



HAL
open science

Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur de l'acier : application aux propriétés anticorrosion

Camille Petit-Etienne

► To cite this version:

Camille Petit-Etienne. Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur de l'acier : application aux propriétés anticorrosion. Matière Condensée [cond-mat]. Chimie ParisTech, 2007. Français. NNT: . tel-00367151

HAL Id: tel-00367151

<https://pastel.hal.science/tel-00367151>

Submitted on 10 Mar 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

École doctorale de Génie des Procédés et Hautes Technologies

Spécialité : Génie des Procédés et Hautes Technologies

Présentée par Camille PETIT-ETIENNE

Pour obtenir le grade de docteur de l'université Paris VI

Dépôt d'oxyde de silicium par procédé plasma hors équilibre à basse pression et à pression atmosphérique sur de l'acier : application aux propriétés anticorrosion

Soutenue le 24 septembre 2007

devant le jury composé de

Mr Riccardo d'AGOSTINO, Rapporteur

Mr Didier LEONARD, Rapporteur

Mme Nadhira LAIDANI

Mme Eliane SUTTER

Mme Isabelle MABILLE

Mr Michel CASSIR

Mme Farzaneh AREFI-KHONSARI, Directrice de thèse

Préparée à l'École nationale supérieure de chimie de Paris



SOMMAIRE

INTRODUCTION.....6**CHAPITRE I : Etude des propriétés physico-chimiques des dépôts d'oxyde de silicium réalisés par procédés plasma pour l'obtention de propriétés anticorrosion de l'acier 11**

I. Généralité sur les plasmas	11
II. Dépôts d'oxydes de silicium par procédé plasma basse pression	12
II-A La phase plasma	12
II-A-1 Influence de la puissance sur la phase plasma	12
II-A-2 Influence de la proportion d'oxygène sur la phase plasma	15
II-B Les films.....	17
II-B-1 Influence du débit d'oxygène et de la puissance sur la composition chimique des films.....	17
II-B-2 Influence de la puissance sur la structure des films.....	18
II-B-3 Influence de la pression sur la composition chimique des films.....	19
II-B-4 Conclusion.....	19
II-C Vitesse de croissance des dépôts.....	20
II-D Mécanisme réactionnel.....	21
II-E Conclusion.....	23
III. Dépôts d'oxydes de silicium par procédé plasma à pression atmosphérique.....	23
III-A Configurations des décharges DBD ^[30]	24
III-B Modes d'utilisation des décharges DBD	25
III-C Etude de décharge DBD à pression atmosphérique.	25
III-C-1 Diagnostiques optiques d'une décharge APG de N ₂ et d'organosiliciés.....	25
III-C-2 Diagnostiques optiques d'une décharge DBD d'Ar et d'HMDSO	28
III-C-3 Propriétés des films synthétisés à partir d'une décharge APG d'He et d'organosiliciés.....	31
III-C-3-a Observation par SEM.....	31
III-C-3-b Vitesse de déposition.....	31
III-C-4 Propriétés des films SiCOH dans une décharge DBD d'Ar et d'HMDSO à pression atmosphérique.....	33
III-C-5 Comparaison APG/LPPECVD.....	35
IV. Etude des propriétés anticorrosion des films d'oxyde de silicium.....	35
IV-A Effet du pré-traitement à l'oxygène	36
IV-A Effet de la composition des films d'oxyde de silicium	39
V. Conclusion.....	41

CHAPITRE II :Etude des dépôts de films d'oxyde de silicium réalisés par procédé plasma basse pression basse fréquence..... 48

I. Le réacteur PECVD basse pression.....	48
I-A Description du réacteur plasma basse pression	48
I-B Choix des conditions de traitement	51
I-C Présentations des substrats utilisés lors des dépôts de SiO _x et mode de préparation.....	52
II. Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues.....	53
II-A Etude de l'adhérence des couches.....	53
II-B Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt.....	54
II-B-1 Influence du temps de traitement sur la morphologie des films et épaisseur des dépôts en fonction du temps de traitement.....	54
II-B-2 Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....	57

II-B-3	<i>Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	60
II-C	Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface.....	62
II-C-1	<i>Influence de la puissance</i>	62
II-C-1-a	Analyse de la composition	62
II-C-1-b	Evolution de l'angle de contact.....	64
II-C-2	<i>Influence du débit d'oxygène.....</i>	65
II-C-2-a	Analyse de la composition	65
II-C-2-b	Evolution de l'angle de contact.....	67
II-C-3	<i>Influence de la pression.....</i>	68
II-D	Indice de réfraction et porosité.....	69
II-E	Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires.....	71
III.	<i>Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et compréhension des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion</i>	72
III-A	Méthodes électrochimiques.....	73
III-A-1	<i>Voltampérométrie.....</i>	73
III-A-2	<i>Spectroscopie d'impédance électrochimique.....</i>	75
III-B	Résultats expérimentaux	76
III-B-1	<i>Etude des propriétés de résistance à la corrosion de l'acier non traité</i>	77
III-B-1-a	Courbes de polarisation anodique et cathodique	77
III-B-1-b	Diagramme d'impédance électrochimique.....	80
III-B-2	<i>Rôle du dépôt de SiO_x sur l'amélioration des propriétés anticorrosion de l'acier.....</i>	81
III-B-2-a	Effet du prétraitement	81
III-B-2-b	Effet du temps de pré-traitement à l'oxygène sur les propriétés anticorrosion.....	85
III-B-2-c	Effet du temps de traitement sur les propriétés anti-corrosion	88
III-B-2-d	Effet de la pression de traitement par plasma sur les propriétés anticorrosion.....	91
III-B-2-e	Effet de la puissance de traitement sur les propriétés anti-corrosion	93
III-B-2-f	Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion	96
III-B-2-g	Effet de la pression du pré-traitement sur les propriétés anti-corrosion	98
III-B-2-h	Effet de différents électrolytes sur la résistance de polarisation	101
III-B-2-i	Effet du temps d'exposition à l'électrolyte	102
III-B-2-j	Comparaison avec des aciers inoxydables et recouverts de peinture ...	102
IV.	<i>Conclusion.....</i>	104

CHAPITRE III :Etude du dépôt de films d'oxyde de silicium réalisés sous atmosphère d'air par procédé plasma à pression atmosphérique..... 114

I.	<i>Le procédé plasma DBD.....</i>	114
I-A	Description du réacteur DBD à pression atmosphérique	114
I-B	Choix des conditions de traitement et substrats utilisés.....	117
I-C	Caractérisation de la décharge plasma DBD.....	118
I-C-1	<i>Caractérisation électrique de la décharge plasma DBD</i>	<i>118</i>
I-C-1-a	Le principe.....	118
I-C-1-b	Mesures électriques dans la configuration à l'air.....	118
I-C-2	<i>Caractérisation de la décharge par spectroscopie d'émission optique.....</i>	<i>120</i>
I-C-2-a	Le principe.....	120
I-C-2-b	Identification des états excités d'un plasma DBD à la pression atmosphérique pour un traitement dans la configuration à l'air.....	120
II.	<i>Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues sous atmosphère d'air ..</i>	123
II-A	Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt	123

II-A-1	<i>Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	123
II-A-2	<i>Influence du nombre de passages sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	126
II-A-3	<i>Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	128
II-A-4	<i>Influence du débit de monomère sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	131
II-B	Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface.....	133
II-B-1	<i>Influence de la puissance</i>	133
II-B-1-a	Analyses FTIR.....	133
II-B-1-b	Evolution de l'énergie de surface.....	135
II-B-2	<i>Influence du nombre de passages.....</i>	136
II-B-2-a	Analyses FTIR.....	136
II-B-2-b	Evolution de l'énergie de surface.....	137
II-B-3	<i>Influence du débit d'oxygène.....</i>	138
II-B-3-a	Analyses FTIR.....	138
II-B-3-b	Evolution de l'énergie de surface.....	140
II-B-4	<i>Influence du débit d'HMDSO.....</i>	141
II-B-4-a	Analyses FTIR.....	141
II-B-4-b	Evolution de l'énergie de surface.....	143
II-C	Indice de réfraction et porosité.....	143
II-D	Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires et mécanisme de dépôt.....	147
III.	<i>Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et interprétation des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion</i>	149
III-A	Effet de la puissance sur les propriétés anti-corrosion.....	149
III-A-1	<i>Courbes de polarisation anodique</i>	149
III-A-2	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique.....</i>	152
III-B	Effet du nombre de passages sur les propriétés anti-corrosion.....	153
III-B-1	<i>Courbes de polarisation anodique</i>	153
III-B-2	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique.....</i>	154
III-C	Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion.....	155
III-C-1	<i>Courbes de polarisation anodique</i>	155
III-C-2	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique.....</i>	157
III-D	Effet du débit de monomère sur les propriétés anti-corrosion.....	157
III-D-1	<i>Courbes de polarisation anodique</i>	157
III-D-2	<i>Diagrammes d'impédance électrochimique.....</i>	157
IV.	Conclusion.....	160

CHAPITRE IV :Etude des dépôts de films d'oxyde de silicium réalisés sous atmosphère contrôlée d'azote par procédé plasma à pression atmosphérique

I.	<i>Le procédé plasma DBD.....</i>	167
I-A	Description du réacteur DBD à pression atmosphérique.....	167
I-B	Choix des conditions de traitement et substrats utilisés.....	168
I-C	Caractérisation de la décharge plasma DBD.....	169
I-C-1	<i>Caractérisation électrique de la décharge plasma DBD dans la configuration sous atmosphère contrôlée d'azote</i>	169
I-C-2	<i>Caractérisation de la décharge par spectroscopie d'émission optique.....</i>	169
II.	<i>Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues sous atmosphère contrôlée d'azote</i>	170
II-A	Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt.....	170

II-A-1	<i>Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	171
II-A-2	<i>Influence du nombre de passages sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	173
II-A-3	<i>Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	173
II-A-4	<i>Influence du débit de monomère sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....</i>	175
II-B	Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface.....	176
II-B-1	<i>Influence de la puissance</i>	176
II-B-1-a	Analyses FTIR.....	176
II-B-1-b	Evolution de l'énergie de surface.....	178
II-B-2	<i>Influence du nombre de passages.....</i>	179
II-B-2-a	Analyses FTIR.....	179
II-B-2-b	Evolution de l'énergie de surface.....	179
II-B-3	<i>Influence du débit d'oxygène.....</i>	180
II-B-3-a	Analyses FTIR.....	180
II-B-3-b	Evolution de l'énergie de surface.....	181
II-B-4	<i>Influence du débit d'HMDSO.....</i>	182
II-B-4-a	Analyses FTIR.....	182
II-B-4-b	Evolution de l'énergie de surface.....	182
II-C	Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires.....	183
III.	<i>Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et interprétation des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion</i>	184
III-A	Effet de la puissance sur les propriétés anti-corrosion.....	184
III-A-1	<i>Courbe de polarisation anodique.....</i>	184
III-A-2	<i>Diagramme d'impédance électrochimique</i>	185
III-B	Effet du nombre de passages sur les propriétés anti-corrosion	186
III-B-1	<i>Courbe de polarisation anodique.....</i>	186
III-B-2	<i>Diagramme d'impédance électrochimique</i>	187
III-C	Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion	187
III-C-1	<i>Courbe de polarisation anodique.....</i>	187
III-C-2	<i>Diagramme d'impédance électrochimique</i>	188
III-D	Effet du débit de monomère sur les propriétés anti-corrosion	189
III-D-1	<i>Courbe de polarisation anodique.....</i>	189
III-D-2	<i>Diagramme d'impédance électrochimique</i>	190
III-E	Effet de différents électrolytes sur la résistance de polarisation	191
III-F	Effet du temps d'exposition à l'électrolyte	192
III-G	Effet des pré-traitements sur la résistance de polarisation	193
IV.	<i>Conclusion.....</i>	200

CONCLUSION GENERALE.....204

ANNEXES.....212

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les agressions dues à l'usure ou à la corrosion constituent un problème récurrent en ingénierie. Il en résulte une modification du matériau et en particulier de ses propriétés fonctionnelles mécaniques, électriques, optiques, esthétiques ou autres. Les aciers sont des matériaux couramment utilisés pour de nombreuses applications : construction, pièces mécaniques, outillage... Dans la plupart des cas, ils subissent des contraintes principalement mécaniques (fatigue, usure) mais aussi chimiques (corrosion). En général, l'endommagement causé lors de l'utilisation peut être atténué voir évité par l'emploi de matériaux plus résistants. Cependant, une telle démarche s'accompagne le plus souvent d'un surcoût rédhibitoire. Il peut alors être envisagé d'avoir recours à un traitement ou revêtement de surface.

L'application d'un revêtement sur un substrat métallique permet d'éviter tout contact entre le métal et l'agent corrosif. Ce revêtement doit au moins garder les caractéristiques fonctionnelles intéressantes que possède à l'origine le substrat, voire les accroître. Le choix d'un revêtement demeure toutefois complexe au regard des nouvelles contraintes environnementales. Enfin, les contraintes réglementaires limitent voire interdisent l'utilisation de matériaux toxiques pour l'homme et l'environnement et poussent à la recherche de substituts. Après l'interdiction du cadmium voilà une dizaine d'années, c'est maintenant le tour du chrome hexavalent (Cr VI) visé par la directive européenne 2000/53/EC qui concerne le domaine automobile et par la directive européenne 2002/95/CE CE relative à la limitation de substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques mais qui touchera par ricochet l'ensemble de l'industrie. De nombreuses recherches sont ainsi en cours pour trouver une alternative aux couches de conversion de chromates pour la protection anticorrosion.

Le développement de procédés de traitement de surface en phase plasma, de par leurs propriétés particulières (réactivité, souplesse d'utilisation...) s'oppose aux procédés classiques en phase liquide ou gazeuse, moins performants notamment en terme de temps de traitements et qui posent de nombreux problèmes liés à la sécurité et aux considérations environnementales.

Dans l'optique d'améliorer les propriétés anticorrosion de l'acier, des dépôts d'oxyde de silicium, renommés pour leurs propriétés barrières, sont réalisés dans deux réacteurs plasma, un à basse pression et un à pression atmosphérique. Ces dépôts sont élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD). Cette technique de synthèse permet de déposer des couches minces à caractère amorphe, généralement associé à une forte résistivité et une inertie électrochimique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une synthèse de l'état de l'art sur les dépôts d'oxyde de silicium réalisés par PACVD à basse pression et à pression atmosphérique et sur leurs propriétés anticorrosion.

Le deuxième chapitre présente la configuration du réacteur PACVD basse pression utilisé afin de réaliser les dépôts d'oxyde de silicium. Bien que les dépôts de couches d'oxyde de silicium soient très étudiés à basse pression, ces dépôts n'ont jamais été réalisés dans un réacteur basse fréquence à configuration asymétrique d'électrodes (couteau creux-cylindre). Il s'agit d'un système dynamique qui pourrait être rapproché du cas des décharges pulsées. Les différentes conditions expérimentales utilisées y sont exposées ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des dépôts élaborés. Les techniques électrochimiques employées y sont présentées ainsi que l'étude des propriétés anticorrosion des couches réalisées.

Le troisième et le quatrième chapitre présentent les travaux réalisés à pression atmosphérique. Jusqu'à présent, les dépôts des couches d'oxyde de silicium ont été étudiés à pression atmosphérique, mais pas leurs propriétés anticorrosion.

Dans le troisième chapitre, une description du réacteur DBD à pression atmosphérique est abordée. Ce réacteur peut être utilisé avec deux configurations différentes, la première faisant l'objet de ce chapitre et la deuxième, celui du dernier chapitre. Dans ce chapitre, les caractéristiques électriques et optiques de la décharge plasma sont exposées, ainsi que les caractérisations physico-chimiques des couches obtenues. Enfin, les propriétés de résistance à la corrosion des aciers recouverts d'oxyde de silicium sont étudiées.

Dans le dernier chapitre, la deuxième configuration du réacteur DBD est utilisée afin d'élaborer les dépôts d'oxyde de silicium. Les différentes études réalisées sont les mêmes que dans le chapitre précédent, mais une comparaison des résultats obtenus dans les deux configurations y est proposée. De plus, une étude sur le rôle de divers pré-traitements sur les propriétés anticorrosion est menée ainsi qu'une étude de l'interface film/substrat afin de comprendre les effets de ces pré-traitements.

CHAPITRE I

Etude des propriétés physico-chimiques des dépôts d'oxyde de silicium réalisés par procédés plasma pour l'obtention de propriétés anticorrosion de l'acier

CHAPITRE I : Etude des propriétés physico-chimiques des dépôts d'oxyde de silicium réalisés par procédés plasma pour l'obtention de propriétés anticorrosion de l'acier 11

I. Généralité sur les plasmas	11
II. Dépôts d'oxydes de silicium par procédé plasma basse pression	12
II-A La phase plasma	12
II-A-1 Influence de la puissance sur la phase plasma	12
II-A-2 Influence de la proportion d'oxygène sur la phase plasma	15
II-B Les films	17
II-B-1 Influence du débit d'oxygène et de la puissance sur la composition chimique des films.....	17
II-B-2 Influence de la puissance sur la structure des films.....	18
II-B-3 Influence de la pression sur la composition chimique des films	19
II-B-4 Conclusion.....	19
II-C Vitesse de croissance des dépôts.....	20
II-D Mécanisme réactionnel.....	21
II-E Conclusion.....	23
III. Dépôts d'oxydes de silicium par procédé plasma à pression atmosphérique.....	23
III-A Configurations des décharges DBD	24
III-B Modes d'utilisation des décharges DBD.....	25
III-C Etude de décharge DBD à pression atmosphérique.....	25
III-C-1 Diagnostiques optiques d'une décharge APG de N ₂ et d'organosiliciés.....	25
III-C-2 Diagnostiques optiques d'une décharge DBD d'Ar et d'HMDSO	28
III-C-3 Propriétés des films synthétisés à partir d'une décharge APG d'He et d'organosiliciés.....	31
III-C-3-a Observation par SEM.....	31
III-C-3-b Vitesse de déposition	31
III-C-4 Propriétés des films SiCOH dans une décharge DBD d'Ar et d'HMDSO à pression atmosphérique.....	33
III-C-5 Comparaison APG/LPPECVD.....	35
IV. Etude des propriétés anticorrosion des films d'oxyde de silicium.....	35
IV-A Effet du pré-traitement à l'oxygène	36
IV-A Effet de la composition des films d'oxyde de silicium	39
V. Conclusion.....	41

CHAPITRE I : Etude des propriétés physico-chimiques des dépôts d'oxyde de silicium réalisés par procédés plasma pour l'obtention de propriétés anticorrosion de l'acier

Ce chapitre rappelle, par une étude bibliographique, les principales caractéristiques des dépôts d'oxyde de silicium par procédé plasma. En première partie, quelques généralités sur les plasmas seront abordées. La seconde partie concerne les dépôts d'oxydes de silicium par procédé plasma basse pression. Ensuite, les dépôts d'oxyde de silicium par procédé plasma à pression atmosphérique seront étudiés. Et enfin, nous recenserons les travaux concernant le pouvoir protecteur de ces dépôts vis-à-vis de la corrosion

I. Généralité sur les plasmas

La matière est communément classifiée en quatre états : solide, liquide, gazeux et plasma. Le plasma est un état qui contient des espèces neutres et des particules chargées (électrons et ions) en phase gazeuse. Les plasmas peuvent être produits artificiellement. Une application courante est le tube luminescent (tube néon, ampoule...). Toutefois, le champ d'applications industrielles des plasmas froids est très vaste, par exemple : les sources lumineuses, les traitements de surface, les traitements d'effluents gazeux, le dépôt de couches barrières, anticorrosion, etc.

La déposition chimique en phase gazeuse activée par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) est un procédé d'ores et déjà utilisé dans l'industrie pour produire des films minces ou pour le traitement des surfaces afin de modifier leur fonctionnalité. Ce procédé trouve des applications dans le domaine de la micro-électronique (cellules solaires, écrans plats, transistors...), du biomédical ^[55] (matériaux biocompatibles, os artificiel, stérilisation...), du revêtement de protection (barrière anticorrosion, couche dure, isolant thermique...). Dans les décharges à basse pression, le plasma n'est pas en équilibre thermodynamique. Les électrons ont une température typique de quelques électronvolts, alors que les ions et les espèces neutres restent pratiquement à température ambiante (300 °K). L'utilité industrielle de la déposition activée par plasma (PECVD) hors équilibre est de pouvoir réaliser des réactions en phase gazeuse (déposition, gravure, activation...), dans des gammes de température qui ne dégradent pas les substrats (verre, polymère, composants électroniques...).

Très souvent, le développement industriel d'un procédé passe par une phase empirique dans le but de déterminer la meilleure fenêtre d'opération pour obtenir un dépôt qui a les qualités requises. L'amélioration des procédés nécessite cependant une connaissance approfondie des mécanismes physiques et chimiques qui entrent en jeu dans le plasma et sur la surface traitée. Les études en laboratoires permettent le développement de diagnostics plus

ou moins complexes ou qui nécessitent une maintenance et un degré de formation élevé (spectrométrie de masse, spectroscopie d'émission...). Ces diagnostics fournissent des résultats appréciables quant à la compréhension des phénomènes physiques et chimiques.

II. Dépôts d'oxydes de silicium par procédé plasma basse pression

Les films minces, obtenus à partir de composés d'organosiloxanes par déposition assistée par plasma, sont d'un grand intérêt pour de nombreuses applications comme dans le domaine de l'électronique et de la microélectronique, le domaine du biomédical ou encore pour des applications optiques^[1]. Ces couches peuvent servir de couches barrières aux gaz ou aux liquides, de couches résistantes à l'abrasion, de couches dures, de couches isolantes, de couches anti-reflet, de couches protectrices contre la corrosion... La sûreté, le bas coût et les propriétés physique et chimique font partie des avantages des organosiloxanes par rapport aux autres monomères contenant du Si. L'hexaméthylidisiloxane (HMDSO; $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$) est le plus utilisé des organosiloxanes. Les dépôts dans des plasmas contenant du HMDSO ont été intensivement examinés dans de nombreuses études qui couvrent les diagnostics plasma^[2-7] de même que la caractérisation du film^[1, 3, 8-11]. Dans cette partie, nous allons étudier les plasmas d'hexaméthylidisiloxane mélangé avec de l'oxygène en différentes proportions. La présence d'oxygène, gaz non polymérisable mais réactif, va jouer un rôle important dans la structure et la composition chimique des dépôts d'oxyde de silicium.

II-A La phase plasma

II-A-1 Influence de la puissance sur la phase plasma

A. Fornelli et al.^[12] ont effectué une étude par GC-MS d'une décharge plasma alimentée par un mélange HMDSO/O₂/Ar. Les effets de la composition d'alimentation et de la puissance sur l'épuisement de monomère et sur la concentration de dérivés ont été examinés. Pour cette étude, ils ont utilisé un réacteur avec une configuration asymétrique des électrodes, à 13,56 MHz RF (configuration diode). La décharge plasma était alimentée par un mélange HMDSO/O₂/Ar où le flux d'HMDSO était gardé constant à 3 sccm, tandis que le rapport O₂/HMDSO variait de 0 à 25. La puissance d'entrée variait de 50 à 200 W pour une pression de travail de 100 mTorr. Un piège d'azote liquide en acier inoxydable, localisé entre le réacteur et la pompe turbo-moléculaire, permettait la rétention des gaz sortant du réacteur du procédé plasma : c'est-à-dire l'HMDSO n'ayant pas réagi et les produits dérivés de la recombinaison des intermédiaires plasma.

Le condensat obtenu dans le piège d'azote liquide a été dissous dans l'acétone, filtré et ensuite analysé avec un appareil GC-MS. Les produits ont été identifiés au moyen de la

littérature ^[13] et, en particulier pour les produits quantifiés, par la comparaison du temps de rétention et du spectre de masse avec les composés standards.

Les espèces identifiées sont reportées dans le tableau I.1. Ceci permet de comprendre que l'HMDSO subit une conversion en de nombreux composés différents, linéaires et cycliques, contenant jusqu'à cinq atomes de silicium. Ils donnent la preuve et confirment l'événement des procédés d'oligomérisation : par exemple la propagation de chaîne, la formation d'anneau et l'expansion. Cela amène aux composés linéaires et cycliques avec les formules générales $\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_n-\text{SiMe}_3$ ($n = 1-4$) et $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ ($n = 3, 4$). D'autres auteurs ^[4, 14] ont obtenu des résultats similaires.

	Compound		Molecular weight (u.m.a.)
	Hexamethyldisiloxane (HMDSO) *	$\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$	162
1	Tetramethylsilane (TMS)*	Me_4Si	88
2	Ethyltrimethylsilane (ETMS)	EtMe_3Si	102
3	Trimethylsilanol (TMSOH)*	Me_3SiOH	90
4	Pentamethyldisiloxane (PMDSO)	$\text{Me}_3\text{SiOSiHMe}_2$	148
5	Ethoxytrimethylsilane (EOTMS)	EtOMe_3Si	118
2	Trimethylsilylformate (TMSF)	HCOOSiMe_3	118
7	Ethylpentamethyldisiloxane (EPMDSO)	$\text{EtMe}_2\text{SiOSiMe}_3$	176
8	Hexamethylcyclotrisiloxane(HMCTSO)*	$(\text{Me}_2\text{SiO})_3$	222
9	Octamethyltrisiloxane (OMTSO)*	$\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_2-\text{SiMe}_3$	236
10	Octamethylcyclotetrasiloxane	$(\text{Me}_2\text{SiO})_4$	296
11	Decamethyltetrasiloxane (DMTSO)*	$\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_3-\text{SiMe}_3$	310
12	Dodecamethylpentasiloxane (DMPSO)	$\text{Me}-(\text{Me}_2\text{SiO})_4-\text{SiMe}_3$	385

Tableau I.1 : Espèces identifiées détectées dans les plasmas contenant du HMDSO ^[12]
 (*) quantification absolue avec les composés standards valables

L'effet de la puissance injectée a été examiné à 100 mTorr, dans la gamme 50-200 W pour un rapport O_2/HMDSO de 0 et 3. La concentration d'HMDSO dans le gaz sortant du réacteur diminue avec la puissance d'entrée pour chaque composition d'alimentation sans différences appréciables (figure I.1), le plus grand changement est observé pour le passage de 50 à 100 W.

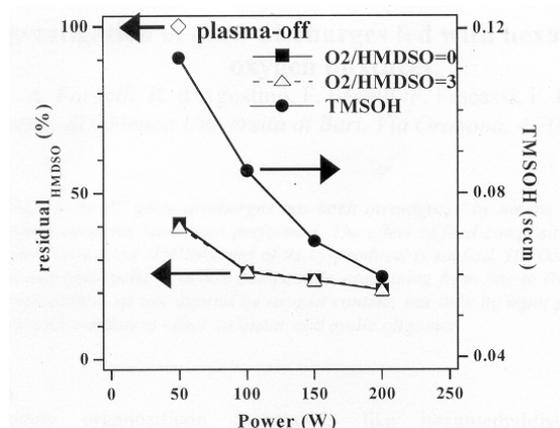


Figure I.1 : Evolution de la concentration du HMDSO dans le gaz sortant du réacteur en fonction de la puissance pour un rapport O_2/HMDSO de 0 à 3; tendance de la concentration du triméthylsilanone (TMSOH) dans les dérivés en fonctions de la puissance pour un rapport O_2/HMDSO de 3 (flux total = 23 sccm, 100 mTorr) ^[12]

M. Creatore et al. ^[15] ont mené une étude sur la phase plasma du mélange HMDSO/O₂. Ils ont utilisé un réacteur en acier inoxydable ^[16] avec une configuration à plaques parallèles (l'électrode du bas, jouant le rôle de porte-échantillon, peut être connectée à la masse (mode diode) ou être polarisée par un autre générateur RF (mode triode) ; l'électrode du haut est reliée à la haute tension). L'investigation de la phase plasma a été réalisée grâce à la technique FTIR.

L'effet de la puissance sur le procédé plasma a été étudié en alimentant la décharge avec un mélange riche en oxygène (O₂/HMDSO = 19), pour avoir une oxydation efficace. La figure I.2 montre les spectres infrarouges de plasmas d'HMDSO/O₂ à différentes puissances. Les intégrales de CO et CO₂ (données non reportées ici) augmentent en fonction de la puissance et atteignent un plateau pour des valeurs de puissance supérieures à 200 W. Donc, dans ces conditions expérimentales, le rendement d'oxydation maximal peut être obtenu dans cette gamme de puissance comprise entre 25 et 300 W. Des larges bandes d'absorption apparaissent dans les régions de 3270, 1070 et 930 cm⁻¹. Ces bandes d'absorption correspondent aux modes d'élongation de SiOH, de SiO et de torsion de SiOH, respectivement.

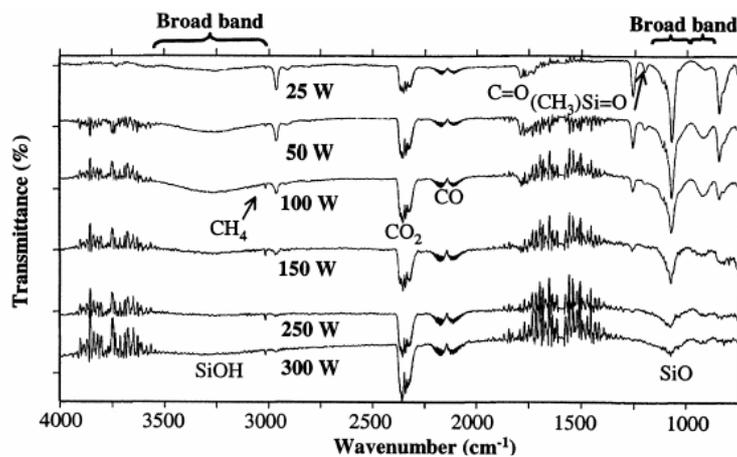


Figure I.2 : Spectre FTIR de plasmas HMDSO/O₂ en fonction de la puissance RF. 100 mTorr, d(HMDSO) = 1sccm, d(O₂) = 19 sccm ^[15]

Les spectres IR des films déposés (non reportés ici) à différentes puissances ont montré la présence de carbone dans le film seulement pour des valeurs de puissance inférieures à 50 W. L'intensité des bandes de SiOH (élongation OH et torsion SiO à 3450 et 930 cm⁻¹, respectivement) décroît en fonction de la puissance, jusqu'à ce qu'elles ne soient plus détectées pour 250-300 W. On peut expliquer cette tendance comme suit : la puissance semble favoriser un caractère plus inorganique du film (semblable à SiO₂) et conduit à la condensation des groupements silanols vicinaux, pour former des liaisons Si-O-Si (avec la perte d'eau). La composition chimique dans le plasma en fonction de la puissance a été évaluée grâce au rapport d'intensité des bandes de SiOH et SiO_x du plasma, SiOH/SiO_x^(plasma) et du film, SiOH/SiO_x^(film) obtenus grâce aux analyses FTIR (figure I.3). Il a été trouvé que la

chimie de surface reflète la chimie du plasma pour une puissance supérieure à 100 W, toutefois la corrélation n'est pas linéaire. Pour des conditions de puissance inférieure, aucun accord n'a été trouvé entre la phase plasma et la surface, probablement à cause de la contribution des espèces Si-C contenues dans le rapport d'intégral SiOH/SiO_x (plasma) de la phase plasma, non représentées dans le rapport analogue du film. La dépendance du taux de transmission en oxygène (OTR) des films déposés à différentes puissances (figure I.3) concorde avec les rapports mentionnés ci-dessus pour des rapports élevés de O_2/HMDSO (films pauvres en carbone). Ceci suggère que pour avoir des couches qui fassent barrière à la diffusion de l'oxygène, il faut travailler à forte puissance, ce qui va permettre de déposer des couches denses, possédant une concentration plus faible en Si-OH. Toutefois, il est à noter que lorsque l'on travaille à forte puissance, la contrainte mécanique augmente, de même lorsque l'on polarise le porte-échantillon.

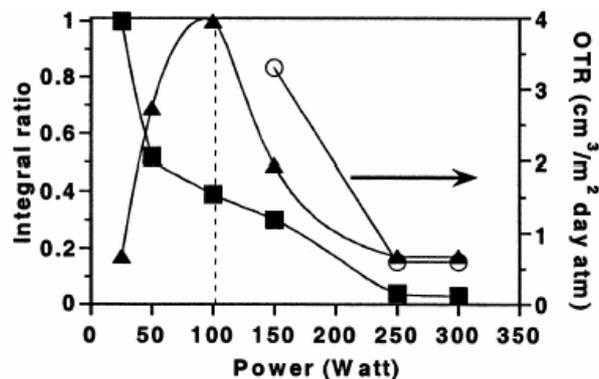


Figure I.3 : Effet de la puissance délivrée sur le rapport d'intégrale IR SiOH/SiO du film déposé (■) et des espèces en phase plasma (▲) et les valeurs OTR correspondantes (○). 100 mTorr, $d(\text{HMDSO}) = 1 \text{ sccm}$, $d(\text{O}_2) = 19 \text{ sccm}$ [15]

II-A-2 Influence de la proportion d'oxygène sur la phase plasma

A. Granier et al. [17] ont étudié les plasmas de tétraéthoxysilane (TEOS) et d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) purs ou mélangés avec de l'oxygène par spectroscopie d'émission optique (OES). Les plasmas ont été créés dans un réacteur plasma hélicon RF (13,56 MHz) à basse pression. Ce réacteur était constitué de deux parties : la source plasma où la puissance RF était couplée inductivement via l'antenne hélicon externe, et la chambre de diffusion où le plasma se diffusait et où la vapeur d'organosiliciés était introduite via un anneau de dispersion. La pression a été fixée à 2 mTorr et la puissance à 300 W avec un débit total de gaz de 16 sccm.

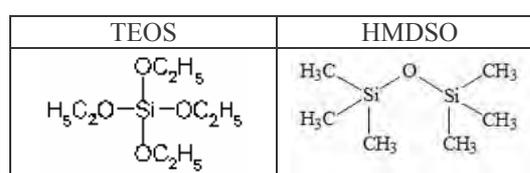


Tableau I.2 : Formules des précurseurs TEOS et HMDSO

Les spectres d'émission des plasmas $O_2/TEOS$ et $O_2/HMDSO$ étaient très proches et les émissions principales correspondaient aux émissions de CO , OH , H_2 et H . Au contraire, les spectres d'émission des plasmas de $TEOS$ et $HMDSO$ étaient très différents. Pour le plasma d' $HMDSO$, les émissions de Si , SiO et SiH ont été détectées, tandis que pour le plasma de $TEOS$, ce sont les émissions d' OH , CO , CO^+ et CO_2^+ qui ont été détectées.

Les différences d'émission optique des plasmas $TEOS$ et $HMDSO$ purs ont été reliées à la structure des molécules. Les émissions de CO et CO^+ ont été reliées à la présence ($TEOS$) ou l'absence ($HMDSO$) des liaisons $C-O$ dans le précurseur organosilicié. Dans le cas des émissions de Si et SiO , l'environnement chimique de Si a été considéré dans chaque molécule : les émissions de Si et SiO ont été observées dans le cas du $HMDSO$ (trois liaisons $Si-C$, énergie de liaison ≈ 5 eV et une liaison $Si-O$, énergie de liaison ≈ 8 eV ^[49]), puisque les liaisons $Si-C$ sont facilement cassées par impact électronique et seulement une liaison forte $Si-O$ a été cassée pour créer des Si . Au contraire, dans le cas de $TEOS$ (quatre fortes liaisons $Si-O$), la création de Si et SiO exige de casser au moins trois fortes liaisons $Si-O$ et semble être presque impossible. D'autre part, des informations supplémentaires ont pu être déduites dans le cas de $TEOS$: par impact électronique sur le $TEOS$, il n'y a pas d'émission pour le système OH à 3060 \AA , ou n'importe quel niveau excité de CO ^[50]. Ainsi, les émissions d' OH^* et de CO^* , qui ont été montrées comme étant caractéristiques des plasmas $TEOS$, ne peuvent pas être créées par l'excitation dissociative de $TEOS$. De plus, R. Basner et al. ^[51] ont montré que ni CO^+ ni OH^+ n'ont été créés par l'ionisation dissociative de $TEOS$. De là, il semble très peu probable que CO et OH soient créés par dissociation du $TEOS$ par impact électronique et il a été alors suggéré que CO et OH désorbent de la surface du film, par exemple sous le bombardement d'ion positif. Ceci a été soutenu par l'analyse des films déposés à partir de plasmas d' $HMDSO$ et de $TEOS$ qui ont montré que les films déposés à partir de $TEOS$ contiennent des liaisons $C-O$ et $O-H$, mais pas les films déposés à partir d' $HMDSO$ ^[52]. Afin d'examiner plus loin si CO et OH ont pu être formés par désorption à partir des parois du réacteur, ces dernières ont été couvertes par un film d'organosilicié dans un plasma de $TEOS$ et ensuite, soumis à un plasma d'argon, créé à la même pression et à la même puissance que les plasmas de dépôts habituels (2mTorr , 300 W). Les spectres d'émission optique ont montré les émissions de CO excité et les espèces OH , ce qui a confirmé que les molécules de CO et OH ont été efficacement créées par désorption à partir des parois du réacteur. Sous ces conditions de plasmas d'argon, il est probable que les CO et OH ont été désorbés sous le bombardement par les ions Ar^+ , dont l'énergie est environ $20-25$ eV.

II-B Les films

II-B-1 Influence du débit d'oxygène et de la puissance sur la composition chimique des films

L. Zajickova et al. ^[18] ont effectué des dépôts sur du polycarbonate et du silicium. Leurs films ont été préparés dans un réacteur en acier inoxydable aux électrodes en forme de disque, plates et parallèles. Celle du bas faisait 420 mm de diamètre et était couplée capacitivement à un générateur de fréquence RF (13.56 MHz). L'électrode du haut faisait 380 mm de diamètre et était à la masse. Cette dernière était percée (électrode douche) et permettait l'injection des gaz. Les deux électrodes étaient séparées de 55 mm. Un couplage asymétrique entraînait un potentiel d'autopolarisation sur l'électrode du bas. Les domaines de variation des différents paramètres expérimentaux sont indiqués dans le tableau I.3.

Paramètres	Domaine de variation	
Puissance (W)	100	450
Débit du précurseur (HMDSO) (sccm)	4.0	5.0
Débit de l'oxygène (sccm)	0	80
Pression totale (Pa)	1.2	43

Tableau I.3 : Domaine de variation des paramètres expérimentaux

Les compositions chimiques des films obtenus pour les valeurs extrêmes de la puissance grâce à la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS) sont présentées sur la figure I.4. Par rapport au débit d'oxygène, le même comportement que précédemment est observé : la proportion de carbone diminue alors que celle de l'oxygène augmente. Le silicium reste assez stable après une petite augmentation à 100 W et au contraire, à 450 W, il est stable jusqu'à 60 sccm d'oxygène et augmente ensuite. Dans ces graphiques, la proportion d'hydrogène est représentée. On voit que lorsque l'on augmente le pourcentage d'oxygène, la proportion d'hydrogène diminue comme celle de carbone : il y a moins de groupement méthyle dans le dépôt. La puissance n'a pas ici d'influence. C'est aussi ce qu'avaient observé d'Agostino et al. ^[17] dans leur domaine de variation de la densité de puissance (2 à 4 W/cm²).

Autre remarque : pour des dépôts effectués à l'aide de mélange fort en oxygène, la proportion de carbone est de 5% et le rapport silicium sur oxygène vaut 2,06, la qualité des films SiO_x est proche de celle que l'on obtient par les méthodes traditionnelles (CVD).

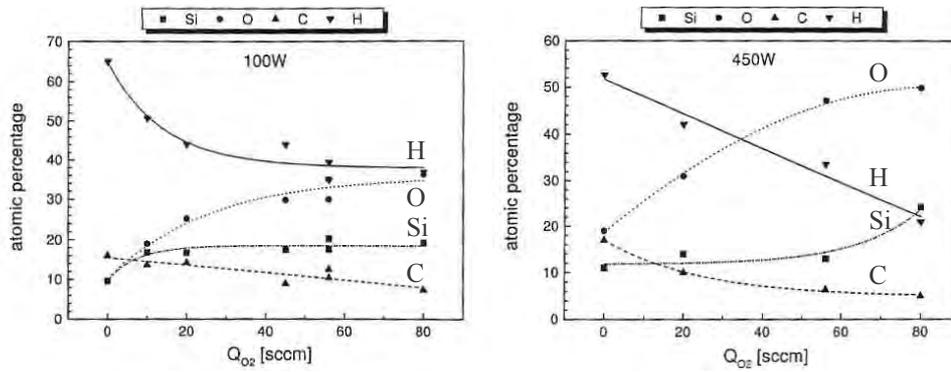


Figure I.4: Composition élémentaire des films obtenus en fonction du débit d'oxygène pour deux puissances de la décharge : 100 et 450 W^[18]

II-B-2 Influence de la puissance sur la structure des films

M. Creatore et al. ^[16] ont obtenu des dépôts de SiO_x dans un réacteur en acier inoxydable avec des électrodes plates et parallèles espacées de 5 cm. L'électrode du haut de diamètre 10 cm était reliée à la source RF (13.56 MHz). Celle du bas, de diamètre 11 cm, était reliée à la masse. La pression était fixée à 100 mTorr et le rapport O_2/HMDSO à 19 : 1. Ils ont analysé les dépôts par FTIR. La figure I.5 donne les spectres d'analyse par transmission IR des dépôts. Seule la puissance varie de 25 à 300 W.

