son oxyde natif) ce qui permet un contrôle rapide de l'épaisseur déposée par réflectométrie. Quelques essais comparatifs de dépôts sont faits sur des substrats de silicium avec et sans dégraissage en faisant varier le mode de nettoyage (**figure 2**). Un effet négligeable est constaté (environ 1 % d'écart entre les différentes épaisseurs) en fonction de l'état de dégraissage du substrat.

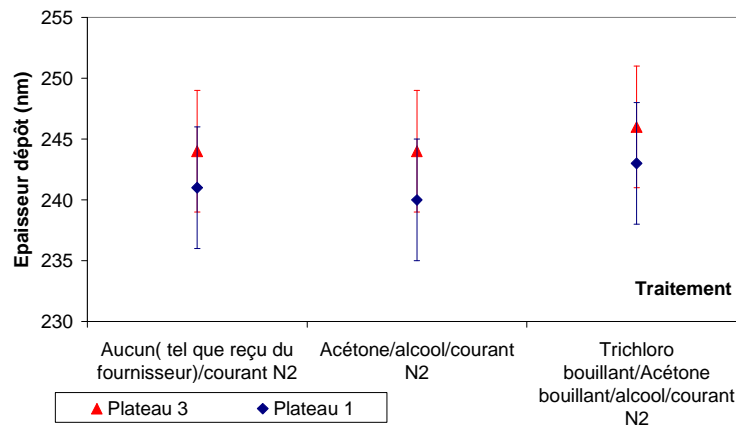


Figure 2: Dépôt de parylène C sur silicium (0,622 g de dimère DPXC, température de sublimation 130 °C), les plateaux 1 et 3 étant écartés de 15 cm environ.

1.2.3. Cartographie de la chambre de dépôt

Une cartographie du réacteur permet de relever l'épaisseur de parylène C déposée en tout point du porte échantillon. Les variations radiales (sur le diamètre d'un même plateau) et verticales (différences d'épaisseurs entre les plateaux 1, 3 et 5, au centre des plateaux) sont mesurées dans des conditions standard de dépôt et en imposant une pression seuil.

La **figure 3** montre l'évolution de la température et de la pression de dépôt avec et sans pression seuil pour un dépôt final de parylène C de 250 nm environ. Comme on l'a déjà expliqué, la pression seuil augmente légèrement la durée de dépôt et régule la pression partielle en dimère sublimé.

D'après les profils réalisés, on remarque que les épaisseurs déposées sont plus importantes aux extrémités des plateaux ainsi que sur le plateau central (le plateau 3). Ceci est cohérent avec la géométrie du réacteur et la répartition des flux. En effet, le monomère gazeux est distribué par une chicane centrée au même niveau que le plateau 3, et les flux sont uniformisés par un système de rotation des plateaux. Les plateaux ont un rayon de 10 cm environ, la cartographie est faite sur tout le rayon. Sans pression seuil la variation maximale radiale d'épaisseur est de 10 % pour une épaisseur d'environ 250 nm et elle chute à 1 % lorsqu'on applique une pression seuil de 9 mTorr (**figure 4 a**). La variation verticale (encart de la **figure 4 a**) est de 13 % sans pression seuil et elle diminue jusqu'à 4 % avec une pression seuil de 9 mTorr. La pression seuil est un paramètre qui, comme on pouvait l'attendre, homogénéise les épaisseurs déposées sur l'ensemble de la chambre de dépôt en ralentissant la vitesse de dépôt. Ce paramètre entraîne une légère variation générale d'épaisseur de 10 % environ inférieure aux épaisseurs mesurées sans pression seuil, sur le plateau central et de 3 et 5 % environ sur les plateaux 1 et 5.

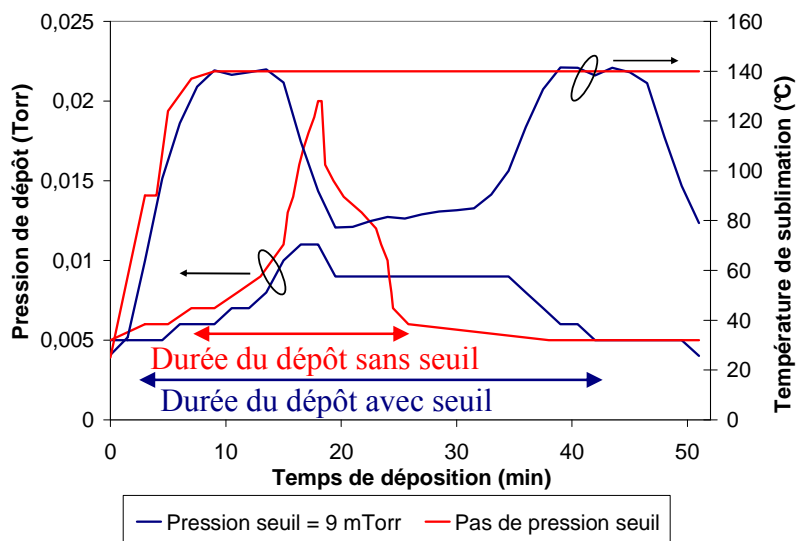
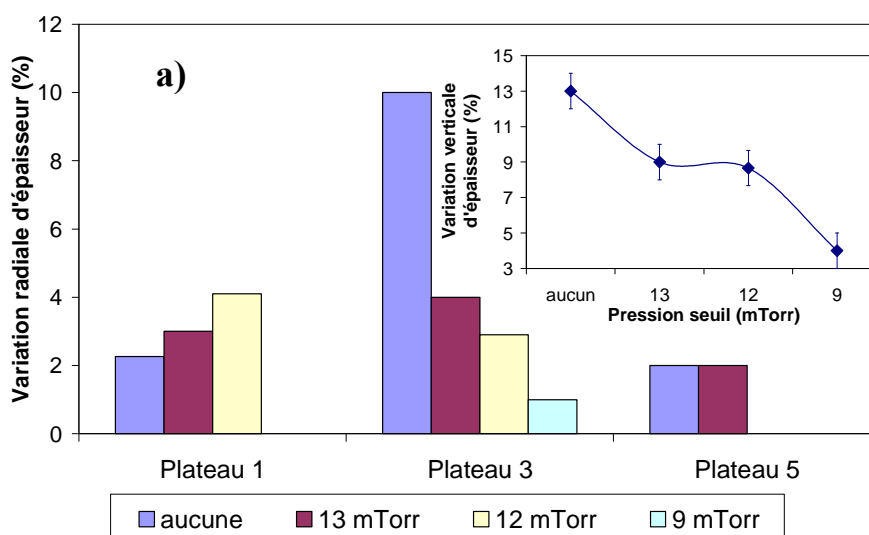


Figure 3: Variations de la pression de dépôt et de la température de dépôt en fonction du temps pour une masse initiale de dimère DPXC de 0,622 g.

L'homogénéité radiale et verticale est aussi observée (**figure 4b**) pour des épaisseurs plus grandes, entre 250 et 1000 nm et sans pression seuil. Sur le plateau 3, qui est celui montrant les plus fortes variations d'épaisseurs, on constate que pour la gamme d'épaisseur qui nous intéresse a priori (200-1000 nm) les écarts maximaux d'épaisseurs sont situés entre 13 et 2 %. La **figure 4 b** révèle aussi une tendance d'atténuation des écarts d'épaisseurs lorsque celle-ci augmente.



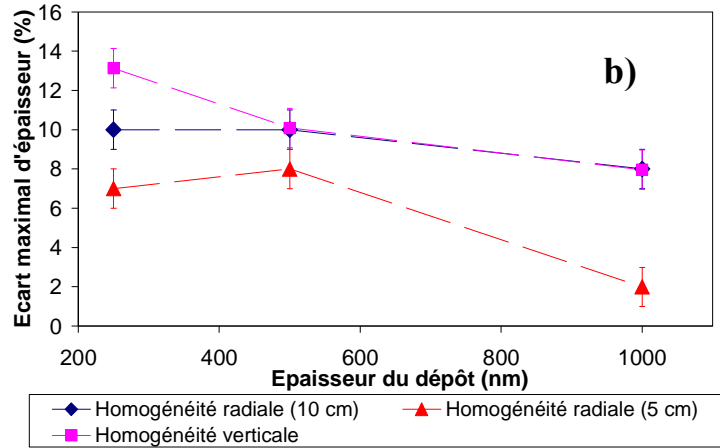


Figure 4: **a)** Variation radiale d'épaisseur (%) sur les plateaux 1, 3 et 5 dans des conditions standard (aucune pression seuil) et avec 13, 12 et 9 mTorr de pression seuil. Encart : Variation verticale (%) d'épaisseur au centre des plateaux 1, 3 et 5 en fonction de la pression seuil.

Paramètres de dépôt : 0,622 g de dimère et 140 °C de température de sublimation.

b) Variation radiale (sur un rayon de 10 et 5 cm) sur le plateau 3 et verticale d'épaisseur (%) sans pression seuil et pour différentes épaisseurs déposées.

1.3. Reproductibilité

Les dépôts à réaliser pour les applications du projet ont une épaisseur le plus généralement située entre 200 nm et 1 μm . Quelques essais de reproductibilité sont effectués afin de déterminer la fiabilité du procédé. Des échantillons sont placés au centre des plateaux 1, 3 et 5 et sont préparés par le procédé standard de dépôt de parylène C (température de sublimation 140 °C sans pression seuil). Trois mesures au minimum sont faites pour estimer ces écarts relatifs. Les écarts maximaux d'épaisseurs pour un dépôt de 250 nm (**figure 5**) sont de 6, 10 et 4 % pour, respectivement, le plateau 1, 3 et 5. Ces résultats montrent la fiabilité et la précision des épaisseurs déposées avec un mode de contrôle basé sur la masse de dimère. On note aussi une amélioration de la précision de la reproductibilité lorsqu'on augmente l'épaisseur déposée.

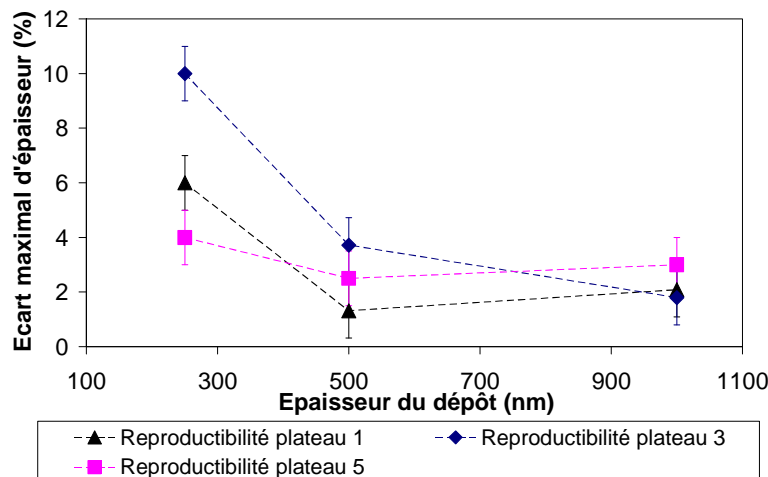


Figure 5: Variation d'épaisseur de parylène C déposée au centre des plateaux 1, 3 et 5 sur différentes expérimentations.

1.4. Variation de la pression totale de dépôt

Quelques essais ont été faits avec un balayage de gaz vecteur (N_2) entre 1 et 5 sccm dans le système pendant le dépôt de parylène C, entraînant ainsi une variation contrôlée de la pression totale. Ces essais ont pour but d'explorer les flexibilités du bâti et de savoir si, avec quelques modifications mineures, il est possible de travailler dans des conditions se rapprochant de celles de la CVD classique (pression et température de dépôt constantes). Le balayage en gaz vecteur instaure une plage de pression dans laquelle on peut considérer que le dépôt se fait quasiment en régime stationnaire (**figure 6**). Cette remarque est particulièrement utile pour la modélisation cinétique du mécanisme de croissance du parylène C dans le *chapitre 4*.

Nous constatons cependant rapidement que la flexibilité du bâti est faible, l'ajout de gaz vecteur provoque en moyenne une perte d'homogénéité et une baisse de l'épaisseur déposée de manière assez aléatoire entre 5 et 30 %. Sur le plateau 3 (**figure 7**), un ajout de 5 sccm de gaz vecteur pendant le dépôt entraîne une variation radiale et verticale d'épaisseur de respectivement 8 et 9 % alors qu'elles ne sont que de 1 et 4 % sans gaz vecteur.

L'épaisseur déposée devient beaucoup moins contrôlable et reproductible avec le balayage de gaz, et ceci peut probablement être expliqué par l'intervention du coefficient d'échange gaz/solide sur le flux de sublimation. En effet, les paramètres qui agissent sur la vitesse de vaporisation sont : la masse de dimère, la température de sublimation, la pression de dépôt et le coefficient d'échange gaz/solide. Ce dernier paramètre est difficilement contrôlable car il dépend de la manière dont est répartie la poudre dimère dans le sublimateur (qui est un creuset métallique). De plus, ce coefficient prend une place plus importante quand le débit de gaz vecteur augmente, il n'est donc pas envisagé de travailler à plus fort débit.

On calcule le débit moyen de dimère sublimé pour le comparer à la gamme des débits de gaz vecteur utilisée. Pour cela, on note que la masse de dimère est constante pour tous les essais et égale à 0,622 g, on considère l'approximation des gaz parfaits, et on prend en compte la durée totale du dépôt. On obtient les valeurs suivantes :

- Sans gaz vecteur, sans pression seuil : 1,9 sccm
- Sans gaz vecteur, avec une pression seuil de 9 mTorr : 1,2 sccm
- Avec gaz vecteur (3 ou 5 sccm), sans pression seuil : 2,4 sccm

On constate que le débit de sublimation est du même ordre de grandeur que le débit de gaz vecteur ce qui ne va pas permettre de se placer tout à fait dans une configuration classique de CVD (pression, température constante) pour laquelle il est nécessaire d'avoir un flux de dimère faible par rapport au débit de gaz vecteur. Cependant, cette étude a permis d'augmenter significativement la pression de travail tout en restant inférieure à la limite (0,1 Torr) au delà de laquelle le dépôt perd beaucoup de ses

qualités notamment optiques. D'ailleurs, on observe déjà quelques changements de propriétés entre les dépôts réalisés sans et avec gaz vecteur, nous le décrirons en détail dans les paragraphes suivants.

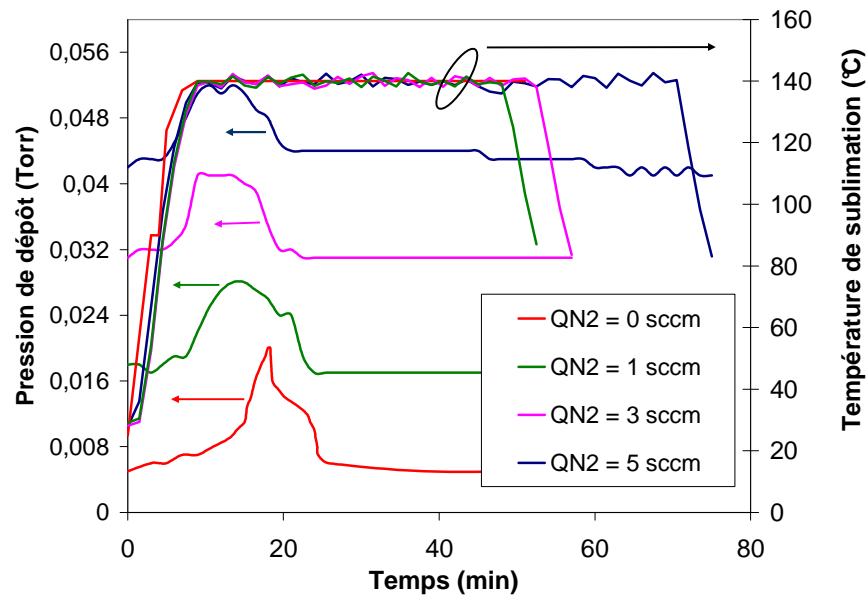


Figure 6: Dépôt de parylène C à différents débits de gaz vecteur (Q_{N_2} de 0 à 5 sccm).

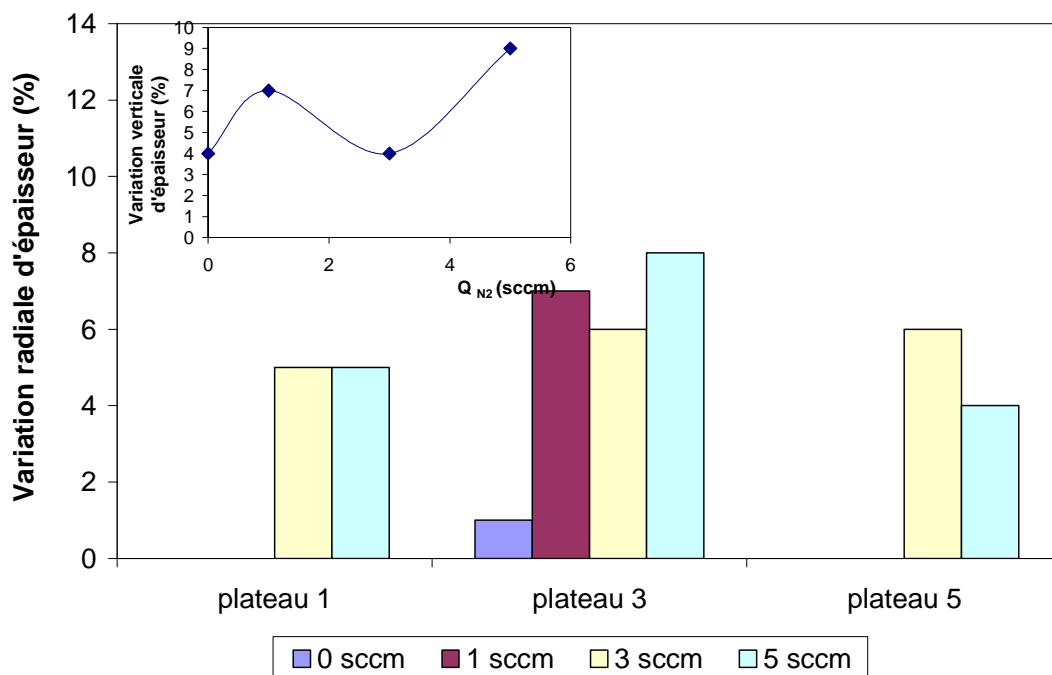


Figure 7: Variation radiale et verticale (encart) d'épaisseur de dépôt (%) sur les plateaux 1, 3 et 5 pour différents débits de gaz vecteur (Q_{N_2} de 0 à 5 sccm).

2. Propriétés des films minces de parylène C

2.1. Composition chimique et conformité

2.1.1. Composition chimique

Une analyse de composition chimique massique CHN^a du parylène C est effectuée sur un dépôt de 3 µm de parylène C décollé d'un substrat de silicium. Le polymère analysé a été stocké 8 jours dans une boîte à l'atmosphère ambiante, à l'abri de la lumière. Les résultats sont donnés dans la **table II**.

Les analyses montrent que la composition massique du parylène C est très proche de celle attendue par rapport à la formule chimique théorique du polymère.

Les structures chimiques du parylène N (également déposé) et C sont vérifiées par spectrométrie IR [55], [56]. Les spectres de ces composés polymères et de leur dimère sont reportés sur la **figure 8** et interprétés dans la **table III**.

Les dimères et polymères du parylène C et N sont composés de cycles aromatiques substitués par un chlore ou non substitués, et d'alcane linéaires. Les spectres d'élongation des alcanes linéaires peuvent être interprétés en fonction de quatre vibrations, qui sont l'élongation et la déformation angulaire des liens C-H et C-C. Les vibrations de déformation angulaire du lien C-C apparaissent à de très basses fréquences (au dessous de 500 cm⁻¹) et sont donc peu visibles dans nos spectres. Les bandes attribuées aux vibrations d'élongation du lien C-C sont faibles et apparaissent entre 1200 et 800 cm⁻¹. Elles sont peu exploitables pour l'identification. Les vibrations hors du plan des groupements méthylènes sont de faibles intensités et instables. Les vibrations les plus caractéristiques sont celles des élongations et des déformations angulaires des liaisons C-H. L'absorption des élongations des liaisons C-H apparaît entre 3000 et 2840 cm⁻¹. Les dimères N et C présentent des bandes caractéristiques des groupements méthyles et méthylènes, cependant, pour les deux composés, les bandes méthyles sont de plus faible intensité que les bandes méthylènes. La structure théorique des dimères contient des méthylènes mais pas de groupes méthyles. La présence de ceux-ci dans les spectres expérimentaux révèle que la structure des dimères n'est pas purement cyclique mais aussi partiellement linéaire. Les spectres des polymères C et N montrent aussi la présence de bandes caractéristiques des groupes méthylènes et méthyles mais, l'intensité des bandes méthyles est très faible et particulièrement pour le parylène C. Ceci est cohérent avec la structure du parylène. La

^a Analyse réalisée à l'ENSIACET, Toulouse.

majorité des carbones aliphatiques fait partie de groupes méthylènes, quelques groupements méthyles terminent certaines chaînes.

Table II: Pourcentages massiques en C, Cl et H du parylène C.

	Composition massique en C (%)	Composition massique en autres composés dont Cl (%)	Composition massique en H (%)
Analyse 1 *	68,8	5,3	25,9
Analyse 2 *	69,0	5,3	25,7
Composition d'après la formule chimique théorique	69,3	5,1	25,6

* Mesures avec une erreur relative de 0,3 %.

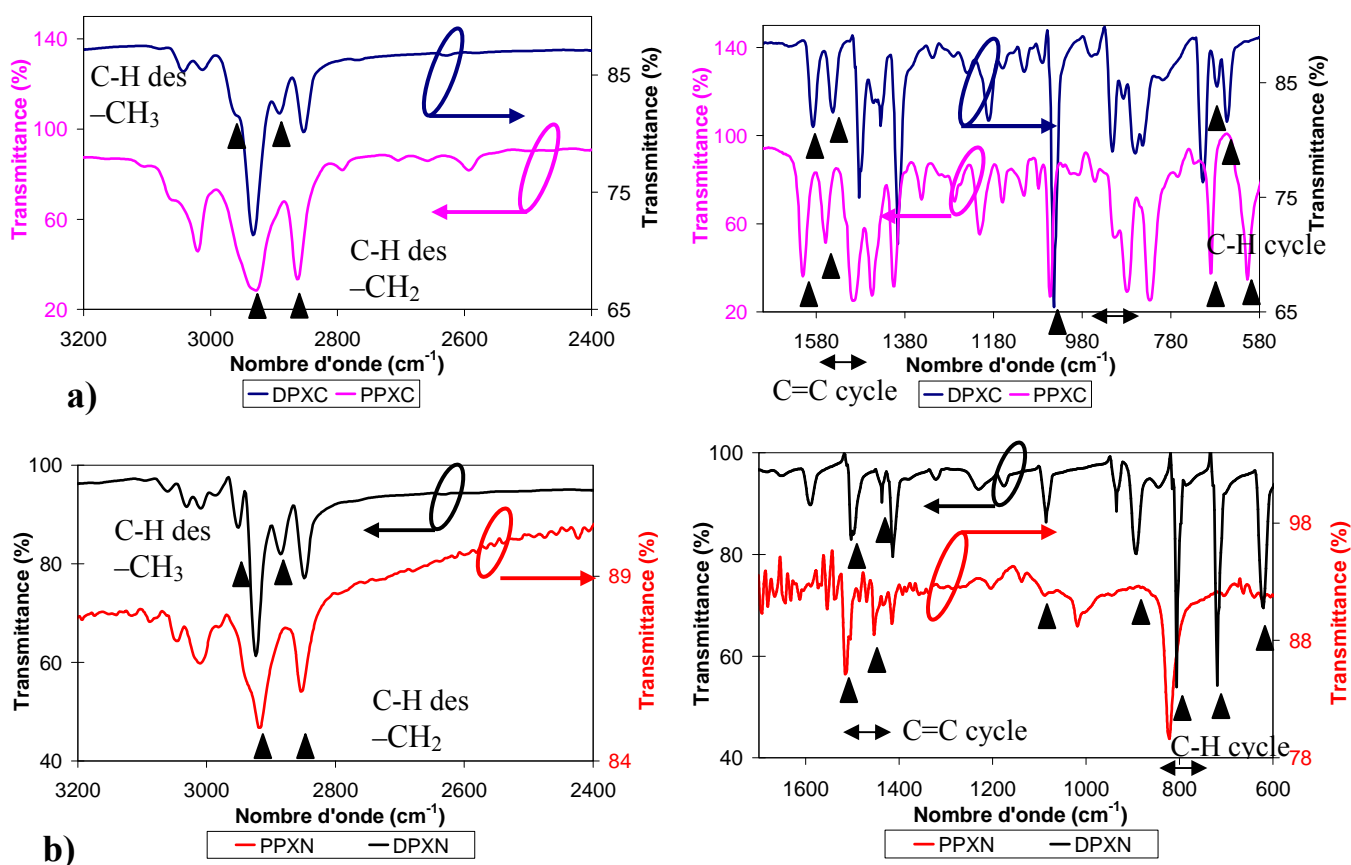


Figure 8: Spectres IR en transmission (avec une pastille KBr) des dimères DPXC, DPXN et des polymères PPXC, PPXN a) du parylène C et b) du parylène N.

Les bandes les plus riches en information, dans les spectres de composés aromatiques apparaissent dans la gamme des basses fréquences entre 900 et 675 cm⁻¹. Ces bandes d'absorption proviennent des déformations angulaires, hors du plan, des liens C-H du cycle. On retrouve ces bandes dans les spectres des dimères et des polymères. Quelques écarts de fréquence et d'intensité de ces pics

différencient les monomères des polymères et leur type de substitution des cycles. En effet, pour des cycles 1,4-disubstitués (para), ces pics sont situés entre 800 et 860 cm^{-1} . Les dimères et polymères N ont des cycles avec ce type de substitution et leurs spectres montrent en effet un pic intense vers 800 cm^{-1} . Les dimères et polymères C sont 1,2,4-trisubstitués, et possèdent donc un spectre plus complexe dans cette zone. Les vibrations de la liaison C-Cl apparaissent entre 800 et 700 cm^{-1} , mais elles sont difficiles à distinguer des pics de vibration des déformations hors du plan des C-H du cycle. Dans le cas des cycles substitués par un halogène, on considère les vibrations de déformation angulaire dans le plan des C-H. Ces bandes apparaissent entre 1300 et 1000 cm^{-1} . La présence d'un halogène sur un cycle augmente fortement l'intensité de ces bandes par rapport aux autres absorptions. L'intensité relative de la bande entre 1040 et 1080 cm^{-1} est fortement amplifiée sur les spectres des dimères et polymères C. Les vibrations du squelette, impliquant des élongations C-C à l'intérieur du cycle, absorbent entre 1600 et 1585 cm^{-1} et entre 1500 et 1400 cm^{-1} . Ces bandes apparaissent fréquemment comme des doublets dépendant de la nature des substituants du cycle. On remarque effectivement des décalages entre les composés non substitués et substitués chlorés. De plus, des déplacements des fréquences de ces bandes entre les dimères et les polymères sont observés. Ils sont dus à la perte de couplage des cycles lors de la polymérisation et donc à une structure du squelette aromatique différentes pour les dimères et les polymères. Les bandes d'élongations des C-H aromatiques apparaissent entre 3100 et 3000 cm^{-1} .

Table III : Identification des pics et bandes des spectres infrarouges obtenus pour les dimères DPXC et DPXN et les polymères correspondant PPXC et PPXN.

DPXC	Position pic/bande (cm^{-1})			Attribution : Vibration de la liaison chimique
	PPXC	DPXN	PPXN	
3049-3022	3064 (f)-3020	3062-3031-3011-2991	3051(f) - 3016	Elongations des C-H aromatiques
2964 (f)-2887 (f)	2952 (f)	2952 (f)- 2885 (f)	2952 (f)-2888 (f)	Elongations asym./sym. des C-H des $-\text{CH}_3$
2935-2856	2933-2863	2924-2848	2920-2854	Elongations asym./sym. des C-H des $-\text{CH}_2$
1589 (i)-1544 (i)-1483 (i)-1454 (f)	1610 (i)-1558 (i)-1498 (i)-1456 (i) -	1595 (i)-	1612-1516 (i)	Elongations des C=C-C aromatiques
1435-1398 (i)	1404(i)	1502 (i)-1437 (f)-1413 (i)	1454 1415	
1193-1043 (i)	1213-1052 (i)	1087 (i)	1095-1018	Déformations angulaires dans le plan des C-H du cycle
912-863-846-710 (i)-679-654	910-881 (i)-829 (i) 670-607	935-896 (i)-806 (i)-719 (i)-622	829 (i)	Déformations angulaires, hors du plan, des C-H du cycle

Abréviations : f : faible, i : intense, asym. : asymétrique, sym. : symétrique.

De plus, des analyses RPE^b ont été faites dans le but de rechercher la présence de radicaux dans les films minces de parylène C fraîchement déposés. En effet, le mécanisme de polymérisation du parylène n'incluant pas d'étape de terminaison, il est supposé qu'une partie des radicaux de fin de chaînes sont piégés dans la masse lors de la croissance. Les analyses ont été faites dans l'heure suivant la fin du dépôt et montrent une concentration nulle en radicaux.

Des analyses RPE ont été faites par Gazacki sur du parylène C déposé, par la méthode Gorham, à des températures situées entre 0 et -196 °C [57]. Les spectres de films non exposés à l'air montrent un signal qui peut être déconvolué en cinq composantes. Après vieillissement de ces films sous vide, les analyses RPE montrent une chute de l'intensité du signal, due aux recombinaisons macroradicalaires, mais pas de modification de la forme du spectre. Ceci est interprété par une augmentation, après la phase de dépôt, du degré de polymérisation du parylène. Ces mêmes analyses sont faites sur des échantillons de parylène C exposés à l'air (premières mesures 15 min après la mise à l'air). Elles montrent un signal quintet (5 composantes) qui, après vieillissement sous air, baisse en intensité et change de forme pour devenir un singulet, probablement à cause de la formation de radicaux peroxydes. Après plusieurs mois d'exposition à l'air, il existe encore un signal RPE mais qui ne possède qu'une seule composante.

La principale différence entre cette étude antérieure [57] et nos analyses est la température du substrat (qui est dans notre cas proche de 25 °C). Nous savons [2] que la température influe sur le mécanisme de dépôt du parylène, et que la vitesse de dépôt augmente lorsque l'on refroidit le substrat. On peut alors supposer que des variations de températures de substrat entraînent aussi des modifications de la structure du film. Le fait que nous n'observons pas de signal RPE peut donc être la conséquence d'une concentration en radicaux très faible à cause de très grandes longueurs des chaînes et/ou d'une diffusion de l'oxygène dans la masse polymère suffisante pour qu'il y ait une oxydation rapide de ces radicaux et/ou, enfin, de rapides et nombreuses recombinaisons macro radicalaires dans le film après la fin du dépôt.

2.1.2. Conformité

Les films de parylène sont reconnus pour se déposer de manière conforme. Afin de vérifier cette propriété, des couches de parylène C sont déposés sur des échantillons micro-structurés de silicium et sur les micro-cuves^c fabriquées par ESSILOR en résine sol/gel sur un PET. Les échantillons sont fracturés après dépôt pour observer le film sur une section. La fracture est faite dans de l'azote liquide afin de figer puis de sectionner le polymère sans le déformer. Cette méthode est employée avec plus ou moins de succès pour les microstructures de silicium (**figures 9 et 10**).

^b Laboratoire LCC, Toulouse

^c Microcuves de : 20 µm de haut et 200 µm de large.

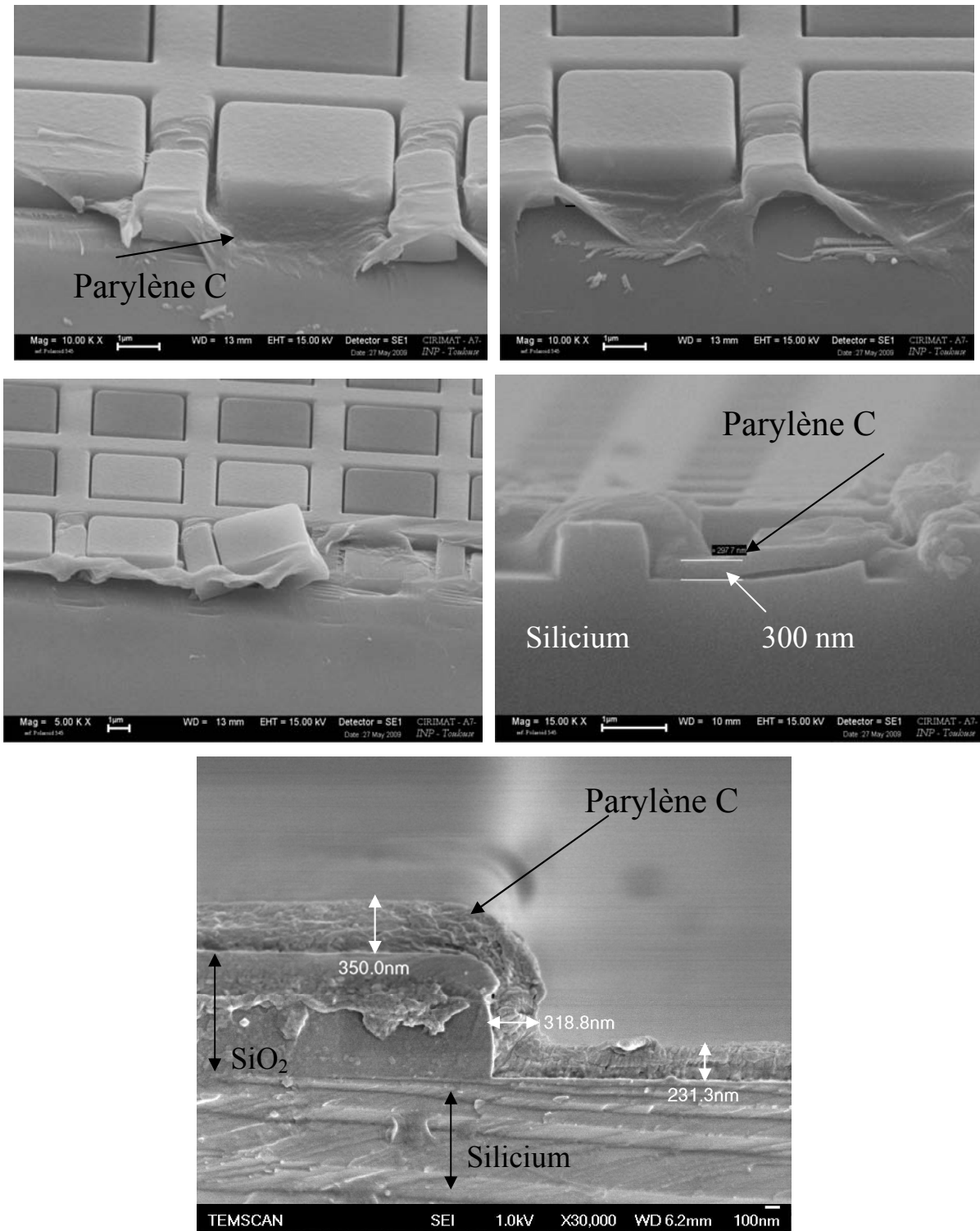


Figure 9 : Images MEB de films minces de parylène C (300 nm) déposés sur des substrats de silicium microstructurés.

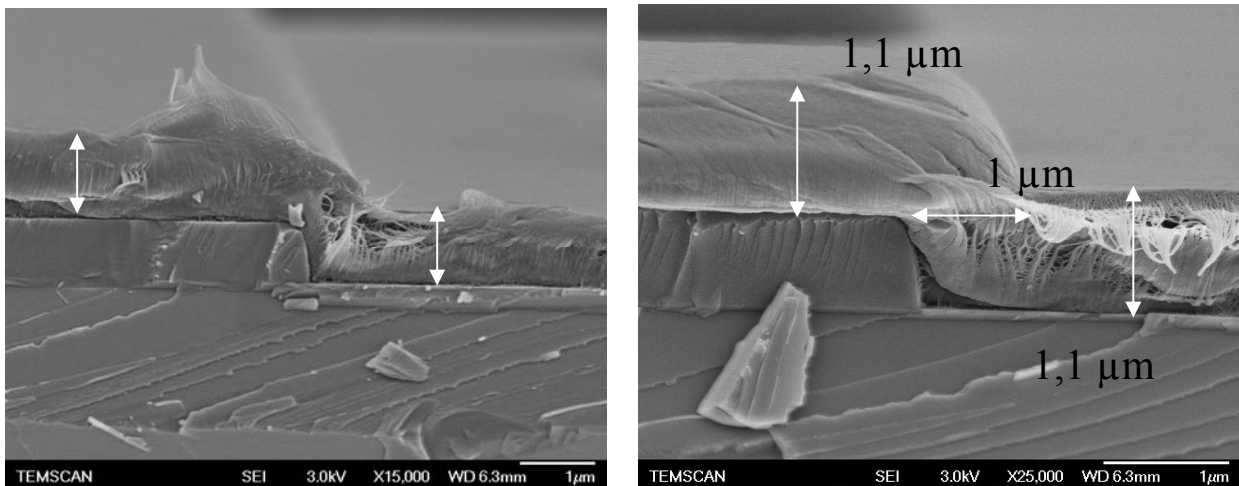


Figure 10 : Images MEB de films minces de parylène C (1 µm) déposés sur des substrats de silicium micro-structurés.

Il est impossible d'obtenir une fracture nette du PET dans l'azote liquide. Afin d'observer les micro-cuves sur PET en section, nous effectuons une préparation spécifique de ces échantillons^d. Des morceaux d'échantillons d'environ 2×2 mm² sont enrobés de résine liquide, celle-ci est durcie par polymérisation thermique et séchée dans une étuve (environ 60 °C). Cette préparation est nécessaire pour l'utilisation de la technique d'ultramicrotomie, qui consiste à découper des lames ultrafines (20 à 150 nm) avec un couteau de diamant. Les sections sont observées au MET (**figure 11**).

Nous observons sur les images MET que le parylène est bien déposé sur les murs des micro-cuves, cependant il semble que les découpes ne soient pas tout à fait perpendiculaires aux motifs, donc il est difficile de faire des mesures exactes d'épaisseurs.

Ces études nous permettent donc de conclure que le parylène C se dépose de manière conforme sur les microstructures même lorsqu'elles présentent un facteur de forme^e élevé (de l'ordre de 20). Les images obtenues sur substrat de silicium permettent de mesurer un facteur de conformité compris entre 0,7 et 0,9 pour un dépôt de 250 nm et de 0,9 pour un dépôt de 1 µm.

^d Equipements de la plate-forme d'imagerie cellulaire du laboratoire IIEFG (Institut d'Exploration Fonctionnelle des Génomes) de Toulouse.

^e Facteur de forme : rapport de la hauteur sur la largeur des structures.

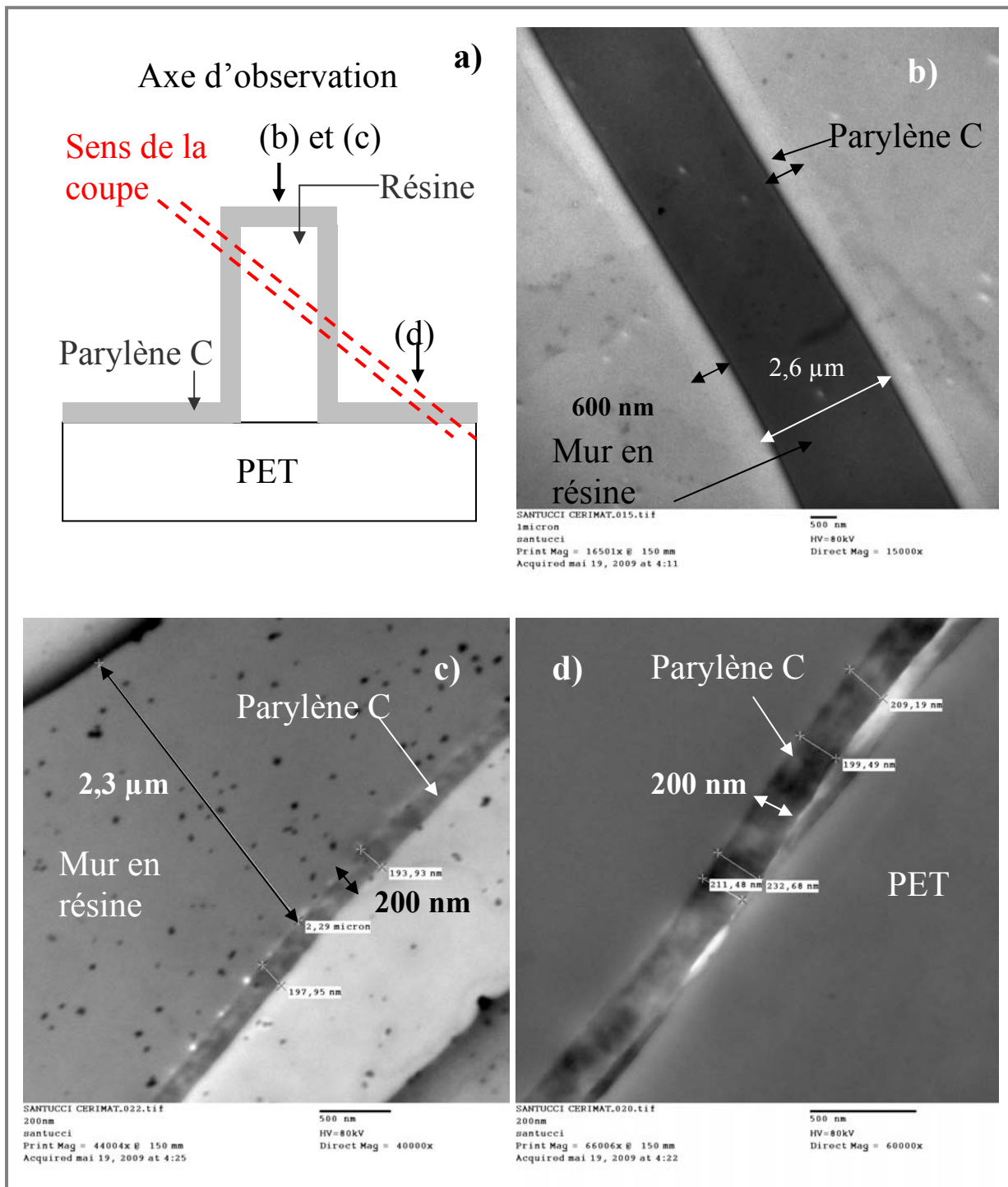


Figure 11 : Images MET de films minces de parylène C (a) schéma de l'axe de la coupe et de l'observation, b), c) et d) 200 nm de parylène C déposé sur des substrats micro-structurés de résine sur PET.

2.2. Topologie

Les films de parylène C sont homogènes, continus dès 10 nm d'épaisseur environ, peu rugueux et ils présentent très peu de variations de topologie de surface. Les images MEB montrent une surface lisse mais avec une modification de la topologie pour un dépôt réalisé avec gaz vecteur. Cette observation est confirmée par AFM.

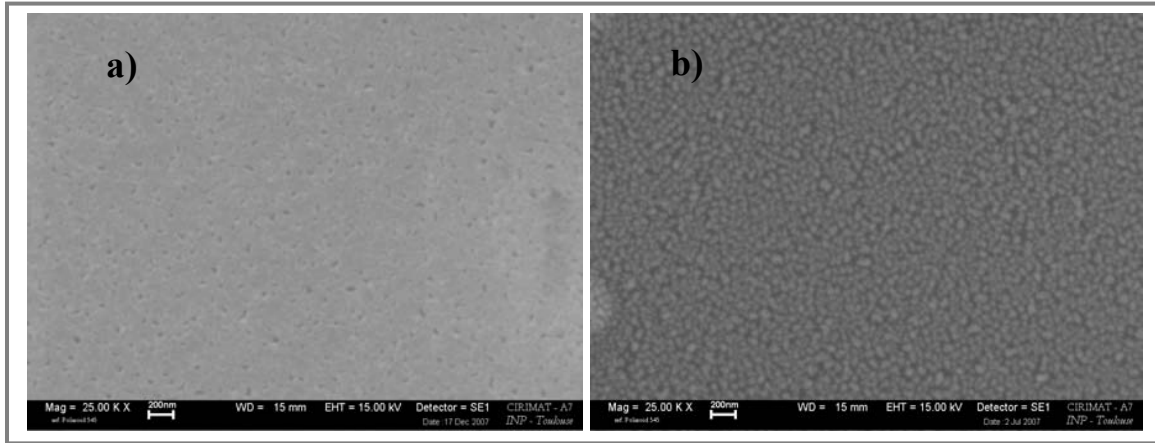


Figure 12 : Images MEB de la surface de films de parylène C (masse de dimère: 0,622 g et température de sublimation : 140 °C) a) sans gaz vecteur et b) avec 5 sccm de gaz vecteur.

Des analyses AFM permettent d'observer cette topologie et d'extraire des mesures de rugosité sous forme de deux types de grandeurs R_a et R_q (**figure 13**).

R_a est la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base.

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(X)| dX \quad \text{Equation 1}$$

R_q est la moyenne quadratique de toutes les ordonnées du profil à l'intérieur de la longueur de base.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L Z^2(X) dX} \quad \text{Equation 2}$$

Avec $Z(X)$ = ordonnées de profils de la rugosité et L = longueur du scan.

On compare également les analyses AFM de films minces de parylène C réalisés dans des conditions standard et dans des conditions modifiées. Ces dernières font référence aux essais de dépôt de parylène avec un gaz vecteur (N_2) pour augmenter légèrement la pression de travail. On note que la topologie de surface varie peu (**figure 13**) mais on relève une légère augmentation de la rugosité pour une même épaisseur de polymère déposée (**table IV**).

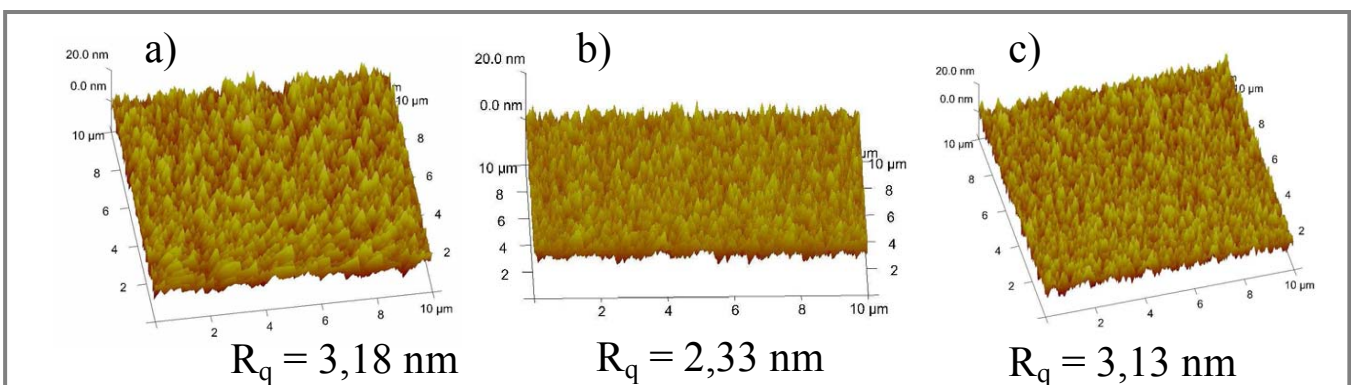


Figure 13 : Images AFM de couches minces de parylène C déposées sur silicium et rugosité quadratique moyenne R_q a) 1 μ m de parylène C, b) 250 nm de parylène C et c) 250 nm de parylène C avec 5 sccm de gaz vecteur.

Table IV: Rugosité arithmétique R_a et quadratique moyenne R_q des dépôts de PPXC (230 à 1500 nm d'épaisseur) et pour des conditions de dépôt variables (avec et sans gaz vecteur).

Film déposé/ Condition de dépôt	Rugosité R_a (nm)	Rugosité R_q (nm)
PPXC 230 nm / 1 sccm N_2	2,73	4,07
PPXC 230 nm / 3 sccm N_2	2,65	3,33
PPXC 230 nm / 5 sccm N_2	2,50	3,13
PPXC 260 nm / Conditions standard (sans gaz vecteur)	1,85	2,33
PPXC 1500 nm / Conditions standard (sans gaz vecteur)	2,53	3,18
Silicium nu	0,14	0,23

2.3. Propriétés optiques

2.3.1. Diffusion

La topologie de surface et la faible rugosité des films minces de parylène C se révèlent d'une grande importance puisqu'elles limitent le caractère diffusant de ces dépôts. D'ailleurs des mesures de diffusion au hazegard ont été faites chez ESSILOR^f sur des films déposés sur verre (**figure 14**). Le système à analyser est éclairé par un faisceau de lumière collimaté provenant d'une lampe halogène. La lumière transmise dans la sphère d'intégration est quantifiée par le détecteur photosensible. Les mesures de transmission sont faites avec le piège à lumière fermé et les mesures de diffusion sont réalisées avec le piège à lumière ouvert.

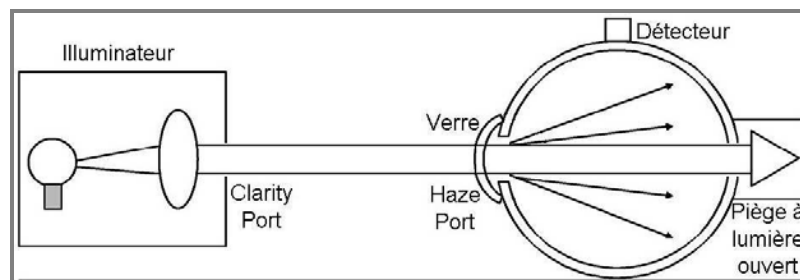


Figure 14 : Schéma de l'appareil Hazegard [1].

La diffusion H est donnée par :

$$H = \frac{T_{r \text{ diffuse}}}{T_{r \text{ totale}}} \times 100\% \quad \text{Equation 3}$$

avec $T_{r \text{ diffuse}}$ la quantité de lumière transmise et déviée d'un angle supérieur à $2,5^\circ$ par rapport à la direction (mesurée avec le piège à lumière ouvert) et $T_{r \text{ totale}}$ la quantité de lumière transmise (mesurée avec le piège à lumière fermé).

Les mesures donnent des résultats de 0,10 - 0,20 % pour un film de parylène C de 250 nm d'épaisseur et de 0,20 - 0,25 % pour un dépôt de 1,5 μm . Le verre ayant une diffusion proche de 0,1 %; ces mesures confirment le caractère très faiblement diffusant des films minces de parylène C pour des épaisseurs jusqu'à 1,5 μm .

^f R&D Matériaux ESSILOR, St Maur les Fossés

2.3.2. Transmittance optique

Les dépôts de parylène N et C sont des dépôts transparents dans la gamme d'épaisseur que nous utilisons généralement (50 - 1000 nm) (**figure 15**). Dans le visible le taux de transmission est très élevé, il est de 89 % en moyenne pour le parylène N et de 88 % pour le parylène C, pour des dépôts jusqu'à 1 μm environ. Cette dernière propriété cumulée à la conformité et la topologie de surface des films minces de parylène confère à ce matériau les principales qualités exigées pour les applications des projets d'ESSILOR.

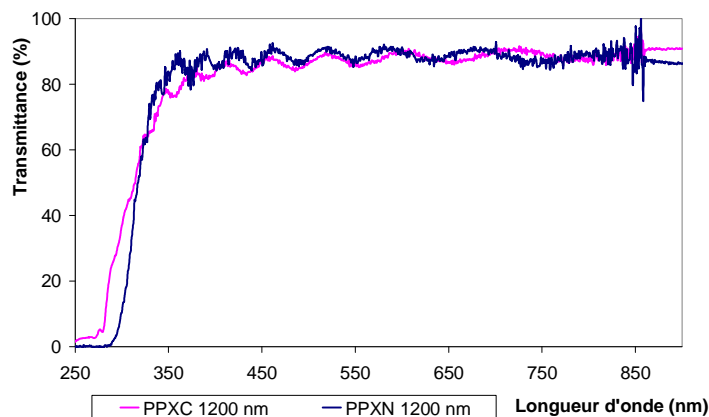


Figure 15: Transmittance optique du parylène N et C mesurée par spectrophotométrie UV-Vis.

2.3.3. Indice de réfraction

Des mesures d'indices de réfraction et d'épaisseurs sont faites avec un ellipsomètre^g. Les mesures sont enregistrées sur des échantillons de parylène C déposés sur silicium dans des conditions standard et également dans des conditions modifiées par un balayage du système par un gaz vecteur (N_2) (**table V**). Ces conditions particulières de dépôt modifient la topologie de surface comme on l'a vu, elles sont donc susceptibles de modifier des propriétés intrinsèques du polymère dans la masse comme la densité de la couche polymère et son indice de réfraction.

Des mesures préliminaires ont été faites sur le substrat de silicium pour déterminer la couche d'oxyde natif à la surface. L'épaisseur obtenue est de 55 Å. Il a également été vérifié l'isotropie de la couche de polymère.

La modification des conditions de dépôt par l'introduction d'un gaz vecteur n'entraîne pas de modifications significatives sur l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche polymère obtenue (**table V** et **figure 16**). Dans la gamme de pression et de température utilisée, l'ajout

^g Analyse réalisée par la société Jobin Yvon (5 Boulevard Arago 91380 Chilly – Mazarin)

d'un balayage de gaz vecteur inerte ne semble pas modifier les propriétés en masse du polymère mais influence pourtant la topologie de surface obtenue. Cette observation donnera lieu à une discussion lors de l'exposé des études sur le mécanisme de croissance du parylène C (*chapitre 4*).

Table V : Conditions de dépôt des couches de parylène C et résultats des mesures d'épaisseurs et des propriétés optiques pour les échantillons 1, 2 et 3 de parylène C.

Echantillon	Epaisseur mesurée (nm)	Débit de gaz vecteur (sccm)	Pression dans la chambre de dépôt (mTorr)	n			k		
				400 nm	600 nm	800 nm	400 nm	600 nm	800 nm
1	226,7 ± 0,8	0	5	1,700	1,647	1,629	0,0020	0,0003	0,0000
2	229,5 ± 1,4	5	42	1,707	1,653	1,634	0,0000	0,0000	0,0000
3	187,6 ± 0,6	3	31	1,695	1,646	1,629	0,0032	0,0007	0,0000

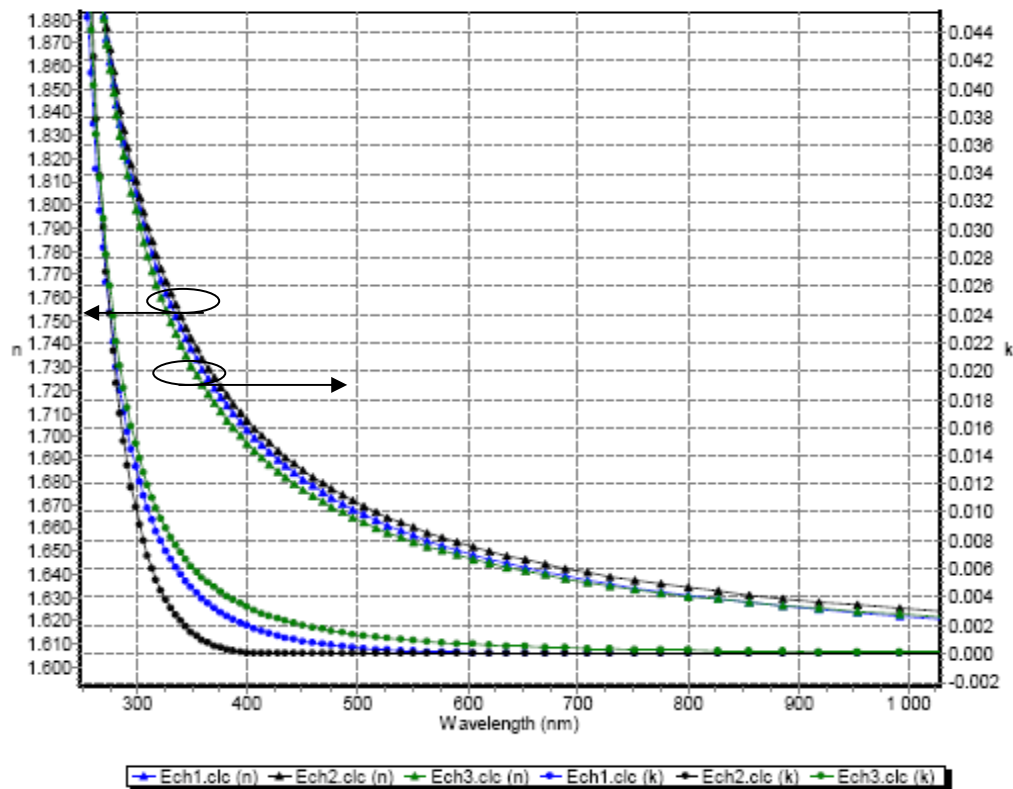


Figure 16 : Indice de réfraction n et coefficient d'extinction k en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons 1, 2 et 3 de parylène C.

2.4. Structure cristalline

La structure cristalline est analysée par DSC et diffraction des RX. Une analyse ATG/ATD est réalisée préalablement à la DSC pour déterminer la température de début de dégradation. Les spectres DSC et ATG/ATD sont tous enregistrés sous balayage d'argon et à une vitesse de 10 °C/min.

Le pic de fusion et la transition vitreuse révélés par la DSC indiquent que le parylène est un polymère semi-cristallin (**table VI**). Cette propriété est vérifiée par le spectre RX du parylène C (**figure 17**). Les valeurs de transition vitreuse T_g obtenues sont dans la gamme attendue (60 - 100 °C) [2, 18] même si une étude [58] révèle une valeur de T_g pour le PPXC située entre 35 et 44 °C (0,2 et 5 °C/min en DSC) et souligne l'influence forte de la vitesse de chauffe de la DSC sur la mesure.

Les températures de changement de phase du PPXN sont identifiées [59, 60]. Il y a une première transformation exothermique vers 210 °C qui correspond à la cristallisation de la phase α [59]. Cette phase se transforme en phase β_1 au alentour de 240 °C [59], 230 °C [60]. Une seconde transition se produit à 270 °C [59], 287 °C [60] pour former la phase β_2 .

La largeur des pics RX est corrélée avec la taille des zones ordonnées du matériau. La taille moyenne de ces zones cristallisées (d) est obtenue à partir de l'équation de Scherrer :

$$d = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad \text{Equation 4}$$

avec K un facteur de forme sans dimension (0,9), λ la longueur d'onde de la raie (0,154 nm) et B l'élargissement de la réflexion (en radians 2θ) localisée à l'angle de Bragg 2θ . B est calculé à partir de la largeur à mi-hauteur du pic B_{pic} et d'une correction par rapport à une référence B_r (solide dont les cristallites sont > 500 nm) : $B^2 = B_{pic}^2 - B_r^2$. Pour des pics relativement larges, on peut négliger B_r sans faire une très grande erreur sur la valeur de d .

A partir de ces calculs, on obtient une taille moyenne de cristallites de 75 Å environ pour le parylène C. Selon une étude antérieure [58], pour des films de PPXC d'épaisseurs inférieures à 100 nm la taille des cristallites correspond au diamètre d'une structure 2 D probablement partiellement constituée de chaînes repliées ; par contre pour des épaisseurs supérieures à 100 nm, comme c'est d'ailleurs le cas généralement pour nos essais, la taille des cristallites décrit le diamètre de la sphérulite polymère qui est une structure 3 D composée non seulement de polymère cristallisé mais aussi de zones amorphes avec une morphologie de chaînes repliées.

Table VI : Températures de fusion T_f , de transition vitreuse T_g , et de changement de phase du parylène N et C.

	T de début dégradation (°C)		T _f (°C)			T _g (°C)			T changement de phase (°C)					
			On set	Mid point	Off set	On set	Mid point	Off set	α - β_1			β_1 - β_2		
								On set	Mid point	Off set	On set	Mid point	Off set	
PPXC	200 nm	450	290,2	295,5	299,7	69,7	71,2	72,7	-	-	-	-	-	-
	1 μ m	450	288,7 281,1	294,9 296,7	299,5 301,9	67,1	70,8	73,8	-	-	-	-	-	-
PPXN	1 μ m	450	366	402	435	89,4	95,1	97,4	219	230	245	272	284	289
			406	423	437	92,4	100,4	114,9	192	199	206	281	291	296
									192	199	208	282	290	296

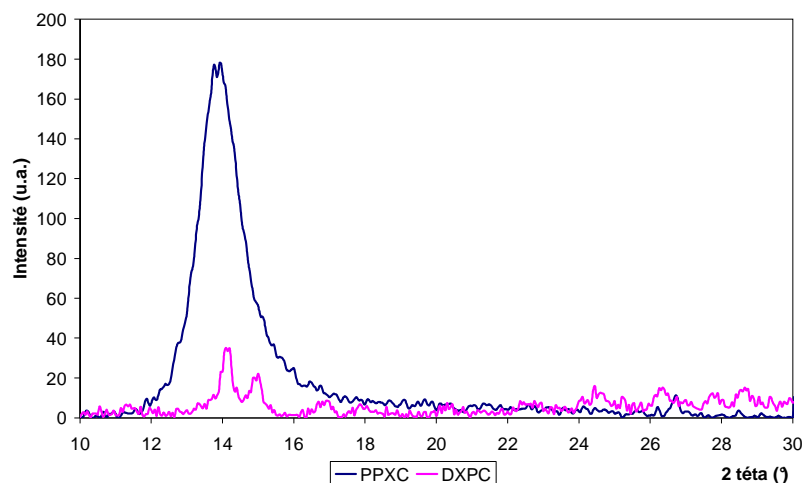


Figure 17 : Spectre RX en incidence rasante du dimère DPXC et d'un film de parylène C de 250 nm d'épaisseur.

2.5. Perméabilité aux gaz

2.5.1. Perméabilité à l'oxygène

Quelques mesures ont été effectuées^h de la perméabilité à l'oxygène de couches minces de Parylène C déposées sur des supports de polypropylène (films supports de 100 μm d'épaisseur). Le polypropylène (PP) est choisi pour sa propriété de grande perméabilité à l'oxygène. Le taux de transmission de l'oxygène (OTR : Oxygen transmission rate) à travers le système est mesuré dans les conditions données dans la **table VII**.

Ces mesures montrent une perméabilité à l'oxygène assez importante du parylène C, pour des épaisseurs $\leq 1,5 \mu\text{m}$ (**table VIII**). Cependant, ces résultats sont comparés à des données bibliographiques (**figure 18**) et le **taux de transmission que l'on obtient avec un film de 1,5 μm est 1000 fois inférieur à celui obtenu par Tanioka pour une épaisseur du même ordre de grandeur** (mesures à 25 °C et pression atmosphérique) [61]. Cette perméabilité plus faible de nos films est donc à remarquer. Les films de parylène C de l'étude de **Tanioka et al** [61] ont été déposés dans les conditions suivantes : 8 mTorr, Température de sublimation de 140 - 170 °C, pyrolyse à 700 °C et substrat à 25 °C. Selon cette étude antérieure, la perméabilité dépend de l'épaisseur des films de polymère mais aussi bien sûr de la température et pression appliquées lors des mesures. Il est montré que pour une épaisseur de PPXC de 8 μm on assiste à un changement dans le mécanisme de transport du gaz à travers le film [61]. Il est proposé un transport par passage par les pores pour des épaisseurs de film inférieures à 8 μm et un transport contrôlé par la diffusion pour des épaisseurs supérieures à ce seuil. On observe effectivement ces deux régimes sur la **figure 18**.

^h Analyse réalisée par la société Biophy Research (Actipôle St Charles, 131 Av. de l'Etoile 13710 Fuveau)

Nous notons que les conditions de dépôt des films de PPXC réalisés par l'étude citée [61] sont proches de celles que nous utilisons. Nous comparons donc les résultats de la littérature et les nôtres (**figure 18**), et nous pouvons déduire que dans la gamme d'épaisseur analysée (200-1000 nm) nous nous trouvons selon cette étude dans le régime de transport par les pores du matériau.

Cependant, nous savons, par des mesures AFM et de profilométrie mécanique, que nos films sont continus, sans trous apparents, pour des épaisseurs supérieures à 20 nm environ. Cette information est cohérente avec la faible perméabilité que nous observons et nous amène à douter de l'hypothèse d'un transport à travers les pores et à proposer plutôt un transport des espèces gazeuses par diffusion à travers le film, avec des régimes de diffusion éventuellement différents selon la structure du film. La perméabilité à l'oxygène de nos échantillons est d'ailleurs intermédiaire à celle qui caractérise les deux régimes de transport proposés par Tanioka. Nous verrons dans le *chapitre 4* que cette structure dépend du mode de croissance et que des régimes différents ont été observés en fonction de l'épaisseur.

Table VII: Conditions d'analyses de perméabilité à l'O₂ : paramètres de l'appareillage

Aire mesurée (cm ²)	T (°C)	Flux de N ₂ (sccm)	Flux O ₂ (sccm)	P atmosphérique (bar)	Humidification RH (%)
10	23	10	50	0,98	50

Table VIII: OTR du PP avec et sans revêtement parylène C

Echantillon	OTR (cm ³ _{STP} m ⁻² j ⁻¹)	Perméabilité* (cm ³ _{STP} mm m ⁻² j ⁻¹ bar ⁻¹)
Référence : PP de 100 μm	784,1 ± 2,3	80,0
PP + 230 nm PPXC	717,7 ± 2,9	73,2
PP + 1,5 μm PPXC	476,4 ± 1,7	48,6

* la perméabilité est calculée pour une épaisseur de 100 μm (qui est celle du support)

Perméabilité = (OTR*100 μm) / Pression.