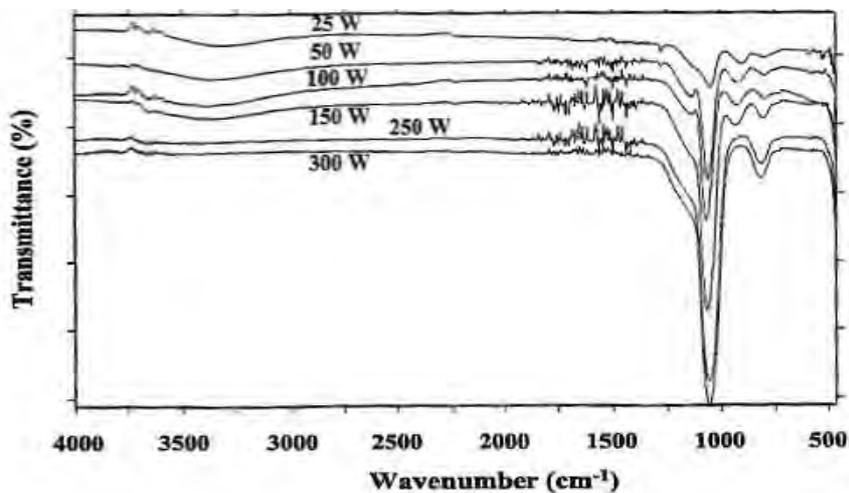


Figure I.5: Spectre d'analyse FTIR de dépôts en fonction de la puissance (25 à 300W)^[16]

Sur ces spectres, on peut voir les pics typiques des films SiO_x (Si-O-Si : torsion à 820 cm^{-1} et élongation à 1050-1070 cm^{-1})

Pour des faibles puissances (25-50 W), les spectres indiquent la présence de liaisons Si-C (CH_3 de $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$ à 1270 cm^{-1}). La stœchiométrie du film est de type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$, l'oxydation est incomplète. Il faut aussi noter la présence de bandes caractéristiques des groupements SiOH : élongation de la liaison OH dans les groupements silanols à 3450 cm^{-1} et à 930 cm^{-1} . Les échantillons avaient été conservés à l'abri de l'humidité pour ne pas confondre ce pic avec celui de l'eau.

La figure I.6 représente la fraction des aires des signaux de SiOH ($3990\text{-}2830\text{ cm}^{-1}$) sur SiO ($1270\text{-}980\text{ cm}^{-1}$). On remarque que la quantité de silanols diminue lorsque la puissance augmente : pour avoir une meilleure qualité de films SiO_x , il faut travailler à forte puissance.

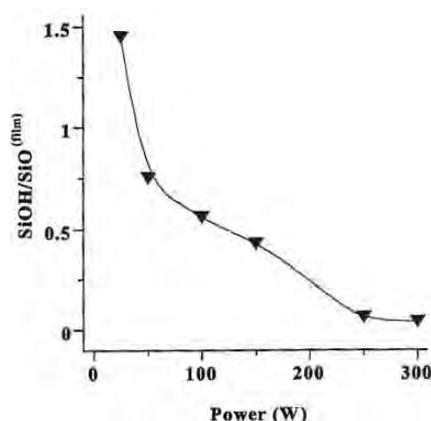


Figure I.6 : Fraction SiOH/SiO en fonction de la puissance ^[16]

II-B-3 Influence de la pression sur la composition chimique des films

D. Hegemann et al. ^[19] ont utilisé un réacteur à électrodes plates et parallèles pour élaborer des films dont ils ont analysé la composition chimique, la densité ainsi que la vitesse de croissance des dépôts en fonction des conditions expérimentales. Le tableau I.3 résume les résultats. Les formules chimiques ont été établies à partir des compositions des films obtenues par analyse XPS.

N°	O ₂ /HMDSO	Débit O ₂ (cc/min)	Débit HMDSO (cc/min)	Pression (Pa)	Vitesse dépôts (nm/min)	Densité (g/cm ³)	formule chimique
1	3:1	90	30	40	90 ± 5	1.7 ± 0.1	SiO _{1.52} C _{0.47}
2	5:1	150	30	50	100 ± 5	1.8 ± 0.1	SiO _{1.57} C _{0.33}
3	6.7:1	200	30	60	100 ± 5	2.0 ± 0.1	SiO _{1.77} C _{0.29}
4	7.5:1	225	30	70	100 ± 5	1.9 ± 0.1	SiO _{1.72} C _{0.33}
5	15:1	225	15	60	60 ± 3	2.0 ± 0.1	SiO _{1.77} C _{0.27}
6	18:1	180	10	50	40 ± 3	1.9 ± 0.1	SiO _{1.78} C _{0.26}

Tableau I.4 : Conditions expérimentales et caractérisation des dépôts

Nous remarquons que l'augmentation de la proportion d'oxygène conduit à une diminution de la teneur en carbone des films à pression constante : échantillons (2, 6) et (3, 5). En effet, la formule chimique tend vers SiO₂. Avec les films (4, 5) et (4, 3), on voit que la diminution de la pression diminue également la teneur en C. Il vaut mieux donc travailler avec un rapport O₂/HMDSO fort et à plus basse pression afin d'obtenir des couches inorganiques.

II-B-4 Conclusion

Lorsque de l'oxygène est ajouté dans le plasma, il se forme du CO comme nous avons pu le voir au paragraphe II-A-2 et du CO₂, mis en évidence par d'Agostino et al. ^[48] par spectroscopie d'émission optique et par l'actinométrie. Ces petites molécules sont pompées

vers l'extérieur. La proportion de carbone dans les dépôts diminue, on a un dépôt plus réticulé dont la formule chimique tend vers SiO_2 . L'augmentation de la proportion d'oxygène, de la puissance et la diminution de la pression sont favorables à l'obtention de films inorganiques.

II-C Vitesse de croissance des dépôts

D. S. Wavhal et al. ^[20] ont étudié l'influence de la puissance et du débit d'oxygène sur la vitesse de dépôts des films d'oxyde de silicium. Les films ont été réalisés dans un réacteur plasma tubulaire en verre couplé inductivement à un générateur de fréquence RF (figure I.7). Le flux d'HMDSO est contrôlé par un contrôleur de flux massique (MFC). Les substrats placés en position A sont dans la décharge plasma.

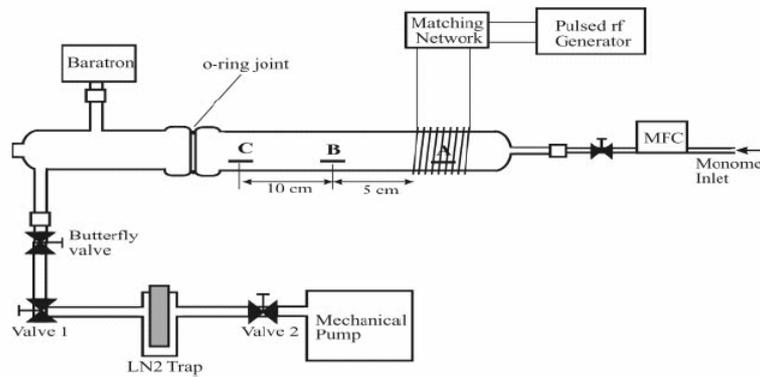


Figure I.7 : Diagramme schématique du réacteur plasma RF inductivement couplé utilisé pour la déposition de SiO_2 ^[20]

Les effets de la puissance et du débit d'oxygène sur la vitesse de dépôt sont montrés sur la figure I.8. La figure I.8(a) montre la vitesse de dépôt en fonction de la puissance pour plusieurs rapports de HMDSO/ O_2 . Pour une dilution par l'oxygène de 80 % et 90 %, la vitesse de dépôt augmente avec la puissance et atteint un plateau pour une puissance supérieure ou égale à 50 W. Pour les films déposés avec 50 % d'oxygène et 50 % d'HMDSO ou 100 % d'HMDSO dans le plasma, la vitesse de dépôt augmente et atteint un plateau pour une puissance supérieure ou égale à 100 W. La figure I.8(b) montre la vitesse de dépôt en fonction de la dilution par l'oxygène pour une puissance de 25 à 125 W. La vitesse minimum est atteinte pour une dilution de 90 %.

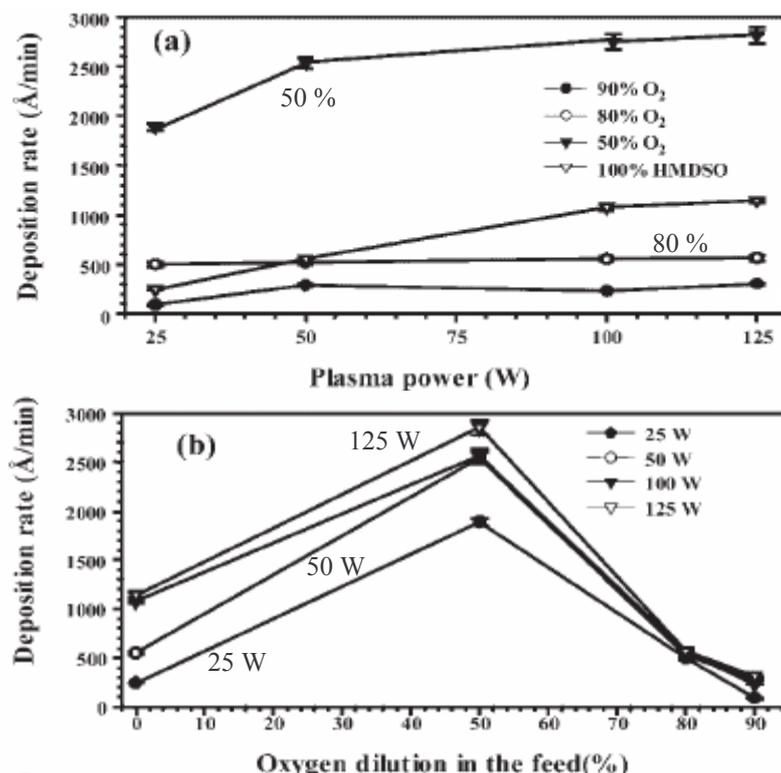


Figure I.8 : Vitesse de dépôt (a) en fonction de la puissance avec différentes dilutions à l'oxygène et (b) en fonction du pourcentage d'oxygène dans la décharge pour différentes puissances ^[20]

La vitesse de dépôt est très faible pour les plasmas composés uniquement d'HMDSO, ce qui est le résultat d'un faible taux de décomposition des molécules d'HMDSO. Elle est également faible pour les fortes dilutions en oxygène et aux fortes puissances. La dissociation d'O₂ et des molécules d'HMDSO est beaucoup plus prononcée aux puissances élevées, ce qui aboutit à un taux de dissociation d'oxygène plus important dans le réacteur et, donc, des conditions plus favorables pour l'oxydation de certains éléments comme le carbone et hydrogène. Ce processus d'oxydation peut avoir lieu dans la phase homogène du plasma et/ou à la surface du film menant à la formation d'espèce volatile comme H₂O, CO et H et aboutissant finalement à la croissance de films plus minces avec une qualité supérieure ^[21]. Une remarque supplémentaire ^[20] consiste en ce que l'ajout d'oxygène dans le plasma peut servir pour augmenter le nombre de sites 'actifs' sur la surface pour l'adsorption des radicaux. Clairement, si cela arrivait, un maximum dans la vitesse de dépôt, quand tous les sites possibles sur la surface seraient activés, serait attendu. Ainsi, ces résultats soutiennent cette hypothèse.

II-D Mécanisme réactionnel

D. Magni et al. ^[22] ont étudié le mécanisme de dissociation d'HMDSO. Le récapitulatif des différentes réactions (figures I.9) propose les étapes principales de déposition dans un plasma d'organosilicié/O₂.

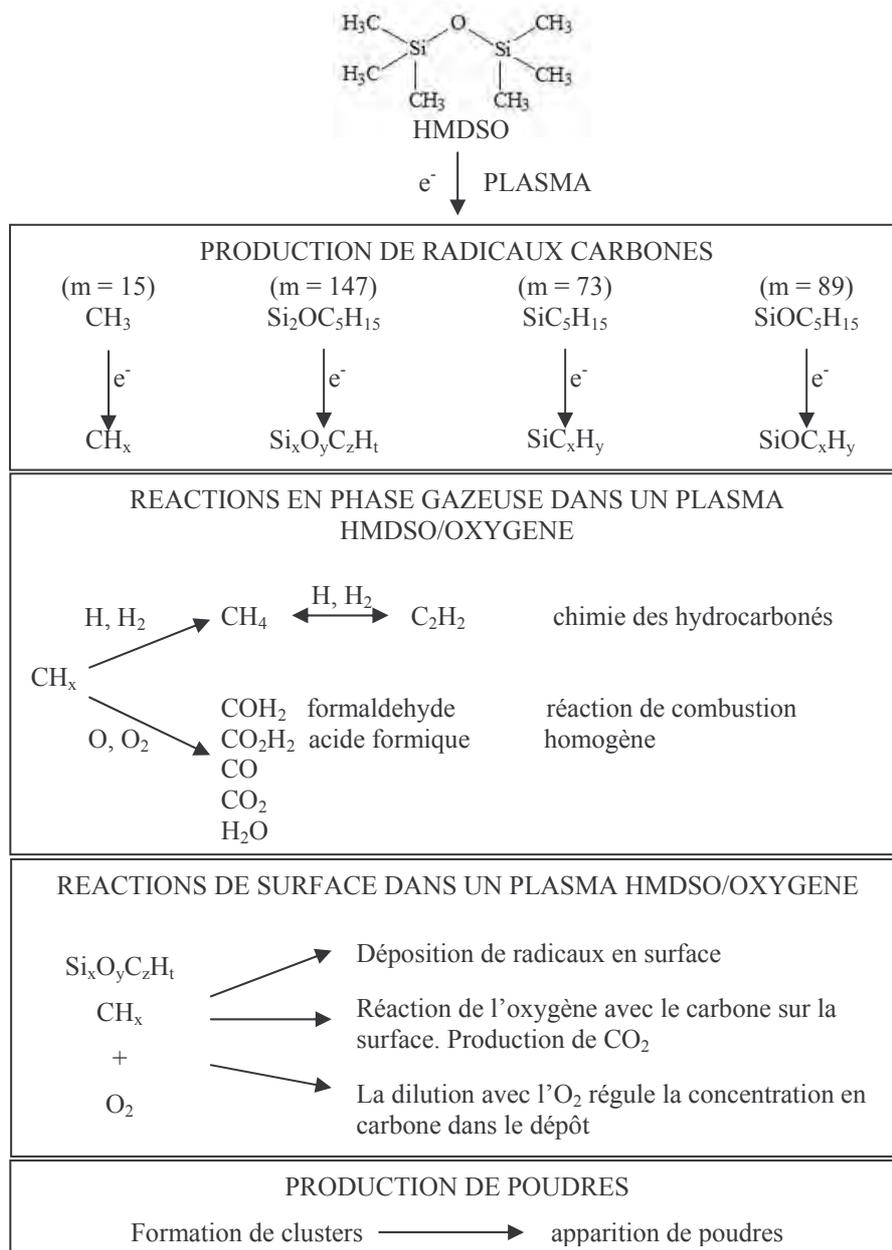


Figure I.9 : Diagramme schématique des réactions des espèces prédominantes dans un plasma d'HMDSO/O₂ d'après [22]

A. Fornelli et al. [12] ont effectué des investigations afin d'identifier les principaux précurseurs formant les films de SiO_x et afin de clarifier l'interaction plasma-surface. Un mécanisme de dépôt général a pu être proposé selon la figure I.10 [22-24].

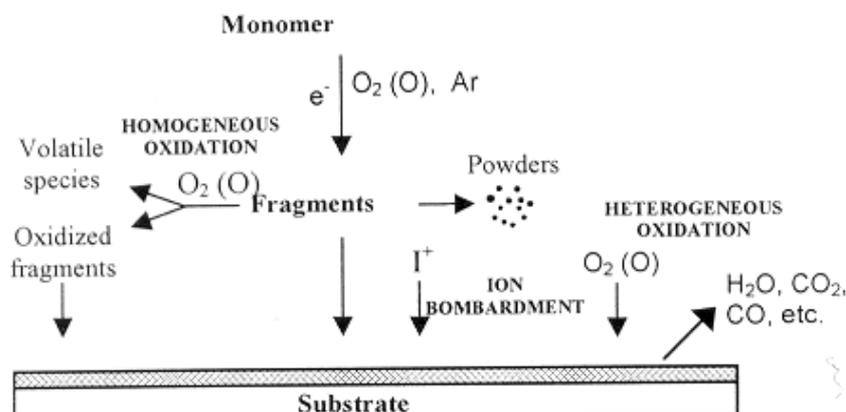


Figure I.10 : Mécanisme général de dépôt dans un plasma d'organosilicié

II-E Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu voir l'influence de la présence et de la proportion d'oxygène dans le mélange réactif. Outre les électrons, l'oxygène atomique et moléculaire joue un rôle très important dans le processus de décomposition du précurseur organosilicié en phase gazeuse. Il favorise la formation de précurseurs intermédiaires ainsi que la formation de produits stables volatils, comme l'eau, le CO₂ ou le CO, ce qui engendre une diminution de la teneur en carbone dans les couches. De plus, l'oxygène atomique et moléculaire mais aussi les électrons et les ions induisent un phénomène de gravure de la couche avec une élimination de carbone (CO₂, CO).

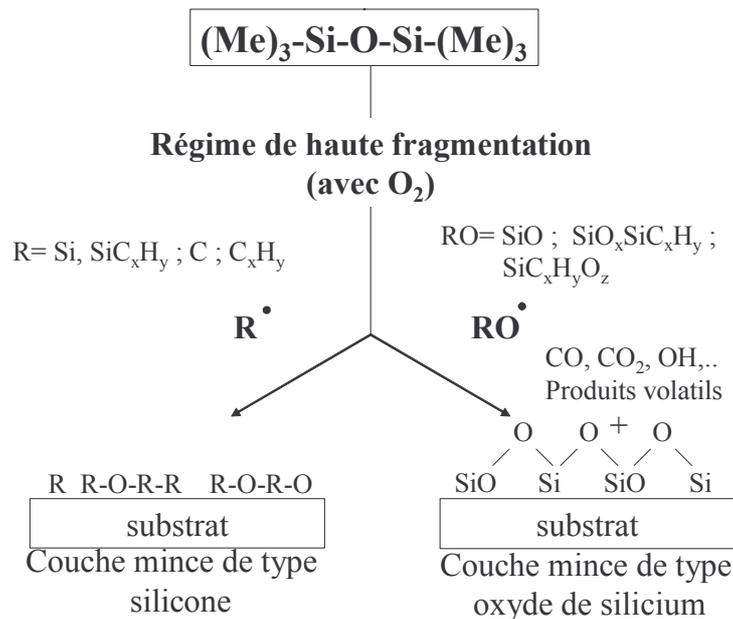


Figure I.11 : Mécanismes de croissance des films obtenus par plasma d'HMDSO selon différents régimes ^[27]

III. Dépôts d'oxydes de silicium par procédé plasma à pression atmosphérique

Les plasmas basse pression ont un rôle dominant et bien établi dans le traitement de matériaux. Mais le désavantage des techniques de PECVD basse pression est qu'elles exigent des systèmes de pompage onéreux. Récemment la déposition par plasma à la pression atmosphérique est devenue une technologie prometteuse en raison de ses avantages économiques. Au cours de ces dernières années, il y a eu un grand intérêt pour les décharges luminescentes à pression atmosphérique (APGD) surtout dans les applications industrielles. La décharge luminescente dans des gaz purs (He, Ne, N₂) différents peut être produite facilement ^[26-29], mais dans l'azote, qui est le gaz le plus convenable du point de vue technologique, un petit mélange d'oxygène avec l'azote peut mener à la génération de décharge filamentaire de barrière diélectrique au lieu d'APGD ^[29]. Selon les travaux de N. Gherardi et al. ^[27], ce sont les métastables d'azote (A³ Σ_u⁺) qui maintiennent la décharge luminescente et qui empêchent le passage au mode filamentaire. La présence d'autres gaz

dans la décharge consomme ces métastables et donc favorise le passage au mode filamentaire. S. Starostine et al. ^[53] ont obtenu des décharges luminescentes à la pression atmosphérique dans l'argon et ils ont montré qu'avec l'ajout d'O₂, la décharge APGD peut passer à une décharge filamentaire.

III-A Configurations des décharges DBD ^[30]

Les décharges à barrière diélectrique (DBD) montrent une grande flexibilité en ce qui concerne leur forme géométrique. Les configurations classiques des réacteurs plasmas DBD (figure I.12) sont cylindriques ou planes avec au moins une couche d'un diélectrique placé entre les électrodes. Les matériaux couramment utilisés en tant que diélectriques sont le verre, le quartz, des céramiques ou des polymères. L'espace entre les décharges peut varier de 0,1 à 5 mm selon le domaine d'application et la configuration des électrodes. A cause du couplage capacitif des matériaux isolants (diélectriques) entre les électrodes, les décharges ne peuvent fonctionner qu'en utilisant un courant alternatif ou un courant continu pulsé. Cela permet ainsi de réaliser un courant de déplacement à travers la décharge. C'est une caractéristique importante de ces décharges. Le diélectrique étant un isolant, l'épaisseur et la constante diélectrique de ce dernier déterminent la quantité de courant de déplacement qui peut passer à travers le diélectrique. Par conséquent, pour transporter le courant dans l'espace de décharge, le champ électrique doit être assez fort pour engendrer le phénomène de claquage dans le gaz. Mais comme les charges se déposent sur les diélectriques au cours de la décharge, cela entraîne la formation d'un champ électrique local près du diélectrique, ce qui perturbe le champ électrique global du système et empêche le courant de s'établir.

Le diélectrique agit comme l'isolant d'un condensateur dont les armatures sont d'un côté la décharge et de l'autre l'électrode. La fonction première du diélectrique est de limiter la charge déposée sur les électrodes afin que la décharge ne devienne pas un arc. En contrepartie, la présence d'un diélectrique impose l'utilisation d'une excitation électrique alternative ou pulsée afin de décharger le condensateur.

Pour éviter le passage à l'arc, trois méthodes sont possibles :

- Disposer d'une barrière diélectrique entre les deux électrodes
- Pré-ioniser la décharge (par photo-déclenchement par exemple)
- Travailler en régime impulsionnel

Par ailleurs, l'utilisation d'un diélectrique a aussi pour conséquence de tendre vers une répartition plus uniforme des micro-décharges sur toute la surface du diélectrique : tant que la tension appliquée augmente, des micro-décharges s'initient à de nouvelles positions parce que la présence de charges résiduelles sur le diélectrique diminue le champ électrique aux positions où des micro-décharges se sont déjà développées.

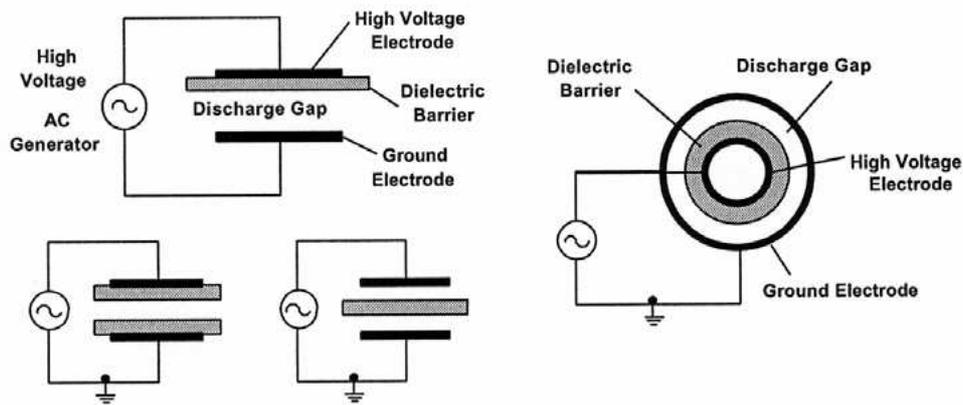


Figure I.12 : Principales configurations des électrodes dans les décharges barrières diélectriques ^[30]

III-B Modes d'utilisation des décharges DBD

Habituellement, les décharges barrières diélectriques opèrent dans un mode filamentaire. Cependant, sous certaines conditions opératoires bien spécifiques, il est possible d'obtenir un mode luminescent. Dans ce dernier cas, on parle de décharge luminescente à la pression atmosphérique (APGD : Atmospheric Pressure Glow Discharge), très bien adaptée pour réaliser des traitements de surface uniforme ^[31].

III-C Etude de décharge DBD à pression atmosphérique.

III-C-1 Diagnostiques optiques d'une décharge APG de N_2 et d'organosiliciés

L'objectif du travail de Z. Navrátil et al. ^[32-33] était d'étudier la décharge APG dans l'azote avec un petit mélange de composés d'organosiliciés différents tels que hexaméthylsilazane ($((CH_3)_3Si-NH-Si-(CH_3)_3)$) et hexaméthylsiloxane ($((CH_3)_3Si-O-Si-(CH_3)_3)$). Ces mélanges ont pu être utilisés pour le dépôt par plasma de films minces avec l'énergie de surface, la perméabilité et les propriétés optiques et mécaniques désirées ^[1, 34-35].

Le dépôt de films minces a été réalisé par décharges luminescentes à pression atmosphériques avec une fréquence de 5 kHz. La décharge APG a été établie entre deux électrodes recouvertes par une barrière diélectrique (verre). Le type de décharge, mode filamentaire ou luminescent, a été déterminé à partir des mesures courant-tension. Les films ont été déposés à partir de mélanges différents d'organosiliciés (hexaméthylsilazane : HMDSZ, hexaméthylsiloxane : HMDSO) avec l'azote sur le substrat de verre mis sur l'électrode inférieure. L'azote, gaz porteur des vapeurs d'organosiliciés a été mélangé avec de l'azote pur. Le débit de l'azote pur était 8 L/min, la distance inter-électrode était de 1 mm et la puissance fournie était de 30 W dans tous cas.

Les spectres d'émission des décharges ont été enregistrés avec un spectromètre TRIAX550 et quelques paramètres, tels que la température de vibration d'azote, ont été déterminés. Les propriétés mécaniques ont été étudiées par la technique de nanoindentation.

La figure I.13 montre les spectres d'émission typiques de la décharge APG dans l'azote avec un petit mélange de monomère (hexaméthylsiloxane ou hexaméthylsilazane). Les spectres ont été enregistrés dans la gamme de 300 - 800 nm. Cependant, au-dessus de 430 nm seulement le deuxième ordre spectral de réseau a été observé.

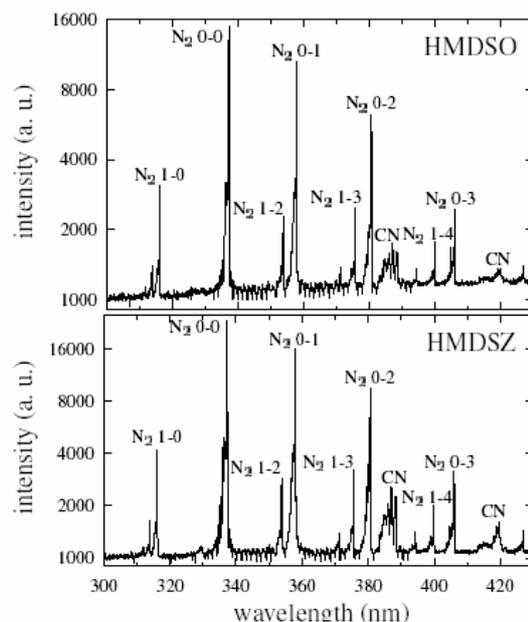


Figure I.13 : Spectre d'émission de l'APGD dans de l'azote avec du HMDSO ou HMDSZ
[32]

Les spectres consistent en des bandes moléculaires du deuxième système positif de l'azote ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) et dans le cas de l'APGD dans l'azote avec le monomère, deux bandes CN du système violet CN ($^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$) ont été observées. La première à 388 nm était plus intense que la seconde à 422 nm. Les bandes de vibration d'azote, avec un changement qui correspond au nombre quantique de vibration $\Delta v = -2$ et $\Delta v = -3$, ont été utilisées pour calculer la température de vibration. Les valeurs déterminées de température de vibration pour les concentrations différentes d'organosiliciés sont énumérées dans le tableau I.4. La structure de la bande CN à 388 nm est tracée sur la figure I.14. La figure I.15 montre l'aire de la bande CN par rapport au débit de l'organosilicié mélangé à l'azote pur. L'augmentation exponentielle de l'aire a été observée pour les deux types de monomères, mais dans le cas de HMDSZ, l'aire était beaucoup plus importante.

hexamethyldisiloxane		hexamethyldisilazane	
flow rate (lmin ⁻¹)	T (K)	flow rate (lmin ⁻¹)	T (K)
0.0	1883 ± 67	0.0	1769 ± 95
0.3	2011 ± 100	0.2	1802 ± 68
0.6	1967 ± 110	0.5	1940 ± 69
1.2	1962 ± 85	1.2	1887 ± 65

Tableau I.5 : Température vibrationnelle de l'azote déterminée pour différents débits d'organosiliciés^[32]

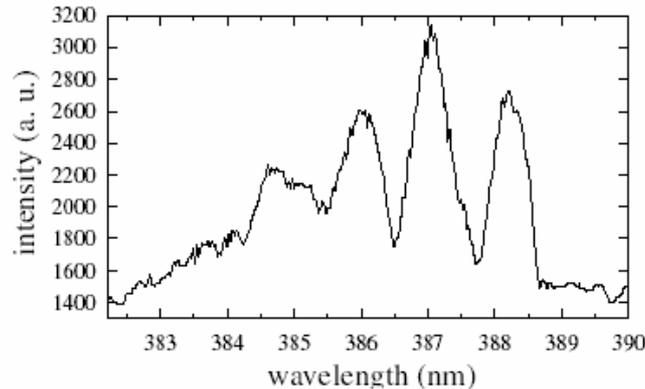


Figure I.14 : Structure de la bande CN avec la position à 388,3 nm^[32]

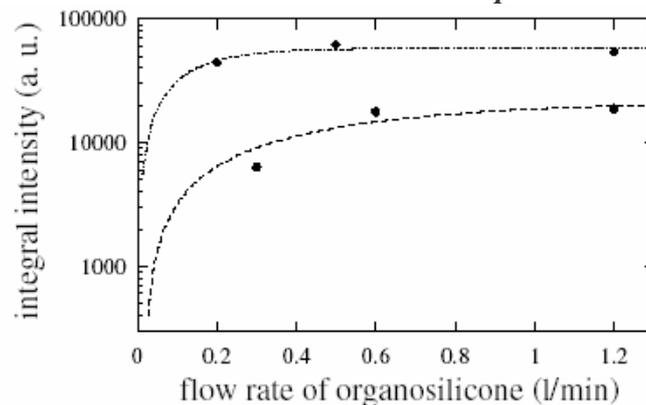


Figure I.15 : Intensité intégrée de la bande CN en fonction du débit du HMDSO (●) et du HMDSZ (◆)^[32]

La mesure de la tension de décharge et du courant est présentée dans la figure I.16. Tandis que la tension appliquée est sinusoïdale, le courant consiste en deux parties. L'évolution du courant sinusoïdal correspond au courant capacitif, le petit sommet représente le courant de la décharge APG.

Les films déposés étaient homogènes et la micro-dureté était dans la gamme de 0,2 à 0,3 GPa (valeurs environ 100 fois plus faibles que les couches dures de type nitrure de titane). Le module d'élasticité variait de 10 à 25 GPa. Les films ont montré une haute ductilité et une bonne adhérence au substrat.

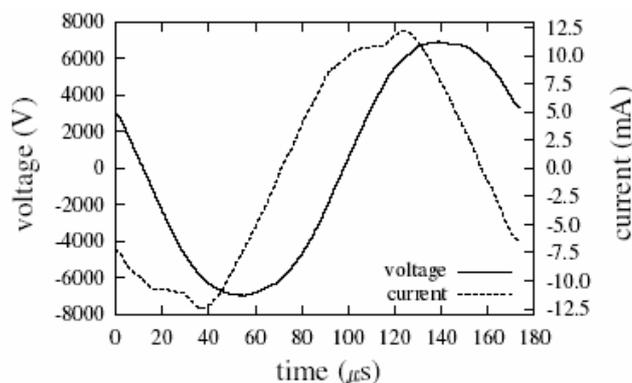


Figure I.16 : Variation en fonction du temps du courant et de la tension appliqués de décharge APG ^[32]

Ainsi, lors de cette étude, il a été trouvé que l'APGD peut être produit non seulement dans l'azote pur mais aussi dans l'azote avec un petit mélange d'organosiliciés (valeur non précisée dans l'étude). Dans le cas d'une concentration élevée de HMDSO ou HMDSZ, le mode de l'APG change au mode filamentaire. L'APGD a été étudié au moyen de la spectroscopie d'émission et la température de vibration de l'azote ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) a été déterminée. La température de vibration variait de 1800 à 2000 K et dépendait légèrement de la concentration de monomère ajouté à l'azote.

III-C-2 Diagnostiques optiques d'une décharge DBD d'Ar et d'HMDSO

I. Vinogradov et al. ^[42] ont étudié une décharge DBD non-thermique créée dans un réacteur à plaques parallèles (6 cm de large et 16 cm de long) recouvertes d'alumine (Al_2O_3) à pression atmosphérique. Des mélanges Ar/HMDSO et Ar/HMDSO/ O_2 , avec différents rapports O_2 /HMDSO et avec différentes puissances, ont été utilisés. La distance entre l'électrode haute tension et l'électrode de masse pouvait varier entre 0,1 et 3 mm. Le volume de décharge s'élevait à environ 0,96 et 28,8 cm^3 , respectivement. L'électrode de masse était refroidie par un flux d'air. La décharge était allumée grâce à un générateur basse fréquence délivrant une impulsion sinusoïdale (40 kHz) de 4 ms de large dans une gamme de voltage de 3 à 8 kV avec 4 ms de pause (duty cycle = $t_{on}/t_{off} = 1$)

La spectroscopie d'émission et d'absorption FTIR a été utilisée afin d'obtenir des informations sur les produits de réaction dans la décharge DBD.

Une comparaison du spectre d'émission de OH(A-X) à haute résolution (0,08 nm) avec le spectre d'émission calculé a montré que la température des gaz dans la décharge DBD était d'environ 300 K. La faible intensité de l'émission de OH dans les décharges à basse pression est habituellement interprétée comme une émission venant de trace de vapeur d'eau dans le réacteur plutôt que du plasma d'HMDSO lui-même ^[17]. De plus, en ajoutant de l'oxygène au plasma DBD, l'émission de OH(A-X) est habituellement fortement atténuée. Dans cette étude, la production de OH, et donc son émission, résultent de procédés

d'interaction des atomes Ar métastable ou des ions Ar^+ avec les films déposés sur les électrodes. Cette conclusion a été confirmée par les mesures d'absorption FTIR des films déposés, qui montraient une concentration en groupements OH relativement importante. En plus de l'émission de OH, les bandes de CH(A-X), CH(B-X), C_2 , CO et O ont été détectées. L'analyse de l'émission de CH(A-X) à haute résolution a également confirmée une température de 300 K dans la décharge DBD avec un mélange Ar/HMDSO/ O_2 .

Il n'a pas été trouvé d'émission de H, H_2 , SiH, SiO, Si dans la décharge DBD. Ceci est probablement dû à leurs forts effets de « quenching » à pression atmosphérique. Tandis qu'à basse pression, dans un plasma d'HMDSO, les émissions de Si, SiO et SiH ont été observées et dans un plasma d'HMDSO/ O_2 , les émissions de CO, OH, H_2 et des molécules et atomes d'H prédominaient ^[17].

La figure I.17 montre les spectres d'absorption FTIR de la décharge DBD d'un mélange Ar/HMDSO. Pour comparaison, les bandes d'absorption du HMDSO pur sans décharge sont également montrées, où l'intensité du HMDSO a été diminuée par un facteur 10. Nous constatons que suite à la décharge, la bande principale de Si-O-Si a été décalée de 6 cm^{-1} de 1074 cm^{-1} à 1068 cm^{-1} . Les nouvelles bandes d'absorption observées et le déplacement de la bande principale de Si-O-Si pourraient être interprétée comme la production des molécules de $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ (TriMS) et de pentaméthylidisiloxane (PMDSO), respectivement ^[43]. A partir de ces données, il a été conclu que dans la décharge DBD pour le mélange Ar/HMDSO, principalement trois radicaux ont été produits : $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ et CH_3 . En plus de $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$, ces radicaux pourraient participer au procédé de dépôt comme précurseur. L'interaction de ces radicaux avec la surface produit du pentaméthylsiloxane (PMDSO), du $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ (TriMS) et du CH_4 . Ces suppositions sont en accord avec des données obtenues pour les décharges micro-ondes à basse pression d'HMDSO fonctionnant à faible puissance (60 W) ^[43].

La figure I.18 montre les spectres d'absorption des décharges DBD avec un mélange Ar/HMDSO/ O_2 à différentes puissances (30 et 70 W). En ajoutant de l'oxygène au mélange Ar/HMDSO dans la décharge DBD, la bande principale d'HMDSO à 1074 cm^{-1} , la fine bande à 2128,5 cm^{-1} et la bande à 2130 cm^{-1} (correspondant à la liaison Si-H dans le TriMS) ont presque disparu. Donc, les concentrations des radicaux $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2$ et $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ont été fortement réduites par rapport au mélange Ar/HMDSO. En plus de CH_4 , plusieurs autres produits comme CO, CO_2 , H_2CO , O_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}$ et quelques espèces inconnues avec une bande d'absorption à 1105 cm^{-1} (probablement quelques alcools ou cétone) ont été trouvés dans la phase plasma. Les bandes de SiOH (bande SiO à 926 cm^{-1} et elongations OH à 3360 cm^{-1}) ont été observées à faible puissance (30 W) et ont été réduites à plus forte puissance (70 W), comme dans le cas de décharge à basse pression ^[15]. Le produit silanone $(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{O}$

correspondait à la fréquence d'élongation du groupement fonctionnel Si=O et a été identifié comme étant le pic d'absorption FTIR à 1204 cm^{-1} . En augmentant la concentration d' O_2 , la bande à 1204 cm^{-1} disparaît. Ce résultat est bien corrélé avec les données obtenues à partir des analyses de spectrométrie de masse à basse pression [20], où seulement les espèces avec une masse comprise entre 1 et 50 amu ont été détectées. Il en a donc été conclu que les réactions d'oxydation sont dominantes dans la décharge DBD pour un mélange Ar/HMDSO/O₂.