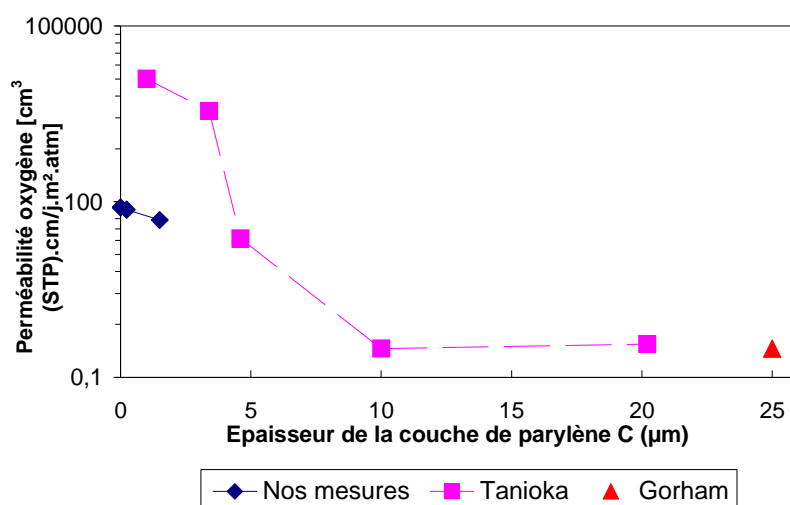


Figure 18 : Perméabilité à l'oxygène d'un film de polypropylène de 100 μm recouvert par un dépôt mince de parylène C [nos essais], par comparaison aux mesures de Tanioka et al. [61] et de Gorham [18].

Ces résultats montrant un caractère faiblement imperméable à l'oxygène pour des films $\leq 1,5$ μm ne sont pas surprenants étant donné que le parylène n'est pas un matériau reconnu pour ses propriétés barrières à l'oxygène et que d'autres films inorganiques sont étudiés au laboratoire LAPLACE pour accomplir cette fonction (travail de post-doctorat de David ESCAICH (ESSILOR) et thèse de Raphael COZZOLINO [62]).

2.5.2. Perméabilité à la vapeur d'eau

Les mesures ont été réalisées¹ dans les conditions décrites dans la **table IX**. Les films minces de parylène C sont déposés sur un film de PET (de 125 μm d'épaisseur) qui sert de support mécanique au film mince. Le taux de transmission de la vapeur d'eau à travers les systèmes (WTR : Water Transmission Rate) est relevé.

Table IX: Conditions d'analyse WTR

Aire mesurée (cm^2)	Flux N_2 humide (sccm)	Flux N_2 sec (sccm)	T ($^\circ\text{C}$)	Humidification RH (%)	Bypass time (min)	Purge level ($\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$)
50	10	20	40	50	120	1

Ces mesures indiquent que le parylène entre 200 nm et 1 μm n'est que faiblement barrière à la vapeur d'eau par rapport à la référence (PET) : la perméabilité n'est améliorée que d'environ 25 % par un film de 1 μm (**table X**). Ces mesures ont été faites dans le but d'utiliser ces couches minces comme barrière et donc comme protection de systèmes optiques sensibles à l'humidité. Dans la littérature, il a également été envisagé d'utiliser le parylène et notamment le parylène de type C pour encapsuler des composants comme par exemple des composants électroniques [63]. Une des fonctions importantes de ce genre de revêtement est d'assurer une protection contre l'humidité et les gaz (barrière anti-corrosion). Ces études sur la perméabilité du parylène ont montré que cette propriété peut être définie de deux manières :

- La perméabilité « vraie » qui correspond à une diffusion des espèces gazeuses dans la matrice polymère. Il s'agit d'une propriété intrinsèque du matériau.
- La perméabilité à travers les pores du matériau. Il y a dans ce cas passage des espèces par les discontinuités du film créées par le mode de dépôt du polymère sur le substrat. Si les deux types de perméabilité sont présents le deuxième se montre prépondérant.

Des mesures de perméabilité à la vapeur d'eau ont été faites antérieurement pour des films d'épaisseur entre 30 nm et 7 μm et la perméabilité moyenne obtenue est de $2.03 \pm 0,17.10^{-9} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ cmHg}^{-1}$ soit **0,09 $\text{g.cm m}^{-2} \text{ j}^{-1} \text{ bar}^{-1}$** [63]. Ces analyses ont montré que les films déposés sont continus dans la gamme d'épaisseur testée et que la perméabilité mesurée est bien une perméabilité « vraie » des espèces dans la matrice polymère. Cette conclusion rejoint celle que nous

¹ Analyse réalisée par la société Biophy Research (Actipôle St Charles, 131 Av. de l'Etoile 13710 Fuveau)

avons faite dans le paragraphe précédent (perméabilité à l'oxygène), à savoir un mode de transport des espèces gazeuses à travers les films de PPXC par diffusion dès 20 nm d'épaisseur. Les films de parylène C utilisés [63] ont été préparés avec les conditions de dépôt suivantes : température de sublimation : 150 °C, pyrolyse à 600 °C, substrat à 25 °C environ et pression de dépôt < 0,1 Torr. Les mesures ont été faites à 25°C, à 100 % d'humidité relative dans la cellule et avec un différentiel de pression de 21 mbar. Gorham donne une valeur de $0,02 \text{ g cm m}^{-2} \text{ j}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ à 25°C pour des films de PPXC de 25 μm [18]. Ces résultats de la littérature [18, 63] sont éloignés de nos valeurs, puisque nous avons mesuré une perméabilité supérieure d'environ un ordre de grandeur. Il est possible que cet écart de perméabilité soit dû aux variations des conditions d'analyse (en particulier de température d'analyse : 25-40 °C).

Etant donné le caractère très hydrophobe du parylène, on pouvait prétendre à de bonnes propriétés barrières à la vapeur d'eau. Ceci n'est pas avéré dans la gamme d'épaisseur souhaitée et il est donc recherché, pour ce type de protection, des matériaux inorganiques appropriés, également élaborés au laboratoire LAPLACE par dépôts Plasma.

Table X: WTR du PET avec et sans revêtement parylène C.

Echantillon	Taux d'humidité (%)	WTR ($\text{g m}^{-2} \text{ j}^{-1}$)	P _{H2O} (bar)	Perméabilité* ($\text{g cm m}^{-2} \text{ j}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)
Référence : PET de 135 μm	49.3	$2.45 \pm 0,015$	0,0404	0,8186
PET (support) + 1 μm PPXC	49.6	$2.07 \pm 0,006$	0,0407	0,6365
PET + 200 nm PPXC	48.0	$2.07 \pm 0,015$	0,0393	0,6577

*Valeur calculée pour 135 μm (épaisseur du film support de PET).

2.6. Energie de surface

2.6.1. Mouillabilité d'une surface plane

Quand une goutte de liquide est déposée sur un solide, deux situations peuvent se produire (**figure 19**) :

- Soit il est énergiquement plus favorable de remplacer une interface (solide/vapeur) par deux interfaces (vapeur/liquide et liquide/solide) et la goutte s'étale complètement sur le solide. Dans ce cas représenté sur la figure suivante le mouillage est total et, d'après la définition du paramètre d'étalement :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_L), S > 0 \quad \text{Equation 5}$$

avec γ_{SV} , γ_{SL} et γ_L les tensions de surface, respectivement, solide/vapeur ; solide/liquide et liquide/vapeur.

- Soit la goutte prend la forme d'une calotte sphérique avec un angle θ_e de raccord au niveau du solide : le mouillage est partiel. Cet angle se déduit de la relation de Young, en effectuant le

bilan des forces de tension de surface, à l'équilibre, au niveau de la ligne de contact des trois phases (liquide, solide, vapeur) en présence :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_e$$

Equation 6

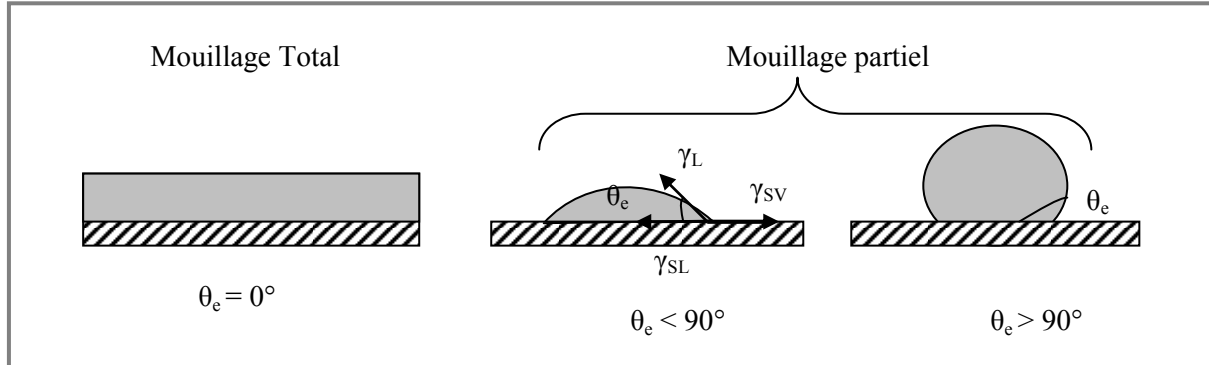


Figure 19: Mouillage d'une goutte de liquide déposée sur une surface plane solide lisse [64].

Les liquides et les solides étant des phases condensées, on a en général $\gamma_{SL} < \gamma_{SV}$, et par conséquent des angles $\theta_e < 90^\circ$. Mais en choisissant bien le couple liquide/solide (en prenant par exemple un liquide de tension superficielle élevée comme l'eau et un solide de très basse énergie comme certains polymères), il est possible d'obtenir sur des surfaces lisses, des angles de contact de 120° .

L'équation de Young ne tient compte que du changement de l'énergie libre au point triple des interfaces : solide/vapeur, solide/liquide et liquide/liquide. Une interprétation énergétique plus complète consiste à prendre en compte la tension de la ligne de contact (γ_{SLV}) qui est une énergie libre supplémentaire pour des molécules sur ou proches de la ligne de contact des trois phases. En prenant en compte cette énergie supplémentaire, l'équation de Young devient :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_e + \gamma_{SLV} K_{gs}$$

Equation 7

où K_{gs} est le rayon de courbure géodésique de la ligne de contact des trois phases pour une forme calotte sphérique sur une surface plane et lisse égale à $1/R$ (R représente le rayon de cette calotte sphérique).

Comme cette tension est faible (de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-9} mJ/m), elle ne modifie significativement l'équation de Young que pour des petites gouttelettes ayant un rayon de calotte sphérique de quelques micromètres.

2.6.2. Energie de surface du parylène C

Les films de parylène C ont été déposés sur des substrats de verre borosilicaté ou de silicium. Les mesures d'angles de contact sont faites avec trois liquides de polarités différentes : très polaire (l'eau), apolaire (le diiodométhane) et de polarité intermédiaire (le formamide) (**table XI**).

Le calcul de l'énergie de surface γ_{SV} est effectué en utilisant la méthode d'Owens-Wendt qui s'appuie sur la relation d'Young (équation 6). L'énergie de surface est exprimée au moyen d'une composante polaire γ_{SV}^p et une composante dispersive γ_{SV}^d :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SV}^p + \gamma_{SV}^d \quad \text{Equation 8}$$

Le travail de la force d'adhésion est donné par :

$$Wa = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_L^p} \quad \text{Equation 9}$$

D'où :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta_e) = 2\sqrt{\gamma_{SV}^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_L^p} \quad \text{Equation 10}$$

La droite $\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta_e)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \frac{\sqrt{\gamma_{SV}^p \gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_{SV}^d}$ est de la forme $Y = aX + b$ avec $a = (\gamma_{SV}^p)^{1/2}$ et

$$b = (\gamma_{SV}^d)^{1/2}$$

Les tensions de surface des liquides sont données dans la **table XI**. La pente et l'ordonnée à l'origine de cette droite (**figure 20**) nous donne les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface du parylène C. La composante polaire γ_{SV}^p est de **0 mJ/m²**, la composante dispersive γ_{SV}^d est de **40 mJ/m²** et donc l'énergie totale de surface γ_{SV} obtenue est de **40 mJ/m²**.

Table XI : Angle de contact de différents liquides (eau, formamide, diiodométhane) sur des films de parylène C de 250 nm et composante polaire γ_L^p , dispersive γ_L^d et tension totale de surface γ_L de ces liquides.

Liquide	Angle moyen (°C)	Ecart moyen (°C)	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L^p (mJ/m ²)
Eau	99	2	72.8	21.8	51.0
Formamide	75	2	58.0	39.0	19.0
Diiodométhane	32	1	50.8	50.8	0.0

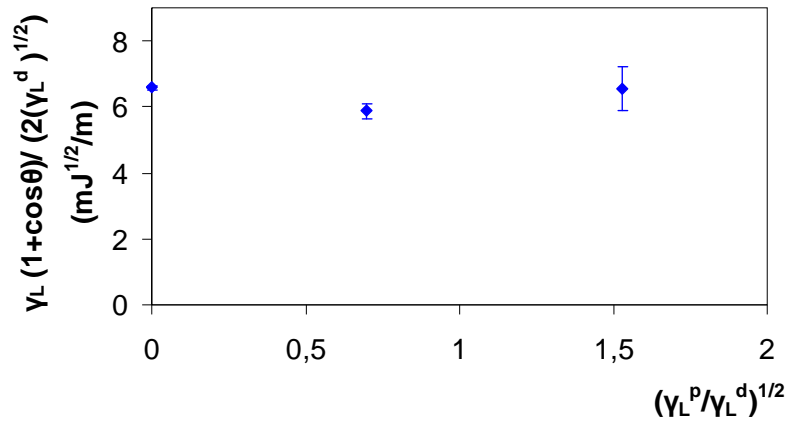


Figure 20 : Méthode d'Owens-Wendt tracée pour le parylène C.

2.7. Propriétés du parylène C et N et comparaison bibliographique

Les principaux résultats des analyses des films minces de parylène sont regroupés et résumés dans la **table XII**. Ils sont d'ailleurs corrélés aux mesures de la littérature.

Table XII: Propriétés des parylènes N et C.

Propriété	Parylène C	Parylène N	Réf.
Optiques			
Indice de réfraction (633 nm)	1,65	1,67	[2]
(600 nm)	1,65	-	[Cette étude]
Transmittance dans le visible (%)	88	88	[Cette étude]
Thermiques			
T _f (°C)	290	420	[2]
	290	400	[18]
	296 (midpoint)	410 (midpoint)	[Cette étude]
T _g (°C)	35 à 44	-	[58]
	80 à 100	60 à 70	[2]
	80	80	[18]
	71	98	[Cette étude]
T début de dégradation (°C)	450	450	[Cette étude]
Mécaniques/Structurales			
Densité (g/cm ³)	1,29	1,10	[2]
	1,4	-	[Cette étude]
Absorption d'eau (%) (24h)	< 0,1	< 0,1	[2], [18]
Taux de transmission de la vapeur d'eau (g cm m ⁻² j ⁻¹ bar ⁻¹) (40 °C, 50 %RH)	0,02 (25 °C/ épaisseur 25 μm)	0,24 (25 °C)	[18]
	0,09 (25 °C, 100 %RH /épaisseur 30 nm à 7 μm)	-	[63]
	0,64 (épaisseur 1 μm)	-	[Cette étude]
Taux de transmission de l'oxygène (cm ³ (STP) cm m ⁻² j ⁻¹ bar ⁻¹) (50% RH, 23 °C)	0,31 (25 °C/ épaisseur 25 μm)	1,18 (25 °C)	[18]
	0,37 (25 °C/ épaisseur 20 μm)	-	[61]
	5000 (25 °C/ épaisseur 2 μm)	-	[61]
	4,9 (épaisseur 1 μm)	-	[Cette étude]
Energie de surface (mJ/m ²)	40	-	[Cette étude]

3. Vieillessement à l'air du parylène C

3.1. Analyses optiques

Nous allons observer le vieillissement à l'air du parylène C. Pour cela, nous exposons des échantillons de parylène C à une irradiation à 365 nm de 1 mW/cm² simulant un vieillissement au soleil, à température et humidité ambiante (respectivement 25°C, 40%). Les films de parylène C sont déposés sur silicium ou verre et ont une épaisseur d'environ 260 nm.

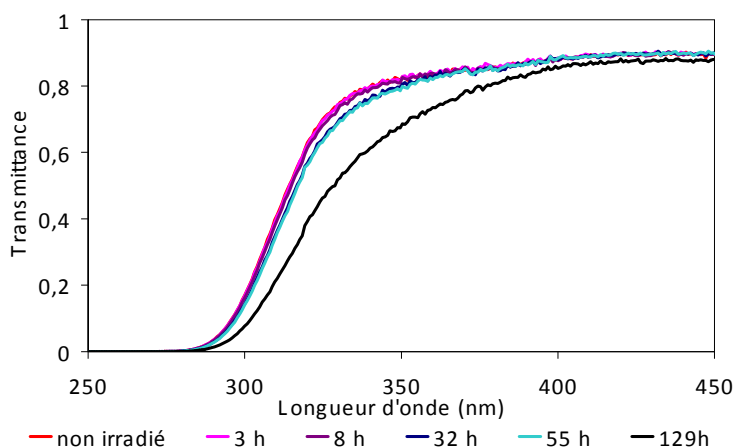


Figure 21: Spectre UV-Vis en transmission de films de parylène C, d'épaisseur 260 nm, soumis à une irradiation de 365 nm pendant une durée maximale de 129 h.

Nous observons les premiers changements du spectre dès 32 heures de traitement et une chute nette de la transmittance en dessous de 400 nm au bout de 129 heures (**figure 21**). Dans ce cas, la perte maximale de transmission est de 25 % à 330 nm et s'accompagne d'un léger jaunissement du film probablement due à des ruptures de liaisons dans les chaînes polymères et à une oxydation. Le parylène C commence donc à se dégrader à température et humidité ambiante au bout de cinq jours d'exposition à des radiations proches de celles solaires.

3.2. Analyses chimiques

Les spectres FTIR des films irradiés apportent des renseignements de nature chimique sur les phénomènes intervenant dans le vieillissement du parylène (**figure 22**). Ces spectres nous indiquent des modifications des bandes à 2862 et 2931 cm⁻¹ correspondant aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques des C-H des groupements méthylènes. Lorsqu'on augmente la durée de l'irradiation, l'intensité de ces bandes diminue révélant des modifications des carbones aliphatiques. La bande à 1051 cm⁻¹ est celle des déformations angulaires des C-H dans le plan. L'intensité de cette bande est corrélée à la présence d'un substituant chloré sur le cycle. Après 120 h d'irradiation, son

intensité chute fortement ce qui indique des ruptures de la liaison C-Cl par les UV. Les vibrations d'élongations des liaisons C=C-C des cycles se situent à une fréquence de 1610 cm^{-1} environ. Cette bande est invariable en position et en intensité avant et après les irradiations. Le squelette aromatique du parylène n'est donc pas affecté par les UV. Enfin, des bandes à 1284 et 1710 cm^{-1} apparaissent entre 32 et 55 heures de traitements, il s'agit respectivement des vibrations des liaisons C-O et C=O.

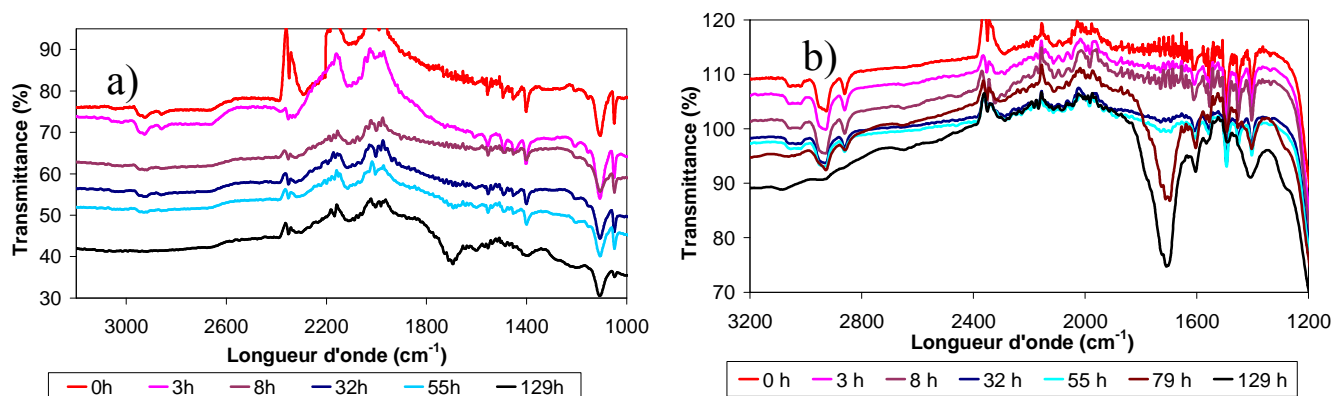


Figure 22 : Spectre FTIR en ATR de films de parylène C, de 260 nm d'épaisseur, déposés sur a) silicium, b) verre, soumis à une irradiation de 365 nm pendant une durée de 0 à 129h.

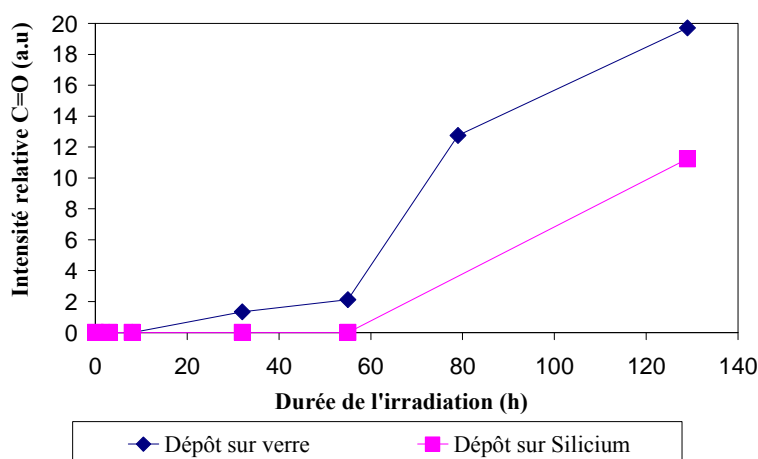


Figure 23 : Intensité relative du pic de la liaison C=O à 1710 cm^{-1} en fonction de la durée d'irradiation (à 365 nm). Intensités extraites des spectres FTIR des films de parylène C déposés sur verre et silicium.

Table XIII: Angle de contact du parylène C avec de l'eau, pour différentes durées d'irradiation.

Substrat	Durée d'irradiation (h)	Angle de contact ($^{\circ}$)
Verre	0	94 ± 1
	3	93 ± 1
	55	88 ± 2
	79	74 ± 3
	129	31 ± 4
	Silicium	0
3		92 ± 3
8		90 ± 1
55		85 ± 1
129		87 ± 1

L'évolution de l'intensité relative du pic C=O (1710 cm^{-1}) en fonction de la durée d'irradiation (**figure 23**) montre un léger écart de comportement entre les résultats avec des substrats de verre ou de silicium. L'apparition du pic C=O se produit plus tôt et son intensité croît plus rapidement pour un film déposé sur verre. Ce résultat est confirmé par les mesures de mouillabilité (**table XIII**). La chute de l'angle de contact avec l'eau est plus brutale et plus intense lors de l'utilisation de substrats de verre. L'angle de contact passe de 94° à 31° après 129 heures d'irradiation pour le verre contre 87° pour le silicium. Cette différence peut être expliquée par le positionnement des échantillons dans la chambre d'insolation UV. En effet, les échantillons sont placés verticalement face à la lampe UV et ne sont pas masqués en face arrière. L'intérieur de la chambre UV est recouverte d'aluminium; les photons passent donc aussi par la face arrière pour les échantillons sur verre, par réflexions des UV dans la chambre et leurs effets s'ajoutent à ceux de la face avant d'où une dégradation plus rapide que les échantillons déposés sur silicium.

Le vieillissement du parylène C est visible dès 55 heures sous UV. Il est légèrement dépendant du type de substrat sur lequel il est déposé et il se manifeste par une oxydation du film. Les effets sur la structure chimique sont principalement localisés sur les carbones aliphatiques. Les UV cassent des liaisons C-C des groupements méthylènes et des liaisons C-O et C=O se créent au détriment de C-H. Les irradiations n'ont pas d'influence sur le squelette des cycles aromatiques mais rompent des liaisons C-Cl.

3.3. Analyses de surface

Les analyses ESCA montrent une modification des pics de chlore et d'oxygène après irradiation pendant 129 h (**figure 24**). L'intensité du pic d'oxygène localisé à 533 eV (liaison O-C) augmente et une composante apparaît vers 532 eV correspondant à la liaison O=C. La présence d'un pic d'oxygène pour le composé non irradié est due aux quelques jours de stockage à l'air de l'échantillon avant analyse et donc à l'oxydation de surface engendrée. D'ailleurs, la composition atomique en carbone, chlore et oxygène montre un ordre de grandeur proche de celle de la formule théorique (89 % C et 11 %Cl) mais avec 8 - 9 % d'oxygène. La composante $2p_{1/2}$ du chlore diminue sous l'effet des UV au profit de la composante $2p_{3/2}$ confirmant les altérations engendrées par les irradiations sur les substituants des cycles aromatiques. Le spectre du carbone révèle de nombreuses indications sur les réactions d'oxydation. Sa largeur de pic confirme la présence de plusieurs espèces carbonées. Ce pic est déconvolué et on peut définir au moins quatre espèces carbonées (C1, C2, C3 et C4) (**figure 25, tables XIV et XV**). La chute de l'angle de contact et les dégradations optiques observées sont dues à des ruptures de liaisons C-C aliphatiques et C-Cl et à des réactions d'oxydation. Nous observerons ces phénomènes plus en détail dans une étude de fonctionnalisation de films de parylène C sous UVC (*chapitre 5*).

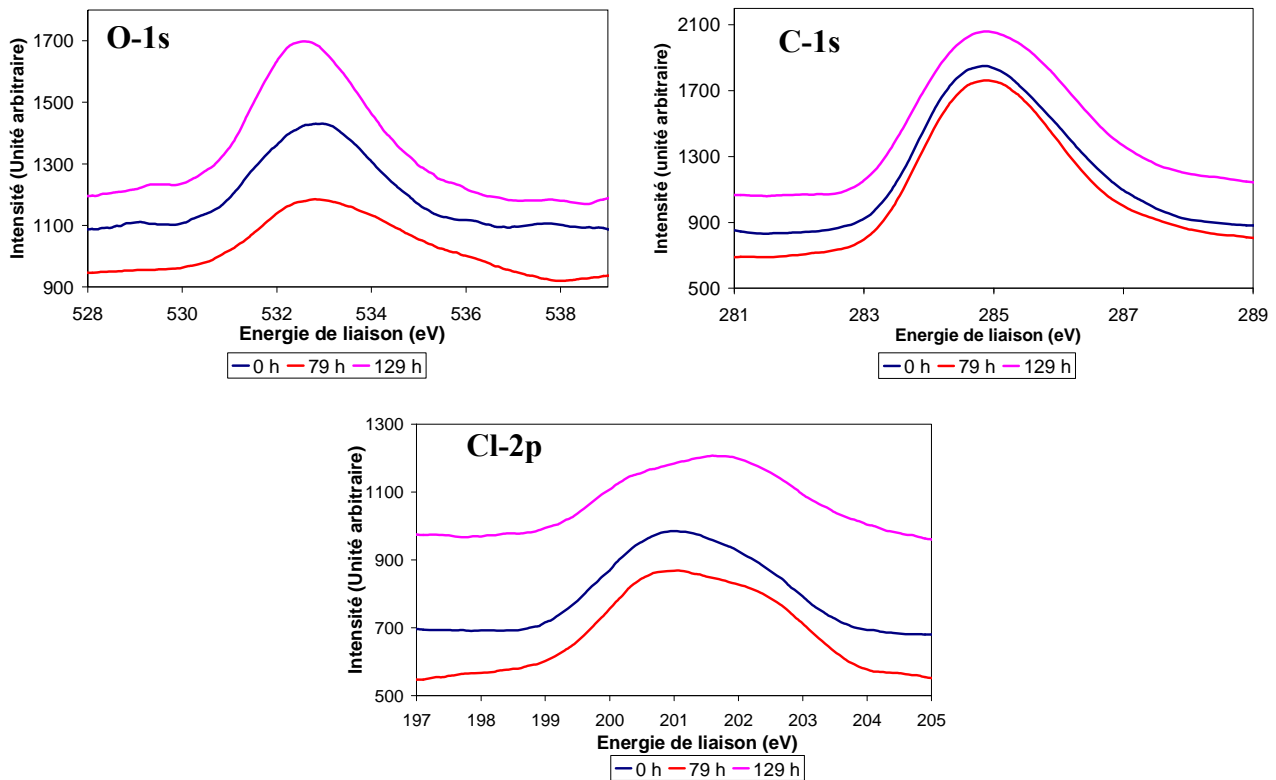


Figure 24 : Analyse ESCA des espèces C-1s, O-1s et Cl-2p de la surface des films de parylène C déposés sur verre et irradiés de 0 à 129 h.

Table XIV : Pourcentage atomique en carbone, chlore et oxygène à la surface des films de parylène C irradiés ou non ; et proportion en espèces carbonés C1, C2, C3 et C4 issues de la déconvolution du pic de carbone.

Pourcentage atomique (%)			
Elément	Sans irradiation	79 h d'irradiation	129 h d'irradiation
C-1s	79	79	77
O-1s	9	8	12
Cl-2p	12	13	11
C1	67 *	-	60 *
C2	21 *	-	19 *
C3	12 *	-	14 *
C4	0	-	7 *

* Proportion (%) par rapport au carbone total C1s.

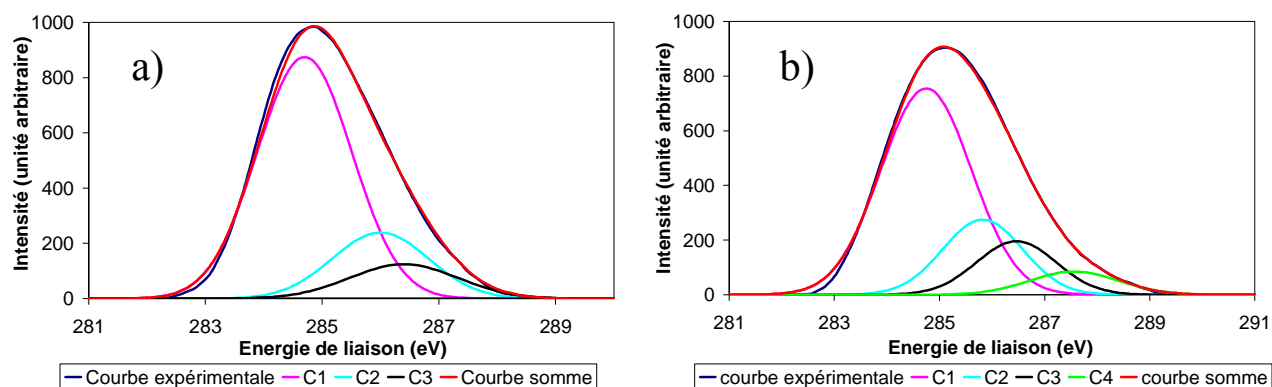


Figure 25 : Déconvolution des pics ESCA du carbone de surface des dépôts de parylène C, a) non irradiés et b) irradiés 129 h (365 nm).

Table XV : Identification des espèces carbone, chlore et oxygène présentes à la surface des films de parylène C irradiés ou non.

Composé	Identification	Energie de liaison (eV)	Réf.
Cl1	Cl-C (Cl 2p _{3/2})	200,0 - 200,2	[65-67]
Cl2	Cl-C (Cl 2p _{1/2})	201,6	[68]
C1	C-C (Sp ² et Sp ³)	284,7	[65]
C2	C-Cl	286	[65]
C3	C-O	286,3	[69]
C4	C=O	287,5	[69]
O1	O=C	532	[70, 71]
O2	O-C	533,5	[70, 72]

4. Absorption UV-Vis des dimères N et C : Polymérisation UV du parylène

Nous nous intéressons à l'absorption UV-Vis des dimères N et C du parylène dans le but d'estimer le caractère photo-polymérisable de ces composés. En effet, nous envisageons l'installation d'un bâti de photo-CVD au CIRIMAT et nous avons donc imaginé son utilisation avec le matériau parylène à la place du procédé COMELEC existant.

4.1. Les règles de Woodward Fieser

En s'appuyant sur les rappels donnés en **annexe 4**, nous appliquons les règles de Woodward Fieser aux dimères des parylènes N et C. Dans la série des composés insaturés, ces règles empiriques permettent de prévoir le maximum d'absorption d'un composé [56, 73]. Nous calculons donc ce maximum pour les dimères N et C du parylène, les résultats sont résumés dans **la table XVI**.

Les spectres expérimentaux des dimères N et C montrent effectivement une bande d'absorption autour de 280 nm pour le dimère N et 287 nm pour le dimère C (**figure 26 a et b non irradié**). On note un écart entre les valeurs expérimentales et celles calculées par les règles de Woodward Fieser, qui pourtant permettent de calculer de manière efficace la longueur d'onde du

maximum d'absorption pour le benzène et ses dérivés. Les bandes identifiées sont les bandes B des transitions $\Pi \rightarrow \Pi^*$. Les bandes E_1 et E_2 ne peuvent pas être observées sur les spectres expérimentaux car elles sont situées en dessous de la limite inférieure d'acquisition en longueur d'onde du spectrophotomètre. Les spectres montrent aussi un épaulement qui se situe à 307 nm pour les deux dimères.

Table XVI : Règles de Woodward Fieser appliquées aux dimères DPXN et DPXC.

Calcul selon les règles de Woodward Fieser		λ max (nm) DPXN	λ max (nm) DPXC
Valeur de base pour un diène homoannulaire		235	235
+ Double liaison étendant la conjugaison		30	30
Incréments	Substituants alkyles	2×5	2×5
	Substituant Cl	0	5
	Correction du solvant	0*	0*
Valeur totale calculée		275	280

* les effets du solvant sur le λ maximal de ces transitions sont négligeables.

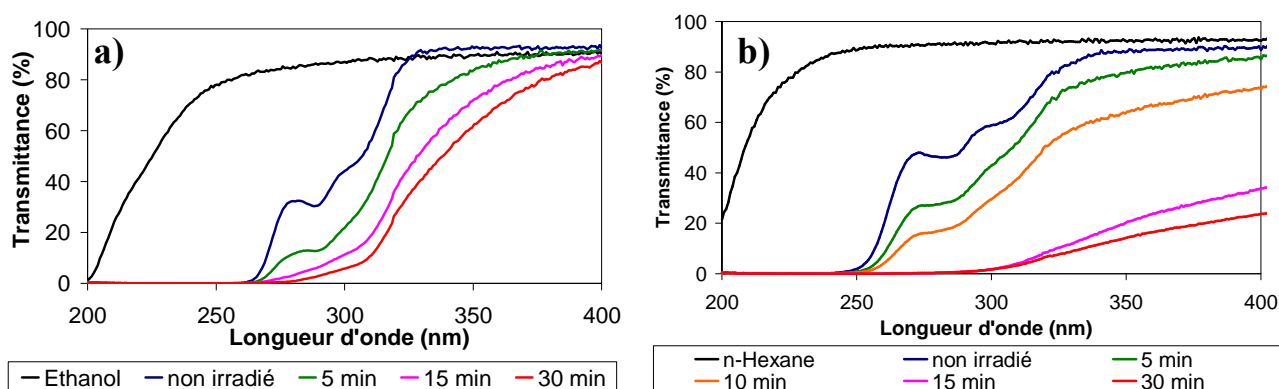


Figure 26 : Spectres UV-Vis en transmission et en solution des dimères a) DPXC (0,1895 mg/ml dans l'éthanol anhydre) et b) DPXN (0,252 mg/ml dans l'hexane) en fonction de la durée d'irradiation UV.

4.2. Interprétation des bandes d'absorption des dimères C et N du parylène

Nous avons identifié la bande d'absorption B des dimères DPXN et DPXC (entre 280 et 287 nm). Il est possible de calculer leur coefficient d'extinction molaire ϵ défini par la loi de Beer-Lambert (valable pour une concentration molaire $< 0,1$ mol/l) qui s'exprime de la manière suivante :

$$\epsilon = \frac{A}{l \cdot c} \quad \text{Equation 11}$$

A (sans unité) est la valeur de l'absorbance à une longueur d'onde donnée ; l (cm) est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, cela correspond à la largeur de la cuve d'analyse ; c (mol/l) est la concentration molaire de la solution.

Les valeurs trouvées sont cohérentes et du même ordre de grandeur que celles de la littérature (table XVII).

Table XVII: Coefficient d'extinction molaire ϵ de la bande B du DPXN et DPXC

	DPXC	DPXN	Réf.
Concentration, c (mol/l)	$1,787 \times 10^{-3}$	$1,212 \times 10^{-3}$	
Largeur de la cuve, l (cm)	1	1	
Absorbance, A (sans unité)	0,41	0,26	
Coefficient d'extinction molaire, ϵ (l/mol.cm)	229	212	215 (benzène), 174 (toluène) [56] 250 (DPXN) [74]

Des études ont été menées sur le [2,2]paracyclophane et quelques uns de ses dérivés [74-76]. Les longueurs d'onde données pour les maxima d'absorption sont : 224 nm, 284 nm et 302 nm pour une solution de dimère N dans de l'éthanol. Ces résultats confirment ceux que nous avons obtenus cependant un écart existe entre la valeur théorique et la valeur expérimentale des bandes B, de plus la présence d'un épaulement n'est pas expliquée. Afin d'éclaircir ces points, nous nous intéressons plus en détail aux spectres de molécules aromatiques de structure comparable à celle du [2,2]paracyclophane.

Une étude [77] a interprété le spectre de molécules possédant deux cycles benzéniques face à face (**fig. 27 a**). Il a été constaté des anomalies sur le spectre de quelques composés dont la structure est représentée sur la **figure 27 a** en le comparant avec le spectre de molécules à chaînes ouvertes. Sur la **figure 28** on peut voir les différences entre ces spectres des composés cycliques et à chaînes ouvertes. Ces anomalies ont été attribuées à l'une ou aux deux causes suivantes :

- Des interactions des électrons Π entre deux cycles benzéniques.
- Des distorsions des cycles benzéniques de leur configuration planaire normale.

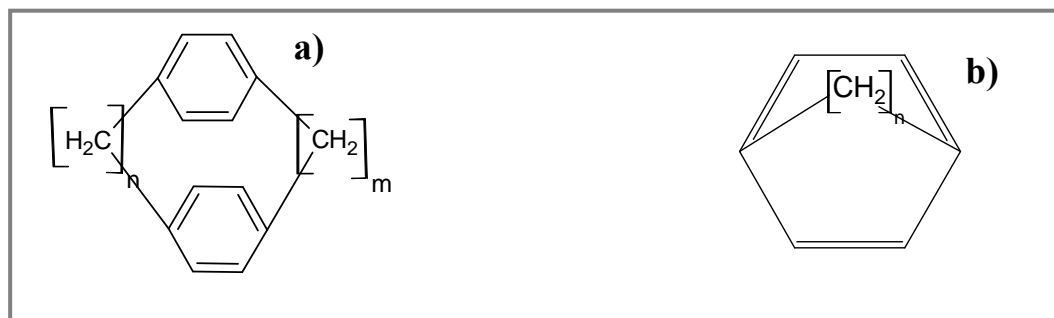


Figure 27 : a) Paracyclophane, si $n=m=2$ alors la molécule est le [2,2]paracyclophane, b) cycle benzénique déformé par une chaîne aliphatique.

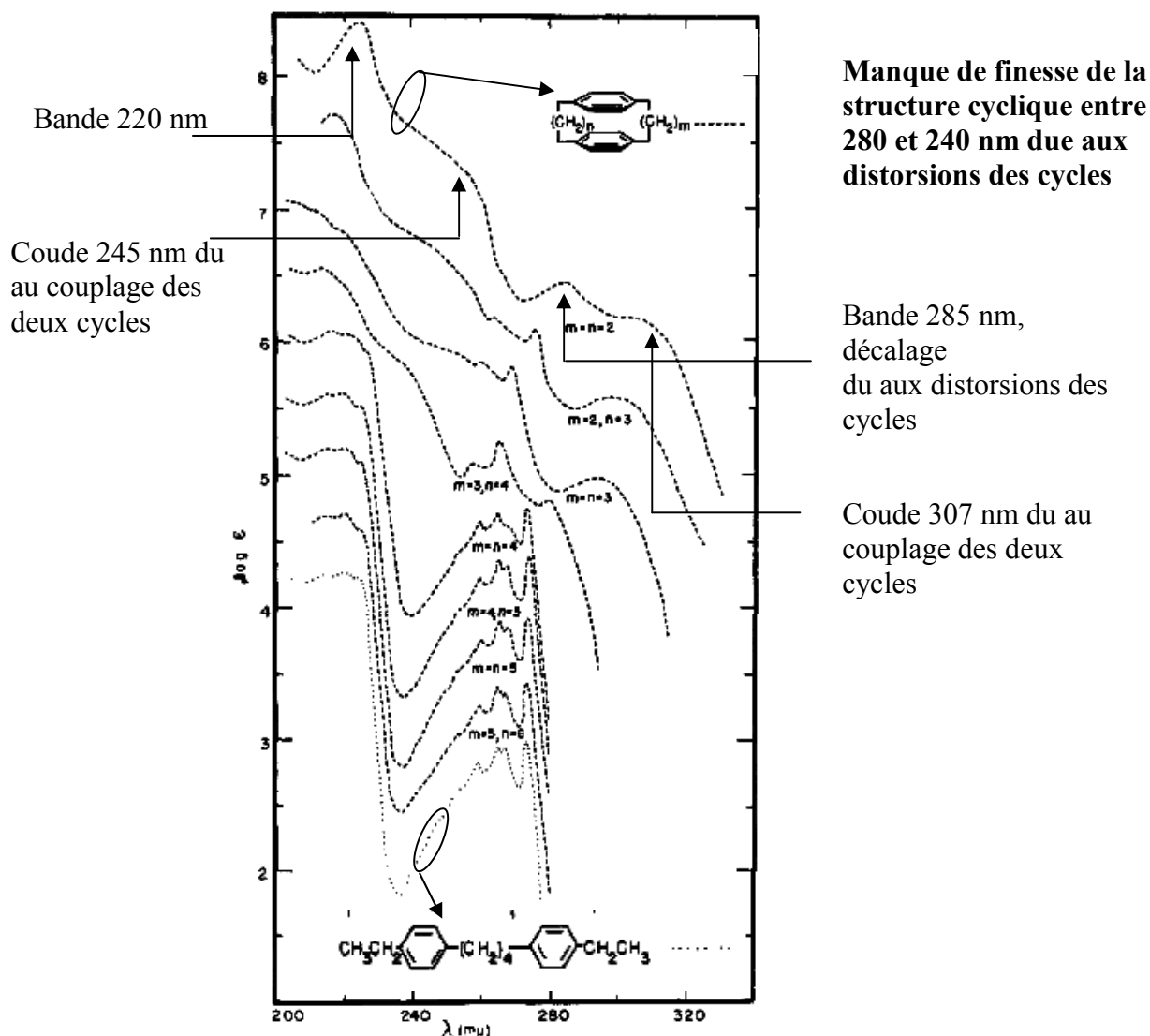


Figure 28 : Spectres UV-Vis en absorption de paracyclophanes symétriques dans de l'éthanol à 95% (Cary spectrophotometer, model PMS) [77]. Les courbes, à l'exception de celle du modèle à chaîne ouverte tout en bas, ont été déplacées sur l'axe des ordonnées d'un incrément de 0,5LOGε par rapport à la courbe immédiatement au dessous. Les interprétations ajoutées ont été faites à partir des études de [78].

On peut clairement voir sur la **figure 28** que pour n et m supérieurs à 4, les anomalies disparaissent et on retrouve un spectre identique à celui d'un benzène 1,4 alkylé (chaîne ouverte).

Ingraham [78] a travaillé sur les spectres UV-vis-PIR du paracyclophane (**fig. 27 a**) en s'appuyant également sur un travail antérieur [77]. Il a comparé le spectre du [2,2]paracyclophane et celui de benzènes 1,4-alkylés et a trouvé quatre anomalies dans le spectre du [2,2]paracyclophane :

1. Le spectre a une structure moins fine.
2. La bande à 260 nm du benzène est décalée vers des plus grandes longueurs d'ondes.
3. Il y a un coude à environ 240 nm.
4. Il y a un coude à environ 300 nm

Ces anomalies se retrouvent sur les spectres des dimères N et C à l'exception du coude à 240 nm qui n'est pas observé (**figure 26**).

Ingraham explique ces anomalies de la manière suivante (**figure 28**):

1. le manque de finesse de la structure du spectre peut être dû à une déformation du cycle [79]. Les vibrations de déformations angulaires sont plus importantes que dans un cycle benzénique isolé. Comme le cycle benzénique se déforme, le recouvrement entre les orbitales p change et les niveaux d'énergie électronique varient. Le couplage devient plus important entre les états électroniques et de vibration, ceci tend à effacer la structure fine. Il est également supposé que ce fort couplage est le résultat d'un haut degré d'anharmonicité dans les vibrations du benzène.
2. Quand la molécule absorbe à 260 nm, un électron est excité d'une orbitale moléculaire liante à une orbitale anti liante. Toutes les liaisons du cycle benzénique ont le même caractère de double liaison. La déformation d'un tel système entraîne le fait qu'une orbitale liante devient moins liante et qu'une orbitale anti liante devient moins anti liante. Les orbitales sont plus proches en énergie et la bande apparaît donc à une longueur d'onde plus grande dans une molécule déformée.
3. Les orbitales LCAO pour le di-para-xylylène sont : $1/\sqrt{2} (\varphi_1 + \varphi_1')$, $1/\sqrt{2} (\varphi_1 - \varphi_1')$, $1/\sqrt{2} (\varphi_2 + \varphi_2')$, $1/\sqrt{2} (\varphi_2 - \varphi_2')$, ... avec φ_1 et φ_2 les première et seconde orbitale du benzène d'un cycle et φ_1' et φ_2' les orbitales correspondantes de l'autre cycle. Des calculs montrent qu'une transition de $1/\sqrt{2} (\varphi_3 + \varphi_3')$ du niveau fondamental vers $1/\sqrt{2} (\varphi_4 - \varphi_4')$ dans l'état excité donne une bande de longueur d'onde 43 nm inférieure à la bande 260 nm du benzène.
4. De la même façon que précédemment, les transitions de $1/\sqrt{2} (\varphi_3 - \varphi_3')$ vers $1/\sqrt{2} (\varphi_4 + \varphi_4')$ doivent apparaître 43 nm après la bande à 260 nm du benzène.

On peut ajouter que la molécule représentée sur la **figure 27 b** possède un cycle benzénique déformé par une chaîne aliphatique. Lorsque $n=9$, le spectre de ce composé montre les deux premières mêmes anomalies que le [2,2]paracyclophane. Il y a effectivement déformation du cycle mais pas d'interactions électroniques entre cycles [78].

A partir de ces observations on peut exploiter les spectres des dimères N et C du parylène mis en solution respectivement dans de l'hexane et de l'éthanol (**figure 26**). Ces solutions sont exposées à une irradiation sous UVC (254 nm) d'une durée maximale de 30 minutes. Dès 5 minutes d'irradiation le coude présent à 307 nm disparaît et la bande autour de 280 nm est atténuée dans les deux cas. Pour le dimère N, la bande à 280 nm disparaît au bout de 15 min d'irradiation alors que pour le dimère C, celle-ci est toujours présente, mais de manière très faible, au bout de 30 min d'irradiation. La disparition des coudes à 307 nm indique qu'il y a disparition des interactions entre les deux cycles de

la molécule, on en conclut que l'irradiation des monomères conduit très rapidement (5 min) à une perte de la structure à deux cycles benzéniques face à face. L'intensité de la bande à 280 nm diminue avec le temps d'irradiation mais de manière moins brutale que celle du coude : on a donc une perte progressive de la distorsion des cycles et le passage à une structure « à chaîne ouverte » (**fig. 28**). Ces expériences ne font pas apparaître la bande caractéristique des cycles (à 260 nm), pour cela d'autres mesures, plus précises, seront faites sur le dimère DPXC. **Cependant, ces résultats supposent déjà que le rayonnement UVC entraîne la cassure des liaisons C-C qui relient les deux cycles benzéniques et la formation de monomères N et C (ou éventuellement d'oligomères).**

L'analyse des spectres UV-Vis nous a amené à la conclusion que les liaisons qui semblent être rompues par les UVC sont les liaisons des carbones aliphatiques. Nous allons vérifier la nature des liaisons photosensibles et les espèces théoriquement formées en s'intéressant aux énergies de liaison (**table XVIII**).

Table XVIII : Energies de liaisons C-C dans des composés aromatiques de structures proches du [2,2]paracyclophane chloré.

Type de liaison	Energie (kJ/mol)	Longueur d'onde équivalente* (nm)	réf.
C ₆ H ₅ --H	461,0	260,0	[80]
C ₆ H ₅ --CH ₃	435,0	275,2	[81]
C ₆ H ₅ --CH ₃	433,3	276,2	[82]
C ₆ H ₅ --CH ₃	419	286	[80]
C ₆ H ₅ --CH ₂ --CH ₂ --C ₆ H ₅	408,6	292,9	[83]
C ₆ H ₅ --Cl	406,5	294,5	[82]
C ₆ H ₅ --Cl	394	304	[80]
C ₆ H ₅ --CH ₂ --CH ₂ --C ₆ H ₅	273,0	438,5	[82]
C ₆ H ₅ --CH ₂ --CH ₂ --C ₆ H ₅	257,1	465,6	[83]

* voir texte

* L'énergie E en Joule d'une particule s'écrit :

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

Equation 11

avec h (6,626.10⁻³⁴ m² kg/s (ou J.s)) la constante de Planck, ν la fréquence (s⁻¹), c (3.10⁸ m/s) la célérité de la lumière et λ la longueur d'onde (m).

Si E est donnée en J/mol alors :

$$\lambda = (h c N_A) / E$$

Equation 12

Avec N_A (6,022.10²³ at/mol) le nombre d'Avogadro.

On peut constater que les liaisons qui vont préférentiellement se rompre sous une irradiation de 254 nm sont tout d'abord les liaisons C-C de la chaîne aliphatique, les liaisons C-Cl des cycles benzéniques, puis les liaisons CH₃-C des cycles (**fig.29**).

Une étude a été faite sur la photodissociation des halogénures d'aryle et notamment des composés $C_6H_4ClCH_3$ (o-chlorotoluène) à 266 nm (nanosecond Nd : YAG laser) [84]. Il est montré qu'une telle irradiation conduit à la rupture de la liaison C-Cl. Le benzyle étant plus stable que le o-totyle, ce dernier se réarrange en benzyle par un transfert intramoléculaire d'un atome de H du groupement méthyle vers le cycle benzénique. Cette réaction se fait en réalité en deux étapes (**figure 30**) :

- (1) Le réarrangement du o-chlorotoluène en 1-méthylène-2-chloro-3,5-cyclohexadiène (MCC) par transfert d'un atome de H,
- (2) Le départ d'un atome de Cl du MCC.

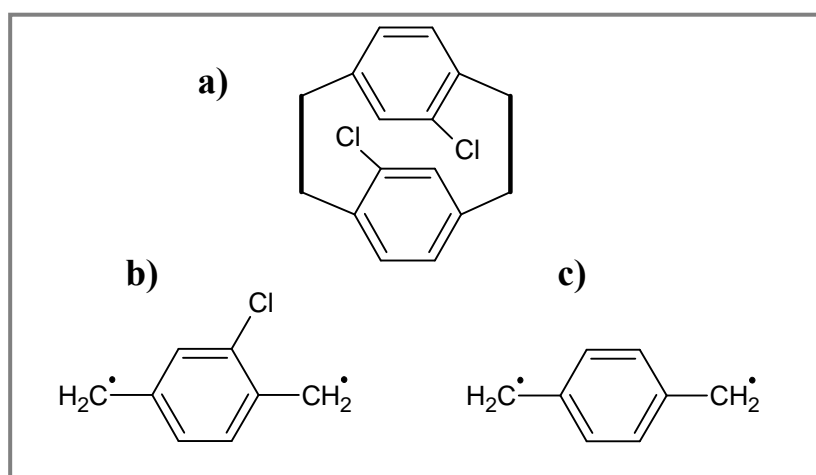


Figure 29: a) [2,2] paracyclophane chloré. Les liaisons en gras sont les plus faciles à casser ; b) et c) espèces monomères créées par l'irradiation à 254 nm du DPXC.

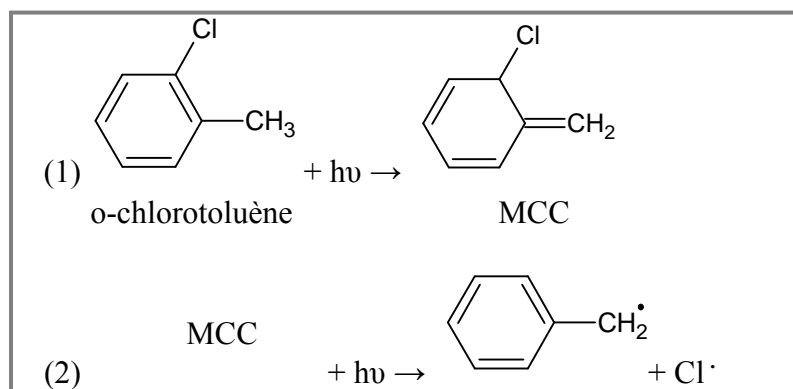


Figure 30 : Schéma des réactions de photodissociation du o-chlorotoluène.

Ces études tendent donc à montrer que l'irradiation sous UVC (254 nm) du dimère C provoque tout d'abord une rupture des liaisons des carbones aliphatiques. Mais cette photodissociation s'accompagne aussi probablement de la rupture de certaines liaisons C-Cl des cycles aromatiques d'après l'étude sur le o-chlorotoluène. On forme donc les espèces données dans la figure 29 b et c.

Afin de vérifier expérimentalement ces résultats, une étude spectrométrique plus fine est menée avec le monomère du parylène C, en particulier dans la zone 200-250 nm. Une solution très diluée (0,0332 mg/ml) dans l'éthanol anhydre permet de faire apparaître la bande d'absorption à 224 nm et le coude à 240 nm. Cette solution est irradiée jusqu'à 1h05 min.

On constate sur la **figure 31** que dès 15 minutes d'irradiation, le coude à 245 nm disparaît. Ce coude témoigne du couplage des cycles aromatiques du dimère, sa disparition indique un découplage des cycles. De plus, la bande à 285 nm se décale vers les plus basses longueurs d'onde après exposition aux rayonnements UV, ceci est particulièrement visible sur le spectre du dimère irradié 1h05. Le décalage de cette bande est cohérent avec une structure linéaire et donc une perte de distorsion des cycles due au couplage. On confirme bien expérimentalement la cassure des liaisons C-C aliphatiques du dimère exposé aux UVC. Cependant, il faut noter que le temps d'irradiation doit être de l'ordre de 1h pour pouvoir observer des réactions significatives. **Une polymérisation sous UVC du parylène C peut être envisageable mais avec des temps de séjour dans la zone d'irradiation des espèces monomères très longs.** Etant donné la configuration du bâti de photo-CVD (*chapitre 2*), des dépôts de parylène même avec la présence d'un photoamorceur apparaissent difficilement réalisables.

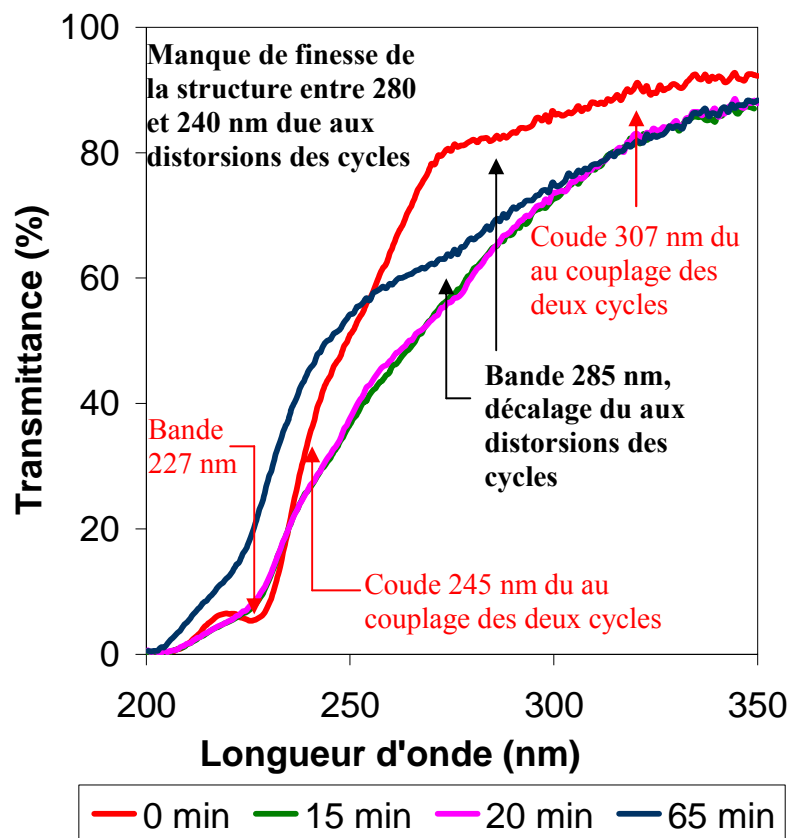


Figure 31: Spectres UV-Vis en transmission du dimère C du parylène C en solution.

5. Conclusions

Nous avons décrit dans ce chapitre l'étude et l'optimisation des paramètres du bâti commercial COMELEC afin de former des films minces de parylène C ou N de manière contrôlée et reproductible. **Ces études montrent la fiabilité et la précision des épaisseurs déposées avec un mode de contrôle basé sur la masse de dimère. Nos résultats préconisent en particulier l'utilisation du paramètre 'pression seuil' afin d'optimiser l'homogénéité des épaisseurs déposées.**

Ces dépôts ont été analysés et leurs principales propriétés thermiques, optiques, structurales et topologiques ont été extraites, confirmant globalement les résultats attendus. Les caractéristiques générales de ces films de parylène les rendent utilisables pour les applications du projet Pixcell (*chapitre 7*) même si le manque de flexibilité du bâti CVD, particulièrement au niveau de la pression de dépôt, reste très contraignant. Malgré cette faible marge de manœuvre sur les paramètres du procédé COMELEC, nous avons réussi à déposer des films de parylène C à plus haute pression (d'une décade supérieure) grâce à un balayage de gaz vecteur dans le système. Cette élévation de pression de travail n'a pas été suffisante pour permettre d'augmenter la gamme des liquides encapsulables par cette méthode, en effet, on reste du même ordre de grandeur (0,05 Torr) que dans le brevet qui protège cette technologie [33]. Cependant, cette modification du procédé (introduction d'un gaz vecteur) et les conséquences observées sur la modification de la topologie des films obtenus, nous ont amené à nous questionner sur les mécanismes de croissance mis en jeu et leurs influences sur les caractéristiques des films de parylène déposés. Nous allons donc essayer de répondre à ces problématiques fondamentales dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Le mécanisme de croissance du parylène C

1. Mécanismes chimiques et modélisation cinétique du dépôt de parylène C

1.1. Etat de l'art

1.1.1. Les mécanismes de polymérisation

Les polymères sont souvent classés en fonction des cinétiques de polymérisation qu'ils mettent en jeu. Selon ce schéma, les mécanismes de polymérisation sont définis soit comme des polycondensations ou des polyadditions [85].

La **polycondensation** consiste en une réaction aléatoire de deux molécules qui peut être une combinaison d'un monomère et d'un oligomère (chaîne polymère avec moins de dix unités) ou d'une molécule à longue chaîne.

La **polyaddition** met en jeu la croissance de la chaîne polymère avec une unité à la fois, par ajouts successifs d'un monomère à la fin de la chaîne. Ce mécanisme possède trois étapes : l'initiation, la propagation et la terminaison.

La polymérisation du parylène est un mécanisme de croissance par polyaddition, mais qui n'a pas de réaction de terminaison de chaîne pendant la croissance. Les chaînes qui n'ont pas réagi sont enfouies dans le film en croissance. Des réactions de terminaison des radicaux de fin de chaîne

peuvent se produire après le dépôt par des réactions comme celle avec l'oxygène atmosphérique qui diffuse dans le film polymère.

1.1.2. La cinétique de dépôt du parylène

Une des caractéristiques de la cinétique de dépôt du parylène est le fait que la vitesse de dépôt augmente quand la température du substrat diminue (ce qui est opposé à la plupart des réactions CVD). De plus, la vitesse de dépôt du parylène croît lorsque la pression partielle en monomère augmente (ce qui est plus typique des réactions CVD). Les différentes étapes de la polymérisation du parylène sont [85]:

- (1) transport du monomère (unité monomère principalement dans son état singulet (cf paragraphe 1.2.4 c) dans la chambre,
- (2) diffusion des espèces vers la surface du substrat,
- (3) adsorption du monomère sur le substrat,
- (4) migration de surface et/ou diffusion en volume d'espèces dans le polymère,
- (5) réaction chimique hétérogène (initiation (formation des oligomères radicalaires), propagation)

En général les procédés de dépôt CVD sont contrôlés soit par l'apport de réactif soit par la diffusion ou par la cinétique chimique. En effet, la vitesse de dépôt est déterminée par l'étape la plus lente dite limitante.

D'après des études portant sur l'influence de la température du substrat et de la pression partielle en monomère sur la vitesse de croissance, il a été déterminé que le procédé de dépôt de parylène est contrôlé par la cinétique (**étapes (3), (4) ou (5)**).

1.2. Modélisation cinétique de la croissance de films minces de parylène

1.2.1. Introduction

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire le procédé de dépôt CVD du parylène. La plupart de ces modèles sont basés sur les paramètres cinétiques de la réaction de polymérisation (étapes (3) à (5) des étapes de la CVD du parylène) ; considérant donc que le procédé de dépôt du parylène est contrôlé par les réactions chimiques. Ces modèles proposés diffèrent suivant le type d'adsorption choisi en considérant que la concentration en monomère à la surface de croissance est décrite avec un modèle d'adsorption :

- Type Flory [47, 86, 87],
- Type Langmuir [88],
- Type Brunauer-Emmett-Teller (BET) [88],

Ces trois premiers modèles prennent en compte soit des réactions de surface seulement soit des réactions de surface et de volume.

Un autre modèle propose de décrire le mécanisme de dépôt CVD du parylène comme un phénomène de chimisorption. Dans ce cas, le procédé d'adsorption est considéré comme étant l'étape limitante de la cinétique de la CVD [85, 89].

1.2.2. Choix du modèle cinétique du parylène C

Les modèles basés sur un contrôle de la réaction de dépôt par l'ensemble des réactions chimiques (étapes 4 et 5) sont difficiles à valider à cause du grand nombre de paramètres cinétiques qui interviennent (constante d'initiation, de propagation, diffusion). Ces modèles ont, de plus, des limites. En particulier, l'influence expérimentalement observée de la température du substrat sur la vitesse de dépôt n'est pas en accord avec un modèle basé sur une réaction typique CVD contrôlée par la cinétique. La théorie d'un tel modèle indique une augmentation de la vitesse de dépôt avec la température, ce qui est contraire aux observations expérimentales de la CVD du parylène. Malgré cette ambiguïté ce modèle est largement utilisé car il présente un grand intérêt de par les nombreuses données qu'il permet d'obtenir sur les caractéristiques intrinsèques du matériau [47, 86-88].

Il semble donc que la cinétique ne soit pas seulement contrôlée par les réactions chimiques (initiation et propagation) et il est aussi cohérent de choisir comme étape limitante l'adsorption. Cependant, il est montré que ce modèle avec un contrôle basé sur la vitesse d'adsorption ne peut pas être appliqué à très basses pressions (< 5 mTorr pour le parylène N) ou à très hautes températures du substrat (dans la gamme 50-150 °C en fonction du type de parylène selon les températures seuils définies par Gorham [18], pour le parylène N environ 80 °C) [85, 89]. Dans ces cas, l'initiation devient la réaction limitante probablement à cause du faible taux de recouvrement des monomères à la surface. En conditions standard, la gamme de pression de dépôt que nous utilisons se situe entre 10 et 30 mTorr, ce qui rend applicable ce deuxième modèle.

Nous sommes amené à faire des dépôts sur différents substrats (silicium, verre, liquides non volatils), il est donc possible que la nature du substrat puisse avoir une influence sur la qualité et l'épaisseur du dépôt obtenu. Nous souhaitons nous abstenir de cette influence du substrat sur le dépôt final. Nous recherchons donc la participation de ce paramètre dans les deux types de modèles et nous essayons aussi d'augmenter la pression partielle de monomère en augmentant la pression totale afin de révéler les conséquences éventuelles sur le modèle.

Nous allons appliquer les deux types de modèles cités ci-dessus au procédé de dépôt de parylène C puisque dans nos conditions standard ils sont tous deux applicables. Nous tenterons d'identifier si l'un des deux modèles prend en compte le type de substrat. Enfin, nous acquerrons le maximum de données pertinentes pour la compréhension du mécanisme et la prévision des vitesses de dépôt.

1.2.3. Expérimentations : dépôts de films minces de parylène C par CVD.

Des films minces de parylène Chloré (parylène C) sont réalisés avec un bâti de dépôt industriel. Les paramètres de dépôt ont été optimisés pour aboutir à des films minces (100 nm à 2 μm) conformes, transparents et homogènes en épaisseur. Les conditions de dépôt sont données dans la **table I**.

Les dépôts sont réalisés sur des substrats de verre et silicium pour faciliter la caractérisation ; l'objectif étant de déposer des films sur des substrats liquides (huiles, liquides ioniques ou des gels). Il est difficile de caractériser les films sur liquide ainsi que le mécanisme de croissance mis en jeu par ce type de substrat. Nous allons essayer de trouver un mécanisme qui décrit les résultats expérimentaux et puisse s'appliquer à tout type de substrats. Nous réalisons une série d'expériences avec un gaz vecteur (N_2) alors qu'il n'y en a pas dans le procédé commercial, ce qui nous permet d'augmenter la pression partielle en monomère (**table I**).

Table I : Conditions expérimentales de dépôt du parylène C dans nos essais.

	Pression totale (mTorr)	Température du substrat ($^{\circ}\text{C}$)	Température de sublimation ($^{\circ}\text{C}$)	Température de pyrolyse ($^{\circ}\text{C}$)	Débit de gaz vecteur N_2 (sccm)
Conditions standard [ce travail]	10 à 30	25	140	670	0
Avec gaz vecteur [ce travail]	28 à 51	25	140	670	1 à 5
Conditions de Beach [86]	50	20	100 à 250	450 à 750	0
Conditions de Fortin [89]	0,5 à 17	-23 à 45	100	365-665	0

1.2.4. Modèle cinétique avec limitation par les réactions chimiques

Le premier modèle a été développé par Beach pour le parylène N et inclut à la fois des réactions de surface et des réactions dans la masse [86]. Il s'appuie sur l'équation de Flory pour définir la concentration à la surface du film polymère en croissance. Nous pouvons essayer d'appliquer ce modèle à des dépôts de parylène C, puisqu'il n'a été appliqué qu'au parylène N. Le mécanisme adapté ici a été établi à partir de nos conditions expérimentales : un domaine de pression totale de 10-51 mTorr et une température de dépôt de 25 $^{\circ}\text{C}$ environ.

Il est admis que la décomposition du monomère et la polymérisation se font par un mécanisme radicalaire. Il a été montré que les radicaux nécessaires à la propagation de la chaîne sont créés par une réaction d'initiation d'ordre supérieur ou égal à 2 (**fig.1**) [86].

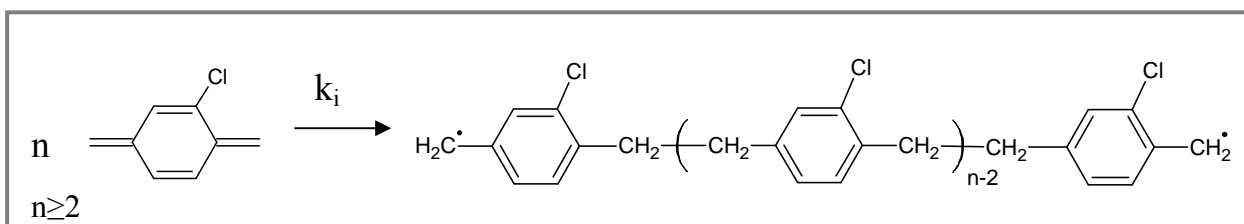


Figure 1: Réaction d'initiation intervenant dans le procédé de polymérisation du parylène C.

Beach a proposé une expression de la vitesse de dépôt γ d'un film de parylène N variant avec la pression partielle de monomère élevée à la puissance $(n+3)/4$, avec n l'ordre de la réaction d'initiation [86].

$$\gamma = \left(\frac{2}{n\rho^3}\right)^{1/4} (k_i k_p D^2)^{1/4} \left(\frac{\rho}{K_H p_0}\right)^{(n+3)/4} p^{(n+3)/4} \quad \text{Equation 1}$$

Avec γ la vitesse de dépôt en cm/s

n l'ordre de l'initiation

ρ la masse volumique du film polymère en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$

k_i la constante de vitesse d'initiation en $\text{cm}^6\text{g}^{-2}\text{s}^{-1}$

k_p la constante de vitesse de propagation en $\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$

D le coefficient de diffusion du monomère dans le polymère en cm^2s^{-1}

K_H^a la constante d'Henry

p_0 la pression de vapeur à l'équilibre du monomère en Torr

p la pression partielle du gaz monomère dans le procédé en Torr.

Nous avons besoin de déterminer quelques paramètres avant de pouvoir utiliser ce modèle de Beach, notamment p_0 , K_H et n .

a) Pression de vapeur saturante du chloro-p-xylylène et constante d'Henry

Quelques paramètres sont nécessaires à cette étude, et notamment la tension de vapeur à 20-25°C de l'espèce monomère du parylène C (p-xylylène de formule $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}$). Cette grandeur est très difficile à mesurer étant donnée la réactivité de cette espèce chimique. Une étude a montré que des composés p-xylylène et p-xylylène de même taille, forme, poids et polarité ont des tensions de vapeurs proches [90], donc il a pu être estimé par cette méthode la tension de vapeur du p-xylylène (espèce monomère radicalaire du parylène N) [86]. Nous utiliserons la même méthodologie pour évaluer cette grandeur pour le chloro-p-xylylène (monomère du parylène C). Nous avons recherché dans le Handbook la molécule qui se rapproche le plus de l'unité monomère qui nous intéresse [91]. Il s'agit du 2-chloro-p-xylylène (CAS = 95-72-7), mais la tension de vapeur n'est pas disponible dans le Handbook pour cette molécule. On choisit donc le 2-chloro toluène (CAS = 95-49-8).

En déterminant la droite de Clapeyron dans l'intervalle 249-432 K, on obtient l'équation suivante :

$$\ln(P_{\text{sat}}) = -5425/T + 19,613 \quad \text{Equation 2}$$

Avec P_{sat} en Torr et T en K

A 25°C $P_{\text{sat}} = 4$ Torr.

^a Selon la loi de Henry : À température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide. Cette grandeur de proportionnalité est la constante de Henry K_H .

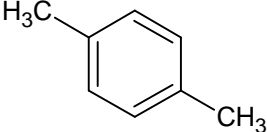
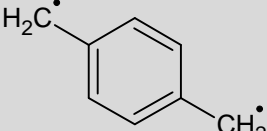
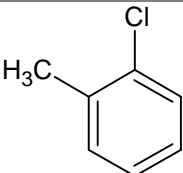
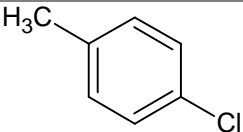
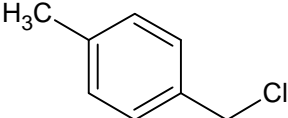
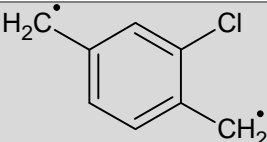
De plus, on peut citer quelques valeurs de pression saturante à 25 °C de molécules proches en structure du monomère radicalaire du parylène C [92] (**table II**).

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur pour le p-chloro-toluène et le p-chloro-méthyltoluène. Nous utiliserons donc comme valeur de la pression de vapeur saturante du monomère chloro-p-xylène une valeur approchée de 3 Torr à 25°C (**table II**).

Une autre grandeur doit être estimée, il s'agit de la constante d'Henry K_H . Les valeurs des constantes de Henry à 25 °C des molécules choisies comme espèces assimilables au monomère p-xylylène et chloro-p-xylylène sont données dans la **table II** [92].

Beach a suppose une valeur de 3 pour cette constante pour le parylène N, nous pouvons au vue des données précédentes choisir une valeur de 1 (**table II**).

Table II : Valeurs des pressions de vapeurs saturantes P_{sat} et des constantes d'Henry K_H à 25°C de composés xylènes et xylylènes.

Molécule	Formule	P_{sat} (25°C)	K_H (25°C)
p-xylène		8,84 (6,66 à 20°C) [92]	3 [valeur estimée par Beach]
p-xylylène (monomère du parylène N)		6,66 à 20 °C [valeur estimée par Beach]	3 [valeur estimée par Beach]
2-chloro toluène		4 [91]	-
p-chloro-toluène		2,69 [92]	2 [92]
p-chloro-méthyl toluene		2,97 [92]	1 [92]
chloro-p-xylylene (monomère du parylène C)		3 [valeur estimée]	1 [valeur estimée]

b) Estimation de l'ordre de la réaction d'initiation du polymère parylène C

Grâce à des données expérimentales que nous avons obtenues lors de nos essais, nous avons estimé cette valeur de n, ordre de la réaction d'initiation, par la méthode de Gaynor [47]. Plusieurs

dépôts de parylène C ont été réalisés en introduisant et en faisant varier un faible débit de gaz vecteur (N_2) dans le but de moduler et de contrôler la pression totale de dépôt, tous les autres paramètres étant gardés constants. Nous avons utilisé les résultats expérimentaux avec gaz vecteur car ces conditions nous permettent de nous rapprocher du régime permanent.

Gaynor a utilisé l'**équation 1** pour exprimer l'épaisseur déposée en fonction de la position du substrat dans le réacteur de dépôt en supposant notamment que le gradient de pression est linéaire dans la zone de dépôt [47]. Il a donc obtenu une équation du type $T = Az^m + B$ avec A, B et m des constantes, T l'épaisseur en nm et z la position en cm dans la chambre (le 0 est pris en sortie de la zone de dépôt où l'épaisseur est la plus faible). Etant donné la forme de l'**équation 1**, la constante m s'écrit : $m = (n+3)/4$ avec n l'ordre de la réaction d'initiation. Les **figures 2 et 3** schématisent respectivement la géométrie du réacteur de dépôt utilisé par Gaynor pour son étude et celle utilisée pour nos essais (réacteur COMELEC).

Nous avons obtenus un profil d'épaisseur radial semblable à celui obtenu par Gaynor (**figure 4**). Ceci semble cohérent si on considère la configuration de la chambre de dépôt que nous avons utilisée. En effet, la chambre est de forme cylindrique, le porte échantillon est animé d'un système de rotation (**figure 3**), enfin, les flux gazeux circulent de manière tangentielle au porte échantillon grâce à des chicane disposées en entrée et en sortie.

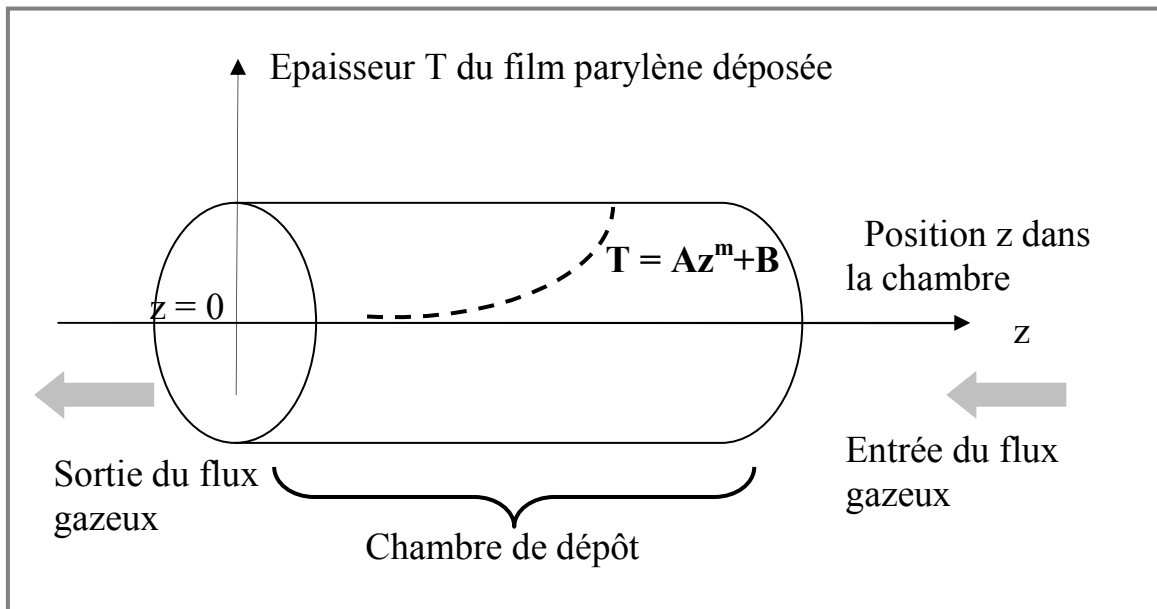


Figure 2 : Géométrie du réacteur de dépôt CVD de parylène utilisé dans les essais de Gaynor [47] et profil d'épaisseur T (courbe en pointillée) obtenu expérimentalement en fonction de la position z du substrat dans la chambre.

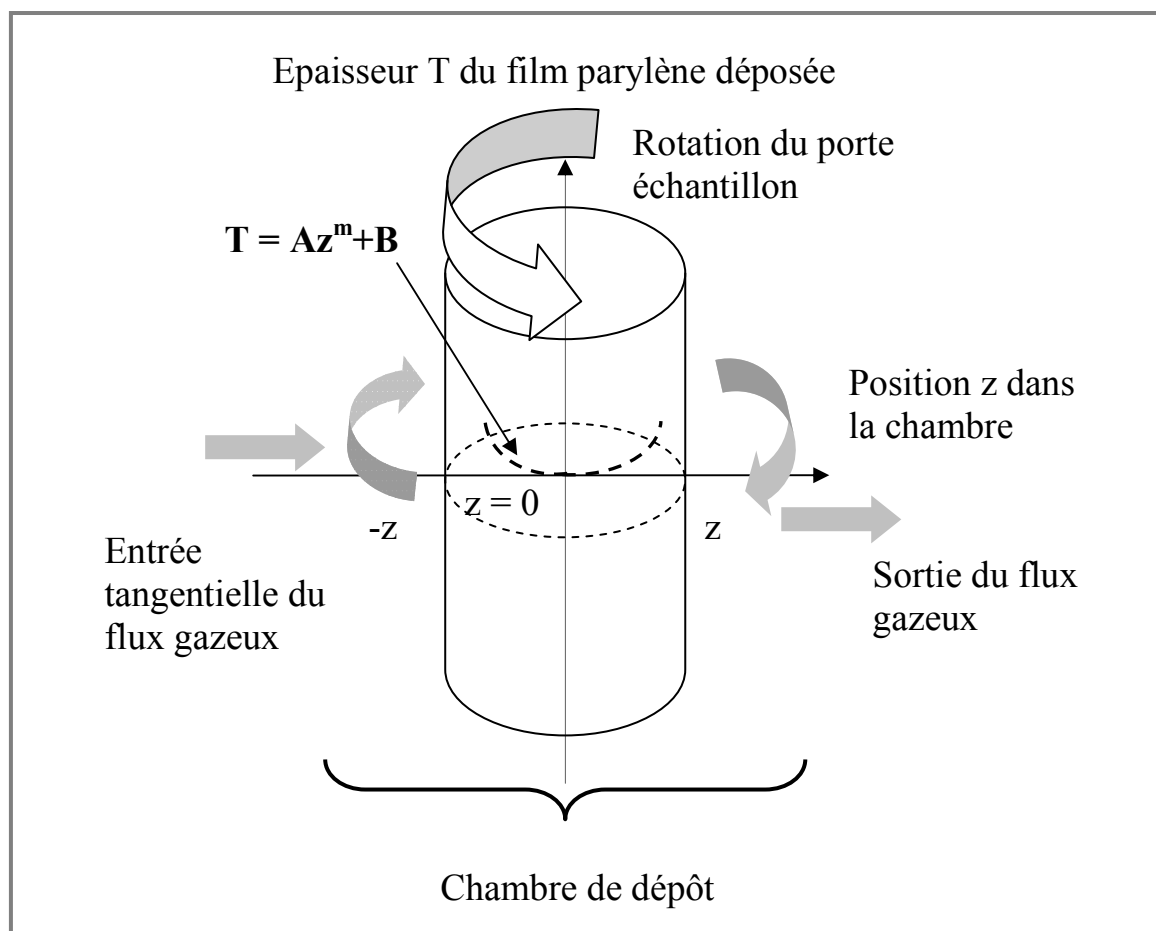


Figure 3: Géométrie du réacteur de dépôt CVD de parylène utilisé dans nos essais et profil d'épaisseur T obtenu expérimentalement en fonction de la position z du substrat dans la chambre.

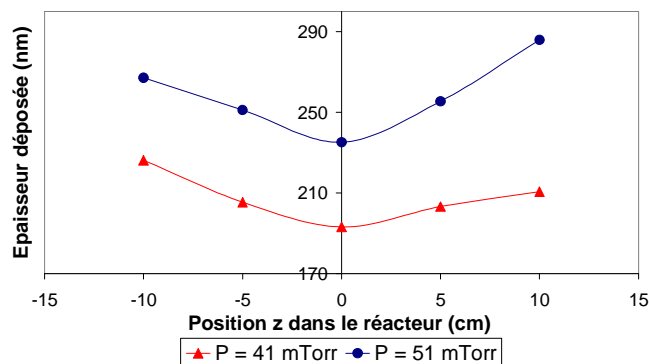


Figure 4 : Profil radial d'épaisseur déposée de parylène C lors de nos essais.

Grâce aux données à la **table III** nous traçons les droites : $T = f(z^m)$. On rappelle que T est l'épaisseur dans la chambre de dépôt, z la position dans la chambre et m est un coefficient défini par : $m = (n+3)/4$; avec n l'ordre de la réaction d'initiation. D'après les études faites, n est un nombre entier qui peut varier entre 2 et 5 et le nombre m prend donc les valeurs correspondantes entre 1,25 et 1,75 [47, 86, 93]. Nous traçons $T = f(z^{1,25})$, $T = f(z^{1,5})$, $T = f(z^{1,75})$ et $T = f(z^2)$. Nous effectuons ensuite une régression linéaire sur ces données, et nous choisissons donc pour valeur de n celle qui donne le

meilleur accord. La **figure 5** donne les points expérimentaux et les régressions obtenues pour un ordre d'initiation n de 2 et 5.

On peut vérifier la pertinence des régressions linéaires précédentes en comparant les coefficients de régression R^2 (**table IV**).

D'après ces résultats il semblerait donc que l'ordre de la réaction d'initiation soit de 2 et avec une tendance vers 3 ce qui est cohérent avec la littérature [47, 86]. Beach a vérifié la validité de ses résultats pour le parylène N (la constante d'initiation k_i et l'ordre de la réaction d'initiation $n=3$) par un raisonnement basé sur la thermodynamique [86]. Il s'est appuyé sur les estimations faites par Kubo [94] des chaleurs de réaction à partir du monomère N pour former les oligomères radicalaires (dimère à hexamère du parylène N) et ces calculs ont appuyé son hypothèse d'un ordre de la réaction d'initiation de 3.

Nous proposons des calculs similaires pour le parylène C. A ce stade nous proposons de développer quelques aspects de la thermodynamique du parylène utiles à nos calculs.

Table III : profil d'épaisseur (T) de parylène C déposé en fonction de la position (z) du substrat dans la chambre de dépôt, pour deux pressions totales (P_T) de travail.

P_T (mTorr)	T (nm)	z (cm)	$ z ^{1,25}$ (cm ^{1,25})	$ z ^{1,5}$ (cm ^{1,5})	$ z ^{1,75}$ (cm ^{1,75})	$ z ^2$ (cm ²)
41	193,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	205,5	-5,0	7,5	11,2	16,7	25
	226,2	-10,0	17,8	31,6	56,2	100
	193,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	203,2	5,0	7,5	11,2	16,7	25
	210,6	10,0	17,8	31,6	56,2	100
51	235,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	255,4	-5,0	7,5	11,2	16,7	25
	285,9	-10,0	17,8	31,6	56,2	100
	235,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	251,1	5,0	7,5	11,2	16,7	25
	267,1	10,0	17,8	31,6	56,2	100

Table IV : Coefficient de régression R^2 obtenu pour différents ordres de réaction d'initiation n ; pour deux pressions totales (P_T) de travail.

P_T (mTorr)	Axe	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$	$n = 5$
41	+ Z	0,9678	0,9357	0,9018	0,8693
	- Z	0,9973	0,9994	0,9926	0,9813
51	+ Z	0,9916	0,9722	0,9481	0,9231
	- Z	0,9994	0,9973	0,9869	0,9728

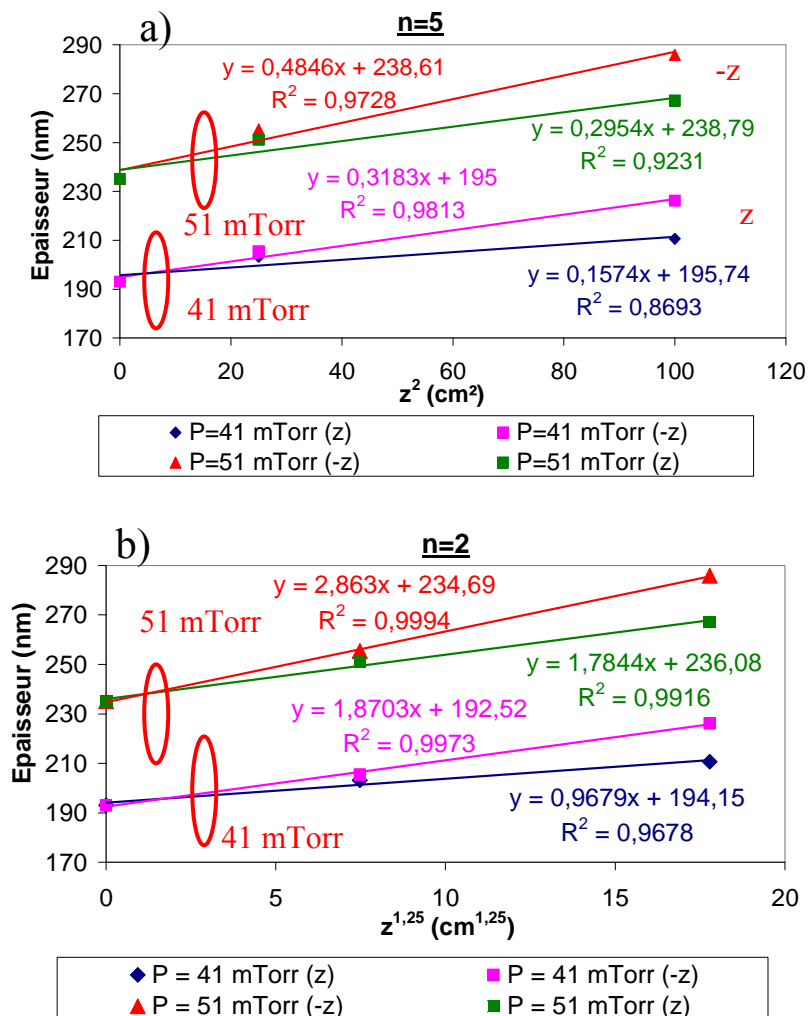


Figure 5 : Profil expérimental d'épaisseurs du film parylène C dans la chambre de dépôt COMELEC, à deux pressions de travail différentes (41 et 51 mTorr). Ces données sont corrélées avec l'équation suivante : $T = Az^m + B$ (n variant de 2 à 5).

c) La thermodynamique du parylène

le dimère

Le dimère du parylène est le paracyclophane, dont la structure est donnée ci-dessous (**figure 1**). La chaleur de formation du dimère N en phase gazeuse a été mesurée : 251 ± 8 kJ/mol (60 ± 2 kcal/mol). A partir de ces mesures il a été estimé l'énergie de déformation du dimère : 130 kJ/mol (31 kcal/mol) [85].

Le monomère

Le monomère du parylène est issu de la pyrolyse, il s'agit d'un biradical nommé para-xylylène (**figure 6**). Il est diamagnétique dans son état singulet de plus basse énergie, et paramagnétique dans l'état triplet de plus haute énergie.

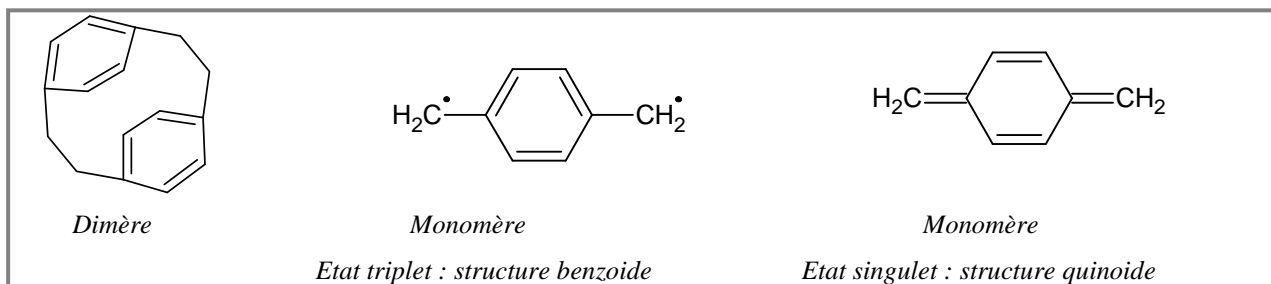


Figure 6 : Structures du dimère N et du monomère N dans son état triplet et singulet, du parylène N.

La différence d'énergie entre l'état singulet et triplet est de 50 kJ/mol (12 kcal/mol). L'état singulet est plus stable mais quand même très réactif et seulement un faible pourcentage de monomère bi-radical existe. La chaleur de formation du monomère gazeux a été mesurée : 209 ± 17 kJ/mol (50 ± 4 kcal/mol) et calculée : 235 kJ/mol (56 kcal/mol) [85, 95].

Les oligomères

L'énergie d'activation globale E_γ pour la croissance d'un film polymère est négative, pour le parylène N, elle a été calculée par Beach à partir de résultats expérimentaux antérieurs [86]: -6 [93] et -9 kcal/mol [96]. Cette énergie s'exprime de la manière suivante :

$$E_\gamma = -E_p + E_i - 2E_D + (n+3)\Delta H_v$$

Equation 3

Avec E_p l'énergie d'activation pour la réaction de propagation, E_i l'énergie d'activation pour la réaction d'initiation, E_D l'énergie d'activation de la diffusion, n l'ordre de la réaction d'initiation et ΔH_v la chaleur de vaporisation du monomère. Notons que E_γ englobe au moins les étapes 4 et 5 du mécanisme global. On peut illustrer les énergies d'activation sur un diagramme des potentiels d'énergies d'un système de trois molécules xylylènes (**figures 7 et 8**). Le diagramme du parylène N a été établi par Beach [86] à partir des énergies calculées à 25 °C [94, 97] (**figure 8**).

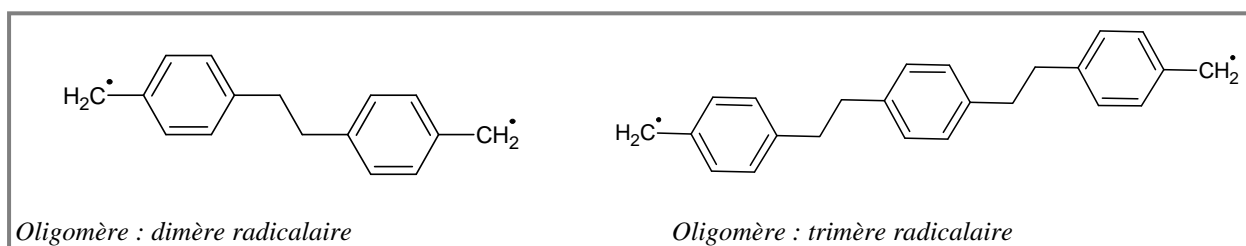


Figure 7 : Structures du dimère radicalaire N et du trimère radicalaire N du parylène N.

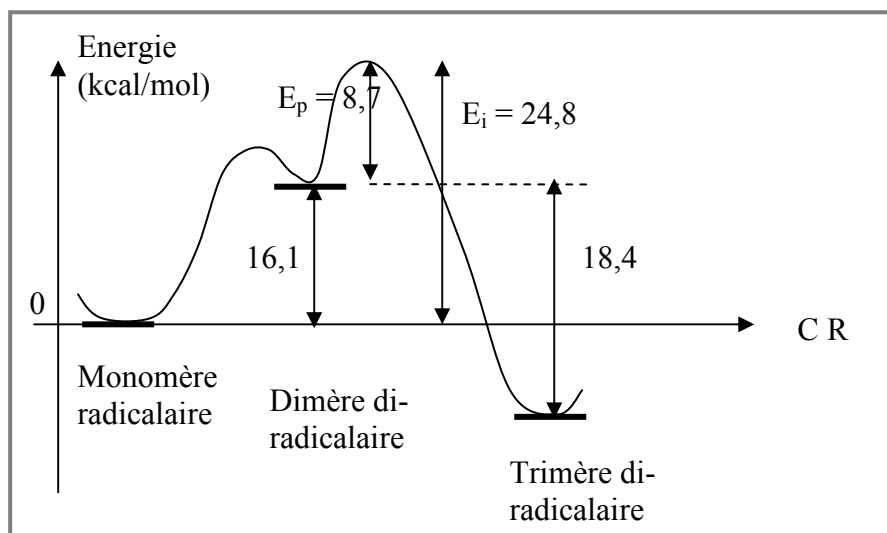


Figure 8 : Chemin réactionnel lors de la réaction de 3 molécules xylylènes (parylène N) [86].

Nous avons choisi de calculer la force motrice de la réaction de formation du parylène N et du parylène C en utilisant la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. Ceci afin de pouvoir comparer les résultats avec le diagramme établi par Beach et donné en **figure 8**. Ces calculs de chimie théorique nous permettent de trouver les états les plus stables des molécules (les conformations donnant les énergies les plus basses). Les calculs ont été effectués à 0K puis extrapolés à 25°C.

Pour les monomères et des dimères radicalaires N et C, les états les plus stables sont respectivement l'état singulet et triplet. Les densités de spin calculées sur les atomes indiquent un état radicalaire pour le dimère.

A 0 K, les résultats obtenus (B3LYP/6-31+G*^b) nous permettent de calculer:

$$\Delta E (\text{parylène N}) = E \text{ dimère (triplet)} - 2 * E \text{ monomère (singulet)} = - 15,3 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta E (\text{parylène C}) = E \text{ dimère (triplet)} - 2 * E \text{ monomère (singulet)} = - 15,9 \text{ kcal/mol,}$$

La prise en compte de la température est cependant un paramètre très important. Nous avons alors estimé la force motrice de la réaction ΔG à 298 K et sous 1 atm. Les résultats obtenus (B3LYP/6-31+G*) nous permettent de calculer:

$$\Delta G (\text{parylène N, 298K}) = G \text{ dimère (triplet)} - 2 * G \text{ monomère (singulet)} = - 4,9 \text{ kcal/mol,}$$

$$\Delta G (\text{parylène C, 298K}) = G \text{ dimère (triplet)} - 2 * G \text{ monomère (singulet)} = - 5,1 \text{ kcal/mol,}$$

Pour le parylène N et pour le parylène C, le dimère radicalaire est plus stable que deux monomères pris isolément. Le diagramme de la **figure 9** peut donc être établi selon ces résultats.

^b Conditions de calcul ; code Gaussian 0.3.

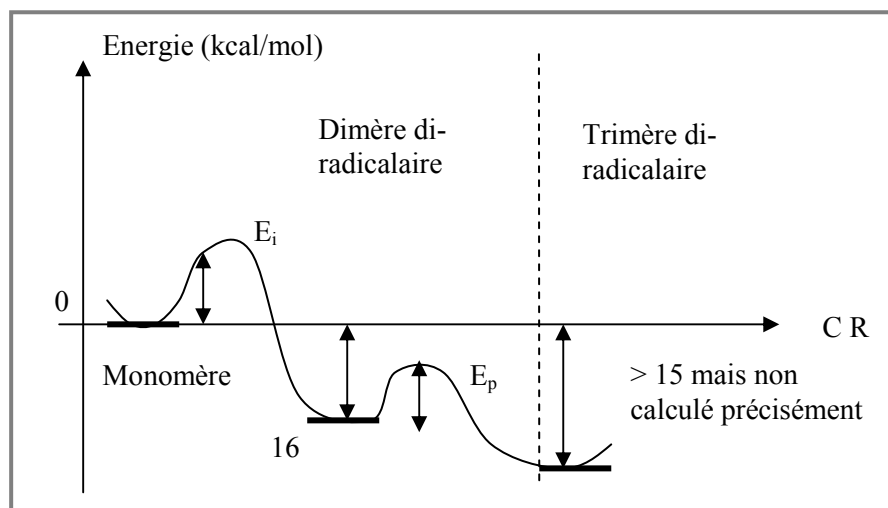


Figure 9 : Chemin réactionnel lors de la réaction de 3 molécules chloro-xylylènes (parylène C) [98].

Les résultats sont très différents de ceux trouvés par Kubo [94] et mènent à un chemin réactionnel calculé pour le parylène N semblable à celui du parylène C où le dimère est plus stable que deux monomères. Nous supposons que Kubo a réalisé ses calculs avec le dimère radicalaire à l'état singulet. Des calculs avec le logiciel Hyperchem et la méthode MNDO (avec optimisation de la géométrie) confirment cette hypothèse et nous donnent : $E_{\text{dimère (singulet)}} - 2 \times E_{\text{monomère (singulet)}} = + 17 \text{ kcal/mol}$.

Nos estimations permettent d'appuyer préférentiellement l'hypothèse que nous avons faite d'un ordre de réaction de 2.

c) Calculs des constantes de polymérisation du polymère parylène C déposé avec gaz vecteur

Nous avons estimé n , il est donc possible de calculer $k_i k_p D^2$ d'après l'équation 1 de Beach [86]. Pour cela nous devons établir certaines données à partir des conditions expérimentales de la table V. Ces valeurs à 25°C sont regroupées dans la table VI.

On peut donc déduire la valeur de $k_i k_p D^2$ grâce à l'équation 1 de Beach donnant la vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle de gaz monomère.

Beach a utilisé comme valeur de k_p ($6,11 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$), une valeur obtenue en extrapolant les résultats de Errede [97]. Nous ne pouvons utiliser cette valeur car notre vitesse de dépôt est inférieure d'une décade à celle utilisée par Beach. Nous allons donc estimer k_p par une autre méthode.

Table V : Paramètres expérimentaux utilisés lors de nos expériences pour réaliser les dépôts de parylène C avec un faible débit de gaz vecteur.

P_T (mTorr)	Q (N ₂) (sccm)	Q moyen du dimère (sccm)	γ (nm/min)	p (mTorr)	$k_i k_p D^2$ (cm ¹⁰ g ⁻² s ⁻⁴)
28	1	3,1	12,4	10	$2,5 \times 10^{-19}$
41	3	3,7	14,3	10	$1,4 \times 10^{-18}$
51	5	3,7	17,4	8	$1,9 \times 10^{-18}$

Table VI : Variables déduites des conditions expérimentales de dépôt du parylène C.

Paramètre	Ordre de grandeur
γ la vitesse de dépôt (cm/s)	$2,4 \times 10^{-8}$
ρ la masse volumique du film polymère (g/cm ³)	1,31
n l'ordre de la réaction d'initiation	2
K_H la constante d'Henry (sans dimension) (25°C)	1
p la pression partielle du gaz monomère dans le procédé (Torr)	0,01
p_0 la pression de vapeur à l'équilibre du monomère (Torr) (25°C)	3
T la température de dépôt (°C)	25

Estimation de k_p par la méthode d'Errede pour nos dépôts de parylène C :

La vitesse de consommation du monomère par la réaction de propagation s'écrit :

$$-\left(\frac{\partial M}{\partial t}\right)_p = k_p P M \quad \text{avec } P \text{ et } M \text{ les concentrations massiques en radicaux de fin de chaîne (P) et en monomère (M).}$$

On peut facilement considérer que, pendant l'étape de propagation, P est une constante avec le temps puisqu'il n'y a pas de réaction de terminaison et que les chaînes polymères en croissance sont des bi-radicaux, P est donc environ égal à la constante P_∞ . On obtient en intégrant:

$$\ln(M) = -k_p P_\infty t + \ln(M_0) \quad \text{Equation 4}$$

Avec M_0 la concentration en monomère au temps $t = 0$.

Errede a montré qu'il est possible de calculer la constante apparente $k_{app} = k_p P_\infty$ en mesurant la concentration en monomère au cours du temps et en traçant la droite $\ln(M) = f(t)$, la pente donne $-k_{app}$ [97].

Nos expériences de dépôts nous permettent de suivre la pression totale (P_T) en espèces gazeuses au cours du temps (**figure 10**). La pression en présence de gaz vecteur N₂ est mesurée, ainsi nous pouvons avoir l'évolution de la pression partielle p en monomère au cours du temps.

$$p = P_T - P_{N_2} \quad \text{Equation 5}$$

Nous supposons que la variation de la température dans la chambre de dépôt est négligeable, cette hypothèse nous paraît tout à fait probable étant donné le grand volume de la chambre et la courte durée du dépôt (30 min environ). Il est donc possible de considérer que cette mesure de pression partielle est équivalente à une mesure de concentration en monomère gazeux. De plus, il est admis que le taux de conversion de cette réaction de polymérisation est proche de 100%, donc la consommation en espèces gazeuses monomères correspond à la quantité de monomère participant à la croissance des chaînes

polymères. Enfin, nous devons ajouter que lorsque l'on sort du palier de dépôt (**figure 10**) ($t > 15$ min), nous sommes en phase d'épuisement du précurseur sublimé, le débit de sublimation devient négligeable : nous pouvons considérer que la décroissance mesurée de la pression totale correspond uniquement à la consommation en monomère gazeux.

Ces données de fin d'expérience vont pouvoir être exploitées en tenant compte du fait que la vitesse de propagation est très supérieure à celle d'initiation, pour estimer la constante de vitesse apparente de propagation k_{app} . Nous traçons donc le logarithme de la pression partielle monomère en fonction du temps, à partir du moment où l'on sort du palier de dépôt (**figure 11**). Les pentes de ces droites nous donnent la constante de vitesse apparente de propagation k_{app} (**table VII**).

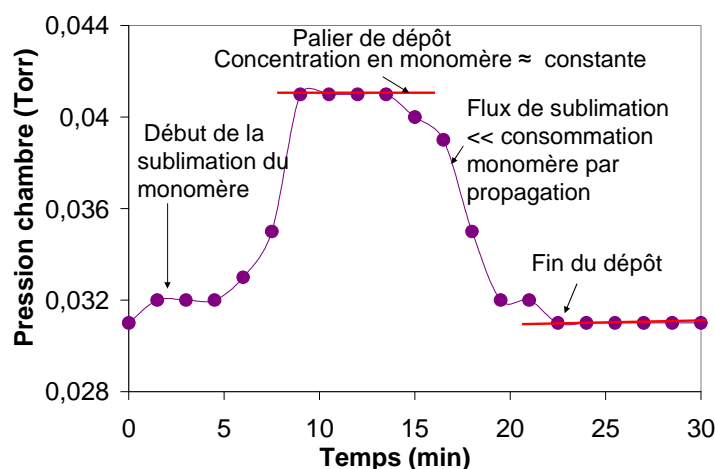


Figure 10 : Evolution de la pression totale dans la chambre de dépôt au cours du temps, pour des conditions de dépôt : $Q_{N_2} = 3$ sccm, masse de dimère = 0,622g.

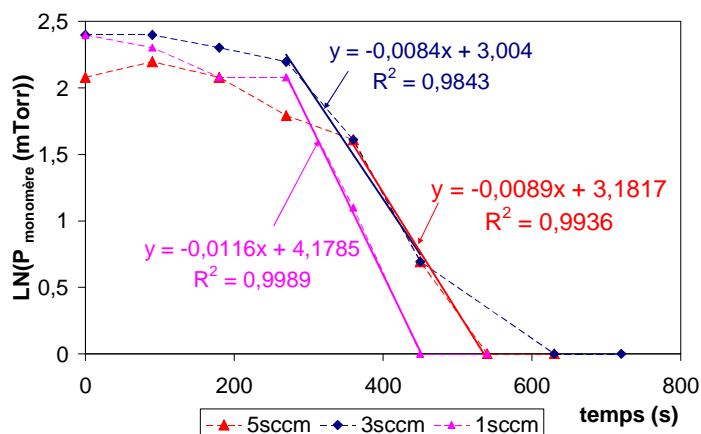


Figure 11 : Logarithme de la pression partielle en monomère dans la chambre de dépôt en fonction du temps, pour des conditions de dépôt : $Q_{N_2} = 1, 3$ et 5 sccm, masse de dimère = 0,622g.

Beach a également exprimé M_n la masse moléculaire moyenne en nombre en fonction de la pression de gaz monomère.

$$M_n = w(2\rho n)^{1/2} (k_p / k_i)^{1/2} \left(\frac{K_H P_0}{\rho}\right)^{(n-1)/2} p^{-(n-1)/2} \quad \text{Equation 6}$$

Et la concentration en radicaux de fin de chaîne s'écrit aussi :

$$P_\infty = \frac{2\rho w}{M_n} \quad \text{Equation 7}$$

w est la masse molaire de l'unité monomère soit environ 139 g/mol, et ρ est la masse volumique du polymère.

Beach estime M_n à 300 000 g/mol à $p = 50$ mTorr [86]. En effet, il est admis que la masse molaire du parylène déposé selon le procédé Gorham se situe entre 200 000 et 400 000 g/mol [18]. Une étude a pourtant donné une masse molaire de parylène de 1 000 000 g/mol [96, 97]. Nous travaillons à une pression partielle en gaz monomère inférieure mais du même ordre de grandeur que dans l'étude de Beach, nous supposons donc une masse molaire moyenne en nombre de l'ordre de 300 000 à 400 000 g/mol.

Grâce à l'équation 6 et à la définition de P_∞ , nous pouvons écrire :

$$\frac{2\rho}{k_{app}} = (2\rho n)^{1/2} (k_p k_i)^{-1/2} \left(\frac{K_H P_0}{\rho}\right)^{(n-1)/2} p^{-(n-1)/2} \quad \text{Equation 8}$$

On peut donc déduire de l'équation 8 la valeur de $k_p k_i$. De plus connaissant $k_i k_p D^2$, on peut déduire D (coefficient de diffusion du monomère dans le polymère).

Table VII : Calcul de la constante de vitesse apparente de propagation k_{app} (méthode d'Errede) et du coefficient de diffusion D à partir du modèle de Beach.

P_T (mTorr)	γ (nm/min)	p (mTorr)	k_{app} (s ⁻¹)	$k_i k_p$ (cm ⁶ g ⁻² s ⁻²)	D (cm ² s ⁻¹)
28	12,4	10	0,012	0,13	$1,4 \times 10^{-9}$
41	14,3	10	0,008	0,15	$3,1 \times 10^{-9}$
51	15,4	8	0,009	0,15	$3,6 \times 10^{-9}$
			0,010 ± 0,001	0,14 ± 0,01	$2,7 \pm 0,8 \times 10^{-9}$

Enfin, avec les résultats donnant $k_{app} = k_p P_\infty \approx 0,01$ s⁻¹ et $k_p k_i$ on peut estimer k_p et k_i en fonction de la masse molaire (table VIII). D'après les déductions précédentes, on peut proposer une masse molaire du parylène C de 400 000 g/mol et donc une constante k_p de **11 cm³g⁻¹s⁻¹**.

A partir du calcul des constantes de la réaction de polymérisation et de l'équation 4 on peut calculer le temps de demi-réaction de la réaction de propagation :

$$t_{1/2(p)} = \text{Ln}(2) / (k_p P_\infty) \quad \text{Equation 9}$$

On obtient pour $P_\infty = 9,1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$, $t_{1/2(p)} = 70\text{s}$. On ne trouve pas de données comparatives pour le parylène C et si on fait le calcul pour les études de Beach sur le parylène N, on obtient un temps de demi-réaction inférieur à la seconde.

Table VIII: Calcul des constantes de vitesse k_p et k_i en fonction de la masse molaire M_n à partir du modèle de Beach.

M_n (g/mol)	P_∞ (g/cm ³)	k_p (cm ³ g ⁻¹ s ⁻¹)	k_i (cm ³ g ⁻¹ s ⁻¹)
100 000	0,0036	2,7	0,0063
200 000	0,0018	5,5	0,0031
300 000	0,0012	8,2	0,0021
400 000	0,0009	10,9	0,0015
500 000	0,0007	13,7	0,0012
600 000	0,0006	16,5	0,0010
800 000	0,0004	21,9	0,0007
1 000 000	0,0003	27,5	0,0006

Ce modèle de Beach est difficile à valider à cause du grand nombre de paramètres cinétiques qu'il fait intervenir. Nous avons donc également utilisé l'expression simplifiée de la vitesse de dépôt proposé par Ganguli [87], toujours basée sur la théorie de Flory. Cette expression est plus simple et donc plus facile à valider. Elle permet ainsi de vérifier la cohérence de nos résultats.

$$\gamma \approx p \frac{\sqrt{k_{app} D}}{K_H p_0} \quad \text{Equation 10}$$

Avec γ la vitesse de dépôt, p la pression partielle en monomère, K_H la constante d'Henry, p_0 la pression de vapeur saturante du monomère, D le coefficient de diffusion du monomère dans le polymère, et k_{app} la constante de vitesse apparente de propagation.

Pour ces valeurs de $k_{app}D$ il est possible de calculer D puisque l'on a fixé k_{app} à $0,01 \text{ s}^{-1}$ (table IX). Ces résultats nous indiquent un coefficient de diffusion moyen de $6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour une valeur de k_{app} de $0,01 \text{ s}^{-1}$. La valeur de D obtenue est cohérente puisque elle est du même ordre de grandeur que celle déterminée par la méthode, plus complexe, de Beach (table VII).

Table IX : Calcul du coefficient de diffusion D à partir du modèle de Ganguli.

P_T (mTorr)	γ (nm/min)	p (mTorr)	$k_{app}D$ (cm ² s ⁻²)	D (cm ² /s)
28	12,36	10	$3,819 \times 10^{-11}$	$3,819 \times 10^{-9}$
41	14,29	10	$5,098 \times 10^{-11}$	$5,098 \times 10^{-9}$
51	15,40	8	$9,216 \times 10^{-11}$	$9,216 \times 10^{-9}$
				$6 \pm 2 \times 10^{-9}$

e) Calculs des constantes de polymérisation du polymère parylène C déposé sans gaz vecteur

Nous avons utilisé l'équation 1 de Beach pour déterminer les constantes k_i , k_p et D . Nous avons déterminé, par la méthode d'Errede, la constante de vitesse apparente pour des dépôts de

parylène sans gaz vecteur. A partir de l'équation 8, on peut donc déduire la valeur de $k_p k_i$ en utilisant la valeur estimée de k_{app} . On peut enfin déterminer D, le coefficient de diffusion (table X).

Table X : Calcul de la constante de vitesse apparente de propagation k_{app} (méthode d'Errede) et du coefficient de diffusion D à partir du modèle de Beach.

P_T (mTorr)	γ (nm/min)	p (mTorr)	$k_i k_p D^2$ ($\text{cm}^{10} \text{g}^{-2} \text{s}^{-4}$)	k_{app} (s^{-1})	$k_i k_p$ ($\text{cm}^6 \text{g}^{-2} \text{s}^{-2}$)	D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
12	19,0	12	$5,72 \times 10^{-19}$	-	0,121	$2,177 \times 10^{-9}$
14	25,0	14	$7,93 \times 10^{-19}$	-	0,112	$2,665 \times 10^{-9}$
22,5	40,2	22,5	$4,94 \times 10^{-19}$	-	0,088	$2,369 \times 10^{-9}$
22	48,4	22	$1,16 \times 10^{-18}$	0,009	0,089	$3,616 \times 10^{-9}$
30	62,5	30	$6,88 \times 10^{-19}$	0,010	0,076	$3,003 \times 10^{-9}$
				$0,010 \pm 0,001$	$0,097 \pm 0,015$	$2,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-9}$

Nous avons également utilisé l'expression simplifiée de la vitesse de dépôt proposé par Ganguli (équation 10) pour tenter de valider cette approche [87]. Les résultats sont portés sur la figure 12.

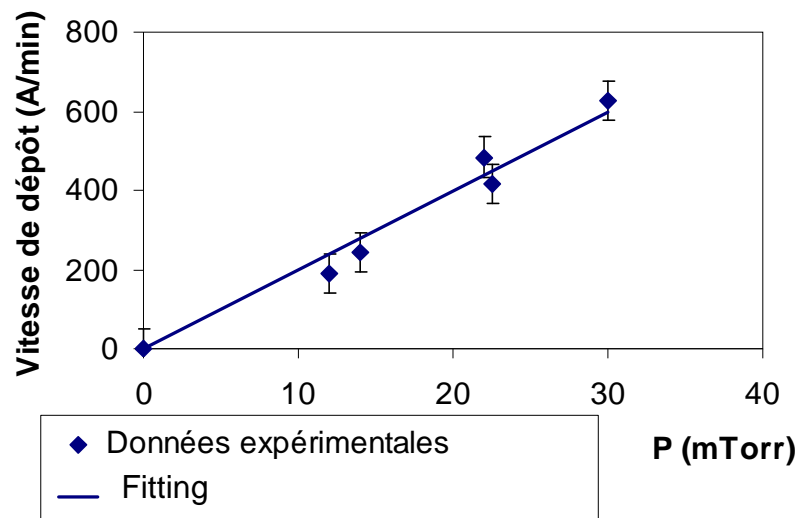


Figure 12 : Vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle en monomère pour des dépôts réalisés sans gaz vecteur.

Le fitting des points expérimentaux nous permet d'accéder au produit $k_{app} D$. Nous avons fixé k_{app} à $0,01 \text{ s}^{-1}$, ce qui nous amène à une valeur de D de : $9,9 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Notons que selon ce fitting, un k_{app} de $0,001 \text{ s}^{-1}$ donne un D de $9,9 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ et un k_{app} de $0,1 \text{ s}^{-1}$ correspond avec un D de $9,9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Nous comparons les valeurs de D obtenues pour une valeur calculée et fixée de $k_{app} = 0,01 \text{ s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion par la méthode de Ganguli est de $9,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, et par la méthode de Beach de $3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

f) Discussion : validation et exploitation du modèle

Afin de valider les hypothèses faites et confirmer les résultats obtenus nous recherchons des valeurs de k_p et k_i , pour des réactions de polymérisation radicalaire, dans la littérature.

Les ordres de grandeur donnés dans la littérature [99] pour k_p vont de 1 à 10^4 $\text{cm}^3/\text{g.s}$, avec une grande majorité entre 10 et 10^3 $\text{cm}^3/\text{g.s}$. Par exemple, les dérivés styrène :

- styrene (104 g/mol): 230 $\text{cm}^3/\text{g.s}$ (20°C)
- p-chloro-styrene (138,6 g/mol): $1,1 \times 10^3$ $\text{cm}^3/\text{g.s}$ (30°C)
- p-méthyl-styrene (118,2 g/mol): 700 $\text{cm}^3/\text{g.s}$ (30°C)

Ces deux derniers composés se rapprochent en masse moléculaire et forme des monomères p-xylène et chloro-p-xylène du parylène N et C. Si on s'appuie sur ces données de k_p et sur la comparaison de molécules chimiques faites ci-dessus, une valeur de k_p de 11 $\text{cm}^3/\text{g.s}$ est possible mais ces indications nous amèneraient plus vers une valeur supérieure d'une décade à ce nombre.

Ganguli a calculé la constante apparente de propagation pour le parylène N et F [87]. Pour le parylène F déposé sur un substrat à -10°C et à 0,5 Torr, il obtient $k_{app} = 5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, et $D = 1,3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$. Pour le parylène N, déposé entre 20 et 100 mTorr et 20°C, $k_{app} = 0.16 \text{ s}^{-1}$.

Nous recherchons des valeurs de D dans le livre « diffusion in polymers » [100]. Nous connaissons les propriétés barrières du PPXC et du PPXN, donc nous recherchons des polymères de propriétés barrières similaires et nous comparons les coefficients de diffusion de solvants (en particuliers de solvants aromatiques) à travers ces polymères (table XI).

Le bon accord entre la valeur de D obtenue par le modèle de type Beach et les autres données de la littérature nous amène à la validation du modèle (table XII).

Table XI : Propriétés de perméabilité du parylène N et C (PPXC, PPXN) et du polyéthylène haute densité (HD).

Perméabilité	PPXC	PPXN	Polyéthylène HD
Perméabilité à la vapeur d'eau ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm/s} / \text{cm}^2 \text{ cmHg}$)	2×10^{-9} [63] $3,2 \times 10^{-10}$ [18] $1,4 \times 10^{-8}$ [nos essais] ^c	$3,9 \times 10^{-9}$ [18]	$1,2 \times 10^{-9}$ [100]
Perméabilité aux gaz ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm/s} / \text{cm}^2 \text{ atm}$)	O ₂ $1,2 \times 10^{-10}$ [18, 61] $1,9 \times 10^{-11}$ - $8,5 \cdot 10^{-11}$ [nos essais]	$1,4 \times 10^{-9}$ [18]	$1,6 \times 10^{-10}$ [100]
	CO ₂ $9,6 \times 10^{-10}$ [18]	$1,0 \times 10^{-8}$ [18]	$6,1 \times 10^{-10}$ [100]
Coefficient de diffusion (cm^2/s) / solvant	$5 \pm 2 \times 10^{-9}$ [nos calculs]	10^{-10} [101] (monomère à travers le polymère)	10^{-8} [102] (solvant : toluene)

Quelques autres paramètres peuvent être calculés à partir du modèle de Beach,

^c Mesures de perméabilité à l'O₂ et à la vapeur d'eau faites chez BIOPHY

- M_0 la concentration massique de monomère à la surface de croissance, cette concentration correspond aux espèces monomères présentes à la surface de la zone de croissance du polymère.

$$M_0 = \frac{\rho p}{K_H p_0} \quad \text{Equation 11}$$

- a le décrément logarithmique qui mesure la profondeur de pénétration du monomère dans le polymère en croissance, cela donne donc la profondeur de la zone de réaction sous la surface de croissance.

$$a = \left(\frac{k_p P_\infty}{D} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 12}$$

Table XII : Sélection de nos paramètres de la réaction de polymérisation du parylène C et comparaison avec la littérature.

Paramètres/ variables		Cette étude (parylène C)	Beach (parylène N) [86]	Gaynor (parylène N, C et D) [47]	Cariou (parylène N) [93]
Paramètres	T (°C)	25	20	23 à 38	-50 à 105
	p (mTorr)	10	50	275	< 0,3
	ρ (g/cm ³)	1,31	1,11	-	-
	p ₀ (mTorr)	3	6,66	3 à 23	-
	γ (nm/min)	14,3	109,2	-	10 à 2500
	K _H	1	3	-	-
	w (g/mol)	139	104	-	-
Hypothèses	M _n (g/mol)	400 000	300 000	-	-
	k _p (cm ³ g ⁻¹ s ⁻¹)	11	6,11 × 10 ³ *	-	-
Résultats	M ₀ (g/cm ³)	3,60 × 10 ⁻³	2,78 × 10 ⁻³	-	-
	k _{app} (s ⁻¹)	0,01	4,7	-	-
	P _∞ (g/cm ³)	9,10 × 10 ⁻⁴	7,7 × 10 ⁻⁴	-	-
	a (cm ⁻¹)	3,2 × 10 ³	6,3 × 10 ⁴	-	-
	1/a (nm)	3200	155	-	-
	D (cm ² s ⁻¹)	10⁻⁹	1,13 × 10⁻⁹	-	-
	n	2	3	PPXN : 3, PPXC : 3	5
				PPXD : 4	

* données extraites des résultats d'Errede [97]

Il est possible de tracer la concentration massique M en monomère dans le polymère en croissance grâce à l'équation de Beach (**figure 14**) :

$$M = M_0 \text{Exp}(-al) \quad \text{Equation 13}$$

Avec M_0 la concentration massique de monomère à la surface de croissance et l la distance de la surface de croissance vers le cœur du polymère. On peut définir une interface de croissance qui se situe entre la surface et le polymère massique et qui correspond à la zone où des réactions de

polymérisation peuvent se produire (**figure 13**). Cette interface est en fait la profondeur pour laquelle la concentration en monomère est supérieure ou égale à la concentration en radicaux de fin de chaîne. De la même façon, on peut tracer P la concentration massique en radicaux de fin de chaîne (**figure 14**):

$$P = P_{\infty} - (2 k_i M_0^n) / (a^2 n^2 D) \text{Exp}(-anl) \quad \text{Equation 14}$$

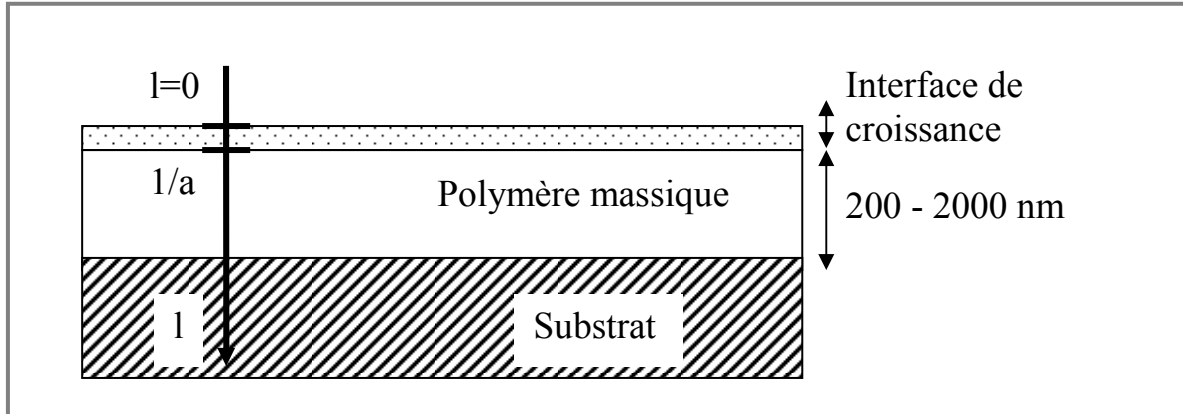


Figure 13 : Représentation d'une couche de polymère parylène en croissance sur un substrat.

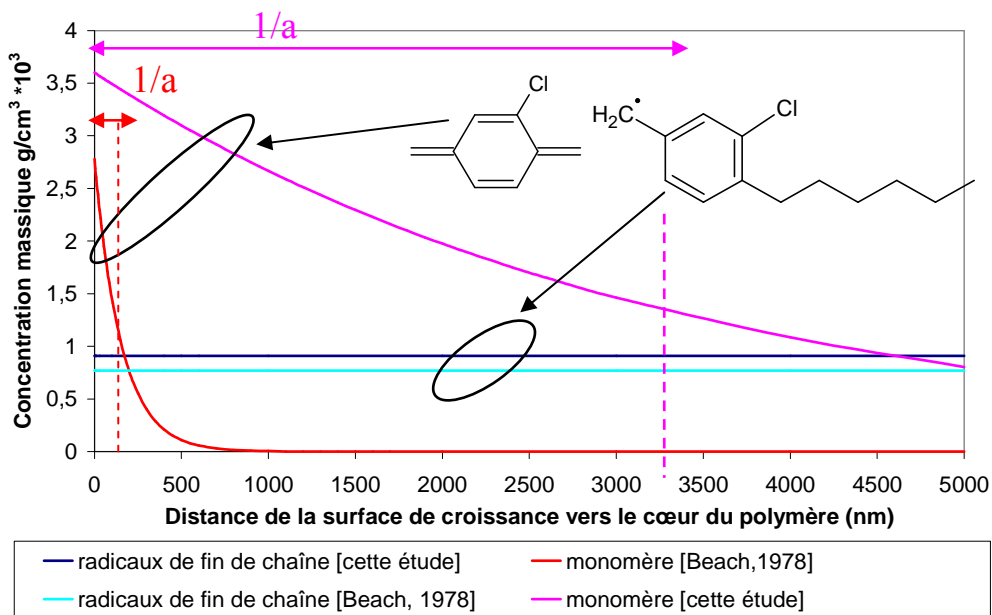


Figure 14 : Profil de concentration du monomère et des radicaux de fin de chaîne en fonction de la distance de l'interface de croissance dans notre étude (PPXC) et celle de Beach (PPXN) [86].

La **figure 14** met en évidence l'interface de croissance décrite dans la **figure 13**. Elle est d'environ 3 μm d'après les résultats de notre étude avec le parylène C ce qui est relativement large en comparaison de celle reportée par Beach pour le parylène N (155 nm). Ceci signifie pour nos dépôts de parylène C que des films de polymère d'épaisseur inférieur à 3 μm (ce qui est généralement le cas) ne sont pas stables juste après le dépôt. Ceci semble cohérent aux vues des quelques photos MEB

prises juste après dépôt et après quelques semaines de vieillissement à l'abri des UV (**fig. 15**). La surface du parylène C a continué à évoluer après le dépôt, les reliefs de la topologie sont atténués par le vieillissement, ceci peut être engendré par des relaxations de chaînes et donc va dans le sens d'une couche polymère encore active après le dépôt.

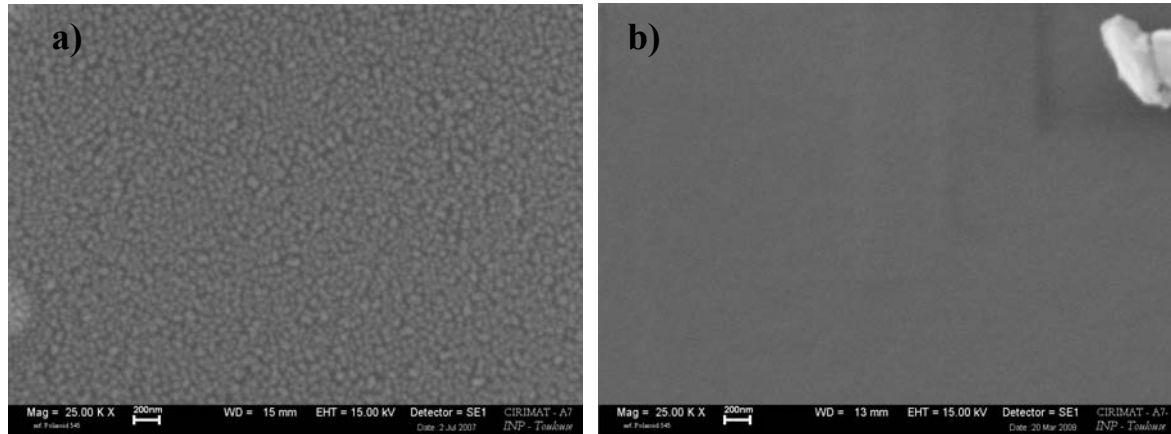


Figure 15: Images MEB de la surface d'un dépôt de parylène C réalisé dans des conditions standard a) juste après le dépôt, b) après quelques semaines de vieillissement à l'abri des UV.

Cependant, ce modèle de Beach est difficile à valider à cause du grand nombre de paramètres qu'il met en jeu (constante d'initiation, de propagation, diffusion etc.). De plus, ce modèle basé sur un contrôle cinétique par réaction chimique a des limites. Tout d'abord, ce modèle appliqué à nos résultats expérimentaux, nous donne une croissance de film qui se produit dans toute l'épaisseur ($1/a = 3 \mu\text{m}$). Selon Fortin, la participation de la diffusion dans la croissance est très faible. De plus, l'influence expérimentalement observée de la température du substrat sur la vitesse de dépôt n'est pas en accord avec un modèle basé sur une réaction typique CVD contrôlée par la cinétique. Dans ce cas, il est observé une augmentation de la vitesse de dépôt avec la température, ce qui est absolument faux pour la CVD du parylène. Il semble donc que la cinétique ne soit pas seulement contrôlée par les réactions chimiques (initiation et propagation) et il est cohérent de choisir plutôt comme seule étape limitante l'adsorption (modèle de Fortin [85, 89]) ce que nous traitons ci-après.

1.2.5. Modèle cinétique avec limitation par l'adsorption

a) Introduction : Description du modèle

Ce modèle de chimisorption est basé sur le fait que, pour tout procédé CVD, la vitesse maximale de dépôt est donnée par [85, 89]:

$$\gamma = \frac{SpN_a V_m (60 \times 10^{10})}{(2\pi\omega RT_o)^{0,5}} \quad \text{Equation 15}$$

$\frac{pN_a}{(2\pi wRT_o)^{0,5}}$ est le flux de réactif à la surface du substrat en collisions/(m²s)

Avec :

p : pression partielle en monomère en Pa,

N_a : nombre d'Avogadro,

w : masse molaire de l'unité monomère en kg/mol,

R : constante des gaz parfaits en J/mol.K,

T₀ : Température du gaz en K,

V_m : volume d'une molécule en m³,

γ : vitesse de dépôt en Å/min,

S : fraction de molécules qui réagissent après avoir frappé la surface du substrat, appelé coefficient de collage.

Ce coefficient est déterminé par les énergies du procédé d'adsorption, celles-ci peuvent être exprimées avec un diagramme de potentiel (**fig. 16**). Ainsi, suivant ce type de diagramme, une molécule approchant du substrat peut être capturée par physisorption (sans énergie d'activation) puis si elle franchit une énergie barrière (E_a), elle est chimisorbée. Le coefficient de collage se réfère seulement aux molécules chimisorbées. La chimisorption, dans le cas du parylène, correspond à la réaction d'un monomère avec un radical de fin de chaîne pendant la réaction de propagation, et l'énergie barrière est donc l'énergie d'activation pour la propagation (E_p).

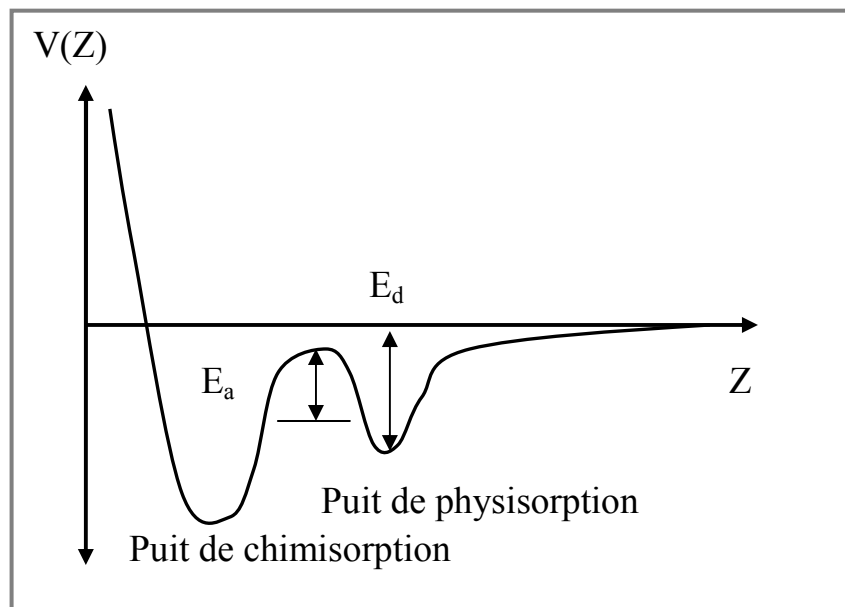


Figure 16: Diagramme de potentiel d'un système molécule-surface dans un modèle de chimisorption.