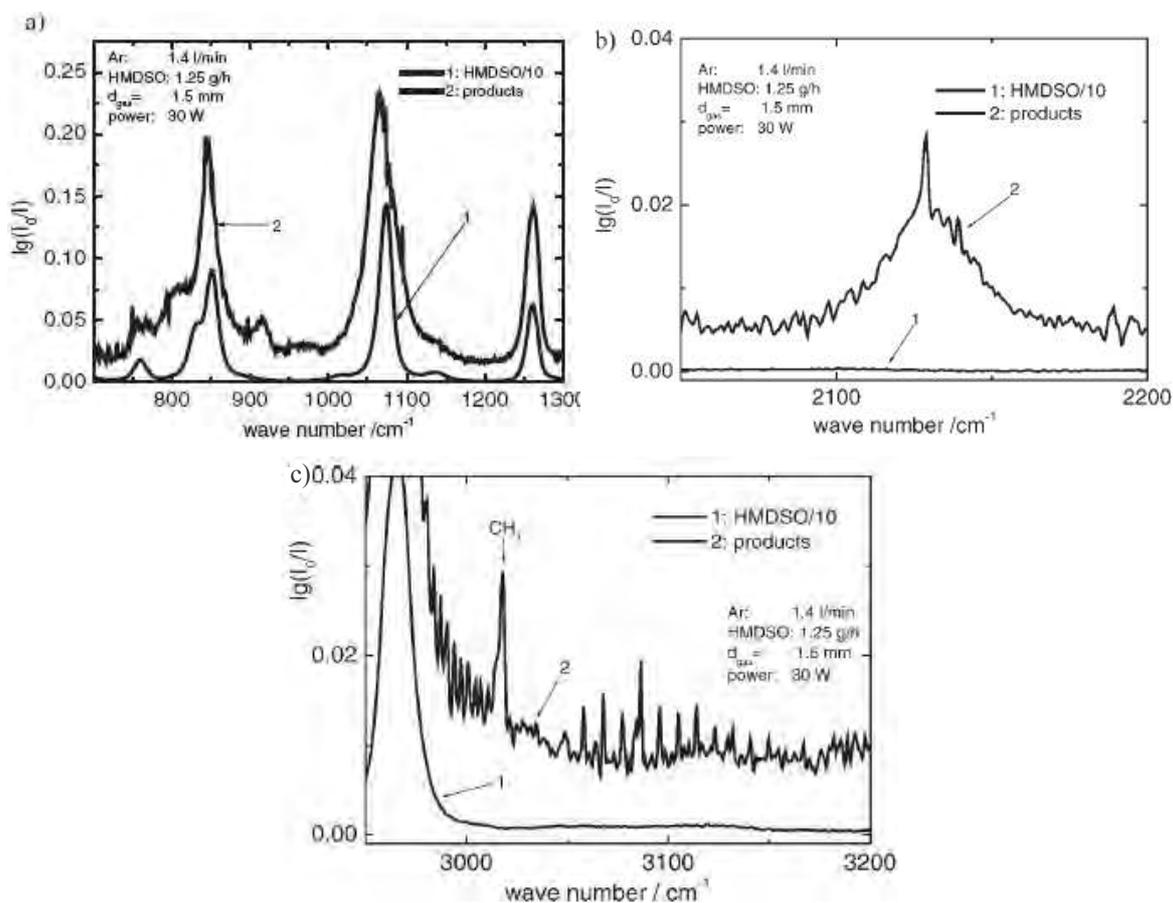


Figure I.17 : Spectres d'absorption FTIR d'une décharge DBD avec un mélange Ar/HMDSO et du HMDSO pur sans décharge. a) : $700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, b) : $2050\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, c) : $2950\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$

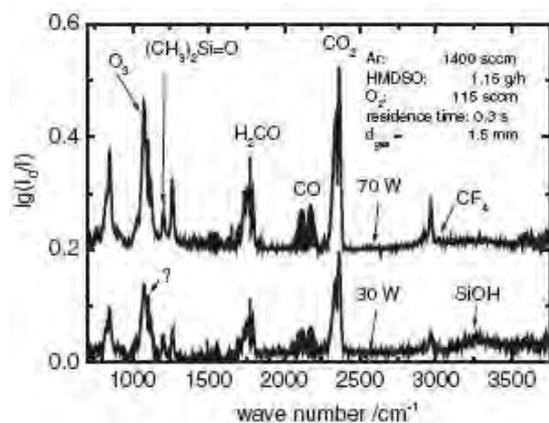


Figure I.18 : Spectres d'absorption FTIR d'une décharge DBD avec un mélange Ar/HMDSO/O₂ à 30 et 70 W

III-C-3 Propriétés des films synthétisés à partir d'une décharge APG d'He et d'organosiliciés

Y. Sawada et al. [36] ont étudié les propriétés des films synthétisés à partir d'une décharge APG d'He et d'HMDSO mais également de TEOS. La configuration d'électrode utilisée est une configuration symétrique avec une distance inter-électrode de 14 mm, la fréquence d'excitation du générateur était 15 kHz. Le film a été déposé sur un substrat de verre. La température de l'électrode de masse sur laquelle le substrat a été placé était contrôlée dans la gamme de 50 à 250 °C. Le débit total d'hélium était 10 L.min⁻¹ afin d'éliminer au maximum l'air résiduel dans le réacteur. La pression de fonctionnement du réacteur était la pression atmosphérique. La concentration de monomère a été contrôlée avec le débit d'hélium. La pression du réacteur a été abaissée au début à moins de 0,05 Torr par une pompe à vide.

III-C-3-a Observation par SEM

Les films déposés dans la décharge APG étaient transparents, lisse et sans trou, avec une épaisseur uniforme, ce qui témoigne de l'homogénéité de la décharge. Cependant, quand la concentration en oxygène dans le gaz d'alimentation excède 3 vol%, le film déposé perd de sa transparence et des particules sphériques d'environ 0,5 µm de diamètre sont observées dans le film. Ces particules doivent être produites par une réaction en phase gazeuse. Par conséquent, dans cette étude, la concentration d'oxygène a été gardée en deçà de 3 vol%.

III-C-3-b Vitesse de déposition

La figure I.17 montre la relation entre la vitesse de dépôt des polymères à base de TEOS et la pression partielle de TEOS dans le gaz d'alimentation. Les débits massiques de TEOS correspondants dans cette figure étaient dans la gamme 2-22 mg.min⁻¹. Sans ajout d'oxygène, la vitesse de dépôt augmente avec l'élévation de la pression partielle de TEOS, puis se stabilise à une valeur constante. Un résultat similaire a été obtenu pour la formation de polymères à base d'HMDSO. A. R. Westwood [37] a rapporté des relations similaires concernant la polymérisation par plasma basse pression. Pour une puissance constante, lorsque le débit de monomère augmente, la vitesse de dépôt augmente d'abord linéairement et ensuite se stabilise puisque si l'on raisonne par rapport au paramètre W/FM, à puissance constante, l'énergie fournie par unité de masse du précurseur devient trop faible et donc la vitesse de polymérisation n'augmente plus. La figure I.17 montre aussi que, en ajoutant de l'oxygène, la vitesse de dépôt croît substantiellement, indiquant un changement dans la réaction. Dans la formation de polymères à base de siloxane par LPPECVD, nous avons vu que les produits excités moléculaire et atomique obtenus à partir d'un plasma d'oxygène

jouent un rôle important sur la décomposition du précurseur organosilicié [12, 16, 20, 38]. Dans le cas de décharge APG, nous pouvons supposer que, compte tenu de la température électronique plus faible, les métastables d'oxygène moléculaire doivent jouer un rôle prédominant.

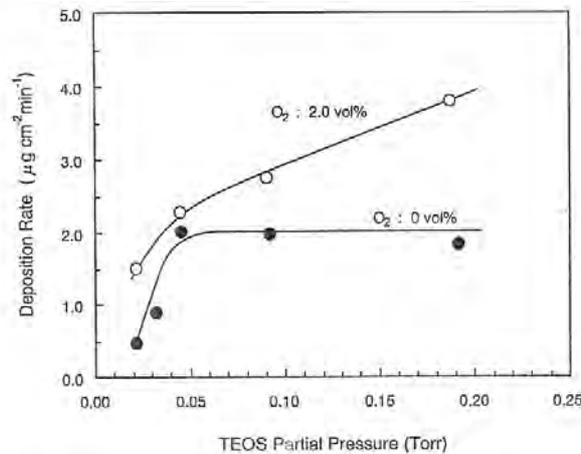


Figure I.19 : Vitesse de déposition des polymères à base de TEOS en fonction de la pression partielle du précurseur dans le gaz d'alimentation. $P_w = 50 W$ et $T_{\text{électrode}} = 50 ^\circ C$
[36]

La figure I.18 montre la relation entre la vitesse de dépôt et la concentration en oxygène dans l'alimentation. Avec une augmentation de la concentration d'oxygène, la vitesse de dépôt augmente et s'approche de la valeur de $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$, la densité de la silice amorphe. Cependant une quantité excessive d'oxygène fait croître fortement la polymérisation du monomère en phase gazeuse et conduit à la formation de nanoparticules qui vont s'agglomérer dans la couche déposée.

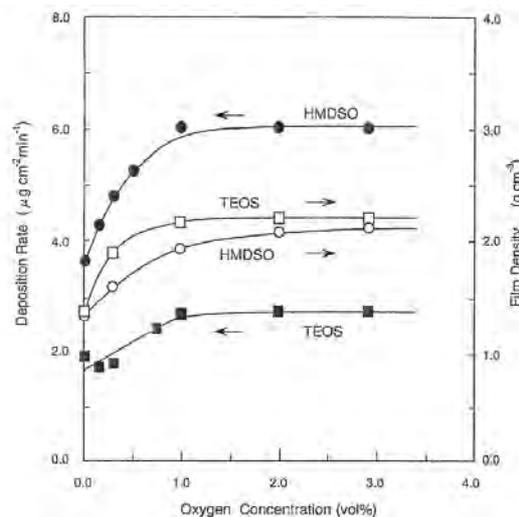


Figure I.20 : Vitesse de déposition et densité des films de polymères TEOS et HMDSO en fonction de la concentration en oxygène dans le gaz d'alimentation. $P_w = 50 W$ et $T_{\text{électrode}} = 50 ^\circ C$; flux du monomère : TEOS $10,3 \text{ mg.min}^{-1}$ et HMDSO $24,1 \text{ mg.min}^{-1}$ [36]

La figure I.19 montre la dépendance de la vitesse de déposition en fonction de la température de l'électrode de masse. Il est à noter que la dépendance en présence d'oxygène

est l'inverse de celle en absence d'oxygène pour chacun des polymères. Cependant, en LPPECVD, la vitesse de dépôt diminue quand la température du substrat augmente (dans la gamme de 50 à 400 °C) [39-41, 54], indépendamment de l'ajout ou non d'oxygène. Par conséquent, il a été déduit que ce comportement est seulement caractéristique du procédé de décharge APG.

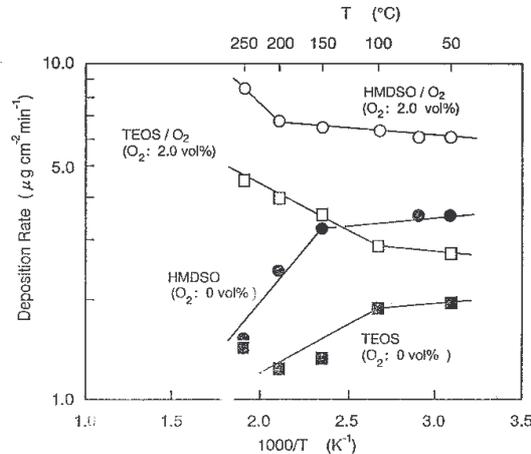


Figure I.21 : Vitesse de dépôt des polymères TEOS et HMDSO en fonction de la température LE (T). Puissance d'entrée 50 W ; flux du monomère : TEOS 10,3 mg.min⁻¹ et HMDSO 24,1 mg.min⁻¹ [36]

III-C-4 Propriétés des films SiCOH dans une décharge DBD d'Ar et d'HMDSO à pression atmosphérique

I. Vinogradov et al. [42] ont étudié les propriétés des films polymères déposés sur des wafers de silicium par la spectroscopie d'absorption FTIR, les analyses AFM et XPS. La tension superficielle a été obtenue de mesures d'angle de contact avec l'eau et le diiodométhane (CI₂H₂). La corrélation entre les propriétés du plasma et les résultats de diagnostic des films minces a été examinée.

La figure I.22 montre les spectres d'absorption des films déposés à partir d'une décharge DBD avec un mélange Ar/HMDSO avec ou sans oxygène. Dans la phase gazeuse sans oxygène, une forte quantité d'HMDSO, de méthane (CH₄), de TriMS et de PMDSO a été détectée. Les films déposés dans ces conditions ont été caractérisés par une bande principale à 1044 cm⁻¹ (élongation asymétrique de Si-O-Si dans une structure -[(CH₃)_xSiO]_n-), une large quantité de Si(CH₃)₃ à 841 cm⁻¹, une petite quantité de liaisons Si-H à 2121 cm⁻¹ ainsi qu'une concentration relativement forte de Si-C (ou Si-O) à 797 cm⁻¹.

Dans la décharge DBD avec le mélange contenant de l'oxygène, les molécules d'HMDSO avaient presque disparu et une forte quantité d'oxydants a été produite dans la phase gazeuse. Ainsi, les films déposés sont caractérisés par une large bande principale à 1085 et à 455 cm⁻¹, une bande à 804 cm⁻¹ (Si-C ou plus probablement Si-O), un peu de groupements Si(CH₃)₃ à 2970 cm⁻¹ (et aussi très peu de groupements CH₃ à 1275, 2917, 2970

cm^{-1}) ainsi que par une forte quantité de Si-OH à 926 et 3360 cm^{-1} . Dans les films déposés, la quantité des groupements CH_3 a été fortement diminuée avec l'augmentation du débit d'oxygène. Dans la phase gazeuse et aussi dans les films déposés dans les deux mélanges, l'absorption des groupements CH_2 (à 2878 et 2935 cm^{-1}) n'a pas été observée. Donc, les liaisons Si-(CH_2)-Si ne doivent donc pas être présentes dans les films.

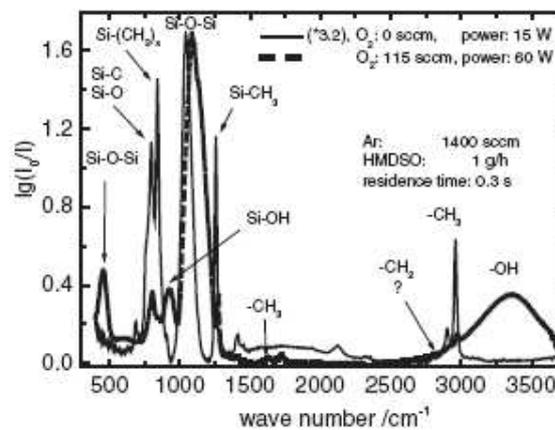


Figure I.22 : Spectres d'absorption FTIR des films déposés à partir d'Ar/HMDSO et Ar/HMDSO/O₂. L'absorbance du film déposé à partir d'Ar/HMDSO a été multipliée par un facteur 3,2.

L'effet du temps de résidence a été étudié sur la structure chimique des films déposés à partir d'un mélange Ar/HMDSO/O₂. La composition des films est fortement influencée par le temps de résidence. Pour un petit temps de résidence (0,075 s) une absorption FTIR relativement importante des groupements Si(CH₃)₃ et CH₃ a été observée. Mais pour un temps de résidence plus long (0,525 s), les bandes d'absorptions ont été fortement réduites. Des analyses XPS de ces films ont donné une bonne corrélation avec les données FTIR. La composition des couches a changé de SiO_{1,57}C_{1,29} pour 0,075 s à SiO_{2,11}C_{0,26} pour 0,525 s. Seulement une petite quantité de carbone a été trouvée dans les films déposés avec un long temps de résidence dans la décharge DBD, mettant en évidence le rôle des réactions hétérogènes plasma-surface dans l'élimination du carbone contenu dans les films.

Un comportement super hydrophobe des films déposés sur des feuilles de PET a été observé pour certains paramètres plasma (puissance, temps de résidence et rapport O₂/HMDSO). Une tension de surface minimale de 8,2 mN.m⁻¹ a été mesurée. Il a été supposé que l'influence des effets topographiques sur la surface induit ce comportement hautement hydrophobe. La tension de surface des films a été corrélée au temps de résidence dans la zone active de la décharge. Dans le mélange Ar/HMDSO/O₂, des films de type SiO₂H_x ont été obtenus pour des temps de résidence important. La gamme de vitesse de dépôt était de 1 à 55 nm.s⁻¹ et la vitesse de dépôt dépendait sensiblement de la concentration en HMDSO.

III-C-5 Comparaison APG/LPPECVD

Une comparaison entre la méthode APG et LPPECVD a été effectuée par Y. Sawada et al. ^[36] en 1995. Regardant les qualités et les vitesses de dépôt des films polymères, ils ont montré que la méthode de décharge APG est comparable à la méthode LPPECVD. Par conséquent, il a été conclu que la méthode de décharge APG était très prometteuse pour synthétiser ces films, surtout en prenant en considération la simplicité de la méthode et l'équipement de production nécessaire. Il est à noter que les débits massiques de monomère pour les formations de film couvraient approximativement la même gamme dans les deux méthodes et que les vitesses de dépôt étaient presque identiques. H. Yasuda ^[42] a déclaré que les vitesses de dépôt de monomères dépendent de l'énergie plasma d'entrée par unité de masse de monomères en LPPECVD. Par conséquent, il était estimé que les densités d'énergie plasma exigées pour obtenir de bons films dans cette étude étaient tout à fait similaires à celles exigées en LPPECVD. De plus, les qualités des films caractérisés par les analyses FTIR et XPS étaient aussi similaires ^[23, 39, 41]. Ces faits indiquent que les procédés de décomposition et de recombinaison des monomères sont très similaires dans les deux décharges, bien que le mécanisme d'excitation de ces molécules soit différent.

Depuis, de nombreuses études à pression atmosphérique ont été réalisées et les vitesses de dépôt obtenues à pression atmosphérique sont désormais supérieures à celles obtenues à basse pression (quelques nm/s à basse pression contre une centaine à pression atmosphérique). Les procédés à pression atmosphériques permettent donc d'obtenir des dépôts d'oxyde de silicium avec des propriétés équivalentes à celles obtenues à basse pression mais avec des vitesses de dépôt supérieures et sans le coût du système de pompage.

IV. Etude des propriétés anticorrosion des films d'oxyde de silicium

Les méthodes électrochimiques utilisées en général sont la voltampérométrie (annexe VII) et surtout la spectroscopie d'impédance électrochimique (annexe IX). La première permet de qualifier les comportements anodique et cathodique des substrats et de déterminer l'intensité du courant de corrosion. La seconde permet de qualifier les étapes élémentaires et les processus cinétiques se produisant à l'électrode. Elle est particulièrement utile pour l'étude des couches superficielles puisqu'elle permet l'accès, sous certaines conditions, à des grandeurs telles que la résistance de la solution, la résistance de polarisation, la vitesse de diffusion à travers les couches solides, la porosité, l'épaisseur...

IV-A Effet du pré-traitement à l'oxygène

F. Fracassi et al. [44] ont étudié l'effet des films d'oxyde de silicium déposés sur des substrats d'acier doux vis-à-vis des propriétés anticorrosion. Les dépôts ont été réalisés dans un réacteur à plaque parallèle en acier inoxydable avec une configuration asymétrique des électrodes. L'électrode haute tension (10 cm de diamètre) était connectée à un générateur RF à 13,56 MHz et la contre-électrode (20 cm de diamètre) était à la masse. Les conditions expérimentales utilisées sont regroupées dans le tableau I.6. Les substrats d'acier utilisés étaient en acier doux « Q-panel » (Fe 99%, Mn-1%).

	d(HMDSO) (sccm)	d(O ₂) (sccm)	d(Ar) (sccm)	Pression (mTorr)	Puissance (W)
Pré-traitement	/	12	/	500	50
Traitement	3	6	39	100	50 à 300

Tableau I.6 : Conditions expérimentales utilisées pour réaliser des dépôts d'oxyde de silicium

L'acier non traité et les aciers recouverts d'oxyde de silicium ont été analysés par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les diagrammes de Nyquist ont été tracés après 1 heure d'immersion dans une solution de Na₂SO₄ 0,1 M. La figure I.23 montre le diagramme de Nyquist de l'acier non traité. La résistance de polarisation (Rp) obtenue était de 250 Ω.cm². La figure I.24 montre le diagramme de Nyquist d'un acier recouvert avec un film de SiO_x de 600 nm. Dans ce cas, deux boucles capacitives ont été observées : la première, aux hautes fréquences, contient des informations concernant le film, tandis que la deuxième, aux basses fréquences, est liée aux réactions électrochimiques se produisant à l'interface métal/solution. La Rp obtenue pour ce dépôt était de 1275 Ω.cm². En comparant avec l'acier non traité, une faible augmentation de la Rp est observée, ce qui indique une mauvaise protection vis-à-vis de la corrosion par le film de SiO_x. Ceci peut être attribué à un haut degré de défaut de la couche, ce qui entraîne un phénomène de corrosion localisée à l'interface électrolyte/substrat. La présence de pores, trous ou autres défauts a également été confirmée par le test d'immersion dans une solution de CuSO₄ [45].

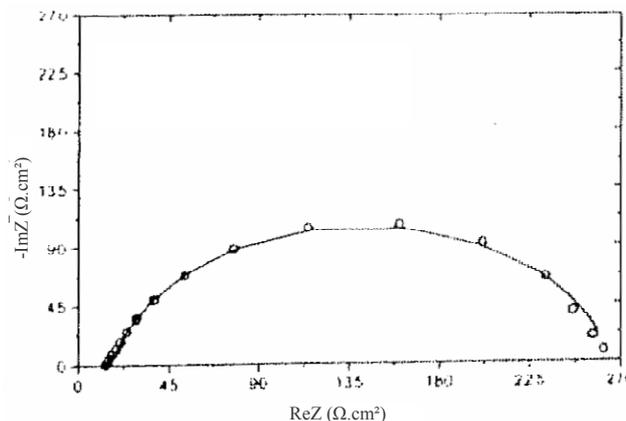


Figure I.23 : Diagramme de Nyquist de l'acier non traité [44]

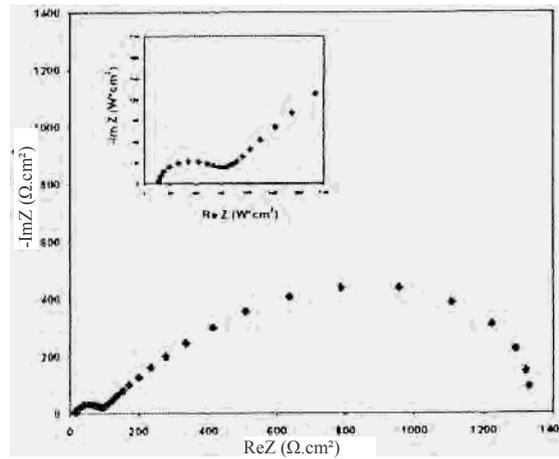


Figure I.24 : Diagramme de Nyquist de l'acier recouvert d'un film de SiO_x de 600 nm ^[44]

En effectuant un pré-traitement à l'oxygène, une forte augmentation de la protection des films déposés vis-à-vis de la corrosion a été obtenue. La figure I.25 montre le diagramme de Nyquist d'un acier pré-traité à l'oxygène et recouvert d'un film de SiO_x de 600 nm. La présence d'une seule boucle capacitive, relative à l'interface couche/électrolyte, peut être attribuée à un faible degré de défaut de la couche, ce qui a été confirmé par le test CuSO_4 . La R_p obtenue était de $576 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. En augmentant le temps d'exposition à l'électrolyte, une diminution des propriétés barrières du film de SiO_x a été observée (figure I.26). Toutefois, la R_p obtenue après 288 h d'exposition à la solution de Na_2SO_4 0,1 M était de $30 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$, ce qui indique que la couche est encore protectrice.

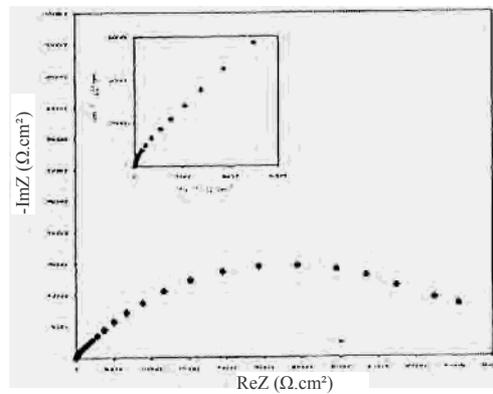


Figure I.25 : Diagramme de Nyquist de l'acier pré-traité à l'oxygène et recouvert d'un film de SiO_x de 600 nm ^[44]

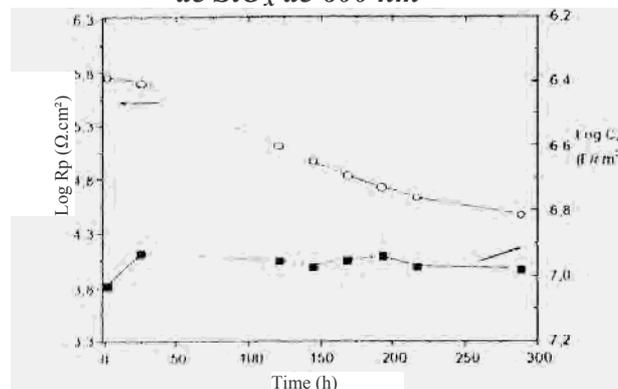


Figure I.26 : Capacité de la couche (C_c) et résistance de polarisation (R_p) en fonction du temps d'exposition à une solution de Na_2SO_4 0,1 M pour un acier pré-traité à l'oxygène et recouvert d'un film de SiO_x ^[44]

Dans le but d'évaluer les effets du pré-traitement à l'oxygène sur le substrat, des couches minces de SiO_x ont été déposées (seulement une seconde de dépôt) sur des substrats d'acier avec ou sans pré-traitement à l'oxygène. Après le procédé de dépôt, les échantillons ont été immédiatement transférés dans la chambre d'analyse du spectromètre XPS. Les couches minces de SiO_x ont été progressivement enlevées par pulvérisation d'ions (Ar^+ 3 keV) et les analyses de surface ont été effectuées toutes les 5 min de pulvérisation. L'évaluation de la région Fe 2p en fonction du temps de pulvérisation a été comparée pour les deux conditions (figure I.27). Dans les deux cas, la surface de l'acier à l'interface métal/couche était fortement oxydée puisque les signaux Fe 2p étaient principalement composés par un doublet aux hautes énergies de liaisons, caractéristique du fer oxydé. Comme attendu, l'étendue de l'oxydation de surface était plus marquée pour le substrat traité dans un plasma d'oxygène avant le procédé PECVD. En fait, dans la figure I.27(A), il apparaît clairement qu'après les premiers cycles de pulvérisation, l'intensité du doublet Fe 2p fortement oxydé décroît et la contribution aux plus basses énergies de liaison, due au fer dans un état moins oxydé, apparaît. A la fin de l'analyse du profil en profondeur, le signal de Fe 2p était principalement composé par un doublet aux basses énergies de liaison correspondant au fer métallique. Le comportement de l'échantillon pré-traité était assez différent ; la figure I.27(B) montre, à la fin de l'analyse du profil en profondeur, seulement du fer oxydé.

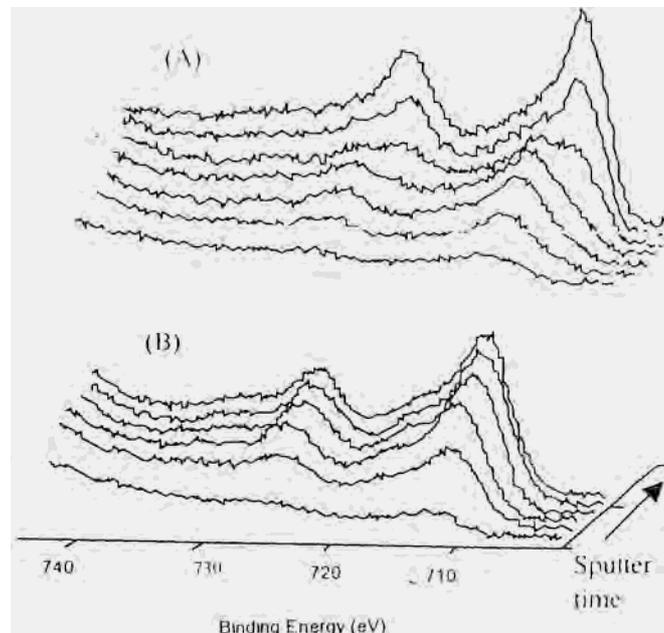


Figure I.27 : Spectre XPS du fer Fe 2p après pulvérisation par les ions Ar^+ , (A) sans pré-traitement plasma à l'oxygène, (B) avec pré-traitement plasma à l'oxygène ^[44]

Le pré-traitement à l'oxygène a permis d'augmenter fortement la résistance de polarisation (jusqu'à $576 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) des couches d'oxyde de silicium réalisées par PECVD et donc d'améliorer les propriétés anticorrosion. Le pré-traitement augmente le degré

d'oxydation de la surface de l'acier, réduit la porosité des couches et améliore l'adhérence au substrat.

IV-A Effet de la composition des films d'oxyde de silicium

Dans une autre étude, F. Fracassi et al. ^[46] ont réalisé des dépôts d'oxyde de silicium dans le même réacteur et ont étudié les propriétés anticorrosion.

Ils ont pu obtenir une Rp de $2,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour un acier pré-traité à l'oxygène et recouvert d'une couche de SiO_x de 1300 nm après 1 h d'immersion dans du Na_2SO_4 0,1 M.

L'exploitation de diverses conditions expérimentales et compositions de films a montré que la meilleure protection vis-à-vis de la corrosion a été obtenue pour de couche de SiO_x de type inorganique, sans groupements organiques et silanols. Les groupements silanols diminuent la réticulation des couches et représentent des points réactifs où la dégradation des films immergés dans l'eau ou exposés à l'humidité commence. Afin d'obtenir des films inorganiques, il faut augmenter la quantité d'oxygène afin d'éliminer les groupements organiques. Mais alors, la concentration en groupements silanols peut augmenter, ce qui diminue la stabilité chimique de la couche et donc la résistance à la corrosion. Toutefois, en augmentant la puissance, la concentration des SiOH et des groupements organiques résiduels diminue.

Une étude antérieure réalisée par C. Vautrin-UI et al. ^[47] a montré l'influence de la nature de la couche d'oxyde de silicium sur ses propriétés protectrices vis-à-vis de la corrosion dans une solution de NaCl 0,1 M. La nature de la couche a été modifiée en changeant la composition du mélange HMDSO/ O_2 . Les propriétés protectrices ont été déterminées à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le réacteur utilisé pour les dépôts était un réacteur plasma micro-onde. La fréquence d'excitation du plasma était de 2,45 GHz. Les dépôts ont été effectués sur des disques de fer (pureté 99,5 %) préalablement traités par un plasma d'oxygène pendant 10 min.

Les compositions ont été choisies pour évoluer entre le HMDSO pur (100/0) et un mélange riche en oxygène (20/80). Le tableau I.8 donne les caractéristiques des couches réalisées pour divers mélanges HMDSO/ O_2 .

HMDSO/ O_2 (%)	100/0	80/20	50/50	20/80
Poids (mg)	0,3	0,3	0,25	0,2
Épaisseur (μm)	1,0	1,2	0,9	0,5
Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,5	1,4	1,4	2,2

Tableau I.7 : Caractéristiques des couches d'oxyde de silicium pour divers mélanges HMDSO/ O_2 et un temps de dépôt de 12 minutes ^[47]

La densité la plus élevée ($2,22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, valeur proche de celle de la silice SiO_2) a été atteinte avec le mélange le plus riche en oxygène.

Des analyses IR ont montré que pour une teneur en HMDSO supérieure ou égale à 50 %, les couches sont de type polymère et contiennent des liaisons carbonées. Le mélange HMDSO/O₂ 20/80 conduit à la formation d'une couche de structure proche de celle de SiO₂.

Les propriétés protectrices des couches d'oxyde de silicium en milieu NaCl 0,1 M ont été appréhendées à l'aide de la spectroscopie d'impédance. Le tableau I.9 donne les valeurs obtenues de la capacité totale de la couche (C_t), paramètre dépendant de l'incorporation de l'électrolyte (influencé donc par la porosité). Les valeurs de résistance totale (R_t), paramètre caractéristique de la résistance à la corrosion (somme de la résistance des pores, de l'électrolyte et de transfert de charge) sont également reportées dans le tableau I.19.

HMDSO/O ₂ (%)	100/0	80/20	50/50	20/80
C _t (10 ⁻⁸ F)	3,1	0,8	0,7	9
R _t (Ω)	3,2.10 ⁷	2.10 ⁸	1,6.10 ⁸	6.10 ⁶

Tableau I.8 : C_t et R_t en fonction de la nature du mélange précurseur à temps d'immersion nul

L'influence de la nature chimique de la couche est notable sur R_t : cette résistance est plus élevée avec les couches de type polymère. Les variations de C_t ne sont pas significatives.

La figure I.36 montre l'évolution des spectres d'impédance en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,1 M pour des disques de fer recouverts, soit d'une couche de type polymère (HMDSO/O₂ : 80/20), soit d'une couche de type SiO₂ (HMDSO/O₂ : 20/80). Les résistances R_t (intersection de la partie horizontale avec l'axe dans le domaine des basses fréquences) restent toujours plus élevées au cours du temps lorsque le fer est recouvert d'une couche formée à partir du mélange HMDSO/O₂ 80/20. La nature polymérique de la couche favorise donc la résistance à la corrosion. Ces résultats sont en opposition avec ceux trouvés par F. Fracassi et al. [45].

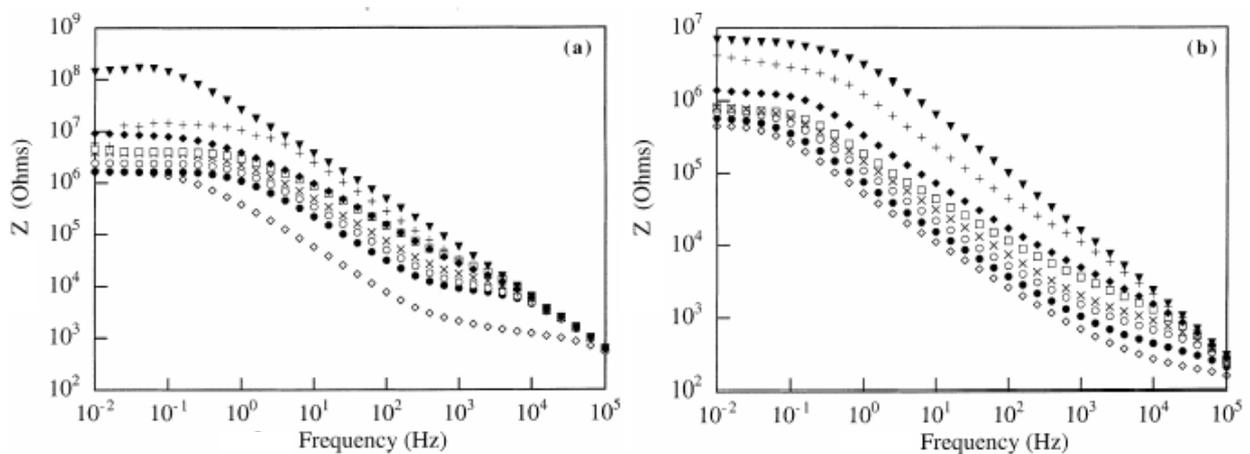


Figure I.28 : Spectres d'impédance de disques de fer recouverts de couches d'oxyde de silicium formées à partir de (a) HMDSO/O₂ : 80/20 et (b) HMDSO/O₂ : 20/80 pour les temps d'immersion suivants en solution NaCl 0,1 M : (▼) 10 minutes, (+) 5 heures, (◆) 1 jour, (□) 2 jours, (x) 3 jours, (○) 4 jours, (●) 5 jours, (◇) 8 jours [47]

V. Conclusion

Les couches minces trouvent des applications dans des domaines variés comme la micro-électronique, l'emballage alimentaire, la protection contre la corrosion. Parmi les méthodes envisagées pour déposer ces couches minces, la voie chimique assistée par plasma (PECVD) s'est avérée comme l'une des plus intéressantes ; elle conduit en effet à la création de liaisons covalentes entre le substrat et les couches et à la formation de matériaux réticulés. Les couches présentent ainsi une forte adhésion vis-à-vis du substrat et une bonne résistance chimique vis-à-vis d'un environnement agressif.

Parmi les nombreux monomères utilisés, l'hexaméthylsiloxane présente les avantages d'être non toxique, liquide dans les conditions normales de pression et de température et de donner des vitesses de dépôts élevées. Les dépôts d'oxyde de silicium ont été largement réalisés dans des plasmas RF à basse pression mais aussi dans des décharges DBD à pression atmosphérique. L'étude de ces dépôts a montré de bonnes propriétés de protection vis-à-vis de la corrosion. Toutefois, ces propriétés n'ont été étudiées jusqu'à présent que pour des dépôts réalisés dans des plasmas basse pression avec une fréquence d'excitation de 13,56 MHz ou micro-onde. L'originalité de notre travail tient donc dans le fait que nous avons travaillé à basse pression dynamique avec un système à basse fréquence ainsi que dans un système DBD à pression atmosphérique.