S s'écrit, en utilisant l'isotherme de Langmuir (la probabilité de migration est prise égale à zéro) :

$$S = S_0(1-\theta)$$

Equation 16

Avec S_0 le coefficient limite pour 100% de sites actifs,

$(1-\theta)$ la fraction de sites de surface qui sont réactifs,

$(1-\theta)$ est considéré comme constant. En effet, chaque molécule chimisorbées crée un nouveau site de chimisorption, lorsqu'on atteint un régime stationnaire de croissance (vitesse constante), la concentration en sites réactifs est constante.

Il a été montré que S_0 s'écrit [89]:

$$S_0 = \frac{1}{(1 + Ve^{-(E_d - E_a)/RT})} \quad \text{Equation 17}$$

Avec E_a l'énergie d'activation pour la chimisorption, E_d l'énergie d'activation pour la désorption, T la température du substrat (K), et, V est un paramètre sans unités, lié aux probabilités de chimisorption et de désorption. La forme finale de l'équation donnant la vitesse de dépôt est :

$$\gamma = \frac{S_0(1-\theta)pN_aV_m(60 \times 10^{10})}{(2\pi wRT_o)^{0,5}} \quad \text{Equation 18}$$

Le fait que l'on puisse appliquer le modèle d'adsorption de Langmuir dans ce modèle signifie que la majorité de la réaction de polymérisation a lieu lorsqu'un monomère se condense très près d'un site réactif, dans le cas contraire, il est désorbé. Ceci peut s'expliquer par le fait que les molécules sont de grande taille et donc leur mobilité est faible et également parce que la densité de sites de surface est faible (1 pour 1000 environ) [89].

b) Modèle appliqué à l'expérience pour le dépôt de parylène C

La série d'expériences (**table I**) a été réalisée avec le dimère du parylène C avec et sans gaz vecteur (dans les conditions standard). Le vide en début d'expérience était de 5 mTorr.

Nous appliquons l'**équation 8** aux résultats expérimentaux et nous cherchons les paramètres V , $(1-\theta)$ et $\Delta E = E_a - E_d$ et donc le coefficient de collage qui permettent de déterminer au mieux les données.

Les meilleures valeurs de fitting (**figure 12**) pour les essais sans gaz vecteur sont données dans la **table XIII**. Les calculs sont aussi faits pour les expérimentations avec gaz vecteur en s'appuyant sur les valeurs de V et $|\Delta E|$ obtenues à partir du fitting (**table XIII**).

Table XIII : Calcul des paramètres V , $(1-\theta)$ et $\Delta E = E_a - E_d$ à partir de la méthode de chimisorption.

Paramètre	PPXN (Fortin [85, 89])	PPXC sans gaz vecteur [notre étude]	PPXC avec gaz vecteur [notre étude]
(1- θ)	$1,29 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-3}$	7×10^{-4}
$ \Delta E $	39,4 kJ/mol (9,4 kcal/mol)	42,8 kJ/mol (10,2 kcal/mol)	42,8 kJ/mol (10,2 kcal/mol)
V	$1,2 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$
S	0,00008	0,00015	0,000096

Ce modèle permet de prédire l'évolution du coefficient de collage en fonction de la température du substrat. On peut voir sur la **figure 17** que, pour le modèle appliqué aux essais sans gaz vecteur, il vaut 0,00015 à 25°C, lorsque la température du substrat est abaissée à 0 et à -40 °C ce coefficient de collage est multiplié respectivement par trois et par six.

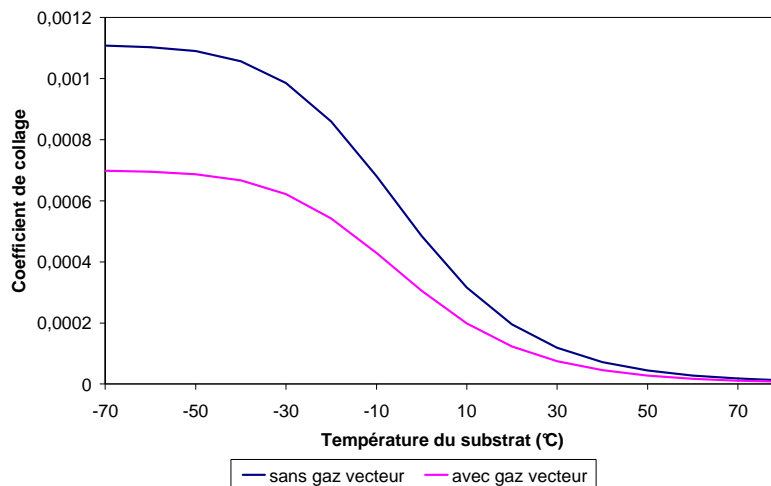


Figure 17 : Coefficient de collage pour le parylène C (avec et sans gaz vecteur) en fonction de la température du substrat déterminé à partir du modèle de chimisorption.

Conclusions sur la validité du modèle d'adsorption:

La valeur de $(1-\theta)$, qui correspond à la fraction de sites de surface réactifs, semble réaliste, étant donné que cela signifie qu'environ un site sur 1000 est réactif. Des valeurs de $6,5 \cdot 10^{-3}$ et $8,6 \cdot 10^{-3}$ ont été estimées pour le parylène N en supposant une masse molaire de 250 000 à 400 000 [85].

La valeur de ΔE peut être interprétée. Pour le parylène N, Errede a déterminé $E_a = 8,7$ kcal/mol (énergie d'activation) et la valeur de E_d (chaleur d'adsorption, c'est-à-dire la chaleur dégagée lors de la physisorption) déduite est de 18 kcal/mol. Si on considère la chaleur d'adsorption du parylène (solvant qui a une structure proche du monomère du parylène N), celle-ci est de 17 à 20 kcal/mol, la chaleur trouvée pour le parylène N a été jugée cohérente. Pour le parylène C, l'énergie barrière pour la chimisorption doit être proche du parylène N, par contre la masse du monomère C étant plus grande que celle du monomère N l'énergie barrière pour la désorption doit être plus grande que pour le parylène N. Par exemple, le remplacement d'un hydrogène par un chlore dans une molécule CH_4 augmente d'énergie d'adsorption de 1,1 à 4,7 kcal/mol [103]. Effectivement, le modèle nous donne, pour un E_a de 8,7 kcal/mol, une énergie E_d de 19 kcal/mol.

Enfin le coefficient de collage du parylène C est de 0,00015 à 25 °C sans gaz vecteur, et de 0,000096 avec gaz vecteur, légèrement supérieur à celui du parylène N (0,00008 à 25°C).

Ceci est en accord avec l'excellente conformité du dépôt exigeant un faible coefficient de collage ainsi qu'avec le fait que la vitesse de dépôt du parylène C est légèrement supérieure à celle du parylène N dans les mêmes conditions expérimentales.

c) Comparaison des résultats du modèle de chimisorption appliqué aux dépôts de parylène C avec et sans gaz vecteur

Les paramètres de dépôt (température, pression) utilisés pour les essais avec et sans gaz vecteur sont proches, et en appliquant le modèle de chimisorption on obtient effectivement des paramètres du même ordre de grandeur. La différence principale concerne le coefficient de collage légèrement inférieur avec gaz vecteur (0,000096 avec gaz vecteur et 0,00015 sans gaz vecteur).

Une différence est cependant observée sur la topologie et la rugosité de surface entre les dépôts avec et sans gaz vecteur (**figures 18 et 19**); cette différence ne peut apparemment pas être expliquée uniquement avec des différences de paramètres du mécanisme de dépôt de type chimisorption (modèle de Fortin). On doit donc, pour expliquer ce qui est observé, faire appel à d'autres processus qui relèvent des étapes 4 et 5 donc du modèle avec limitation par la cinétique chimique.

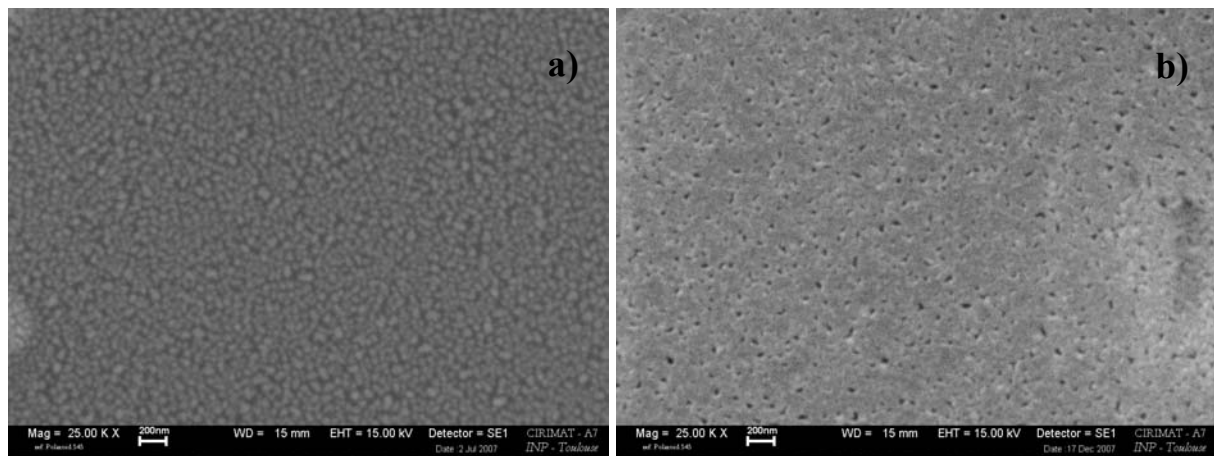


Figure 18 : Images MEB obtenues pour un dépôt réalisé (a) sans gaz vecteur (vitesse de dépôt 22 nm/min et pression partielle de monomère 14 mTorr) et (b) avec 5 sccm de gaz vecteur (vitesse de dépôt 14 nm/min et pression partielle de monomère 10 mTorr).

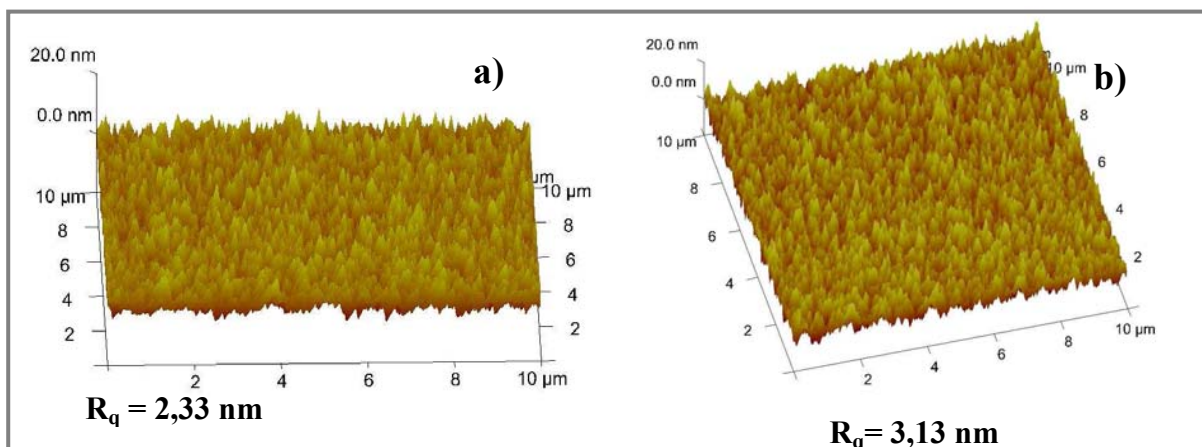


Figure 19: Morphologies de surface ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) AFM et rugosités quadratiques moyennes R_q obtenues pour un dépôt réalisé (a) sans gaz vecteur (vitesse de dépôt 22 nm/min et pression partielle de monomère 14 mTorr) et (b) avec 5 sccm de gaz vecteur (vitesse de dépôt 14 nm/min et pression partielle de monomère 10 mTorr).

Il est connu que la rugosité augmente avec la vitesse de dépôt [85], c'est effectivement ce que nous observons pour des dépôts réalisés sans gaz vecteur ($R_q = 2,33$ nm à 22 nm/min et $R_q = 3,18$ à 48 nm/min). Avec l'ajout d'un gaz vecteur, malgré une vitesse de dépôt plus faible (14 nm/min) la rugosité est plus grande (3,13 nm). Il a été proposé que le coefficient de diffusion du monomère dans la masse du polymère ainsi que la relaxation des chaînes pendant le dépôt ont un rôle important dans le mécanisme d'évolution de la rugosité [104]. La présence de gaz vecteur peut donc modifier le mécanisme de diffusion du monomère dans le film en croissance et donc avoir une influence sur la morphologie de surface du film. Nous étudierons ces aspects du modèle de croissance du parylène C plus en détail dans la deuxième partie de ce chapitre.

Nous devons néanmoins souligner qu'il est montré que ce modèle ne peut pas être appliqué à très basse pression ou à très haute température. En effet, dans ces cas, l'initiation devient la réaction limitante probablement à cause du faible taux de recouvrement des monomères à la surface aux hautes températures et à l'intervention du substrat dans le mécanisme d'initiation. Il serait très difficile d'inclure ce dernier dans ce modèle, d'autant plus que la plupart des dépôts se font dans un domaine de température (-20 à 25 °C) et de pression (10 - 100 mTorr) qui permet de ne pas faire intervenir l'initiation. Ce modèle ne permet pas d'explicitier le paramètre de diffusion du monomère dans la masse, mais il est admis que ce phénomène existe et a d'ailleurs une influence sur le mécanisme et l'évolution de la rugosité de surface.

1.3. Conclusions

Le mécanisme chimique et la modélisation cinétique du dépôt de parylène C par CVD n'avaient pas été reportés antérieurement, du moins d'une manière aussi approfondie que pour le parylène N. Deux modèles dérivés de la littérature ont été testés mais aucun des deux ne donne entière satisfaction, en raison de leur limitation et de quelques désaccords avec des faits expérimentaux (principalement l'énergie d'activation négative pour la croissance du parylène pour le modèle de Beach et la variation de la topologie de surface avec l'ajout de gaz vecteur pour le modèle de Fortin). Ils apportent cependant chacun des informations cohérentes et donc crédibles lorsqu'on croise différentes approches. Il s'agit d'un premier modèle, limité par les réactions chimiques, principalement l'initiation, assez complexe mais conduisant à de nombreuses données et d'un deuxième modèle limité par la chimisorption, plus simple de mise en œuvre.

2. L'étude topologique du mécanisme de nucléation/croissance

2.1. Dépôts de couches minces de parylène C par CVD

Des films minces de parylène C sont déposés par CVD avec un bâti commercial (**table XIV**). Les films obtenus sont, de manière très reproductible, conformes, uniformes et de faible rugosité. Cependant, les conditions de dépôt de ce bâti ne permettent pas de travailler dans un régime stationnaire. Le flux de monomère réactif gazeux variant avec le temps et avec la quantité initiale de monomère présente dans la chambre de sublimation, la vitesse de dépôt est donc variable : elle est fonction de la quantité de monomère à déposer. Nous travaillons donc toujours en régime transitoire. Il faut donc tenir compte de cette dernière remarque dans les mécanismes de croissance proposés et dans les comparaisons avec d'autres études.

Table XIV : Conditions de dépôt du parylène C par CVD sur le bâti COMELEC (CIRIMAT)

Monomère	T sublimation (°C)	T pyrolyse (°C)	Substrat	Pression (mTorr)	Vitesse de dépôt (nm/min)	Température du substrat (°C)
Dichloro-p-xylylene	140	670	Si/SiO ₂ natif	10-30	5-25	Ambiante

2.2. Croissance du parylène C sur une surface plane chimiquement modifiée

Des surfaces planes de silicium (état de surface : poli miroir et oxyde natif) et de verre sont traitées par greffage chimique pour modifier leur énergie de surface. La croissance de films minces de parylène C par CVD est étudiée sur ces substrats.

2.2.1. Traitement OTS

Le traitement OTS (octadecyltrichlorosilane, CH₃-(CH₂)₁₇-Si-Cl₃) permet d'obtenir des surfaces hydrophobes. Ces couches sont utilisées pour modifier l'adsorption de molécules sur ces surfaces fonctionnalisées. Les couches moléculaires obtenues sont réputées de l'ordre de 2,5 nm et la rugosité proche de 3 nm, ce qui signifie qu'il y a, à la surface du film greffé, quelques îlots [105].

La procédure de traitement est la suivante [105] :

- Nettoyage de la surface au trichloroéthylène, acétone, éthanol, eau déionisée.
- Activation de la surface du substrat à traiter par plasma O₂ : 800 W, 5 min et 1000 mL/min.
- Préparation de la solution OTS : dilution de 0,4% en volume dans du trichloroéthylène.
- Le substrat est plongé dans la solution 15 min, puis lavé avec de l'éthanol, de l'eau déionisée et séché à l'azote et enfin placé 6 min sur une plaque chauffante à 140°C.

Le mécanisme de fonctionnalisation de surface par OTS est exposé dans la **figure 20**. Le traitement plasma permet le greffage de liaisons $-OH$ à la surface des substrats. Lorsque ces liaisons entrent en contact avec la solution OTS, des liaisons se forment entre les oxygènes et les silanes libérant du HCl.

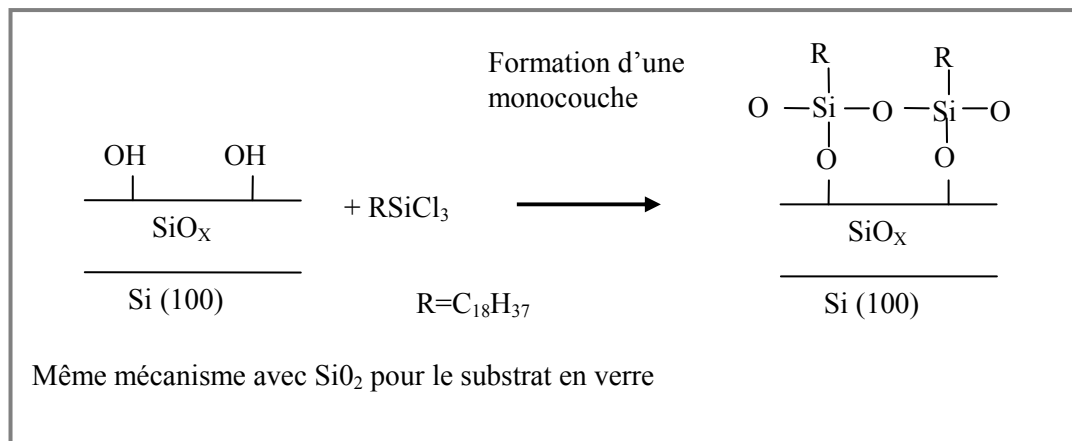


Figure 20 : Mécanisme de fonctionnalisation OTS [106].

2.2.2. Traitement APTES

Le traitement APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane, $(C_2H_5)_3Si(CH_2)_3NH_2$) est souvent utilisé pour améliorer l'adhésion des films polymères sur des substrats de verre. Les molécules APTES servent également d'agents de couplage pour produire des films photo- et thermosensibles (réactifs). Les couches d'APTES peuvent aussi aider à l'adhésion des protéines et à la croissance des cellules pour les implants biologiques et pour des applications en nanotechnologies. Enfin, les espèces APTES peuvent servir de lien entre des nanoparticules métalliques et des substrats en verre grâce à la forte interaction entre les groupements amines et les particules métalliques (par exemple particules d'or [105]). En effet, les molécules d'APTES génèrent des forces électrostatiques créées par la densité de surface en charges positives [107].

La procédure de traitement est la suivante [105] :

- Nettoyage au trichloroéthylène, acétone, éthanol, eau déionisée.
- Activation de la surface du substrat à traiter par plasma O_2 : 800 W, 5 min et 1000 mL/min.
- Préparation de la solution APTES : dilution de 1% en volume dans de l'éthanol.
- Le substrat est plongé dans la solution 15 min, puis lavé avec de l'éthanol, de l'eau déionisée et séché à l'azote et enfin et placé 6 min sur une plaque chauffante à $140^\circ C$.

Le mécanisme de dépôt (**figure 21**) de cette couche d'APTES est basé sur une hydrolyse des silanes qui conduit à l'attachement de l'APTES sur la surface du substrat grâce à des liaisons siloxanes. Ces couches SAMs (self assembled monolayers) sont généralement des films minces monomoléculaires, 2D, quasi cristallins. Mais, les interactions favorables entre les groupements de tête et

queue génèrent la formations de zwitterions (ions mixtes) en solution et à la surface du substrat. Ceci entraîne la création de multicouches lorsque le temps de réaction augmente. Dans les conditions de traitement utilisées ici, la couche d'APTES formées est une monocouche lisse de faible rugosité. De plus, les films d'APTES sont sujets au désordre, même à l'état de monocouche, puisque les groupements amines peuvent se lier par une liaison hydrogène au substrat et la molécule entière peut se couder de telle manière à ce que les groupements de tête et de queue soient orientés vers la surface du substrat [107].

On doit ajouter que les surfaces aminées ont une très grande réactivité avec des réactifs tels que : les isocyanates ($-N=C=O$), les aryl halides (composés où un halogène est relié à un cycle benzénique Ph) ou encore les azides ($Ph-N=N^+=N^-$), les hydroxysuccinimide-ester ou imidoester, les sulfonyl chlorides ($R-S(O)_2-Cl$), les aldéhydes ($R-C(O)H$), les glyoxals ($O=CH_2-CH_2=O$), les époxydes, les oxiranes (cycle CH_2OCH_2), les carbonates (CO_3^{2-}), les carbodiimides ($N=C=N$) and les anhydrides ($RC(O)OC(O)OR$) [108].

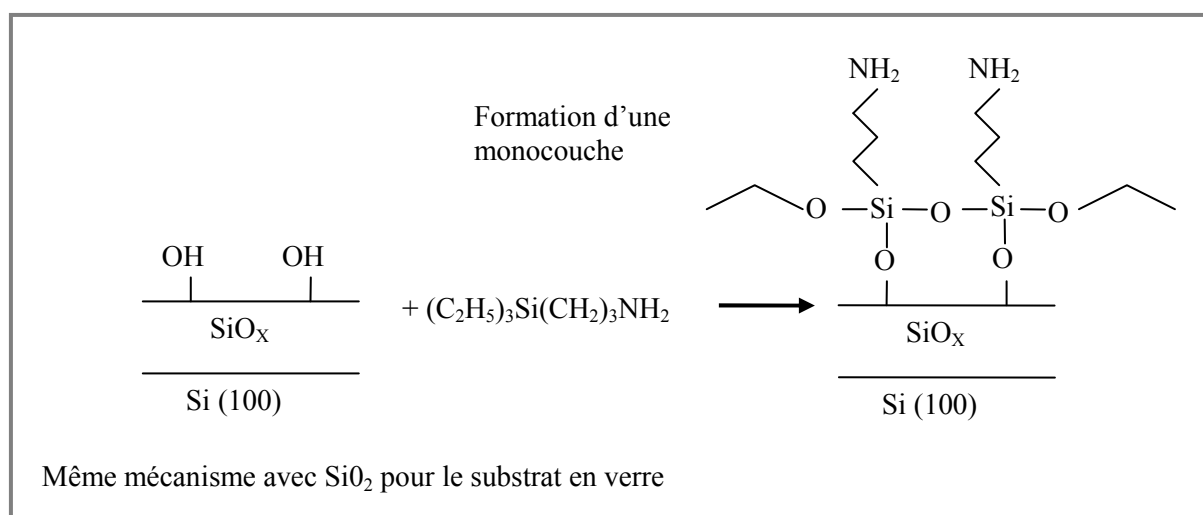


Figure 21 : Mécanisme de fonctionnalisation APTES [107].

Une étude a analysé la mobilité des segments de chaînes de parylène C à l'interface entre le polymère et le substrat [109]. Une comparaison a été faite entre l'interface parylène C/ SiO_2 et parylène C/APTES/ SiO_2 . Cette étude met en évidence les changements dans la mobilité des segments de polymère à l'interface, la présence de défauts dans les états d'énergie, et leur modification après fonctionnalisation de la surface SiO_2 par l'APTES. La mobilité des segments est plus grande pour le parylène C déposé sur SiO_2 que sur l'or, ceci peut être dû aux différences d'interactions du parylène C avec la surface de l'or et du SiO_2 natif. De plus, les résultats prouvent que la mobilité est augmentée uniquement à proximité du SiO_2 , et donc à l'interface. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela : les différences de mouillage du parylène et du SiO_2 , la modification de la cristallinité de l'interface, ou le

changement de la température de transition vitreuse du polymère interfacial par rapport au polymère massif, cette dernière hypothèse étant présentée comme la moins probable. L'incorporation d'une couche d'APTES ne modifie pas la mobilité des chaînes. Des mesures de TSDC (thermally stimulated depolarization current) montrent la présence d'états d'énergie interfaciaux probablement de nature dipolaire. La formation d'un dipôle à l'interface entre le SiO_2 et le parylène C est probablement due à une grande différence entre les polarités des deux surfaces, ce qui est évident étant donné la nature hydrophile de la surface de SiO_2 et hydrophobe de la surface de parylène C. L'incorporation de la couche d'APTES entraîne des états d'énergie à l'interface plus bas. L'ajout de fonctions amines à l'interface entre SiO_2 et le parylène C augmente la polarisabilité du matériau. L'augmentation de polarisabilité du composite peut être due à une modification de la croissance du parylène C sur l'APTES ou à une modification des interactions entre le SiO_2 et le parylène C à cause de l'incorporation de l'APTES, ou à l'addition de dipôles à l'interface.

2.2.3. Energies de surface des substrats traités OTS/APTES et non traités

Les énergies de surface sont mesurées par la méthode d'Owens-Wendt avec les liquides : eau, éthylène glycol, diiodométhane et formamide (**fig. 22**).

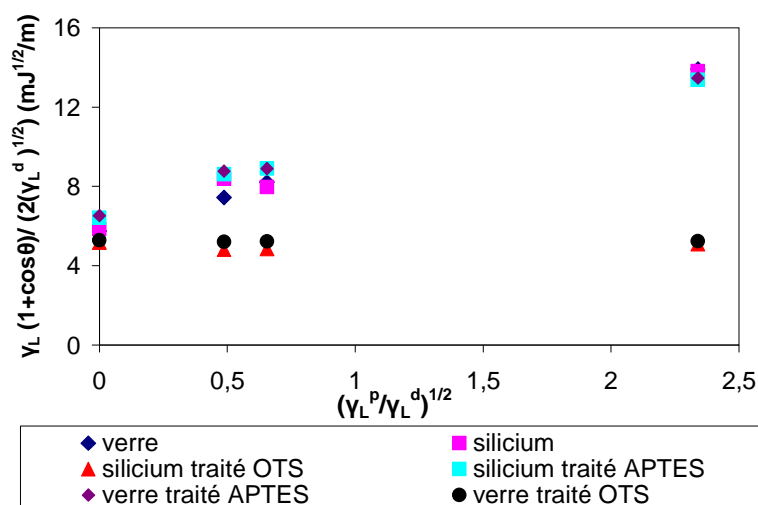


Figure 22 : Mesure des énergies de surface des substrats de silicium et de verre avec et sans traitement par la méthode d'Owens-Wendt.

L'ordonnée à l'origine et la pente des droites obtenues sur les graphes précédents permettent d'accéder à la composante polaire et dispersive des énergies de surface (voir **table XV**).

On peut constater comme attendu que le verre et le silicium avec sa couche d'oxyde natif ont des énergies de surface comparables avec et sans traitement. Le traitement OTS permet de faire chuter fortement l'énergie totale de surface des substrats de verre et de silicium avec un effet significatif sur la composante polaire et dispersive. Le traitement APTES entraîne une augmentation de l'énergie

totale de surface des deux types de substrat et la modification engendrée est particulièrement importante sur la composante dispersive.

Table XV : Composante polaire, dispersive et énergie totale de surface (mJ/m^2) des substrats de silicium non désoxydés et de verre avant et après traitement OTS et APTES.

Substrat	Verre	Verre traité OTS	Verre traité APTES	Silicium + oxyde natif	Silicium traité OTS	Silicium traité APTES
Energie de surface totale γ_L (mJ/m^2)	46	27	56	48	24	54
Composante polaire de l'énergie de surface γ_L^P (mJ/m^2)	12	0	8	11	0	8
Composante dispersive de l'énergie de surface γ_L^D (mJ/m^2)	34	27	48	37	24	46

2.2.4. Morphologie de surface des substrats traités OTS/APTES et non traités

Les rugosités des substrats de silicium et de verre sont mesurées par AFM en mode Tapping. Les résultats sont résumés dans la **table XVI**. Les traitements OTS et APTES modifient la rugosité des substrats, l'augmentent dans le cas du silicium et tendent à la diminuer dans le cas du verre.

Table XVI : Rugosités arithmétiques et quadratiques moyennes des substrats de verre et de silicium avant et après traitements OTS/APTES.

	Verre	Verre traité OTS	Verre traité APTES	Silicium	Silicium traité OTS	Silicium traité APTES
$R_q^{(a)}$ (nm)	0,901	-	0,742	0,226	0,660	0,326
$R_a^{(b)}$ (nm)	0,678	-	0,578	0,143	0,322	0,148

(a) R_q : rugosité quadratique moyenne

(b) R_a : rugosité arithmétique

2.2.5. Epaisseurs des films minces de parylène C déposés par CVD sur les substrats traités OTS/APTES et non traités.

Des dépôts de couches minces de parylène C sont réalisés par CVD dans les conditions données dans la **table XIV** sur les substrats de silicium et de verre traités ou non. Les épaisseurs déposées varient entre environ 110 et 1300 nm, ces épaisseurs sont mesurées par réflectométrie (CIRIMAT) et profilométrie mécanique (Laplace). Les résultats sont donnés dans la **table XVII**.

Deux remarques se dégagent de cette **table XVII**: (i) les épaisseurs sur le silicium sont significativement plus élevées que sur le verre, (ii) les deux types de traitement, quelque soit le substrat, diminuent la vitesse de dépôt.

On peut souligner dans un premier temps les différences d'épaisseurs déposées sur les substrats de verre et de silicium. Pour des masses de monomère C de 0,35 et 0,82 g, l'écart d'épaisseur sur verre observé par rapport au dépôt sur silicium est proche de 34 %, pour 3,62 g de monomère (soit une épaisseur de polymère d'environ 1 μm) cet écart diminue jusqu'à 22 %.

On peut ensuite noter les variations d'épaisseurs déposées en fonction du traitement appliqué au substrat. Pour le verre, les variations sont faibles : de 0 à 7 % d'écart par rapport au substrat non traité pour le traitement OTS, et de 1 à 5 % pour le traitement APTES. Les traitements du silicium entraînent des modifications beaucoup plus significatives. On constate un écart d'épaisseur entre le substrat traité et non traité de 21 à 27 % pour le greffage OTS et de 20 à 32 % pour l'APTES. Cet écart semble s'estomper lorsqu'on augmente l'épaisseur de dépôt mais il reste important puisque proche de 20 % à 1 μm de polymère déposé. Ces différences font l'objet de la discussion ci-dessous.

Table XVII : Epaisseurs des films de parylène C sur verre et silicium traités OTS/APTES ou non traités.

Substrat	Verre	Verre traité OTS	Verre traité APTES	Silicium (+oxyde natif)	Silicium traité OTS	Silicium traité APTES
0,35g de monomère	117	117	111	178	129	120
Ecart d'épaisseur par rapport au substrat non traité (nm)	-	0	6	-	49	58
(%)	-	0	5	-	27	32
0,82 g de monomère	223	207	215	341	260	256
Ecart d'épaisseur par rapport au substrat non traité (nm)	-	16	8	-	81	85
(%)	-	7	4	-	23	25
3,62 g de monomère	1045	1030	1038	1348	1067	1075
Ecart d'épaisseur par rapport au substrat non traité (nm)	-	7	4	-	281	273
(%)	-	1,4	1	-	21	20

2.2.6. Discussion sur les dépôts de PPXC obtenus sur les substrats traités OTS/APTES et non traités

On constate, d'après les résultats obtenus, que l'épaisseur de parylène C déposée sur un substrat n'est pas corrélée de manière simple et/ou linéaire avec son énergie de surface (**figures 23 et 24**). Le parylène C déposé sur des surfaces de silicium fonctionnalisées OTS et APTES semble avoir une croissance similaire mais qui se différencie de la croissance sur silicium avec son oxyde natif.

Aux vues des résultats avec le traitement APTES (épaisseur déposée 20 à 30 % plus faible que sur le substrat non traité) et sachant que les surfaces aminées ont une très grande réactivité avec les aryl halides (composé où un halogène est relié à un cycle benzénique), on peut supposer que les monomères du parylène C réagissent et sont désactivés par les NH_2 de surface. Ceci expliquerait la différence d'épaisseur entre les substrats traités et non traités puisqu'il serait nécessaire d'avoir une couche de monomères inactifs couvrant les sites aminés avant de pouvoir commencer la croissance du polymère. Cependant, lorsqu'on augmente l'épaisseur de parylène C déposée, la différence entre les épaisseurs reste du même ordre de grandeur (20-30 %) (**figure 25**), supposant donc que la couche de monomères inactivés est formée plus lentement lorsque l'épaisseur de polymère augmente. Le nombre de sites aminés étant toujours le même quelque soit l'épaisseur déposée, et la réactivité des NH_2 étant invariable puisque le monomère est inchangé, il n'y a pas de raison pour que cette couche interfaciale se forme avec une cinétique plus lente pour 1 μm ou 100 nm déposés. De plus, le traitement OTS donne des épaisseurs du même ordre de grandeur que le traitement APTES. Ce traitement OTS ne crée pas de sites réactifs de surface puisqu'il s'agit de longues chaînes carbonées, donc l'hypothèse de croissance proposée ci-dessus n'est pas applicable. Pour le traitement OTS, on supposerait plutôt une diminution du coefficient de collage des espèces monomères sur le substrat traité. Cette hypothèse est également écartée. En effet, le traitement OTS du silicium entraîne une baisse de 21 à 27 % par rapport au silicium non traité alors que le même traitement du verre montre une variation entre 0 et 7 % par rapport au verre non traité.

Une étude a montré que l'ajout de fonctions amines (dues au greffage APTES) à l'interface entre SiO_2 et le parylène C augmente la polarisabilité du matériau [109]. L'augmentation de polarisabilité du composite est expliquée comme le résultat soit d'une modification de la croissance du parylène C sur l'APTES, soit d'une modification des interactions entre le SiO_2 et le parylène C à cause de l'incorporation de l'APTES, ou enfin à cause de l'addition de dipôles à l'interface. L'hypothèse de la modification de la croissance semble intéressante aux vues de nos résultats.

On peut alors supposer que dans les cas des traitements OTS et APTES, la fonctionnalisation ait créé des sites préférentiels de croissance, modifiant ainsi le profil du front de croissance.

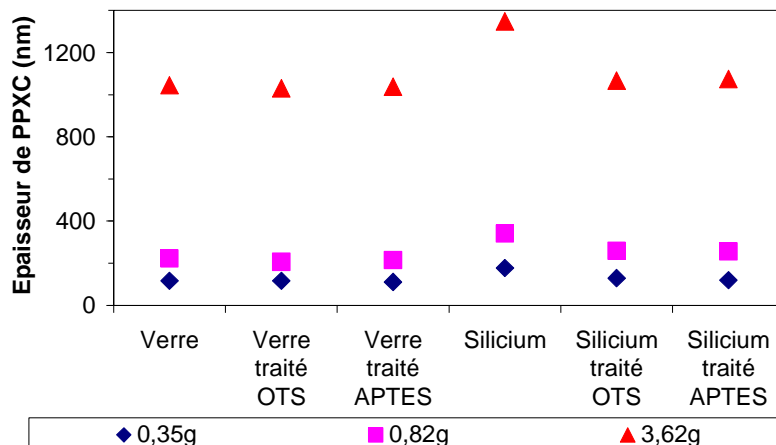


Figure 23 : Epaisseur de parylène C déposée en fonction du type de substrat.

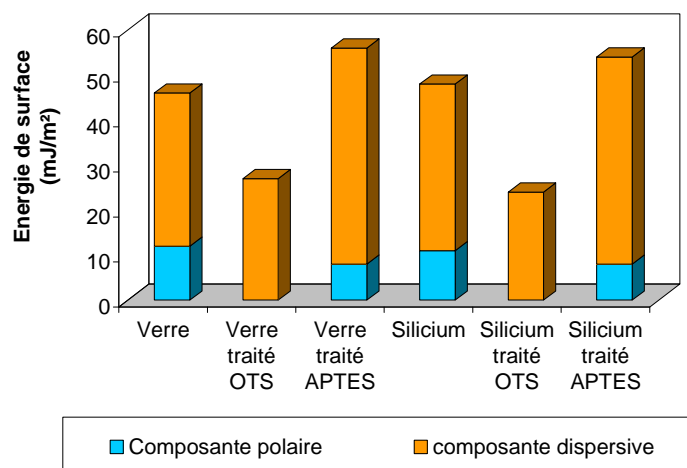


Figure 24 : Composante polaire, dispersive et énergie totale de surface (somme des deux) des surfaces de verre et de silicium avant et après traitements OTS/APTES.

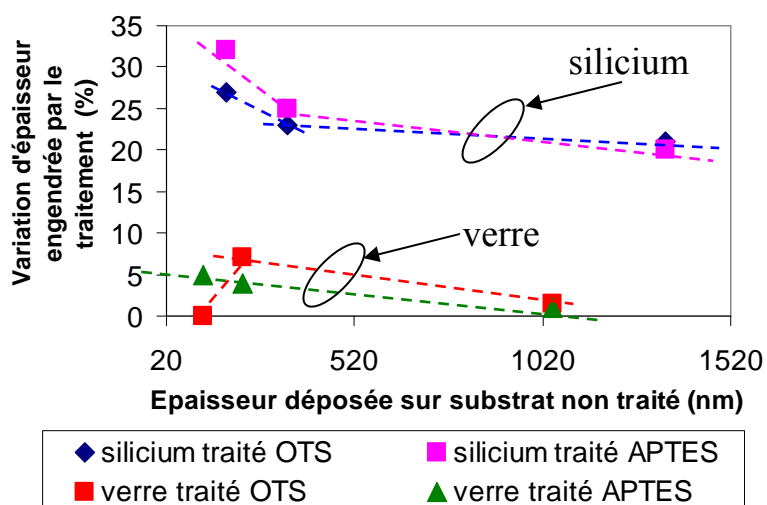


Figure 25 : Evolution de la variation d'épaisseur engendrée par les traitements OTS/APTES en fonction de l'épaisseur de parylène C déposée sur le substrat non traité.

L'évolution de l'épaisseur de PPXC déposée en fonction de la rugosité de surface des substrats induite par les différents traitements révèle une tendance monotone (**figure 26**). L'épaisseur diminue lorsque la rugosité de surface augmente et ceci pour des épaisseurs comprises entre 110 et 1300 nm. Cette information nous amène à penser que les différences d'épaisseurs déposées entre les différents substrats, traités ou non, sont corrélées avec la rugosité de surface. Les traitements OTS et APTES créent donc, comme nous l'avons souligné, des sites préférentiels de nucléation, mais ils sont aussi à l'origine de variations importantes de la topographie de surface ce qui engendre des modifications du mécanisme de croissance, notamment par des effets d'ombrages. Cette dernière hypothèse est discutée dans les paragraphes suivants.

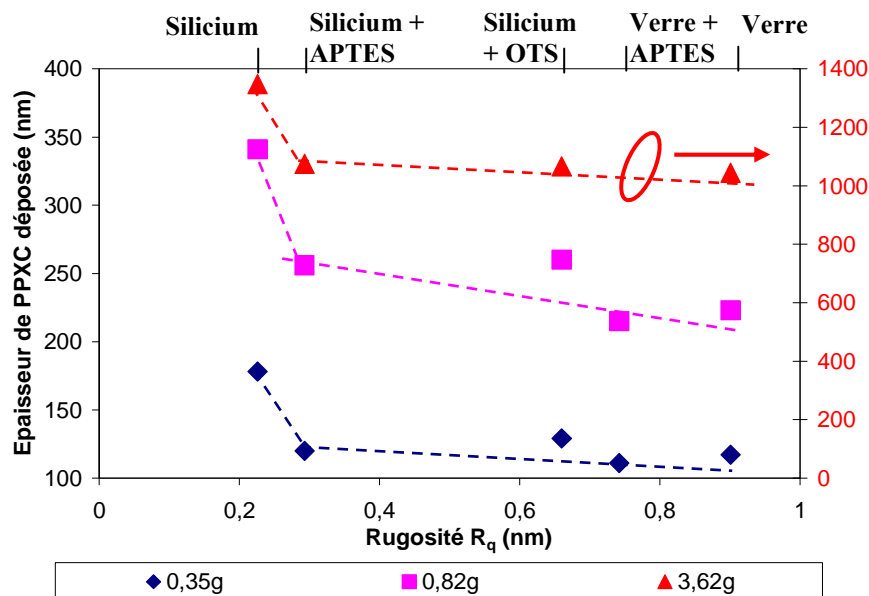


Figure 26 : Variation de l'épaisseur déposée de parylène C avec la rugosité du substrat (pour des substrats de verre ou de silicium traités ou non).

2.3. Nucléation/Coalescence/Croissance du parylène C sur une surface lisse

2.3.1. Rugosité des films de parylène C en fonction de l'épaisseur du dépôt

Des films minces de parylène C sont déposés sur silicium (avec sa couche d'oxyde native) dans les conditions expérimentales données dans la **table I**. Les dépôts sont analysés en AFM en mode tapping avec une taille de scan de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et les rugosités arithmétiques et quadratiques moyennes sont relevées (**table XVIII**).

Des mesures au profilomètre (Tencor Laplace) ont démontré que le film de parylène C de 25 nm est un film continu (ce qui est confirmé par l'AFM), le film de 13 nm est également continu. Enfin, pour des épaisseurs moyennes 10 nm et de 8 nm, le dépôt est constitué a priori d'îlots qui commencent

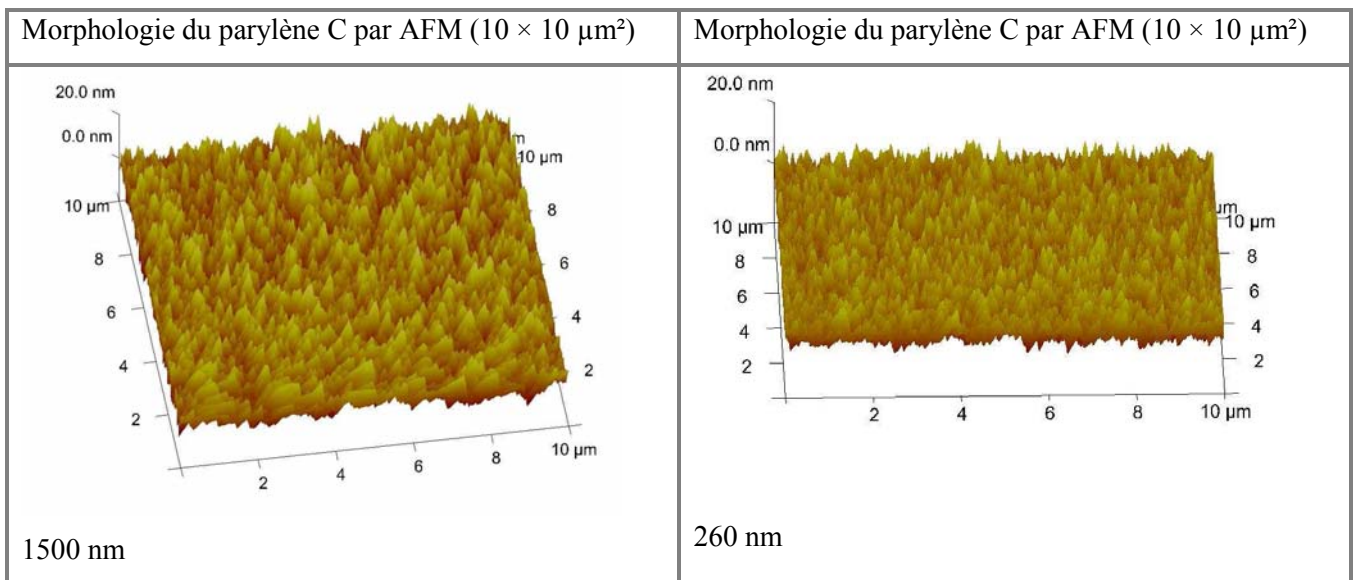
à s'agglomérer en effet on relève la présence de trous. La **figure 27** montre la morphologie de surface de dépôts de parylène C. On peut constater ainsi, dans la **table XVIII**, que la rugosité augmente avec l'épaisseur déposée au delà de 25 nm, alors qu'elle reste constante entre 10 et 25 nm et semble même ré-augmenter légèrement pour des épaisseurs inférieure à 10 nm. Ces observations mettent donc en évidence au moins deux modes de croissance : une croissance donnant lieu à un film continu au-delà de 25 nm d'épaisseur et un mode de croissance différent entre 10 et 25 nm. Aux alentours de 8-10 nm, le film ne semble plus continu et la rugosité ré-augmente, on assiste probablement à l'étape de coalescence. Cependant, la présence de trous dans le film de 8 nm, révélée par les mesures au Tencor, n'indique pas forcément une coalescence, elle peut être le résultat d'une rugosité discontinue due à un mode de croissance favorisant la création de profondes vallées.

Table XVIII : Rugosité de surface des films de parylène C en fonction de leur épaisseur (substrat de silicium).

Épaisseur du dépôt de parylène C (nm)	Rugosité $R_a^{(a)}$ (nm)	Rugosité $R_q^{(b)}$ (nm)
8	1,58	1,24
8-10	-	-
13	1,10	1,39
25	1,05	1,32
55	1,26	1,59
260	1,85	2,33
1500	2,53	3,18
Silicium nu	0,143	0,226

(a) R_a : rugosité arithmétique

(b) R_q : rugosité quadratique moyenne



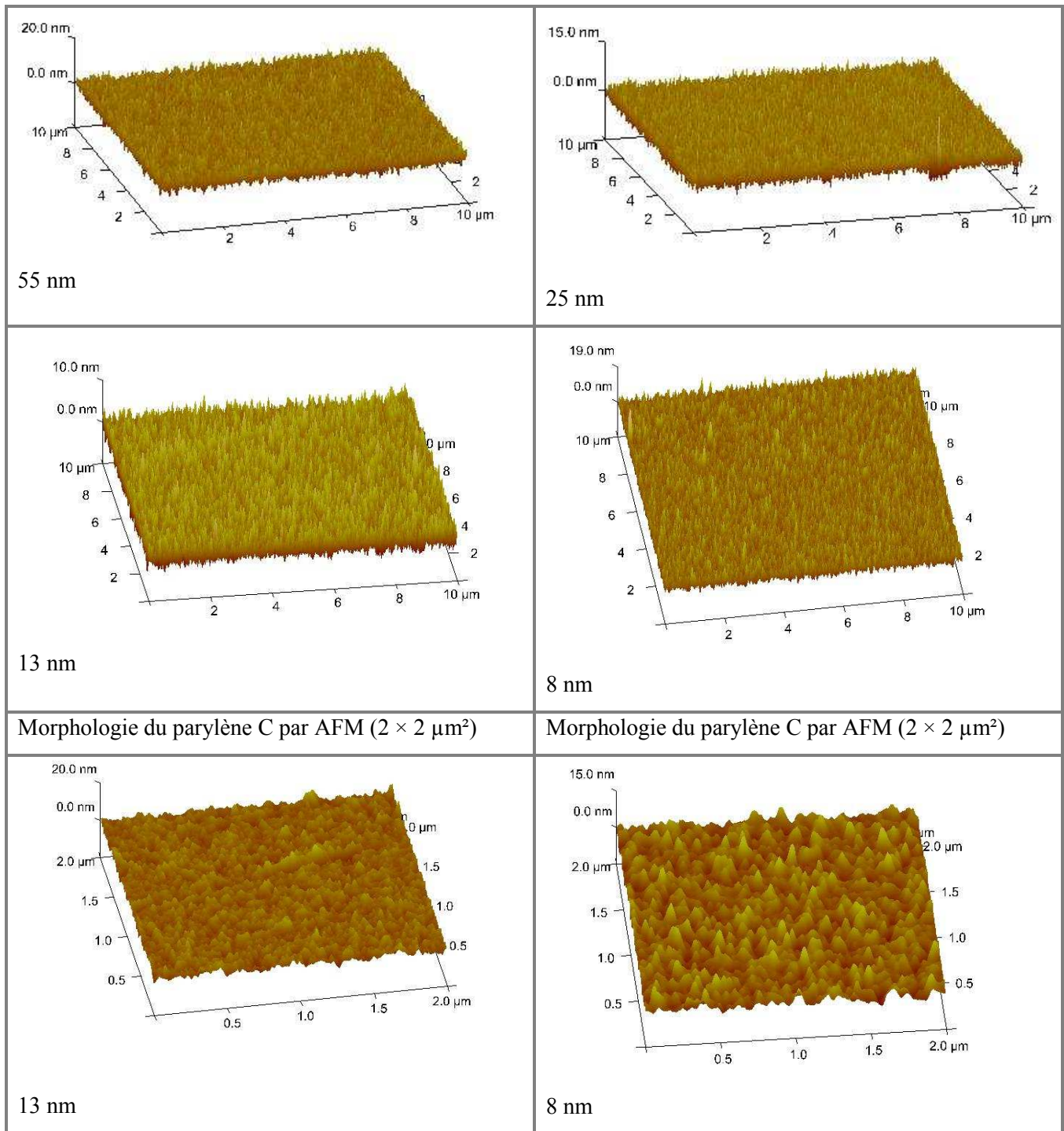


Figure 27 : Morphologie du parylène C obtenue par AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$ et $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) pour différentes épaisseurs.

Des analyses ESCA ont été effectuées sur l'échantillon de 8 nm pour tenter de vérifier si, à ce stade de la croissance, on assiste à une étape de coalescence (croissance latérale) ou de croissance discontinue (croissance tridimensionnelle qui suit la coalescence pendant laquelle les disparités de topologie sont atténuées). On compare donc les spectres ESCA du silicium, et ceux de films de 8 nm et de 55 nm. Le film de 55 nm nous permettra d'observer le spectre d'un film continu et le silicium sert de référence. La profondeur d'analyse ESCA dans des conditions standard est d'environ 10 nm, il

est donc possible que lors de l'analyse du film de 8 nm le substrat soit atteint. On réalise donc également un spectre pour le film de 8 nm avec des conditions d'incidence rasante qui permettent une profondeur d'analyse proche de 5 nm (le substrat ne devrait alors pas être vu si le dépôt est continu). Sur les spectres des films les espèces carbone, oxygène et chlore sont présentes pour tous les échantillons. Le silicium est détecté sur le substrat et le film de 8 nm quelque soit l'incidence.

On note que l'ordre de grandeur des pourcentages atomiques du chlore et du carbone déterminés à partir des spectres expérimentaux est cohérent avec ce que l'on peut attendre d'un point de vue théorique (à partir de la formule du polymère) (**table XIX**). Cependant, les spectres révèlent la présence d'oxygène qui est due soit à une oxydation de surface des films soit à la contribution du substrat silicium avec son oxyde natif SiO_2 . Lorsque l'on compare les spectres des films de 55 nm et de 8 nm réalisés en conditions standard, on constate que le pourcentage atomique d'oxygène est de 3 % pour le film continu de 55 nm et de 8 % pour le film de 8 nm. Cette augmentation suggère la contribution de l'oxygène d'une couche SiO_2 dans l'analyse du film de 8 nm. La présence d'un oxyde natif sur le silicium est confirmée par un pic d'oxygène sur le spectre du substrat. De plus, l'existence du pic Si-2p sur le spectre du film de 8 nm atteste bien que les caractéristiques du substrat se superposent à celle du film dans cette analyse.

On constate que, après normalisation avec le pic de chlore, les positions de l'espèce carbonée principale sont les mêmes pour tous les films, il s'agit des carbones aliphatiques C-C et C=C (**table XX**). Les positions de l'oxygène montrent un décalage de 1,2 eV entre le spectre du film de 55 nm et celui du substrat. Cet écart met en évidence la différence d'énergie de liaison entre l'oxygène lié aux espèces carbonées (C=O et C-O vers 532 eV) que l'on trouve à la surface du film et l'oxygène des groupements SiO_2 (autour de 533 eV) à la surface du substrat. Le spectre du film de 8 nm montre un pic principal d'oxygène centré à 533,6 eV, cette espèce correspond à l'oxygène de la couche d'oxyde natif du substrat. En incidence rasante, on note au moins deux espèces d'oxygène (largeur du pic à mi-hauteur de 5 eV), la contribution majoritaire du pic d'oxygène est celle apportée par l'oxydation de la surface du film polymère. Ces résultats ne sont pas totalement concluants puisque les analyses sur le film de 8 nm en incidence rasante révèlent la contribution du substrat. Ceci peut être expliqué soit par une trop grande profondeur de pénétration du faisceau qui traverse la couche et atteint le substrat soit par un film non couvrant (coalescence non terminée) laissant apparaître par endroit le substrat. Il n'est donc pas possible de conclure si à ce stade de la croissance (8 nm) la coalescence est en cours ou déjà terminée.

Table XIX: Pourcentages atomiques des espèces : carbone, oxygène et chlore présentes à la surface des films polymères de 55 et 8 nm d'épaisseurs.

Pourcentage atomique (%)				
Elément	55 nm	8 nm	8 nm conditions rasantes	composition théorique du parylène C
C-1s	81	80	80	89
O-1s	3	8	14	0
Cl-2p	16	12	6	11
Si-2p	0	3	2	0

Table XX: Energies de liaisons des atomes de carbone, oxygène et chlore obtenues à partir des analyses ESCA du substrat silicium et des films de parylène C de 55 et 8 nm, après normalisation par rapport au pic de chlore.

Energies de liaison (eV)				
Elément	Si	55 nm	8 nm	8 nm conditions rasantes
C-1s	285,2	285,0	285,4	285,3
O-1s	533,4	532,2	533,6	532,1 (pic principal) 533,6
Cl-2p	-	201,0	201,0	201,0
Si-2p	104,0	104,1	104,0	104,4

2.3.2. Mécanisme de nucléation/coalescence/croissance de films de parylène

Il a été établi que l'évolution de la rugosité W suit une loi simple dynamique d'échelle appelée la relation d'échelle de Family-Vicsek et exprimée de la manière suivante [110] :

$$W(L, e) \propto L^\alpha f(e/L^\beta) \text{ et,} \quad \text{Equation 19}$$

$$W(L, e) = L \sqrt{\langle [Z(X) - \langle Z \rangle]^2 \rangle} \quad \text{Equation 20}$$

Avec L la longueur du scan, e l'épaisseur de la couche, Z la fluctuation en hauteur suivant l'axe X , $z = \alpha/\beta$, α l'exposant de rugosité et β l'exposant de croissance.

La détermination des exposants d'échelle α et β permet d'identifier la classe universelle du procédé de croissance étudié. La rugosité varie typiquement suivant deux régimes et en fonction de la longueur de scan L . En général, pour de faibles épaisseurs, W varie de la manière suivante :

$$W(L, e) \propto e^\beta \quad \text{Equation 21}$$

Pour des films d'épaisseur plus grande, $W(L, e) \propto \text{constante}$ (saturation). Dans ce cas, la longueur de corrélation ξ est du même ordre de grandeur que la taille du système L : ξ correspond à la taille du motif fractal, on a atteint la saturation.

A partir des mesures de rugosité de nos dépôts, on trace un graphe montrant l'évolution de la rugosité quadratique moyenne R_q avec l'épaisseur de parylène C déposée (**figure 28**). On compare nos résultats avec ceux d'une étude récente sur la croissance du parylène C sur des substrat de SiO_2/Si (de rugosité quadratique moyenne de 1,5 Å) dans des conditions proches, la différence principale étant une pression totale dix fois plus faible [110] (**table XXI**).

Table XXI : Conditions de dépôts CVD de films de parylène C dans nos essais et ceux de l'étude [110].

Monomère	T sublimation (°C)	T pyrolyse (°C)	Substrat	Pression (mTorr)	Vitesse de dépôt (nm/min)	Température du substrat (°C)	Réf.
Dichloro-p-xylylene	120	660	Si/SiO ₂ natif (1,5 Å)	1-3	20-30	Ambiante	[110]
Dichloro-p-xylylene	140	670	Si/SiO ₂ natif	10-30	5-25	Ambiante	[Nos résultats]

Dans notre cas (longueur de scan $L = 10 \mu\text{m}$) et celui de l'étude [110] ($L = 1 \mu\text{m}$), $\xi \ll L$, on s'attend donc à une loi simple sans saturation. On trouve une variation de la rugosité avec l'épaisseur plus complexe que celle prévue pour un procédé de croissance classique. Nous avons au moins deux modes de croissance : entre 8 et 25 nm et > 25 nm.

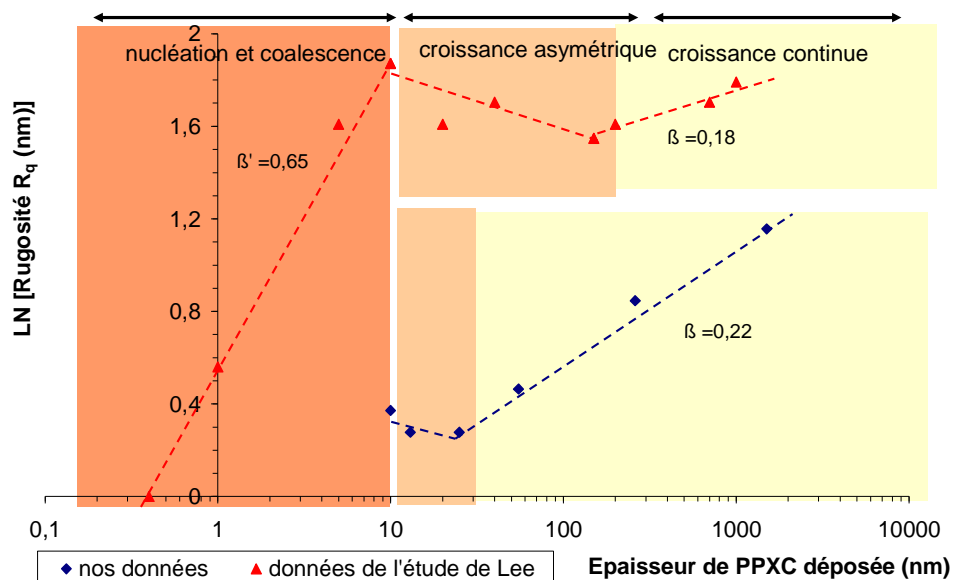


Figure 28 : Logarithme népérien de la rugosité R_q en fonction de l'épaisseur de parylène C déposée : comparaison de notre étude et de celle de [110].

L'étude [110] révèle trois régimes de croissance caractéristiques (table XXI). Un premier régime rapide dans les premiers temps de la croissance avec $\beta = 0,65$. Après le recouvrement total du substrat (à environ 14 nm d'épaisseur), le film croît avec $\beta \approx 0$. Dans ce régime, la rugosité n'évolue pas avec l'épaisseur, probablement à cause du remplissage préférentiel des vallées profondes, on appelle ce régime la croissance asymétrique ou discontinue. Enfin, la croissance du film entre dans un régime continu dans lequel la rugosité croît linéairement avec un exposant β de 0,18.

Les trois stades de croissance du parylène C sont donc décrits de la manière suivante :

(1) Le régime dont le taux de recouvrement est partiel : pour une épaisseur inférieure à 14 nm,

- (2) Le régime de distribution asymétrique de la rugosité associé à la présence de profondes vallées (entre 14 et 150 nm),
- (3) Le régime continu de croissance au delà de 150 nm, la distribution en rugosité est alors symétrique.

Dans notre étude, la rugosité varie de manière linéaire avec l'épaisseur élevée à la puissance 0,22 (**figure 28**). L'exposant de croissance, β , vaut donc 0,22. Il faut souligner que cette étude du front de croissance n'est pas réalisée en régime stationnaire donc la fiabilité des valeurs trouvées peut être altérée. Cependant, une étude sur le front de croissance du parylène N a permis de déterminer l'exposant de croissance en fonction de la pression de dépôt et de la vitesse de croissance [104]. Il a été mis en évidence que β varie entre 0,21 et 0,29 lorsqu'on travaille respectivement entre 2 mTorr (et 1,95 nm/min) et 6 mTorr (et 11,9 nm/min). On peut donc conclure que la valeur de β trouvée dans notre étude est cohérente avec les autres résultats trouvés dans la bibliographie et cette valeur, correspond à une valeur moyenne dans la gamme de pression 10-30 mTorr. On a ainsi mis en évidence le régime de croissance continue au delà de 25 nm. On retrouve également le deuxième régime détaillés par [110] : le régime de remplissage des vallées (13-25 nm) (**figure 28**). Le régime de recouvrement partiel (<13 nm nucléation suivie de la coalescence) n'est pas clairement retrouvé dans nos études car il est difficile de se placer dans ce régime étant donné que le mode de dépôt utilisé ne fonctionne pas en régime stationnaire.

On note aussi une variation de la rugosité dans notre étude comprise entre 1,32 et 3,18 nm et dans l'étude [110] entre 4,8 et 6,5 nm pour la même plage d'épaisseurs (25 à 1200 nm). Les différences dans les conditions expérimentales de dépôt entraînent ainsi des variations dans le procédé d'évolution de la rugosité et donc dans le mécanisme de croissance des films minces. En effet, une rupture dans le comportement de l'évolution de la rugosité révèle la présence d'une échelle de longueur caractéristique, générée par une compétition entre différents mécanismes de croissance, dans laquelle un effet particulier domine le procédé. Ces effets font partie des phénomènes suivants : dépôt, désorption et diffusions. Cette étude [110] suppose que la structure et la forme des îlots sur une surface plate entraîne de profonds effets sur le profil et la dynamique du front de croissance. Il montre que la nature intrinsèque du procédé de polymérisation, caractérisée par une interaction forte entre les molécules monomères extrêmement réactives et les bouts de chaînes polymères radicalaires et la relaxation de chaînes polymères grâce aux interactions inter polymères, sont à l'origine du comportement inhabituel de croissance du parylène C.

Le mécanisme de croissance du parylène C peut donc être décrit de la manière suivante [110]:

Le début de la croissance implique la création d'îlots, la croissance d'îlots existants et la coalescence des îlots. Quand les îlots sont petits et isolés dans les premiers stades de la croissance, leur nombre croît avec le taux de recouvrement. Dans les stades plus avancés, quand le recouvrement se rapproche d'une couche continue, le nombre d'îlots décroît rapidement à cause de la création de

clusters. La nucléation et la coalescence se produisent alors simultanément. La coalescence est majoritaire à partir d'un taux de recouvrement de 30 % environ [110]. La forme des îlots ainsi que la très grande vitesse de croissance pendant ce régime de croissance tendent à montrer la présence de fortes relaxations qui provoquent l'accrochage des chaînes polymères de manière à maximiser le nombre de plus proches voisins. Une fois que la surface a été complètement recouverte, les profondes vallées entre les îlots possèdent une densité en bouts de chaînes extrêmement réactives très forte. Les monomères radicalaires vont préférentiellement remplir ces zones. Lorsque les variations locales de la topologie de cette interface diminuent, le procédé de croissance trouve un nouvel équilibre qui mène au régime continu de croissance. Des calculs montrent que les régimes de nucléation/coalescence et de croissance continue ont les mêmes propriétés dynamiques d'échelle même si il y a une grande différence de l'exposant global de rugosité [110]. Ceci suggère que les interactions moléculaires fortes persistent tout au long du procédé de croissance.

2.4. Nucléation/Coalescence/Croissance du parylène C sur une surface plane : corrélation avec la croissance sur une surface chimiquement modifiée

L'étude par AFM de la croissance du parylène C sur une surface plane a révélé un mécanisme original :

(1) Nucléation/ coalescence (<13 nm)

Une compétition a lieu entre ces deux phénomènes, au delà d'un certain taux de recouvrement (30% pour l'étude [110]) la coalescence devient majoritaire. Les chaînes de polymères se positionnent de manière à maximiser le nombre de plus proches voisins.

(2) Croissance asymétrique (13-25 nm)

Le recouvrement est total. Les vallées entre les îlots de croissance se remplissent de manière préférentielle.

(3) croissance continue (> 25 nm)

Les variations locales de la topologie de surface sont atténuées, on atteint un état d'équilibre et une croissance continue.

L'étude de la croissance du parylène C sur une surface chimiquement modifiée vient compléter ces résultats.

On a conclu que la fonctionnalisation par greffage de molécules OTS et APTES à la surface de substrats de verre ou de silicium engendre une certaine rugosité et crée des sites préférentiels de nucléation, tout cela modifiant ainsi le profil du front de croissance.

Si on se reporte au mécanisme de croissance identifié par les analyses AFM, et particulièrement au deuxième régime (croissance asymétrique entre les îlots), la topologie de surface des substrats a donc une influence sur la compétition nucléation/coalescence. Sur substrat plan la coalescence devient majoritaire à partir de 30% de taux de recouvrement, lorsqu'on utilise un substrat rugueux, ce seuil de taux de recouvrement est probablement modifié ainsi que les frontières d'épaisseurs identifiées pour passer d'un régime de croissance à un autre.

Pour comprendre comment la topologie de surface peut influencer sur le profil du front de croissance et particulièrement dans les premiers stades de la croissance, on observe des essais de croissance de films minces de parylène C de structures chirales [111]. Cette étude propose de réaliser des films STFs (Sculptured Thin Films) avec du parylène C et plus particulièrement avec une structure chirale (assemblage de bâtonnets hélicoïdaux submicrométriques parallèles). Deux types de tests ont été faits : des dépôts de films minces réalisés avec un angle d'incidence en espèces monomères gazeuses de 0° par rapport à la verticale du substrat (incidence normale) et avec un angle de 80° (incidence quasi rasante sur le substrat). Les résultats de cette étude indiquent que les films formés avec l'angle de 0° sont denses alors que ceux déposés avec l'angle de 80° ont une structure chirale.