Références

- [1] A. M. WROBEL, M. R. WERTHEIMER, *Plasma-polymerized organosilicones and organometallics*, Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers ed R. d'AGOSTINO (London: Academic) p 163 (1990)
- [2] M. SCHMIDT, R. FOEST, R. BASNER, M. HANNEMANN, *Acta Phys. Universitatis Comenianae*, 35 (2) 217–27 (1994)
- [3] R. LAMENDOLA, R. D'AGOSTINO, F. FRACASSI, *Thin film deposition from hexamethyldisiloxane fed glow discharges*, *Plasmas Polym.*, 2 (3), 147–64 (1997)
- [4] M. R. ALEXANDER, F.R. JONES, R. D. SHORT, *Radio-frequency hexamethyldisiloxane plasma deposition : a comparison of plasma- and deposit-chemistry*, *Plasmas Polym.*, 2 (4), 277-300 (1997)
- [5] Y. SEGUI, P. RAYNAUD, *Plasma diagnostic by infrared absorption spectroscopy*, Plasma Processing of Polymers ed R D'AGOSTINO *et al NATO ASI Series*, Series E: Appl. Sci., 346 (Dordrecht: Kluwer) pp 81–100 (1997)
- [6] A. SCHWABEDISSEN, CH. SOLL, A. BROCKHAUS, J. ENGEMANN, *Electron density measurements in a slot antenna microwave plasma source by means of the plasma oscillation method*, *Plasma Sources Sci. Technol.*, 8 (3), 440–447 (1999)
- [7] J. RÖPCKE, G. RIVALDE, M. OSIAC, K. LI, J. MEICHSNER, *Tunable diode laser absorption studies of hydrocarbons in RF plasmas containing hexamethyldisiloxane*, *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 22 (1), 139–159 (2002)
- [8] A. M. WROBEL, M. KRYSZEWSKI, M. GAZICKI, *Oligomeric products in plasma-polymerized organosilicones*, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A 20 (5-6), 583–618 (1983)
- [9] L. ZURI, M. S. SILVERSTEIN, M. NARKIS, *Organic-inorganic character of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane*, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 2147–2154 (1996)
- [10] M. R. ALEXANDER, R. D. SHORT, F. R. JONES, M. STOLLENWERK, J. ZABOLD, W. MICHAELI, *An X-ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/ oxygen plasmas*, *J. Mater. Sci.*, 31, 1879–85 (1996)
- [11] W. J. VAN OOIJ, S. EUFINGER, S. GUO, *DC plasma polymerization of hexamethyldisiloxane*, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 17, n° 2, 123-152 (1997)
- [12] A. FORNELLI, R. D'AGOSTINO, F. FANELLI, F. FRACASSI, F. PALUMBO, *GC-MS investigation of glow discharges fed with hexamethyldisiloxane-oxygen mixture ;* *Plasmas Polym.*, 8 (4), 259-269 (2003)
- [13] NIST and Wiley libraries in *MassLab Release 1.4 (GC/MS Data System Software)*, *Finnigan*
- [14] M. R. ALEXANDER, F.R. JONES, R. D. SHORT, *Mass spectral investigation of the radio-frequency plasma deposition of hexamethyldisiloxane*, *J. phys. chem. B mater. surf. interfaces biophys.*, 101, 3614-3619 (1997)

-
- [15] M. CREATORE, F. PALUMBO, R. D'AGOSTINO, *Diagnostics and insights on PECVD for gas-barrier coatings*, Pure Appl. Chem., 74 (3), 407-411 (2002)
- [16] M. CREATORE, F. PALUMBO, R. D'AGOSTINO, P. FAYET, *RF plasma deposition of SiO₂-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimization*, Surf. Coat. Technol., 142-144, 163-168 (2001)
- [17] A. GRANIER, M. VERVLOET, K. AUMAILLE, C. VALLÉE, *Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition*, Plasma Sources Sci. Technol., 12, 89-96 (2003)
- [18] L. ZAJICHOVA, V. BURSIKOVA, V. PEINA, A. MACKOVA, D. SUBEDI, J. JANCA, S. SMIRNOV, *Plasma modification of polycarbonates*, Surf. Coat. Technol., 142-144, 449-454 (2001)
- [19] D. HEGMANN, U. VOHRER, C. OEHR, R. RIEDEL, *Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas*, Surf. Coat. Technol., 116-119, 1033-1036 (1999)
- [20] D. S. WAVHAL, J. ZHANG, M. L. STEEN, E. R. FISHER, *Investigation of gas phase species and deposition of SiO₂ films from HMDSO/O₂ plasmas*, Plasma Processes and Polymers, 3, 276-287 (2006)
- [21] S. SAHLI, Y. SEGUI, S. RAMDANI, Z. TAKKOUK, *Rf. plasma deposition from hexamethyldisiloxane-oxygen mixtures*, Thin Solid Films, 250 (1-2), 206-212 (1994)
- [22] D. MAGNI, C. DECHENAUX, C. HOLLENSTEIN, A. CREATORE, P. FAYET, *Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry*, J. Phys. D : Appl. Phys., 34, 87-94(2001)
- [23] F. FRACASSI, R. D'AGOSTINO, P. FAVIA, *Plasma enhanced chemical vapor deposition of organosilicon thin films from tetraethoxysilane-oxygen feeds* ; J. Electrochem. Soc., 139 (9), 2636 – 2644 (1992)
- [24] M. CREATORE, F. PALUMBO, R. D'AGOSTINO, *Deposition of SiO_x films from hexamethyldisiloxane/oxygen radiofrequency glow discharges: process optimization by plasma diagnostics*, Plasmas Polymers 7(3) (2002) 291-310
- [25] F. FRACASSI, R. D'AGOSTINO, P. FAVIA, *Plasma and surface diagnostics in PECVD from silicon containing organic monomers*, Pure and Applied Chemistry, 66 (6), 1373-1380 (1994)
- [26] S. KANAZAWA, M. KOGOMA, T. MORIWAKI, S. OKAZAKI, *Stable glow plasma at atmospheric pressure*, J. phys D : Appl. Phys., 21, 838-840 (1988)
- [27] N. GHERARDI, G. GOUDA, E. GAT, A. RICARD, F. MASSINES, *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*, Plasma Sources Sci. Technol., 9, 340 (2000)
- [28] D. TRUNEC, A. BRABLEC, J. BUCHTA, *Atmospheric pressure glow discharge in neon*, J. Phys. D : Appl. Phys., 34, 1697-1699 (2001)
- [29] R. BRANDERBURG, K. V. KOZLOV, F. MASSINES, P. MICHEL, H.-E. WAGNER, *Proceedings of HAKONE VII, Greifswald 10-13 sept. 2000*, 1, 93 (2000)
-

-
- [30] U. KOGELSCHATZ, B. ELIASSON, W. EGLI, *Dielectric-barrier discharges. Principle and applications*, Journal de Physique IV Colloque France, Vol. 7, n° 4, (1997), pp. C4. 47- C4. 66.
- [31] S. OKAZAKI, M. KOGOMA, M. UEHARA, Y. KIMURA, *Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 Hz source*, J. Phys. D : Appl. Phys., 26 (5), 889- 892 (1993)
- [32] Z. NAVRATIL, P. STAHEL, D. TRUNEC, V. BURSIKOVA, A. BRABLEC, *Optical diagnostics of atmospheric pressure glow discharge in nitrogen with admixture of organosilicon*, ICPIG 2003
- [33] Z. NAVRATIL, L. ZAJICKOVA, P. STAHEL, V. BURSIKOVA, J. CECH, Z. KUCEROVA, D. TRUNEC, *Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge*, Proceedings of 16th International Symposium on Plasma Chemistry 2003, PoC.59, 835 (2003)
- [34] L. ZAJICKOVA, V. BURSIKOVA, V. PERINA, A. MACKOVA, D. SUBEDI, J. JANCA, S. SMIRNOV, *Plasma modification of polycarbonates*, Surf. Coat. Technol., 142-144, 449-454 (2001)
- [35] A. SONNENFELD, T.M. TUN, L. ZAJICKOVA, K.V. KOZLOV, H.-E.WAGNER, J.F. BEHNKE, R. HIPPLER, *Deposition process based on organosilicon precursors in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure – A comparison*, Plasma and Polymers, 6, 266 (2001)
- [36] Y. SAWADA, S. OGAWA, M. KOGOMA, *Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge*, J. Phys. D : Appl. Phys., 28, 1661-1669 (1995)
- [37] A. R. WESTWOOD, *Glow discharge polymerization—I. Rates and mechanisms of polymer formation*, European Polymer Journal, 7, 363-375 (1971)
- [38] S. B. DESU, *Decomposition chemistry of tetraethoxysilane*, Journal of the American Ceramic Society, 72, 1615-1621 (1989)
- [39] S. NGUYEN, D. DOBUZINSKY, D. HARMON, R. GLEASON, S. FRIDMANN, *Reaction mechanisms of plasma- and thermal-assisted chemical vapor deposition of tetraethylorthosilicate oxide films*, J. Electrochem. Soc., 137, 2209-2215 (1990)
- [40] C. S. PAI, C. P. CHANG, *Downstream microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition of oxide using tetraethoxysilane*, J. Appl. Phys., 68 (2), 793-801 (1990)
- [41] S. P. MUKHERJEE, P. E. EVANS, *The deposition of thin films by decompositions of TEOS in a radio frequency glow discharge*, Thin Solid Films, 14, 105-118 (1972)
- [42] I. VINOGRADOV, D. ZIMMER, A. LUNK, *Diagnostics of SiCOH-film-deposition in the dielectric barrier discharge at atmospheric pressure*, Plasma Process. Polym., 4, S435-S439 (2007)

-
- [43] P. RAYNAUD, B. DESPAX, Y. SEGUI, H. CAQUINEAU, *FTIR plasma phase analysis of hexamethyldisiloxane discharge in microwave multipolar plasma at different electrical powers*, Plasma Process. Polym., 2, 45-52 (2005)
- [44] F. FRACASSI, R. d'AGOSTINO, A. BUCCOLIERI, V. COLAPRICO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *PECVD of organosilicon thin films for corrosion protection*, ISPC 15 symposium proceedings, 115-119 (2001)
- [45] G. GRUNDMAIER, M. STRATMANN, *Interfacial processes during plasma polymer deposition on oxide covered iron*, Thin Solid Film, 352, 119-127 (1999)
- [46] F. FRACASSI, R. d'AGOSTINO, F. PALUMBO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals*, Surf. Coat. Technol., 174-175, 107-111 (2003)
- [47] C. VAUTRIN-UL, C. BOISSE-LAPORTE, N. BENISSAD, A. CHAUSSE, P. LEPRINCE, R. MESSINA, *Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection*, Progr. Org. Coat., 38, 9-15 (2000)
- [48] R. LAMENDOLA, R. D'AGOSTINO, *Mechanism in plasma enhanced chemical vapor deposition from organosilicon feeds*, Plasma Process. Polym., 346, 321-333 (1997)
- [49] G. G. HESS, F. W. LAMPE, L. H. SOMMER, *Ionization and dissociation of trimethylsilane*, J. Chem. Soc., 57, 5331 (1965)
- [50] P. KURUNCZI, J. P. MICHEL, N. ABRAMZON, K. BECKER, K. MARTUS, Proc. 12th Int. Symp. on Plasma Chemistry ISPC-95(Minneapolis, US), 183 (1995)
- [51] R. BASNER, M. SCHMIDT, K. BECKER, H. DEUTSCH, *Electron Impact Ionization of Organic Silicon Compounds*, *Advances in Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43 (New York: Academic) 147 (2000)
- [52] K. AUMAILLE, A. GRANIER, M. SCHMIDT, B. GROLLEAU, C. VALLÉE, G. TURBAN, *Study of oxygen/tetraéthoxysilane plasmas in a helicon reactor using optical emission spectroscopy and mass spectrometry*, Plasma Sources Sci. Technol., 9, 331-339 (2000)
- [53] S. STAROSTINE, E. ALDEA, H. DE VRIES, M. CREATORE, M. C. M. VAN DE SANDEN, *Atmospheric pressure barrier discharge deposition of silica-like films polymeric substrates*, Plasma Process. Polym., 4, S440-S444 (2007)
- [54] J.-K. CHOI, D.H. KIM, J. LEE, J.-B. YOO, *Effects of process parameters on the growth of thick SiO₂ using plasma enhanced chemical vapour deposition with hexamethyldisilazane*, Surf. Coat. Technol., 131, 136-140 (2000)
- [55] K. ANSELME, B. NOËL, P. HARDOUIN, *Human osteoblast adhesion on titanium alloy, stainless steel, glass and plastic substrates with same surface topography*, J. Mater. Sci. : Mater. Med., 10, 815-819 (1999)
-

CHAPITRE II

**Etude des dépôts de films d'oxyde de silicium réalisés par
procédé plasma basse pression**

CHAPITRE II :Etude des dépôts de films d'oxyde de silicium réalisés par procédé plasma basse pression basse fréquence.....	48
I. Le réacteur PECVD basse pression.....	48
I-A Description du réacteur plasma basse pression	48
I-B Choix des conditions de traitement	51
I-C Présentations des substrats utilisés lors des dépôts de SiO _x et mode de préparation.....	52
II. Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues.....	53
II-A Etude de l'adhérence des couches.....	53
II-B Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt	54
II-B-1 Influence du temps de traitement sur la morphologie des films et épaisseur des dépôts en fonction du temps de traitement.....	54
II-B-2 Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....	57
II-B-3 Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....	60
II-C Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface.....	62
II-C-1 Influence de la puissance	62
II-C-1-a Analyse de la composition	62
II-C-1-b Evolution de l'angle de contact.....	64
II-C-2 Influence du débit d'oxygène.....	65
II-C-2-a Analyse de la composition	65
II-C-2-b Evolution de l'angle de contact.....	67
II-C-3 Influence de la pression.....	68
II-D Indice de réfraction et porosité.....	69
II-E Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires.....	71
III. Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et compréhension des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion	72
III-A Méthodes électrochimiques.....	73
III-A-1 Voltampérométrie.....	73
III-A-2 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	75
III-B Résultats expérimentaux	76
III-B-1 Etude des propriétés de résistance à la corrosion de l'acier non traité.....	77
III-B-1-a Courbes de polarisation anodique et cathodique	77
III-B-1-b Diagramme d'impédance électrochimique.....	80
III-B-2 Rôle du dépôt de SiO _x sur l'amélioration des propriétés anticorrosion de l'acier.....	81
III-B-2-a Effet du prétraitement	81
III-B-2-b Effet du temps de pré-traitement à l'oxygène sur les propriétés anticorrosion.....	85
III-B-2-c Effet du temps de traitement sur les propriétés anti-corrosion	88
III-B-2-d Effet de la pression de traitement par plasma sur les propriétés anticorrosion.....	91
III-B-2-e Effet de la puissance de traitement sur les propriétés anti-corrosion	93
III-B-2-f Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion	96
III-B-2-g Effet de la pression du pré-traitement sur les propriétés anti-corrosion	98
III-B-2-h Effet de différents électrolytes sur la résistance de polarisation	101
III-B-2-i Effet du temps d'exposition à l'électrolyte	102
III-B-2-j Comparaison avec des aciers inoxydables et recouverts de peinture ...	103
IV. Conclusion.....	104

CHAPITRE II : Etude des dépôts de films d'oxyde de silicium réalisés par procédé plasma basse pression basse fréquence

Les revêtements type SiO_x élaborés par PECVD font l'objet d'intenses recherches pour leurs propriétés particulières qu'ils confèrent à leur surface (transparence, dureté, adhérence, imperméabilité...). Nous avons voulu, ici, préciser les potentialités de tels revêtements en terme de protection vis-à-vis de la corrosion.

Dans cette partie, nous allons présenter le réacteur PECVD basse pression et nous procéderons à sa description. Les paramètres opératoires seront optimisés afin d'améliorer les propriétés de résistance à la corrosion ; notre stratégie consistera à comprendre l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés d'adhérence, l'homogénéité des couches, l'épaisseur, l'absence de défauts, et déterminer l'importance de ces propriétés sur le phénomène d'amélioration de la propriété anti-corrosion.

Les dépôts réalisés seront caractérisés par différentes techniques d'analyse en vue d'observer par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) leur morphologie et qualifier les modifications énergétiques responsables de leur mouillabilité de surface par angle de contact. L'étude de la composition chimique sera effectuée à l'aide de la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et de la Spectroscopie de Photoélectron X (XPS) et l'indice de réfraction des films mesuré par ellipsométrie sera relié à la porosité des couches.

Nous poursuivrons cette étude par la mesure des propriétés de résistance à la corrosion de l'acier traité par ces dépôts en fonction des paramètres opératoires (avec ou sans pré-traitement, temps de traitement, puissance, débit d'oxygène, pression), et nous qualifierons ces aciers avec la couche de protection par deux techniques : la voltampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. La corrélation de ces résultats doit permettre la compréhension des phénomènes élémentaires responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion.

I. Le réacteur PECVD basse pression

I-A Description du réacteur plasma basse pression

Le dispositif expérimental est un réacteur plasma basse pression (figure II.1) dans lequel la décharge plasma s'effectue entre une électrode haute tension et une contre électrode. Le traitement de surface de l'acier est réalisé selon une configuration asymétrique d'électrodes de type couteau-cylindre.

L'électrode haute tension, en acier inoxydable, est un couteau creux de longueur 22 cm et ayant une ouverture de fente de 0,5 mm. Elle est alimentée par un générateur 60 kHz.

L'arrivée des gaz se fait au niveau de l'électrode creuse et la décharge s'établit dans l'espace inter-électrodes (8 mm). Afin d'éviter le risque de régime d'arc, l'électrode est gainée de polyéthylène.

La contre électrode est un cylindre (diamètre 7 cm et longueur 22 cm), relié à la masse, qui est entraîné en rotation par un moteur à une vitesse d'1 tour/s. Cette configuration asymétrique des électrodes permet de simuler des temps de traitement très courts ; la relation entre la durée réelle du traitement et la durée de l'expérience est :

$$t_{\text{réel}} = t_{\text{expérience}} \times \text{durée d'exposition du substrat sous plasma pour chaque décharge}$$

Pour une distance inter-électrodes de 8 mm, la largeur du rideau de décharge traitant le substrat est estimée à 0,5 cm. Les 22 cm de côté du polymère peuvent donc être divisés en $22/0,5$, soit 44 faisceaux de décharge. La vitesse de rotation du cylindre étant fixée à 1 tour/s, chaque rideau de décharge sera traité pendant $1/44$ s :

$$t_{\text{réel}} = t_{\text{expérience}}/44 \quad [1] \quad (\text{Equation II.1})$$

Cela correspond à un temps de traitement minimal (1 tour) de 23 ms.

Cette décharge est comparable à une décharge pulsée avec un duty cycle de 2,3 %.

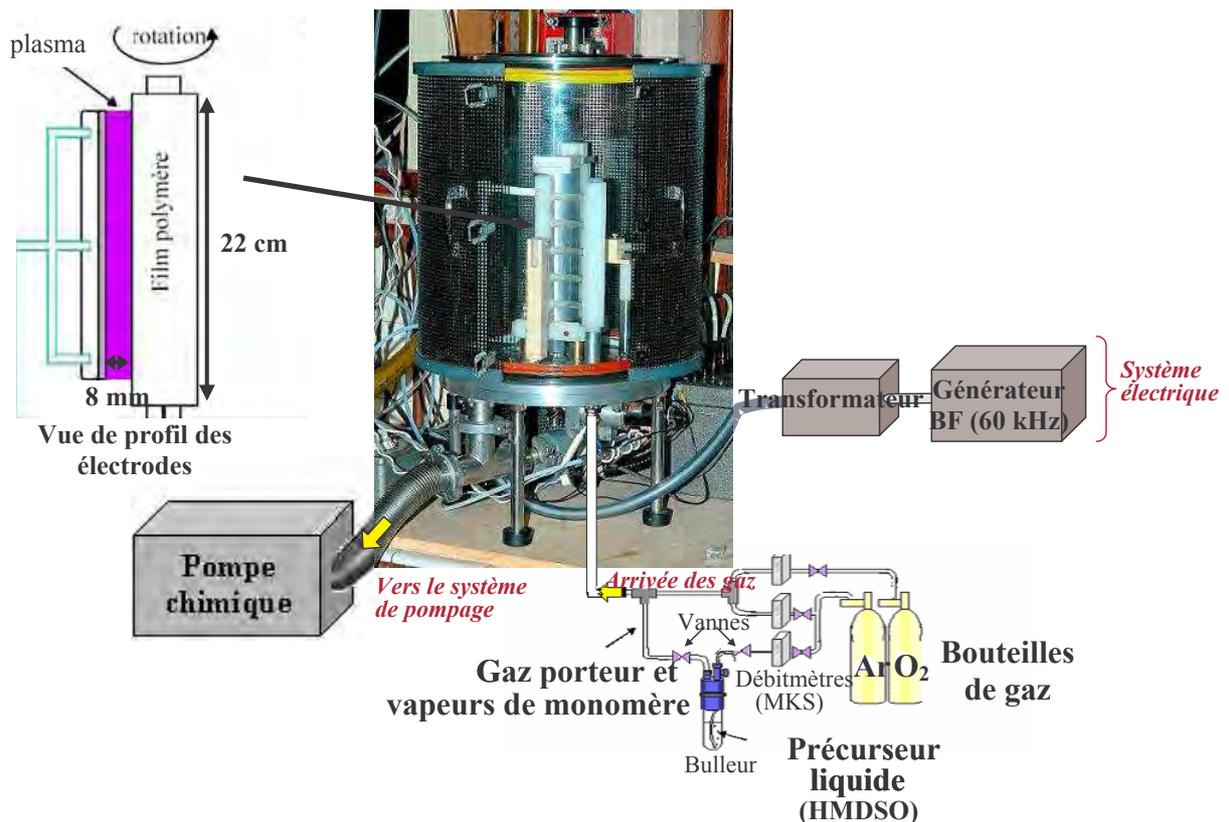


Figure II.1 : Réacteur plasma basse pression basse fréquence hors équilibre de traitement de surface avec une configuration asymétrique des électrodes

Dans la suite de ce chapitre, lorsque nous parlerons du temps t dans les conditions opératoires, nous parlerons du temps total d'allumage du plasma.

Pour les conditions dans lesquelles nous avons travaillé, nous avons fixé la distance inter-électrodes à 8 mm afin de garder une largeur constante entre les deux électrodes.

Les échantillons à traiter sont des plaques d'acier (HLE S235) de forme carrées (10 mm de côté), pour les analyses MEB, la mesure de l'angle de contact ainsi que les analyses XPS ou de forme circulaires (17 mm de diamètre) pour l'étude de la résistance à la corrosion. Les analyses FTIR et l'ellipsométrie sont réalisées quant à elles sur des wafers de silicium. Les échantillons sont fixés sur le cylindre contre électrode. Un polymère (PE), placé entre l'échantillon à traiter et le cylindre, joue le rôle de diélectrique et permet de protéger le métal à traiter d'une éventuelle formation de micro décharges dans des régions non homogènes des échantillons et surtout des bords des échantillons.

Le précurseur organique utilisé pour l'obtention des dépôts de SiO_x est un organosilicié : l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) (Sigma-Aldrich, pureté 98+ %) : $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si}(\text{CH}_3)_3$. Cet organosilicié est un liquide incolore à température ambiante, qui sera introduit sous forme de vapeur à l'aide d'un gaz porteur tel que l'argon (voir schéma du bulleur ci-dessous, figure II.2) [2].

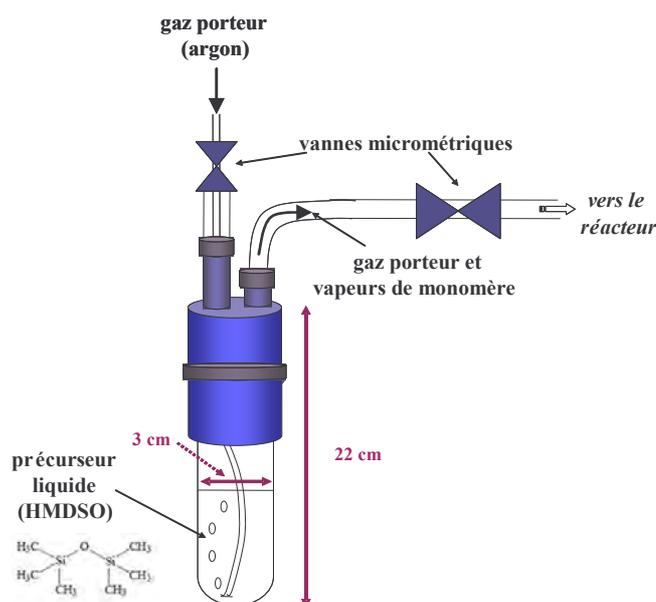


Figure II.2 : Bulleur utilisé pour l'introduction du précurseur organique

Dans ce système, le gaz porteur (argon) arrive par un tube en téflon de diamètre 1/8 de pouce, qui plonge dans la solution de monomère. Les vapeurs de monomère diluées dans le gaz porteur (Ar) sortent du bulleur et arrivent au réacteur. Des vannes micrométriques placées en amont et en aval du bulleur permettent de contrôler l'introduction du précurseur dans le réacteur et d'assurer la répétabilité des essais. Ces deux vannes permettent également d'isoler le bulleur du reste de la manipulation lorsque l'on doit le remplir ou quand il faut intervenir sur le reste de la manipulation.

Dans ce bulleur, le monomère est contenu dans un tube en verre pyrex. Ce dernier est collé à une pièce métallique qui permet de joindre la partie haute du bulleur à la partie basse en verre.

Un joint verre-métal permet d'assurer l'étanchéité et le bulleur peut ainsi être retiré de la partie supérieure (reliée au réacteur par les tuyaux de gaz). Il faut que la partie en acier inoxydable soit à l'extérieur du tube en verre pour éviter que celui-ci ne casse. Dans le cas contraire et si l'on est amené à chauffer le système, la dilatation du métal pourrait briser le verre. De même, le bulleur ne doit pas être constamment sous vide : les contraintes dues aux variations de pression peuvent l'endommager et créer des micro-fuites.

De l'oxygène est utilisé afin de faire varier la composition des couches. Les débits d'argon et d'oxygène sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques (MKS). Le débit de consommation d'HMDSO en phase liquide a pu être calculé par la différence de volume d'HMDSO dans le bulleur avant et après traitement plasma en divisant par le temps de traitement. Connaissant le débit de consommation d'HMDSO en phase liquide (Q_L), nous avons calculé le débit en phase gazeuse d'HMDSO (loi des gaz parfaits) dans les conditions opératoires de traitement, selon l'expression suivante :

$$Q_{HMDSO} = \frac{Q_L \times \rho_{HMDSO} \times V_m}{M_{HMDSO}} \times 10^3 \quad (\text{Equation II.2})$$

Où Q_{HMDSO} est le débit d'HMDSO en phase vapeur (sccm), Q_L est le débit d'HMDSO en phase liquide ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$), ρ_{HMDSO} est la masse volumique d'HMDSO ($0,76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), V_m est le volume molaire d'un gaz parfait dans les conditions de 273 K et 1 atm. ($22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) et M_{HMDSO} est la masse molaire d'HMDSO ($162,38 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Ainsi pour 10 sccm d'argon introduits, 24 sccm d'HMDSO sont entraînés. Avant l'introduction des gaz, un vide de l'ordre de 1 Pa est obtenu grâce à une pompe chimique (PFEIFFER) et la pression est contrôlée à l'aide d'une jauge de type EDWARDS. La pression au cours du traitement s'établira entre 55 et 150 Pa, et sera régulée par une vanne manuelle.

I-B Choix des conditions de traitement

Le tableau II.1 récapitule les différents paramètres choisis pour la formation des couches d'oxyde de silicium sur acier ou wafer de silicium. Nous avons précisé ceux qui ont été fixés dès le début de la mise au point du procédé et ceux que nous avons fait varier au fur et à mesure des essais. Nous avons ainsi étudié l'influence des paramètres : puissance appliquée à l'électrode, pression, temps de traitement, débit d'oxygène et conditions de pré-traitement.

paramètres expérimentaux	paramètres fixés	paramètres variables
<i>paramètres électriques</i>		
Fréquence Nature du couplage Electrodes internes ou externes Distance inter-électrodes Puissance de la décharge Mode de la décharge	Basse fréquence (60 kHz) Couplage plan-plan électrodes internes au réacteur 8 mm continue	 20-30-40-50 W
<i>paramètres chimiques</i>		
Nature du précurseur Nature des gaz réactifs Composition du mélange réactionnel	hexaméthylsiloxane (HMDSO) Argon/Oxygène HMDSO/Ar+O ₂	
<i>paramètres du substrat</i>		
Nature du substrat (isolant, conducteur) Température du substrat Potentiel du substrat (flottant ou à la masse) Forme du substrat	Acier HLE S235, wafer, PE Pas de contrôle de la température A la masse	 Carré ou disque
<i>autres paramètres</i>		
Débits des différents gaz Pré-traitement Pression de travail Localisation de l'injection des gaz dans le réacteur	d(Ar)= 10 sccm d(HMDSO) = 24 sccm injection des gaz à travers l'électrode HT	d(O ₂) = 40-70-100 sccm Ar ou O ₂ 55-100-150 Pa
Temps d'expérience Temps réel de traitement		4 à 60 min 5 à 40 s
Géométrie d'électrode	Asymétrique couteau-cylindre	

Tableau II.1 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des dépôts par plasma

I-C Présentations des substrats utilisés lors des dépôts de SiO_x et mode de préparation

Les échantillons, en acier ordinaire (HLE S235, composition : Fe > 98,27 %, C < 0,17 %, Mn ≈ 1,5 %, P ≈ 0,045 %, S ≈ 0,045 %, N ≈ 0,011 %), sont de forme carrés (environ 10 mm de côté) ou de forme circulaire de 17 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur. Le dégraissage des échantillons a été réalisé dans un bain alcalin (60 g NaOH/L) à 80 °C, pendant 15 minutes puis les échantillons ont été rincés à l'eau distillée et à l'éthanol et enfin séchés à l'air comprimé.

Les échantillons d'acier sont ensuite fixés sur le cylindre contre électrode à l'aide d'un scotch double face.

Des wafers de silicium (SILTRONIX, diamètre : 3 pouces, épaisseur : 500-550 μm) ont également été utilisés comme substrat afin de pouvoir réaliser les analyses FTIR et ellipsométrique.

II. Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues

II-A Etude de l'adhérence des couches

Afin d'évaluer qualitativement l'adhésion des couches, nous avons pratiqué un test d'adhésion : un ruban adhésif (Scotch Tape no. 665, 3MTM) est appliqué sur les échantillons. 18h plus tard, ce scotch est arraché d'un coup sec.

Une première série de dépôts a été effectuée sans pré-traitement, et révèle une faible adhérence sur le substrat (figure II.3 (a)). Une analyse par EDS des faciès d'arrachage montre que la rupture est de type adhésive au niveau de l'interface métal - revêtement : ni le silicium, ni l'oxygène ne sont détectés dans les zones mises à nu (figure II.3 (b)), seul le fer est présent, ce qui traduit une élimination complète du dépôt.

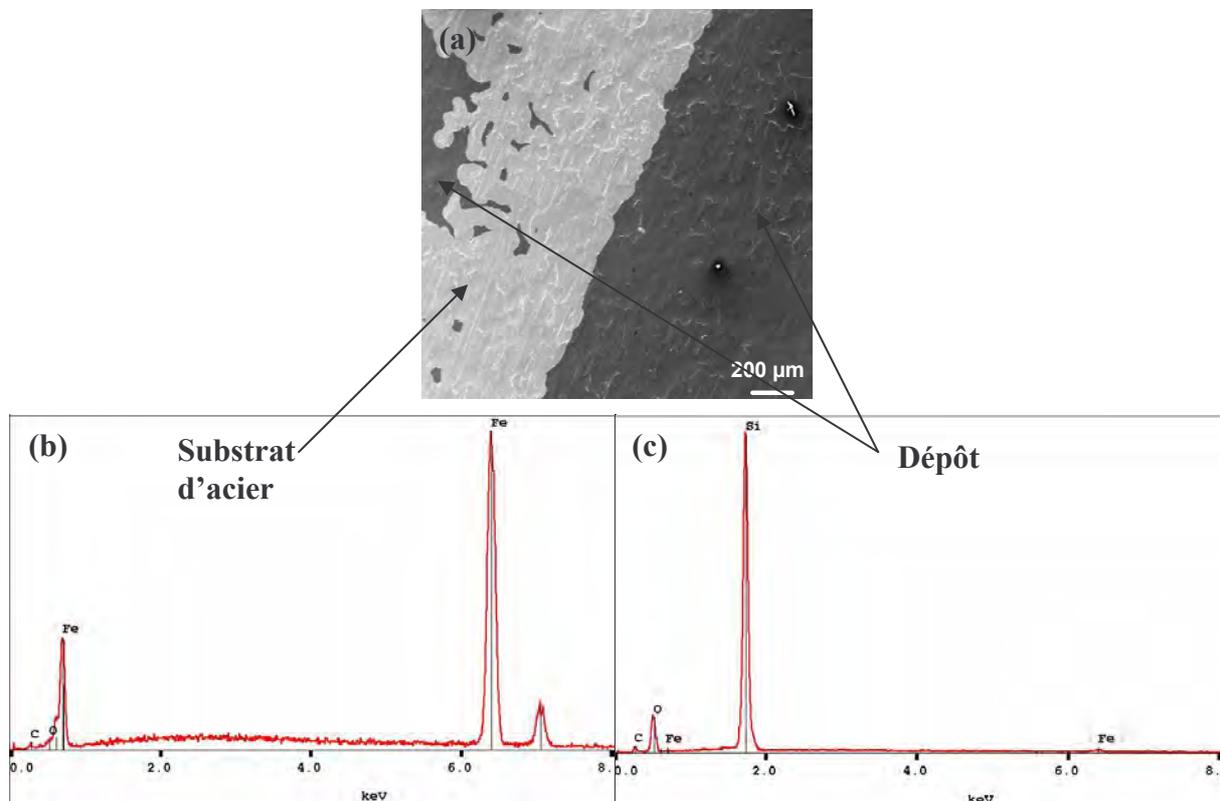


Figure II.3 : (a) Observation au MEB d'un décollement d'un dépôt obtenu par plasma sur l'acier non prétraité ; (b) spectre EDS de la zone arrachée ; (c) spectre EDS de la zone non arrachée

L'utilisation d'un pré-traitement à l'argon préalable au dépôt a permis d'améliorer sensiblement l'adhésion en évitant l'arrachement du film au cours du test. Le plasma d'argon permet un décapage physique, car l'action principale des ions argon est d'entrer en collision avec la surface pour en "arracher" des atomes, ou des groupements d'atomes, par collisions élastiques majoritairement [5, 10]. Le pré-traitement à l'argon élimine aussi toutes les espèces adsorbées à la surface de l'acier, mais élimine également l'oxyde natif sur la surface de l'acier ainsi que la couche de contamination carbonée laissant la surface d'acier dans un état

métallique : il y a alors amorphisation de la surface ^[3-4]. En plus du décapage physique, le pré-traitement à l'argon engendre des modifications chimiques en activant la surface par rupture des liaisons de surface et création de liaisons pendantes, ce qui augmente considérablement sa réactivité. Cependant, le bombardement ionique associé induit aussi un transfert d'énergie cinétique de la particule en énergie thermique provoquant une augmentation de température.

Le pré-traitement par plasma d'oxygène a permis également d'améliorer l'adhésion dépôt/substrat. Le pré-traitement à l'oxygène a un rôle plus complexe que le plasma d'argon, puisqu'il conduit aux phénomènes suivant :

- (i) élimination des contaminants organiques adsorbés à la surface du métal
- (ii) formation d'oxydes de surface
- (iii) augmentation du degré d'oxydation de la surface du métal
- (iv) réduction de la porosité des couches

ce qui contribue à améliorer l'adhérence substrat/dépôt ^[3-4, 8-9, 11-12].

On peut supposer que, si le test d'arrachage avait été effectué à l'aide d'une machine de traction, la rupture aurait été de type cohésive.

Les pré-traitements (argon et oxygène) sont donc adaptés à l'amélioration de l'adhésion des couches d'oxyde de silicium sur substrat d'acier.

II-B Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt

Dans cette partie, nous avons étudié trois paramètres opératoires : le temps de traitement, la puissance et le débit d'oxygène.

Nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage afin d'estimer l'épaisseur des dépôts. Une rayure longitudinale sur la surface des films déposés a été préalablement effectuée afin d'accéder aux épaisseurs des films et calculer les vitesses de dépôt. Plusieurs valeurs d'épaisseur ont été relevées sur le même dépôt afin de contrôler l'homogénéité en épaisseur des films.

II-B-1 Influence du temps de traitement sur la morphologie des films et épaisseur des dépôts en fonction du temps de traitement

Les dépôts effectués après un pré-traitement à l'oxygène sont réalisés avec une puissance de 30 W et un débit d'oxygène de 70 sccm.

L'observation des films réalisés avec un temps court de traitement (figure II.4) dévoile des films fins (inférieurs à 300 nm), continus, qui épousent la forme du substrat. Pour des temps plus longs (figure II.5(a) et (b)), l'épaisseur augmente et les films sont toujours continus, mais pour un temps supérieur à 30 min (figure II.5(c) et (d)), l'épaisseur n'augmente plus et des particules apparaissent (jusqu'à 1 μm de diamètre).

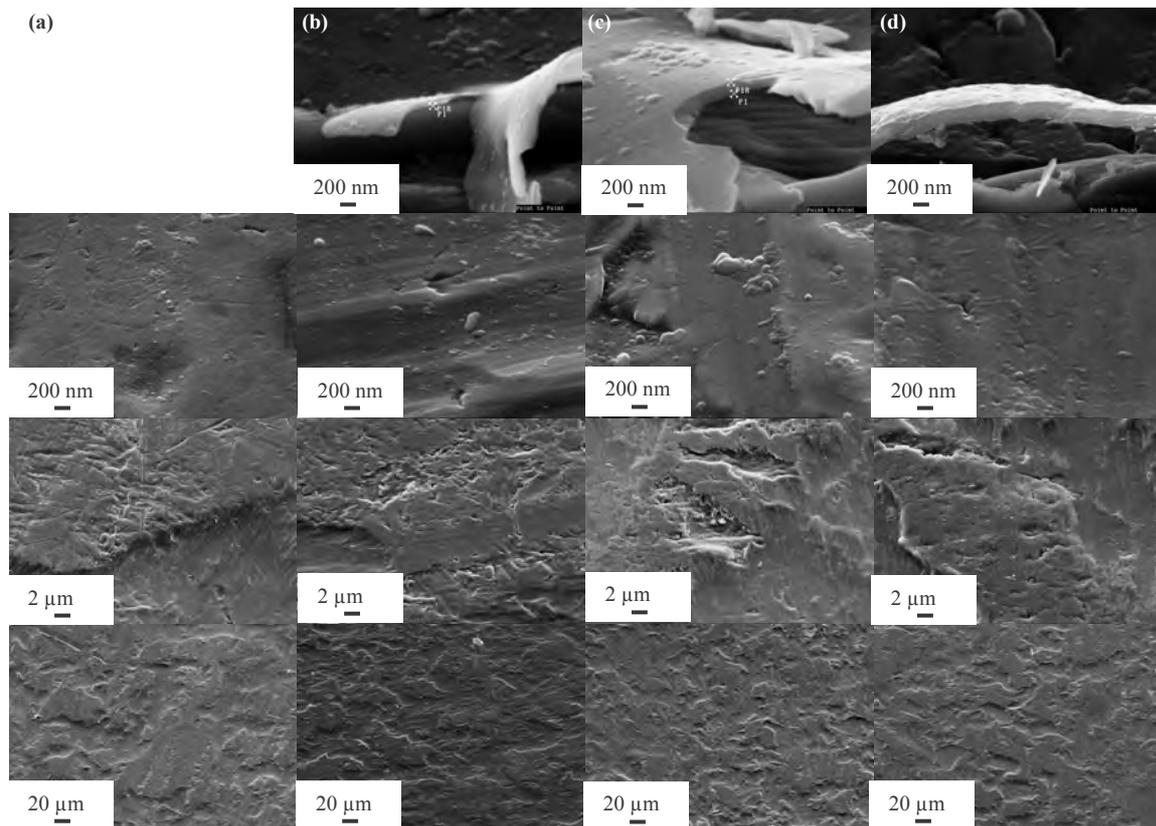


Figure II.4 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents temps de traitement

(a) acier non traité, (b) 225 s, (c) 450 s, (d) 675 s

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t =$ variable)

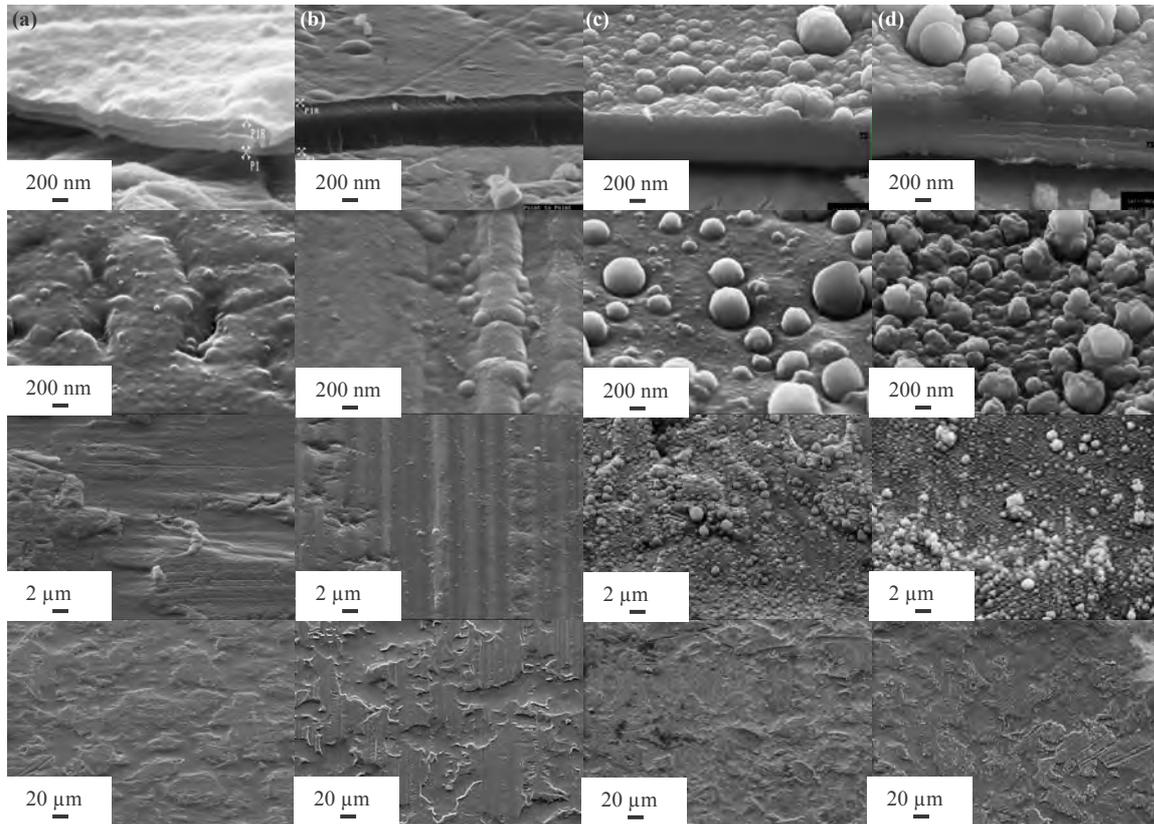


Figure II.5 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents temps de traitement

(a) 1350 s, (b) 1800 s, (c) 2700 s, (d) 3600 s

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t =$ variable)

L'épaisseur des films croît quasi linéairement avec le temps de traitement puis atteint un palier au bout de 30 min (figure II.6). H. U. Poll et al. ^[51] ont observé le même type de comportement. Lors de la croissance linéaire, un état régulier de déposition est observé en accord avec les travaux de H. Kinoshita et al. ^[13] dans le cas du dépôt à partir du précurseur TEOS et ceux de M.-R. Yang et al. ^[14] dans le cas du dépôt à partir du précurseur TMOS. Au bout de 30 min (soit 40 s de traitement effectif), le plateau indique que la croissance du film est arrêtée tandis que la formation de poudres augmente de façon remarquable. Le même phénomène a été observé lorsque les dépôts ont été effectués sur les wafers de silicium. Le processus de formation des poudres dépend fortement des conditions du plasma (température, pression, concentration des précurseurs...). A partir de 30 min de traitement, la concentration de précurseurs est telle que des poudres se forment dans le plasma. D'après les recherches qui ont été menées, la formation de ces structures solides en phase gazeuse peut être décomposée en trois phases. 1) Des ions négatifs ^[57-58] sont piégés dans le plasma et se recombinaient avec des radicaux. Alors que ces ions croissent en taille, leur charge totale commence à fluctuer ^[59]. Les agrégats obtenus sont alors alternativement positifs, négatifs ou neutres et leur taille est de l'ordre de quelques nanomètres. ^[60-61] 2) Ils peuvent coalescer puisque les fluctuations de charge les empêchent de se repousser totalement les uns les autres. 3) Après la phase de

coalescence, les espèces ainsi formées acquièrent une charge négative permanente et une part importante des électrons du plasma. Pendant cette phase, les particules croissent par déposition d'oxyde de silicium sur leur surface [62]. Lorsque ces particules sont éventuellement expulsées du plasma, une nouvelle génération de particules peut se former. La formation de poudres dans le plasma mène à des changements significatifs dans les paramètres de plasma tels que la densité et la température des électrons, ainsi que la composition du plasma, ce qui conduit, par conséquent, aux changements de procédé et des paramètres pertinents du réacteur tel que la puissance. [52]

La présence de ces deux pentes est également liée à la particularité de la décharge (basse fréquence et équivalente à une décharge pulsée) et au rôle des ions qui bombardent la surface et qui font désorber les espèces par élévation de la température et/ou pulvérisent le dépôt.