Cette relation entre l'angle d'incidence des molécules monomères sur le substrat et le mode de croissance peut être corrélée avec nos conclusions sur le mécanisme de croissance du parylène C sur substrats plans et rugueux. Sur un substrat plan, l'incidence est normale. Sur un substrat rugueux l'incidence est normale dans les vallées et sur les sommets des aspérités mais sur les arêtes l'incidence change, elle peut devenir quasi rasante, en particulier dans les premiers stades de la croissance avant l'atténuation des variations locales de la topologie de surface. On peut donc supposer que l'orientation des molécules incidentes par rapport au substrat est à l'origine des différences du mode de croissance du parylène C sur substrats plans et rugueux. Afin de vérifier cette hypothèse, on réalise un dépôt avec 0,013 g de dimère, et on place des substrats de silicium directement face à l'arrivée de monomère réactif dans la chambre de dépôt de manière à ce qu'ils soient perpendiculaires ou parallèles au flux gazeux. On a vu qu'avec cette masse de dimère, on dépose environ 10 nm de PPXC et on se place dans l'étape de croissance asymétrique. La **figure 29** montre la surface de ces films analysés par AFM. La topologie de surface est classique dans le cas de la **figure 29 a**, elle correspond à ce que l'on a déjà observé lors de nos dépôts sur silicium dans les conditions standard. Par contre, lorsque le flux arrive de manière tangentielle au substrat (**Fig. 29 b**) la topologie de surface montre une croissance orientée et des îlots de croissance qui ne sont plus parfaitement sphériques. La rugosité de ces films est également notée (**table XXII**), la rugosité quadratique moyenne est de 1,59 et 0,93 nm respectivement pour les dépôts réalisés en flux perpendiculaire et tangentiel. On peut corréler cette mesure avec celle de l'épaisseur déposée : 16 nm environ en configuration perpendiculaire et 9 nm approximativement en flux parallèle au substrat. Il est donc clair que le mécanisme de croissance des films de PPXC est influencé par l'orientation du flux de monomère gazeux sur la surface de croissance et cet effet est

déjà visible lors de l'étape de croissance asymétrique, c'est-à-dire lorsque la croissance est préférentielle dans les vallées entre les îlots. De plus, nous avons observé des variations d'épaisseur déposée sur substrat rugueux de 20 à 30% inférieure à celle sur substrat lisse. L'écart d'épaisseur relevée sur ces dernières expériences avec orientation du substrat est cohérent avec les résultats cités ci dessus puisque les substrats placés de manière tangentielle au flux engendrent des dépôts plus minces que ceux placés perpendiculairement au flux.

Nous supposons donc que cette influence de la topologie sur le mécanisme de croissance est, entre autre, le résultat d'un effet de l'angle d'incidence des monomères réactifs sur le substrat. Ceci est en accord avec les résultats d'une étude antérieure sur la cinétique de rugosité de films de polycarbonate bisphénol A déposés par PLD (Pulsed Laser Deposition à 248 nm) sur des substrats à température ambiante [112]. Cette étude montre que le mécanisme de croissance est fortement influencé par l'orientation des molécules réactives monomères sur le substrat : en particulier la valeur de l'exposant de croissance β , quelque soit le régime de croissance où on se trouve, augmente lorsque l'angle d'incidence des molécules réactives tend vers une incidence rasante. Ceci est expliqué par des effets d'ombrage qui augmentent la probabilité d'une molécule incidente d'en atteindre une autre déjà adsorbée plutôt qu'un site d'adsorption libre.

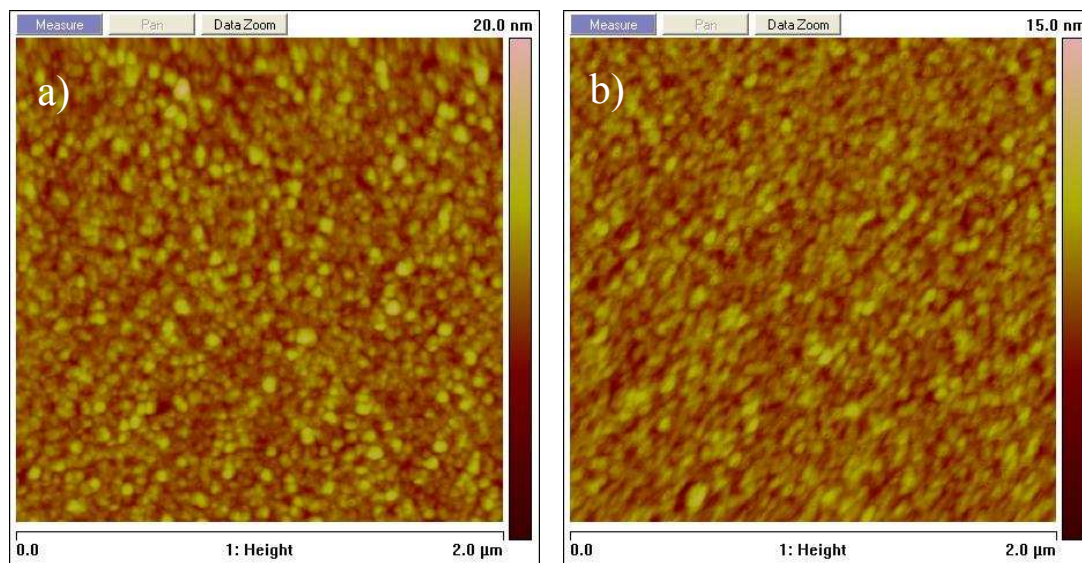


Figure 29: Images AFM (scan $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de la surface d'un film de PPXC déposé sur silicium pour la même masse (13 mg) de dimère. Dans la chambre de dépôt, le substrat est positionné a) perpendiculairement au flux et b) parallèlement au flux gazeux.

Table XXII: Mesures AFM de la rugosité arithmétique R_a , quadratique moyenne R_q et des épaisseurs des films de PPXC déposés sur des substrats de silicium ayant des orientations variables par rapport au flux gazeux de monomère dans la chambre de dépôt.

Position du substrat	Masse de dimère (g)	R_a (nm)	R_q (nm)	Epaisseur (nm)			
Perpendiculaire au flux	0,013	1,34	1,23 ± 0,14	1,73	1,59 ± 0,18	16,3	16,1 ± 1,9
		1,08		1,39		14,1	
		1,28		1,66		17,8	
Parallèle au flux	0,013	0,769	0,73 ± 0,05	0,971	0,93 ± 0,06	8,5	8,8 ± 0,4
		0,698		0,893		9,07	

3. Conclusion

L'étude du mécanisme chimique et la modélisation cinétique du dépôt de parylène C par CVD à travers deux modèles dérivés de la littérature a été réalisée. Ces modèles ont chacun leurs limites et apportent cependant des informations cohérentes et donc crédibles lorsqu'on croise différentes approches. Le premier modèle, limité par les réactions chimiques, principalement l'initiation, conduit à de nombreuses données dont les constantes de réaction et le coefficient de diffusion du monomère dans la matrice polymère. Le deuxième modèle, limité par la chimisorption, informe principalement sur le coefficient de collage et les énergies d'activation pour la chimisorption et la désorption.

L'étape topologique du mécanisme de croissance du parylène C nous amène à proposer un mécanisme de croissance du parylène C en trois étapes : **(i)** la nucléation/coalescence **(ii)** la croissance asymétrique, **(iii)** la croissance continue. Ce mécanisme doit cependant prendre en compte une influence certaine du substrat et en particulier de sa topologie de surface sur le mode de croissance du film polymère. En effet, ce paramètre peut entraîner un écart d'épaisseur du film déposé de 20 à 30 %, dans une gamme d'épaisseur de 100 à 1000 nm, entre des substrats de différentes rugosités. Nous concluons que cette influence de la topologie sur le mécanisme de croissance est, au moins partiellement, le résultat d'effets d'ombrage provoqués par des variations locales de l'angle d'incidence des monomères réactifs sur le substrat.

Ces études autant d'un point de vue cinétique que d'un point de vue topologique apportent de nombreuses informations. Il est à noter que le substrat influe sur le mécanisme et les propriétés des films. Ceci présente de très forts intérêts pour le projet Pixcell qui emploie des substrats de nature et de forme diverses.

Chapitre 5

Fonctionnalisation de films minces de parylène C

Le parylène est un matériau qui se montre intéressant pour de multiples aspects et notamment pour son mode de dépôt en voie sèche ainsi que pour les nombreuses qualités des films minces obtenus. Comme nous l'avons vu dans le *chapitre 3*, ceux-ci sont conformes, continus, très purs et ne nécessitent pas l'emploi de solvants. A ses qualités s'ajoutent aussi d'excellentes propriétés optiques, thermiques et électriques dont quelques unes ont été mises en évidence dans le *chapitre 3*. On peut aussi ajouter que la stabilité chimique et la biocompatibilité de ce matériau lui permettent d'être utilisé pour des applications biomédicales. L'une des principales limites à une utilisation encore plus étendue de ce polymère est sa nature très hydrophobe qui peut engendrer des problèmes d'adhésion avec d'autres matériaux et particulièrement lorsque les dépôts de parylène sont impliqués dans des dispositifs multicouches complexes [113, 114].

Les systèmes optiques d'ESSILOR, outre ceux du projet *verre digital*, nécessitent des empilements de couches de différentes propriétés. Grâce à ses propriétés remarquables le parylène peut participer à certains systèmes multicouches dans lesquels il est utile de pouvoir moduler son énergie de surface. Nous nous intéressons donc aux différents types de fonctionnalisation de surfaces polymères.

1. Etat de l'art : les traitements de fonctionnalisation

Les polymères montrent en général de faibles énergies de surface ($< 30\text{-}40 \text{ mJ/m}^2$) et, par conséquent, une faible hydrophilie. Nous avons mesuré l'énergie de surface du parylène C par la méthode d'Owens-Wendt et nous avons trouvé environ 40 mJ/m^2 . De telles surfaces sont chimiquement inertes et ne sont pas facilement mouillables par d'autres matériaux entraînant une faible adhésion. Une solution suggérée à ce problème est de modifier la surface du polymère par une voie chimique ou physique. Dans cet objectif, différents procédés de traitement de surface ont été proposés, dont des traitements mécaniques (augmentation de la rugosité de surface), chimiques (réduction, oxydation, greffage), et physiques (plasma, bombardement ionique ou électronique) [115, 116]. Ces différents procédés peuvent être classés en deux groupes: la *voie humide* et la *voie sèche*.

Des travaux antérieurs ont été menés sur la fonctionnalisation de surfaces de parylène. La voie humide a été explorée pour le parylène N et C avec et sans photo-activation. Par exemple, les traitements UV/acrylamide [117] and UV/MPC-benzophénone [118] ont permis de diviser par deux l'angle de contact avec l'eau des surfaces modifiées. Les meilleurs résultats avec les traitements en voie humide sans activation UV donnent un angle de contact final de 10° , par comparaison aux angles de contact initiaux de $75\text{-}95^\circ$ [68, 119].

Les traitements en voie sèche utilisant par exemple des réactifs en phase vapeur sans activation plasma sont particulièrement intéressants pour des films minces de parylène car ils peuvent être appliqués directement dans un réacteur CVD ou en séquence avec le procédé CVD dans un réacteur connecté. C'est un procédé propre multi-étape particulièrement pratique pour contrôler les propriétés surfaciques des films de parylène. Un premier exemple peut être cité, il s'agit de l'activation de vapeurs d' H_2O par un filament de tungstène chaud pour le traitement de surface du parylène AF-4 (dérivé fluoré du parylène) [120] et un second exemple est le traitement UV/air des parylènes C et N [116, 121-123]. Cependant, l'efficacité de la fonctionnalisation par ces procédés en voie sèche est généralement plus faible que celle obtenue avec la voie humide puisque l'angle de contact avec l'eau décroît, au mieux, de 90° à seulement $56\text{-}58^\circ$ [116].

A partir de ces résultats et d'autres données de la littérature sur différents polymères [115, 124-127], nous avons observé que seulement quelques études concernent l'utilisation de procédés en voie sèche et, on peut ajouter que leur efficacité se révèle limitée pour la modification des surfaces de polymères. Des travaux antérieurs ont étudié la fonctionnalisation de films minces de parylène par activation photonique en phase vapeur [116, 122, 123]. La **table I** résume les résultats les plus pertinents. Toutes ces études ont utilisé l'air comme gaz réactif et l'influence des paramètres expérimentaux a été explorée dans une gamme assez réduite. Les objectifs de ces travaux ont été de

modifier la mouillabilité et par conséquent l'adhésion avec d'autres matériaux [116], d'améliorer la solubilité des films de parylène pour des systèmes de photo-masking [122] et de mieux connaître l'impact des irradiations UV sur les propriétés thermiques et électriques du parylène dans le but de l'utiliser dans un environnement soumis aux UV [116, 123]. Aucun de ces travaux sur les films de parylène n'a eu pour but de préserver les propriétés optiques dans le visible ni d'étudier le vieillissement de ces surfaces modifiées.

Table I: Comparaison d'études pertinentes de la littérature sur la fonctionnalisation de surface de films minces de parylène.

Paramètre	[116]	[122]	[123]	Ce travail
Type de Parylène	N et C	N et C	N	C
Épaisseur des films (nm)	3 000	200 – 3 000	330	300 – 1 630
Longueur d'onde de l'irradiation UV (nm)	254	< 300	254	254
Dose (mJ/cm ²)	500 - 10 000	Pas de données	12 000 - 43 000	5 600 - 67 000
Temps d'irradiation (min)	13 - 255	Pas de données	420 – 1440	10 -120
Gaz réactif	Air	Air	Air	H ₂ O, H ₂ O ₂ , O ₂ , air, He
Substrat	Si	Quartz, Verre	Si	Si, Verre

Pour compléter les études citées, nous avons étudié l'activation photonique de différents gaz réactifs pour la fonctionnalisation de surfaces de films minces de parylène C. Notre objectif était de développer un traitement de surface efficace qui peut être appliqué dans un bâti CVD afin de contrôler l'hydrophilie de films sans altérer leurs propriétés massiques, spécialement la transparence dans le visible. Le dérivé chloré du parylène, le PPXC, a été utilisé pour cette étude. Les conditions des traitements de surface ainsi que l'influence de l'épaisseur des films et le vieillissement des surfaces modifiées sont détaillés.

2. Matériaux et méthodes

On rappelle que le système de fonctionnalisation est décrit dans le *chapitre 2*. Ce bâti a déjà été utilisé précédemment pour de la photo-CVD de couches de cuivre [128].

Les films minces de PPXC sont déposés sur des substrats de verre ou de silicium par un procédé CVD développé par Gorham [18]. Différentes épaisseurs de film ont été déposées variant de 300 à 1630 nm. Les gaz ou vapeurs sont O₂, H₂O, H₂O₂ et He, ce dernier étant aussi utilisé comme gaz de dilution. Les fractions molaires ont été contrôlées pour chaque traitement en ajustant le flux de gaz vecteur (He) et la pression de vapeur du liquide dans le bulleur selon la méthode décrite ailleurs [54].

Les traitements de surface UV/He des films de PPXC ont été effectués pour étudier les effets des irradiations UV sur la surface polymère sans aucun gaz réactif. Le traitement de fonctionnalisation UV sous courant d'oxygène (appelé UV/O₂) a été expérimenté avec plusieurs fractions molaires en O₂.

Pour ces traitements, le débit total du flux gazeux a aussi été contrôlé afin de prendre en compte le temps de résidence des molécules réactives dans le réacteur.

Pour les traitements UV/H₂O ou UV/H₂O₂, les vapeurs d'eau et de peroxyde d'hydrogène ont été transportées par un faible débit de He et leurs fractions molaires ont été fixées. L'équation de Clapeyron donne la pression de vapeur d'un composé *i* (P_{*i*}) en fonction de la température. La pression de vapeur de l'eau (P_{water}) et du peroxyde d'hydrogène pur (P_{H₂O₂}) à 20 °C sont respectivement: P_{water} = 17.38 Torr et P_{H₂O₂} = 1.52 Torr [91]. Le peroxyde d'hydrogène est une solution aqueuse de 35 wt. % de H₂O₂ dans l'eau. Cette information permet de calculer la pression de vapeur réelle de la solution de H₂O₂ (P_{H₂O₂-sol}) en utilisant la loi de Raoult:

$$P_{H_2O_2-sol} = X_{water} P_{water} + X_{H_2O_2} P_{H_2O_2} \quad \text{Equation 1}$$

Où X_{water} et X_{H₂O₂} sont les fractions molaires en H₂O et H₂O₂ dans la solution liquide. Le calcul donne: P_{H₂O₂-sol} = 13.98 Torr à 20 °C. En première approximation, la fraction molaire dans la phase gazeuse à l'entrée du réacteur d'un réactif *i* (X_{*i*-gas}) à 20 °C est exprimée par la relation:

$$X_{i-gas} = P_i / P \quad \text{Equation 2}$$

Où P est la pression totale. Ainsi, à pression atmosphérique et à 20 °C, la fraction molaire en H₂O et H₂O₂ dans la phase gazeuse à l'entrée du réacteur est: X_{water-gas} = 2.3 % et X_{H₂O₂-gas} = 1.8 %. Les conditions expérimentales sont résumées dans la **table II**.

Table II: Conditions expérimentales des traitements de surface en phase vapeur appliqués à la fonctionnalisation de films minces de parylène (Pression totale 1 atm; température des échantillons 25 °C).

Espèces réactives gazeuses	Débit total de flux Q _T (sccm)	Débit du flux gazeux réactif Q _i (sccm)	Température des échantillons T (°C)	Pression totale P (atm)	Fraction molaire X _i (%)	Temps de traitements τ (min)	Activation UV (254 nm)
He	44	44	25	1	1	10 - 120	on
H ₂ O ^{a)}	17	0.4	25	1	2.3	10 - 30	on/off
H ₂ O ₂ ^{a)}	17	0.3	25	1	1.8	10 - 30	on/off
Air	-	-	25	1	2	10 - 45	on
O ₂ /He ^{b)}	24 - 240	12 - 120	25	1	0.2 - 1	10 - 120	on

a) Vapeur transportée avec He comme gaz vecteur.

b) Pression partielle contrôlée en O₂.

3. Résultats et discussion

3.1. Mouillabilité des surfaces traitées

Les résultats sur la mouillabilité (angle de contact avec l'eau) seront discutés en priorité puisqu'il s'agit de la principale propriété surfacique des films parylène que nous voulons contrôler. Différents

gaz réactifs ont été utilisés dans cette étude et, pour chaque expérience, le temps de traitement τ a été le paramètre principal. Cependant, pour le traitement UV/O₂, les influences du débit total du flux gazeux Q_T et de la fraction molaire en oxygène X_{O_2} ont aussi été explorées. Par exemple, la **figure 1** montre que l'angle de contact à la surface du parylène décroît avec l'augmentation du débit total (tous les autres paramètres étant gardés constants). A partir de 60 sccm (centimètres cubes par minute sous des conditions standard) le débit total Q_T n'a plus d'influence significative. Cette valeur de Q_T est en fait une frontière entre un état transitoire et stationnaire. Le débit total minimal nécessaire pour améliorer l'hydrophilie est d'environ 60 sccm. De la même façon, l'angle de contact chute quand la fraction molaire en oxygène augmente, ensuite, il se stabilise pour des fractions molaires supérieures à 0.2 (**Fig. 2**). Un état stationnaire est trouvé pour X_{O_2} dans la gamme 0.2-1.0. Ces paramètres optimaux mènent à un traitement d'une efficacité maximale avec une quantité minimale d'espèces réactives. Ainsi, ces résultats indiquent qu'il n'est pas nécessaire de travailler avec un débit total élevé et un courant d'oxygène pur. Par conséquent, nous avons sélectionné un débit total de 60 sccm et une fraction molaire en O₂ de 0.5 pour les futures expériences.

Nous devons souligner que l'efficacité du traitement en phase vapeur dépend de la pression partielle en gaz réactif près de la surface de l'échantillon. Sous pression atmosphérique, dans un réacteur qui n'est pas considéré comme parfaitement agité, la pression partielle locale dépend fortement de l'écoulement du gaz et peut donc être significativement différente à la surface de l'échantillon et à l'entrée du réacteur. Effectivement, dans la géométrie du réacteur utilisé, pour de faibles débits totaux de flux, le courant gazeux est préférentiellement entraîné vers la sortie du réacteur, qui est perpendiculaire à l'axe anneau de distribution-substrat, générant un appauvrissement en espèces gazeuses près de la surface de l'échantillon. De fortes vitesses des flux gazeux, c'est à dire un Q_T supérieur à une valeur critique est nécessaire pour obtenir une distribution suffisamment uniforme des gaz à la pression atmosphérique et ainsi un bon contrôle de la pression partielle près de la surface à traiter. Cette valeur a été estimée à environ 60 sccm d'après la **figure 1**. Si l'efficacité du traitement était essentiellement due à des phénomènes en phase gaz alors de faibles temps de séjour des espèces réactives (faibles Q_T) devraient améliorer cette efficacité. Ceci est contraire aux résultats expérimentaux, ce qui permet de conclure que le traitement UV agit essentiellement en phase hétérogène puisque l'activation est seulement efficace quand les gaz réactifs lèchent la surface de l'échantillon.

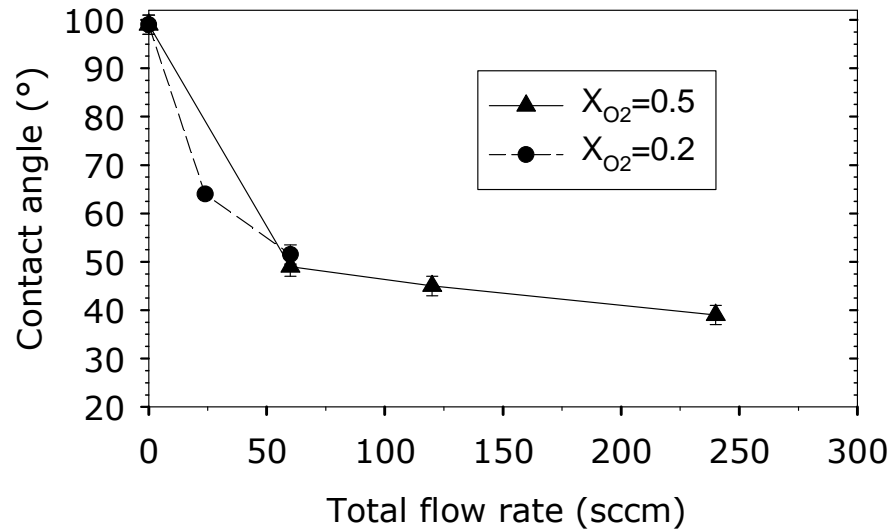


Figure 1: Mouillabilité (gouttes d'eau) des films de PPXC traités sous UV/O₂ en fonction du débit total gazeux Q_T (O₂ + He) pour un temps de traitement τ de 30 min et pour deux fractions molaires en O₂.

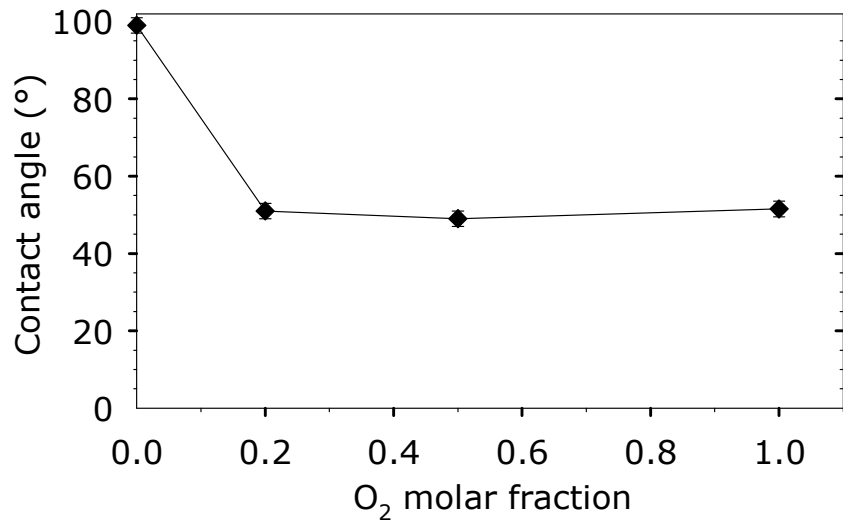


Figure 2: Mouillabilité (gouttes d'eau) des films de PPXC traités sous UV/O₂ en fonction de la fraction molaire d'oxygène X_{O_2} pour un temps de traitement τ de 30 min (débit gazeux total $Q_T = 60$ sccm).

Les mouillabilités (avec des gouttes d'eau) déterminées pour tous les traitements sont données dans la **figure 3**. Il est clair que les traitements qui ont un plus fort impact sur la mouillabilité sont ceux employant des courants d'oxygène et d'air sous irradiation UV. Par exemple, l'angle de contact est abaissé de 100° à environ 6° pour un traitement UV/O₂ de 120 min. Une étude de répétabilité a été réalisée pour le traitement UV/O₂. Trois traitements ont été appliqués aux surfaces de PPXC dans les mêmes conditions ($Q_T = 60$ sccm, $\tau = 120$ min et $X_{O_2} = 0.5$) et le même angle de contact a été obtenu: *c.a.* $6 \pm 1^\circ$. Nous pouvons comparer nos résultats avec une étude pertinente sur la fonctionnalisation de surface de films minces de PPXC par un traitement UV/air [116]. Ces auteurs ont rapportés un angle de contact final d'environ $58 \pm 1^\circ$ après une irradiation de 10 000 mJ/cm². Dans notre étude, nous

trouvons des valeurs comparables: $62 \pm 3^\circ$ après une irradiation UV de $16\,700\text{ mJ/cm}^2$ (30 min de traitement) sous UV/air et $49 \pm 2^\circ$ sous UV/O₂.

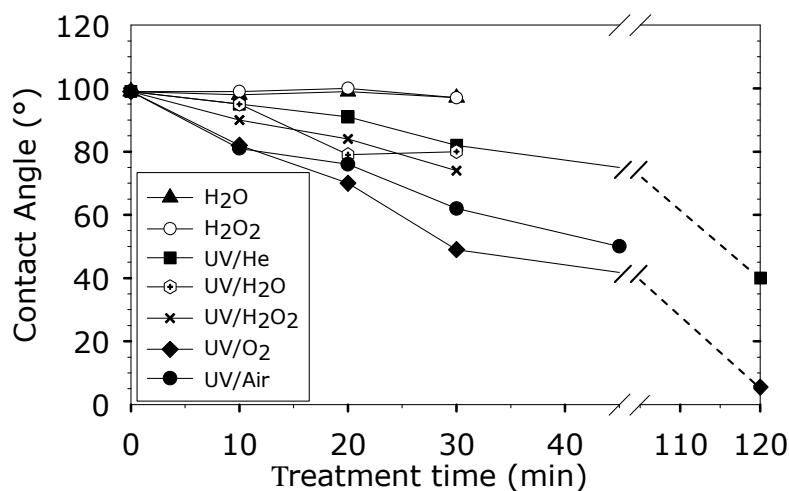


Figure 3: Influence du temps de traitement et de l'atmosphère réactive gazeuse sur l'angle de contact avec l'eau des surfaces des films de PPXC traités. Pour le traitement UV/O₂, les données ont été obtenues avec $X_{O_2} = 0.5$ et $Q_T = 60$ sccm. Pour les autres traitements les conditions sont données dans la table II.

Quelques traitements n'ont pas d'influence sur la mouillabilité: la vapeur d'eau et la vapeur de peroxyde d'hydrogène sans irradiation UV, révélant l'importance des photons UV. A partir des données des **figures 1 et 3** nous avons trouvé que l'angle de contact final après les traitements UV/H₂O, UV/H₂O₂ et UV/O₂ est respectivement de 80° , 75° et 65° (toutes les conditions de traitement sont fixées: $Q_T = 17\text{-}24$ sccm; $\tau = 30$ min). Ceci souligne une meilleure efficacité du traitement UV/O₂.

3.2. Propriétés optiques

Notre objectif pour ces traitements de surface était double: (i) augmenter la mouillabilité de la surface des films et (ii) garder leur transparence optique. La transmittance optique dans la gamme UV-Vis des films déposés sur des substrats de verre a été contrôlée avant et après les traitements. Généralement, les films présentent une excellente transmittance dans le visible (*c.a.* 90 %) et aucune variation significative n'a été observée après les traitements (épaisseurs des films de 300 nm). Quelques traitements ont entraîné une dégradation de la transmittance dans le domaine des UV (autour de 340 nm), *e.g.* UV/He, UV/H₂O₂, UV/H₂O, UV/O₂ et UV/air. Par contre, sans activation UV aucun changement de la transmittance, dans le visible ou dans les UV, n'a été observé en utilisant ces réactifs gazeux (**Fig. 4**).

En comparant les traitements UV/O₂ et UV/He, on a une idée de l'influence d'un gaz réactif ou inerte, respectivement. Les échantillons les plus endommagés après 120 min sous irradiation UV ont été ceux traités sous flux d'He. Ceci révèle un effet dégradant des UV sur les films minces de parylène (scission photolytique). Il est intéressant de noter que les échantillons traités sous UV/O₂ et qui montrent la meilleure hydrophilie subissent une perte de transmittance dans le domaine des UV plus faible que ceux traités sous He: 35 % et 55 %, respectivement. Ainsi, lors de ces procédés de fonctionnalisation au moins deux mécanismes interviennent: (i) les transformations/réactions dans la masse des échantillons induites par les irradiations UV et (ii) l'oxydation de surface due à l'atmosphère réactive. Ce second mécanisme semble limiter les dégradations du polymère observées sous UV seulement et maintient de bonnes propriétés optiques.

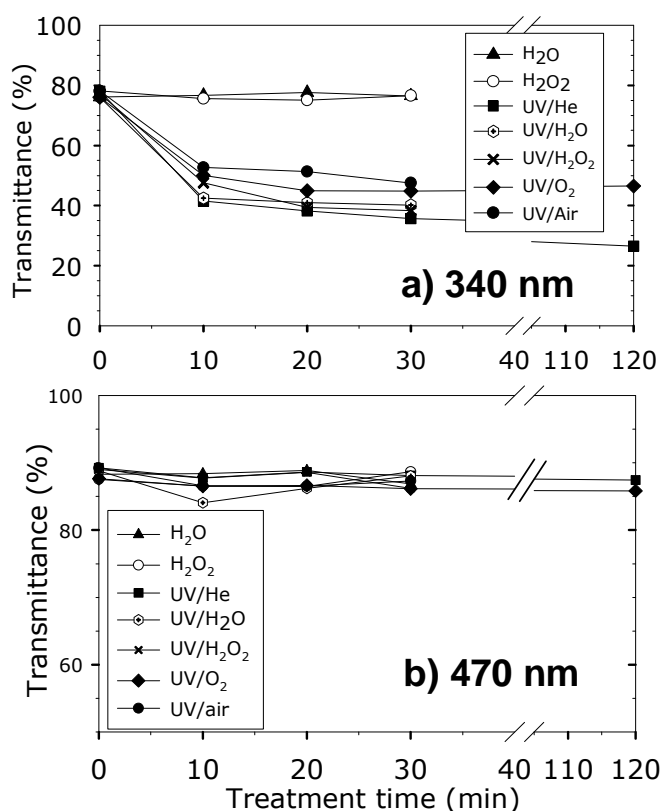


Figure 4: Influence du temps de traitement et de l'atmosphère réactive gazeuse sur la transmittance, à deux longueurs d'onde, des films minces de PPXC déposés sur verre: (a) à 340 nm et (b) à 470 nm.

3.3. Analyses FTIR

Les analyses FTIR-ATR et FTIR-Transmission ont été réalisées sur des films avant et après les traitements de surface. Les spectres montrent les vibrations d'élongation de C=O à 1710 cm⁻¹ et un petit pic vers 1290 cm⁻¹ qui peut être attribué à C-O. L'intensité relative du pic C=O augmente avec le temps de traitement pour tous les traitements sous irradiation UV (**Fig. 5**). Ceci est particulièrement clair pour les traitements UV/air et UV/O₂. Par conséquent, l'amélioration de la mouillabilité observée

après ces traitements est due à l'oxydation de surface et ainsi à la formation de liaisons C-O et C=O. Ces résultats confirment ceux déjà trouvés [116, 123]. Nous avons aussi noté un décalage du pic C=O sur les spectres FTIR après les traitements UV/O₂ en fonction du temps d'irradiation. Ce pic se décale de 1708 cm⁻¹ à 1710 cm⁻¹ et finalement à 1718 cm⁻¹ après des irradiations de 10, 20 et 120 min, respectivement. Ce shift correspond à la transformation d'un aldéhyde α,β -insaturé ou d'une cétone à un ester α,β -insaturé ou à un acide carboxylique. Ceci révèle quelques réactions chimiques impliquées dans le mécanisme de fonctionnalisation.

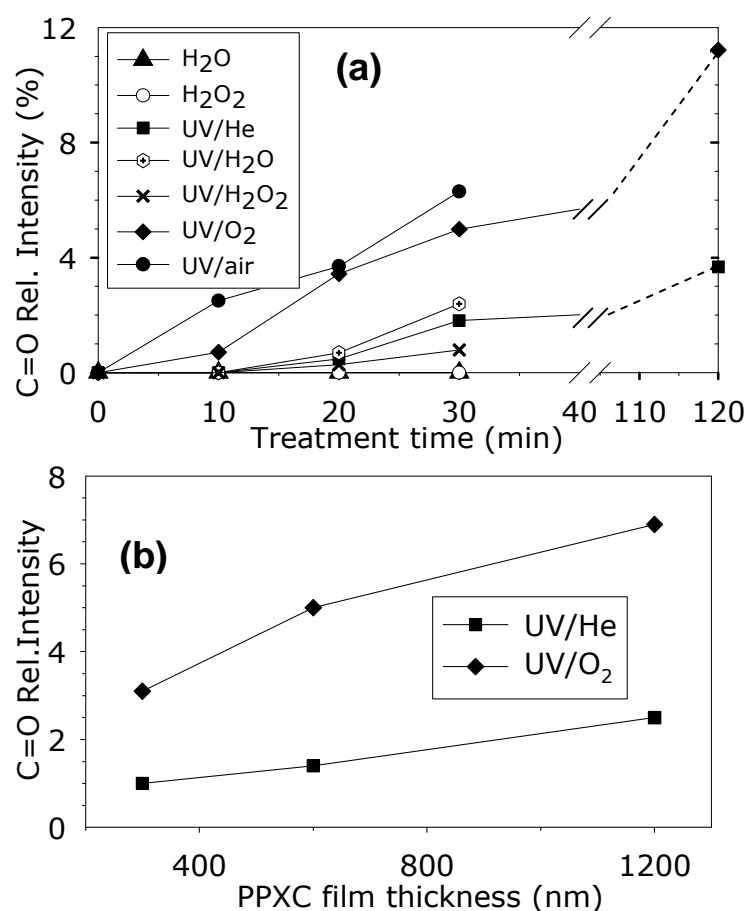


Figure 5: Variation de l'intensité relative du pic IR de C=O (1710 cm⁻¹) en fonction de (a) le temps de traitement et (b) l'épaisseur des films de PPXC pour différentes atmosphères réactives gazeuses. Les données ont été obtenues par spectrométrie ATR et étaient très similaires aux mesures en transmission. Les conditions de traitement de (a) et (b) sont données dans la table II, à l'exception de UV/O₂ où $Q_t = 60$ sccm et $X_{O_2} = 0.5$. Le temps de traitement de (b) était de 2 h.

Une analyse détaillée permet d'identifier les réactions impliquant la chaîne aliphatique et/ou les cycles aromatiques. Nous observons les vibrations d'élongation C-H des groupements méthylènes (-CH₂-) à 2935 et 2865 cm⁻¹ de la chaîne. Après les traitements UV, l'intensité de ces pics décroît et le pic à 2865 cm⁻¹ est décalé vers 2873 cm⁻¹ (après 120 min sous UV/O₂). Ceci indique que la structure linéaire aliphatique est cassée par les irradiations UV et la bande à 2873 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations asymétriques de déformation angulaire des C-H des méthyles (-CH₃). De plus, la bande à

1494 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des C-H des méthylènes; l'intensité de cette bande décroît après le traitement et une nouvelle bande apparaît vers 1440 cm^{-1} (vibrations asymétriques de déformation des C-H des méthyles). Ainsi, il est clair que les réactions d'oxydations ont lieu sur la chaîne aliphatique. Nous pouvons aussi analyser les groupes de fréquences des cycles aromatiques. Sur les spectres IR une petite bande est observée vers 1612 cm^{-1} ; elle correspond aux vibrations d'élongation des cycles aromatiques (C=C-C) [123]. Nous trouvons ces bandes dans tous les spectres, indépendamment du traitement. Ceci indique que les carbones du cycle ne sont pas impliqués dans les réactions de fonctionnalisation dans le sens où il n'y a aucune évidence concernant l'ouverture du cycle. De plus, d'autres bandes sont observées à 3035 et 3077 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation des C-H aromatiques et à 1051 cm^{-1} due à C-Cl [129]. L'intensité de ces trois bandes décroît légèrement lorsqu'on augmente le temps de traitement. Ceci indique que les substituants sur les cycles aromatiques sont impliqués dans les réactions de fonctionnalisation comme décrit antérieurement [129].

3.4. Analyses XPS

Les analyses XPS des films de PPXC fournissent des informations sur la structure chimique des surfaces modifiées de parylène. Les analyses des échantillons de PPXC non traités révèlent que l'oxygène n'était pas présent à la surface même sous la forme d'une couche de contamination atmosphérique (Fig.6). Les différents éléments sont identifiés à des groupes fonctionnels dans la **table III**.

Le niveau d'énergie de cœur Cl 2p montre au moins deux espèces Cl correspondant aux liaisons Cl-C à 200.2 et 201.6 eV. Dans des travaux antérieurs, des analyses XPS de films minces de PPXC montrent aussi deux composantes attribuées à Cl 2p_{3/2} et Cl 2p_{1/2} trouvés à 200.8 et 202.4 eV, respectivement [68]. Le splitting du spin orbital est alors d'environ 1.6 eV. Selon ces travaux, nous identifions nos deux contributions à Cl 2p_{3/2} et Cl 2p_{1/2} et le splitting est proche de 1.4 eV pour les films de PPXC non traités. La différence des énergies de liaison des Cl 2p peut être expliquée par la variation dans la composition en Cl des couches de PPXC. De plus, pour plusieurs polymères, les données de la littérature donne Cl 2p_{3/2} à 200.1 eV pour les cycles mono-chlorés et 200.7 eV pour les cycles bi-chlorés [65-67]. Ceci indique que nos échantillons sont principalement des cycles mono-chlorés mais contiennent probablement un léger excès de Cl.

Une étude a démontrée que, après recuit des films minces de PPXC à 200 °C pendant 60 min, le pic Cl 2p_{3/2} se décale de 200.8 à 200.5 eV à cause de la présence d'oxygène à la fin des chaînes [68]. Nous avons observé ces résultats après 120 minutes de traitement UV/O₂ avec un shift de 200.2 à environ 200,0 eV de Cl 2p_{3/2}. Selon cette étude, ceci est associé à la présence de O dans

l'environnement des espèces Cl (**Fig.6**). Le pic O 1s apparaît après 10 minutes de traitement et s'intensifie quand τ augmente. La largeur à mi-hauteur du pic O 1s met en évidence au moins deux espèces de O: O=C (532 eV) et O-C (533.5 eV) [70-72]. L'origine des carbones oxygénés (aromatiques ou aliphatiques) ne peut pas être identifiée à ce stade [116].

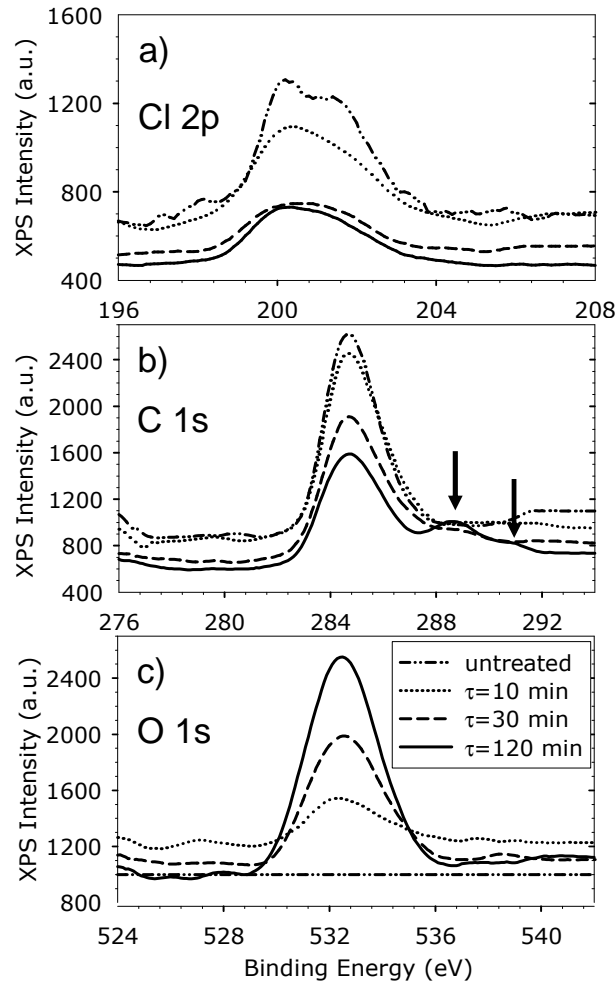


Figure 6: Spectres XPS en haute résolution des films minces de PPXC traités sous atmosphère UV/O₂ à différents temps: (a) Cl 2p, (b) C 1s et (c) O 1s ($Q_T = 60$ sccm et $X_{O_2} = 0.5$).

Table III: Energies de liaison (B. E.) XPS des groupements chimiques contenant les atomes Cl, C et O identifiés à la surface des films minces fonctionnalisés de parylène.

Composant	Identification	B. E. (eV)	Réf.
Cl1	Cl-C (Cl 2p _{3/2})	200,0 - 200,2	[65-67]
Cl2	Cl-C (Cl 2p _{1/2})	201,6	[68]
C1	C-C (Sp ² et Sp ³)	284,7	[65]
C2	C-Cl et C-O	286,0 -286,3	[65, 69]
C3	C=O et C(O)O	287,5 - 288,8	[69, 130]
C4	O-C(O)O	291,0	[131, 132]
O1	O=C	532,0	[70, 71]
O2	O-C	533,5	[70, 72]

Les changements du pic C 1s avec le temps de traitement UV/O₂ apportent une meilleure connaissance des mécanismes de fonctionnalisation. Au moins deux espèces sont présentes à la fois pour les films non traités et après 10 minutes de traitement UV/O₂. Elles sont attribuées aux liaisons des C-C aromatiques et aliphatiques (284.7 eV) et aux liaisons C-Cl et C-O (286-286.3 eV). Une troisième espèce C apparaît à $\tau = 30$ minutes correspondant aux groupements C=O et C(O)O (287.5-288.8 eV). Ce temps d'irradiation correspond à une dose d'environ 16700 mJ/cm². On peut remarquer que les mêmes espèces sont trouvées dans une étude comparable pour une irradiation de 10000 mJ/cm² sur des films minces de PPXC et PPXN [116]. Une dernière espèce carbonée O-C(O)O apparaît après un traitement de fonctionnalisation de 120 minutes (énergie de liaison C 1s trouvée à 291 eV) [65, 69, 130-132].

Des analyses quantitatives XPS permettent de corréler la composition surfacique des échantillons traités à l'UV/O₂ avec la formule théorique chimique du PPXC (Fig. 7). Ce polymère contient un atome de Cl pour huit atomes de C dans une unité monomère, c'est-à-dire: C 89 at. % and Cl 11 at. %. Les données expérimentales XPS donnent approximativement pour toutes les analyses: C 85 at. % et Cl 15 at. %. Ces résultats indiquent que la structure chimique réelle n'est pas exactement mono-chlorée mais contient un excès de chlore et ceci en accord avec le shift de Cl 2p_{3/2} mentionné ci dessus. La figure 7 montre aussi que le pourcentage atomique d'O augmente avec le temps de traitement tandis que ceux de C et Cl décroissent.

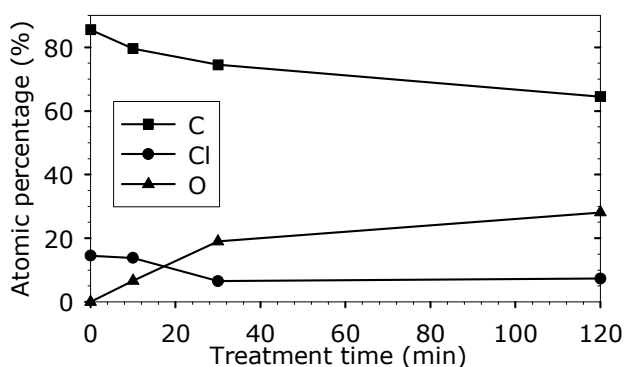


Figure 7: Influence du temps de traitement UV/O₂ sur la composition relative des films minces de PPXC déterminée par des analyses XPS quantitatives ($X_{O_2} = 0.5$ et $Q_T = 60$ sccm).

3.5. Mécanisme de fonctionnalisation

Le traitement UV/O₂ est le plus efficace pour améliorer l'hydrophilie et le pic C 1s est le pic le plus informatif pour déterminer la structure. Par conséquent, la variation des quatre composantes du pic C 1s définis dans la table III a été analysée en fonction du temps de traitement UV/O₂ (Fig. 8). Le pourcentage relatif en carbone C1 décroît avec le temps de traitement alors que C2 croît seulement pendant les 10 premières minutes et ensuite reste constant; C3 et C4 augmentent de manière continue.

Ces résultats expérimentaux appuient le mécanisme de fonctionnalisation de surface suivant: La formation consécutive de liaisons C-O se produit, ensuite des groupements aldéhydes, d'acides carboxyliques, et finalement d'espèces carbonates OC(O)O. Evidemment, ces espèces oxygénées peuvent coexister sur la surface mais avec une concentration relative dépendant du temps comme il a été observé. Ceci est aussi suggéré par d'autres auteurs [116, 122]. Ces réactions résultent probablement de l'interaction entre de l'oxygène moléculaire et des sites radicalaires qui proviennent de scissions photolytiques de la chaîne aliphatique [116]. Cependant, la participation des liaisons C-H des carbones des cycles aux réactions de fonctionnalisation n'est pas clairement démontrée puisque des controverses existent dans la littérature. Bera *et al.* [129, 133] ont étudiés la photo-oxydation des parylènes C et N à $\lambda > 300$ nm. Ils prédisent une ouverture de cycle avec la formation d'acides carboxyliques à la fois aliphatiques et aromatiques. Fortin et Lu ont travaillé sur la dégradation UV à 254 nm du parylène et ils ont conclu qu'une dose de 13 000 mJ/cm² n'affecte pas vraiment le spectre IR dans les régions des carbones des cycles et donc ils affirment qu'aucune ouverture de cycle ne se produit. Il a aussi été démontré que des irradiations UV à 254 nm sur des surfaces de PPXC rend possible la suppression sélective des films par photolithographie [122]. La photo-oxydation entraîne la solubilisation des zones indésirables de PPXC dans une solution aqueuse basique (comme NaOH 2 wt. %). Les acides carboxyliques sont fortement solubles dans les solutions basiques. Le fait que les films de PPXC soient insolubles et deviennent solubles dans des solutions basiques après des traitements UV révèle la formation d'acides carboxyliques. Ceci met en évidence une oxydation préférentielle des carbones des chaînes.

Nos résultats XPS confirment la formation d'acides carboxyliques mais aussi d'autres espèces oxygénées mais ne permettent pas de conclure si l'oxydation se produit sur les chaînes ou sur les cycles. Par contre, les spectres IR révèlent des oxydations sur les chaînes aliphatiques et des réactions possibles sur les cycles aromatiques sans aucune ouverture de cycle.

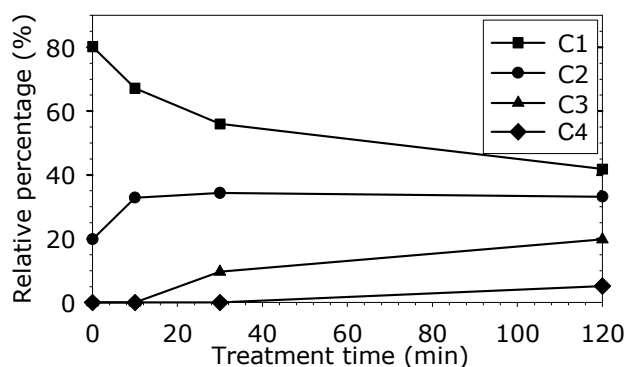


Figure 8: Contribution relative des divers composés contenant du C (C1, C2, C3 et C4) des films PPXC traités UV/O₂ en fonction du temps de traitement. Les données sont déterminées à partir de la déconvolution des spectres XPS du C 1s reporté dans la Fig. 6 ($X_{O_2} = 0.5$ et $Q_T = 60$ sccm).

3.6. Etude du vieillissement des traitements

La connaissance de la stabilité des surfaces fonctionnalisées de PPXC est un sujet important. Des mesures de mouillabilité des surfaces traitées ont été effectuées après plusieurs jours de vieillissement (**Fig. 9**). Les films traités avec UV/He sont assez stables indépendamment du temps de traitement. Dans le pire des cas, l'angle de contact varie de 40° à 44° en 10 jours (perte d'efficacité de 10 %). Pour le traitement UV/O₂, qui est le plus efficace pour produire des surfaces très hydrophiles, le temps de vieillissement montre quelques effets sur la valeur de la mouillabilité. L'angle de contact varie de 39° à 58° après 15 jours de vieillissement pour un temps de traitement τ de 30 minutes et il change de 5° à 8° pour $\tau = 120$ min. Quelque soit la durée du post traitement, la variation relativement faible de l'angle de contact sur une longue période montre la très bonne stabilité des films fonctionnalisés.

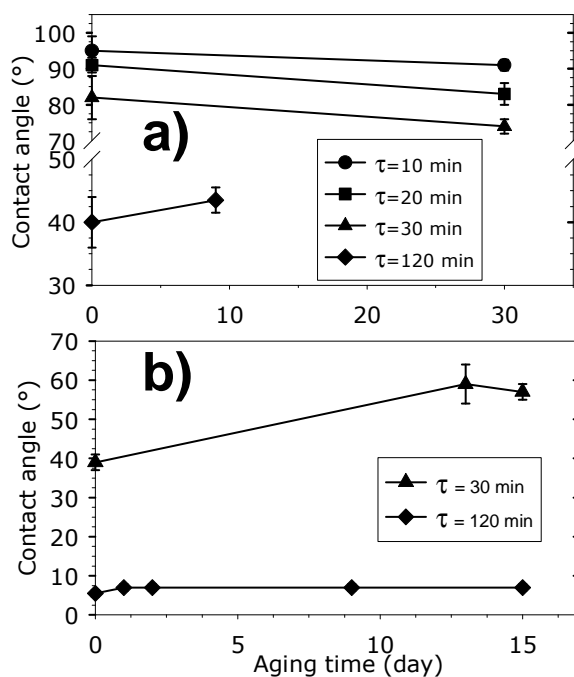


Figure 9: Influence du vieillissement sur la mouillabilité (gouttelettes d'eau) de films minces fonctionnalisés de PPXC. Les surfaces de PPXC ont été traitées par (a) UV/He (temps de traitement $\tau = 10, 20, 30$ et 120 min; $Q_T = 44$ sccm) et (b) UV/O₂ ($\tau = 30$ et 120 min; $X_{O_2} = 0.5$; $Q_T = 60$ et 240 sccm).

3.7. Influence de l'épaisseur des films

Il a été montré que l'épaisseur des films de PPXC a une influence sur le nombre de terminaisons réactives de chaînes qui sont présentes à la surface des films [68]. Il est alors possible que l'épaisseur ait un effet sur les traitements de fonctionnalisation. Des films d'épaisseurs allant de 300 à 1630 nm ont été traités sous UV/O₂ ($Q_T = 60$ sccm; $X_{O_2} = 0.5$), UV/He et UV/air. Le temps de

traitement était dans tous les cas 120 minutes. Pour tous les traitements, l'angle de contact a été trouvé indépendant de l'épaisseur des films.

Les spectres FTIR en transmission des films traités UV/O₂ (déposés sur des substrats de silicium) montrent un accroissement de l'intensité relative du pic de C=O (1710 cm⁻¹) avec l'augmentation de l'épaisseur des films. Mais, pour le traitement UV/He, l'intensité du pic C=O est très faible comme il était attendu pour ce traitement sous gaz inerte et elle reste relativement constante. Ces analyses confirment que le procédé de fonctionnalisation UV/O₂ affecte à la fois la surface et la masse des films. Comme mentionné ci-dessus, le mécanisme dans la masse est induit par des scissions photolytiques dues à la pénétration profonde des photons. Le fait que l'intensité relative des C=O augmente avec l'épaisseur du film prouve la diffusion des espèces oxygénées à partir de l'atmosphère réactive.

Pour compléter ces données, des analyses de spectrophotométrie UV-Vis ont été réalisées sur des échantillons déposés sur des substrats de verre. Pour les traitements UV/O₂, UV/air et UV/He l'épaisseur des films n'a pas d'influence sur la transmittance dans le domaine du visible, *e.g.* 470 nm (**Fig. 10**). La transmittance reste élevée et proche d'une valeur moyenne de 90 %. Cependant, l'effet des traitements est significatif dans le domaine UV. Par exemple, à 340 nm la transmittance décroît quand l'épaisseur augmente pour tous les traitements en présence d'UV. Ceci est en accord avec la loi d'absorption de Beer-Lambert, confirmant que la profondeur affectée par le traitement augmente avec l'épaisseur du film, voire même correspond à l'intégralité du film.

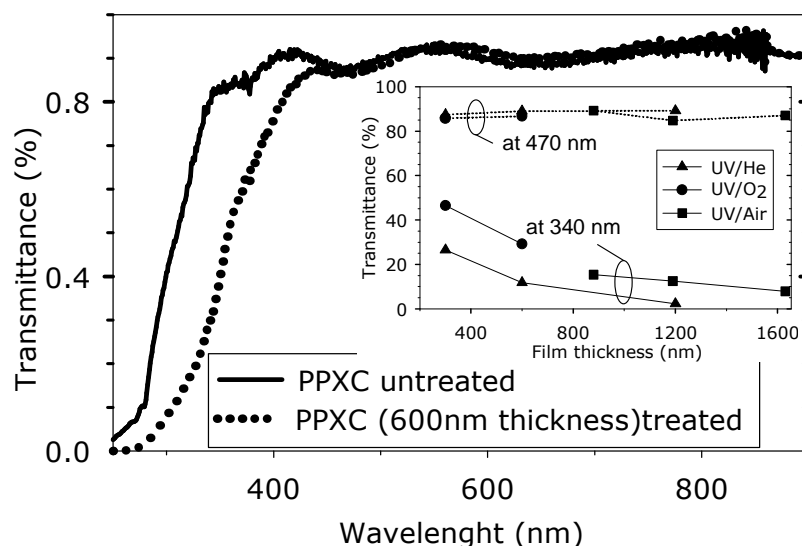


Figure 10: Transmittance à 340 et 470 nm de films minces de PPXC déposés sur des substrats de verre en fonction de l'épaisseur des films pour différents traitements de surface. Les conditions du traitement UV/O₂ étaient $Q_T = 60$ sccm et $X_{O_2} = 0.5$. Le temps de traitement τ était constant pour tous les traitements (120 min).

4. Conclusions

Ce travail avait pour but d'étudier différents traitements de fonctionnalisation de surfaces de parylène C par irradiation UV à 254 nm sous des atmosphères gazeuses réactives variables. L'enjeu était de développer des traitements efficaces et stables dans le temps, compatibles avec le procédé de CVD, pour améliorer l'hydrophilie sans altérer les propriétés optiques des films minces. Quelque soit l'atmosphère gazeuse réactive (H_2O_2 , H_2O , O_2 , air, He) la présence d'UV s'est montrée indispensable pour modifier la surface. Le traitement UV/ O_2 révèle la meilleure efficacité; il permet de faire chuter l'angle de contact avec l'eau de 100° à 6° en gardant une excellente transparence dans le visible. Ainsi, la surface hydrophobe du parylène C peut être rendue fortement hydrophile par cette méthode en voie sèche. De plus, les films fonctionnalisés par UV/ O_2 ont été soumis à un vieillissement de plusieurs jours sous atmosphère ambiante et une variation maximale de 20 % de l'angle de contact avec l'eau a été obtenue après 15 jours. Ceci révèle la bonne stabilité de ces surfaces modifiées de PPXC.

Le mécanisme de fonctionnalisation de surface a été exploré. Des aldéhydes, des acides carboxyliques et des carbonates sont les espèces principalement formées. Des réactions d'oxydation se produisent essentiellement sur la chaîne aliphatique. Les cycles aromatiques sont impliqués, mais sans ouverture des cycles. Enfin, l'influence de l'épaisseur des films de PPXC sur l'efficacité du traitement appuie l'hypothèse d'un mécanisme double: (i) une photo-oxydation de surface par les atmosphères gazeuses oxydantes et (ii) des réactions photolytiques en masse impliquant des espèces O diffusant à partir de la surface externe.

Ces chapitres consacrés au parylène ont tenté de faire le tour, aussi largement que possible, des qualités et des limites de ce matériau et de son procédé de dépôt. Nous verrons dans un chapitre (*chapitre 7*) plus applicatif qu'il est intéressant d'exploiter les propriétés du parylène. Cependant, les quelques contraintes qui l'accompagnent nous amène à nous tourner vers d'autres polymères et d'autres procédés plus flexibles. En effet, le projet verre digital possède un cahier des charges assez exigeant auquel le procédé parylène ne répond pas suffisamment, notamment à cause de la pression très basse de dépôt. Le *chapitre 6* est donc consacré à l'exploration d'un autre procédé CVD qui, d'après les quelques premiers résultats, semble très prometteur.

Chapitre 6

Dépôts de polymères par photo-CVD

Les résultats des études sur le parylène nous ont amené à nous intéresser à d'autres systèmes de dépôts CVD de polymères fonctionnant à des pressions plus élevées pour réaliser des films minces de différentes natures. Nous avons donc développé au CIRIMAT un procédé de *photo-CVD original* par sa configuration et en particulier par son système d'activation qui se fait *uniquement en phase gazeuse*. Ce bâti se distingue du procédé de dépôt parylène par son mode d'activation mais surtout par sa capacité à opérer le plus près possible de la pression atmosphérique. La contrainte majeure du procédé COMELEC étant sa pression très basse de dépôt, la flexibilité de cet autre dispositif a pour principal objectif l'encapsulation de liquides de plus grandes volatilités que ceux utilisables dans le procédé parylène.

1. Dépôts de films minces polymères

Les premiers essais réalisés avec ce nouveau procédé de dépôt ont été orientés vers une qualification de ce bâti par des tests de faisabilité. Il a été réalisé un screening assez large d'espèces monomères reconnues pour leurs caractères photo-polymérisables et/ou photo-amorçables (avec un photo-amorceur) et donc susceptibles d'être photo-polymérisées par ce procédé. Ces premiers résultats ont aussi permis de faire évoluer la conception du bâti comme on l'a vu dans le *chapitre 2*.

1.1. Choix des monomères et du photo-amorceur

1.1.1. Les monomères

Les monomères ont été choisis principalement pour leur caractère photo-polymérisable à la longueur d'onde utilisée (254 nm). Il s'agit d'acrylates souvent utilisés en photo-polymérisation en phase gazeuse ou condensée (*chapitres 1 et 2*). L'absorption de ces composés à 254 nm est vérifiée par spectrophotométrie UV-Vis (**fig. 1**). On note que l'éthanol a été choisi car il absorbe très peu à cette longueur d'onde, il est donc relativement inerte sous les UVC. La valeur de l'absorption peut être corrélée au pouvoir photo-polymérisable de ces monomères. On note d'une part que les meilleures réactivités sont celles de l'AA et du PEGDA et que d'autre part le MMA et le HEMA ont une efficacité à l'activation UV comparable.

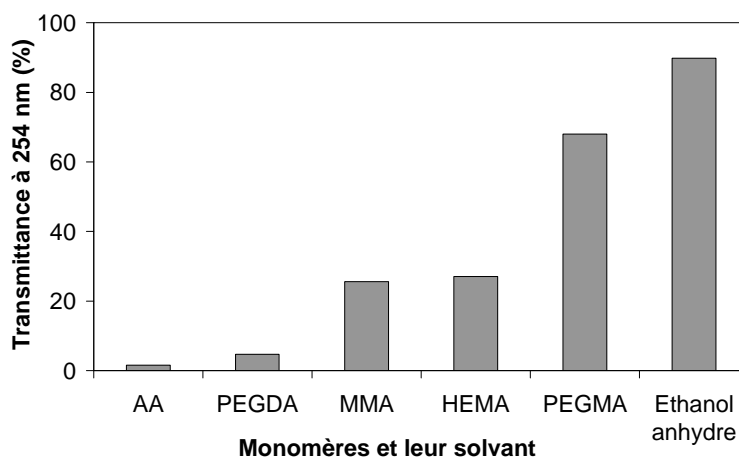


Figure 1: Transmittance à 254 nm des spectres d'absorption dans l'UV de composés monomères acrylates en solution dans de l'éthanol anhydre (à une concentration de 0,4 µl/ml).

1.1.2. Le photo-amorceur

Un photo-amorceur a été utilisé pour augmenter la réactivité de certains produits. En effet, étant donné la configuration de notre bâti et surtout son mode d'activation, nous avons une faible

marge de manœuvre pour modifier le temps de séjour des espèces dans la zone d'activation UV, celle-ci étant contrôlée par le flux gazeux total et la pression de dépôt (5- 40 Torr). Un photo-amorceur nous permet d'accélérer la cinétique d'initiation et donc de ne pas être limité par ce facteur pour le choix des monomères. La sélection de ce composé photo-amorceur a été motivée par plusieurs critères. Celui-ci devait être très réactif à la longueur d'onde utilisée et être stable dans le temps pour éviter des phénomènes de jaunissement au niveau des couches déposées.

Notre choix s'est tourné vers l'IRGACURE 184 de CIBA. Sa formule ainsi que le mécanisme de création de radicaux sont présentés dans la **figure 2**. On peut voir sur la **figure 3** que le coefficient d'extinction est très grand à 254 nm ce qui induit une forte absorbance à cette longueur d'onde. On peut ajouter, à cette qualité de réactivité, une bonne stabilité dans le temps de ce produit qui a déjà été utilisé par ESSILOR pour d'autres applications.

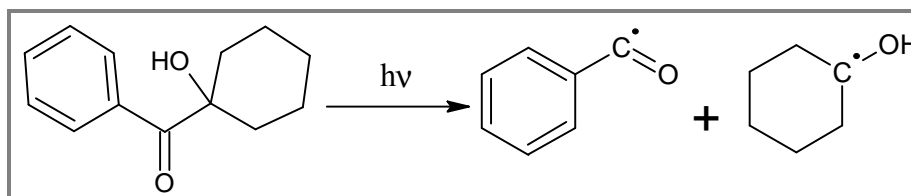


Figure 2: Réaction de photo-scission sous UVC de l'IRGACURE 184 (1-Hydroxycyclohexyl-phényl-cétone).

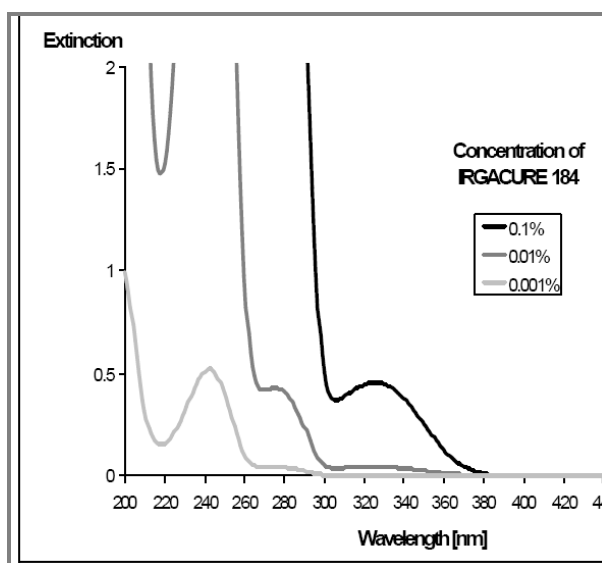


Figure 3 : Spectre d'absorption de l'IRGACURE 184 (en solution dans l'acétonitrile).

1.2. Mécanisme de polymérisation

La réaction de polymérisation des acrylates se fait suivant un mécanisme radicalaire en chaîne. Le mécanisme général de cette réaction photo-initiée est présenté sur la **figure 4** avec une étape d'initiation (1), de transfert (2), de propagation (3) et enfin de terminaison (4) et (5). Le composé PI peut être le monomère ou bien un photo-amorceur. La terminaison peut se faire par recombinaison du

polymère radicalaire en croissance avec un radical photo-amorceur (4) ou avec une autre chaîne polymère radicalaire (5) [29]. L'étape (4) de terminaison est appelée terminaison primaire (car il y a recombinaison de la chaîne avec un radical primaire), et d'autres réactions qui ne sont pas reportées sur la **figure 4** peuvent se produire : des transferts de chaînes, de recombinaison des radicaux primaires et des réactions de disproportionation [32].

Dans le cas des monomères photo-polymérisables (donc qui ne nécessitent pas la présence de photo-amorceur de polymérisation), l'étape d'initiation se fait par scissions photolytiques de liaisons des monomères sous les UV. Une étude antérieure a décrit cette étape du mécanisme pour le monomère acrylate de méthyle (MA), la réaction est donnée dans la **figure 5** [29].

Cette réaction est en concurrence avec la réaction exposée sur la **figure 6**, présentant l'effet de l'oxygène sur la polymérisation. L'un des principaux inconvénients de la photo-polymérisation radicalaire est sa sensibilité à l'oxygène. Ce dernier réagit avec un radical monomère (ou polymère) pour former un radical peroxyde qui est peu réactif par rapport au radical initial inhibant ainsi la réaction de polymérisation. L'oxygène agit comme un agent de terminaison de chaîne et diminue fortement la vitesse de polymérisation, c'est pourquoi les réactions de polymérisation des acrylates doivent se faire idéalement en absence d'oxygène [134, 135].