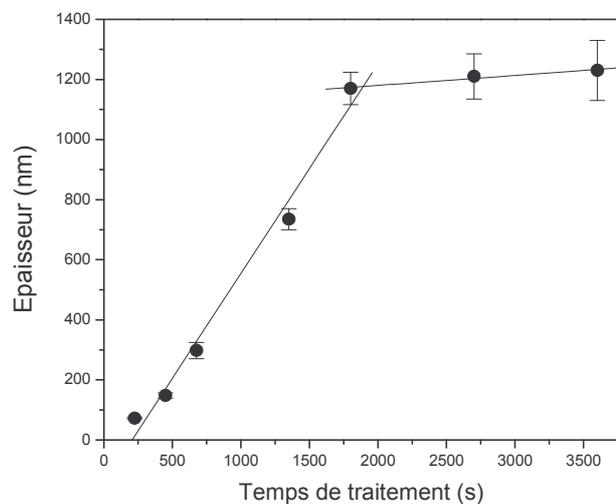


Figure II.6 : Epaisseur des dépôts en fonction du temps de déposition sous plasma
 (conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t =$ variable) (Rq. : le temps représenté ici est celui total de dépôt)

II-B-2 Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

L'observation des dépôts réalisés à faible puissance (20 W, figure II.7(a), révèle la présence de particules d'environ 200 nm de diamètre sur un film continu, qui ne présente pas de craquelure. Lorsque l'on augmente la puissance (30 W) (figure II.7(b)), le nombre de particules diminue et le film devient plus lisse et plus épais. Si la puissance augmente encore (40 W) (figure II.7(c)), il y a de nouveau apparition de particules et l'épaisseur plus faible traduit une diminution de la vitesse de dépôt (figure II.8). Le processus de dépôt apparaît ainsi comme un phénomène compétitif entre la formation d'espèces type cluster SiO_x et l'ablation par impact d'ions et d'électrons sur le film en formation. Ce processus peut être encore plus marqué dans notre décharge basse fréquence, puisque pour les basses fréquences (BF), la fréquence d'excitation est inférieure aux fréquences plasma électronique et ionique. Les ions

et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique puisque la position de la cathode change d'une électrode à l'autre à chaque demi-période. Comme la fréquence est assez faible (60 kHz), les ions et les électrons ont tendance à disparaître aux électrodes à chaque alternance entraînant une faible densité électronique ; les phénomènes de bombardement ionique étant assez important, l'émission électronique peut devenir le mécanisme dominant d'entretien de la décharge. La haute stabilité des revêtements observée dans la décharge à basse fréquence, qui est un peu similaire aux décharges luminescentes DC, est probablement due aux ions qui jouent un rôle important dans le procédé de réticulation des couches. Il existe dès lors un optimum que l'on situe vers 30 W dans nos conditions opératoires. L'augmentation de la vitesse de dépôt avec la puissance est liée au degré de dissociation des espèces dans le plasma. Lorsque le taux maximum de dissociation dans la décharge est atteint, la vitesse se stabilise. Enfin, pour des puissances plus fortes, la diminution de la vitesse de dépôt peut être attribuée à une augmentation de la température du substrat, qui renforce la compétition entre adsorption et désorption des radicaux. Ce phénomène de compétition entre la réaction de dépôt du film et la réaction d'ablation de la surface a été mis en évidence par Y.-B. Park et al. ^[15] ainsi que par H. Kinoshita et al. ^[16] dans le cas de dépôts d'oxyde de silicium à partir d'organosiliciés. De plus, H. Yasuda ^[45] a montré qu'il existe deux domaines de polymérisation plasma : un premier domaine correspondant au domaine déficitaire en puissance, et un correspondant au domaine déficitaire en monomère par rapport à la puissance fournie. Concernant la première région, la formation du polymère dépend de la puissance fournie et la vitesse de dépôt croît linéairement avec cette dernière. Puis lorsque la puissance devient trop importante, le deuxième domaine apparaît, l'augmentation de la puissance n'augmente plus la vitesse de dépôt et celle-ci tend même à se réduire.

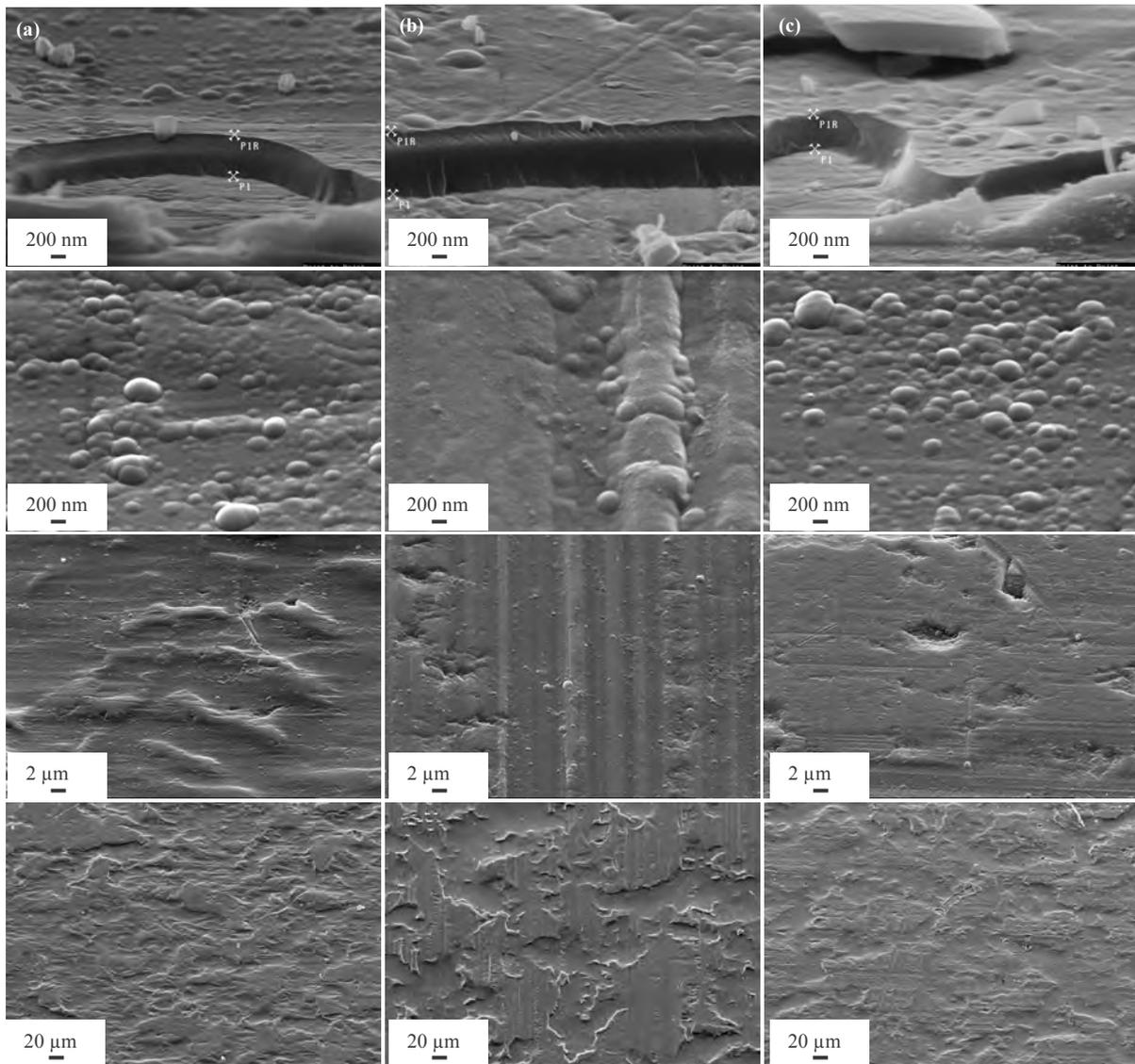


Figure II.7 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différentes puissances (a) 20 W, (b) 30 W, (c) 40 W

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance variable, $t = 1800$ s)

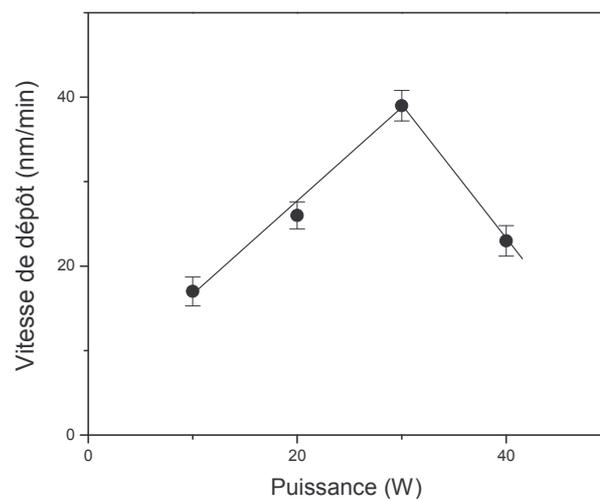


Figure II.8 : Vitesse de croissance des films en fonction de la puissance

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance variable, $t = 1800$ s)

II-B-3 Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

Les dépôts ont été effectués avec un pré-traitement à l'oxygène et traités pendant 30 minutes avec une puissance de 30 W (puissance pour laquelle le processus prédominant est le dépôt).

La figure II.9 montre les clichés MEB des films déposés à différents débits d'oxygène. Pour un débit d'oxygène de 40 sccm (figure II.9(a)), nous remarquons la présence de particules peu nombreuses de 400 nm de diamètre environ. Le film est continu et homogène, sans craquelure. Lorsque l'on augmente le débit d'oxygène (70 sccm) (figure II.9(b)), la taille des particules diminue et l'épaisseur augmente. Si l'on augmente encore le débit d'oxygène (100 sccm) (figure II.9(c)), on ne remarque pas de changement de l'aspect de la couche, mais son épaisseur diminue.

La figure II.10 montre la vitesse de dépôt en fonction du débit d'oxygène. En l'absence d'oxygène, la vitesse de dépôt est faible du fait de la faible dissociation des molécules de HMDSO. Lorsque l'on ajoute de l'oxygène, la vitesse de croissance augmente : l'oxygène (moléculaire et atomique) favorise la décomposition en phase gazeuse des molécules de HMDSO et la formation de précurseurs intermédiaires [32, 38, 53]. Puis la vitesse de croissance atteint un maximum à 70 sccm. Ceci est dû à l'équilibre entre la quantité de monomère introduit dans la décharge et celle d'oxygène nécessaire pour décomposer le monomère en fragment polymérisable. Puis la vitesse de dépôt diminue pour des débits d'O₂ plus importants. La dissociation des molécules d'O₂ et d'HMDSO est alors beaucoup plus prononcée, les conditions sont plus favorables pour l'oxydation de certains éléments telles que le carbone et l'hydrogène. Ce procédé d'oxydation peut avoir lieu dans la phase gazeuse et/ou à la surface du film, menant à la formation d'espèce volatile telle que H₂O, CO, et CO₂ et à pour résultat une croissance de films plus faible [30, 32, 38]. Une considération supplémentaire est que l'addition d'oxygène au plasma peut servir pour augmenter le nombre de sites « actifs » sur la surface pour l'adsorption des radicaux. Clairement, si ceci arrivait, nous nous attendrions à voir un maximum dans la vitesse de dépôt quand tous les sites possibles sur la surface seraient activés. Ainsi, nos données soutiennent cette hypothèse.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à partir des analyses FTIR que nous allons voir plus loin (paragraphe II-C-2-a). L'oxygène induit une diminution de la quantité de carbone. A. Barranco et al. [17], J. Choi et al. [18], ainsi que D. S. Wavhal [53] ont également montré que la vitesse de dépôt augmente avec l'augmentation du débit d'oxygène puis diminue.

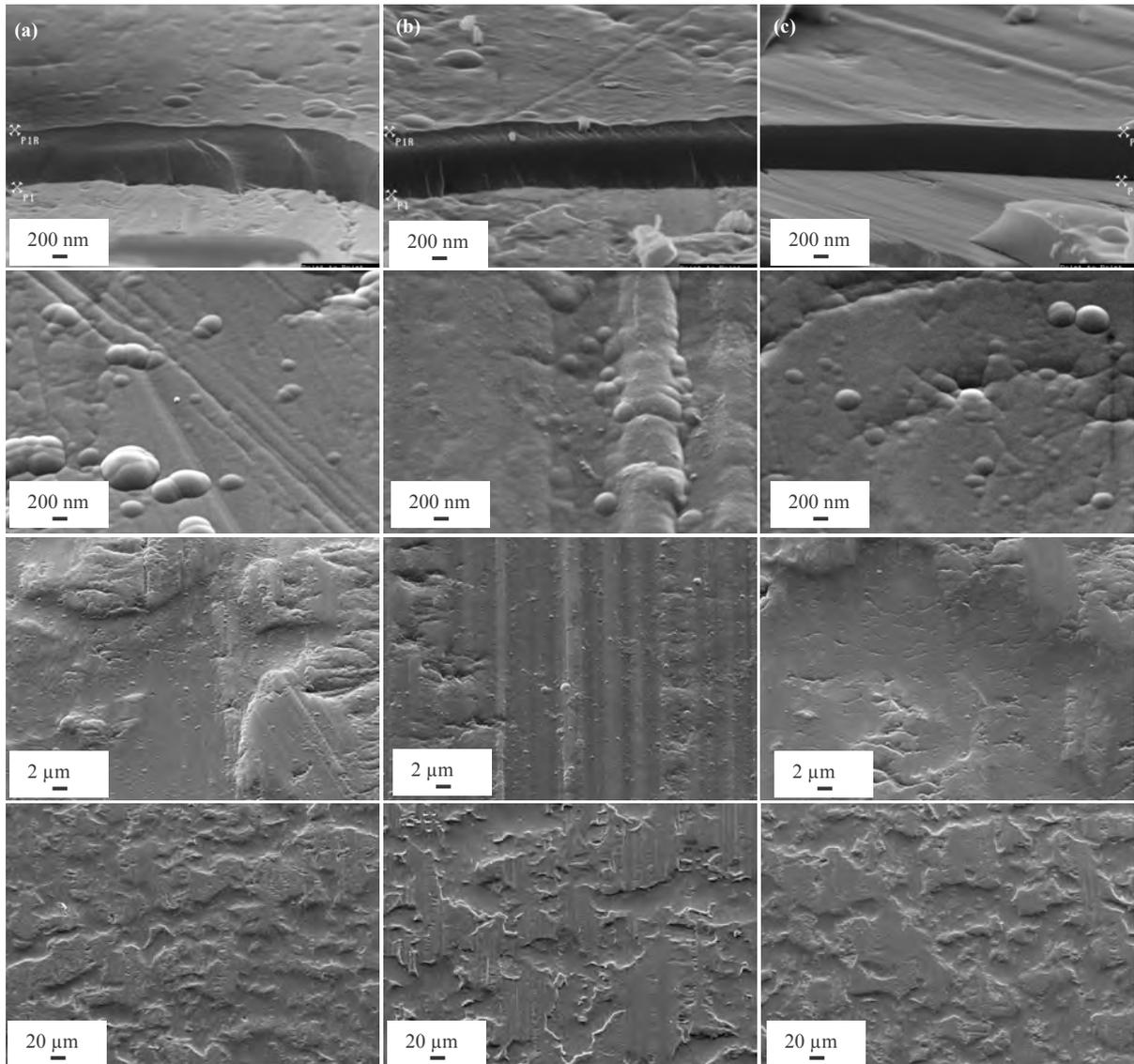


Figure II.9 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits d'oxygène

(a) 40 cc, (b) 70 cc, (c) 100 cc

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : dO_2 variable, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t = 1800$ s)

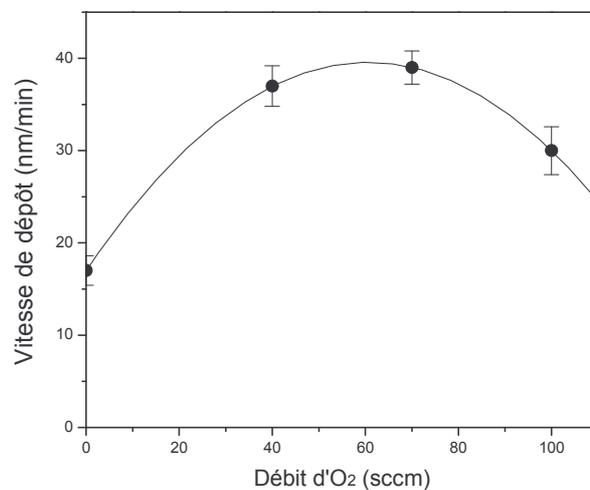


Figure II.10 : Vitesse de croissance des films en fonction du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : dO_2 variable, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t = 1800$ s)

II-C Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface

La composition chimique des couches en fonction des paramètres opératoires a été étudiée à partir de mesures FTIR et XPS et les modifications de l'énergie de surface ont été examinées à l'aide de la technique de mesure de la mouillabilité des surfaces par angle de contact.

II-C-1 Influence de la puissance

II-C-1-a Analyse de la composition

La figure II.11 présente les trois spectres d'absorption, d'allure semblable, des films déposés à différentes puissances. Les bandes IR ont été attribuées suivant la littérature [27-28]. Nous observons un pic d'absorption à 1064 cm^{-1} et un vers 800 cm^{-1} attribué à Si-O-Si. Mais nous observons également une bande d'absorption à 1263 cm^{-1} attribuée à l'élongation de Si-CH₃ dans la molécule Si(CH₃)_n (n = 1, 2 ou 3), une à 840 cm^{-1} attribuée à l'élongation de Si-CH₃ dans le groupement Si-(CH₃)₃, un pic à 2965 cm^{-1} qui est dû à l'élongation asymétrique de CH₃ et un autre à 2907 cm^{-1} dû à l'élongation symétrique de C-H. Ces spectres FTIR suggèrent pour ces dépôts des structures de type polymère (SiO_xC_yH_z).

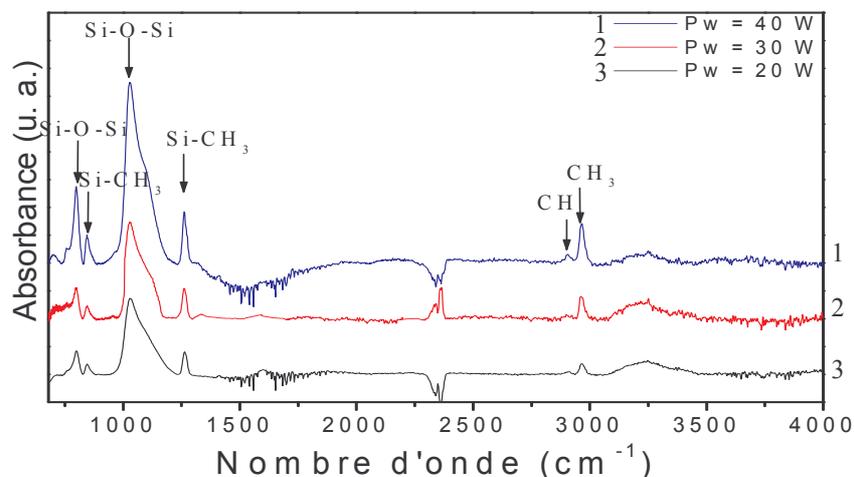


Figure II.11 : Spectres FTIR des films déposés à différentes puissances
(conditions expérimentales : pré-traitement : $d\text{O}_2 = 70\text{ sccm}$, 100 Pa , 30 W , $t = 22\text{ min } 30\text{ s}$; traitement : $d\text{O}_2 = 70\text{ sccm}$, $d\text{Ar} = 10\text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 24\text{ sccm}$, 55 Pa , puissance variable, $t = 30\text{ min}$)

Nous avons, ensuite, regardé l'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si et de celui à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃ (figure II.12). L'augmentation de l'intensité du pic Si-O-Si avec la puissance correspond à une augmentation de la dissociation du HMDSO. En ce qui concerne le pic de SiCH₃, l'absorbance augmente également avec la puissance, mais de façon moins importante que celle du pic de Si-O. Cette augmentation est liée à l'augmentation de l'épaisseur. Lorsque l'on regarde le rapport d'intensité de ces deux pics (figure II.13), nous pouvons constater la diminution de la teneur en carbone avec

l'augmentation de la puissance. C. Vautrin-UI et al. [29] ont mis en évidence le même comportement. Le mécanisme de dissociation d'HMDSO débute plutôt par la perte des fonctions méthyles puisque l'énergie de liaisons entre le silicium et le carbone est plus faible que celle entre le silicium et l'oxygène (figure II.14). Les étapes principales de dépôt dans un plasma d'organosilicié/O₂ sont les suivantes [54, 56] :

- 1) production de radicaux carbonés (CH_x, Si_xO_yC_zH_t, SiC_xH_y, SiOC_xH_y...)
- 2) réactions en phase gazeuse dans un plasma HMDSO/oxygène (chimie des hydrocarbonés, réaction de combustion homogène)
- 3) réactions de surface dans un plasma HMDSO/oxygène (déposition de radicaux en surface, réaction de l'oxygène avec le carbone sur la surface, production de CO₂, régulation de la concentration en carbone dans le dépôt)
- 4) production de poudres (formation de clusters engendrant des poudres)

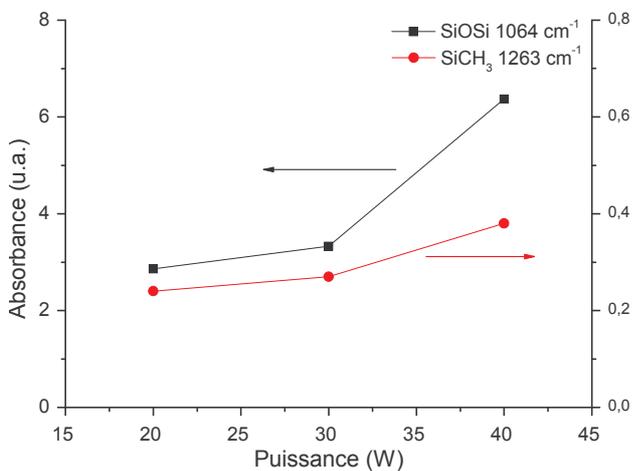


Figure II.12 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction de la puissance

(conditions expérimentales : pré-traitement : dO₂ = 70 sccm, 100 Pa, 30 W, t = 1350 s ; traitement : dO₂ = 70 sccm, dAr = 10 sccm, dHMDSO = 24 sccm, 55 Pa, puissance variable, t = 1800 s)

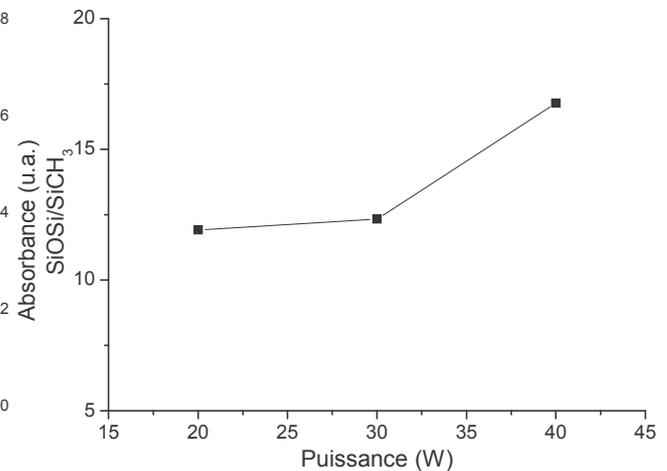


Figure II.13 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm⁻¹) et SiCH₃ (1263 cm⁻¹) en fonction de la puissance

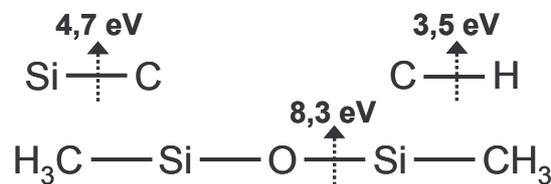


Figure II.14 : Energies de liaisons de la molécule de HMDSO [55]

La figure II.15 montre une faible évolution de la composition élémentaire en fonction de la puissance. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de R. Lamendola et al. [30] et de L. Zaijchova et al [31]. La différence entre les résultats obtenus par les analyses FTIR et les analyses XPS montrent qu'en surface (5 nm) la composition de la couche est constante même si, globalement, la teneur en carbone diminue avec la puissance sur toute l'épaisseur de la couche analysée.

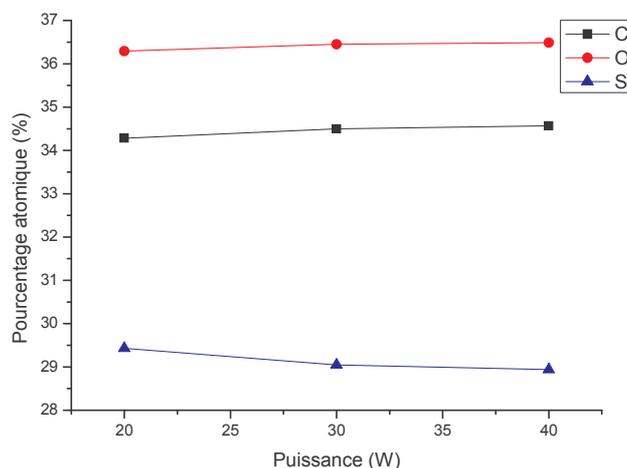


Figure II.15 : Evolution de la composition élémentaire des films en fonction de la puissance

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance variable, $t = 1800$ s)

II-C-1-b Evolution de l'angle de contact

L'évolution de l'angle de contact en fonction de la puissance est présentée figure II.16. Nous pouvons remarquer que, pour les aciers traités, l'angle de contact augmente par rapport à l'acier non traité (89°) quelle que soit la puissance de traitement ; l'angle de contact est maximum à faible puissance puis diminue régulièrement avec l'augmentation de la puissance. Plus l'angle de contact (θ) est grand, plus le travail d'adhésion réversible (W_{sl}), qui est proportionnel à $\cos \theta$ selon l'expression de Young-Dupré ($W_{sl} = \gamma_s (1 + \cos \theta)$), diminue et plus la surface est hydrophobe. Les dépôts d'oxyde de silicium sont hydrophobes et stables dans le temps (mesures refaites après 15 jours) ; l'hydrophobie observée peut s'expliquer par la présence d'une structure carbonée de type $SiO_xC_zH_y$. Plus l'angle de contact est grand et plus le film a un comportement hydrophobe (liaisons C-H et Si-C), plus cet angle est petit et plus le film a un comportement hydrophile (liaisons polaires O-H et Si-O).

L'augmentation de la puissance induit une augmentation de la densité électronique et/ou de l'énergie moyenne des électrons. Ce sont donc plutôt les liaisons plus faibles qui vont se rompre au profit des liaisons Si-O qui sont plus fortes. Le monomère est alors plus dissocié, il y a alors élimination du carbone et la part des liaisons Si-O est alors plus

importante, ce qui induit une diminution de l'angle de contact. Ce résultat est corrélé avec ceux obtenus par les analyses FTIR.

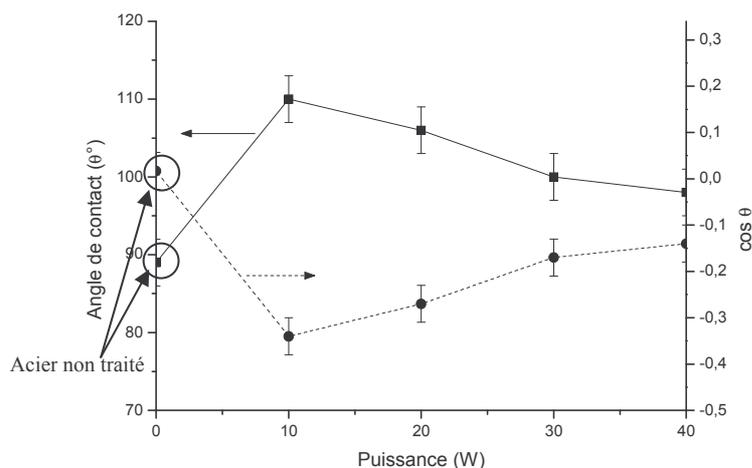


Figure II.16 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiOx sous air ambiant en fonction de la puissance

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance variable, $t = 1800$ s)

II-C-2 Influence du débit d'oxygène

II-C-2-a Analyse de la composition

En ce qui concerne les films déposés en faisant varier le débit d'oxygène (figure II.17), les trois spectres sont similaires et nous retrouvons les mêmes liaisons chimiques qu'énoncées précédemment. Toutefois, le pic à 1064 cm^{-1} attribué aux liaisons Si-O-Si présente un double pic dans le cas d'un débit d'oxygène de 100 sccm, ceci est dû à la présence de chaînes très longues de siloxane dans le polymère [46, 63]. Les chaînes courtes linéaires de siloxane ont tendance à absorber à environ 1050 cm^{-1} (comme le HMDSO) et avec l'augmentation du poids moléculaire, cette bande s'élargie graduellement pour occuper la région $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Pour des chaînes longues linéaires, une bande large et forte avec des maxima à environ 1085 cm^{-1} et 1025 cm^{-1} est observée (comme pour le PDMS).

L'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si et de celui à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃ est montrée figure II.18. Nous pouvons remarquer que l'intensité du pic Si-O-Si augmente avec le débit d'oxygène, tandis que celle du pic Si-CH₃ diminue. L'oxygène moléculaire et atomique favorise la décomposition en phase gazeuse des molécules de HMDSO, la formation de précurseurs intermédiaires ainsi que la formation de produits stables volatils, comme l'eau, le CO₂ ou le CO, d'où une diminution de la teneur en carbone dans les couches [38]. Lorsque l'on regarde le rapport d'intensité de ces deux pics (figure II.19), nous pouvons également constater la diminution de la teneur en carbone avec l'augmentation du débit d'oxygène.

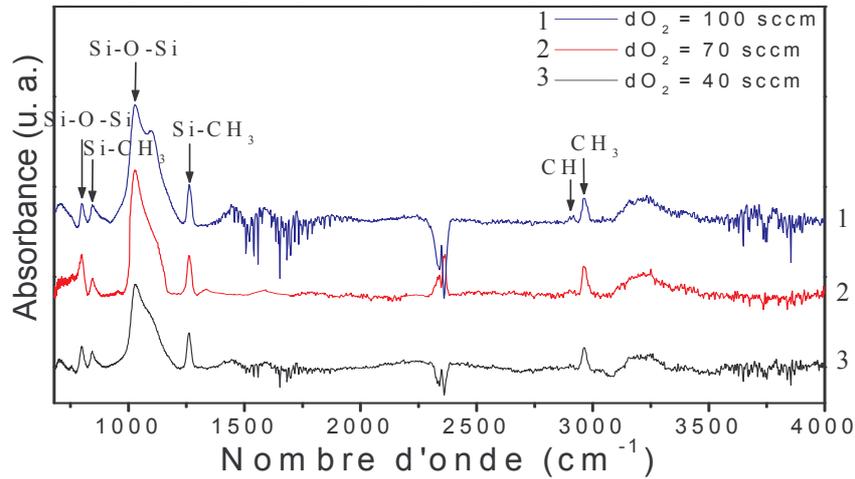


Figure II.17 : Spectres FTIR des films déposés à différents débits d'oxygène
(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : dO_2 variable, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t = 1800$ s)

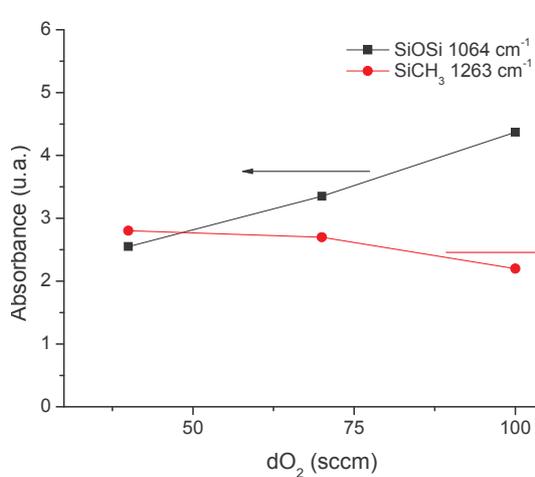


Figure II.18 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : dO_2 variable, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t = 1800$ s)

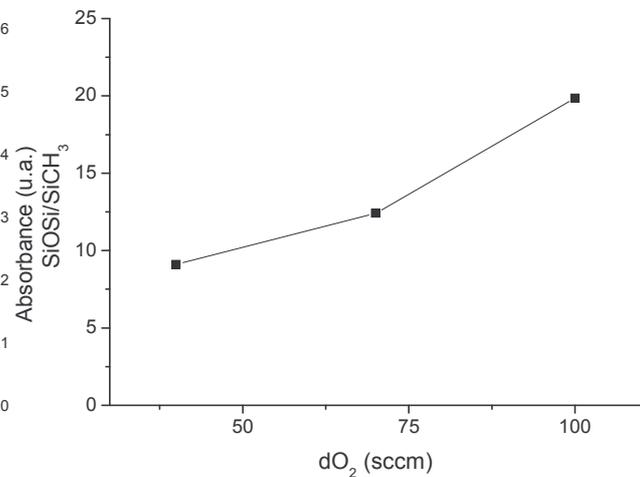


Figure II.19 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction du débit d'oxygène

L'augmentation de la teneur en oxygène (figure II.20) permet l'élimination des fonctions méthyles ; toutefois, le film obtenu reste riche en carbone puisque sa stœchiométrie est de type SiO_xC_y . L'évolution de la composition élémentaire est en accord avec celles trouvées par R. Lamendola et al. (décharge capacitive R.F. 13,56 MHz) ^[30] et par S. Sahli et al. (décharge capacitive R.F. 13,56 MHz) ^[32]. Toutefois, ces auteurs ont obtenu des couches moins carbonées pour à peu près le même rapport $O_2/HMDSO$ mais avec une distance inter-électrode beaucoup plus grande : R. Lamendola et al. ^[30] ont obtenu 27 % de carbone pour un rapport de 2,5 avec une distance inter-électrode de 100 mm et une densité de puissance de 4 W/cm², tandis que nous avons obtenu 34 % de carbone pour un rapport de 3, une distance inter-électrode de 8 mm et une puissance de 30 W et S. Sahli et al. ^[32] ont obtenu 5 % de carbone pour un rapport de 4 avec une distance inter-électrode de 30 mm et une puissance de 80 W, tandis que nous avons trouvé 32 % de carbone.

Par contre, les résultats obtenus par E. Vassallo et al. (décharge capacitive R.F. 13,56 MHz) ^[33] sont en accord avec nos résultats pour un rapport de 1,5 avec une distance inter-électrode de 50 mm et une puissance de 100 W : 36 % de carbone et nos couches en contiennent 37%. A faible rapport O₂/HMDSO, nous avons donc obtenu les mêmes résultats que dans une décharge capacitive R.F. 13,56 MHz malgré une distance inter-électrode plus petite, mais l'augmentation du taux d'oxygène a un effet moindre sur la diminution de la teneur en carbone du fait de la différence dans la distance inter-électrode. Il aurait fallu augmenter fortement le rapport O₂/HMDSO afin d'obtenir des couches très peu carbonées, mais l'utilisation de débit d'oxygène supérieur à 100 sccm ne permet pas de maintenir une pression de 55 Pa dans notre réacteur.

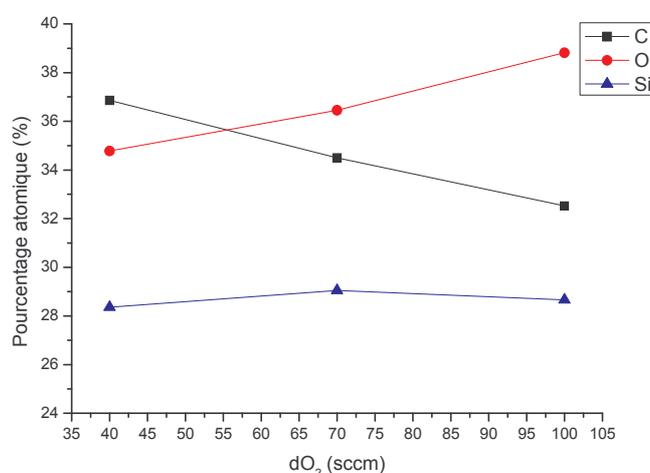


Figure II.20 : Evolution de la composition élémentaire des films en fonction du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : pré-traitement : dO₂ = 70 sccm, 100 Pa, 30 W, t = 1350 s ; traitement : dO₂ variable, dAr = 10 sccm, dHMDSO = 24 sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, t = 1800 s)

II-C-2-b Evolution de l'angle de contact

Les mesures d'angles de contact (figure II.21) confirment nos conclusions précédentes, puisqu'elles mettent en évidence une diminution de l'angle de contact avec l'augmentation du débit d'oxygène. L'augmentation de l'hydrophilie s'explique par le fait que l'oxygène favorise la décomposition en phase gazeuse des molécules de HMDSO induisant la formation de molécules de type CO, CO₂, ce qui diminue la teneur en carbone dans les couches formées. La part des liaisons Si-O augmente au détriment des liaisons Si-C.

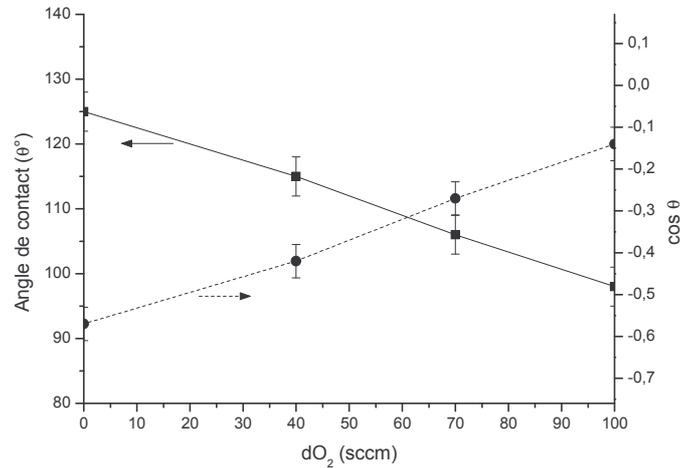


Figure II.21 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiOx sous air ambiant en fonction du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : dO_2 variable, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t = 1800$ s)

II-C-3 Influence de la pression

Nous nous sommes enfin intéressés aux couches obtenues à différentes pressions (figure II.22). L'analyse FTIR des dépôts indique des spectres similaires avec les pics énoncés précédemment.

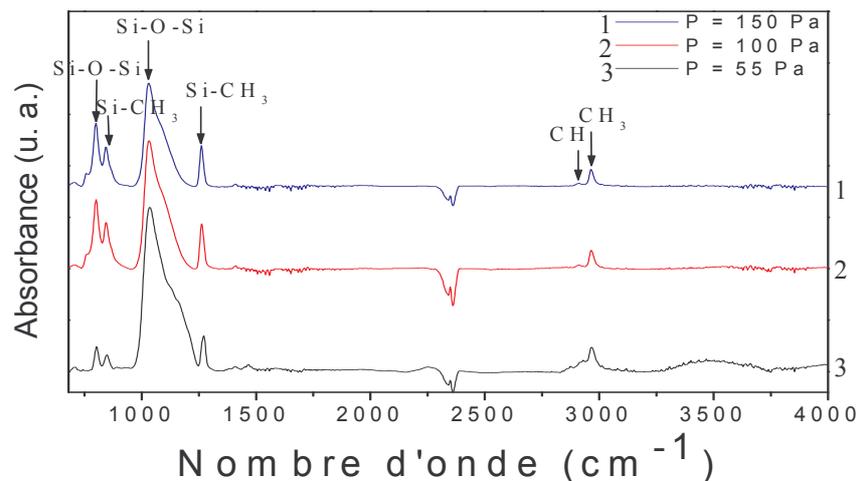


Figure II.22 : Spectres FTIR des films déposés à différentes pressions

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, pression variable, puissance = 30 W, $t = 1800$ s)

L'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si et de celui à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃ (figure II.23) nous indique que l'intensité du pic Si-O-Si diminue avec l'augmentation de la pression, tandis que celle du pic Si-CH₃ augmente. Lorsque l'on regarde le rapport d'intensité de ces pics (figure II.24), nous avons confirmation de l'augmentation du nombre des liaisons Si-O-Si et de la diminution des liaisons Si-CH₃ avec la diminution de la pression. A basse pression, le taux de dissociation d'HMDSO est plus important puisque la densité d'énergie (en J/mole) diminue. V. Barranco et al. (décharge micro-onde 2,46 GHz, 300 W) ^[41] ont mis en évidence les mêmes résultats.

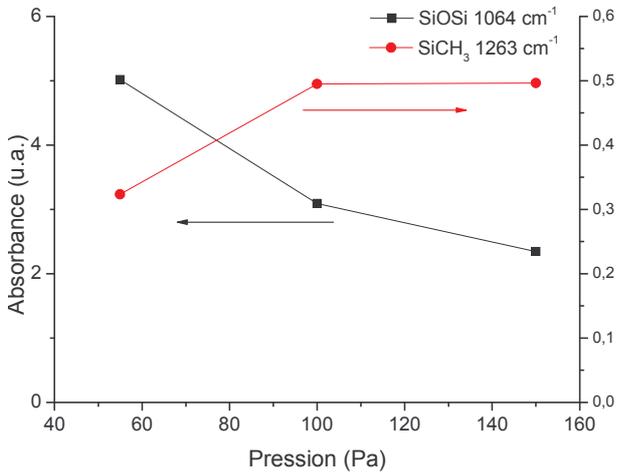


Figure II.23 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction de la pression

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, pression variable, puissance = 30 W, $t = 1800$ s)

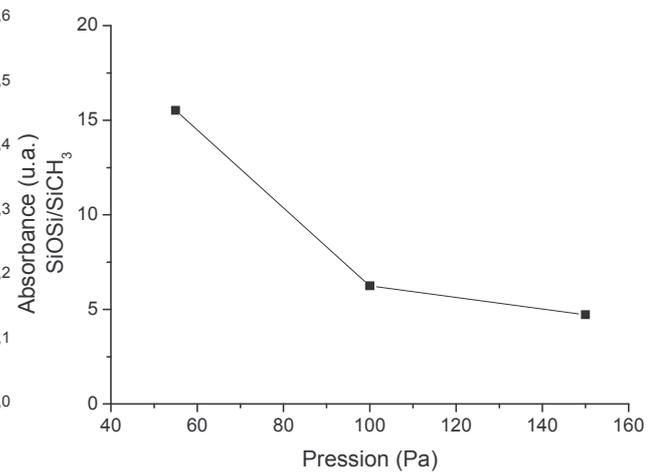


Figure II.24 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm⁻¹) et SiCH₃ (1263 cm⁻¹) en fonction de la pression

II-D Indice de réfraction et porosité

Des analyses ellipsométriques ont été effectuées sur des couches d'oxyde de silicium déposées sur des wafers de silicium afin de déterminer l'indice de réfraction.