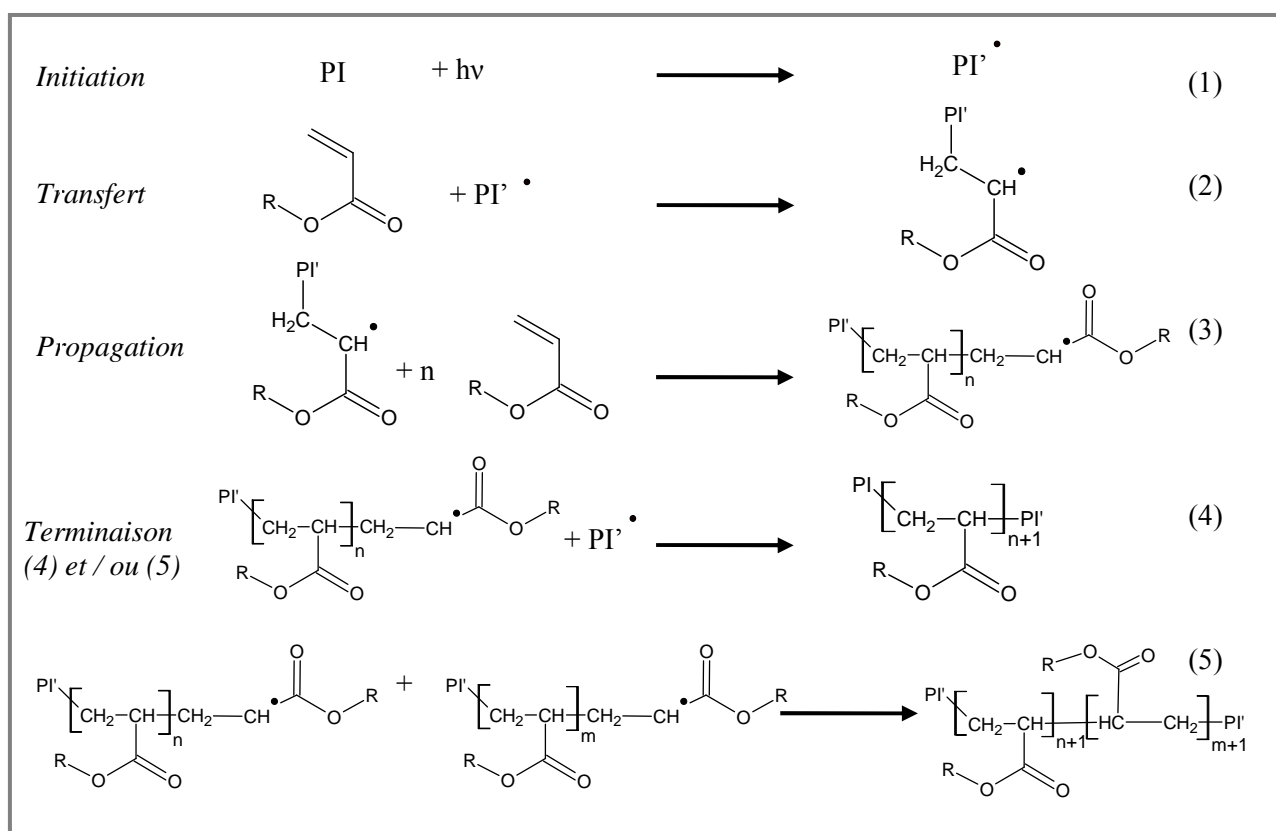


Figure 4: Mécanisme de polymérisation radicalaire des acrylates.

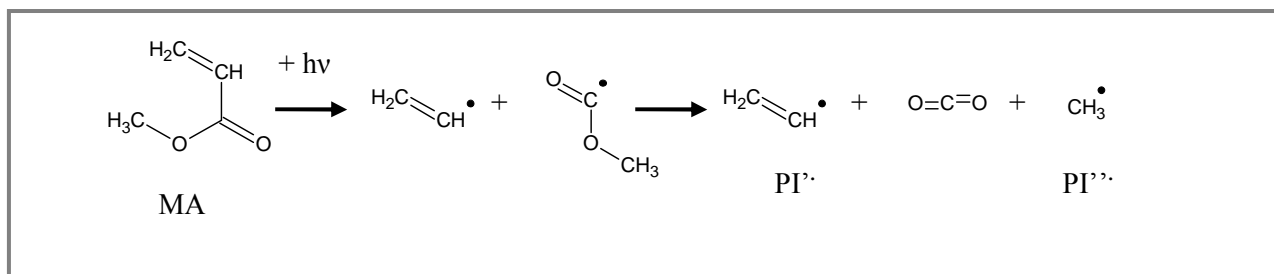


Figure 5: Etape d'initiation de la réaction de photo-polymérisation du poly(acrylate de méthyle) (PMA).

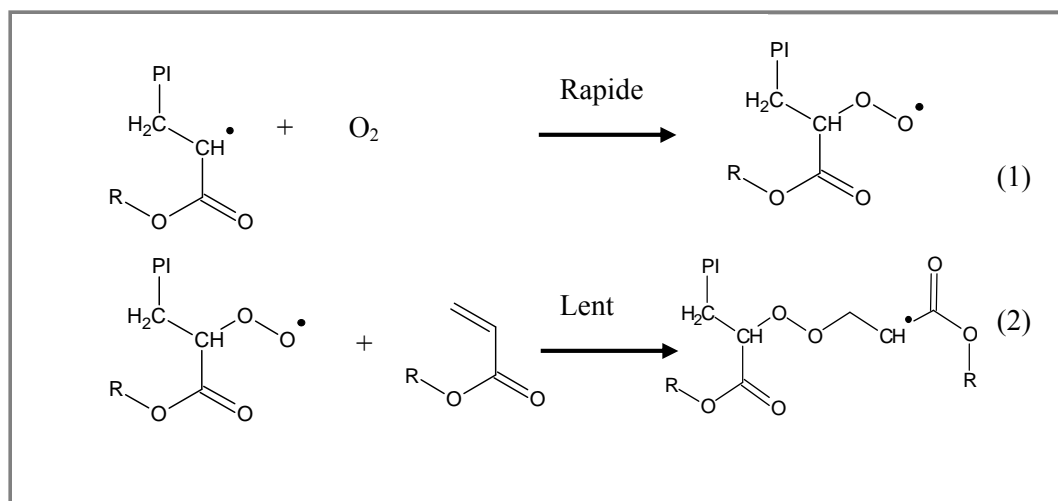


Figure 6: Réaction d'inhibition de la polymérisation des acrylates par le dioxygène

1.3. Essais de faisabilité du procédé

L'originalité du bâti rend nécessaire une étape de validation du procédé. Les premiers essais sont donc exploratoires et visent à prouver la faisabilité de dépôts de polymères par cette méthode (**table I**). Nous choisissons de réaliser cette étape par un screening aussi large que possible de monomères présentant a priori les caractéristiques adéquates pour être utilisés dans ce procédé de photo-CVD. Ce screening doit d'ailleurs aussi nous permettre de définir de manière plus fine les contraintes en termes de propriétés que le procédé impose aux monomères.

Le **PEGDA** est le premier précurseur utilisé pour tester le bâti de photo CVD. Des dépôts solides blanchâtres irréguliers ont été obtenus sur la surface de nos substrats de silicium. La majeure partie du dépôt est formée de gouttelettes de monomère polymérisées ou encore liquides. Cependant, malgré ces premières expériences encourageantes, la trop forte viscosité de ce produit (61 cp) le place en limite des conditions optimales d'injection ce qui nous dissuade de continuer sur cette voie.

Le **PEGMA** possède une volatilité plus importante et une viscosité inférieure ce qui nous a permis d'obtenir une couche fine et inhomogène de polymère en surface d'un wafer de silicium. On note

cependant la présence de gouttes non polymérisées sur le substrat issues de la buse d'injection probablement engendrées par la trop grande viscosité du produit. L'addition d'une faible quantité de photo-amorceur (1 % en masse) améliore légèrement le résultat final en termes d'homogénéité.

Les propriétés de viscosité et de tension de vapeur du monomère de l'**acide acrylique (AA)** sont très éloignées de celles des deux oligomères précédents. L'acide acrylique s'est révélé être un très bon candidat pour notre procédé. Il a été possible de former des films de bonnes qualités bien que inhomogènes radialement sur un wafer de silicium. De plus, il a été observé la présence d'une fine couche de polymère sur toutes les parois du réacteur, démontrant ainsi une réaction en phase vapeur très efficace. Cependant, le bâti n'est pas adapté à l'utilisation de produits corrosifs et très volatils à cause, notamment, de la faiblesse de son système d'extraction. Les essais ont dû être stoppés mais des modifications du bâti ont rapidement été imaginées avec en particulier un système d'isolement du bâti.

L'**acrylate d'éthyle (EA)** a été choisi pour ses propriétés proches de celles de l'AA. L'utilisation de ce monomère très volatil s'est vite avérée impossible dans l'état actuel du bâti principalement à cause de son odeur très forte. Mais, un premier essai prometteur a confirmé les propriétés idéales de ce monomère et le grand intérêt à poursuivre les modifications du bâti pour ne pas être limité, dans le choix des monomères, par des déficits techniques.

Le **HEMA** s'est avéré être un bon compromis entre les propriétés des monomères précédents. Ce précurseur possède des propriétés qui semblent en accord avec le procédé et sa faible toxicité ainsi que sa volatilité intermédiaire le rendent facile de manipulation. Les résultats obtenus sont encourageants. Sans photo-amorceur, les dépôts sont de qualités moyennes avec la présence de gouttes non polymérisées. Un ajout d'Irgacure améliore la qualité des dépôts.

Les tests avec le précurseur du **parylène C** dissout dans de l'éthanol anhydre n'ont pas été optimisés mais il a toutefois été possible d'obtenir quelques gouttelettes polymérisées à partir du dimère C et de 2 % en masse d'Irgacure. Une étude sur les paramètres du bâti ainsi que sur le solvant pourrait nous permettre de déposer un film de parylène C.

A partir de ces résultats, il a été possible de définir un profil pour le choix des monomères. L'étape clef de ce procédé est la vaporisation des monomères. Or, cette vaporisation est facilitée pour des monomères peu visqueux et très volatils. Les expériences utilisant l'acide acrylique et l'éthyle acrylate en sont les témoins. La **figure 7** nous permet de visualiser la zone dans laquelle les propriétés des précurseurs sont idéalement adaptées au procédé. Cependant, afin de pouvoir élargir la gamme des monomères utilisables, il a été apporté les modifications décrites dans le paragraphe 2.3.1 (**conception du bâti**), avec notamment la chambre de vaporisation et de mélange. De plus, il a été montré que

l'utilisation d'un photo-amorceur peut compenser une éventuelle lacune en termes de photo-réactivité des monomères.

Le **HEMA** a donc été choisi comme monomère « **modèle** » pour des essais complémentaires avec les améliorations techniques apportées au bâti. Le **MMA** (méthacrylate de méthyle) a des propriétés physiques proches de celles du EA, il est peu toxique et son utilisation est reportée dans de nombreuses études ce qui nous donne des points de comparaison. Il a donc également été sélectionné pour cette fonction de monomère « **modèle** ».

Table I : Conditions de dépôt de films polymères par Photo-CVD : Pourcentage massique de photo-amorceur PI, différentiel de pression ΔP , pression totale P_T , débit de gaz vecteur Q_{N_2} , temps d'ouverture de la buse d'injection t_{on} , fréquence d'injection f .

Monomère	PI ^{a)} (%w)	Solvant	Conditions de dépôt			Paramètres d'injection		Film obtenu
			ΔP (bar)	P_T (Torr)	Q_{N_2} (sccm)	t_{on} (ms)	f (Hz)	
PEGDA	0	Aucun ou eau permutée	2,8	20	5000	2	5	Ilots blancs polymérisés
PEGMA	0	Aucun ou eau permutée (5 %v) ou Ethanol anhydre (13 %w)	2,8	20	5000	1	10	Film polymère + gouttes liquides
	1	-	2,8	37	5000	1	5	Film polymère + gouttes polymérisées
AA	0	-	2,8	20	500	1	5	Film polymère
EA	0	-	2,8	10	1000	1	5	Film polymère
HEMA	0	Aucun ou éthanol anhydre (30 %w)	2,8	20-6	200-250-500	1	2	Film polymère + gouttes liquides
	1	-	2,8	6	500-250	1	2 ou 1	Film polymère blanchâtre
	1	Ethanol anhydre (30 %w)	2,8	6	500-250	1	2 ou 1	Film polymère + gouttes liquides
MMA	2	-	2,8	6	250	1	1 ou 2	Film polymère transparent, légèrement diffusant
Paracyclophane Chloré	2	Ethanol anhydre (2 %w paracyclophane)	2,8	20	2500	1	5	Dispersion de gouttelettes polymérisées

a) IRGACURE 184 (CIBA): 1-hydroxy-cyclohexyl-phenyl-cétone

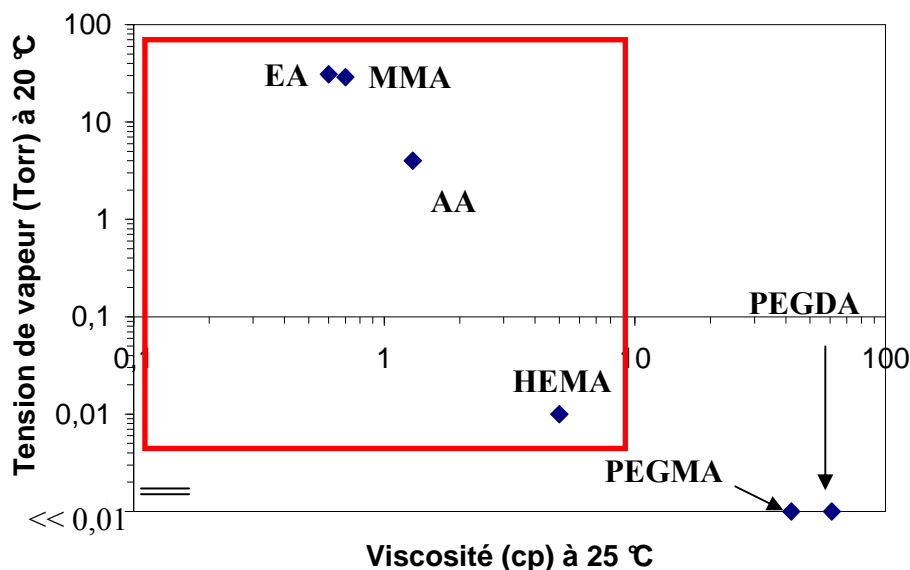


Figure 7 : Propriétés physiques (tension de vapeur et viscosité) des monomères utilisés. La zone en rouge désigne le profil des monomères adaptés au procédé. Les tensions de vapeur du PEGDA et PEGMA ne sont pas connues précisément, elles sont indiquées $\ll 0,01$ Torr et celle du HEMA est la valeur à 25 °C.

1.4. L'ajout d'un solvant dans la solution monomère

Aux vues des premiers résultats avec les monomères tests, nous avons envisagé l'emploi d'un solvant du monomère mais réputé inerte pour le polymère, pour diminuer la viscosité des monomères et donc améliorer la qualité des aérosols injectés (**table I**). Ce procédé a été appliqué pour les monomères très visqueux (PEGDA et PEGMA) et pour le monomère assez prometteur (HEMA). Dans les deux premiers cas, l'ajout d'un solvant n'a eu aucune conséquence remarquable sur les dépôts obtenus. Par contre, le mélange d'éthanol avec le monomère HEMA a entraîné une dégradation de la qualité du film polymère obtenu avec une très forte diminution de la vitesse de polymérisation mise en évidence par la présence d'une grande quantité de monomère encore liquide donc non polymérisé sur la surface du substrat. Pour comprendre ce phénomène nous avons établi une comparaison avec une étude antérieure sur la photo-polymérisation en phase condensée du HEMA [136]. Ce travail exclue une action du solvant sur le taux de scission photolytique d'initiation mais montre très clairement un effet du solvant sur la vitesse de polymérisation avec, notamment, une cinétique beaucoup plus rapide avec l'eau ou le *formamide* qu'avec l'éthanol ou l'acétonitrile (vitesse de polymérisation en unité arbitraire de, respectivement : 2,6 ; 1,8 ; 1,1 et 1,1). Une corrélation est faite avec le paramètre de solubilité de *Hilebrand* δ_H^a . Il est observé que la vitesse de polymérisation croît avec δ_H . Cette étude a expliqué l'action du solvant sur la polymérisation par le fait que (i) la constante de vitesse de propagation est influencée par l'effet *solvophile* et/ou que (ii) des changements dans la conformation

^a Paramètre qui permet d'estimer le degré d'interaction entre deux matériaux et peut donner une bonne indication de la solubilité : deux composés de δ_H proches ont de fortes probabilités d'être miscibles.

des chaînes polymères dus à la présence du solvant affectent **l'étape de terminaison** de la cinétique de réaction.

A partir des remarques énoncées ci-dessus, on peut proposer en perspective de ce travail des études avec des solvants dont le paramètre de solubilité de Hilebrand δ_H est proche de ceux de l'eau et du formamide à savoir respectivement : 47,9 et 39,3 (MPa)^{1/2}, ce critère étant assez restrictif étant donné que la majorité des solvants ont un δ_H compris entre 15 et 30 (MPa)^{1/2}. On peut néanmoins citer le propylène glycol, l'éthanolamine, et l'éthylène glycol dont le δ_H est supérieur ou égal à 30 (MPa)^{1/2} [137]. Cependant ces solvants sont très visqueux (respectivement 19,4 ; 56 ; 19,8 cP à 20 °C) et ont une tension de vapeur faible (respectivement : 0,25 ; 0,11 ; 0,07 Torr à 20 °C) ce qui n'est absolument pas en adéquation avec les propriétés optimales des liquides pour notre procédé d'alimentation par injection liquide comme défini dans la **figure 7**. Les seuls solvants courants répondant à ce critère de Hilebrand et à nos contraintes liées à l'injection sont : l'eau (tension de vapeur de 17 Torr et viscosité de 1 cP à 20 °C) et le formamide (tension de vapeur de 0,02 Torr et viscosité de 2,9 cP à 20 °C).

Ces résultats mettent en évidence la difficulté d'introduire un solvant dans la solution monomère réactive. Le choix du solvant doit se faire en prenant en compte bien sûr sa volatilité, et sa photosensibilité aux UV et son inertie vis-à-vis du polymère mais aussi son influence sur la cinétique de dépôt. Ce paramètre ne sera pas étudié dans les essais suivants car il demande des expérimentations complémentaires pour comprendre et maîtriser les mécanismes et phénomènes entrant en jeu.

1.5. Etude des deux polymères modèles : PHEMA et PMMA

1.5.1. Conditions de dépôt

Quelques séries d'expériences sont effectuées avec les deux monomères choisis comme précurseurs modèles afin d'aller vers une optimisation des paramètres du procédé. Pour ces essais nous ne rajoutons pas de solvant au monomère. Les films de PHEMA et de PMMA sont obtenus avec les conditions de la **table II** où Q_M est le débit de monomère, Q_{PI} le débit de photo-amorceur, Q_T le débit total, t_s le temps de séjour dans la zone d'activation, M et I (parfois noté PI) les concentrations en monomère et amorceur, P_M la pression partielle en monomère, P_{sat} la pression de vapeur saturante des monomères. A partir des paramètres déterminés, on calcule un **temps de séjours moyen** des espèces gazeuses dans la zone d'irradiation UV proche de la **seconde**. On note aussi les rapports molaires M/I utilisés qui sont supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux de la littérature en piCVD (photo initiated CVD : activation UV de la phase gaz et condensée) du poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) [32].

La qualité des films a largement été améliorée par rapport aux premiers essais, les dépôts se présentent sous la forme de films minces relativement homogènes, d'aspect continu. Les modifications

techniques ont eu un effet clairement positif, et en particulier celles concernant la chambre de vaporisation. Nous pouvons ajouter que non seulement la qualité des films a été accrue mais le procédé a aussi été rendu beaucoup plus facile d'utilisation dans le sens où l'éloignement de l'injecteur de la zone UV a supprimé tous les problèmes récurrents de bouchage par photo-polymérisation dans l'injecteur.

La seconde modification majeure a été d'ajouter un bulleur calorifugé au système pour augmenter encore la flexibilité du procédé. Nous avons donc essayé de supprimer le photo-amorceur de la solution d'alimentation liquide et de le faire arriver séparément par ce bulleur pour des tests avec le HEMA. Cette solution n'a pas été avantageuse : elle s'est montrée contraignante et sans intérêt particulier par rapport à l'alimentation liquide. Cependant, elle a permis tout de même d'illustrer le fait que ce bâti ne fonctionne pas exclusivement avec une alimentation liquide mais peut opérer avec une alimentation classique gazeuse. On note que le pourcentage massique en photo-amorceur nécessaire pour amorcer suffisamment la réaction est très différent suivant le type d'alimentation employée ; il est de 6 %w pour une alimentation mixte vapeur de photo-amorceur/injection liquide de monomère et de 0,1 à 2 %w pour une alimentation uniquement par injection liquide probablement en raison d'un mélange moins efficace en phase gazeuse (**table II**).

Table II: Conditions de dépôts des films minces de PHEMA et de PMMA par Photo-CVD (la pression de travail totale P_T est de 5,6 Torr, les substrats sont : du verre et du silicium à température ambiante et $\Delta P = 2,8$ bar).

Monomère	P_M (Torr)	Q_{N_2} (sccm)	Q_M (sccm)	Q_{PI} (sccm)	Q_T (sccm)	f (Hz)	t_{on} (ms)	PI (% w)	t_s (s)	$\frac{P_M}{P_{sat}^{(b)}}$	M/I	Vitesse dépôt (nm/min)
HEMA	0,16	250	7,8	0,3	268,1 ^(a)	1	1	6	1,2	16,28	26	30
HEMA	0,17	250	7,8	0,005 à 0,1	257,8 à 257,9	1	1	0,1 à 2	1,2	16,94	1560 à 78	40
HEMA	0,33	250	15,6	0,2	265,8	2	1	2	1,2	32,9	78	150
HEMA	0,15	280	7,8	0,1	287,9	1	1	2	1,1	15,2	78	30
MMA	0,26	250	12,4	0,13	262,53	1	1	2	1,2	0,0091	95	3,5
MMA	0,49	250	24,4	0,26	274,66	2	1	2	1,1	0,017	95	8

(a) dont 10 sccm de N_2 balayent le bulleur qui contient le PI

(b) P_{sat} (MMA) à 20 °C = 29 Torr et P_{sat} (HEMA) à 25 °C = 0,01 Torr

1.5.2. Cinétiques de dépôt

Les vitesses de dépôts ont été mesurées pour ces deux polymères modèles. La **figure 8** donne les épaisseurs de chaque polymère déposé en fonction de la durée des essais, pour les mêmes paramètres de dépôt (**table II**, HEMA: 2 %_w de PI et $P_M = 0,15-0,17$ Torr et pour le MMA : 2 %_w de PI et $P_M = 0,26$ Torr).

Il est remarqué que le PHEMA a une cinétique de dépôt beaucoup plus rapide que le PMMA avec une vitesse pour le PHEMA environ dix fois supérieure (30 nm/min) à celle du PMMA (3,5 nm/min). Et d'autant plus que le débit du HEMA est environ 30 % inférieur à celui du MMA

(déterminé à partir des calibrations de l'injecteur). Dans une étude antérieure utilisant un autre procédé : la iCVD (CVD initiée avec une activation thermique par filament chaud) à une pression totale de 0,3 Torr (pression partielle en HEMA de 0,25 Torr), la vitesse maximale du dépôt de PHEMA atteinte est de 110 nm/min [138]. Nos essais nous amènent à une vitesse du même ordre de grandeur que celle de cette étude : 30 et 150 nm/min avec une pression partielle en HEMA de respectivement 0,15 et 0,33 Torr. Ces vitesses de dépôt sont d'ailleurs bien supérieures à celles de la PECVD (13 nm/min [139]).

Des dépôts de PMMA ont été réalisés antérieurement par photo-polymérisation à une pression située entre 10 et 65 Torr avec irradiation directe du substrat supposant un **mode de croissance mixte : en phase vapeur et en phase condensée** [29]. L'irradiation UV se fait dans cette étude avec un faisceau laser N₂ de 337,1 nm, et engendre des dépôts polymères de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), poly(acrylate de méthyle) (PMA) et poly(acrylate d'éthyle) (PEA). Le taux maximal de conversion obtenu est de 65 % au bout de 8 h d'irradiation pour le PMA dénotant une efficacité modérée de ce procédé. Ces résultats soulignent l'intérêt de notre bâti de photo-CVD qui permet d'obtenir des taux de conversion proche de 100 % de PMMA (voir le paragraphe suivant : caractérisation des films minces polymères) avec une vitesse de dépôt contrôlée et de l'ordre de 3 nm/min et **un mode d'activation uniquement en phase gazeuse**.

La température du substrat n'a pas fait partie des paramètres variables de cette étude (**table II**), et tous les essais ont été fait à température ambiante. Nous sommes pourtant conscients de l'importance de ce facteur sur les dépôts et en particulier sur la cinétique comme le souligne des études antérieures sur le dépôt de PMMA par photo-polymérisation avec activation des phases gaz et condensées [30, 31]. L'un de ces travaux a d'ailleurs montré qu'aucun dépôt de PMMA n'est possible sur un substrat excédant 30 °C dans la gamme de pression partielle de MMA (15-80 Torr) [31]. Quelques ajustements techniques sont en cours sur le bâti de photo-CVD pour prendre en compte, dans les travaux futurs, ce paramètre.

Nous pouvons aussi rappeler à ce stade de l'étude que ce procédé de photo-CVD permet de contrôler les épaisseurs des films déposés de manière conventionnelle c'est-à-dire avec le temps. Ceci est important puisque qu'il s'agit de l'un des points faibles du bâti COMELEC.

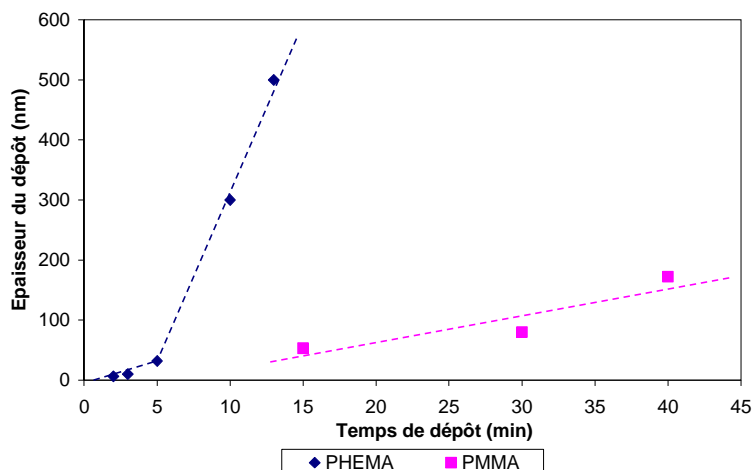


Figure 8 : Épaisseur des films minces de PMMA et de PHEMA en fonction de la durée du dépôt.

1.5.3. Mécanismes de dépôt

Une étude antérieure a analysé le mécanisme de dépôt de films de PMMA par photopolymérisation en phase condensée (laser à 254 nm) à une pression comprise entre 1 et 30 Torr sur des substrats à 23 et 28 °C [30]. Des mesures de taux de recouvrement des molécules de MMA ont démontrées que, sur un substrat à 23 °C, une adsorption multicouche se produit dès une pression partielle en monomère de 10 Torr. Ce mode de croissance est caractérisé par une variation non linéaire de la vitesse de dépôt du PMMA avec la pression partielle de MMA. Une autre étude sur le dépôt de PHEMA par iCVD (initiée par une activation thermique des réactifs par filament chaud) a également relevée cette non linéarité (avec une vitesse proportionnelle à la pression partielle élevée à la puissance 3,5) [138]. Ce comportement se distingue de la polymérisation radicalaire en solution conventionnelle dans laquelle la vitesse de dépôt varie linéairement avec la concentration en monomère. Cette étude explique cette singularité par (i) une **adsorption multicouche** impliquant une relation non linéaire entre la concentration de surface et celle en phase gaz, ou/et (ii) une non linéarité entre la vitesse de dépôt et la concentration de surface due à **l'étape de terminaison**. Lorsque la terminaison primaire (couplage de la chaîne en croissance avec le radical primaire amorceur) est dominante la vitesse varie avec le carré de la concentration, ceci peut se produire lorsque la concentration des chaînes radicalaires est faible devant celle des radicaux amorceurs, ou lorsque la mobilité des chaînes est trop faible pour leur permettre de participer à une réaction de terminaison.

Selon les études citées ci-dessus, il apparaît un changement de comportement dans le mécanisme de croissance des films polymère lorsque la pression partielle en monomère P_M est supérieure à 30% de la pression de vapeur saturante du monomère P_{sat} à la température du substrat. Nous avons tracé la vitesse de dépôt des films de PMMA et PHEMA en fonction du rapport P_M/P_{sat} par notre procédé de photo-CVD selon les conditions de la **table II (figure 9)**. Nous constatons que dans les conditions de nos dépôts le PHEMA se place dans un mode de croissance multicouche mais pas le

PMMA. D'ailleurs, la relation liant la vitesse de dépôt avec la pression partielle est bien approximativement linéaire pour le PMMA et non linéaire (une loi de puissance avec un exposant de 2) pour le PHEMA.

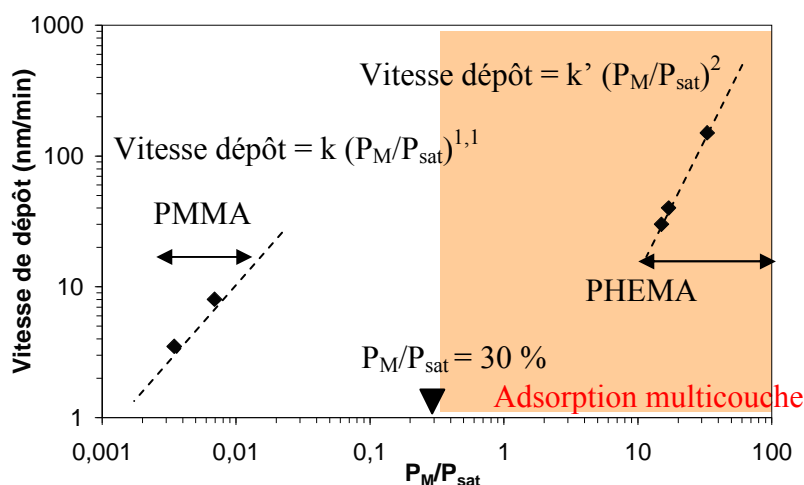


Figure 9: Vitesse de dépôt des polymères PHEMA et PMMA par photo-CVD en fonction de la pression partielle de monomère P_M , avec k et k' des constantes de vitesse.

1.6. Corrélation avec la théorie de la pulvérisation

Etant donné le dispositif principal d'alimentation en réactifs de notre procédé de photo-CVD, nous nous sommes intéressés à la théorie de l'injection liquide et aux aérosols qui en résultent dans le chapitre 2. Des nombres adimensionnels ont été définis : le **nombre de Reynolds Re** , le **nombre d'Ohnesorge Oh** , et le **nombre de Weber We** , permettant de se situer dans les abaques établies par Ohnesorge et Reitz [52, 53]. On rappelle que ces classifications décrivent le mode de désintégration d'un jet liquide à la sortie d'un injecteur.

Les calculs sont effectués pour le HEMA et l'éthanol anhydre car ce sont les liquides utilisés pour la calibration. Etant donné les propriétés physiques du monomère MMA, son comportement en injection liquide peut s'assimiler à celui de l'éthanol. Les nombres Re_i et Oh_i caractérisant l'injection sont déterminés à température ambiante. Les résultats se trouvent dans la **table III**. Le nombre We_g n'est pas reporté ici. En effet, quelques estimations ont été faites, en prenant en compte la masse volumique de l'atmosphère gazeuse (N_2) à 1 Torr, et ont menées à un nombre très petit ($\approx 10^{-8}$), bien inférieure à la valeur seuil définie par Reitz ($We_g > 0,4$) au-delà de laquelle l'atmosphère gazeuse entre en jeu [53]. Si on place ces nombres calculés sur les abaques d'Ohnesorge [52] ou de Reitz [53] on constate qu'on se trouve dans le régime de Rayleigh (figure 10). On rappelle que dans ce cas le jet se désintègre en grosses gouttes, excédant le diamètre du jet. Cependant, l'injection dans notre

procédé de photo-CVD se fait à pression réduite (proche du Torr) dans une chambre d'évaporation/mélange thermostatée (≈ 60 °C) avec une arrivée de gaz vecteur inerte, lui aussi thermostaté à 90 °C, créant un brassage des flux. Afin de qualifier la qualité de notre mode d'injection, il faut donc également prendre en compte l'efficacité de l'évaporation de l'aérosol qui a une influence très forte sur la taille des gouttelettes injectées.

Il est néanmoins intéressant de connaître le mode de désintégration impliqué dans notre procédé afin de pouvoir identifier les paramètres ayant le plus fort impact sur la qualité de l'injection, et donc de l'aérosol formé. Notamment, il serait avantageux de s'approcher du régime d'atomisation en augmentant le nombre de Reynolds liquide et ceci en ajustant la viscosité et la vitesse d'injection du liquide grâce à un éventuel ajout de solvant dans le mélange monomère.

Table III: Propriétés des liquides injectés et calcul du nombre de Reynolds du liquide Re_l , et du nombre d'Ohnesorge liquide Oh_l à travers une buse d'injection de 125 μm de diamètre.

	ρ_l (kg/m ³) à 25 °C	μ_l (mPa.s) à 20 °C	σ (mN/m) à 25 °C	U_l (m/s)	Re_l	Oh_l
Ethanol anhydre	789	1,2	22,3	0,092	7,56	$2,56 \cdot 10^{-2}$
HEMA	1073	5,0	37,0	0,059	1,58	$7,94 \cdot 10^{-2}$

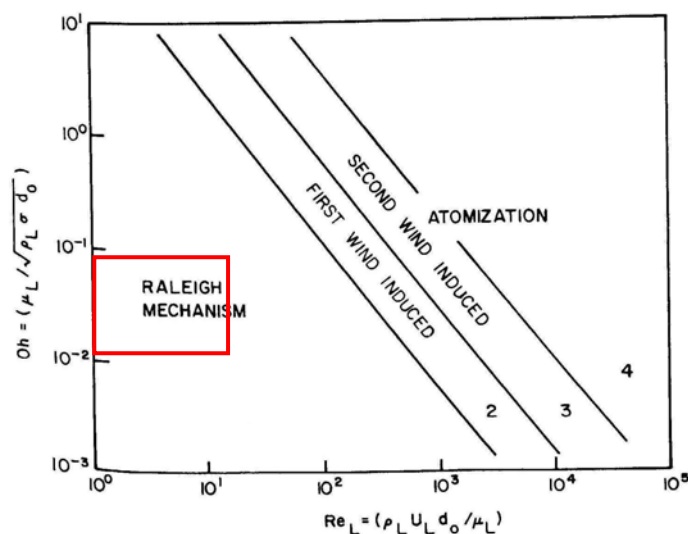


Figure 10: Positionnement de nos conditions d'injection d'éthanol anhydre et de HEMA dans la classification des modes de désintégration d'un jet liquide [53].

2. Caractérisation des films minces polymères

2.1. Poly (acide acrylique), poly [poly (méthacrylate d'éthylène glycol)] et poly [poly (diacrylate d'éthylène glycol)]

Le Poly(EA) n'a pas pu être caractérisé à cause de la très faible épaisseur du dépôt ainsi que de l'impossibilité de faire d'autres expérimentations. Les analyses des poly(PEGMA), poly(PEGDA) et PAA sont surtout axées sur la composition chimique afin de vérifier la nature de ces polymères.

2.1.1. FTIR

Les spectres FTIR des films minces de poly[poly(éthylène glycol diacrylate)], poly(acide acrylique) et poly[poly(éthylène glycol méthacrylate)] et de leurs monomères sont exploités pour mettre en évidence le taux de polymérisation. Les spectres ont été enregistrés environ 48 h après les essais de dépôt. Le mécanisme de polymérisation des acrylates engendre la disparition des groupements C=C. Les vibrations d'élongation de ces liaisons se caractérisent par un pic intense à environ 1640 cm^{-1} . Il est, bien sur, présent sur tous les spectres des monomères et sa disparition révèle la transformation des monomères en polymères. La **figure 11** présente les taux de conversion des différents polymères obtenus à partir des intensités relatives, I_{rel} , des pics C=C des spectres FTIR en ATR après leur normalisation avec le pic du groupement C=O (Taux de conversion % = $[1 - (I_{\text{rel C=C}}^{\text{polym}} / I_{\text{rel C=C}}^{\text{monom}}) * (I_{\text{rel C=O}}^{\text{monom}} / I_{\text{rel C=O}}^{\text{polym}})] * 100$).

On constate que le Poly(PEGDA) et le Poly(PEGMA) contiennent encore des monomères qui n'ont pas réagi. Une amélioration du taux de conversion est effective pour le Poly(PEGMA) lorsque l'on ajoute du photo-amorceur dans le mélange réactif mais 1% en masse n'est pas suffisant pour obtenir une conversion totale.

Le PAA a une excellente réactivité, sans aucun photo-amorceur, son taux de conversion est proche de 100%.

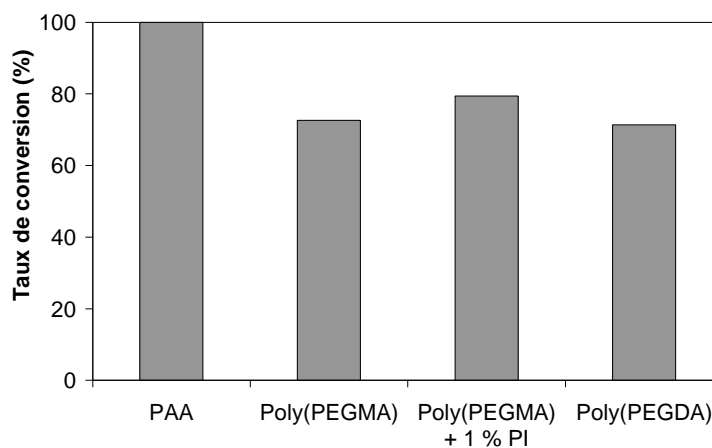


Figure 11 : Taux de conversion (%) des polymères : Poly(PEGDA), (PAA) et Poly(PEGMA) à partir des intensités relatives du pic C=C (1640 cm^{-1}) des spectres FTIR-ATR.

2.1.2. ESCA

La **figure 12** présente les spectres ESCA des films minces de poly[poly(éthylène glycol diacrylate)], poly(acide acrylique) et poly[poly(éthylène glycol méthacrylate)]. Ces spectres révèlent, comme ce qui est attendu, du carbone C1s et de l'oxygène O1s à la surface des films. Ces deux espèces sont déconvoluées. La **table IV** compare les compositions atomiques en C et O expérimentales et théoriques (d'après les formules chimiques théoriques).

Les trois polymères montrent un léger excès en carbone (**table IV**). La déconvolution des pics C et O indique que le Poly(PEGMA) et le Poly(PEGDA) ont au moins quatre espèces de carbone et trois d'oxygène (**fig. 12**). Les déconvolutions des pics du PAA proposent au moins trois espèces carbonées différentes et deux oxygénées (**fig. 12**). Toutes ces espèces notées C(1) à C(4) et O(1) à O(4) sont identifiées dans la **table V**.

L'identification des espèces C1s et O1s semble en accord avec les références de la bibliographie (**table V**). Cependant, on note quelques variations dans la composition chimique de ces espèces par rapport à la composition atomique calculée à partir de la formule chimique théorique des Poly(PEGMA), Poly(PEGDA) et PAA linéaires (**table VI**). En effet, Le PAA montre un excès en espèces C-C et un déficit en C(O)OH, ce qui est cohérent avec le pourcentage atomique global en C et O qui révèle la même tendance du rapport atomique C/O. La structure du PAA n'est peut être pas exactement celle proposée et quelques réactions annexes peuvent avoir lieu sur les groupements C(O)OH. Le Poly(PEGMA) montre un excès en espèces C-C(O)OH et C(O)OH et un déficit en C-O. Etant donné que, dans la structure globale, le carbone est en excès par rapport à l'oxygène, on en conclut que la chaîne de l'oligomère PEGMA est légèrement plus courte que celle donnée par le fournisseur (< 6). Les espèces C-C du Poly(PEGDA) sont en déficit par rapport aux espèces C-O, ceci pourrait nous indiquer une chaîne oligomère du PEGDA plus courte (< 9) comme dans le cas du PEGMA. Mais, le pourcentage global atomique de C est en excès par rapport à l'O ce qui n'appuie donc pas cette dernière hypothèse. Par contre, le PEGDA possède deux sites réactifs sur la même unité monomère, il est donc favorable aux réticulations. Des réactions de ce type peuvent expliquer cette différence dans la structure du Poly(PEGDA) par rapport à celle, théorique, d'un Poly(PEGDA) linéaire.

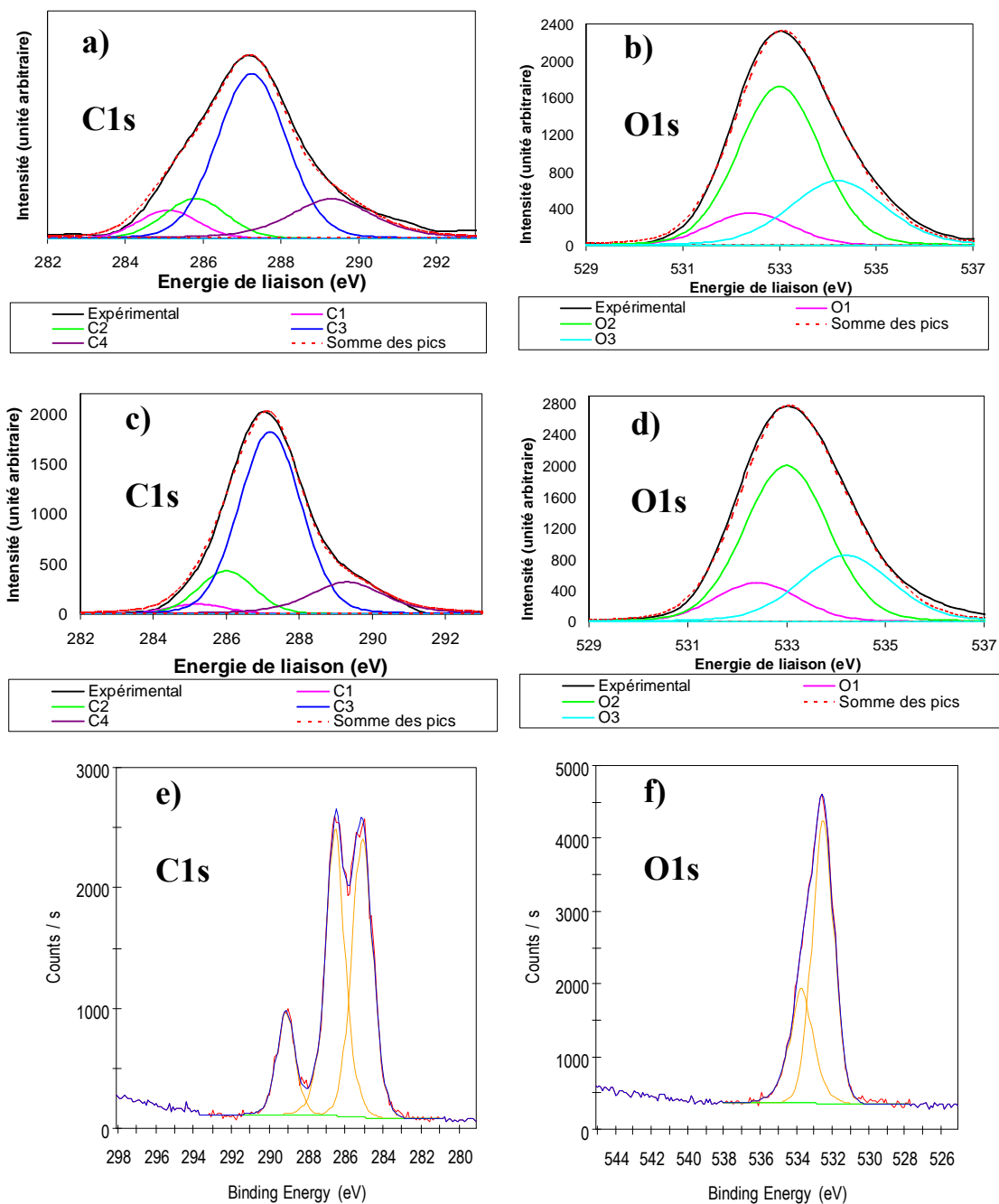
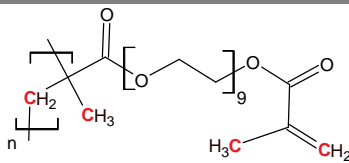
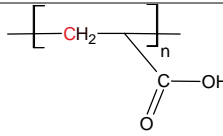
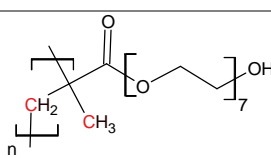
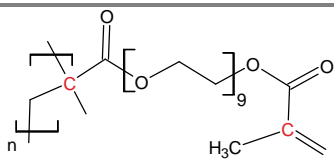
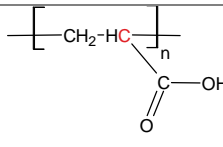
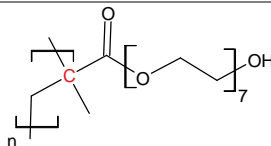
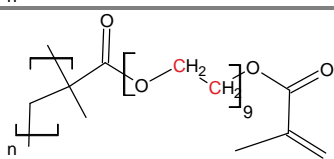
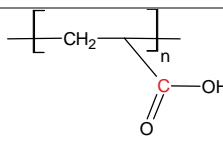


Figure 12: Déconvolution des pics ESCA de carbone C1s et d'oxygène O1s des surfaces des films minces de a) et b) Poly(PEGMA) ; c) et d) Poly(PEGDA) ; e) et f) PAA. Les spectres (e) et (f) ont été enregistrés sur un ESCA équipé d'un monochromateur.

Table IV : Pourcentages atomiques théoriques (à partir de la formule chimique) et expérimentaux en carbone et oxygène des films de Poly(PEGMA), PAA et Poly(PEGDA).

Polymère	Elément	Pourcentage atomique de chaque espèce théorique (%)	Pourcentage atomique de chaque espèce expérimental (%)
Poly(PEGMA)	C	67	73
	O	33	27
PAA	C	60	75
	O	40	25
Poly(PEGDA)	C	68	74
	O	32	26

Table V : Proposition d'identification des espèces carbonées C1s et oxygénées O1s des films de Poly(PEGMA), PAA et Poly(PEGDA) d'après des données de littérature.

Espèce	Position de l'espèce		Energie de liaison (eV)	Réf.
	Nom	Formule		
C 1s	Poly(PEGDA) C(1)		285,2	[65]
	PAA C(1)		285,1	[140]
	Poly(PEGMA) C(1)		285,1	[65]
	Poly(PEGDA) C(2)		286,0	[65]
	PAA C(2)		286,5	[141]
	Poly(PEGMA) C(2)		285,8	[65]
	Poly(PEGDA) C(3)		287,2	[65]
	PAA C(3)		289,1	[141, 142]

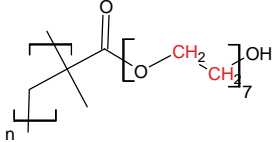
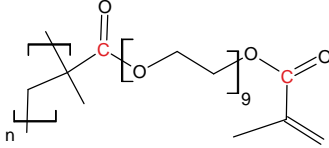
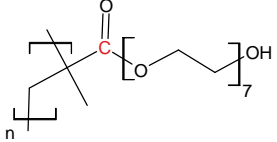
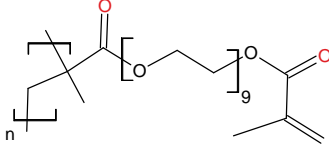
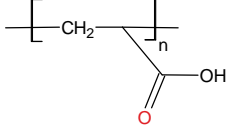
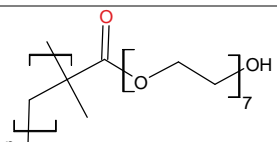
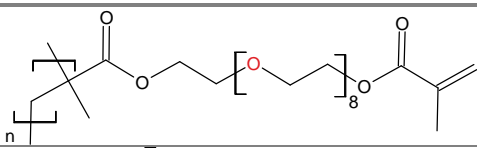
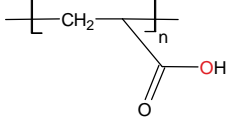
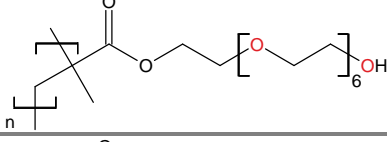
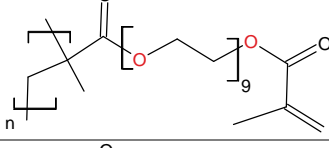
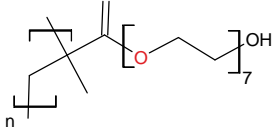
	Poly(PEGMA) C(3)		287,2	[65]
	Poly(PEGDA) C(4)		289,30	[65]
	Poly(PEGMA) C(4)		289,3	[65]
O 1s	Poly(PEGDA) O(1)		532,4	[65]
	PAA O(1)		532,5	[141]
	Poly(PEGMA) O(1)		532,4	[65]
	Poly(PEGDA) O(2)		533,0	[65]
	PAA O(2)		533,7	[142]
	Poly(PEGMA) O(2)		533,0	[65]
	Poly(PEGDA) O(3)		534,2	[65]
	Poly(PEGMA) O(3)		534,2	[65]

Table VI: Pourcentage des différentes espèces obtenues après déconvolutions des pics C1s et O1s des spectres ESCA du Poly(PEGMA), PAA et du Poly(PEGDA).

Espèces	Pourcentage théorique de chaque espèce (%)			Pourcentage expérimental de chaque espèce (%)		
	Poly(PEGMA)	PAA	Poly(PEGDA)	Poly(PEGMA)	PAA	Poly(PEGDA)
C(1)	11	33	26	9	44	3
C(2)	6	33	12	13	42	14
C(3)	77	34	50	59	14	67
C(4)	6	-	12	19	-	16
O(1)	11	50	17	12	69	14
O(2)	78	50	66	59	31	58
O(3)	11	-	17	29	-	28

2.2. Deux polymères modèles : le poly (méthacrylate d'hydroxyéthyle) et le poly (méthacrylate de méthyle)

2.2.1. Composition chimique : FTIR

Les spectres FTIR-ATR sont enregistrés sur des films minces de PHEMA et de PMMA et sur leurs monomères (**figures 13**).

Les bandes et pics de ces spectres sont identifiés (**table VII**). On trouve la bande large de vibration du groupement –OH pour le monomère et le polymère PHEMA (respectivement 3507 et 3425 cm^{-1}). Le PMMA et son monomère ont aussi une bande entre 3400 et 3440 cm^{-1} . Ces composés ne possèdent pas de groupements –OH, mais sont sensibles à l'oxygène, cette bande large est le témoin de la dissolution d'oxygène dans le monomère et donc de son inclusion dans le polymère.

Les spectres des monomères et des polymères révèlent aussi les pics représentatifs des vibrations C-H de groupements méthyles et méthylènes. Les pics intenses des monomères à 1729 cm^{-1} pour le HEMA et à 1735 cm^{-1} pour le MMA correspondent à des groupements esters. Ces pics sont également présents sur les spectres des polymères mais il faut noter un décalage de leur position de 7 à 9 cm^{-1} vers les plus bas nombres d'onde. Ceci est expliqué par le fait que les groupes ester des monomères sont conjugués avec une double liaison C=C, entraînant un shift de leur position de vibration.

On note également le pic C-O du groupement ester d'un alcool primaire autour de 1075 cm^{-1} pour le monomère HEMA, 1093 cm^{-1} pour le MMA, 1080 cm^{-1} pour le polymère PHEMA et 1083 cm^{-1} pour le PMMA.

Les différences notables entre les spectres des monomères et des polymères se situent au niveau des pics de vibration des liaisons C=C et C=C-H. Les monomères HEMA et MMA présentent un pic très intense à respectivement 1639 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} , caractéristique des vibrations d'élongation de la liaison C=C, **ce pic disparaît sur les spectres des polymères mettant en évidence des**

polymérisations totales. Plusieurs pics associés aux vibrations C-H des groupes C=C-H sont présents dans les spectres des monomères et pas dans ceux des polymères, appuyant l'hypothèse d'une polymérisation totale.

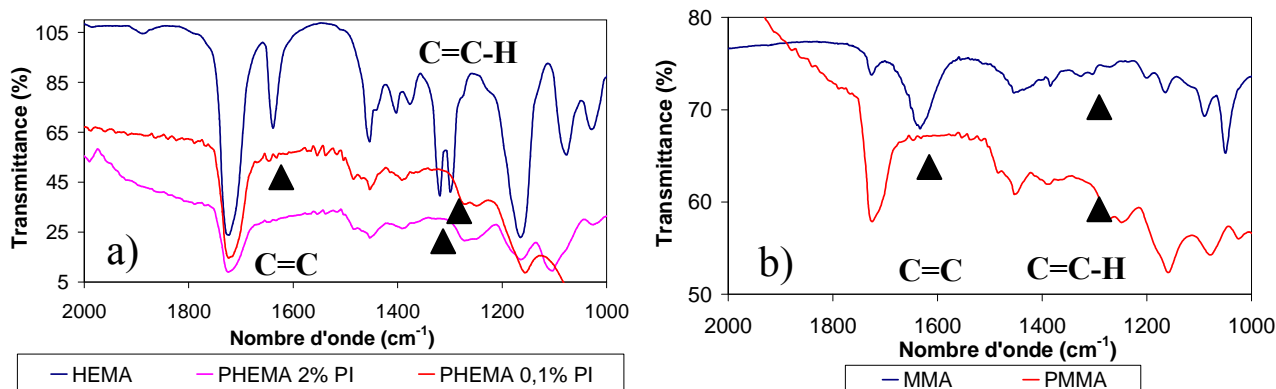


Figure 13 : Spectres FTIR - ATR du a) monomère HEMA et du polymère PHEMA (450 nm d'épaisseur) avec 0,1 à 2 %w de photo-amorceur PI et b) du monomère MMA et du polymère PMMA (400 nm d'épaisseur).

Table VII : Identification des pics FTIR-ATR du HEMA, du PHEMA, du MMA et du PMMA.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)				Liaisons et leur mode de vibration
Monomère HEMA	Polymère PHEMA	Monomère MMA	Polymère PMMA	
3508	3425	3440	3400	-OH (vibration d'élongation)
2957	2954	2975	2954	C-H de groupements méthyles (vibration d'élongation asymétrique)
2945	2939	2931	2935	C-H de groupements méthylènes (vibration d'élongation asymétrique)
2887	2893	2883	2881	C-H de groupements méthyles (vibration d'élongation symétrique)
2867	2846	2853	-	C-H de groupements méthylènes (vibration d'élongation symétrique)
1729	1720	1735	1728	Groupement ester
1639	-	1635	-	C=C (vibration d'élongation)
-	1481	-	1481	C-H de groupes méthylènes (vibration de déformation)
1453	1458	1454	1454	C-H de groupes méthyles (vibration de déformation asymétrique)
1447	-	-	-	C-H de groupes méthylènes (vibration de déformation)
1376	1388	1384	1392	C-H de groupements méthyles (vibration d'élongation symétrique)
1319	-	1315	-	C-H de groupes C=C-H (vibration de déformation)
1075	1080	1093	1083	C-O d'esters d'alcools primaires (vibration d'élongation)

2.2.2. Analyse ESCA de surface

Les surfaces des films de PHEMA et PMMA sont analysées en ESCA. Les pics de C1s et O1s sont déconvolués (**fig.14**). La **table VIII** donne les pourcentages atomiques expérimentaux et théoriques (calculés à partir de la formule chimique théorique) en carbone et oxygène. Pour les deux polymères, on observe un large excès d'oxygène et particulièrement important pour le PMMA. Ceci est cohérent avec les analyses FTIR-ATR où l'on a mis en évidence de l'oxygène en solution dans le monomère MMA et des groupements –OH dans le PMMA.

Cette sensibilité à l'oxygène des composés monomères explique quelques observations expérimentales. En effet, nos essais de dépôts sont réalisés sans aucun traitement particulier de l'alimentation monomère or il a été observé qu'après quelques jours de vieillissement du MMA (conditionné dans un flacon au réfrigérateur) les dépôts ne se font plus. L'oxygène étant un inhibiteur de polymérisation, sa présence dans la solution monomère bloque la cinétique de dépôt. Cette remarque est importante dans le sens où **elle ajoute une étape dans le procédé : une désoxygénation de la solution monomère avant la réaction**. Ceci est en accord avec le protocole opératoire utilisé dans des études antérieures sur la photo-polymérisation sous pression réduite de PMMA : la solution monomère est dégazée avant chaque essai afin d'éliminer l'oxygène dissout [29, 31].

Les pics C1s et O1s déconvolués dans la **figure 14** sont identifiés par comparaison avec les espèces des PHEMA et PMMA linéaires théoriques (**table IX**). On compare également nos résultats avec ceux d'une étude de dépôt par iCVD de PHEMA linéaire [138]. On obtient au moins quatre espèces carbonées et trois oxygénées à des positions proches de celles proposées dans cette étude. La linéarité est également testée en solubilisant le PHEMA dans le N,N-diméthylformamide, qui est un solvant très utilisé pour faire de la chromatographie sur gel perméable (GPC) [138]. Nos échantillons ne sont pas complètement solubles dans ce solvant ce qui induit des doutes sur la linéarité de nos polymères PHEMA. Aux vues de ces résultats, on peut conclure que le PMMA déposé par photo-CVD est un polymère a priori linéaire, de structure proche de la structure théorique. Pour le PHEMA sa structure est proche de celle trouvée dans la littérature mais il contient probablement quelques réticulations.

Les résultats des déconvolutions des spectres ESCA nous permettent aussi d'analyser la composition atomique de chaque espèce carbone et oxygène en surface (**table X**). Les analyses montrent un léger excès des espèces C3, et C4 pour le PHEMA et C2, C3 pour le PMMA. Ces espèces correspondent à des carbones liés à des oxygènes, ce qui appuie les conclusions précédentes sur l'inclusion d'oxygène dans ces polymères.

Table VIII : Pourcentages atomiques théoriques et expérimentaux en carbone et oxygène des films de PHEMA et PMMA (analyse de surface XPS).

Polymère	Élément	Pourcentage atomique de chaque espèce théorique(%)	Pourcentage atomique de chaque espèce expérimental(%)
PHEMA	C	71	42
	O	29	58
PMMA	C	63	40
	O	37	60

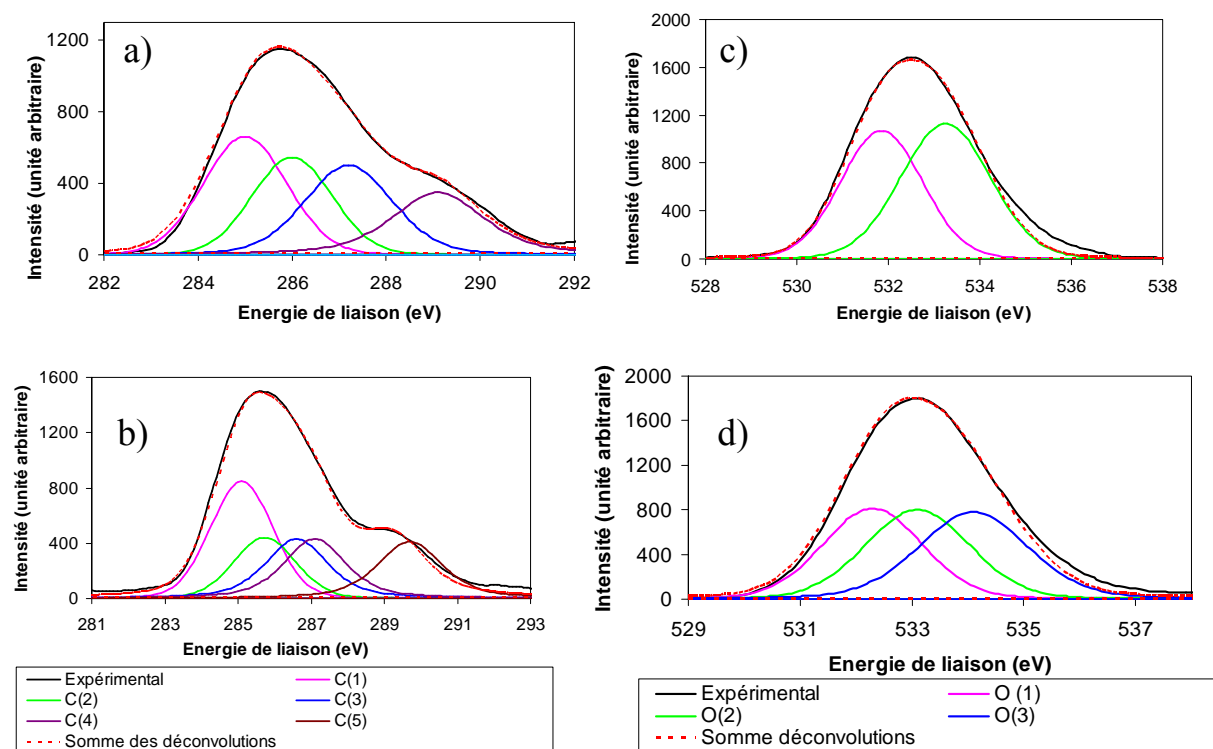
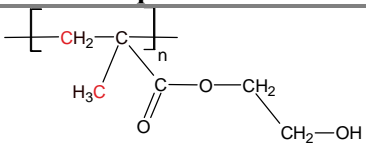
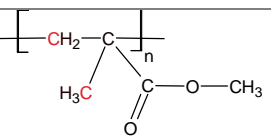
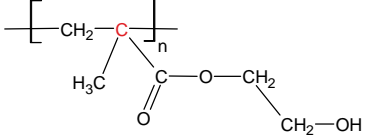


Figure 14 : Analyse et déconvolution du carbone et de l'oxygène de surface du a) et c) PMMA ; b) et d) du PHEMA par ESCA.

Table IX: Identification des pics ESCA du PHEMA et du PMMA.

Espèce	Position de l'espèce dans le PHEMA / PMMA théorique.	Energie de liaison (eV)	Réf.
C 1s	 PHEMA C(1)	285,10	[65]
	 PMMA C(1)	285,00	[65, 143]
	 PHEMA C(2)	285,73	[65]

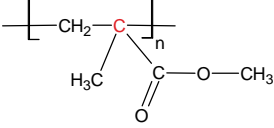
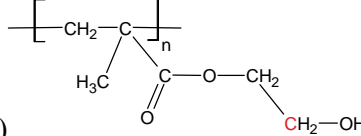
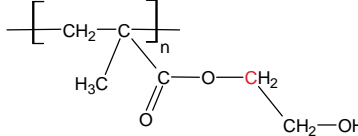
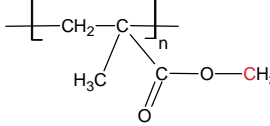
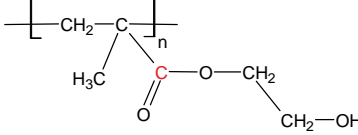
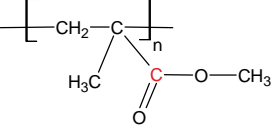
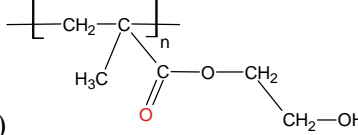
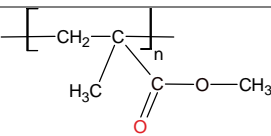
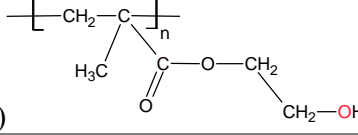
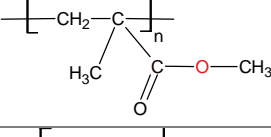
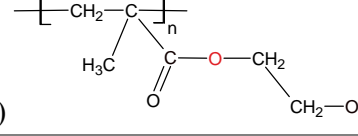
	 <p>PMMA C(2)</p>	286,00	[65, 143]
	 <p>PHEMA C(3)</p> 	286,60 – 287,10	[65]
	 <p>PMMA C(3)</p>	287,20	[65, 143]
	 <p>PHEMA C(4)</p>	289,20	[65]
	 <p>PMMA C(4)</p>	289,10	[65, 142, 143]
O 1s	 <p>PHEMA O(1)</p>	532,30	[65]
	 <p>PMMA O(1)</p>	532,15	[65, 144]
	 <p>PHEMA O(2)</p>	533,1	[65]
	 <p>PMMA O(2)</p>	533,55	[65, 144]
	 <p>PHEMA O(3)</p>	534,10	[65]

Table X: Pourcentage des différentes espèces obtenues après déconvolutions des pics C1s et O1s des spectres ESCA du PHEMA et du PMMA.

Espèces du PHEMA / PMMA	Pourcentage théorique de chaque espèce (%)		Pourcentage expérimental de chaque espèce (%)	
	PHEMA	PMMA	PHEMA	PMMA
C(1)	33,2	40	30,7	30,3
C(2)	16,7	20	15,9	23,9
C(3)	16,7	20	17,8	25,4
C(4)	33,4	20	35,6	20,4
O(1)	33,3	50	32,0	46,4
O(2)	33,3	50	33,1	53,6
O(3)	33,4	-	34,9	-

2.2.3. Propriétés optiques

Les films de PHEMA sont d'aspect diffusant (opaque blanchâtre). Les spectres de spectrophotométrie UV-Vis montrent une transmittance de 72 % environ dans le visible pour des films entre 300 et 2500 nm d'épaisseur (**figure 15**). Il faut se placer à une épaisseur de 50 nm pour atteindre une transmittance proche de 90 %. Les films de PMMA sont légèrement diffusant mais beaucoup plus transparents puisque des films de 300 nm ont une valeur moyenne de transmittance de 85 % dans le visible.