La figure II.25 montre les indices de réfraction de couches déposées à différentes puissances et de SiO₂ stœchiométrique (référence). On remarque que les indices des couches déposées sont très proches entre eux mais inférieurs à celui du SiO₂ de référence ($n \approx 1,43 \pm 0,01$ pour les dépôts et 1,456 pour la référence ($\lambda = 632$ nm i.e. 1,96 eV)). Ceci nous indique que, soit, la structure des films déposés est légèrement poreuse ^[19], soit, les films contiennent du carbone ^[47] (ce qui a été trouvé) ou encore les deux en même temps. H. Joon Kim et al. ^[47] ont montré que l'indice de réfraction diminue fortement en présence de carbone : pour 10 % atomique de carbone, ils ont trouvé un indice de 1,40. Etant donné que nos dépôts contiennent environ 34 % de carbone et que les indices de réfraction sont d'environ 1,43, nous pouvons supposer qu'ils sont très peu poreux. En comparaison avec d'autres procédés PECVD utilisant du HMDSO comme monomère, les indices des couches sont du même ordre que ceux obtenus par N. Benissad et al. ^[19] pour un procédé à 10 Pa ($n \approx 1,43-1,44$) (décharge micro-onde-RF), mais supérieurs à ceux mesurés par C. Bourreau et al. ($n \approx 1,40$) (réacteur diode) ^[21] et M. Ito et al. ($n \approx 1,41$) (décharge capacitive RF 13,56 MHz) ^[22] dans nos gammes de pression.

En comparant les valeurs obtenues à différentes puissances (figure II.25(b)), nous pouvons remarquer qu'à 40 W, l'indice de réfraction semble diminuer, or nous avons vu que la teneur en carbone diminue avec l'augmentation de la puissance. Nous pouvons donc en conclure que la porosité semble augmenter avec la puissance.

Les indices de réfraction de couches déposées à différents débits d'oxygène (figure II.26) sont différents très légèrement entre eux et sont légèrement inférieurs à celui du SiO₂ de référence

($n \approx 1,43-1,44 \pm 0,01$ pour les dépôts et 1,456 pour la référence à 632 nm). L'indice de réfraction semble augmenter et se rapprocher de celui de SiO_2 stœchiométrique avec l'augmentation du débit d'oxygène et donc avec la diminution de la teneur en carbone.

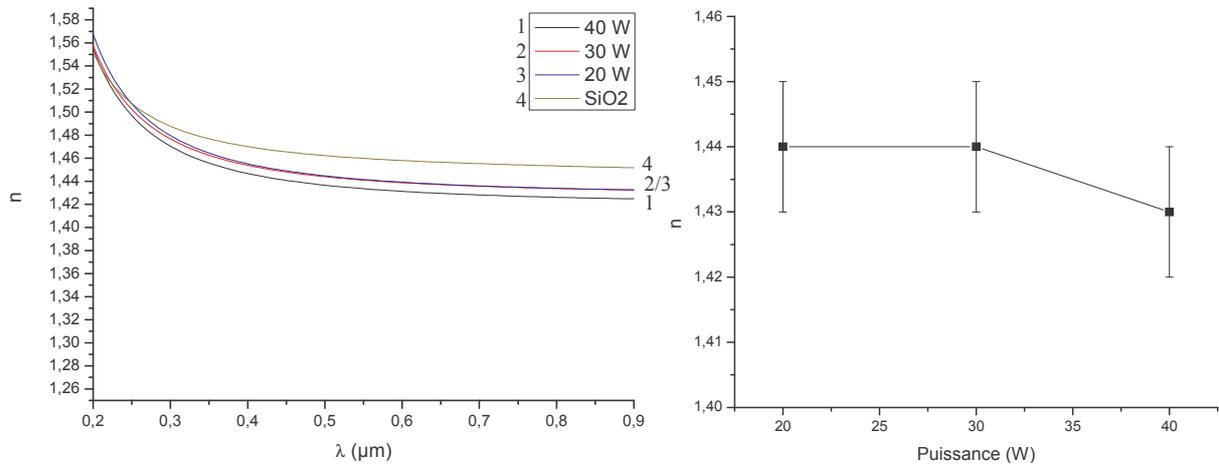


Figure II.25 : (a) Indices de réfraction des couches d'oxyde de silicium déposées à différentes puissances et de SiO_2 de référence ; (b) indices de réfractons des dépôts en fonction de la puissance

(conditions expérimentales : pré-traitement : $d\text{O}_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $d\text{O}_2 = 70$ sccm, $d\text{Ar} = 10$ sccm, $d\text{HMDSO} = 24$ sccm, 55 Pa, puissance variable, $t = 1800$ s)

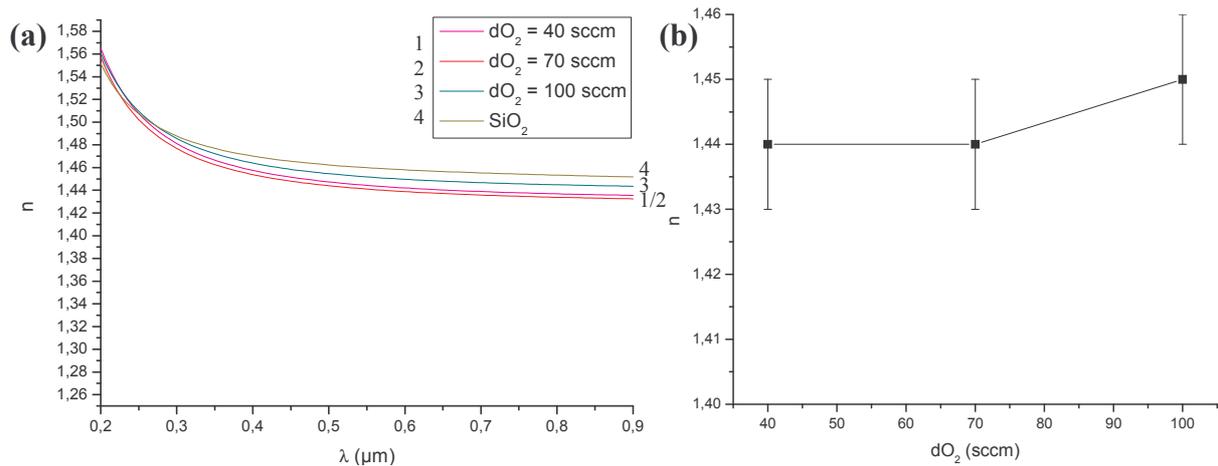


Figure II.26 : (a) Indices de réfraction des couches d'oxyde de silicium déposées à différents débits d'oxygène et de SiO_2 de référence ; (b) indices de réfractons des dépôts en fonction du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : pré-traitement : $d\text{O}_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $d\text{O}_2$ variable, $d\text{Ar} = 10$ sccm, $d\text{HMDSO} = 24$ sccm, 55 Pa, puissance = 30 W, $t = 1800$ s)

Les indices de réfraction de couches déposées à différentes pressions (figure II.27) sont identiques entre eux et sont légèrement inférieurs à celui du SiO_2 de référence ($n \approx 1,44 \pm 0,01$ pour les dépôts et 1,456 pour la référence à 632 nm). Puisque nous avons vu que la teneur en carbone diminue avec la diminution de la pression, que la teneur en carbone fait normalement baisser l'indice de réfraction et que les indices de réfraction restent constants, nous pouvons en conclure que la diminution de pression induit une diminution de la porosité des couches.

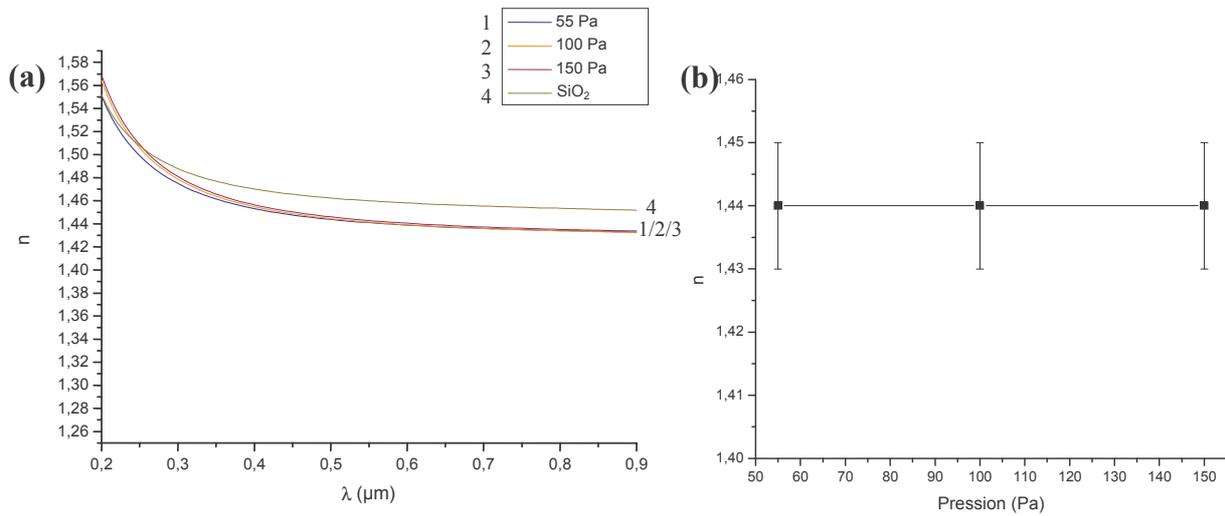


Figure II.27 : (a) Indices de réfraction des couches d'oxyde de silicium déposées à différentes pressions et de SiO_2 de référence ; (b) indices de réfractions des dépôts en fonction de la pression

(conditions expérimentales : pré-traitement : $d\text{O}_2 = 70 \text{ sccm}$, 100 Pa , 30 W , $t = 1350 \text{ s}$; traitement : $d\text{O}_2 = 70 \text{ sccm}$, $d\text{Ar} = 10 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 24 \text{ sccm}$, pression variable, puissance = 30 W , $t = 1800 \text{ s}$)

II-E Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires

Le tableau II.2 dresse un récapitulatif des caractéristiques de la couche d'oxyde de silicium en fonction des paramètres opératoires.

Paramètres opératoires	Caractéristiques des couches
Pré-traitement Ar et O_2	Amélioration de l'adhérence
Temps de traitement : 1800 s Puissance : 30 W $d\text{O}_2 = 70 \text{ sccm}$	Optimisation de l'épaisseur ($1,2 \mu\text{m}$) et de la vitesse de dépôt (40 nm/min)
\nearrow puissance, \nearrow $d\text{O}_2$ et \searrow pression	Variation de la composition : \searrow teneur C et \nearrow O ($\text{SiO}_{1,35}\text{C}_{1,13}$)
\searrow puissance, \searrow $d\text{O}_2$	Variation de la mouillabilité : \searrow (de 98° à 125°)
\searrow puissance, \searrow pression	Indice de réfraction ($1,44$) : \searrow porosité

Tableau II.2 : Corrélation entre les caractéristiques de la couche d'oxyde et les paramètres opératoires.

Le tableau II.3 dresse le bilan des mécanismes réactionnels dans un plasma HMDSO/oxygène entre les paramètres d'études et les variables d'action.

Variables d'action Paramètres d'étude	Densité d'énergie (J/mole)	Temps de séjour : ts	Polarisation de l'électrode de dépôt	Température de surface
Rapport O/C ↗	O ₂ excité HMDSO moins excité	Flux total ↗ ts ↘ réaction change	O ₂ ⁻ ou O ₂ ⁺ ou O ⁺ vont jouer un rôle dans l'interaction plasma-substrat	Loi d'Arrhenius en surface (mobilité des espèces oxydées)
dO ₂ (sccm) ↗	Rôle du O [*] , O ₂ ['] , O ₂ ⁺	Durée de réactions et réactions spécifiques	Rôle dans les réactions en surface des électrodes →	Formation de CO, CO ₂ à la surface
dHMDSO constant (sccm)	Nature des liaisons rompues	Nature des radicaux produits et des clusters	Polarisation des dépôts moléculaires	Attaque des molécules greffées ou des clusters
Distance inter-électrode ↗	Interaction e ⁻ /molécules ↗	ts ↗	/	/
Temps de dépôt	Espèces secondaires dans l'espace inter-électrode	/	Couche diélectrique croît sur l'électrode La polarité ↘	La couche est isolante donc sa température de surface ↗

Tableau II.3 : Bilan des mécanismes réactionnels dans un plasma HMDSO/oxygène entre les paramètres d'études et les variables d'action

III. Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et compréhension des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion

Les propriétés de résistance à la corrosion de l'acier protégé par la couche superficielle d'oxyde de silicium déposée par plasma seront mesurées vis-à-vis des agents corrosifs.

D'une manière générale, la protection anti-corrosion d'une pièce, par un revêtement, requiert un certain nombre de conditions à satisfaire :

- une adhérence durable du film au substrat,
- une homogénéité du dépôt afin de réduire le risque de corrosion localisée,
- une inertie chimique du dépôt vis-à-vis du milieu considéré,
- une conductivité très faible destinée à éliminer un éventuel couplage galvanique avec le substrat.

Les caractéristiques physiques (qualité et adhérence de la couche) et chimiques viendront compléter les caractéristiques électrochimiques afin de comprendre les mécanismes de protection de l'acier.

Les méthodes électrochimiques utilisées sont le tracé de courbes potentiodynamiques ($I = f(E)$) et le tracé des diagrammes d'impédance en fonction de la fréquence du signal alternatif $Z=f(\omega)$. La première permet de qualifier les comportements anodique et cathodique de l'acier traité ou non et de déterminer l'intensité du courant de corrosion. La seconde permet de qualifier les étapes élémentaires et les processus cinétiques se produisant à l'électrode. Elle est particulièrement utile pour l'étude des couches superficielles puisqu'elle permet l'accès, sous certaines conditions, à des grandeurs telles que la résistance de la solution, la résistance de polarisation, la vitesse de diffusion à travers les couches solides, la porosité, l'épaisseur... Chaque analyse a été répétée au moins deux fois.

III-A Méthodes électrochimiques

III-A-1 Voltampérométrie

Le montage adopté (figure II.28) comprend une cellule électrochimique reliée au potentiostat et à un ordinateur pour le traitement des données.

La cellule électrochimique est une enceinte en verre cylindrique (diamètre interne 10 cm et hauteur 10 cm) qui contient l'électrolyte (figure II.29 et photo II.1) c'est-à-dire une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 3% (soit 0,5 M), aérée, de pH neutre, à la température ambiante (20 °C). Il s'agit d'une solution classique pour les essais de corrosion car voisine de la teneur en Cl^- dans l'eau de mer ; la présence des ions Cl^- est susceptible d'entraîner une sensibilité à la corrosion localisée (piqûres et crevasses) qui est le risque majeur pour les revêtements sur métaux.

Les électrodes sont au nombre de trois : l'électrode de travail, l'électrode de référence et la contre électrode.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ECS) en contact avec la solution de chlorure de sodium à 3% par l'intermédiaire d'un pont électrolytique de chlorure de potassium saturé (KCl sat). La contre-électrode est une plaque de platine de $0,7 \times 0,8$ cm. Les valeurs de potentiel sont exprimées en millivolts par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS).

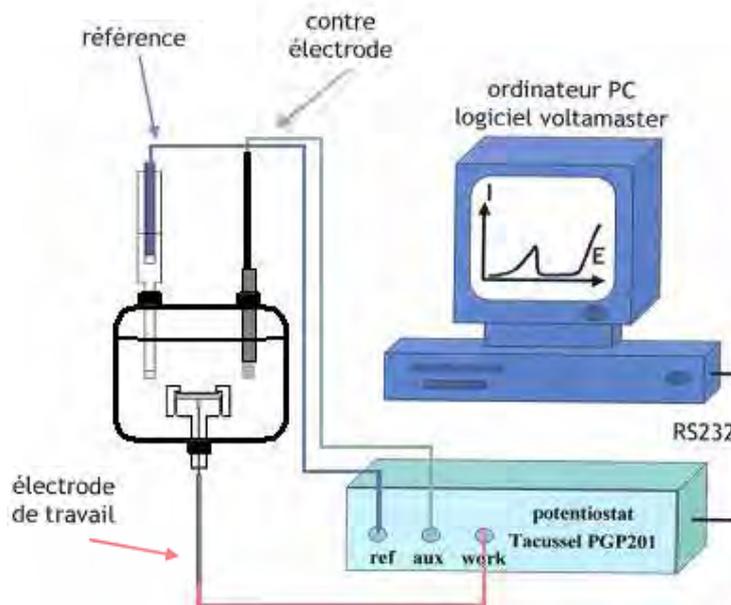


Figure II.28 : Montage potentiostatique

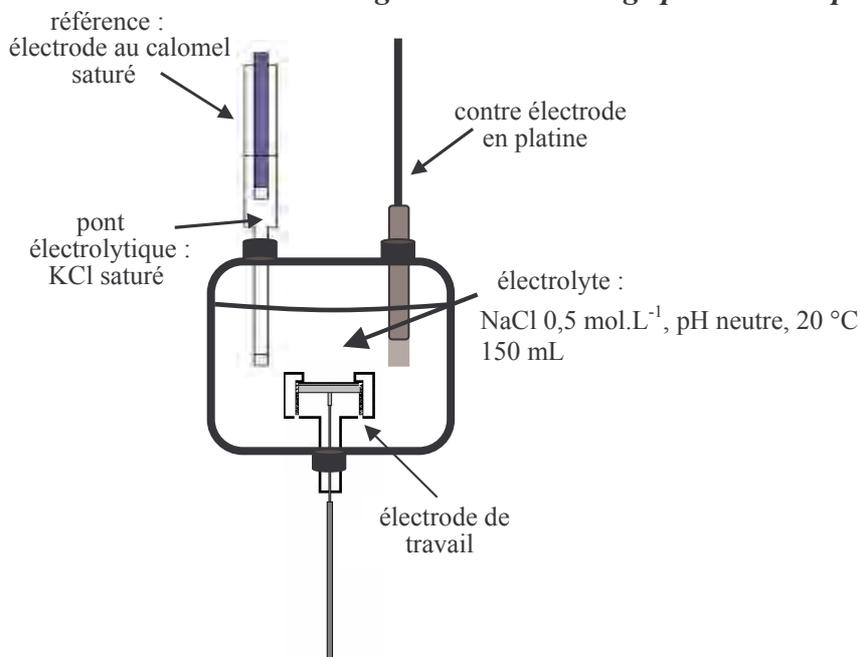


Figure II.29 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les analyses électrochimiques



Photo II.1 : La cellule électrochimique

Afin de ne pas modifier les propriétés de la couche déposée par plasma, il n'est pas possible d'utiliser un système classique d'électrode de travail qui consiste à enrober l'échantillon d'une résine polymère pour former l'électrode de travail.

L'électrode de travail démontable (figure II.30, photos II.2) conçue lors de la thèse de L. Mouri ^[39] se compose de deux parties : la partie supérieure permet le contact électrique avec le dispositif d'analyse, la partie inférieure vissée sur la partie supérieure insère l'échantillon. L'étanchéité entre les deux parties est assurée par un joint torique, celle au niveau de l'échantillon par un joint plat. La surface de contact de l'électrode avec la solution électrolytique est de 0,8 cm².

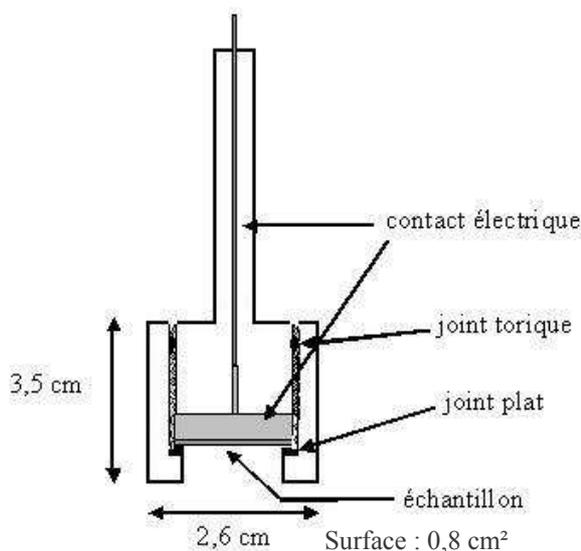


Figure II.30 : Schéma de l'électrode de travail



Photos II.2 : L'électrode de travail

L'électrode de travail a été placée de façon à ce que l'échantillon soit dirigé vers le haut afin d'éviter la formation d'un film d'air entre l'échantillon et l'électrolyte. Celle-ci est fixe.

III-A-2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Le montage utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique (figure II.31 et photo II.3) comprend :

- la cellule électrochimique
- un analyseur de fréquence Solartron 1250 : c'est l'analyseur de fonction de transfert qui induit la perturbation sinusoïdale du potentiel et calcule la réponse (Z)
- un filtre KEMO VBF8
- une interface électrochimique Solartron 1287 : potentiostat qui impose le potentiel d'étude et permet de mesurer le courant
- un ordinateur PC pour le pilotage des appareils et l'acquisition et le traitement des données à l'aide des logiciels Zplot et Zview.

Dans notre étude, après l'introduction des électrodes dans la cellule contenant l'électrolyte, on attend la stabilisation du potentiel libre de corrosion (E_{corr}). Une tension sinusoïdale de faible amplitude (10 mV) est ensuite imposée au système. La réponse en courant est enregistrée. Par comparaison des signaux, l'analyseur calcule l'impédance équivalente du système à la fréquence donnée. On balaie ainsi les fréquences dans la plage d'environ 0,01Hz à 65 535 Hz. A basse fréquence, la durée des essais devient très longue et on risque un changement de l'état de surface de l'électrode : ce qui explique l'instabilité de certaines mesures aux basses fréquences.

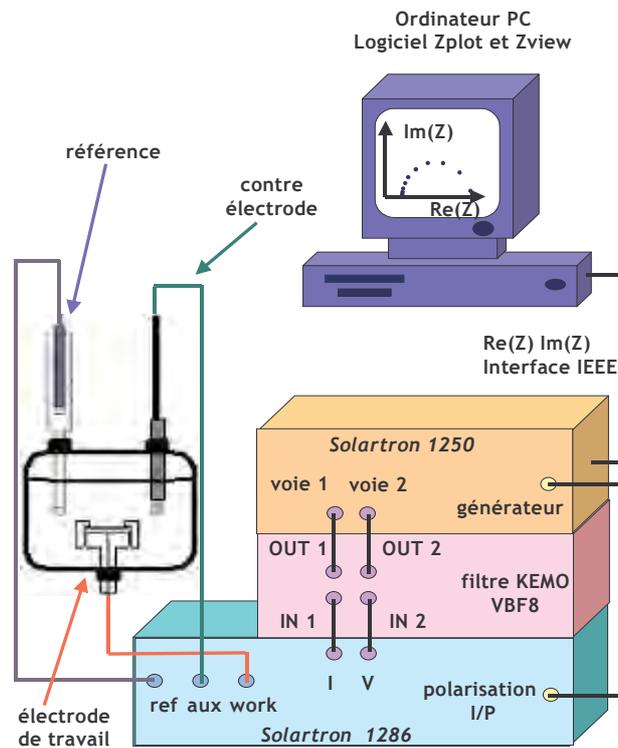


Figure II.31 : Montage pour l'impédancemétrie



Photo II.3 : Installation pour les mesures d'impédance

III-B Résultats expérimentaux

Les mesures électrochimiques ont été faites après une heure d'immersion dans l'électrolyte. Pour chaque tracé (courbes de polarisation anodique, cathodique et diagramme de Nyquist), un nouvel échantillon a été utilisé. En comparant les résultats obtenus pour les échantillons traités avec ceux obtenus pour l'acier non traité, le caractère protecteur ou non des couches déposées vis à vis de la corrosion a pu être mis en évidence.

III-B-1 Etude des propriétés de résistance à la corrosion de l'acier non traité

III-B-1-a Courbes de polarisation anodique et cathodique

L'acier ordinaire est sensible à la corrosion généralisée puisque son potentiel de corrosion est situé dans la zone active de dissolution de l'acier. Il se corrode donc sans développer de film passif lorsqu'il est plongé dans la solution d'étude (NaCl à 0,5 M). On retiendra que son potentiel de corrosion est d'environ -700 mV / -750 mV.

La courbe anodique (figure II.32) tracée en présence d'ions chlorure ne présente pas de palier de passivation, indiquant l'absence de couche d'oxyde superficielle protectrice. La réaction anodique a alors lieu. Il s'agit de l'oxydation ou dissolution du fer : $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$.

Le tracé de $\log i = f(E)$ (figure II.33) montrant une relation linéaire, on peut en conclure que le comportement est de type loi de Tafel et que le processus anodique est contrôlé par le transfert de charges. On peut alors remonter jusqu'au courant de corrosion en extrapolant la droite à E_{corr} .

$$E - E_{\text{corr}} = -b_a \log i_{\text{corr}} + b_a \log i \quad (\text{Equation II.3})$$

Il faut que la linéarité soit sur une décade de \log afin que la relation ci-dessus soit valable. Il existe une corrélation entre le courant de corrosion et la vitesse de corrosion. Cette corrélation a été établie grâce à la loi de Faraday. La valeur de la densité de courant de corrosion est donc directement proportionnelle à la vitesse de corrosion, plus la densité de courant de corrosion est faible, plus la vitesse de corrosion est faible. Pour l'acier non traité, la densité de courant de corrosion calculée grâce à la loi de Tafel est de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

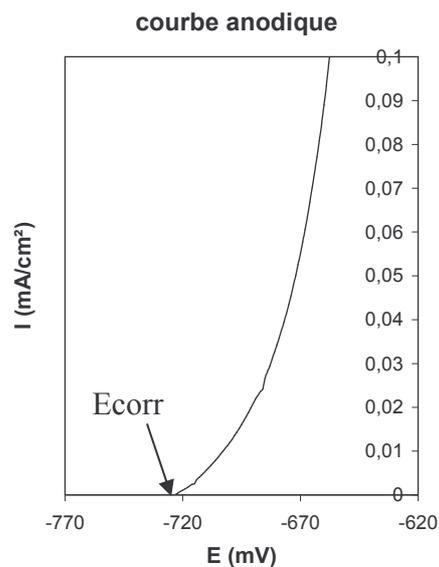


Figure II.32 : Courbe anodique de l'acier non traité (conditions : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

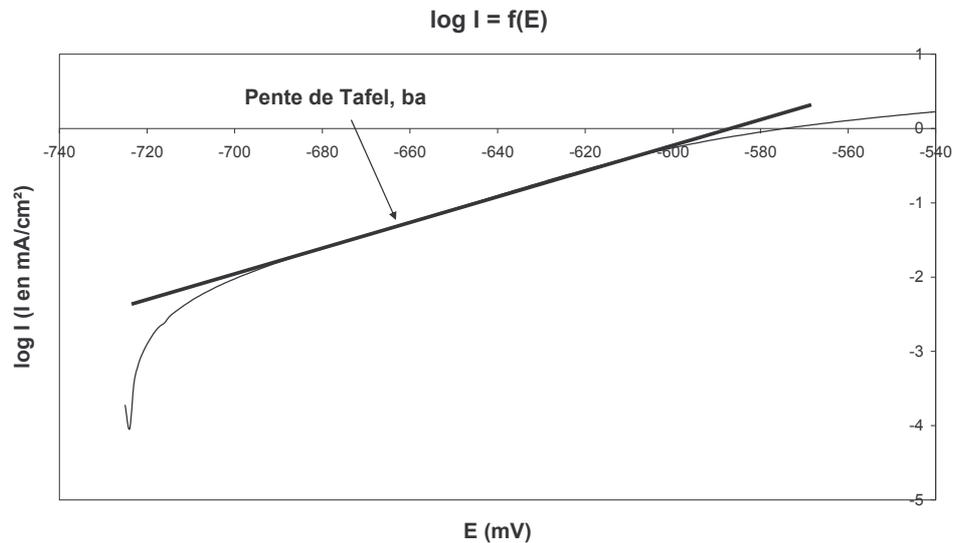


Figure II.33 : Courbe anodique sous forme $\log I = f(E)$ et droite de Tafel.

Sur la courbe cathodique (figure II.34), on observe un palier, c'est le palier de diffusion de l'oxygène. En effet, quand le potentiel diminue dans nos conditions de travail, la seule espèce présente pouvant se réduire sous contrôle diffusionnel est le dioxygène dissous. La réaction s'écrit : $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$.

Au début, le courant augmente car, en augmentant la polarisation par rapport au potentiel de corrosion, la réaction est facilitée, puis un plateau est atteint. La réaction de réduction de l'oxygène dissous, qui était limitée par le contrôle mixte (diffusionnel et transfert de charge), devient limitée par la seule diffusion de l'oxydant (O_2) vers l'électrode lorsque le palier est atteint.

Après le palier de diffusion, le courant voit sa valeur absolue augmenter fortement. On parle du mur du solvant : le potentiel pour lequel l'eau et les ions H^+ peuvent se réduire est atteint. Les réactions sont alors les suivantes : $2 H_2O + 2 e^- \rightarrow 2 OH^- + H_2$ et $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$.

Sur la figure II.34, nous remarquons un comportement inhabituel. Après l'augmentation du courant entre E_{corr} et -950 mV, celui-ci diminue pour des valeurs de potentiel plus négatives, indiquant l'épuisement d'une espèce par réduction, puis augmente à nouveau. Ce pic ne se produit pas lorsque le porte-échantillon est positionné en sens inverse (échantillon vers le bas) dans la cellule électrochimique (figure II.34). (Rq : cette mesure a été difficile à effectuer car il a fallu éliminer le film d'air qui se formait lors de l'immersion de l'échantillon).

Le pic, présent lorsque le porte-échantillon est orienté vers le haut, provient du volume de liquide et de gaz piégé au creux du porte-échantillon. Lors de la réduction du dioxygène dissous, les ions OH^- s'accumulent à ce niveau, ce qui induit une augmentation locale du pH. Des ions Fe^{2+} se sont formés et, en présence d'eau et de dioxygène, il y a formation de $FeOOH$. Ceci a été vérifié par spectroscopie infra-rouge (figure II.35). En examinant le

spectre IR, nous avons constaté la présence de lépidocrocite (γ -FeOOH) qui provient de l'oxydation de Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 2 \text{H}^+$) [24-25] mais aussi d'akaganeite (β -FeOOH) [26] qui provient de l'hydrolyse de Fe^{3+} en solution riche en Cl^- (ce qui est notre cas) ($\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{4} \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOOH} + 3 \text{H}^+$).

De plus, lorsque l'on trace la courbe anodique de l'acier en utilisant le porte échantillon orienté vers le bas, nous ne remarquons pas de différence avec celle tracée en utilisant notre montage, le pic présent sur la courbe cathodique n'est donc pas du à une corrosion cavernueuse (cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets).

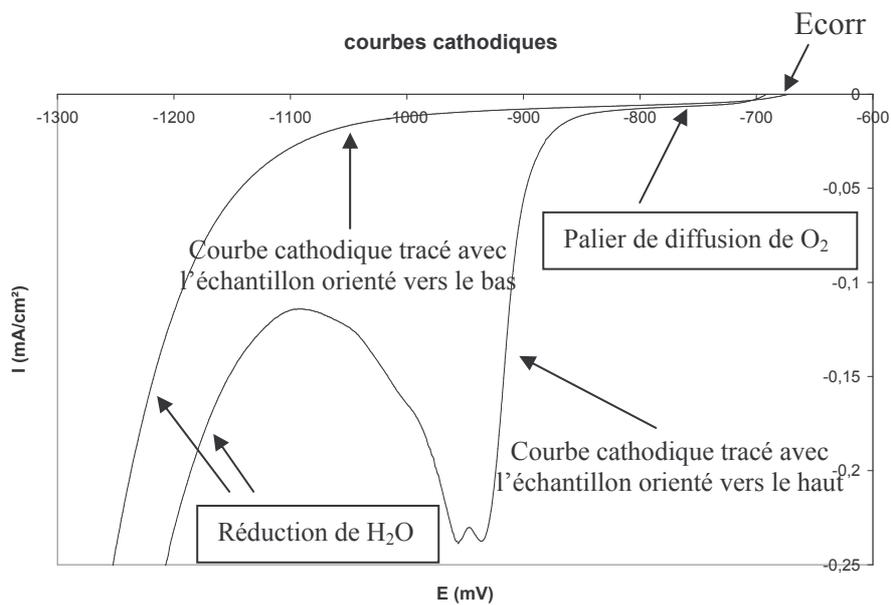


Figure II.34 : Courbes cathodiques de l'acier non traité tracées avec l'échantillon orienté vers le haut ou vers le bas (conditions : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

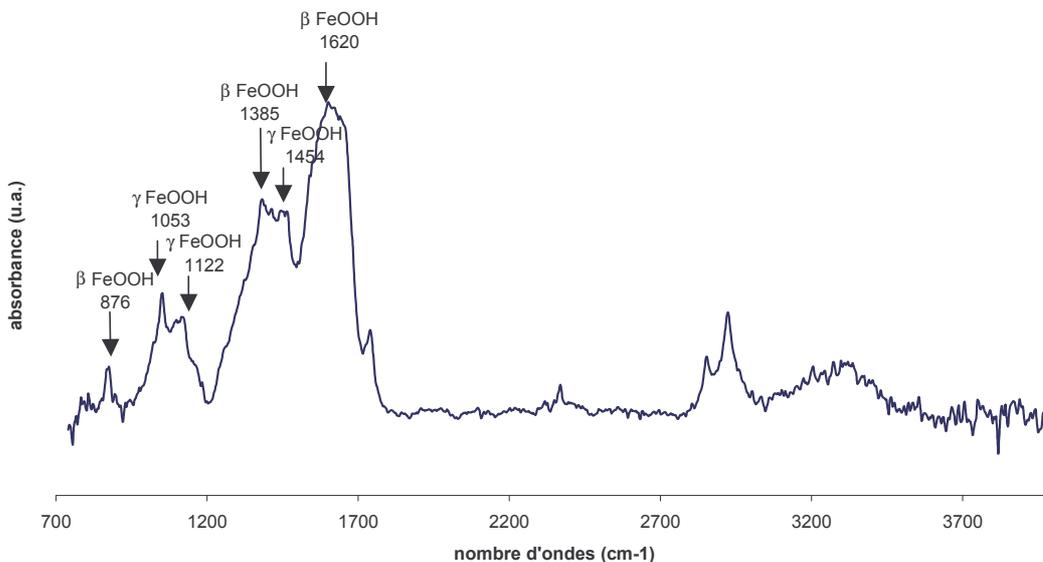


Figure II.35 : Spectre IR de l'acier non traité après avoir tracé la courbe cathodique par voltampérométrie

III-B-1-b Diagramme d'impédance électrochimique

Le diagramme de Nyquist de l'acier non traité (figure II.36) a la forme d'un demi-cercle capacitif légèrement décentré par rapport à l'axe des réels. Ce décentrage est en général attribué à la non homogénéité de la surface. Ce diagramme permet de déterminer la résistance de la solution, R_s , entre l'électrode d'acier et l'électrode de référence :

$$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \operatorname{Re}(Z(\omega)) = 20 \Omega \cdot \text{cm}^2 \quad (\text{Equation II.4})$$

L'extrapolation de la boucle capacitive à fréquence nulle donne une valeur $R = \operatorname{Re}(Z)_{\omega \rightarrow 0} - \operatorname{Re}(Z)_{\omega \rightarrow \infty} = 1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Equation II.5)

qui correspond à la résistance de polarisation R_p du système.

Le problème posé par l'interprétation de ce type de diagramme consiste à mesurer la valeur du courant de corrosion, i_{corr} , et à établir la corrélation entre i_{corr} et l'un des paramètres résistifs mesurés sur le diagramme d'impédance (R_t , résistance de transfert de charge, ou R_p). La corrélation est souvent faite à partir de la relation de Stern et Geary :

$$i_{\text{corr}} \times R_t = \frac{1}{2,3} \cdot \frac{b_a \cdot b_c}{b_a + b_c} \quad (\text{Equation II.6})$$

Où i_{corr} est la densité de courant de corrosion, R_t est la résistance de transfert de charge, b_a est la pente de Tafel anodique et b_c est la pente de Tafel cathodique.

Pour être valable, cette expression suppose que les réactions élémentaires se déroulent en une seule étape sous contrôle d'activation pure, ce qui est un cas plutôt rare pour un système de corrosion, en particulier si l'oxygène est l'espèce cathodique principale. La relation de Stern et Geary ci-dessus ne peut en principe pas être utilisée à partir de la valeur de R_p qui contient des termes diffusionnels, d'absorption, etc... Selon Epelboin et al. [42-43], c'est R_t qui doit être utilisée pour calculer i_{corr} . De même Mansfeld et al. [44], recommandent l'utilisation de R_t uniquement dans le cas d'une réaction contrôlée par le transfert de charge pur qui ne donnerait alors qu'une seule boucle capacitive dans le plan complexe. Ainsi dans le cas où l'on utilise R_p , il faut soit utiliser une corrélation empirique, soit établir la relation globale $i=f(E)$ à partir des mécanismes réactionnels quand ceux-ci sont accessibles, puis

$$\text{calculer} \left(\frac{dE}{di} \right)_{E=E_{\text{cor}}} = R_p.$$

Ici nous utilisons la relation empirique :

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p} \quad (\text{Equation II.7})$$

où B est un coefficient qui dépend du système métal / milieu corrosif étudié. Pour le système acier / solution NaCl 0,5 M, on admet souvent que $B \approx 25 \text{ mV}$ [64], ce qui donne $i_{\text{corr}} \approx 21$

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le calcul du courant de corrosion à partir de la corrélation de Stern et Geary est donc du même ordre de grandeur que la valeur du courant de corrosion obtenue par extrapolation de la zone linéaire de la courbe de polarisation anodique de l'acier non traité ($i_{\text{corr}} = 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, figure II.31) et permet de valider la plage de variation de i_{corr} : $21 < i_{\text{corr}} < 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour l'acier non traité immergé dans une solution de chlorure de sodium. La différence des valeurs provient sans doute de l'approximation et de l'assimilation entre R_t et R_p .

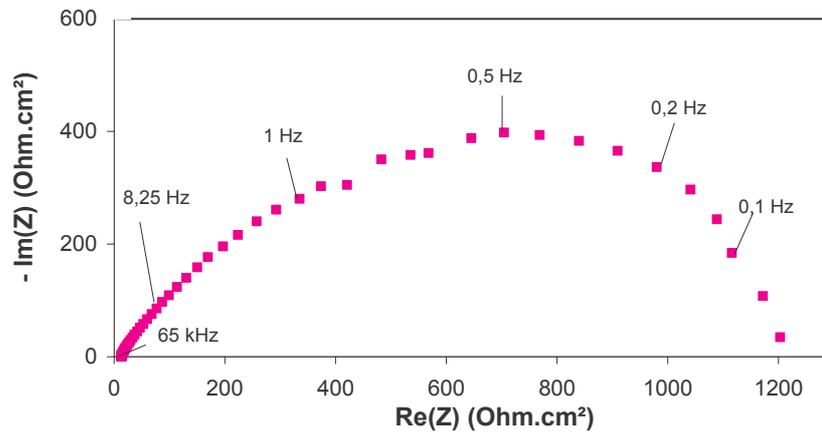


Figure II.36 : Diagramme de Nyquist de l'acier non traité (conditions : NaCl à 3 % aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

III-B-2 Rôle du dépôt de SiO_x sur l'amélioration des propriétés anticorrosion de l'acier

III-B-2-a Effet du prétraitement

Nous avons étudié en premier lieu l'effet du pré-traitement en comparant les résultats de l'acier non traité, d'un acier traité sans pré-traitement, avec pré-traitement Ar et avec pré-traitement O_2 .

– Courbes de polarisation anodique et cathodique

Si l'on compare le potentiel de corrosion obtenu pour les échantillons recouverts (avec ou sans pré-traitement) avec le potentiel de corrosion de l'acier non traité (tableau II.4), on constate que le potentiel de corrosion des aciers avec dépôt s'est déplacé vers des valeurs plus positives, surtout dans le cas de l'acier traité avec pré-traitement O_2 (-730 mV pour l'acier non traité à -530 mV pour l'acier traité avec pré-traitement O_2). Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives est souvent dû à la présence d'un film plus protecteur à la surface du métal, diminuant ainsi la composante anodique du processus de corrosion. Néanmoins, une augmentation de la composante cathodique aurait le même effet. On ne peut donc pas utiliser le déplacement du potentiel de corrosion comme unique critère

pour en déduire le sens de variation de la vitesse de corrosion et il faut donc faire appel à des méthodes de détermination plus précises.

En ce qui concerne les courbes anodiques des dépôts avec ou sans pré-traitement (figure II.37), nous pouvons remarquer que l'allure des courbes pour l'acier traité sans pré-traitement et avec pré-traitement Ar est équivalente à celle de l'acier non traité, tandis que pour l'acier recouvert avec pré-traitement O₂, nous remarquons, qualitativement, que le courant n'augmente pas aussi vite.

Nous avons voulu vérifier que ce n'est pas le pré-traitement seul qui engendre la diminution de la densité de courant de corrosion. Nous avons donc tracé la courbe anodique pour un acier ayant juste subi un pré-traitement Ar et un ayant juste subi un pré-traitement O₂. Nous avons alors retrouvé la même courbe que pour l'acier non traité. Le dépôt d'oxyde de silicium est donc bien le responsable de la diminution de la densité de courant.

Les valeurs des différentes densités de courant de corrosion obtenues grâce à la loi de Tafel (équation II.3) sont réunies dans le tableau II.4.

Les pentes de Tafel, ba , calculées à partir des courbes de polarisation anodique mises sous la forme $\log i = f(E)$, ont des valeurs comparables, ce qui indique que nous avons à faire au même mécanisme du processus anodique pour chaque échantillon.

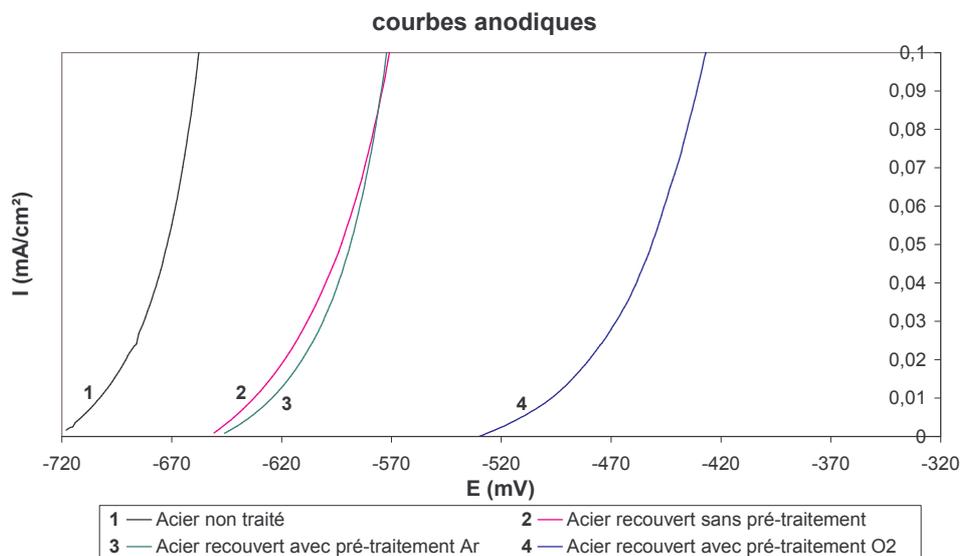


Figure II.37 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt sans pré-traitement, avec pré-traitement Ar et avec pré-traitement O₂
 (conditions expérimentales : pré-traitement : $dAr = 100$ sccm ou $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 675$ s ;
 traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 100 Pa, 40 W, 675 s ; conditions de
 l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E _{corr} (mV)	b _a	i _{corr} (μA.cm ⁻²)
Acier non traité	-730	47	30,0 ± 0,5
Acier recouvert : pré-traitement	-650	63	24,0 ± 0,5
Acier recouvert : pré-traitement Ar	-645	54	21,0 ± 0,5
Acier recouvert : pré-traitement O ₂	-530	90	12,0 ± 0,5

Tableau II.4 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts sans pré-traitement, avec pré-traitement Ar et avec pré-traitement O₂

On constate que la densité de courant de corrosion a très peu diminué après un dépôt sans pré-traitement de l'échantillon (30 μA.cm⁻² pour l'acier non traité, 25 μA.cm⁻² pour l'acier traité sans pré-traitement) ainsi qu'après un dépôt avec pré-traitement Ar (20 μA.cm⁻²), tandis que la diminution est plus significative après un dépôt avec pré-traitement O₂ (10 μA.cm⁻²).

Un taux de protection, τ_{prot} , peut être calculé à l'aide de la relation suivante :

$$\tau_{\text{prot}} = \frac{i_{\text{corr}}(nt) - i_{\text{corr}}(t)}{i_{\text{corr}}(nt)} \quad (\text{Equation II.8})$$

avec $i_{\text{corr}}(nt)$: densité de courant de corrosion de l'acier non traité et $i_{\text{corr}}(t)$: densité de courant de corrosion de l'acier traité.

Pour l'acier traité avec pré-traitement O₂, on obtient : $\tau_{\text{prot}} = 66 \%$.

Si l'on étudie la courbe cathodique de l'acier avec dépôt sans pré-traitement (figure II.38), on remarque qu'elle est semblable à celle de l'acier non traité et présente le même pic (formation de FeOOH), l'acier n'est donc pas protégé efficacement. Le dépôt n'adhère pas correctement à l'acier. Ceci a été mis en évidence paragraphe II-A par le test d'adhésion. Le pré-traitement doit remédier à ce problème [33-34].

Effectivement, en ce qui concerne les courbes pour les dépôts avec pré-traitement Ar et O₂ (figure II.38), nous n'observons plus le pic. Nous avons montré précédemment que cette étape de pré-traitement est nécessaire afin d'améliorer l'adhésion de la couche sur la surface de l'acier. Le pré-traitement à l'argon élimine toutes les espèces adsorbées à la surface de l'acier [3-4] tandis que le pré-traitement O₂ élimine les espèces adsorbées à la surface du métal telles que les espèces hydrocarbonées, il augmente le degré d'oxydation de la surface du métal, il réduit la porosité des couches et il améliore leur adhésion sur le substrat [3-4, 11-12].

De plus, nous pouvons remarquer que les dépôts déplacent la réaction de dégagement du dihydrogène sur l'acier vers des potentiels plus cathodiques (plus négatif).

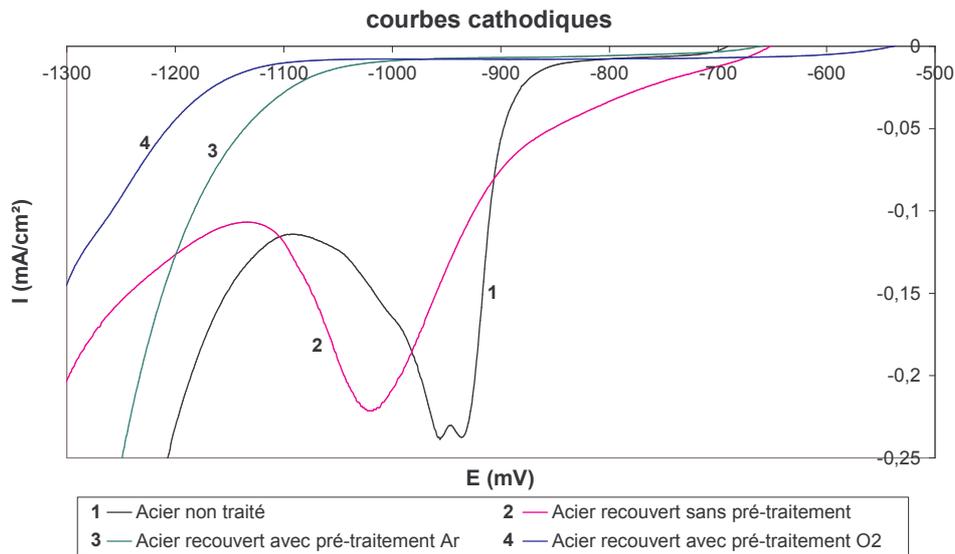


Figure II.38 : Courbes cathodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt sans pré-traitement, avec pré-traitement Ar et avec pré-traitement O₂
 (conditions expérimentales : pré-traitement : $dAr = 100$ sccm ou $dO_2 = 70$ sccm , 100 Pa, 30 W, $t = 675$ s ;
 traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 100 Pa, 50 W, 675 s ; conditions de
 l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

– Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure II.39 représente les diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec un dépôt sans pré-traitement, avec pré-traitement Ar et avec pré-traitement O₂.

Nous pouvons constater que, pour un acier recouvert ayant subi préalablement un pré-traitement à l'oxygène, la valeur de la résistance de polarisation est pratiquement triplée (3400 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, équation II.5). Les résultats concordent avec ceux obtenus grâce à la voltampérométrie.

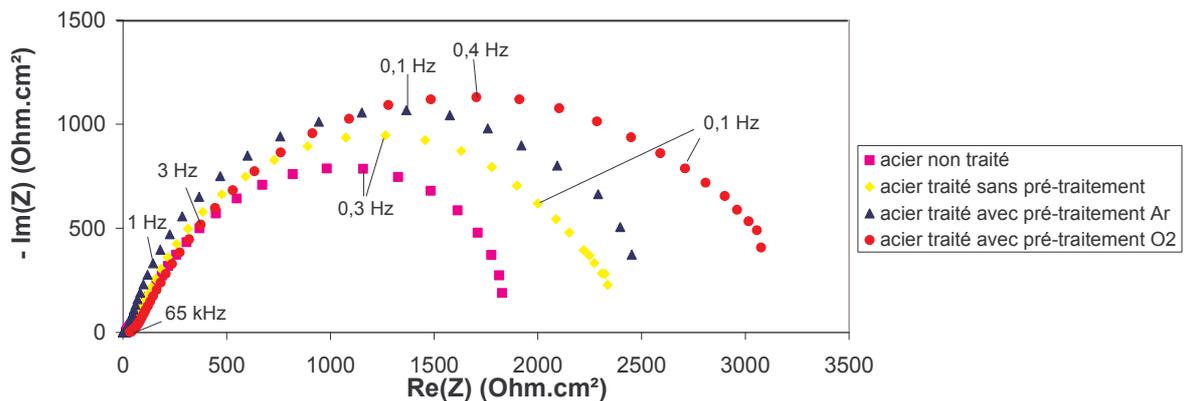


Figure II.39 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt sans pré-traitement, avec pré-traitement Ar et avec pré-traitement O₂
 (conditions expérimentales : pré-traitement : $dAr = 100$ sccm ou $dO_2 = 70$ sccm , 100 Pa, 30 W, $t = 675$ s ;
 traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 100 Pa, 40 W, 675 s ; conditions de
 l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Les valeurs de résistance de polarisation obtenues pour chaque échantillon sont regroupées dans le tableau II.5. Les valeurs d'icorr obtenues à partir des courbes de polarisation anodique y sont également reportées afin d'être comparées avec les densités de

courants de corrosion calculées suivant la relation $i_{corr} = \frac{B}{R_p}$. On constate une différence entre ces valeurs, qui est probablement dû à l'approximation et à l'hypothèse d'assimilation entre R_i et R_p .

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : sans pré-traitement	2400	10	$24,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : pré-traitement Ar	2600	9	$21,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : pré-traitement O_2	3400	7	$12,0 \pm 0,5$

Tableau II.5 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon avec dépôt sans pré-traitement, avec dépôt avec pré-traitement Ar et avec dépôt avec pré-traitement O_2

Au vu des densités de courant et des résistances de polarisation obtenues (tableau II.4 et II.5) et en s'appuyant sur la bibliographique [11-12, 28-30, 36-37, 40], nous constatons que le pré-traitement à l'oxygène est celui le plus approprié pour les propriétés anti-corrosion. Ainsi, nous nous limiterons à l'étude des couches obtenues avec ce pré-traitement à l'oxygène. Nous allons étudier l'effet de différents paramètres (le temps de pré-traitement, le temps de traitement, la puissance, le débit d'oxygène, la pression de traitement et celle du pré-traitement), afin d'optimiser les propriétés anti-corrosion. Nous ne présenterons que les courbes anodiques car, pour chaque dépôt, le potentiel de corrosion a été atteint rapidement et celui-ci s'est systématiquement déplacé vers des valeurs plus positives et les courbes cathodiques sont, dans tous les cas, semblables.

III-B-2-b Effet du temps de pré-traitement à l'oxygène sur les propriétés anti-corrosion

– Courbes de polarisation anodique

Si l'on étudie les courbes anodiques (figure II.40), nous pouvons remarquer, qualitativement, que le courant n'augmente pas aussi vite pour les échantillons traités et surtout pour un temps de pré-traitement long (1350 s). Et ceci est confirmé par la valeur des densités de courant de corrosion calculées comme précédemment (tableau II.6).

On constate que la densité de courant de corrosion a diminué grâce au dépôt d'oxyde de silicium, et nous pouvons remarquer que lorsque le temps de pré-traitement est augmenté, la protection vis à vis de la corrosion est améliorée (pour un temps de pré-traitement doublé, la densité de courant est presque diminuée de moitié). Une étude de C. Bichler et al. [35]

montre que lorsque le temps de pré-traitement à l'oxygène est augmenté, l'adhésion est meilleure.

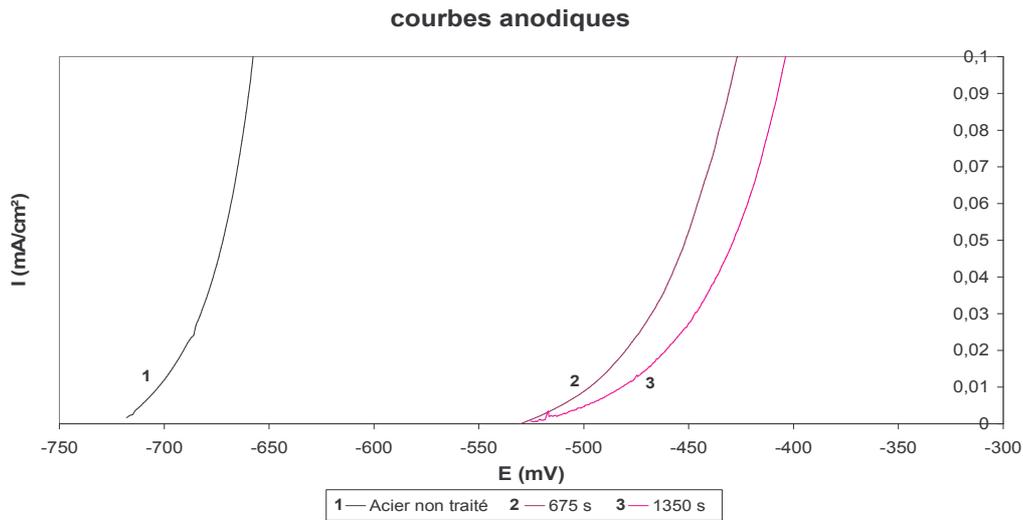


Figure II.40 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet du temps de pré-traitement

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, temps variable ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 100 Pa, 40 W, $t = 675$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E_{corr} (mV)	b_a	i_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : sans pré-traitement	-650	63	$24,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : pré-traitement de 675 s	-530	90	$12,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : pré-traitement de 1350 s	-525	67	$6,0 \pm 0,5$

Tableau II.6: Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts avec pré-traitement O_2 : effet du temps de pré-traitement

La figure II.41 représente la densité de courant de corrosion des dépôts d'oxyde de silicium en fonction du temps de pré-traitement O_2 . Nous remarquons que le pré-traitement O_2 permet de diminuer le courant de corrosion ($24 \mu A/cm^2$ pour un acier traité sans pré-traitement et $12 \mu A/cm^2$ pour un acier recouvert avec pré-traitement) et lorsque l'on double le temps de pré-traitement à l'oxygène, cette diminution devient plus importante ($12 \mu A/cm^2$ pour un pré-traitement de 675 s et $6 \mu A/cm^2$ pour un pré-traitement de 1350 s).

Nous avons étudié l'effet du pré-traitement sur l'acier par analyse XPS d'un substrat d'acier non traité et d'un substrat juste pré-traité à l'oxygène (figure II.42). Pour l'échantillon non pré-traité, le signal qui correspond au doublet Fe^0 est détecté, tandis que pour celui pré-traité à l'oxygène, un déplacement du doublet vers les plus hautes énergies de liaison (caractéristique du fer oxydé) est observé.

L'importance du pré-traitement à l'oxygène est donc confirmée, comme F. Fracassi et al. ^[11] l'ont démontrée : le pré-traitement augmente le degré d'oxydation de la surface du

métal, ce qui a pour conséquence une augmentation de l'adhésion des couches sur le substrat, une diminution de la porosité et donc une amélioration de la protection vis à vis de la corrosion.

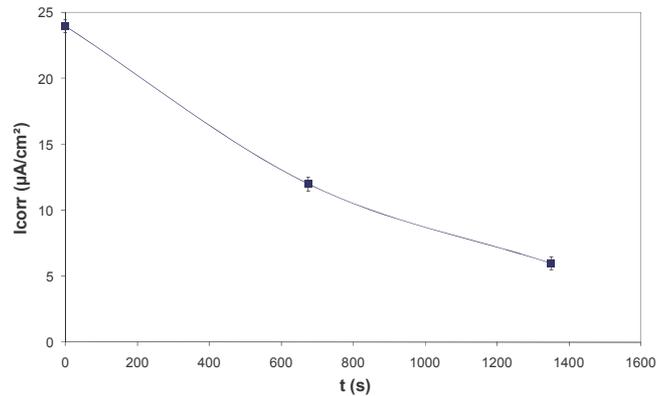


Figure II.41 : Effet du temps de pré-traitement à l'O₂ sur la densité de courant de corrosion (conditions expérimentales : pré-traitement : dO₂ = 70 sccm, 100 Pa, 30 W, temps variable ; traitement : dO₂ = 70 sccm, dAr = 10 sccm, dHMDSO = 24 sccm, 100 Pa, 40 W, t = 675 s)

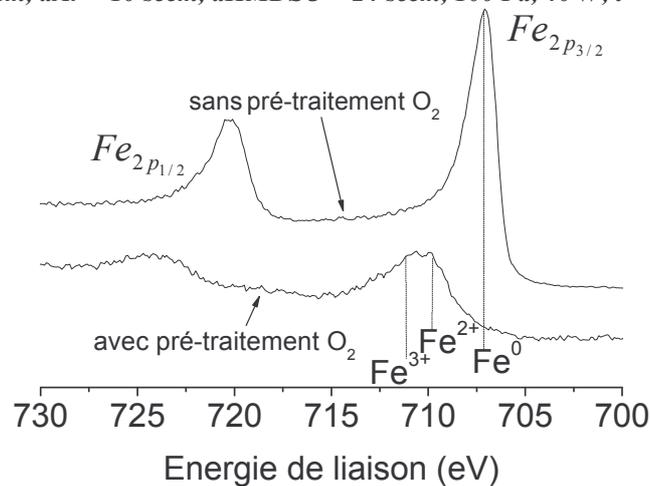


Figure II.42 : Spectre XPS du Fe_{2p} des substrats d'acier sans pré-traitement O₂ et ayant subi un pré-traitement à l'oxygène

– Diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes de Nyquist (figure II.43), ainsi que les valeurs de résistance de polarisation reportées dans le tableau II.7 confirment que l'augmentation du temps de pré-traitement engendre une amélioration de la protection vis-à-vis de la corrosion.

Pour un temps de pré-traitement de 675 s, la valeur d'icorr calculée à partir de Rp reste différente comme vu précédemment (paragraphe III-B-2-a) de celle obtenue à partir de la courbe de polarisation anodique, mais pour un temps plus long (1350 s), la valeur est identique. L'assimilation de R_t et R_p est alors juste dans le cas des temps plus long de pré-traitement.

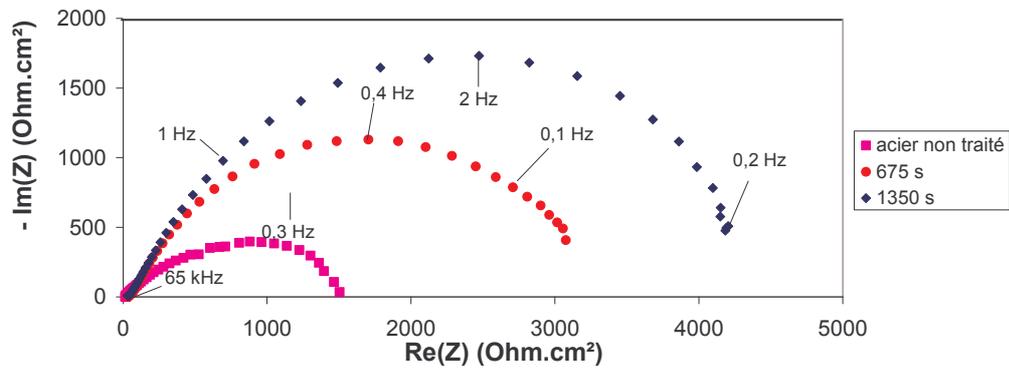


Figure II.43 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet du temps de pré-traitement

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, temps variable ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 100 Pa, 40 W, $t = 675$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 500	$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : sans pré-traitement	2400	10	$24,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : pré-traitement de 675 s	3400	7	$12,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : pré-traitement de 1350 s	4300	6	$6,0 \pm 0,5$

Tableau II.7 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons traités avec pré-traitement O_2

III-B-2-c Effet du temps de traitement sur les propriétés anti-corrosion

– Courbes de polarisation anodique

Si l'on compare les courbes anodiques (figure II.44), on remarque de nouveau, qualitativement, que le courant n'augmente pas aussi vite pour les dépôts. Ceci est confirmé par la valeur des densités de courant de corrosion calculées comme précédemment (tableau II.8). Pour des temps de traitement long (à partir de 1800 s), nous pouvons remarquer que la vitesse de corrosion n'évolue plus : il semble donc que l'on ait atteint la durée de traitement optimale au-delà de laquelle il n'y a plus d'amélioration possible.

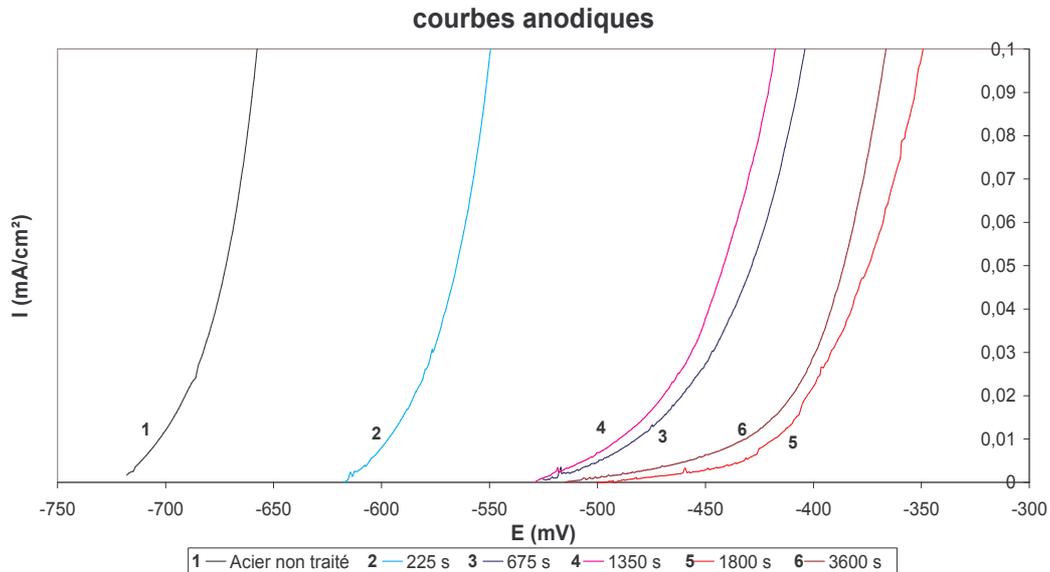


Figure II.44 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet du temps de traitement

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 100 Pa, 40 W, temps variable ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E_{corr} (mV)	b_a	i_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 225 s	-615	65	$10,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 675 s	-525	87	$6,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 1350 s	-525	72	$3,5 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 1800 s	-495	61	$2,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 3600 s	-515	68	$2,0 \pm 0,5$

Tableau II.8 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts avec pré-traitement O_2 : effet du temps de traitement

La figure II.45 montre l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction du temps de traitement. Sans traitement, la densité de courant de corrosion est de $30 \mu A/cm^2$. Lorsque l'on effectue un dépôt, la densité de courant de corrosion baisse d'autant plus que le temps de traitement est long puis atteint une valeur constante ($10 \mu A/cm^2$ pour un temps de traitement de 225 s et $1 \mu A/cm^2$ pour un temps de traitement de 1800 s et 3600 s). Ceci s'explique par l'augmentation de l'épaisseur du film avec le temps de traitement. Nous avons vu, paragraphe II.B.1, qu'après 1800 s de traitement, le film ne croît plus à cause de la formation de poudres. La densité de courant de corrosion est donc directement liée à l'épaisseur du film. Plus le film est épais, plus la densité de courant de corrosion est faible.

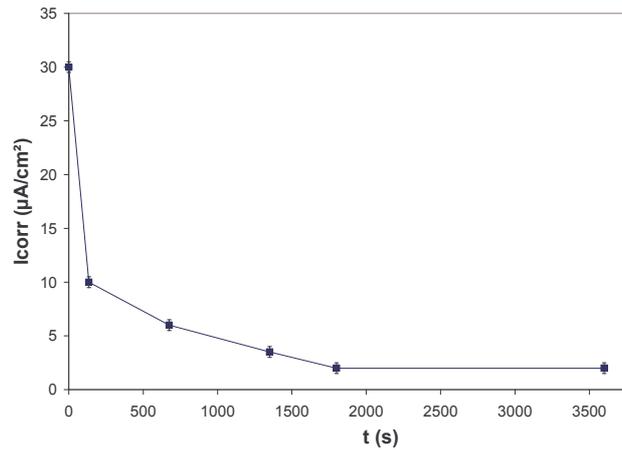


Figure II.45 : Effet du temps de traitement sur la densité de courant de corrosion
(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 1 mbar, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 1 mbar, 40 W, temps variable)

– Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure II.46 montre le diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt pour divers temps de traitement. Sans traitement, la R_p est de $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Lorsque l'on effectue un dépôt, elle augmente d'autant plus que le temps de traitement est long (passage de $4500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour un temps de traitement de 225 s à $8400 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour un temps de traitement de 1800 s). Pour un temps très long (3600 s), la R_p n'augmente plus et diminue même légèrement. Ces résultats sont en accord avec les valeurs de densités de courant de corrosion calculées à partir des courbes de polarisation (tableau II.9).

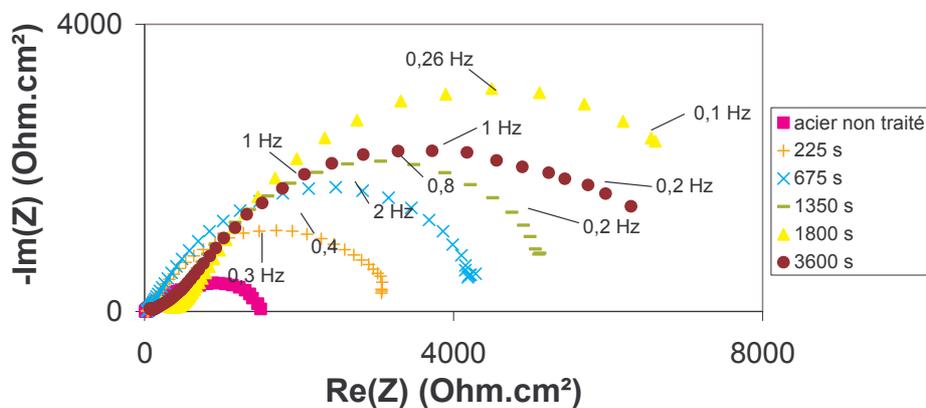


Figure II.46 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet du temps de traitement
(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 100 Pa, 40 W, temps variable ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 500	$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	i_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 225 s	3600	7	$10,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 675 s	4300	6	$6,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 1350 s	5400	4,5	$3,5 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 1800 s	8400	3	$2,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : temps de traitement de 3600 s	7500	3,5	$2,0 \pm 0,5$

Tableau II.9 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons recouverts avec pré-traitement O_2

III-B-2-d Effet de la pression de traitement par plasma sur les propriétés anti-corrosion

– Courbes de polarisation anodique

En étudiant les courbes anodiques (figure II.47), nous remarquons de nouveau, qualitativement, que le courant n'augmente pas aussi vite pour les échantillons avec un dépôt, surtout pour les échantillons traités à plus basse pression (≤ 100 Pa). Et ceci est confirmé par la valeur des densités de courant de corrosion calculées grâce à la loi de Tafel (tableau II.10).

La figure II.48 donne la densité de courant de corrosion en fonction de la pression de traitement. Une diminution de la pression entraîne une diminution du courant de corrosion ($3 \mu A/cm^2$ pour une pression de 150 Pa et $1 \mu A/cm^2$ pour une pression de 55 Pa) puisqu'elle induit une augmentation de la densité électronique et de l'énergie moyenne des électrons, ce qui joue sur la cohésion, la densité de la couche et l'adhésion. V. Barranco et al. ^[41] ont également montré que les couches d'oxyde de silicium déposées à plus basse pression présentent une meilleure protection contre la corrosion. Lorsque la pression est abaissée, comme nous l'avons vu au paragraphe II-C-3, le nombre de liaisons Si-O-Si constituant la couche augmente et celui de liaisons Si-CH₃ diminue. La diminution de la pression engendre donc une augmentation du bombardement ionique au niveau du substrat, ce qui engendre une diminution de la porosité de la couche qui devient plus dense.

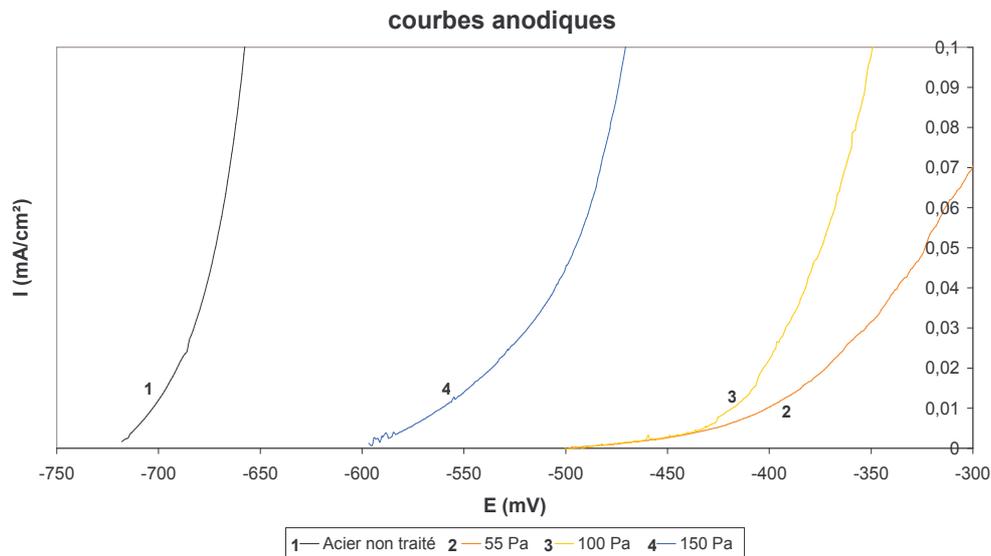


Figure II.47 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet de la pression de traitement

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 1 mbar, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, pression variable, 40 W, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E_{corr} (mV)	b_a	i_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : P = 55 Pa	-500	87	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : P = 100 Pa	-550	61	$2,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : P = 150 Pa	-590	83	$3,0 \pm 0,2$

Tableau II.10 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts avec pré-traitement O_2 : effet de la pression de traitement.

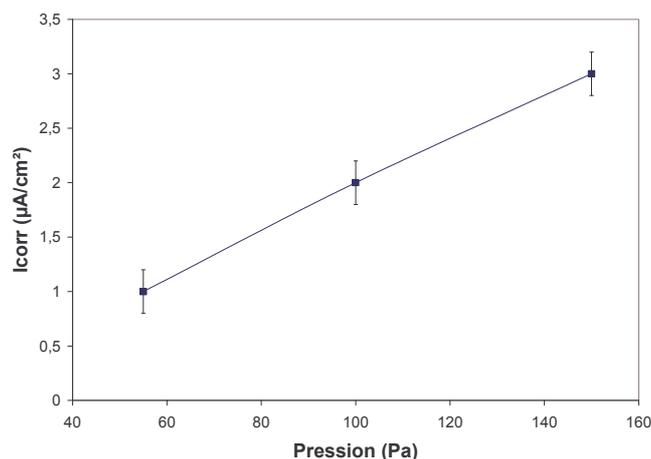


Figure II.48 : Effet de la pression sur la densité de courant de corrosion

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, pression variable, 40 W, $t = 1800$ s)

– Diagrammes d'impédance électrochimique

A partir du diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt à diverses pressions (figure II.49), nous pouvons remarquer qu'une diminution de la pression entraîne une augmentation de la R_p ($7050 \Omega \cdot cm^2$ pour une pression de 1,5 mbar et 15400

$\Omega.cm^2$ pour une pression de 0,55 mbar). Ceci est en accord avec les résultats de la voltampérométrie.

Les valeurs des résistances de polarisation obtenues, des densités de courant de corrosion calculées à partir de ces dernières et de celles obtenues à partir des courbes anodiques sont regroupées dans le tableau II.11. Nous pouvons constater que les résultats concordent.

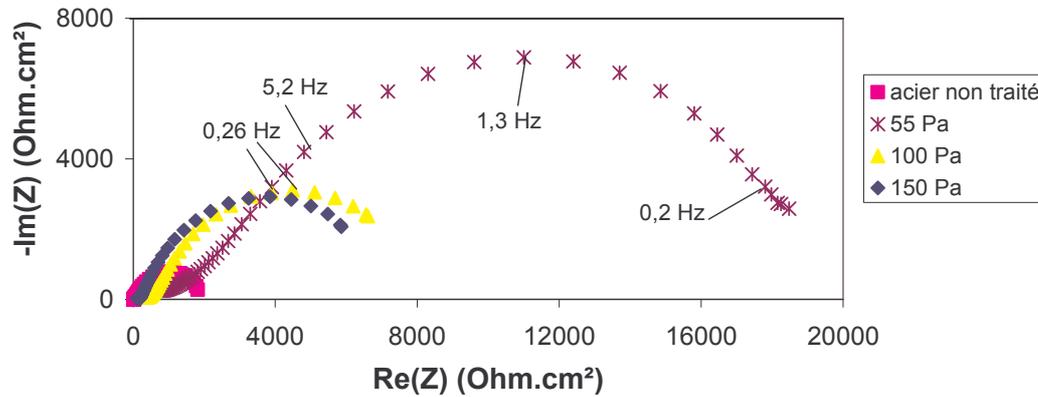


Figure II.49 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet de la pression de traitement

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 1 mbar, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, pression variable, 40 W, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 500	$icorr = \frac{B}{R_p}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	$icorr$ ($\mu A.cm^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : P = 55 Pa	18000	1,5	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : P = 100 Pa	8400	3	$2,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : P = 150 Pa	7050	3,5	$3,0 \pm 0,2$

Tableau II.11 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons recouverts avec pré-traitement O_2

III-B-2-e Effet de la puissance de traitement sur les propriétés anti-corrosion

– Courbes de polarisation anodique

Les courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers recouverts à diverses puissances sont montrées sur la figure II.50. Le tableau II.12 rassemble les valeurs des densités de courant de corrosion calculées comme précédemment.

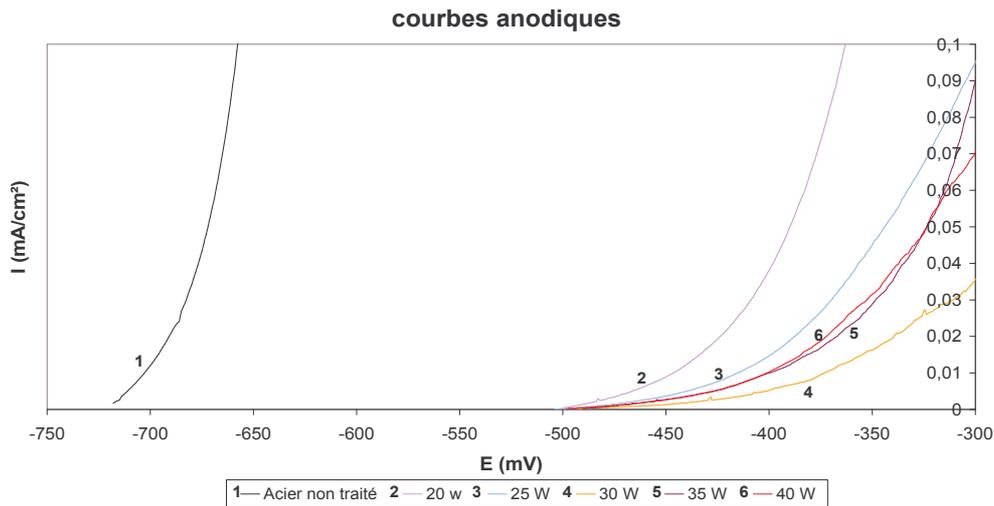


Figure II.50 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet de la puissance de traitement
 (conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance variable, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E_{corr} (mV)	b_a	i_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $P_w = 20$ W	-500	90	$3,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $P_w = 25$ W	-490	100	$1,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : $P_w = 30$ W	-500	60	$0,3 \pm 0,2$
Acier recouvert : $P_w = 35$ W	-520	86	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $P_w = 40$ W	-500	87	$1,0 \pm 0,2$

Tableau II.12 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts avec pré-traitement O_2 : effet de la puissance de traitement.

L'influence de la puissance sur la densité de courant de corrosion est montrée sur la figure II.51. Un optimum a été trouvé pour une puissance de 30 W. Le courant de corrosion alors obtenu est de $0,3 \mu A/cm^2$. Lorsque la puissance est plus basse ou plus élevée, la densité de courant de corrosion augmente. La diminution de la densité de courant avec l'augmentation de la puissance s'explique par l'augmentation de l'épaisseur du dépôt (voir paragraphe II.B.2). De même, pour une puissance trop importante, l'augmentation de la densité de courant s'explique par la diminution de l'épaisseur du dépôt à cause du phénomène d'ablation qui a alors lieu.

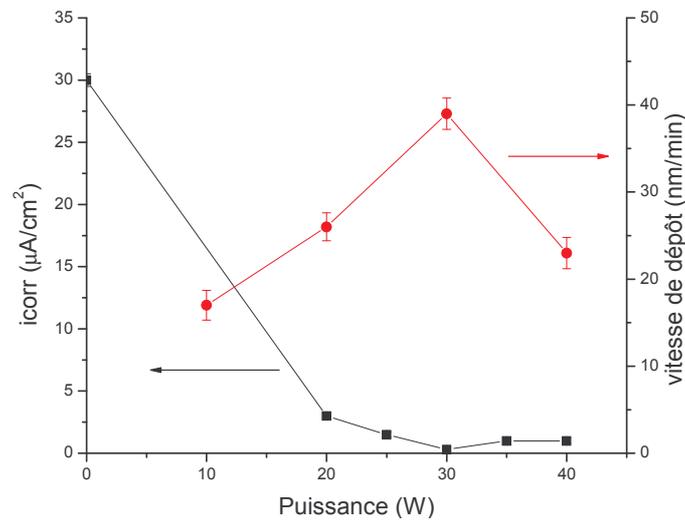


Figure II.51 : Effet de la puissance sur la densité de courant de corrosion
 (conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance variable, $t = 1800$ s)

– Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure II.52 correspond au diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts à différentes puissances. Un optimum a été trouvé pour une puissance de 30 W. La résistance de polarisation alors obtenue est de $44500 \Omega \cdot cm^2$. Lorsque la puissance est plus basse ou plus élevée, la R_p diminue. Le tableau II.13 présente le récapitulatif des résultats. Les deux méthodes d'analyses sont en accord.