L'indice de réfraction du PHEMA linéaire a été mesuré dans une étude antérieure et donne à 633 nm un indice compris entre 1,49 et 1,51 [138].

Les polymères que nous avons choisis (PMMA, PHEMA) n'ont pas des propriétés idéales pour le projet qui nécessite en particulier des films transparents et peu diffusants. Nous avons bien conscience de ce dernier point, mais les études menées ici sont prioritairement axées sur une optimisation et une amélioration du procédé avant d'orienter les recherches d'un point de vue matériau. Nous cherchons donc des explications sur l'aspect plus ou moins diffusant de ces films en réalisant quelques analyses thermiques et topologiques afin de comprendre les mécanismes entrant en jeu et les possibles et éventuels ajustements du procédé.

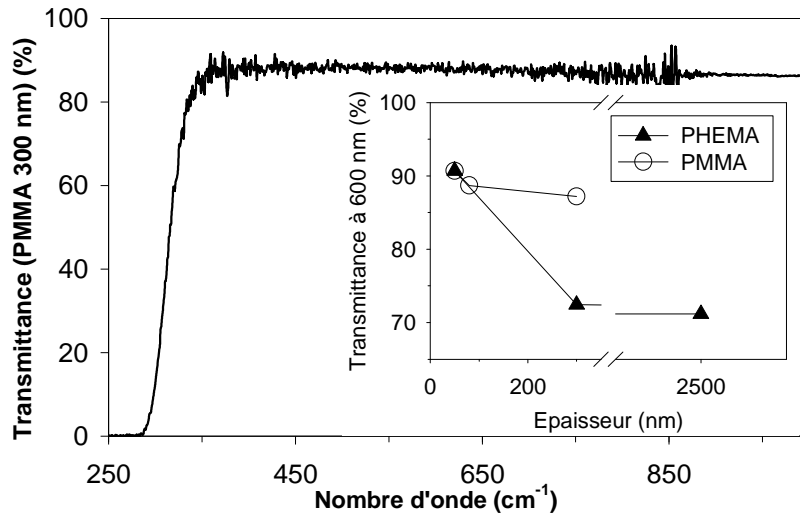


Figure 15 : Spectrophotométrie en transmission d'un film mince de PMMA de 300 nm d'épaisseur et transmittance à 600 nm de longueur d'onde de films minces de PMMA et de PHEMA de différentes épaisseurs (entre 50 et 2500 nm) déposés sur des substrats de verre.

2.2.4. Comportement thermique

Les films de PHEMA sont analysés en DSC et en ATG/ATD pour déterminer leur comportement thermique et particulièrement leur température de transition vitreuse (T_g) et leur température de début de dégradation thermique (figure 16). Les résultats sont donnés dans la table XI.

Le PHEMA contient environ 3 % d'eau (fig. 16). Sa température de transition vitreuse T_g est de 90 °C et celle de début de dégradation est d'environ 200 °C. Une étude antérieure sur le dépôt par iCVD du PHEMA a obtenu une température de début de dégradation de 270 °C pour un polymère linéaire et de 302 °C pour un polymère réticulé [138]. Il faut noter que les spectres ne révèlent aucun pic de fusion, le PHEMA est donc un polymère amorphe. Les échantillons de PMMA ne sont pas en quantité massique suffisante pour faire des essais de DSC.

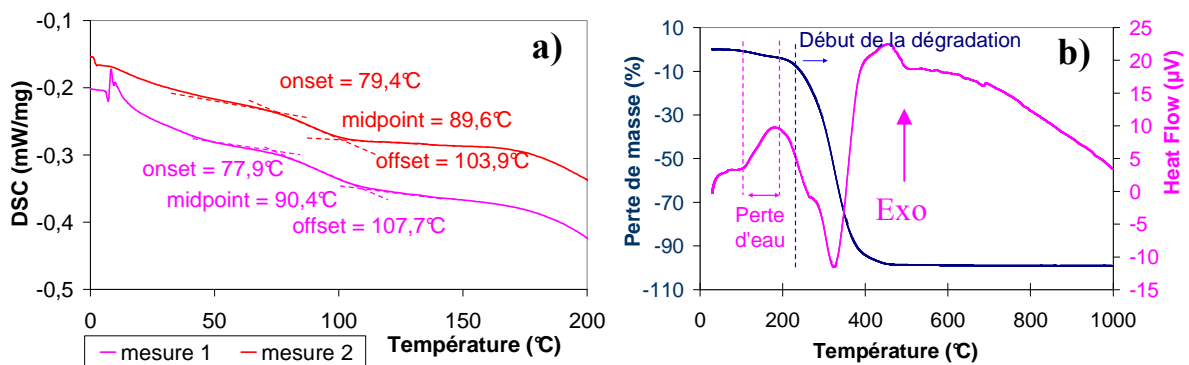


Figure 16 : Analyse du PHEMA sous argon (10°C/min) en a) DSC et b) ATG/ATD.

Table XI: Température de transition vitreuse T_g et température de début de dégradation du PHEMA.

Mesure	T_g Onset (°C)	T_g Midpoint (°C)	T_g Offset (°C)	T début dégradation (°C)	Perte d'humidité (%)
Mesure 1	79,4	89,6	103,9	200	3
Mesure 2	77,9	90,4	107,7	-	-

2.2.5. Topologie de surface

La surface d'un film de PHEMA de 400 nm d'épaisseur est observée en AFM (**figure 17**). La rugosité est mesurée avec des scans de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. La **table XII** donne aussi la rugosité maximale sur la zone analysée. Ces mesures révèlent le caractère a priori discontinu des films de PHEMA. En effet, la rugosité maximale est du même ordre de grandeur que l'épaisseur moyenne du film (celle-ci mesurée par profilométrie mécanique). L'aspect diffusant de ces films est donc expliqué par cette très forte rugosité de surface révélée par ces analyses (**table XII**).

La **figure 18** montre l'évolution de la rugosité R_q avec l'épaisseur des films et semble mettre en évidence trois régimes de croissance des films de PHEMA : **(i)** < 10 nm nous avons la **nucléation** et la **coalescence** (exposant de croissance^b $\beta = 1,01$); nous notons que les îlots de nucléation, à une épaisseur d'environ 6 nm, sont de forme circulaire et de diamètre moyen compris entre 100 et 300 nm (**fig. 17 c**) **(ii)** entre 15 et 30 nm un régime de **croissance discontinu** avec atténuation des discontinuités de la topologie ($\beta \approx 0$) et **(iii)** > 30 nm **la croissance continue** ($\beta = 1,16$). On note qu'étant donné le faible écart entre les valeurs de β du premier et du dernier régime, on peut douter de l'existence du régime intermédiaire ; des résultats expérimentaux complémentaires sont nécessaires pour conclure sur cette question.

On peut également se référer au *chapitre 4*, où l'on a décrit l'évolution du front de croissance du parylène C avec également la présence de ces trois régimes mais avec un β en croissance continue beaucoup plus faible (0,22). Cette différence peu probablement s'expliquer par les différences dans les mécanismes de polymérisation de ces deux matériaux et notamment par la participation d'une adsorption multicouche dans la croissance du PHEMA. Ceci est en accord avec les résultats d'une étude antérieure sur la cinétique de rugosité de films de polycarbonate bisphénol A déposés par PLD (Pulsed Laser Deposition à 248 nm) sur des substrats à température ambiante [112]. Cette étude met en évidence deux régimes: **(i)** < 15 nm avec $\beta \approx 1$, **(ii)** > 15 nm avec $\beta = 0,25$ à $0,35$; une couche monoatomique est alors remplie et la croissance est dominée par la diffusion de surface, β tend vers 1/4. Cette étude montre surtout que la valeur de β , quel que soit le régime, peut augmenter et tendre vers 1 lorsque l'angle d'incidence des molécules est plus rasant. Ceci est expliqué par des effets d'ombrage qui augmentent la probabilité d'une molécule incidente d'en atteindre une autre déjà

^b Cf chapitre 4, section : 2.3.2. Mécanisme de nucléation/coalescence/croissance de films de parylène.

adsorbée plutôt qu'un site d'adsorption libre. **On rejoint l'explication proposée pour la forte valeur de l'exposant de croissance β du film PHEMA et qui serait donc directement liée au mode d'adsorption multicouche.**

Les films de PMMA ont une surface plus lisse que le PHEMA mais les résultats AFM sont insuffisants et doivent être complétés par d'autres analyses pour pouvoir corrélérer le caractère diffusant des films et la topologie de surface.

Par contre, nous soulignons le *caractère continu* des films de PMMA et cela à des épaisseurs pouvant descendre *jusqu'à 50 nm* (fig. 17 d). Cette propriété est importante et n'est pas systématiquement obtenue pour ce genre de dépôts. En effet, Hsieh et Zellers ont étudiés le dépôt de PMMA sur verre ou silicium par photo-polymérisation (200-250 nm) à une pression partielle de MMA comprise entre 15 et 80 Torr et sans photo-amorceur [31]. Les dépôts obtenus se présentent sous la forme d'îlots de nucléation non coalescés, et ne donnent pas naissance à un film continu même pour une épaisseur de polymère supérieure à 1 μm . Ils doivent ajouter un agent de greffage (hexaméthylsilazane) pour obtenir un film de PMMA continu et uniforme. Ces différences dans les résultats de cette étude et de la notre soulignent les conséquences du mode d'activation et de croissance sur la nature et la qualité des films

Table XII: Rugosités arithmétiques R_a , quadratiques moyennes R_q et maximales R_{max} mesurées par AFM pour les surfaces de films de PHEMA et PMMA de différentes épaisseurs.

	Epaisseur du film de PHEMA (nm)	R_a (nm)	R_q (nm)	R_{max} (nm)
PHEMA	500	99,6	122	803
	400	46,4	58,6	406
	35	1,71	2,29	32,8
	15	2,16	2,87	27,8
	6	0,619	1,14	27,5
PMMA	80	2,18	2,67	19,6
	50	0,339	0,423	4,25

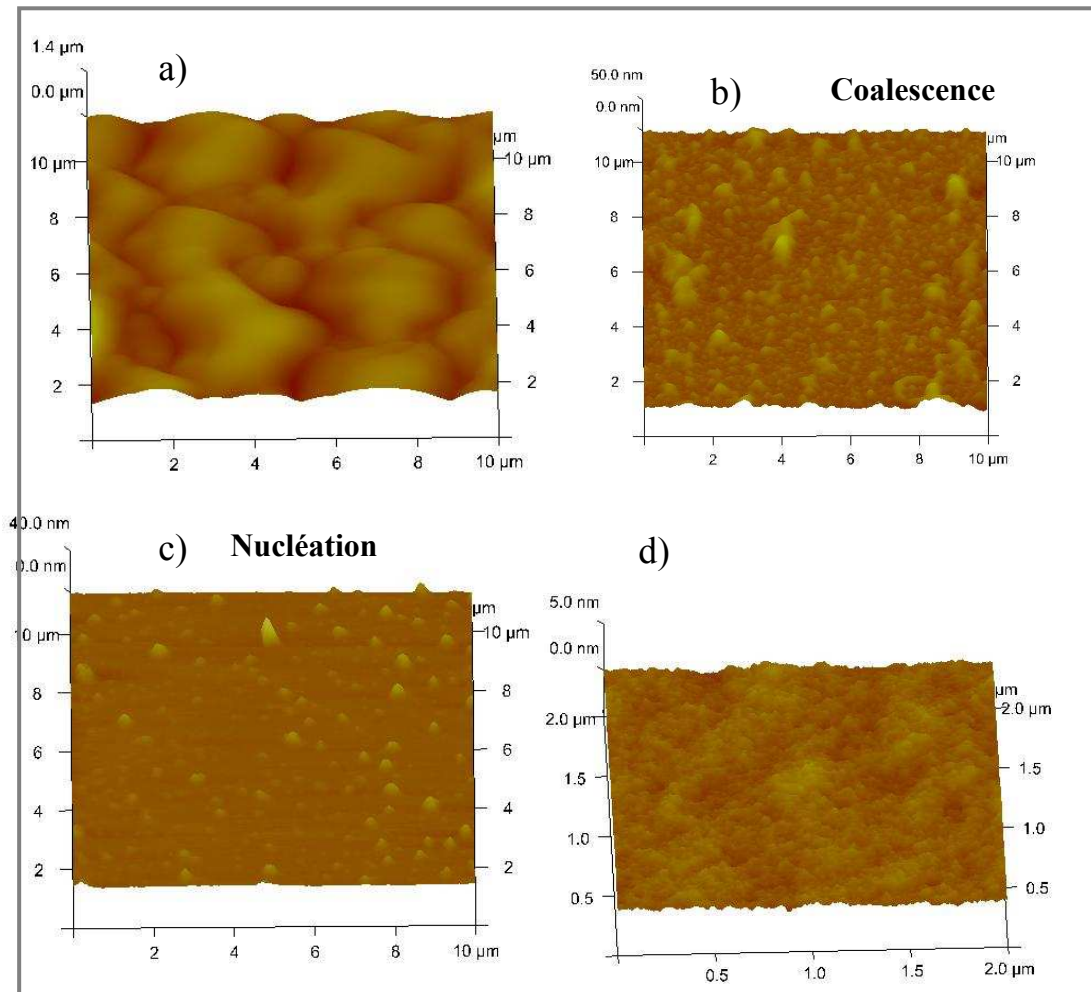


Figure 17 : Images AFM 3D de la surface de films minces de PHEMA de a) 500 nm, b) 15 nm, c) 6 nm d'épaisseur et de d) PMMA de 50 nm d'épaisseur.

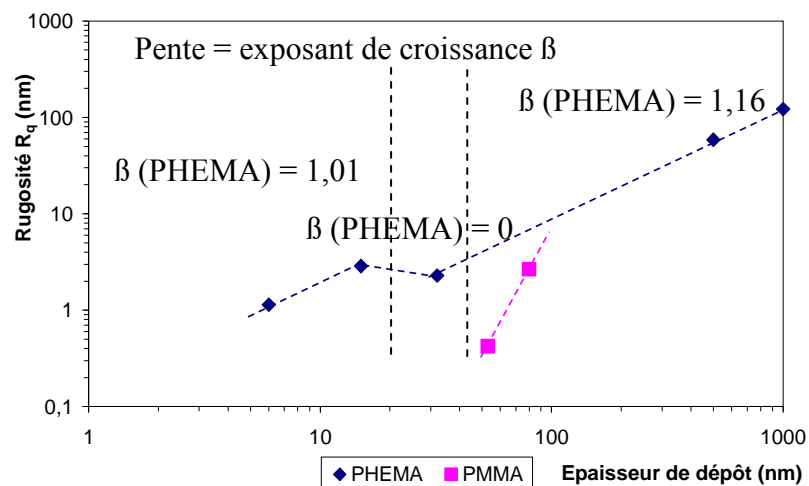


Figure 18: Evolution de la rugosité en fonction de l'épaisseur du dépôt des films de PHEMA et PMMA.

2.2.6. Images en microscopie

Les images en microscopie optique montrent un état de surface très rugueux formé d'îlots dont les grossissements utilisés ne permettent pas de voir s'il y a coalescence (**figure 19**). Ceux-ci ont des tailles variables et formes de petits agrégats larges de 1 à 10 μm pour les films de PHEMA. La surface du PMMA est également rugueuse mais les agrégats sont de tailles plus réduites.

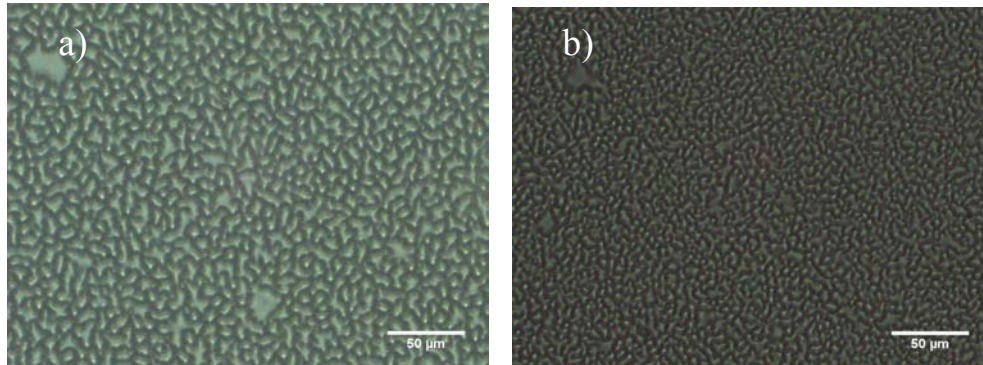


Figure 19 : Image en microscopie optique de films minces de a) PHEMA (300 nm) et b) PMMA (300 nm) déposés sur verre.

Les images obtenues en MEB sont plus informatives (**fig. 20**). La surface du PHEMA est formée d'îlots circulaires de taille allant de 1 à plusieurs microns pour le film de 1 μm d'épaisseur pour lesquels on observe bien une coalescence et la formation d'un dépôt continu. Le dépôt de 300 nm de PHEMA a une topologie plus régulière, avec des îlots entre 1 et 1,5 μm de diamètre. Le PMMA est moins rugueux que le PHEMA pour une même épaisseur de dépôt et sa topologie n'a pas de structure particulière.

Les différences de qualité optique entre les films minces de ces deux polymères peuvent s'expliquer par leurs topologies très éloignées. Ces topologies particulières sont dues à des mécanismes de croissance variables. Ceci a d'ailleurs été remarqué lors des premiers essais : les cinétiques de dépôts ainsi que la sensibilité à l'oxygène sont très différentes pour le PMMA et le PHEMA. De plus, le mécanisme de croissance et/ou de terminaison est très différent pour ces deux polymères comme on l'a vu : on observe une non linéarité de la vitesse de croissance avec la pression partielle en monomère pour le PHEMA ce qui est au moins partiellement due à une adsorption multicouche. On peut supposer que ce phénomène, qui n'a pas lieu, a priori, lors de la croissance du PMMA, est à l'origine de la morphologie si particulière de ces films de PHEMA.

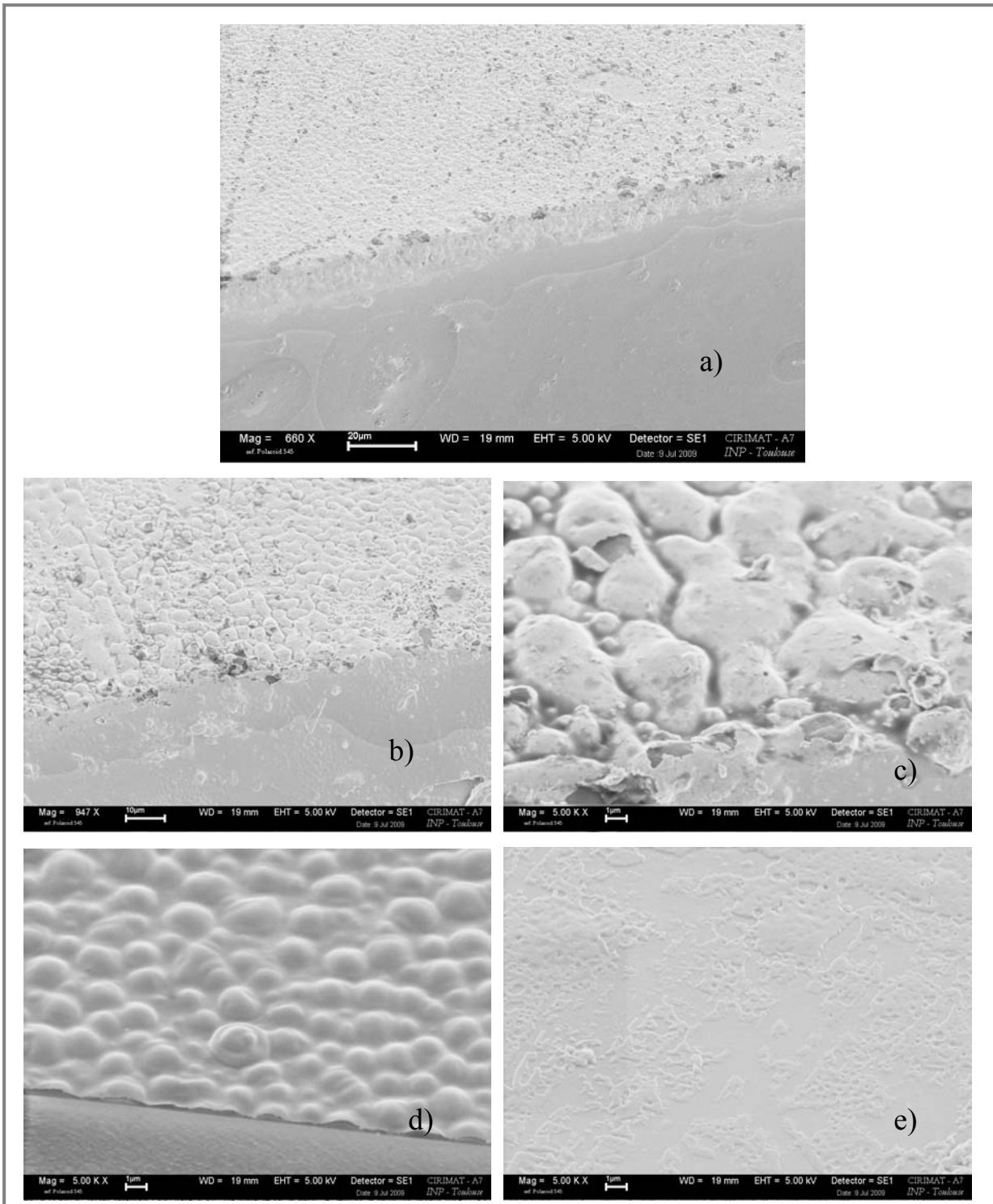


Figure 20 : Images MEB de films minces de a), b), c) PHEMA de 1 μm d'épaisseur, d) PHEMA de 300 nm d'épaisseur et e) PMMA de 300 nm d'épaisseur, déposés sur des substrats de verre.

2.2.7. Masses molaires des films

Deux mesures de masses molaires ont été faites^c par HPLC (High Pressure Liquid Chromatography) sur des échantillons de PHEMA et PMMA. Le PHEMA est solubilisé dans du DMF à une concentration de 4 mg/ml, et quelques gouttes d'éthylène glycol ont été ajoutées pour faire la référence de l'HPLC. Cet échantillon se solubilise difficilement, même après une nuit aux ultrasons, l'analyse est effectuée après filtration du mélange liquide. Le PMMA est solubilisé dans du THF (31 mg/ml).

Le pic principal du PHEMA a une masse molaire de 600 g/mol. Cette masse est celle d'oligomères présents dans l'échantillon mais ne représente probablement pas le polymère. La difficulté à solubiliser l'échantillon explique probablement le résultat de l'analyse. Le DMF étant un solvant reconnu pour solubiliser efficacement le PHEMA linéaire, ces résultats appuient l'hypothèse de la présence de réticulations dans notre échantillon de PHEMA.

L'analyse du PMMA donne accès aux informations suivantes : la masse moléculaire moyenne en poids \overline{M}_w , la masse moléculaire moyenne en nombre \overline{M}_n , le degré moyen de polymérisation en nombre \overline{DP}_n et l'indice de polymolécularité I.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{Equation 1}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad \text{Equation 2}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_0} \quad \text{Equation 3}$$

$$I = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad \text{Equation 4}$$

avec i le degré de polymérisation, M_i la masse molaire d'une chaîne de degré de polymérisation i, n_i le nombre de chaînes de masses molaires M_i , et M_0 la masse molaire d'un motif monomère.

Les analyses donnent un \overline{M}_w de 260 000 g/mol, \overline{M}_n de 177 000 g/mol et la valeur de la masse molaire moyenne en nombre conduit à un \overline{DP}_n de 1770, ce qui correspond au nombre de motif monomères dans les chaînes polymères. L'indice I est de 1,5. Cet indice donne une idée de la dispersion en masse du PMMA.

^c Plateforme TECHNOPOLYM, Laboratoire IMRCP, Univ. Paul Sabatier, Toulouse.

Une étude antérieure sur la piCVD (photoinitiated CVD) à 366 nm en irradiation directe (activation en phase gazeuse et en phase condensée) en présence d'un photo-amorceur : le 2,2'-azobis(2-méthylpropane) (aussi appelé ABMP) a étudié la croissance de films de poly(glycidyl méthacrylate) (PGMA) sur des substrats de silicium maintenus à 25 °C et à une pression totale de 0,5 Torr [32]. Les indices de polymolécularité obtenus se situent entre **1,8 et 2,2** ce qui est légèrement supérieur mais du même ordre de grandeur que l'indice de notre étude (**1,5**). D'ailleurs on sait que **plus I se rapproche de 1 plus on tend vers un polymère isomoléculaire et plus ses propriétés mécaniques seront intéressantes ; et ceci souligne un des grands intérêts de la CVD des polymères par comparaison à la polymérisation classique en solution**. En effet, ce dernier type de polymérisation, que l'on peut nommer procédé « batch », aboutit à des I beaucoup plus grands et dans une **gamme de 2 à 5**. Il est acquis que la masse molaire du polymère dépend du rapport $[\text{Monomère}]/[\text{Amorceur}]^{0,5}$ dans une polymérisation en solution. Dans un procédé batch, ces concentrations ne sont pas constantes donc la masse moléculaire change avec la conversion, ce qui mène à des polymères très polydisperses [138]. En CVD et en particulier en photo-CVD, on a une alimentation continue en monomère et en photo-amorceur. Si on suppose l'état stationnaire, les pressions partielles et les concentrations de surface dans la chambre de dépôt sont constantes donc le rapport $[\text{Monomère}]/[\text{Amorceur}]^{0,5}$ est constant.

La photo-CVD des polymères permet donc d'obtenir avantageusement des films minces de **PMMA linéaires de longues chaînes et peu polydisperses**.

Des films polymères linéaires de plus ou moins longues chaînes ont déjà été déposés par le procédé de iCVD (initiated CVD par activation thermique via un filament chaud) : le poly(glycidyl méthacrylate) (PGMA), le poly(tétrafluoroéthylène) [20], et en particulier le poly(méthyl méthacrylate) (PMMA) [145] et le poly(2-hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA) [138]. Cependant, on peut souligner les avantages de l'utilisation d'une activation photonique plutôt que thermique de la iCVD comme le souligne une étude antérieure [32] : **(i)** une configuration technique plus simple sans le système de filament chaud, **(ii)** le transfert thermique du filament est éliminé permettant un contrôle étroit de la température du substrat, **(iii)** une activation homogène de la phase gazeuse grâce à une irradiation d'intensité uniforme. A ces avantages de la photo-activation s'ajoutent ceux inhérents à la configuration de notre procédé de photo-CVD et notamment **une irradiation de la phase gazeuse uniquement** isolant le substrat et le polymère en croissance des rayonnements UV.

3. Encapsulation de liquides

Les restrictions par rapport aux propriétés des liquides à encapsuler par photo-CVD sont les mêmes que celles du bâti COMELEC dans le sens où, quelque soit le procédé de dépôt, le monomère et le polymère doivent être insolubles dans le liquide qu'ils doivent recouvrir. La solubilité du monomère n'est cependant pas complètement discriminante puisque dans le cas où une compétition existe entre la solubilisation du monomère dans le liquide et la polymérisation interfaciale, une très grande vitesse de dépôt peut permettre un rapide recouvrement de la surface liquide et donc une faible quantité de monomère solubilisé.

La seconde contrainte majeure à l'encapsulation de liquide par CVD est que la tension de vapeur du liquide doit être inférieure à la pression de dépôt. Un des principaux intérêts de ce nouveau bâti de photo-CVD est la possibilité de réaliser des dépôts de polymères à des pressions beaucoup plus élevées que celles employées dans le procédé parylène. Des films de PHEMA et de PMMA de qualité correcte (relativement homogènes, sans gouttes et transparents pour le PMMA) ont été obtenus en optimisant les paramètres de dépôts à une pression de 6 Torr. Cette condition de travail permet l'encapsulation d'une gamme de liquides beaucoup plus étendue que celle du bâti CVD COMELEC (dont la pression de travail est de 52 mTorr selon le brevet [33]).

Quelques expérimentations réussies d'encapsulation ont appuyé les remarques précédentes. **Deux liquides ont été scellés** par ce procédé de photo-CVD avec un film mince de PHEMA (conditions données dans la **table II**). Le premier est un liquide ionique : *1-butyl-3-méthyl imidazolium/BF4*. Ce test prouve, dans un premier temps, la possibilité de déposer par CVD sur un liquide fonctionnel un film mince polymère différent du parylène. Un second liquide répondant aux contraintes du procédé a été testé, il s'agit d'un alcane à longue chaîne : *l'hexadécane*. Ce deuxième liquide montre particulièrement l'intérêt de ce nouveau procédé par rapport à l'existant puisque l'hexadécane fait partie des liquides trop volatils qui ne peuvent pas être encapsulés par le procédé CVD COMELEC du parylène. En effet, à 40 °C, la tension de vapeur de l'hexadécane est de 10^{-2} Torr ; étant donné que le procédé parylène opère à une pression de 6.10^{-3} Torr, ce liquide s'évapore rapidement et ne peut donc pas être encapsulé par cette méthode. **Le succès du dépôt d'un film mince de 300 nm environ de PHEMA sur l'hexadécane par photo-CVD peut être considéré comme l'issue la plus innovante des applications envisageables avec ce nouveau procédé.**

4. Conclusions

Nous avons réussi à déposer des films minces de polymères avec notre bâti de photo-CVD qui se distingue clairement des procédés CVD existants en particulier grâce à sa configuration et à son mode d'activation et d'alimentation. Il présente également d'autres avantages dont (*i*) la pression de dépôt qui se rapproche de la pression atmosphérique d'où la possibilité de diversifier les liquides à

encapsuler, **(ii)** un contrôle de l'épaisseur par la durée de dépôt et **(iii)** une large diversité de films polymères aux propriétés variables et aux fonctionnalités ajustables. D'autres atouts sont liés aux procédés CVD 'hautes pressions'. En particulier, la flexibilité et l'adaptabilité du bâti permettent d'imaginer des post-traitements en séquences mais aussi des perspectives de fonctionnement en continu (au défilé) en raison de la pression relativement élevée et de la configuration géométrique du réacteur qui préfigurait cet objectif.

L'aspect innovant et inventif de ce procédé et de son application aux dépôts de films minces polymères sur des substrats solides et en particulier liquides fait actuellement l'objet d'une demande de brevet par ESSILOR.

Chapitre 7

Applications des couches minces dans le cadre du projet verre digital

Deux types de procédés CVD ont été étudiés et répondent aux problématiques définies dans ce projet. Le procédé de CVD activé thermiquement du parylène a été le plus largement étudié tant d'un point de vue technique que théorique. En effet, d'une part le procédé est commercial, bien connu dans la littérature et ses paramètres ont été optimisés et d'autre part le matériau parylène nous semblait particulièrement intéressant pour les applications visées.

Nous allons citer dans ce chapitre quelques exemples d'applications et nous mettrons aussi en évidence les limites d'utilisation à la fois du procédé et aussi du matériau parylène, ce qui nous amènera à nous tourner vers le procédé de photo-CVD et à argumenter tout l'intérêt que son développement peut porter.

1. Dépôt CVD de Parylène sur des micro-cuves remplies

Plusieurs chapitres précédents ont été focalisés sur l'étude et la caractérisation de films minces de parylène C principalement déposés sur des supports plans. Etant donné les objectifs du projet, nous avons rapidement mené, en parallèle des recherches théoriques, des études technologiques relatives aux problématiques du projet Pixcell. Le premier point a consisté à réaliser des dépôts de films minces sur des supports micro-structurés. Nous avons vu que le procédé CVD activé thermiquement du parylène possède l'avantage de pouvoir concevoir des films uniformes, continus dans la gamme d'épaisseur souhaitée (200-1000 nm) et conformes sur des objets tridimensionnels. Nous illustrons cette dernière propriété avec des supports patternés : il s'agit des micro-cuves constituées de murs en résine sol-gel sur du PET et qui sont à la base des systèmes optiques discrétisés imaginés par ESSILOR.

La **figure 1** présente des images MEB de ces structures avant et après le dépôt d'un film de 200 nm de parylène C. Sur la **figure 1 d**, un mur de résine a été endommagé, il est décollé et laisse apparaître le film de parylène qui épouse parfaitement ce type de forme.

Nous nous intéressons ensuite à l'une des problématiques principales de cette thèse : le dépôt d'un film mince de polymère sur un support liquide. Les microstructures présentées sur la **figure 1** sont remplies par Inkjet^a (technologie d'impression à jet d'encre) avec une huile d'indice 1,56. Ce liquide est choisi car il présente des caractéristiques optiques intéressantes pour les systèmes discrétisés d'ESSILOR ainsi que des propriétés en adéquation avec les contraintes techniques de l'Inkjet et du procédé Parylène. Les microstructures remplies sont scellées par un film de 200 nm de parylène C. La **figure 2** montre le résultat obtenu. Ce type de dépôt a également été réalisé avec diverses épaisseurs de parylène C et d'autres liquides notamment des liquides ioniques (EMI NTf₂, BMP NTf₂) et des cristaux liquides (E7). Les systèmes obtenus avec les huiles et les liquides ioniques cités ci-dessus sont peu diffusants, transparents, révélant la compatibilité du procédé et du matériau parylène avec de nombreux liquides.

^a Thèse de Stéphanie Poirier (2006-2009, ESSILOR)

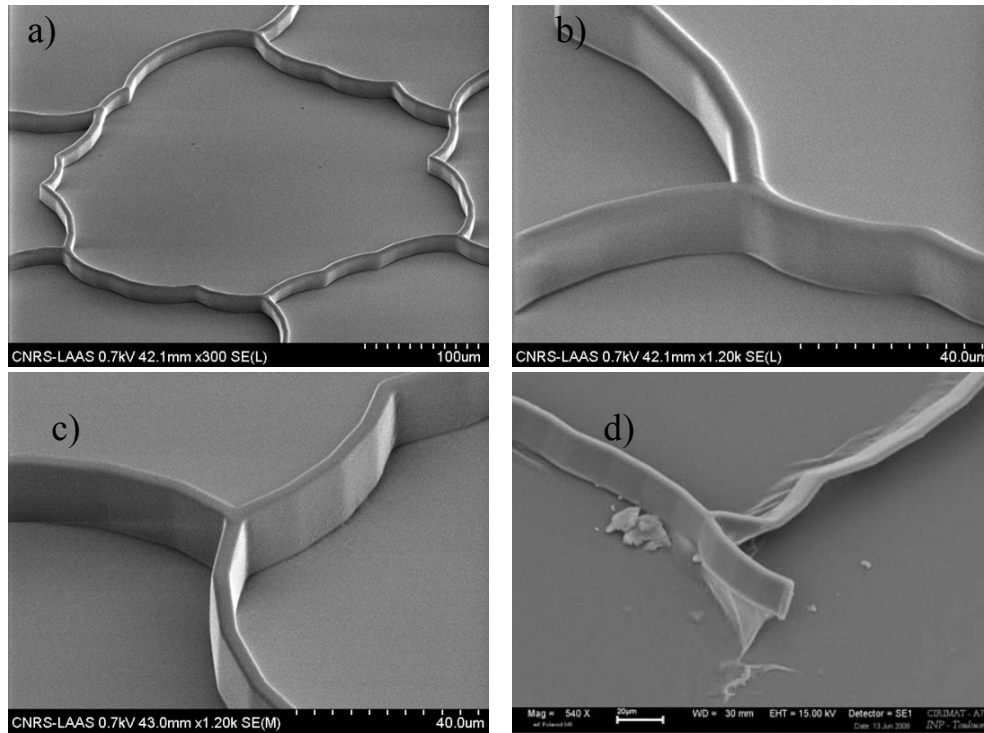


Figure 1: Images MEB des cuves vides, a) et b) avant dépôt de parylène ; c) et d) après dépôt de 200 nm de parylène C.

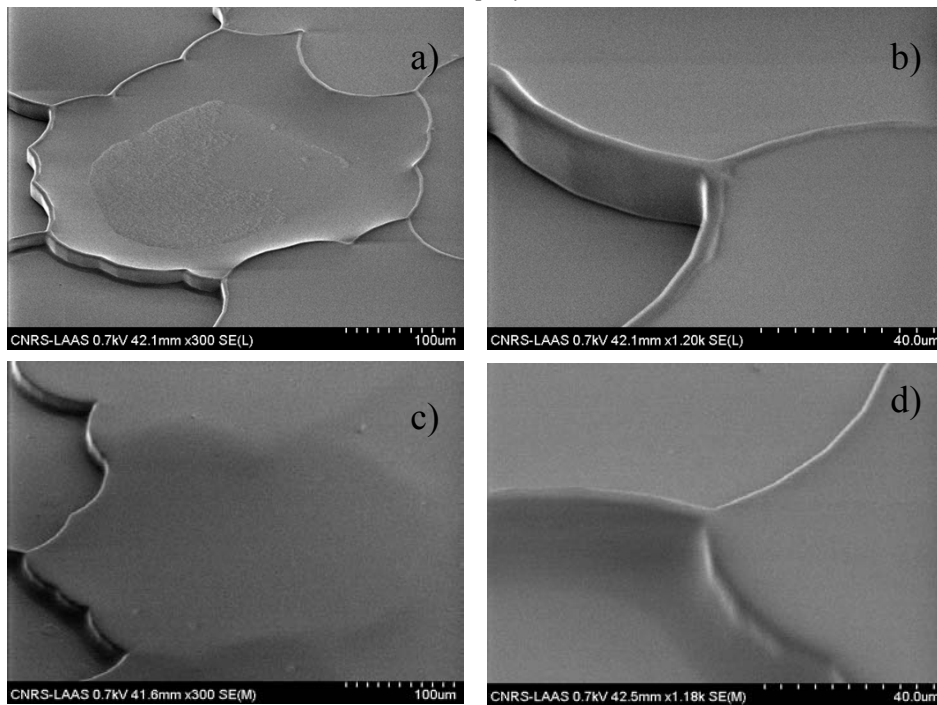


Figure 2: Images MEB des cuves remplies d'huile (d'indice de réfraction 1,56) a) et b) avant dépôt de parylène et c), d) après le dépôt de 200 nm de parylène C.

Des systèmes composés de micro-cuves remplies d'huile (indice 1,56) ou d'EMI NTf₂ ont été scellés avec 200 ou 1000 nm de parylène C puis planarisées par spin coating^b avec environ 20 µm d'une résine (ULIS V2 fournie par ESSILOR). La planarisation a pour but d'éliminer les ménisques de remplissage Inkjet et donc de limiter le caractère diffusant des systèmes. Ces empilements ont été reportés sur des surfaces courbes (verres non détourés) avec un procédé conventionnel qui est d'usage pour les produits ESSILOR (**figure 3**). Le système est laminé sur un film de PET recouvert de colle, ce PET est nécessaire à la phase de report et l'ensemble est ensuite thermoformé sur un verre courbe. Le PET de report est retiré et la colle est enlevée à l'acétone. Le succès de ces opérations s'est révélé relatif et nécessite encore une optimisation. La première méthode a mené à la rupture systématique de l'interface parylène/murs des micro-cuves lors du retrait du PET de report (**fig 3 a**). Cependant, on note que la seconde méthode, où le système est reporté dans l'autre sens (surface planarisée vers le bas), a donné des résultats encourageants (**fig 3 b**) : les structures remplies et scellées ont été reportées sans rupture ou décollement du parylène C.

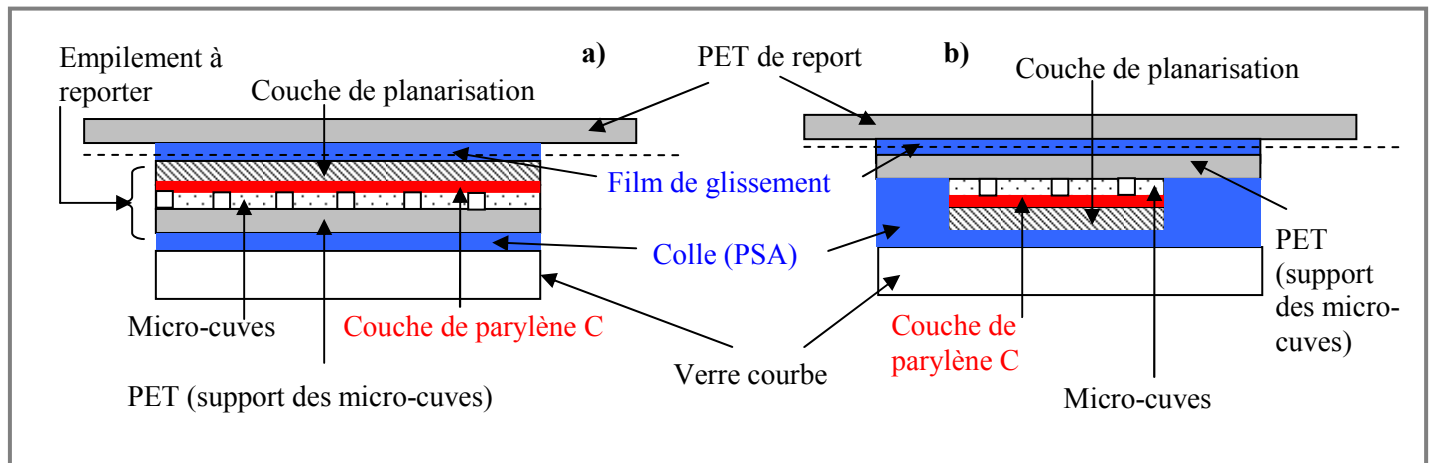


Figure 3 : Mode de report des systèmes liquides scellés au parylène C sur une surface courbe. Le PET de report est collé a) sur la couche de planarisation, et b) sur le PET de support des micro-cuves.

2. Encapsulation étanche des micro-cuves : étude de la diffusion d'un colorant

Le dépôt de parylène C sur des liquides peu volatils a été confirmé, nous nous attachons donc à une autre des exigences premières du cahier des charges : l'**encapsulation étanche** des micro-cuves. Cette propriété d'étanchéité est essentielle pour pouvoir placer des liquides différents dans les cuves et s'assurer qu'ils restent isolés dans les compartiments qui leur sont attribués.

2.1. Etude de la diffusion d'une huile

Pour cette étude, des échantillons sont imaginés sous forme de deux patchs accolés : l'un rempli d'huile et l'autre d'huile et d'un colorant. Ces patchs sont tout deux constitués de micro-cuves,

^b Spin coating d'ESSILOR - Labège

ils font quelques centimètres de longueur et de 1 cm de largeur (**fig. 4**). Les liquides de remplissage sont donc de l'huile Dow Corning 704 d'indice 1,56 (tétra méthyl tétraphényl trisiloxane) et un colorant bleu Savinyl (anthraquinone, 1 %w), ils sont introduits dans les micro-cuves par inkjet^c sur une machine d'ESSILOR au LAAS. Un scanner est ensuite utilisé pour suivre l'évolution temporelle du colorant à l'interface entre les deux patches afin de détecter une éventuelle diffusion, d'une cuve à l'autre, avant et/ou après le scellement au parylène.

Il a été vérifié que, sans scellement, il n'y a aucune diffusion du colorant. Les images des scans sont analysées avec le logiciel Scion et les niveaux de gris peuvent être mesurés sur une largeur de patch. Sur la **figure 5 a**, on constate qu'il n'y a pas de diffusion juste après le scellement mais au bout de 15 jours le colorant a diffusé dans le patch et sa progression se poursuit même après 2 mois. En observant l'évolution de l'interface du patch, on peut calculer une vitesse moyenne de propagation du colorant, on obtient une diffusion entre 1,3 et 5 nm/s (**fig. 6**). On constate donc un phénomène qui va à l'encontre des applications visées. Une mauvaise adhérence du parylène C en haut des murs et un démouillage par l'huile permet au colorant une diffusion lente de cuve en cuve.

D'autres essais sont effectués afin de tenter de supprimer ce problème. Des épaisseurs différentes de parylène C sont utilisées et des essais sont même réalisés en déposant un film de parylène C avant le remplissage Inkjet afin d'améliorer l'adhésion en haut des murs en formant une interface parylène-parylène. **L'augmentation de l'épaisseur de parylène déposée et le dépôt d'un film avant remplissage ralentissent légèrement le processus mais ne le stoppe pas (fig. 5 b et 6)**. Devant ce problème, nous avons peu d'autres alternatives pour intervenir sur le procédé, nous abordons donc la question d'un point de vue matériau afin de valider ou non l'utilisation du parylène C comme dépôt de scellement étanche pour les systèmes optiques pixellisés. Nous avons réalisé les mêmes essais que précédemment avec un liquide ionique, puisque cette famille de solvant est aussi utilisée par ESSILOR et elle présente des caractéristiques très différentes de celles des huiles.

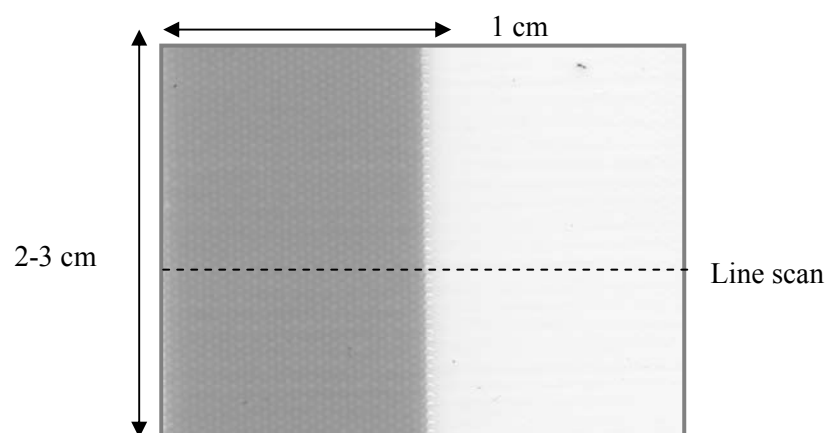


Figure 4: Photographie issue du scan d'un échantillon utilisé pour les essais de diffusion : deux patches accolés : l'un rempli d'huile et l'autre de l'huile et d'un colorant bleu.

^c Thèse de Stéphanie Poirier (2006-2009, ESSILOR)

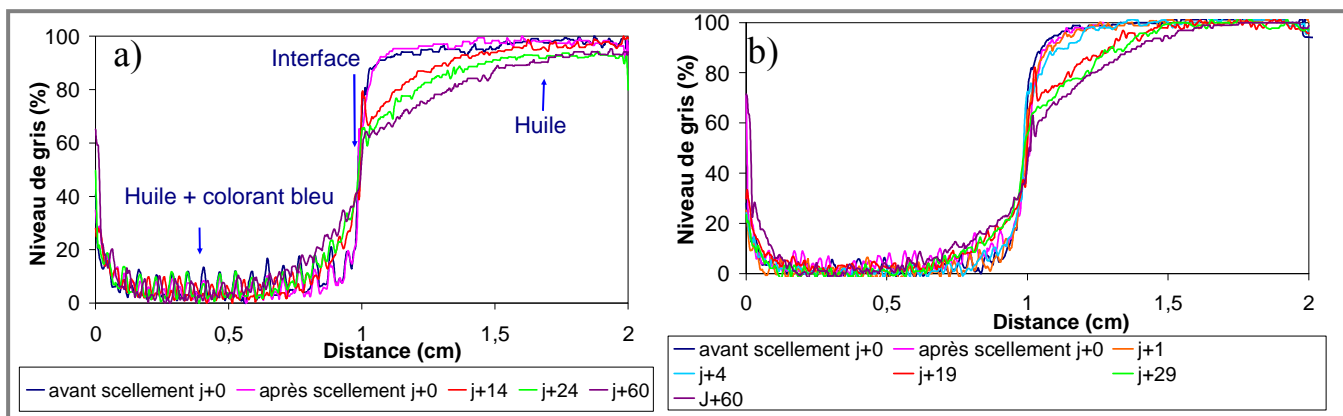


Figure 5: Dépendance en fonction du temps du niveau de gris traduisant l'absorption de part et d'autre de la paroi de séparation des cuves scellées avec et sans colorant (dans l'huile). Scellement avec a) 200 nm et b) 1000 nm de parylène C.

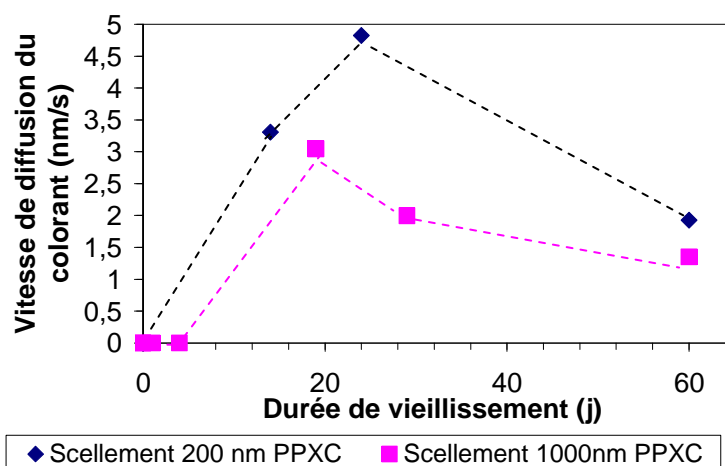


Figure 6: Vitesse de diffusion du colorant dans les micro-cuves remplies d'huile en fonction de la durée du vieillissement à l'air des échantillons.

2.2. Etude de la diffusion d'un liquide ionique

Les essais réalisés avec le liquide ionique EMI NTf₂ (1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide) ne montrent aucune diffusion du colorant bleu même au bout de plusieurs mois (fig. 7).

Pour expliquer ces différences de comportements, nous mesurons les angles de contacts des liquides utilisés et éventuellement utilisables (huiles et liquides ioniques) sur les différents substrats rencontrés par les liquides (PET du fond des cuves, résine des murs et parylène C de scellement) (fig. 8). Le deuxième liquide ionique testé : EMI SCN (1-éthyl-3-méthylimidazolium thiocyanate) est également intéressant pour son indice de réfraction sensiblement différent de celui du liquide ionique EMI NTf₂ (respectivement 1, 54 et 1,42). Deux autres huiles 1,48 et 1,67, nommées selon leur indice de réfraction, sont aussi potentiellement intéressantes pour le fort gradient d'indice que leur mélange peut générer. Ces tests n'ont pas encore été réalisés.

Les mesures d'angle de contact sur la résine montrent peu d'écart entre les différents liquides testés. Sur le PET, qui constitue le fond des cuves, on constate que les liquides ioniques sont particulièrement peu mouillants, ce qui engendre en fait une difficulté pour le remplissage inkjet mais ne devrait pas vraiment intervenir dans le phénomène de diffusion du colorant observé. Par contre, **la grande différence de mouillabilité sur le parylène C entre l'huile 1,56 et le liquide ionique EMI NTf₂ peut expliquer ce phénomène de diffusion du colorant**. En effet, l'huile est beaucoup plus mouillante que le liquide ionique sur le parylène ce qui favorise le décollement du parylène de scellement en créant, pendant et après le dépôt, un pont de passage du liquide et du colorant sur le haut des murs.

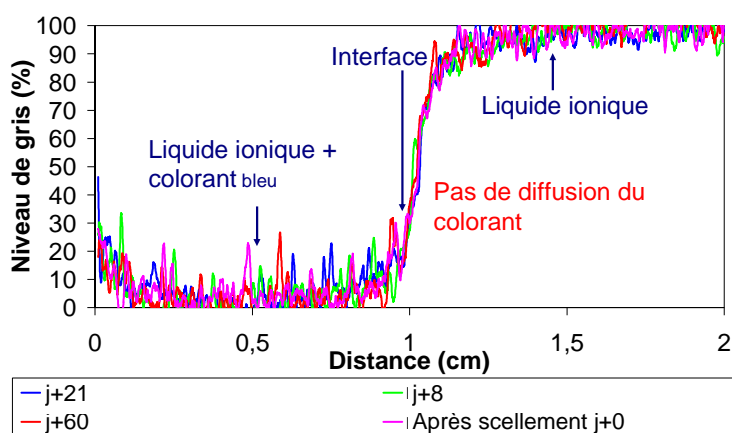


Figure 7: Dépendance en fonction du temps du niveau de gris traduisant l'absorption de part et d'autre de la paroi de séparation des cuves scellées avec et sans colorant (dans le liquide ionique). Scellement avec 200 nm de parylène C.

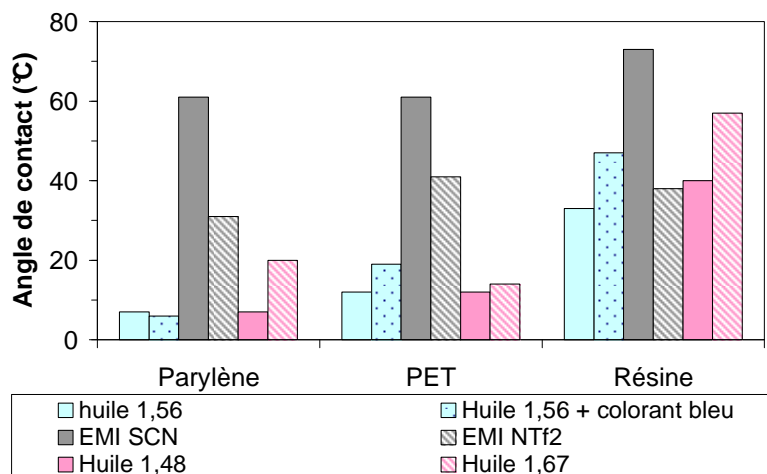


Figure 8 : Angles de contact des liquides de remplissages (huiles, liquides ioniques) sur les substrats intervenant dans les micro-cuves (parylène C, PET et résine sol-gel).

3. Utilisation du parylène C comme couche barrière aux solvants

Parmi les propriétés intéressantes du parylène C on peut souligner sa résistance chimique et son caractère barrière aux liquides. Ces deux qualités en font un candidat potentiel pour une application de film mince de protection. En effet, le PET est actuellement utilisé comme support des murs en résine des micro-cuves. Ce film possède certains inconvénients et en particulier un caractère diffusant notable, et il a donc été envisagé de le remplacer par d'autres films polymères comme le TAC (Cellulose TriAcétate) ou le COC (Cyclic Olefin Copolymer). Cependant, cette substitution se heurte à une contrainte majeure : la sensibilité de ces films à certains solvants couramment utilisés dans les procédés ESSILOR. Il a donc été suggéré l'utilisation de films minces de parylène C comme film de protection pour les films de TAC et de COC.

Le test mis en place pour caractériser la résistance aux solvants des films polymères consiste en une observation qualitative de l'état de surface (dégradation, gonflement, diffusion) du film sur lequel il a été déposé quelques gouttes de solvant. Le parylène C a été mis en contact avec une série de solvants particulièrement utilisés par ESSILOR : l'éthanol, l'acétone, le DEP (diéthyl phtalate), le Dowanol PM (propylène glycol méthyl éther), le PC (propylène carbonate), le méthanol et l'IPA (isopropanol). Il s'est révélé chimiquement stable et résistant à tous ces solvants (aucune dégradation observée). Le TAC et le COC sont par contre sensibles à un certain nombre d'entre eux et un film mince de 200 nm à 1 µm de parylène C est suffisant pour protéger ces surfaces polymères (**table I**).

Table I : Protection apportée par un film mince de parylène C (200 / 1000 nm) sur des films polymères (TAC et COC) sensibles à certains solvants utilisés par ESSILOR.

Solvant	Film à protéger	TAC (Cellulose TriAcétate)	COC (Cyclic Olefin Copolymer)
Acétone		Protection minimale : 1µm de parylène C	Pas de protection nécessaire
PC (propylène carbonate)		Protection minimale : 1µm de parylène C	Pas de protection nécessaire
IPA (isopropanol)		Pas de protection nécessaire	Protection minimale : 200 nm de parylène C

4. Réalisation de systèmes optiques avec des molécules électrochromes

4.1. Matériaux utilisés

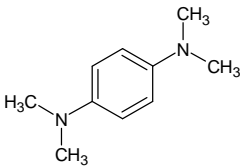
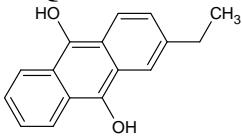
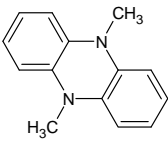
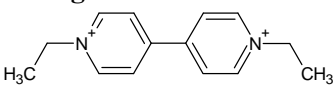
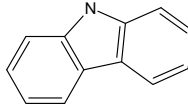
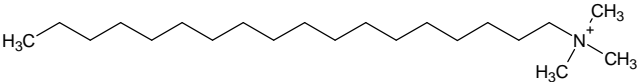
L'utilisation de molécules électrochromes^d dans des systèmes optiques fait partie des axes de recherche d'ESSILOR. Ces molécules sont reconnues peu volatils, il a donc été tenté le couplage de cette technologie avec celle de l'encapsulation liquide mise en place autour du parylène. Pour cela, des échantillons constitués de micro-cuves remplies d'un mélange électrochrome ont été soumis au

^d Système chimique qui change de couleur de manière réversible lorsqu'une charge électrique lui est appliquée.

procédé CVD de dépôt du parylène C. Les molécules électrochromes ainsi que leurs solvants (liquides ioniques) sont présentées dans la **table II**.

Ces expérimentations ont menées à un résultat surprenant et inédit depuis le début de l'utilisation du parylène, a savoir une **sélectivité du dépôt**.

Table II : Molécules électrochromes, liquides ioniques et tensio-actifs utilisés lors des essais d'encapsulation de systèmes électrochromes par un film mince de parylène C.

Electrochromes				
<p>TMPD</p>  <p>NNN'N4 tétraméthyl phénylène diamine</p>	<p>EAQ</p>  <p>Ethyl anthraquinone</p>	<p>Phz</p>  <p>5,10 dihydro 5,10 diméthyl phénazine</p>	<p>Viologen</p>  <p>+2ClO₄⁻</p> <p>Ethyl viologen diperchlorate</p>	<p>Carbazole</p>  <p>Carbazole</p>
Liquides ioniques				
<p>EMI NTf₂ 1-éthyl 3-méthylimidazolium/NTf₂ (bis (trifluoromethanesulfonimide)</p>	<p>BMP NTf₂ Butyl methyl pyrolidinium/NTf₂</p>			
Tensio-actifs				
<p>TA1 90 % Composés chimiques actifs fluorés 8 % composés actifs non-fluorés 2 % co-solvant (NMP, toluène) 3M Novec Fluoro surfactant FC 4430</p>	<p>TA2</p>  <p>Br⁻ triméthyl-octadécylammonium bromide</p>			

4.2. Sélectivité du dépôt

4.2.1. Hypothèses sur les origines de cette sélectivité

La **table III** rassemble les principaux résultats sur ces études. On constate que le parylène C se dépose sur les parois de la chambre, et les substrats micro-structurés, mais pas sur les zones couvertes par la solution électrochrome « bleu gris ». Cette solution est un mélange des molécules électrochromes *TMPD*, *Phz* et *Viologen* (environ 2 % en masse) données dans la **table II** dans un liquide ionique, l'EMI NTf₂. Aux vues de ces résultats, et du fait que le solvant seul (EMI NTf₂) est encapsulé sans problème, nous testons les molécules électrochromes séparément, en solution dans l'EMI NTf₂, et nous révélons des comportements différents : le parylène C se dépose sur le *viologen* et le *carbazole* à une concentration de 0,02 mol/L, par contre on ne parvient pas à encapsuler le *carbazole* à 0,1 mol/L et le *TMPD*, *Phz* et *EAQ*. Le parylène N aboutit aux mêmes résultats et une augmentation de l'épaisseur de parylène C déposée (1 µm) parvient à encapsuler l'*EAQ*.

Outre le caractère problématique de ces résultats pour les applications visées, ceux-ci soulèvent d'intéressantes questions scientifiques autour du mode de dépôt du parylène. **L'absence de dépôt de parylène C sur la plupart des solutions électrochromes peut être expliquée par plusieurs hypothèses**, dont les suivantes :

- (1) une solubilisation du parylène (monomère et/ou polymère) dans la solution,
- (2) une sublimation des espèces électrochromes pendant le dépôt,
- (3) une sélectivité de croissance en fonction de l'énergie de surface du substrat,
- (4) une inhibition de la croissance par des réactions entre le monomère et les électrochromes.

Des tests de solubilité sont effectués sur le monomère et le polymère parylène C. Ces deux composés sont insolubles dans le EMI NTf₂ et dans la solution électrochrome «bleu gris» (**table III**). De plus, la solubilité du monomère n'est pas un paramètre totalement discriminant. En effet, le monomère du parylène C est soluble dans le dowanol PM (propylène glycol méthyl éther). Cependant, une solution contenant 35 % en masse de dowanol PM peut être encapsulée car le parylène n'est pas soluble dans ce solvant. Le résultat obtenu est légèrement blanchâtre (coloration due à la solubilisation d'une partie des espèces monomères dans la solution à encapsuler). **La non-encapsulation de la solution électrochrome « bleu gris » ne peut donc pas provenir de problèmes de solubilité.**

Une autre hypothèse a été faite sur la relation entre l'inhibition de la croissance du parylène et la sublimation partielle de certaines molécules électrochromes. Les tests de tenue au vide montrent que seuls le *TMPD* et le *EAQ* sont sublimés lorsqu'ils sont soumis au vide limite du bâti COMELEC (**table III**). Le *Phz* et le *carbazole* ne se subliment pas à cette pression mais ne sont pas encapsulés par le parylène. De plus le *carbazole* montre un effet de la concentration en électrochrome sur le résultat de l'encapsulation. **L'effet de la sublimation ne peut pas être écarté mais l'inhibition de la croissance n'est pas le résultat de cet unique phénomène.**

La mesure des énergies de surface de la solution électrochrome « bleu gris » et de son solvant montre peu d'écart dû à l'ajout des molécules électrochromes (36,4 et 36,5 mJ/m² pour une solution respectivement sans et avec le mélange électrochrome) (**table III**). De plus, des dépôts de parylène C ont déjà été réalisés sur des substrats de silicium ayant des énergies de surface couvrant la gamme : 24 à 56 mJ/m². **L'inhibition observée ne peut donc pas être le résultat d'une sélectivité due à l'énergie de surface.**

Une dernière hypothèse consiste à prendre en compte des réactions intervenant entre les molécules électrochromes et les monomères réactifs du parylène C. Il a, entre autre, été envisagé des échanges électroniques entre ces composés. Nous avons observé le caractère oxydant ou réducteur des

électrochromes^c et avons tenté de le corrélérer à la sélectivité du dépôt de parylène. Cependant, ce phénomène a eu lieu, à la fois, sur des molécules oxydantes et réductrices (**table III**). **On ne peut donc pas être sûr que ce sont bien des réactions d'oxydoréduction qui sont à l'origine des résultats singuliers observés.**

Après ces différents tests et mesures, on peut éliminer certaines hypothèses émises pour expliquer la non-encapsulation des électrochromes par le parylène. Les hypothèses **(1)** et **(3)** sont écartées. L'hypothèse **(2)** n'est pas validée mais ne peut pas être écartée. L'hypothèse **(4)** est retenue, en effet, certaines molécules électrochromes stables au vide ne sont pas encapsulées.

Table III : Résultats des dépôts de parylène C sur des molécules électrochromes et leur solvant.

Electro-chrome Film Polymère/ Propriété	Solution électro- chrome « bleu gris » ^(a)	TMPD ^(b) (0,02 M)	Phz ^(b) (0,02 M)	Carbazole ^(b) (0,02 et 0,1 M)	Viologen ^(b) (0,02 M)	EAQ ^(b) (0,02 M)	EMI NTf ₂
Parylène C ^(c) (250 nm)	Non encapsulé	Non encapsulé	Non encapsulé	0,02 M: Encapsulé 0,1 M: Non encapsulé	Encapsulé	Non encapsulé	Encapsulé
Parylène C ^(c) (1 µm)	Non encapsulé	Non encapsulé	Non encapsulé	0,02 M: Encapsulé 0,1 M: Non encapsulé	Encapsulé	Encapsulé	Encapsulé
T fusion (°C)	-	47	150	240	270	108	-
Taux de sublimation après 15 min sous vide (6 µbar) (%)	-	86	0	0	0	1	0
Oxydo-réduction	mélange	Réducteur ^(e)	Réducteur ^(e)	réducteur ^(e)	Oxydant ^(e)	Oxydant ^(e)	-
Solubilité monomère C	insoluble	-	-	-	-	-	insoluble
Solubilité parylène C	insoluble	-	-	-	-	-	insoluble
Energie de surface (mJ/m ²)	36,5 ^(d)	-	-	-	-	-	36,4

(a) 2 % en masse d'un mélange d'électrochromes dans l'EMI NTf₂, (b) En solution dans l'EMI NTf₂, (c) les mêmes résultats sont obtenus avec le parylène N, (d) Le parylène se dépose sur des substrats de silicium traités d'énergies : 24 à 56 mJ/m², (e) tests réalisés en interne chez ESSILOR.

Une étude antérieure a essayé de comprendre les interactions entre les espèces monomères réactives intermédiaires du parylène et la surface de dépôt ainsi que l'influence de ces interactions sur

^c Tests effectués en interne chez ESSILOR

la croissance du parylène [49]. Ceci dans le but d'expliquer les inhibitions de croissance observées sur différents types de substrats : certains métaux (Fe, Ru, Pd, Pt, Cu, Ag...), certains sels métalliques (chlorure de ruthénium (III)) et des complexes organométalliques (phthalocyanine de vanadyle ou de manganèse). Selon la surface inhibitrice, l'épaisseur maximale de la couche de sélectivité varie (pour le parylène C : 1,7 μm avec le fer et 85 nm avec le cuivre). Selon ces études [49], les couches inhibitrices suppriment à la fois l'initiation et la propagation. Ceci peut être obtenu si les espèces monomères ne s'adsorbent pas à la surface (faible coefficient de collage) ou si les espèces interagissent avec le métal de façon à être désactivées une fois adsorbées. L'hypothèse de la désactivation est préférée, le mécanisme n'est pas connu mais il est proposé une liaison ou une complexation de la molécule avec le métal, ou encore une conversion du monomère p-xylylène en un dérivé p-xylylène inactif (fig. 9). Ce type de comportement ressemble beaucoup à celui que nous avons observé avec les électrochromes et l'explication proposée par cette étude [49] est en accord avec les dépendances observées entre la concentration en électrochrome, l'épaisseur de parylène déposée et le résultat de l'encapsulation du liquide. Ainsi, selon le type de mécanisme proposé, l'accumulation de p-xylylène désactivé sur la surface contrôle l'efficacité de l'inhibition d'une surface.

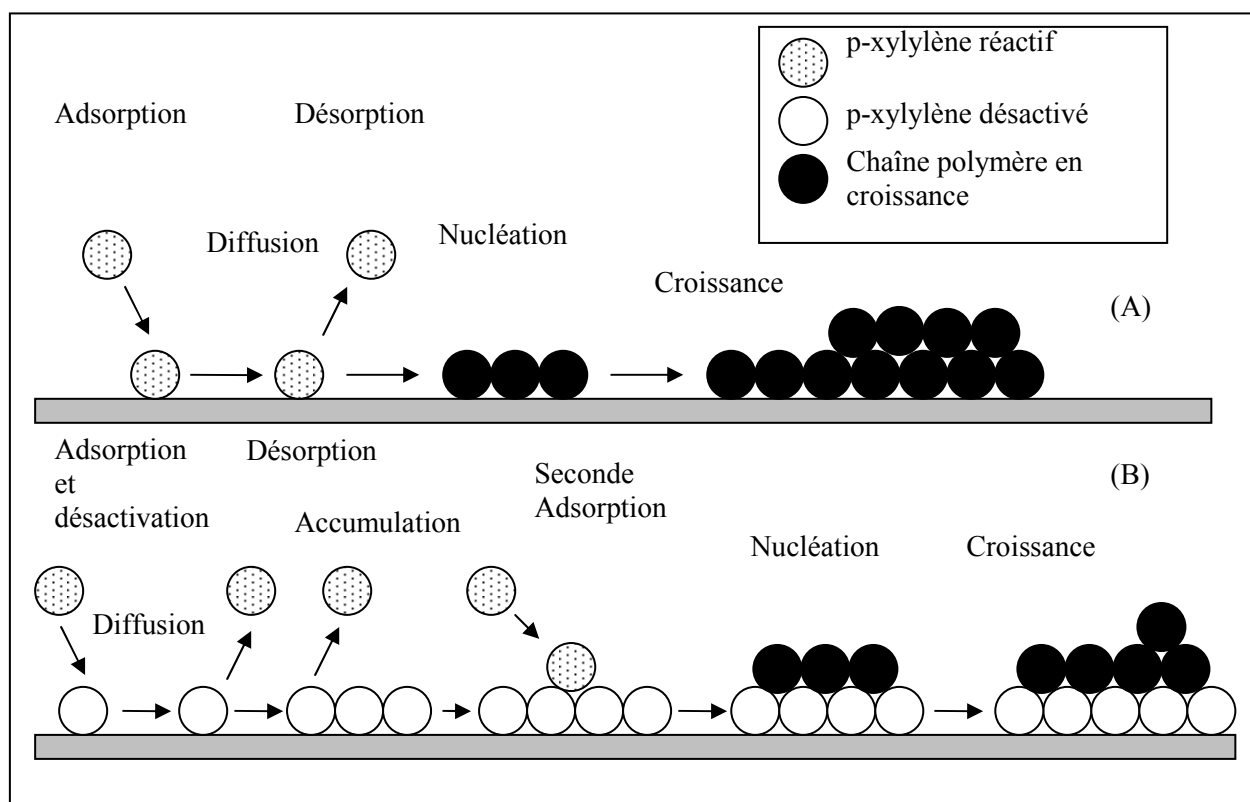


Figure 9: Etapes de l'adsorption des monomères et de la polymérisation du parylène C sur (A) une surface « inerte » type silicium, verre ou PET et sur (B) une surface inhibitrice [49].

4.2.2. Solution proposée à cette sélectivité

Nous avons imaginé une solution pour éviter l'inhibition de la croissance : la **fonctionnalisation de la surface** des liquides à encapsuler de manière à supprimer les interactions entre les monomères réactifs et les molécules électrochromes. Dans ce sens, des tensioactifs ont été choisis pour créer une interface permettant d'isoler les espèces monomères des molécules électrochromes.

Les deux tensio-actifs testés sont donnés dans la **table II**. Le TA1 est testé avec les parylènes de type N et C, les résultats obtenus sont les mêmes (**table IV**). Nous n'avons donc pas poursuivi les recherches avec le parylène N. De plus, l'évolution de l'énergie de surface de la solution électrochrome « bleu gris » (dans le liquide ionique EMI NTf₂) avec le pourcentage de tensio-actif a été observée dans le but de se placer à saturation. Nous constatons qu'autour de 8 % w, on se trouve sur ce palier. D'ailleurs, les premiers effets de l'ajout du TA1 dans la solution électrochrome « bleu gris » sont visibles dès 10 %w : à cette concentration en TA1, nous observons une légère amélioration de l'encapsulation.

Nous poursuivons donc dans cette direction avec un deuxième tensioactif TA2 (choisi pour sa longue chaîne carbonée susceptible de cristalliser à la surface et pour son caractère ionique). Les molécules *EAQ* et *TMPD* présentent un certain taux de sublimation au vide pendant le dépôt (ce qui est défavorable à l'encapsulation). Ces molécules sont écartées dans un premier temps. Des essais sont réalisés avec le *Phz*, le *viologen* et le *carbazole* (**table IV**). Cependant, la mauvaise solubilité du TA2 dans le liquide ionique EMI NTf₂ perturbe les essais: les solutions doivent être chauffées à 80°C, et semblent partiellement recristalliser lorsqu'elles sont refroidies à température ambiante. Le TA2 se solubilise un peu mieux dans un autre liquide ionique : le BMP NTf₂. On réalise donc quelques essais avec ce dernier solvant.

On constate que l'ajout de tensio-actif n'a pas d'action positive sur l'encapsulation de la molécule *Phz*. Cependant, la solution *carbazole* dans l'EMI NTf₂ à 0,1 M n'est pas encapsulée sans tensioactif, par contre avec 0,5 %w, quelque soit le solvant, le parylène se dépose. Le résultat n'est pas idéal : dans l'EMI NTf₂ la surface du film déposé est opaque et présente de nombreux cristaux à la surface provenant de la recristallisation du tensio-actif ; dans le BMP NTf₂ le résultat est amélioré mais le film est également légèrement opaque.

La fonctionnalisation de l'interface de croissance par un tensio-actif peut être une solution au problème rencontré mais il faut encore optimiser la méthode et les produits. Un couple électrochrome, composé d'un oxydant et d'un réducteur, est cependant déjà utilisable : le couple *Viologen/carbazole* à une concentration de 0,02 M (une concentration un peu faible qui limite l'intensité de la coloration).

Table IV : Essais d'encapsulation de molécules électrochromes en solution avec un ajout de tensio-actif.

Tensioactif (% w)	Phz (0,02 M)	Viologen (0,02 M)	Carbazole (0,02 M et 0,1 M)	Solution électrochrome « bleu gris »	
TA1 (a)	0	-	-	-	Non encapsulé ^(b)
	2	-	-	-	Non encapsulé ^(b)
	10	-	-	-	Début d'encapsulation (1 μm parylène C)
TA2 (a)	0	Non encapsulé ^(b)	Encapsulé ^(b)	Encapsulé (0,02 M) ^(b) Non encapsulé (0,1 M) ^(b)	-
	0,5	Non encapsulé ^(b)	Encapsulé ^{(d)(b)}	Encapsulé (0,02 M) ^{(b)(d)} Encapsulé (0,1 M) ^{(d)(b)}	-
TA2 (c)	0	Non encapsulé ^(b)	Encapsulé ^(b)	Encapsulé (0,02 M) ^(b) Non encapsulé (0,1 M) ^(b)	-
	0,5	Non encapsulé ^(b)	Encapsulé ^(b)	Encapsulé (0,02 M) ^(b) Encapsulé (0,1 M) (mais film légèrement opaque) ^(b)	-

(a) dans le EMI NTf₂, (b) tests avec 200 nm et 1 μm de parylène C, (c) dans le BMP NTf₂, (d) film légèrement opaque et cristaux à la surface de la goutte encapsulée (problème de solubilité)

Cet échec partiel de l'encapsulation des molécules électrochromes remet en cause l'une des applications premières du parylène : les dépôts sur des liquides et il vient d'ailleurs s'y ajouter une seconde déception technologique.

En effet, quelques objets ont été réalisés avec les micro-cuves remplies de mélanges d'huiles de différents indices de réfraction et scellées grâce à la technologie parylène et cela dans le but d'obtenir des lentilles avec des gradients d'indice. Nous savons maintenant, grâce aux essais de diffusion, que les huiles ne sont pas des liquides aux propriétés idéales pour ces applications d'objets discrétisés, en effet leur forte mouillabilité sur le parylène C provoque un décollement du film sur le haut des murs et un mélange des espèces d'une cuve à l'autre : le scellement n'est donc pas étanche. Par contre, nous avons vu que les liquides ioniques permettent une très bonne étanchéité des scellements liquides : il est bien sur envisagé de faire des objets à gradients d'indice avec ce solvant. Nous avons déjà prouvé que l'EMI NTf₂ peut être encapsulé sans aucun problème générant un résultat transparent et peu diffusant.

Le second liquide ionique sélectionné pour son écart d'indice avec le premier est le : EMI SCN. Malheureusement, le dépôt de parylène C sur ce liquide donne un résultat de qualité très moyenne : la surface du film déposé se couvre de micro-bulles ou micro-gouttelettes et de ridules partant de ces défauts dès quelques minutes de vieillissement à l'air (**fig. 10**). Ce phénomène n'est pas expliqué, d'autant plus que des tests de gonflement du parylène C dans ce liquide (ainsi que dans le E7 et le EMI NTf₂) ne révèlent aucune prise de masse ou déformation du film parylène C immergé dans ces solvants.

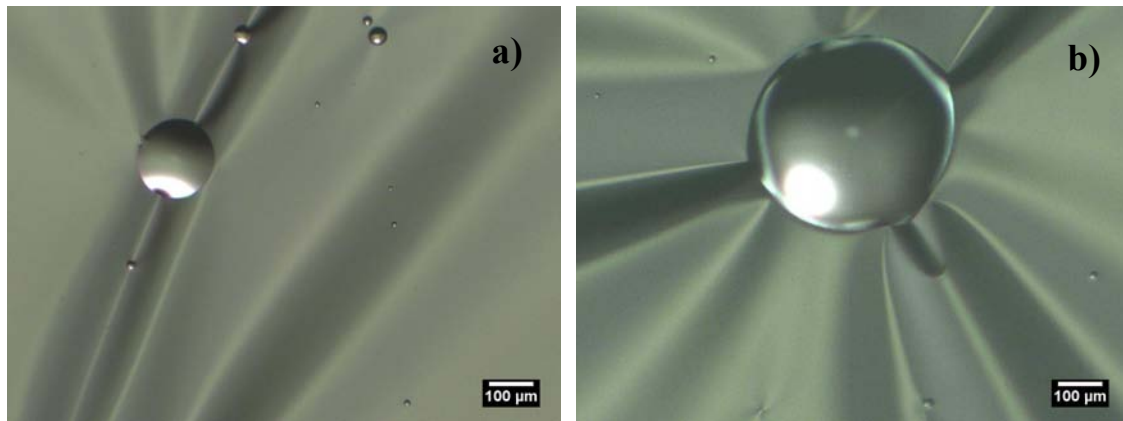


Figure 10: Images en microscopie optique de la surface d'une gouttelette d'EMI SCN scellée avec 200 nm de parylène C, a) 1 jour et b) 6 jours après le dépôt du film de parylène C.

5. Conclusions

Le procédé parylène se révèle très contraignant surtout à cause de sa pression de travail très basse et qui limite fortement la gamme de liquides utilisables. Nous avons vu quelques applications intéressantes pour le projet Pixcell et plus ou moins transversales du matériau parylène (scellement étanche de liquides peu volatils, protection aux solvants). Cependant, concernant directement la réalisation d'un système optique discrétisé, nous prenons conscience du fait que le parylène n'est peut être pas un matériau parfaitement adapté.

Nous nous confrontons alors à une remise en question du procédé ainsi que du matériau parylène et à l'étendue de ses applications dans les projets d'ESSILOR. Il apparaît un besoin de procédés plus flexibles, fonctionnant à plus hautes pressions et de matériaux variés aux propriétés ajustables. On pense donc bien sûr au procédé de photo-CVD et à ses premiers résultats encourageants d'encapsulation d'un liquide assez volatil (hexadécane) avec un polymère acrylate.

Conclusion générale et Perspectives

Un état de l'art des procédés et matériaux usuels en CVD des polymères nous a permis de réunir un ensemble de connaissances sur le matériau sélectionné pour être prioritairement utilisé dans le projet « verre digital » du laboratoire commun Pixcell : **le parylène**. Les études et le savoir-faire antérieurs ainsi que les travaux et résultats issus de nos expérimentations ont permis de mettre en évidence les intérêts que présentent ce matériau et d'envisager rapidement son intégration dans les applications de PixCell. Le bâti commercial COMELEC de dépôt de parylène a permis une mise en œuvre rapide et efficace de ce procédé dans un but technologique et applicatif. En effet, les propriétés des films de parylène notamment thermiques, optiques, structurales et topologiques décrites par la littérature et confirmées par nos expérimentations se sont révélées globalement en bon accord avec les exigences du cahier des charges industriel. Le procédé parylène a donc été appliqué à l'un des principaux besoins d'ESSILOR : **le scellement étanche de micro-cuves remplies de liquides fonctionnels par un film polymère** mais son utilisation a aussi été envisagée dans d'autres étapes ou d'autres fonctions comme **la protection aux solvants ou la création d'interfaces ultraminesces**.

Nous avons, parallèlement, gardé à l'esprit que des études plus fondamentales sont nécessaires afin de comprendre les mécanismes intervenant dans le procédé et donc de maîtriser les propriétés des films polymères déposés en particulier dans des conditions non usuelles susceptibles d'intérêt. Ainsi, les études des mécanismes mis en œuvre ont, en particulier, révélé **un mode de croissance original du parylène et indissociable des propriétés des films résultants et pouvant être décrit par différents modèles**

complémentaires dans les informations qu'ils apportent. Ces résultats sont d'autant plus intéressants qu'ils supposent que certaines propriétés des films parylène peuvent être contrôlées et ajustées par une action sur les paramètres de dépôt intervenant dans le mode de croissance.

Cet intérêt pour le contrôle des propriétés intrinsèques des films fait d'ailleurs partie d'une problématique globale soulevée par la technologie parylène: la possibilité d'adapter certaines caractéristiques des films selon leur fonction dans le système optique. Ainsi, nous avons imaginé la modulation des propriétés surfaciques du parylène par une fonctionnalisation en voie sèche. Le principal enjeu de ce type de traitement est **la modification du caractère hydrophobe des films par des traitements efficaces et stables dans le temps, compatibles avec le procédé de CVD et qui n'altèrent pas les propriétés optiques des films minces.** Cet objectif a été atteint en utilisant une activation photonique à 254 nm sous diverses atmosphères gazeuses réactives. Une irradiation sous O₂ s'est révélée être la plus efficace et les mécanismes de fonctionnalisation entrant en jeu ont été explorés.

Les études, autant théoriques que technologiques, autour du parylène ont permis de réunir un ensemble de connaissances sur ce matériau et ont confirmé le grand intérêt que présente ce polymère en films minces; plusieurs exemples en témoignent d'ailleurs. Cependant, la faible pression de dépôt et le manque de flexibilité du bâti COMELEC ont montré les limitations de ce procédé notamment en termes de liquides fonctionnels encapsulables. A ces contraintes du procédé, ce sont ajoutées des déceptions technologiques liées principalement à la sélectivité des dépôts sur certains substrats liquides. Toutes ces raisons nous ont confortés dans la décision de s'orienter vers un autre procédé CVD ainsi que d'autres polymères pouvant remplir différentes fonctions dont celles attribuées, jusqu'à présent, au parylène.

La problématique du dépôt de films polymères sur des liquides reste notre axe prioritaire de recherche. Et on sait qu'aujourd'hui seule la technologie parylène permet d'accomplir cette fonction. Nous avons donc décidé, dans cette optique, de concevoir un bâti CVD dont les caractéristiques et la configuration sont directement choisies pour répondre à cette application principale visée. Notre choix s'est porté vers un procédé de photo-CVD dont **la principale innovation vient du mode d'activation des espèces réactives qui se fait uniquement en phase vapeur.** Les principaux avantages de ce procédé par rapport à l'existant sont : **(i)** des dépôts à une pression se rapprochant de la pression atmosphérique, **(ii)** une activation homogène de la phase gazeuse et un contrôle étroit de la température du substrat (par opposition à la iCVD) **et (iii)** sa configuration qui isole le substrat des rayonnements UV et permet l'emploi de liquides photo-sensibles. Des films polymères ont pu être réalisés grâce à ce bâti et une avancée remarquable sur ce sujet a permis d'illustrer l'intérêt majeur de cette technologie : **l'encapsulation d'un liquide relativement volatil, l'hexadécane, par un film mince polymère et qui n'aurait pas été possible avec le procédé parylène.** Un brevet protégeant ce nouveau procédé est d'ailleurs actuellement déposé par ESSILOR.

Ce travail ouvre de nombreux axes de recherche. Parmi eux, sur le plan fondamental, on peut citer les mécanismes de dépôt du parylène. En effet, cette voie a partiellement été explorée mais quelques points restent à éclaircir et en particulier ceux relatifs au phénomène de sélectivité du dépôt de parylène observé

lors des essais sur les mélanges électrochromes. La compréhension et la maîtrise du dépôt sélectif ouvrent des perspectives technologiques que ce soit pour l'application verre digital du laboratoire commun Pixcell ou d'autres.

D'autres perspectives assez diverses concernent le nouveau bâti de photo-CVD. Celui-ci a fait l'objet d'une étude très technologique visant à prouver la faisabilité de dépôts de polymères sur substrats solides ou liquides par ce procédé. Des études restent à faire sur **(i)** l'amélioration de l'injection et de la vaporisation, **(ii)** la modification de l'alimentation réactive par l'introduction de bulleurs ou de sublimateurs, **(iii)** la modélisation des flux gazeux pour valider ou modifier la configuration géométrique du bâti ; et tout ceci dans une démarche d'optimisation du procédé. Les premiers résultats prometteurs de dépôts de films minces polymères sur substrats solides ou liquides laissent envisager la possibilité de substituer le parylène par un autre film de scellement pour l'application des objets optiques pixellisés. Dans cet objectif, une recherche approfondie est nécessaire pour sélectionner les matériaux polymères aux propriétés adéquates.

Toutes ces propositions d'études définissent au moins trois grandes problématiques scientifiques : **(i) la maîtrise de l'élaboration de couches minces polymères par photo-CVD, (ii) les dépôts de films sur des substrats liquides par un procédé CVD et (iii) l'étude du phénomène de dépôt sélectif sur certains liquides en vue de l'exploiter ou de l'éviter car même avec un procédé de photo-CVD cela risque d'être observé.**

Références bibliographiques

- [1] Maitre, N., Thèse de Doctorat, *Couches de carbone amorphe hydrogéné sur verres ophtalmiques traités antireflet : contribution à l'étude des mécanismes de salissure*. Université de Poitiers Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées. 2002, Poitiers.
- [2] Vedula, R., Kaza, S., and Desu, S.B., *Chemical vapor deposition of polymers: principles, materials, and applications*, in *Surface engineering series: Chemical Vapor Deposition*, Park, J.-H., Editor. 2001. p. 243-285.
- [3] Lang, C.I., Yang, G.R., Moore, J.A., and Lu, T.M., *Proceedings of Mater. Res. Symp.*, 1995. **381**: p. 45.
- [4] Takahashi, Y., Iijima, M., Inagawa, K., and Itoh, A., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1987. **4**: p. 2253.
- [5] Hutchings, C.W. and Grunze, M., *Rev. Sci. Instrum.*, 1995. **66**(7): p. 3943-3947.
- [6] Iijima, M. and Takahashi, Y., *Macromolecules*, 1989. **22**(7): p. 2944-2946.
- [7] Iijima, M., Takahashi, Y., Inagawa, K., and Itoh, A., *Journal of Vac. Soc. Jpn.*, 1985. **28**: p. 437.
- [8] Salem, J.R., Sequeda, F.O., Duran, J., Lee, W.Y., and Yang, R.M., *Journal of Vac. Sci. Technol. A*, 1986: p. 369.
- [9] Yoshimura, T., Tatsuura, S., Sotoyama, W., Matsuura, A., and Hayano, T., *Appl. Phys. Lett.*, 1992. **60**: p. 268.
- [10] Tatsuura, S., Sotoyama, W., Motoyoshi, K., Matsuura, A., Hayano, T., and Yoshimura, T., *Applied Physics Letters*, 1993. **62**: p. 2182.
- [11] Weaver, M.S. and Bradley, D.D.C., *Synth. Met.*, 1996. **83**: p. 61.
- [12] Wang, X.-S., Takahashi, Y., Iijima, M., and Fukada, E., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995. **34**: p. 1585-1590.
- [13] Gap Im, S., Olivetti, E.A., and Gleason, K.K., *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**: p. 9406-9412.
- [14] Iwatsuki, S., Kubo, M., and Yamashita, H., *Chem. Lett.*, 1989: p. 729.

- [15] Iwatsuki, S., Kubo, M., and Kumeuchi, T., Chem. Lett., 1991: p. 1071.
- [16] Staring, E.G.J., Braun, D., Rikken, G.L.J.A., Demandt, R.J.C.E., Kessener, Y.A.R.R., Bouwmans, M., and Broer, D., Synth. Met., 1994. **67**: p. 71.
- [17] Schafer, O., Greiner, A., Pommerehne, J., Guss, W., Vestweber, H., Tak, H.Y., Bassler, H., Schmidt, C., Lussem, G., and Schartel, B., Synthetic Metals, 1996. **82**(1): p. 1-9.
- [18] Gorham, W.F., Journal of polymer science A-1, 1966. **4**(12): p. 3027-3039.
- [19] Lau, K.K.S. and Gleason, K.K., Macromolecular Bioscience, 2007. **7**(4): p. 429-434.
- [20] Lau, K.K.S. and Gleason, K.K., Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9189-9194.
- [21] Bakker, R., Verlaan, V., Van Der Werf, C.H.M., Rath, J.K., Gleason, K.K., and Schropp, R.E.I., Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9422-9425.
- [22] Tenhaeff, W.E. and Gleason, K.K., Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9417-9421.
- [23] Wang, H. and Brown, H.R., Macromol. Rapid comm., 2004. **25**: p. 1095-1099
- [24] Scherzer, T., Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry, 2004. **42**: p. 894-901.
- [25] Cramer, N.B., Scott, J.P., and Bowman, C.N., Macromolecules, 2002. **35**: p. 5361-5365
- [26] Cramer, N.B., Reddy, S.K., Cole, M., Hoyle, C., and Bowman, C.N., Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry, 2004. **42**: p. 5817-5826
- [27] Jönsson, S., Sundell, P.-E., Hultgren, J., Sheng, D., and Hoyle, C.E., Progress in organic coatings, 1996. **27**: p. 107-122
- [28] Decker, C., Bianchi, C., Morel, F., Jönsson, S., and Hoyle, C., Macromol. Chem. Phys., 2000. **201**: p. 1493-1503.
- [29] Morita, H. and Sadakiyo, T., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1995. **87**: p. 163-167.
- [30] Tsao, J.Y. and Ehrlich, D.J., Appl. Phys. Lett., 1983. **42**(12): p. 997-999.
- [31] Hsieh, M.-D. and Zellers, E.T., Sensors and Actuators B, 2002. **82**: p. 287-296.
- [32] Chan, K. and Gleason, K.K., Langmuir, 2005. **21**: p. 11773-11779.
- [33] Keppner, H. and Benkhaira, M., *Procédé de réalisation d'un dispositif à membrane en matière plastique et dispositif ainsi obtenu*. EP 1672394. 2006, CH: Ecole d'Ingénieurs ARC (CH).
- [34] Senateur, J.P., Madar, R., Weiss, F., Thomas, O., and Abrutis, A., *Method and device for introducing precursors into chamber for chemical vapor deposition*. US patent 5,945,162. 1999, Paris, France: Centre National de la Recherche Scientifique.
- [35] Brutti, T., Pierret, B., and Guillon, H., *Process and apparatus for liquid delivery into a chemical vapor deposition chamber*. US 6,521,047 B1 2003, FR: Joint Industrial Processors for Electronics (FR).
- [36] Milanov, A., Thomas, R., Hellwig, M., Merz, K., Becker, H.-W., Ehrhart, P., Fischer, R.A., Waser, R., and Devi, A., Surface and Coatings Technology, 2007. **201**: p. 9109-9116.
- [37] Fang, Q., Zhang, J.Y., Wang, Z.M., He, G., Yu, J., and Boyd, I.W., Microelectronic Engineering, 2003. **66**: p. 621-630.

- [38] Bahlawane, N., Premkumar, P.A., Onwuka, K., Reiss, G., and Kohse-Höinghaus, K., *Microelectronic Engineering*, 2007. **84**: p. 2481-2485.
- [39] Papadimitropoulos, G. and Davazoglou, D., *Surface and Coatings Technology*, 2007. **201**: p. 8935-8938.
- [40] Maury, F. and Douard, A., *Procédé de dépôt de revêtements métalliques durs*. WO/2008/009714. 2008, FR: I.N.P.T.
- [41] Maury, F. and Douard, A., *Procédé de dépôt de revêtements céramiques non oxydes*. EP 1672394. 2008, FR: I.N.P.T. .
- [42] Xu, C., Baum, T.H., Carl, R.J., and Sturm, E.A., *Method and apparatus for forming low dielectric constant polymeric films*. US Patent 6,123,993. 2000, US: Advanced Technology Materials, Inc., Danbury, Conn.
- [43] Szwarc, M., *Faraday Society Discussions*, 1947. **2**: p. 46.
- [44] Zeng, J., PhD thesis, *Meso- and nano-scaled polymer fibers and tubes fabrication, functionalization, and characterization*. 2003: Philipps University Marburg.
- [45] Fortin, J.B. and Lu, T.M., *J. Vac. Technol. A*, 2000. **18**(5): p. 2459-2465.
- [46] Xu, C. and Baum, T.H., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1999. **555**: p. 155-160.
- [47] Gaynor, J.F., Desu, S.B., and Senkevich, J.J., *Macromolecules*, 1995. **28**(22): p. 7343-7348.
- [48] Goschel, U. and Walter, H., *Langmuir*, 2000. **16**(6): p. 2887-2892.
- [49] Vaeth, K.M. and Jensen, K.F., *Chem. Mater.*, 2000. **12**(5): p. 1305-1313.
- [50] Lefebvre, A.H., *Atomization and sprays, Combustion: An International Series*. Norman Chigier ed. *Combustion: An International Series*, 1989.
- [51] Haenlein, A., NACA TN 659, 1932.
- [52] Ohnesorge, W., *Z. Angew. Math. Mech.* , 1936. **16**: p. 355-358.
- [53] Reitz, R.D., Ph.D. thesis, *Atomization and other breakup regimes of a liquid jet*. 1978, Princeton, USA: Princeton University.
- [54] Maury, F., Duminica, F.-D., and Senocq, F., *Chem. Vap. Deposition*, 2007. **13**: p. 638-643.
- [55] Coates, J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach in Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Myers, R.A. ed. 2000, Chichester: John Wiley&Sons Ltd. 10815-10837.
- [56] Silverstein, R.M., Basler, C.G., and Morill, C.T., *Identification spectrométrique de composés organiques*. DeBoeck Université ed. 1998.
- [57] Gazicki, M., James, W.J., and Yasuda, H.K., *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition.*, 1985. **23**: p. 639-645.
- [58] Senkevich, J.J. and Desu, S.B., *Polymer*, 1999. **40**: p. 5751-5759.
- [59] Niegisch, W.D., *Journal of applied physics*, 1966. **37**(11): p. 4041-4046.
- [60] Morgen, M., Rhee, S.-H., Zhao, J.-H., Malik, I., Ryan, T., Ho, H.-M., Plano, M.A., and Ho, P., *Macromolecules*, 1999. **32**(22): p. 7555-7561.

- [61] Tanioka, A., Fukushima, N., Hasegawa, K., Miyasaka, K., and Takahashi, N., *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. **54**: p. 219-229.
- [62] Cozzolino, R., Thèse de doctorat en cours, *Etude de dépôts de couches minces à partir de Zirconium tert butoxide dans un réacteur RCER basse pression*. 2007-2010: Université de Toulouse.
- [63] Spivack, M.A. and Ferrante, G., *J. Electrochem. Soc.*, 1969. **116**: p. 1592.
- [64] Shi, F., Thèse de doctorat, *Etude des propriétés physico-chimiques de surfaces microstructurées : application à la fabrication de verres organiques ophtalmiques digitaux* 2006: Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [65] Beamson, G. and Briggs, D., *High resolution XPS of organic polymers: the Scienta ESCA 300 database.*, ed. Wiley. 1992, Chichester.
- [66] Clark, D.T., Kilcast, D., and Musgrave, W.K.R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1971. **4**: p. 517.
- [67] Clark, D.T., Kilcast, D., Adams, D.B., and Musgrave, W.K.R., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1975. **6**(2): p. 117-134.
- [68] Senkevich, J.J., Yang, G.-R., and Lu, T.-M., *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003. **216**: p. 167-173.
- [69] Gerenser, L.J., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1990. **8**: p. 3682-3691.
- [70] Lopez, L.C., Dwight, D.W., and Polk, M.B., *Surf. Interface Anal.*, 1986. **9**: p. 405.
- [71] Takahagi, T., Shimada, I., Fukuhara, M., Morita, K., and Ishitani, A., *J. Polym. Sci. Part A*, 1986. **24**: p. 3101-3107.
- [72] Ohta, T., Yamada, M., and Kuroda, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974. **47**: p. 1158-1161.
- [73] Hamon, M., Pellerin, F., Guernet, M., and Mahuzier, G., *Abrégé de chimie analytique, Tome 3, Méthodes spectrales et analyse organique*. Masson ed. 1980.
- [74] Cram, D.J., Bauer, R.H., Allinger, N.L., Reeves, R.A., Wechter, W.J., and Heilbronner, E., *Journal of the American chemical society*, 1959. **81**: p. 5977-5983.
- [75] Cram, D.J. and Knox, G.R., *Journal of the American chemical society*, 1961. **83**: p. 2204-2205.
- [76] Cram, D.J., Dalton, C.K., and Knox, G.R., *Journal of the American chemical society*, 1962. **85**: p. 1088-1093.
- [77] Cram, D.J., Allinger, N.L., and Steinberg, H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954. **76**: p. 6132.
- [78] Ingraham, L.L., *J. Chem. Phys.*, 1957. **27**: p. 1228.
- [79] Brown, C.J., *J. Chem. Soc.*, 1953: p. 3265.
- [80] Davico, G.E., Bierbaum, V. M., DePuy, C. H., Ellison, G. B., Squires, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1995. **117**: p. 2590-2599.
- [81] Zavitsas, A.A., *J. Phys. Chem. A*, 2003. **107**: p. 897-898.
- [82] Blanksby, S.J. and Ellison, G.B., *Acc. Chem. Res.*, 2003. **36**(4): p. 255.
- [83] Yao, X.-Q., Hou, X.-J., Wu, Y.-Y., Wiang, H.-W., Jiao, H., and Li, Y.-W.J., *Phys. Chem. A*, 2002. **106**: p. 7184-7189.

- [84] Ke-Li Han, G.-Z.H., *Journal of Photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 2007. **8**: p. 55-66.
- [85] Fortin, J.B. and Lu, T.-M., *Chemical vapor deposition polymerization, the growth and properties of parylene thin films*. 2004: Kluwer Academic publishers.
- [86] Beach, W.F., *Macromolecules*, 1978. **11**(1): p. 72-76.
- [87] Ganguli, S., Agrawal, H., Wang, B., McDonald, J.F., Lu, T.-M., Yang, G.-R., and Gill, W.N., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1997. **15**(6): p. 3138-3142.
- [88] Rogojevic, S., Moore, J.A., and Gill, W.N., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999. **17**(1): p. 266-274.
- [89] Fortin, J.B. and Lu, T.M., *Chem. Mater.*, 2002. **14**(5): p. 1945-1949.
- [90] *Parylene Web Central*; <http://www.wfbeach.com/>.
- [91] *Handbook of chemistry and physics 89 th Edition*. National Institute of Standards and Technology, ed. Lide, D.R. 2008-2009.
- [92] *Handbook of physical properties of organic chemicals*, Howard, P.H. and Meylan, W.M., Editors. 1997.
- [93] Cariou, F.E., Valley, D.J., and Loeb, W.E., *IEEE Trans. parts, Mater. pacakg.*, 1965. **54**: p. 54.
- [94] Kubo, S. and Wunderlich, B., *Journal of Polymer Science: Polymer physics Edition.*, 1972. **10**: p. 1949-1966.
- [95] Dewar, M.J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982. **104**(5): p. 1447-1449.
- [96] Gorham, W.F., *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, 1971. **15**: p. 98.
- [97] Errede, L.A., Gregorian, R.S., and Hoyt, J.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1960. **82**(19): p. 5218-5223.
- [98] Dufaure, C., Unpublished results, 2009.
- [99] *Polymer Handbook, 4th Edition*, Brandrup, J., Immergut, E.H., and Grulke, E.A., Editors. 1999.
- [100] Crank, J. and Park, G.S., *Diffusion in polymers Methods of measurement*, ed. Crank, J. and Park, G.S. 1968: Academic Press London.
- [101] Kumar, R., *Xylylene Polymers*. John Wiley & Sons, Inc. ed. 2008: Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology.
- [102] Malveau, C., Beaume, F., Germain, Y., and Canet, D., *J. Polymer science part B*, 2001. **39**(22): p. 2781-2792.
- [103] Brunauer, S., *The Adsorption of gases and vapors*. 1943: chpt 8, Princeton Univ. Press, London.
- [104] Zhao, Z.P., Fortin, J.B., Bonvallet, G., Wang, G.C., and Lu, T.M., *Phys. Rev. Let.*, 2000. **85** (15): p. 3229-3232.
- [105] Cau, J.-C., Cerf, A., Thibault, C., Geneviève, M., Séverac, C., Peyrade, J.-P., and Vieu, C., *Microelectronic Engineering*, 2008. **85**: p. 1143-1146.
- [106] Brunner, H., Vallant, T., Mayer, U., and Hoffmann, H., *Langmuir*, 1996. **12**: p. 4614 - 4617
- [107] Howarter, J.A. and Youngblood, J.P., *Langmuir*, 2006. **22**(26): p. 11142-11147.
- [108] Gan, S., Yang, P., and Yang, W., *Biomacromolecules*, 2009. **10** (5): p. 1238-43.

- [109] Tewari, P., Rajagopalan, R., Furman, E., and Lanagan, M.T., *Journal of colloid and interface science*, 2009. **332**: p. 65-73.
- [110] Lee, I.J., Yun, M., Lee, S.-M., and Kim, J.-Y., *Physical review B*, 2008. **78** (115427): p. 1-6
- [111] Pursel, S., Horn, M.W., Demirel, M.C., and Lakhtakia, A., *Polymer* 2005. **46**: p. 9544-9548.
- [112] Hachenberg, J., Streng, C., Suske, E., Vauth, S., Mayr, S.G., Krebs, H.-U., and Samwer, K., *Phys. Rev. Lett.*, 2004. **92**: p. 246102.
- [113] Pimanpang, S., Wang, P.-I., Senkevich J. J., Wang, G.-C., and Lu, T.-M., *Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2006. **278**: p. 53-59.
- [114] Seong, J.W., Kim, K.W., Beag, Y.W., Koh, S.K., Yoon, K.H., and Lee, J.H., *Thin Solid Films*, 2005. **476**(2): p. 386-390.
- [115] Vidal, S., Maury, F., Gleizes, A., Segui, Y., Lacombe, N., and Raynaud, P., *Plasmas and polymers*, 2000. **5**: p. 15-29.
- [116] Pruden, K.G., Sinclair, K., and Beaudoin, S., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003. **14**: p. 1486-1496.
- [117] Rohr, T., Ogletree, D.F., Svec, F., and Fréchet J. M. J., *Advanced functional materials*, 2003. **13**(4): p. 264-270.
- [118] Goda, T., Konno, T., Takai, M., and Ishihara, K., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2007. **54**(1): p. 67-73.
- [119] Herrera-Alonso, M. and McCarthy, T.J., *Langmuir*, 2004. **20**(21): p. 9184-9189.
- [120] Martini, D., Shepherd, K., Sutcliffe, R., Kelber, J., Edwards, H., and San Martin, R., *Applied surface science*, 1999. **141**: p. 89-100.
- [121] Pruden, K.G. and Beaudoin, S.P., *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004. **42**(11): p. 2666-2677.
- [122] Loeb, W.E., *Photosensitive insulation with p-xylene polymers*. U S Patent 3,395,016. 1968: Union Carbide Corporation.
- [123] Fortin, J.B. and Lu, T.-M., *Thin Solid Films*, 2001. **397**(1-2): p. 223-228.
- [124] Zuwei, M., Changyou, G., Jun, Y., Jian, J., Yihong, G., and Jiacong, S., *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. **85**(10): p. 2163-2171.
- [125] Lau, K.K.S., Pryce Lewis, H.G., Limb, S.J., Kwan, M.C., and Gleason, K.K., *Thin Solid Films*, 2001. **395**: p. 288-291.
- [126] Sun, J.Q., Bello, I., Bederka, S., and Lau, W.M., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1996. **14**(3): p. 1382-1386.
- [127] De, A.K., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., and Dutta, B.K., *Journal of Hazardous Materials*, 1999. **64**(1): p. 91-104.
- [128] Maury, F., Vidal, S., and Gleizes, A., *Advanced materials for optics and electronics*, 2000. **10**: p. 123-133.
- [129] Bera, M., Rivaton, A., Gandon, C., and Gardette, J.L., *European Polymer Journal*, 2000. **36**: p. 1765-1777.

- [130] Jordan, J.L., Sanda, P.N., Morar, J.F., Kovac, C.A., Himpfel, F.J., and Pollack, R.A., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1986. **4**(3): p. 1046-1048.
- [131] Clark, D.T., Feast, W.J., Tweedale, P.J., and Thomas, H.R., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1980. **18**: p. 1651-1664.
- [132] Gardella, J.A.J., Ferguson, S.A., and Chin, R.L., *Applied Spectroscopy*, 1986. **40**(2): p. 224-232.
- [133] Bera, M., Rivaton, A., Gandon, C., and Gardette, J.L., *European Polymer Journal*, 2000. **36**(9): p. 1753-1764.
- [134] Cai, Y. and Jessop, J.L.P., *Photopolymerization, free radical*, in *Encyclopedia of polymer science and technology*. 2009, John Wiley & Sons, p 825.
- [135] Slone, R.V., *Acrylic ester polymers*, in *Encyclopedia of polymer science and technology*. 2009, John Wiley & Sons, p105.
- [136] Encinas, M.V., Lissi, E.A., and Martinez, C., *Eur. Polym. J.*, 1996. **32**(9): p. 1151-1154.
- [137] Hansen, C.M., *Hansen solubility parameter: A user's book*, ed. second Edition, C.P., p158. 2007.
- [138] Chan, K. and Gleason, K.K., *Langmuir*, 2005. **21**: p. 8930-8939.
- [139] Tarducci, C., Schofield, W.C.E., and Badyal, J.P.S., *Chem. Mater.*, 2002. **14**: p. 2541.
- [140] Sugama, T., KuKacka, L.E., Carciello, N., and Hocker, N.J., *Cement and Concrete Research*, 1989. **19**: p. 857.
- [141] Briggs, D. and Beamson, G., *Applied Surface Science*, 1991. **52**(1-2): p. 159-161.
- [142] Hammond, J.S., Holubka, J.W., Devries, J.E., and Duckie, R.A., *Corros. Sci.*, 1981. **21**: p. 239.
- [143] Buchwalter, L.P. and Czornyj, G., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1990. **8**: p. 781.
- [144] Burell, M.C., Liu, Y.S., and Cole, H.S., *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1986. **4**: p. 2459.
- [145] Chan, K. and Gleason, K.K., *Chem. Vap. Deposition*, 2005. **11**: p. 437-443.

Annexes

Annexe 1 : Protocole de dépôt CVD avec activation thermique

Le protocole standard de dépôt recommandé par la société COMELEC est le suivant :

a) Le bâti est maintenu sous vide lorsqu'il n'est pas utilisé. Avant de procéder à un essai de dépôt, quelques parties du bâti doivent être mises en chauffe : la chambre de pyrolyse ainsi que les différentes vannes et portes qui seront au contact du précurseur (ou dimère) du parylène. Lorsque les températures programmées sont atteintes, on peut mettre le bâti sous air, l'alimenter en précurseur et introduire le/les substrat(s) dans la chambre de dépôt.

b) La masse de précurseur est pesée puis placée dans un creuset en acier de forme cylindrique. Cette pesée représente le seul mode de contrôle des épaisseurs de dépôt de polymère parylène, elle doit donc être précise et faire l'objet d'une calibration dans le but de construire des abaques corrélant la masse de dimère à l'épaisseur du dépôt. Le creuset est ensuite positionné dans la chambre de sublimation où il est chauffé sous pression réduite (qui n'est pas contrôlable) afin de sublimer le précurseur. Le système de dépôt est muni d'un piège à azote liquide afin de récupérer les produits qui n'ont pas réagi et qui est donc alimenté dès ce stade du protocole.

c) Le flux sublimé se dirige vers la chambre de pyrolyse où l'activation thermique scinde les liaisons carbone-carbone aliphatiques et forme les monomères radicalaires réactifs. Par condensation ceux-ci se déposent partout où la température est inférieure au seuil de dépôt (≈ 90 °C cf *Chapitre 1*) c'est-à-dire dans toute la chambre de dépôt y compris sur ses parois. On peut suivre l'état d'avancement du dépôt en observant le profil de pression. En effet, une fois le chauffage de la chambre de sublimation activé, la pression augmente progressivement avec le flux de précurseur jusqu'à une valeur maximale puis redescend lorsque l'alimentation s'épuise, formant ainsi un profil de pression en forme de cloche.

d) Lorsque la pression est revenue à une valeur inférieure ou égale à celle initiale (avant l'essai de dépôt), le dépôt est terminé. On stoppe alors les chauffages et on récupère les échantillons en remettant le bâti sous air, puis on procède à un nettoyage systématique du piège et des joints (des zones de sublimation, dépôt et piège).

Nous avons fait également quelques essais de dépôt de films minces de parylène avec des conditions légèrement modifiée. Il a été introduit un gaz vecteur (N_2) dans la chambre de sublimation. Dans cette configuration, le protocole opératoire reste le même que celui cité ci-dessus, la seule modification étant l'ajout d'un balayage de gaz dans l'étape **b**.

Annexe 2 : Protocole des essais de dépôt de films polymères par Photo-CVD

Le protocole opératoire utilisé lors des essais de dépôt avec le bâti de photo-CVD est le suivant :

a) Les réservoirs sont alimentés : l'un avec un solvant utilisé pour le nettoyage de l'injecteur en fin d'expérimentation, l'autre avec la solution réactive. Cette dernière solution peut être composée d'un monomère liquide pur ou dilué dans un solvant, d'un monomère solide en solution dans un solvant, et d'un photo-amorceur. Un substrat est placé dans la chambre de dépôt.

b) Les réservoirs sont mis sous pression (2 à 5 bar) pour amener le liquide d'alimentation jusqu'à l'injecteur qui est ensuite amorcée sous air et à pression atmosphérique. Si on utilise également une alimentation réactive solide, en particulier un photo-amorceur que l'on ne souhaite pas mélanger au monomère, on le place dans un sublimateur thermostaté (à une température dépendant la pression de vapeur de ce produit) et un faible débit de gaz vecteur inerte (N_2) amène les vapeurs jusqu'à la chambre de vaporisation et de mélange.

c) Les lignes qui transportent les vapeurs issues du sublimateur ainsi que celle qui amène le gaz vecteur vers le sublimateur sont chauffés à 90 °C. La chambre de vaporisation et de mélange et aussi calorifugée à 60 °C. Les lampes UV sont allumées. Elles sont munies de deux ventilateurs en haut de la zone UV et d'un système de refroidissement sous air comprimé (partie basse de la zone UV). Les essais sont faits en régime stationnaire de fonctionnement des lampes et à une température de 80 °C.

e) Les vapeurs réactives (ou aérosol) issues de l'injecteur et éventuellement du sublimateur arrivent dans la chambre de vaporisation et de mélange où elles sont brassées par un gaz vecteur (N_2) et complètement vaporisées grâce à un système de chauffage de cette chambre (60 °C).

f) Les vapeurs réactives entraînées par le gaz vecteur circulent dans un tube de quartz (transparent au rayonnement utilisé) où elles subissent une activation photonique à 254 nm par quatre lampes disposées autour du tube.

g) Les vapeurs activées par l'irradiation arrivent dans la chambre de dépôt où elles se condensent et polymérisent sur le substrat placé au centre de la chambre et sur les parois. La chambre de dépôt est laissée à température ambiante mais peut être refroidie.

h) Le bâti est équipé d'un système de pompage et d'une régulation automatique de pression. Les vapeurs réactives qui n'ont pas réagi sont piégées dans un piège à azote liquide

Annexe 3 : Les moyens d'analyse

La spectrophotométrie UV-Vis-PIR

Principe : La spectrophotométrie d'absorption a pour objet la mesure de l'atténuation d'un faisceau lumineux monochromatique à la traversée d'une lame de substance absorbante. En effectuant un balayage en longueur d'onde on obtient le spectre d'une substance. Dans l'ultraviolet-visible, l'absorption est due aux vibrations des électrons des molécules dans le champ électromagnétique lumineux. En infrarouge ce sont les atomes et groupes d'atomes qui entrent en vibration.

Appareillage : La spectrophotométrie UV-Vis-PIR a été utilisée en transmission. La transmittance des films déposés sur des substrats en verre a été enregistrée entre 250 et 900 nm avec un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 19 (200-2500 nm) disponible au CIRIMAT.

La Spectrométrie FTIR

Principe : La spectrométrie FTIR est une spectrométrie multiplex. Le rayonnement infrarouge transmis par l'échantillon est reçu globalement par le détecteur après avoir été « codé » par un interféromètre, qui se substitue au classique monochromateur des spectromètres dispersifs. Le signal enregistré, ou *interférogramme*, s'exprime en fonction de la différence de marche entre les deux ondes de l'interféromètre. Le spectre infrarouge est calculé par transformation de Fourier à partir de l'interférogramme. La spectrométrie FTIR permet, grâce à son caractère multiplex, une amélioration très importante du rapport signal/bruit. Dans un certain nombre de cas, il n'est pas possible de réaliser une analyse par transmission, pour des raisons liées à l'opacité du polymère, à des difficultés de mise en forme d'un échantillon ou à la nature du substrat pour un dépôt. On doit alors avoir recours à d'autres techniques d'analyse, qui sont essentiellement basées sur des mesures de réflexion et notamment l'ATR (Attenuated Total Reflectance) qui est basé sur des multi-réflexions du faisceau contre l'échantillon à travers un cristal.

Appareillage : Des analyses par spectrométrie infra-rouge en mode transmission et en mode Attenuated Total Reflection (ATR) ont été effectuées sur les films polymères déposés sur verre ou silicium entre 400 and 4000 cm^{-1} avec un appareil NICOLET 5700 FT-IR (CIRIMAT).

La microscopie électronique à balayage

Principe : Le microscope électronique à balayage permet de distinguer des détails de l'ordre du dixième de micromètre et, grâce à la profondeur du champ des instruments de MEB, les images qui résultent ont une qualité de définition tridimensionnelle. La zone de focalisation des électrons sur la surface de l'échantillon a un diamètre de 50 à 100 Å. Sous l'impact des électrons, cette zone émet des rayons X, des électrons rétrodiffusés (énergie élevée) et des électrons secondaires (énergie faible). Les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires sont utilisés pour élaborer des images de la surface. Les électrons rétrodiffusés permettent de visualiser le contraste chimique de l'échantillon et les électrons secondaires le contraste topographique de la surface. La limite de résolution d'un microscope à balayage peut atteindre 2 à 5 nm.

Appareillage : La morphologie des dépôts a été examinée avec un microscope électronique à balayage LEO-435 au CIRIMAT et dans certains cas sur le MEB Hitachi S4800 du LAAS. La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires était le plus souvent en 5 et 15 kV, et le courant de sonde 75 à 160 pA. La distance de travail a été d'environ 15 mm. La plupart des échantillons ont été collés sur le porte échantillon avec une colle en graphite et métallisés à l'argent pour faciliter l'analyse.

L'AFM

Principe : Les mesures de rugosité de couches de polymère ont été faites en mode « tapping » à l'air ambiant. Ce mode consiste à faire osciller le cantilever (pointe et bras de levier) à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, mais avec une amplitude beaucoup plus grande de 10 à 100 nm. A chaque oscillation, la pointe entre en contact avec l'échantillon. Ce contact entraîne une diminution de l'amplitude des oscillations, directement proportionnelle à la distance moyenne entre la pointe et l'échantillon. Un système de rétroaction ajuste la distance pointe-échantillon de façon à garder l'amplitude des oscillations constante et génère ainsi l'image 3D de la topographie. Le contact intermittent entre la pointe et l'échantillon minimise les forces de frottement et la grande amplitude des oscillations du cantilever évite tout piégeage de la pointe dans une couche superficielle de la contamination ou par des forces électrostatiques.

Appareillage : Les mesures de rugosité de couches de polymères et de leurs substrats ont été réalisées par AFM au LAAS sur un appareil AFM muni d'un module de SCM et un module de SSRM.

Angle de goutte

Principe : Le mouillage est une technique qui donne des informations sur les propriétés de la première couche moléculaire d'une surface solide. Le principe de cette méthode consiste à mesurer

l'angle fait par la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat avec la surface du substrat. Cette technique peut donner une information qualitative ou quantitative sur l'énergie de la surface :

- En utilisant une goutte d'eau, on peut déduire le caractère hydrophobe ou hydrophile de la surface,
- En utilisant plusieurs liquides de référence de différentes tensions de surface, on peut calculer l'énergie libre de la surface et les composantes polaires ou apolaires de cette énergie, en utilisant le modèle d'Owens Wendt.

Appareillage : Les angles de contact ont été mesurés avec un Digidrop instrument (CIRIMAT) dans l'air ambiant. Le volume moyen des gouttes est de 2 μ l. La valeur moyenne de, au moins, trois mesures à différents points sur l'échantillon a été déterminée à l'aide du logiciel Windrop. De plus, la température ambiante et l'humidité ont été relevées pour chaque mesure. Pour les échantillons ayant subi un traitement de surface, les analyses ont été faites quelques minutes après le traitement pour limiter l'exposition à l'air des échantillons et dans certains cas les échantillons ont subi quelques jours de vieillissement.

La réflectométrie

Principe : On mesure la quantité de lumière réfléchiée par un film mince sur un domaine étendu de longueur d'onde, lorsque le faisceau incident est normal à la surface du film. Les variations de la réflectance avec la longueur d'onde présentent une amplitude et une périodicité qui dépendent de l'épaisseur du film, de ses constantes optiques et de quelques autres paramètres tels que la rugosité. Une fois ces variations mesurées, on recherche la courbe calculée qui en rend le mieux compte. Cette courbe est calculée à l'aide d'un modèle dans lequel on introduit les indices optiques n et k et qui traite l'épaisseur comme une variable ajustable. L'épaisseur retenue est celle pour laquelle on observe le meilleur accord entre la courbe enregistrée et la courbe calculée. L'épaisseur du film doit être comprise entre 100 nm et 3 μ m environ pour pouvoir utiliser de manière fiable cette méthode, la rugosité du film et/ou du substrat peut aussi être un facteur limitant.

Appareillage : Les épaisseurs des films ont été mesurées, principalement, par réflectométrie au CIRIMAT avec un appareil NC-UV-VIS, Ocean Optics muni du logiciel Nanocalc. Les mesures ont été faites dans la gamme de longueur d'onde: 300 à 800 nm.

L'ellipsométrie

Principe : L'ellipsométrie est une technique optique utilisée pour l'analyse de films minces. Cette technique est basée sur la mesure du changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface d'un échantillon. L'ellipsométrie permet d'obtenir l'épaisseur et les propriétés optiques (indice de réfraction et coefficient d'absorption) de films minces avec une grande précision.

Cette technique impose donc que l'échantillon soit éclairé avec une lumière polarisée sous différents angles d'incidence. Il y a deux solutions pour moduler la polarisation de la lumière, l'une en mettant en rotation mécaniquement un des polariseurs (ce qui modifie la direction de la polarisation), l'autre en insérant une modulation de phase (qui module la phase de la polarisation) qui transforme périodiquement la polarisation linéaire d'entrée en une polarisation elliptique. Cette dernière méthode offre une meilleure précision pour la caractérisation des substrats transparents, des couches ultra-minces et des couches à faible contraste d'indice.

Appareillage : Les propriétés optiques de couches de parylène ont été analysées avec un éllipsomètre spectroscopique à modulation de phase UVISEL (Horiba JobinYvon).

L'analyse RX

Principe : La diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et de déterminer la nature des phases cristallisées présentes dans un échantillon. Le diffractomètre offre deux configurations d'enregistrement, dans lesquelles l'échantillon plan est immobile en position horizontale :

- θ/θ (θ - θ) : les bras de la source et du détecteur se déplacent l'un vers l'autre, en tournant du même angle par rapport à la surface de l'échantillon. Cette configuration est utilisée pour des dépôts suffisamment épais pour que la pénétration dans le substrat ne soit pas gênante.
- Incidence rasante : le faisceau incident reste fixe en faisant un angle très petit (typiquement un degré) avec la surface de l'échantillon. Seul le détecteur se déplace pour balayer angulairement les cônes de diffraction. Cette configuration est utilisée pour des films peu épais, car elle permet au faisceau incident de parcourir un chemin important dans le dépôt et minimise sa pénétration dans le substrat.

La source de RX est une anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha 1} = 1,5406\text{\AA}$, $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5418\text{\AA}$). La divergence du faisceau est limitée à $0,4^\circ$.

Appareillage : Les diffractogrammes ont été enregistrés au CIRIMAT, sur un diffractomètre SEIFERT XRD 3000 TT, équipé d'un monochromateur en graphite, placé entre l'échantillon et le détecteur.

L'ESCA

Principe : La spectroscopie ESCA ou XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse de surface des solides. L'analyse est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés de l'échantillon sous l'impact de rayons X mous (énergie $h\nu$ faible, de l'ordre du KeV). Le spectre en énergie des photoélectrons comporte des raies et leur analyse permet

d'en déduire la composition chimique de la surface de l'échantillon. Cette méthode permet la détection de tous les éléments à l'exception de l'hélium et de l'hydrogène. La profondeur moyenne d'analyse, sous incidence normale, est de 5 nm, et peut descendre jusqu'à la monocouche atomique en incidence rasante.

Appareillage : Les échantillons ont été analysés avec un XPS spectrophotomètre VG Escalab MKII (CIRIMAT), qui opère avec une source Mg K α non monochromatique (1253.6 eV) et à 150 W pour limiter les dommages engendrés par les irradiations sur la surface pendant les analyses.

La DSC, l'ATG-ATD

Principe :

ATG (analyse thermogravimétrique): L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer au cours du temps la masse d'un échantillon soumis à un programme de variation de température défini. Une nacelle contenant l'échantillon est placée dans un four qui peut être maintenu sous vide ou être balayé par un gaz vecteur de composition et de débit total contrôlés.

ATD (analyse thermique différentielle): Le principe de cette méthode est basé sur l'enregistrement de la différence des températures d'un échantillon du composé étudié et d'un matériau de référence. Ce dernier doit être inerte dans le domaine de température considéré. De la poudre d'alumine est généralement utilisée. L'ATD fournit des données très intéressantes sur la stabilité des polymères car elle permet de détecter des phénomènes tels que changement de phase, transition vitreuse, cristallisation, fusion. Les effets thermiques associés à ces phénomènes ne s'accompagnent pas d'un changement de la masse de l'échantillon.

DSC (Differential Scanning Calorimetry): Aussi appelée analyse calorimétrique différentielle (ACD), cette technique repose sur une mesure directe des effets thermiques associés aux réactions de changements d'état d'un matériau et/ou de sa dégradation. Le dispositif expérimental mis en œuvre est voisin de celui utilisé en ATD. Chaque cellule est entourée d'un petit four qui permet d'apporter de la chaleur à l'échantillon lorsqu'il est le siège d'une réaction endothermique. La chaleur est fournie à la référence lorsqu'une réaction exothermique concerne l'échantillon. Les apports de chaleur sont régulés pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. L'appareil disponible au CIRIMAT est utilisé en tant que DSC et donc nommé DSC mais son principe de fonctionnement est en réalité celui de l'ATD.

Appareillage : Les matériaux ont été analysés au CIRIMAT avec des appareils ATD-ATG sous air ou sous argon et DSC sous argon.

La RPE

Principe : La RPE (résonance paramagnétique électronique) traditionnelle est une méthode de la spectroscopie hertzienne (9 à 10 GHz). Elle permet de détecter et d'analyser les espèces radicalaires créées dans les polymères à la suite de sollicitations diverses : physiques, chimiques, thermiques ou mécaniques... La courbe d'absorption, ou spectre, obtenu, représente l'énergie absorbée par la matière en fonction du champ H . Pour des raisons de sensibilité de l'appareillage, la courbe enregistrée est la dérivée première de la courbe d'absorption.

Appareillage : L'appareil utilisé est un spectromètre Elexys E500 BRUKER, bande X et Q (gaussmètre, fréquencemètre, cryostats OXFORD et BRUKER 4K-400K, dispositif d'irradiation UV dans cavité X) qui se trouve au LCC de Toulouse.

Annexe 4 : Rappel de la théorie de la spectrophotométrie Ultra-Violette

La spectrophotométrie UV-Vis-PIR met en jeu des modifications dans la répartition électronique des molécules. Les spectres d'absorption électronique correspondent à une interaction électromagnétique qui fournit de l'énergie et la matière qui transitoirement absorbe cette énergie [73]. L'énergie totale d'une molécule est la somme de son énergie électronique, de son énergie de vibration et de son énergie de rotation. L'énergie absorbée dans la région des UV produit des variations dans l'énergie électronique de la molécule provoquant des transitions d'électrons de valence. Ces transitions consistent en l'excitation d'un électron d'une orbitale moléculaire occupée (habituellement une orbitale p non liante ou Π liante) vers l'orbitale d'énergie immédiatement supérieure (une orbitale anti liante Π^* ou σ^*). L'orbitale anti liante est désignée par un astérisque (**figure 1**).

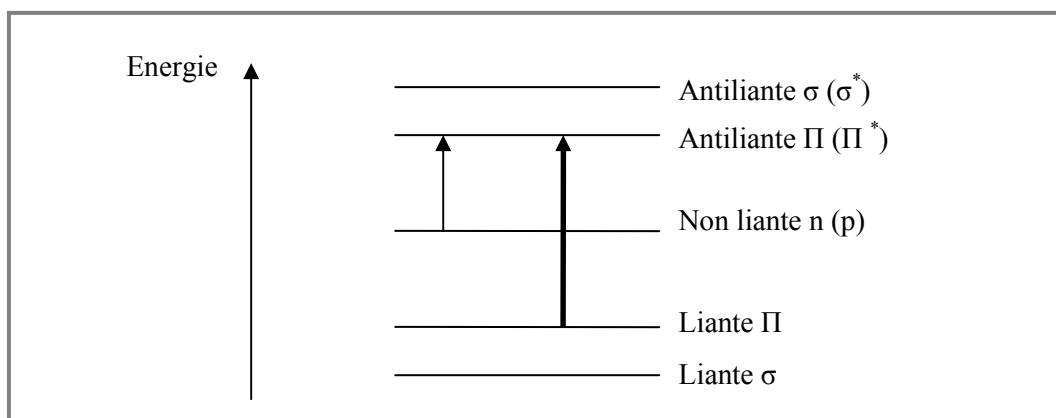


Figure 1 : Niveaux d'énergie électroniques. Les transitions $n \rightarrow \Pi^*$ et $\Pi \rightarrow \Pi^*$ (flèche épaisse) sont toutes deux représentées [56].

Voici quelques définitions utiles pour l'interprétation des spectres:

- L'effet bathochrome : déplacement du maximum d'absorption d'une bande vers des longueurs d'ondes plus grandes. Le phénomène inverse est l'effet hypsochrome.

- L'effet hyperchrome : augmentation du coefficient d'extinction molaire du maximum d'absorption. L'effet hypochrome est l'effet inverse.

Les transitions $n \rightarrow \Pi^*$ correspondent aux bandes R de groupes chromophores isolés tels que le carbonyle ou le groupe nitro. Elles sont caractérisées par une faible absorptivité molaire. Les transitions $\Pi \rightarrow \Pi^*$ correspondent aux bandes K visibles dans les spectres de molécules qui ont des systèmes Π conjugués. Ces bandes ont une absorptivité molaire élevée. Les bandes B (benzénoïdes) sont caractéristiques des spectres de molécules aromatiques et hétéroaromatiques. Les bandes E (éthyléniques), comme les bandes B sont caractéristiques des structures aromatiques [56].

Caractéristiques d'absorption de composés organiques aromatiques

Absorption du benzène

Nous nous attachons dans un premier temps à comprendre le spectre du benzène car nos composés dimères comportent deux cycles aromatiques. Le benzène a trois doubles liaisons conjuguées d'où six orbitales Π possibles : 3 états fondamentaux et 3 états excités. Les 3 transitions possibles correspondent aux bandes dont les maxima d'absorption sont : 183 nm (bandes E_1), 207 nm (bandes E_2) et 264 nm (bandes B). Il y a aussi une bande peu intense à 340 nm. Dans les homologues du benzène, les deux premières bandes sont toujours présentes mais subissent les effets bathochrome. Les deux suivantes peuvent être absentes, et il y a un effet bathochrome possible, cet effet est plus important quand l'électronégativité du substituant augmente [73].

Les dimères N et C du parylène ont été solubilisés dans deux solvants différents qui sont respectivement l'hexane et l'éthanol. On ne peut donc comparer ces spectres qu'en prenant en compte ce paramètre. Ces solvants sont choisis pour leur transparence satisfaisante dans l'UV-Vis (jusqu'à 200-250 nm) et pour leur stabilité aux UVC. Le DPXC est dissout dans l'éthanol anhydre avec une concentration de 0,1895 et 0,0332 mg/mL. Le DPXN est mis en solution dans l'hexane à 0,252 mg/mL.

L'effet du solvant

Les modifications sont plus importantes quand les interactions soluté-solvant augmentent. En solution apolaire (hexane) le spectre d'un composé est identique à celui observé en phase vapeur. L'effet du solvant dépend de la nature du solvant, du soluté et de la bande.

- Interaction dipole-dipole

En solvant polaire la bande $\Pi \rightarrow \Pi^*$ (bande K) est moins énergétique qu'en milieu apolaire : il y a un effet bathochrome peu important. La bande $n \rightarrow \Pi^*$ (bande R) subit un effet hypochrome important (en solvant polaire par rapport à un solvant apolaire).

- La liaison hydrogène

La bande R subit un effet hypsochrome [56, 73].

Elaboration et caractérisation de couches minces polymères par CVD et photo-CVD pour des applications optiques originales.

La société ESSILOR est à l'origine d'un nouveau concept ophtalmique : « l'optique digitale ». Ce concept s'appuie sur la discrétisation du verre en pixels et l'introduction, dans ces structures micrométriques, de liquides fonctionnels. Les axes de recherche de cette thèse sont issus des besoins et contraintes de cette thématique et ils concernent principalement : l'élaboration de couches minces polymères par un procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) et les dépôts de films sur des substrats liquides. Un bâti commercial de CVD avec un mode d'activation thermique a permis la réalisation contrôlée et la caractérisation de couches minces conformes d'un matériau polymère aux propriétés en adéquation avec le cahier des charges industriel : le parylène. Des études sur le mécanisme mis en jeu ont révélé un mode de croissance original de ce matériau et pouvant être décrit par différents modèles complémentaires dans les informations qu'ils apportent. Nous avons également imaginé un dispositif de modulation des propriétés surfaciques des films de parylène par une fonctionnalisation en voie sèche. Le second procédé CVD qui a été étudié met en œuvre l'activation photonique. Il s'agit d'un bâti de photo-CVD innovant et très modulable, développé au CIRIMAT, pour répondre au mieux aux besoins de ce projet « verre digital » et en particulier à la nécessité de déposer des couches de divers polymères sur des liquides fonctionnels à une pression se rapprochant de la pression atmosphérique.

Elaboration and characterization of thin polymer films by CVD and photo-CVD for original optical applications.

ESSILOR society is investigating a new ophthalmologic concept: "the digital optic". This concept is based on the discretization of the ocular glass in pixels, and the insertion, in those micrometric structures, of functional liquids. The research work of this PhD thesis aims to satisfy the requirements and constraints of this topic. They principally concerns: the elaboration of thin polymeric films by a CVD (Chemical Vapor Deposition) process and the deposition on liquid substrates. A commercial CVD reactor thermally activated has permitted the controlled production and the characterization of conform polymeric thin films whose properties are in good adequacy with the industrial specifications: the parylene. Studies on the mechanism have revealed an original growth mechanism of this material which can be described with some complementary and informative models. We also have developed a functionalization method by a dry process to modulate the surface properties of parylene films. The second CVD process studied uses a photonic activation. It is an innovative and very flexible photo-CVD process designed in the CIRIMAT in order to satisfy the "digital glass" project and in particular the necessity to deposit various polymer films on functional liquids at a pressure near the atmospheric pressure.