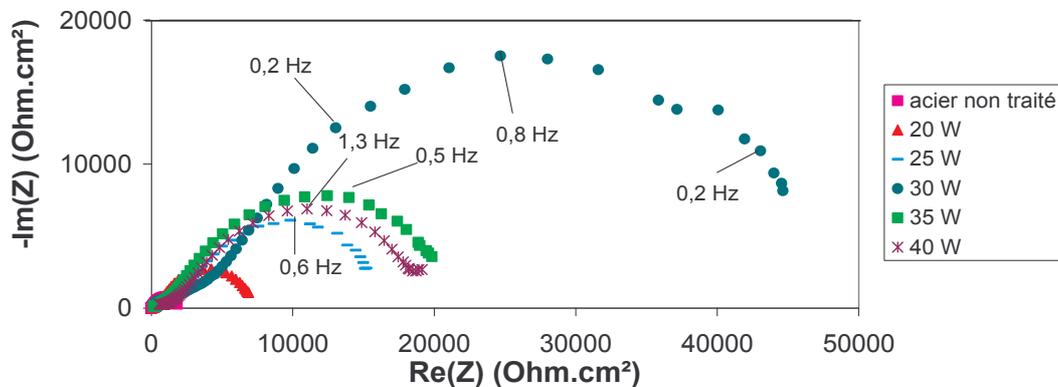


Figure II.52 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet de la puissance de traitement
 (conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, puissance variable, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$icorr = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$icorr$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : Pw = 20 W	6900	3,6	$3,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 25 W	16000	1,5	$1,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 30 W	44500	0,5	$0,3 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 35 W	20500	1,2	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 40 W	18000	1,4	$1,0 \pm 0,2$

Tableau II.13 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons recouverts avec pré-traitement O_2

III-B-2-f Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion

– Courbes de polarisation anodique

Les courbes anodiques de l'acier non traité et des dépôts effectués avec différents débits d'oxygène sont présentées sur la figure II.53 et les valeurs des densités de courant de corrosion calculées comme précédemment sont regroupées dans le tableau II.14.

L'influence du débit d'oxygène est présentée figure II.54. L'augmentation du débit d'oxygène diminue la densité de courant de corrosion puis l'augmente. L'augmentation de la teneur en oxygène permet de diminuer la teneur en carbone dans les couches d'oxyde de silicium (paragraphe II-C-2-a) et d'augmenter l'épaisseur du film dans un premier temps et donc d'améliorer la protection vis à vis de la corrosion. Néanmoins, à plus fort débit d'oxygène, on constate une augmentation de la densité de courant. Ceci s'explique par la diminution de l'épaisseur du dépôt du fait de la formation de produits de bas poids moléculaire (H_2O , CO_2 et CO) plus importante (paragraphe II-B-3) ainsi que par une augmentation de la mouillabilité de la couche (paragraphe II-C-2-c). Lorsque les films sont plus hydrophiles, le risque de pénétration de l'électrolyte dans la couche devient plus important. Des résultats similaires ont été trouvés par E. Vassallo et al. ^[33]. De plus, C. Vautrin et al. ^[36] ont montré que les dépôts de type SiO_xC_y résistent mieux à la corrosion que les dépôts de type SiO_x du fait d'une meilleure adhérence et cohésion. Un peu de carbone est donc nécessaire à une meilleure protection vis-à-vis de la corrosion.

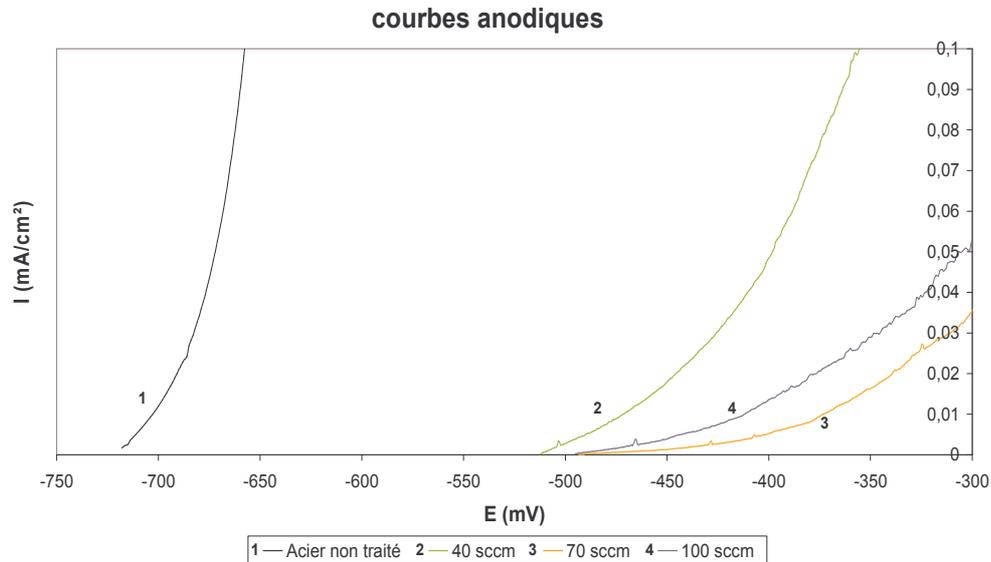


Figure II.53 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : dO_2 variable, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 55 Pa, 30 W, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E_{corr} (mV)	b_a	i_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $dO_2 = 40$ sccm	-540	100	$3,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 70$ sccm	-500	60	$0,3 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 100$ sccm	-490	90	$1,0 \pm 0,2$

Tableau II.14 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts avec pré-traitement O_2 : effet du débit d'oxygène

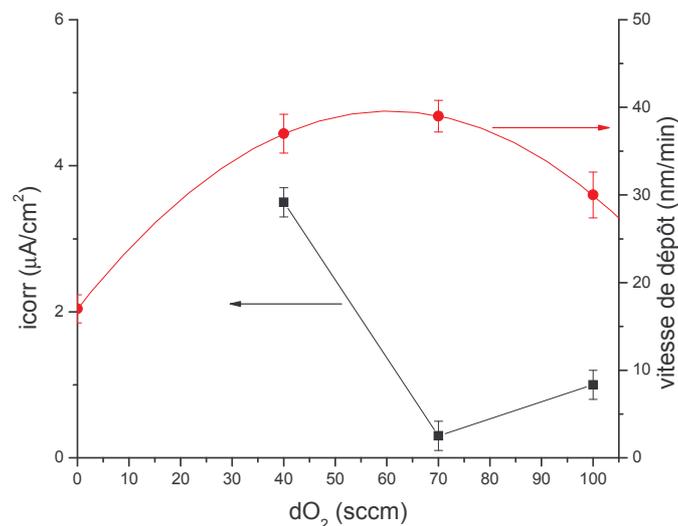


Figure II.54 : Effet du débit d'oxygène sur la densité de courant de corrosion
(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 1 mbar, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : dO_2 variable, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 0,55 mbar, 30 W, $t = 1800$ s)

– Diagrammes d'impédance électrochimique

Sur le diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts à différents débits d'oxygène (figure II.55), nous pouvons observer que comme pour la densité de courant de corrosion, un optimum a été atteint à 70 sccm. Le tableau II.15 présente les résultats obtenus grâce aux deux méthodes électrochimiques. Les résultats sont tout à fait cohérents.

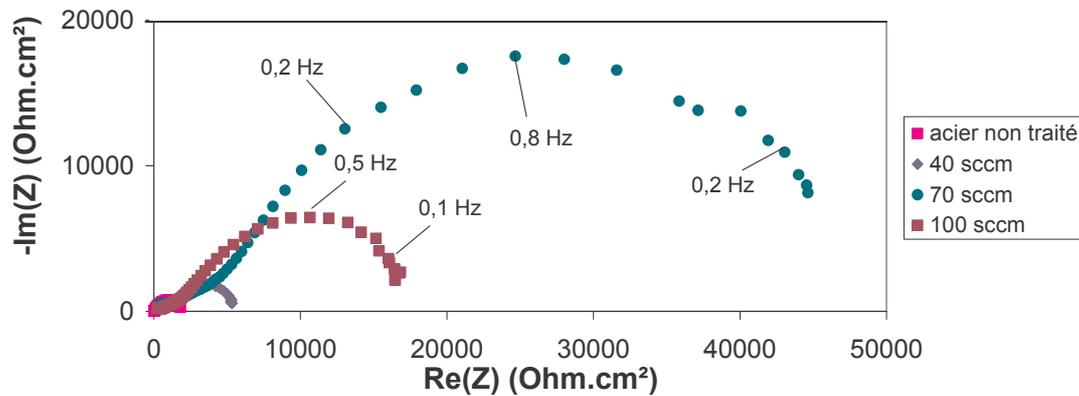


Figure II.55 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 100 Pa, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : dO_2 variable, $dAr = 10$ sccm, $dHMSO = 24$ sccm, 55 Pa, 30 W, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$icorr = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$icorr$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $dO_2 = 40$ sccm	5500	4,5	$3,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 70$ sccm	44500	0,5	$0,3 \pm 0,05$
Acier recouvert : $dO_2 = 100$ sccm	16900	1,5	$1,0 \pm 0,2$

Tableau II.15 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons recouverts avec pré-traitement O_2

III-B-2-g Effet de la pression du pré-traitement sur les propriétés anti-corrosion

– Courbes de polarisation anodique

Nous pouvons remarquer, qualitativement (figure II.56) et quantitativement (tableau II.16), que les dépôts ont induit une diminution de la densité de courant de corrosion.

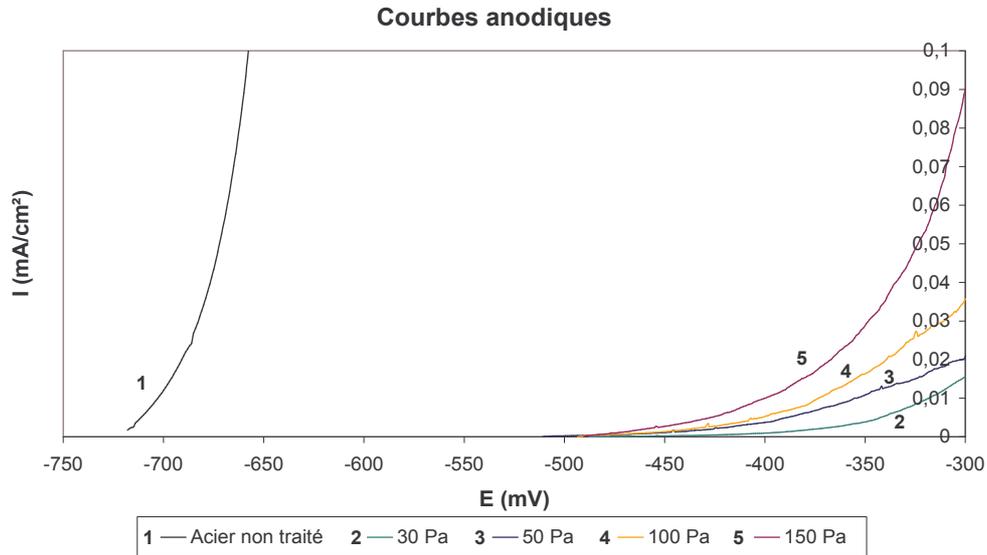


Figure II.56 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet de la pression de pré-traitement
 (conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, pression variable, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, $5,5 \cdot 10^{-1}$ mbar, 30 W, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E_{corr} (mV)	b_a	i_{corr} ($\mu A \cdot cm^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : P = 30 Pa pour le pré-traitement	-520	68	$0,03 \pm 0,01$
Acier recouvert : P = 50 Pa pour le pré-traitement	-500	95	$0,1 \pm 0,05$
Acier recouvert : P = 100 Pa pour le pré-traitement	-500	60	$0,3 \pm 0,05$
Acier recouvert : P = 150 Pa pour le pré-traitement	-500	83	$0,8 \pm 0,05$

Tableau II.16 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts avec pré-traitement O_2 : effet de la pression de pré-traitement

Nous avons étudié l'effet de la pression du pré-traitement à l'oxygène sur la densité de courant de corrosion (figure II.57). La diminution de la pression de pré-traitement engendre une diminution de la densité de courant (jusqu'à $0,1 \mu A \cdot cm^{-2}$). Nous pouvons attribuer cet effet à une augmentation de l'adhérence du dépôt sur l'acier car la diminution de la pression engendre une augmentation de la densité électronique et de l'énergie moyenne des électrons. Le taux de bombardement par des ions (O_2^+ , O^+) devient plus important, ce qui engendre un nettoyage efficace de la surface et son activation et ainsi lors de la formation de la couche d'oxyde, celle-ci est stable à l'interface.

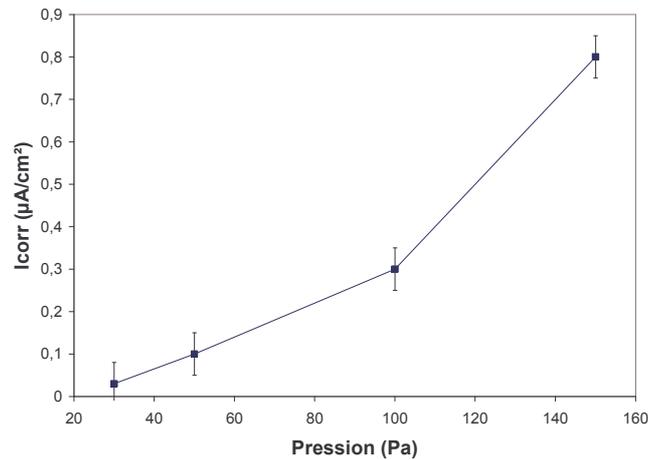


Figure II.57 : Effet de la pression du pré-traitement à l'oxygène sur la densité de courant de corrosion

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, pression variable, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 0,55 mbar, 30 W, $t = 1800$ s)

– Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure II.58 montre le diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des aciers recouverts à diverses pressions de pré-traitement. La diminution de la pression a permis d'augmenter la résistance de polarisation ($23 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 150 P, $191 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 30 Pa), ce qui est en accord avec la figure II.57. Le tableau II.17 dresse la comparaison des résultats obtenus.

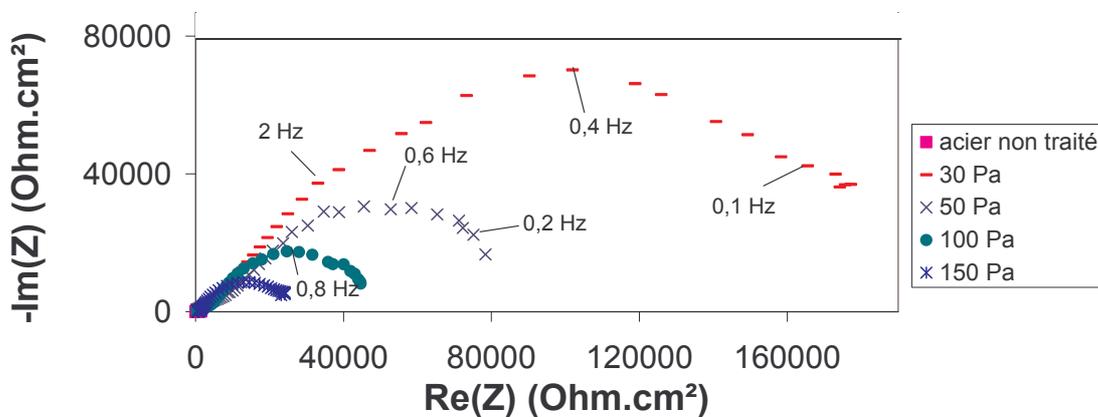


Figure II.58 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt avec pré-traitement O_2 : effet de la pression de pré-traitement

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, pression variable, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, $5,5 \cdot 10^{-1}$ mbar, 30 W, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega.cm^2$) ± 500	$icorr = \frac{B}{R_p}$ ($\mu A.cm^{-2}$)	$icorr$ ($\mu A.cm^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30 \pm 0,5$
Acier recouvert : P = 30 Pa pour le pré-traitement	191000	0,1	$0,03 \pm 0,01$
Acier recouvert : P = 50 Pa pour le pré-traitement	83000	0,3	$0,1 \pm 0,05$
Acier recouvert : P = 100 Pa pour le pré-traitement	44500	0,5	$0,3 \pm 0,05$
Acier recouvert : P = 150 Pa pour le pré-traitement	23000	1	$0,8 \pm 0,05$

Tableau II.17 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons traités avec pré-traitement O_2

Les propriétés anti-corrosion ont pu être améliorées en augmentant le temps de pré-traitement, le temps de traitement, en diminuant la pression de pré-traitement et de traitement et en optimisant la puissance et le débit d'oxygène. Nous avons ainsi obtenu des dépôts ayant un taux de protection de $\tau_{prot} = 99,9 \%$ avec une densité de courant de corrosion de $0,03 \mu A.cm^{-2}$ et une résistance maximale de polarisation de $191 k\Omega.cm^2$.

III-B-2-h Effet de différents électrolytes sur la résistance de polarisation

Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par C. Vautrin-UL et al. [29, 36] et par F. Fracassi et al. [11-12, 37], le comportement de la couche caractérisée par la meilleure protection a été étudié dans deux autres électrolytes : NaCl 0,1 M et Na_2SO_4 0,1 M.

La solution de NaCl 0,1 M est moins agressive que la solution de NaCl 0,5 M, jusqu'à présent utilisée car moins concentrée en ions chlorures et celle de Na_2SO_4 est encore moins agressive que les deux solutions précédentes de chlorure de sodium.

La figure II.59 représente le diagramme de Nyquist de l'acier traité avec les conditions optimisées en fonction de la nature de l'électrolyte.

Lorsque la concentration d'une solution de NaCl passe de 0,5 M à 0,1 M, la R_p est doublée ($191 k\Omega.cm^2$ pour 0,5 M, $430 k\Omega.cm^2$ pour 0,1 M). C. Vautrin-UL et al. [29, 36] ont utilisé une solution de NaCl à 0,1 M comme électrolyte mais dépourvue d'oxygène et sous une atmosphère d'argon. Etant donné que l'oxygène est primordial dans le processus de corrosion de l'acier, en absence d'oxygène, la corrosion est plus faible. De plus, ils ont mesuré la R_p après 10 min d'immersion dans l'électrolyte, tandis que nous avons tracé après 1 heure d'immersion au potentiel de corrosion. Ils ont ainsi pu obtenir une R_p de $10^8 \Omega.cm^2$. Mais celle-ci passe à $10^7 \Omega.cm^2$ après 5 h d'immersion dans la solution.

Il n'est pas étonnant que la résistance de polarisation trouvée en milieu désaéré soit plus grande que celle que nous avons obtenue en milieu aéré.

Lorsque l'on passe d'une solution de NaCl 0,5 M à une solution de Na₂SO₄ 0,1 M, la R_p est multipliée par quatre (191 kΩ.cm² pour NaCl 0,5 M, 900 kΩ.cm² pour Na₂SO₄ 0,1 M). F. Fracassi et al. [37] ont obtenu une R_p de 2,2 MΩ.cm² en utilisant une solution de Na₂SO₄ 0,1 M aérée avec une décharge à 13,56 MHz.

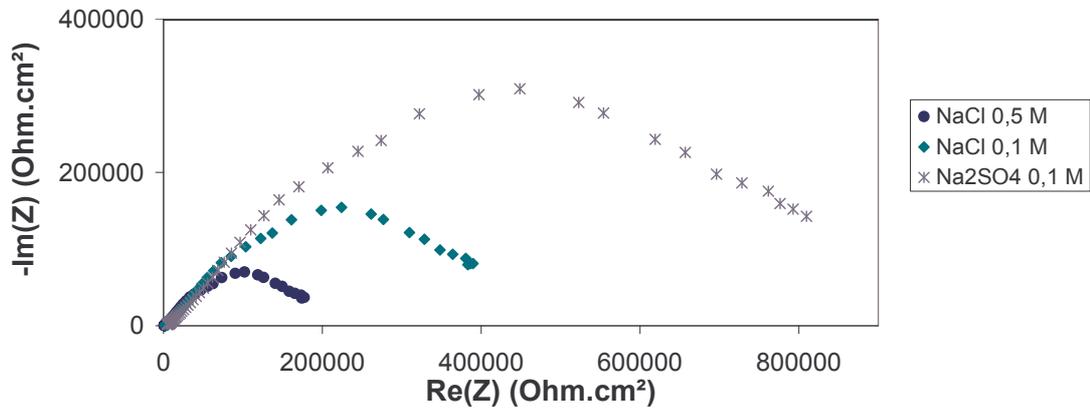


Figure II.59 : Diagrammes de Nyquist de l'acier traité dans les meilleures conditions en fonction de l'électrolyte utilisé

(conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 0,3 mbar, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 0,55 mbar, 30 W, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : électrolyte variable, aéré, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

III-B-2-i Effet du temps d'exposition à l'électrolyte

Nous avons, pour finir, étudié l'évolution de la R_p en fonction du temps afin d'étudier la stabilité de la couche en milieu NaCl 0,5 M (figure II.60). La R_p passe de 191 kΩ.cm² à 23 kΩ.cm² au bout de 25 h puis reste stable. La R_p chute brutalement mais se stabilise rapidement. F. Fracassi et al. [11] ont également étudié l'évolution de la R_p en fonction du temps d'exposition dans l'électrolyte (Na₂SO₄ 0,1 M dans leur cas). Pour une R_p de départ de 576 kΩ.cm² (après 1h d'exposition), ils ont obtenu un R_p stable à 30 kΩ.cm² après 288h d'exposition. Dans une autre étude [37], la R_p (initialement de 2,2 MΩ.cm²) est réduite à 16 kΩ.cm² après 870 h. Nos dépôts se stabilisent donc plus rapidement et la variation relative est plus faible (tableau II.18).

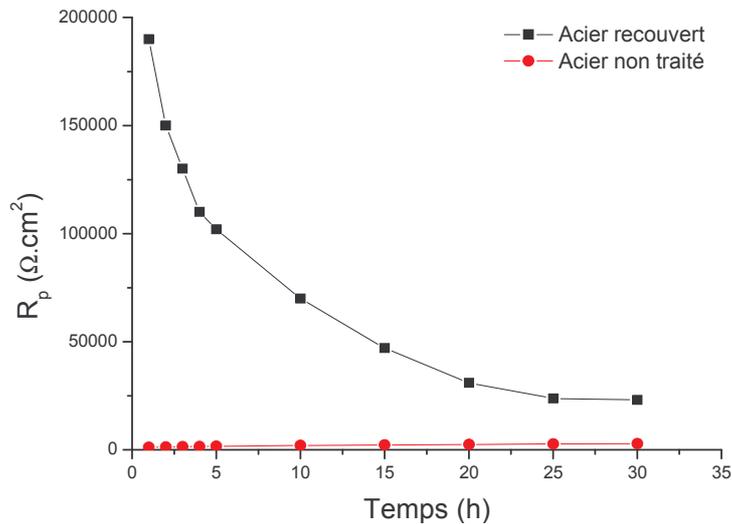


Figure II.60 : Evolution de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps d'exposition à la solution de NaCl 0,5 M pour l'acier traité dans les meilleures conditions (conditions expérimentales : pré-traitement : $dO_2 = 70$ sccm, 0,3 mbar, 30 W, $t = 1350$ s ; traitement : $dO_2 = 70$ sccm, $dAr = 10$ sccm, $dHMDSO = 24$ sccm, 0,55 mbar, 30 W, $t = 1800$ s ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Dépôts/Auteurs (électrolyte)	$(R_p)_{\tau_0}$ ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$(R_p)_{stab}$ ($k\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\frac{(R_p)_{\tau_0} - (R_p)_{stab}}{(R_p)_{\tau_0}}$ (%)
Nos dépôts (NaCl 0,5 M)	191	23	88 %
F. Fracassi et al. ^[11] (Na ₂ SO ₄ 0,1 M)	576	30	95 %
F. Fracassi et al. ^[37] (Na ₂ SO ₄ 0,1 M)	2200	16	99 %

Tableau II.18 : Taux de variation de la résistance de polarisation des couches d'oxyde de silicium entre la valeur initiale de R_p ($(R_p)_{\tau_0}$) et la valeur stabilisée de R_p ($(R_p)_{stab}$)

III-B-2-j Comparaison avec des aciers inoxydables et recouverts de peinture

Pour finir, nous allons comparer les résultats obtenus pour les dépôts après optimisation des paramètres avec les valeurs de densité de corrosion et/ou de résistance de polarisation d'aciers inoxydables et recouverts d'une couche de peinture (tableau II.19).

Nous pouvons constater que nous avons obtenu une densité de courant plus faible que celles obtenues pour des aciers inoxydables, par contre la résistance de polarisation obtenue grâce à nos dépôts reste inférieure à celle obtenue grâce à un revêtement de peinture. Toutefois, il est à noter que l'épaisseur de la couche de peinture est 75 fois plus grande.

Nature de l'acier ou du revêtement	icorr ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	R _p ($\Omega.\text{cm}^2$)	Epaisseur (μm)
Dépôt d'oxyde de silicium sur acier	0,03	$1,9 \times 10^5$	1,2
Acier inoxydable duplex ferrite-austénite CrMnN ^[48]	0,1	-	
Acier inoxydable AISI 316L ^[49]	0,1	-	
Revêtement de vinyle acrylique pigmenté à la polyaniline sur acier ^[50]	-	$1,7 \times 10^9$	90

Tableau II.19 : Comparaison des valeurs de densité de courant de corrosion et de résistance de polarisation pour nos dépôts avec celles d'aciers inoxydables et recouverts de peinture dans une solution de NaCl 0,5 M.

IV. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les effets des différents paramètres opératoires sur la composition et la morphologie des couches (épaisseur et porosité) réalisées dans un réacteur à basse pression avec une fréquence d'excitation de 60 kHz. Nous avons dans tous les cas obtenu des couches d'oxyde de silicium épaisses, continues, avec quelques particules à la surface, peu poreuses et présentant du carbone (surtout en surface). Ce carbone est d'ailleurs nécessaire afin d'obtenir une bonne croissance des couches. Sans la présence de carbone, l'oxyde de silicium est très isolant, d'où la difficulté à le déposer sur une électrode. La composition des couches varie peu avec les paramètres. Ce n'est donc pas le facteur essentiel concernant les propriétés anti-corrosion. Les paramètres les plus marquants sur les propriétés anti-corrosion sont l'épaisseur des couches, son adhérence sur les substrats et la porosité. Plus les couches sont épaisses, adhérentes et non poreuses, meilleure est la protection vis à vis de la corrosion.

La mesure de la résistance à la corrosion de l'acier traité par voie plasma a été réalisée à partir de tests électrochimiques. Ces tests ont permis de déterminer les conditions de fonctionnement du réacteur plasma basse pression lors du dépôt d'oxyde de silicium pour la formation des couches anti-corrosion.

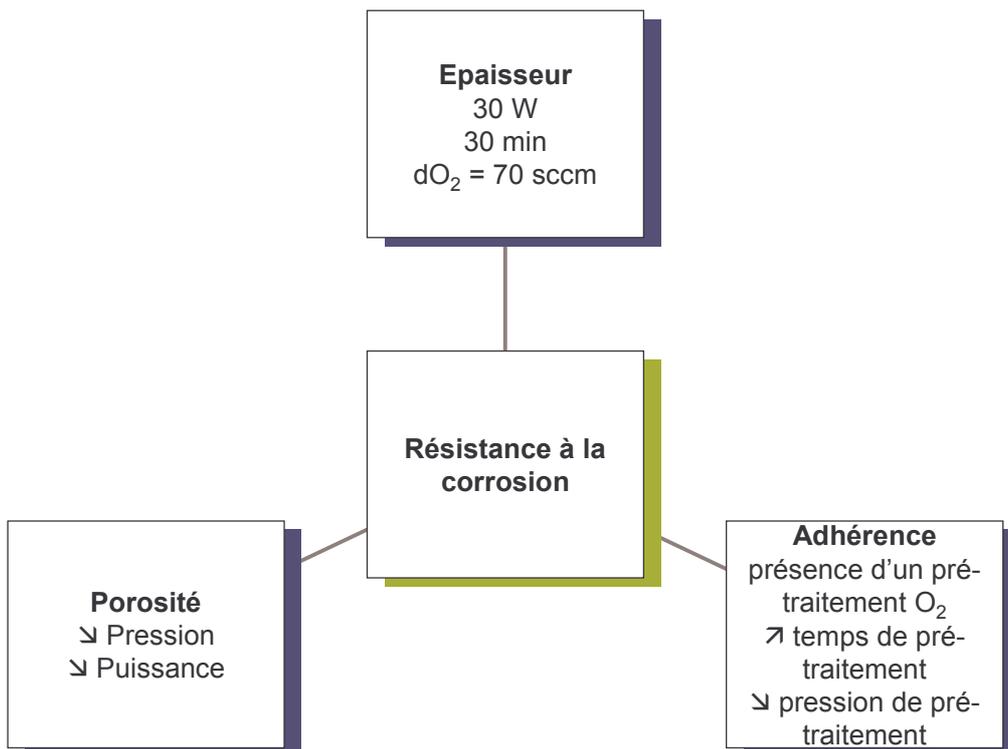
Cette phase d'optimisation essentielle dans la définition du procédé de traitement plasma n'a été rendue possible que par les corrélations établies entre les méthodes électrochimiques mises en jeu. L'utilisation conjointe des courbes de polarisation $i=f(E)$ et des diagrammes d'impédance a permis de qualifier l'effet protecteur du traitement par la mesure des vitesses de corrosion et des résistances de polarisation.

Une étude initiale du comportement de l'acier non traité en solution aqueuse de NaCl 3 %, milieu de référence généralement utilisé pour ce type de caractérisation, a montré que l'acier se dissout à vitesse constante, ce qui montre l'absence de couche protectrice formée au cours du temps. La réaction cathodique est sous le contrôle mixte activation / diffusion du

dioxygène dissous, alors que la réaction anodique correspond à une cinétique de Butler-Volmer donnant une loi de Tafel. Le courant de corrosion calculé à partir de cette loi est de $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La résistance de polarisation mesurée sur le diagramme d'impédance est de $1200 \Omega.\text{cm}^2$. En utilisant la corrélation classique de 25 mV entre i_{corr} et R_p , nous avons pu calculer un courant de corrosion en bon accord avec celui déterminé à partir de la loi de Tafel, ce qui valide le résultat.

En ce qui concerne les aciers recouverts d'une couche de SiO_xC_y , nous avons obtenu un courant de corrosion de $0,03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit une diminution par 1000 du courant de corrosion et une résistance de polarisation de $191 \text{k}\Omega.\text{cm}^2$.

Les propriétés d'anti-corrosion du dépôt sont à relier avec ses propriétés diélectriques. En effet la résistance de polarisation définit le flux d'électrons qui traverse la couche vis-à-vis des phénomènes d'oxydation appelés corrosion. La couche SiO_xC_y a probablement de meilleures propriétés anti-corrosion car elle a un bon module de Young, une bonne électroconductivité résiduelle qui évite le claquage diélectrique sur les défauts de structure et des propriétés réductrices résiduelles vis-à-vis du fer (rôle du carbone).



Références

- [1] M. TATOULIAN, « Rôle des propriétés d'un plasma hors équilibre He et NH₃ dans l'amélioration de l'adhésion des films de polypropylène. Caractérisation physicochimique des interfaces aluminium/polypropylène. », Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, (1995).
- [2] M. WOYTASIK, « Mise au point d'un procédé d'élaboration de couches minces SiO_x par plasma pour des propriétés d'anticorrosion », Rapport de stage de DEA de l'Université Paris 6, (2002).
- [3] T.J. LIN, J.A. ANTONELLI, D.J. YANG, H.K. YASUDA, F.T. WANG, *Plasma treatment of automotive steel for corrosion protection – a dry energetic process for coatings*, Progr. Org. Coat., 31, 351-361 (1997).
- [4] F.S. OHUCHI, T.J. LIN, D.J. YANG, J.A. ANTONELLI, *Preparation and in-situ characterization of polycarbosilane thin films by d.c. plasma-enhanced deposition* Thin Solid Films, 245, 10-16 (1994)
- [5] J. WILK, G. PRZYBYLSKI, Z.W. KOWALSKI, *Ion-sputter-modification of metal targets*, Vacuum, 63, 597-601 (2001).
- [6] M. MOZETIC, A. ZALAR, M. DROBNIC, *Reduction of thin oxide layer on Fe₆₀Ni₄₀ substrates in hydrogen plasmas*. Thin Solid Films, 343-344, 101-104 (1999).
- [7] W.H. TAO, H.K. YASUDA, *Anode magnetron enhanced DC glow discharge processes for plasma surface cleaning and polymerization*. Plasma Chem. Plasma Proc., 22, 313-333 (2002).
- [8] W. GRAFF, M. MATSON, *Rf and microwave plasma for resist and post-etch polymer removal*. Solid State Technol., 37-42 (2001).
- [9] M. GAILLARD, P. RAYNAUD, A. RICARD, *Steel surface cleaning in Ar-O₂ flowing microwave post-discharge*. Plasmas Polym., 4, 241-246 (1999).
- [10] A.M. PETERS, M. NASTASI, *Plasma immersion ion cleaning of oxidized steel surfaces using hexafluoroethane and argon plasmas*. J. Vac. Sci. Technol., A, 19, 2773-2778 (2001).
- [11] F. FRACASSI, R. d'AGOSTINO, A. BUCCOLIERI, V. COLAPRICO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *PECVD of organosilicon thin films for corrosion protection*, ISPC 15 symposium proceedings 115-119 (2001).
- [12] E. ANGELINI, R. d'AGOSTINO, R. DI MUNDO, F. FRACASSI, S. GRASSINI, S. LAERA, F. PALUMBO, F. ROSALBINO, *Tribological and electrochemical characterisation of PECVD coatings*, ISPC 17 symposium proceedings (2005).
- [13] H. KINOSHITA, N. OTAKA, *Influence of plasma heating of wafer substrates on SiO₂ deposition rate in a TEOS/O₂ high-density plasma CVD system*, Vacuum, 74, 99-104 (2004).

-
- [14] M.-R. YANG, K.-S. CHEN, S.-T. HSU, T.-Z. WU, *Fabrication and characteristics of SiO_x films by plasma chemical vapour deposition of tetramethylorthosilicate*, Surf. Coat. Technol., *123*, 204-209 (2000)
- [15] Y.-B. PARK, S.-W. RHEE, *Low temperature silicon dioxide film deposition by remote plasma enhanced chemical vapour deposition : growth mechanism*, Surf. Coat. Technol., *179*, 229-236 (2004).
- [16] H. KINOSHITA, T. MURAKAMI, F. FUKUSHIMA, *Chemical vapor deposition of SiO₂ films by TEOS/O₂ supermagnetron plasma*, Vacuum, *76*, 19-22 (2004).
- [17] A. BARRANCO, J. COTRINO, F. YUBERO, J.P. ESPINÓS, J. BENÍTEZ, C. CLERC, A.R. GONZÁLEZ-ELIPE, *Synthesis of SiO₂ and SiO_xC_yH_z thin films by microwave plasma CVD*, Thin solid Films, *401*, 150-158 (2001)
- [18] J.-K. CHOI, D.H. KIM, J. LEE, J.-B. YOO, *Effects of process parameters on the growth of thick SiO₂ using plasma enhanced chemical vapour deposition with hexamethyldisilazane*, Surf. Coat. Technol., *131*, 136-140 (2000)
- [19] N. BENISSAD, K. AUMAILLE, A. GRANIER, A. GOULLET, *Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor*, Thin Solid Film, *384*, 230-235 (2001)
- [20] A. GRANIER, D. BERTHOMIEU, J.P. DEVILLE, M. DUCARROIR, J. DURAND, A. GOULLET, P. LEPRINCE, C. MARLIERE, P. RAYNAUD, Y. SÉGUI, G. TURBAN, M. VERVOET, *Deposition of thin SiO_xC_yH_z films from oxygen / organosilicone mixtures in different PECVD reactors*, Proceedings 11th International Colloquium on Plasma Processes, *162* (1997)
- [21] C. BOURREAU, Y. CATHERINE, P. GARCIA, *Glow discharge deposition of silicon dioxide and aluminum oxide films: A kinetic model of the surface processes*, Plasma Chem. and Plasma Process., *10*, 247-260 (1990)
- [22] M. ITO, M. HIRABAYASHI, N. TOMIKAWA, T. HARADA, H. UYAMA, *Properties of SiO_x films formed by MOCVD under various discharge conditions*, ISPC 13 symposium proceedings, *1171* (1997)
- [23] M.I. STRASHNIKOVA, V.L. VOZNYI, V.Y. REZNICHENKO, V.Y. GAIVORONSKII, *Optical properties of porous silicon*, J. of Exp. and Theor. Phys., *93*(2), 363-371 (2001)
- [24] S. MUSIĆ, I. NOWIK, M. RISTIĆ, Z. OREHOVEC, S. POPOVIĆ, *The effect of bicarbonate/carbonate ions on the formation of iron rust*, Croatica Chemical Acta, *77* (1-2), 141-151 (2004)
- [25] R. BALASUBRAMANIAM, A.V. RAMESH KUMAR, *Corrosion resistance of the Dhar iron pillar*, Corros. Sci., *45*, 2451-2465 (2003)
- [26] E. MURAD, J. L. BISHOP, *The infrared spectrum of synthetic akaganeite, β-FeOOH*, American Mineralogist, *85*, 716-721 (2000)
- [27] J. SCHWARZ, M. SCHMIDT, A. OHL, *Synthesis of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) films by microwave discharge*, Surf. Coat. Technol., *98*, 859 (1998)
-

-
- [28] T. J. LIN, B. H. CHUN, H. K. YASUDA, D. J. YANG, J. A. ANTONELLI, *J. Adhes. Sci. Technol.*, *5* (10), 893, (1991)
- [29] C. VAUTRIN-UL, F. ROUX, C. BOISSE-LAPORTE, J. L. PASTOL, A. CHAUSSE, *Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection : influence of RF bias* ; *Journal of Materials Chemistry* *12* (2002) 2318-2324
- [30] R. LAMENDOLA, R. D'AGOSTINO, *Mechanism in Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition from organosilicon feeds* ; *Plasma Processing of Polymers*, *346*, (1997) 321-333
- [31] L. ZAJCHOVA, V. BURSIKOVA, V. PERINA, A. MACKOVA, D. SUBEDI, J. JANCA, S. SMIRNOV, *Plasma modification of polycarbonates*, *Surf. Coat. Technol.* *142-144* (2001) 449-454
- [32] S. SAHLI, Y. SEGUI, S. RAMDANI, Z. TAKKOUK, *R.f. plasma deposition from hexamethyldisiloxane-oxygen mixtures*, *Thin Solid Films*, *250*, 206 (1994)
- [33] E. VASSALLO, A. CREMONA, L. LAGUARDIA, E. MESTO, *Preparation of plasma-polymerized SiO_x-like thin films from a mixture of hexamethyldisiloxane and oxygen to improve the corrosion behaviour*, *Surf. Coat. Technol.*, article in Press (2004)
- [34] S.-H. CHO, Z.-T. PARK, J.-G. KIM, J.-H. BOO, *Physical and optical properties of plasma polymerised thin films deposited by PECVD method*, *Surf. Coat. Technol.*, *174-175*, 1111-1115 (2003)
- [35] C. BICHLER, T. KERBSTADT, H.-C. LANGOWSKI, U. MOOSHEIMER, *Plasma-modified interfaces between polypropylene films and vacuum roll-to-roll coated thin barrier layers*, *Surf. Coat. Technol.*, *112*, 373-378 (1999)
- [36] C. VAUTRIN-UL, C. BOISSE-LAPORTE, N. BENISSAD, A. CHAUSSE, P. LEPRINCE, R. MESSINA, *Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection*, *Progr. Org. Coat.*, *38*, 9-15 (2000)
- [37] F. FRACASSI, R. d'AGOSTINO, F. PALUMBO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals*, *Surf. Coat. Technol.*, *174-175*, 107-111 (2003)
- [38] D. THEIRICH, Ch. SOLL, F. LEU, J. ENGEMANN, *Intermediate gas phase precursors during plasma CVD of HMDSO*, *Vacuum*, *71*, 349-359 (2003)
- [39] L. MOURI, « Mise au point d'un procédé de revêtement superficiel sur acier ordinaire en phase gazeuse assisté par plasma. Etude des propriétés anticorrosion », Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, (1999).
- [40] H.K. YASUDA, *Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* *42*, 357 (1987).
- [41] V. BARRANCO, J. CARPENTIER, G. GRUNDMEIER, *Correlation of morphology and barrier properties of thin microwave plasma polymer films on metal substrate*, *Electrochimica Acta*, *49*, 1999-2013 (2004).
- [42] I. EPELBOIN, M. KEDDAM, *Journal of Electrochemical Society*, *117*, 1052 (1970)
-

-
- [43] I. EPELBOIN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2, 71 (1972)
- [44] W.J. LORENZ, F. MANSFELD, *Corros. Sci.*, 21, 647 (1981)
- [45] H. YASUDA, *Luminous chemical vapor deposition and interface engineering*, Marcel Dekker, New York (2005)
- [46] W. J. VAN OOIJ, S. EUFINGER, S. GUO, *DC plasma polymerization of hexamethyldisiloxane*, *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 17, n° 2, 123-152 (1997)
- [47] H. JOON KIM, Q. SHAO, Y.-H. KIM, *Characterization of low-dielectric-constant SiOC thin films deposited by PECVD for interlayer dielectrics of multilevel interconnection*, *Surf. Coat. Technol.*, 171, 39-45 (2003)
- [48] Y.G. ZHENG, S. LUO, W. KE, *Effect of passivity on electrochemical corrosion behaviour of alloys during cavitation in aqueous solutions*, *Wear*, Article in press (2007)
- [49] G. X. SHEN, Y. C. CHEN, C. J. LIN, *Corrosion protection of stainless steel by a TiO₂ nanoparticle coating prepared by sol-gel method*, *Thin Solid Films*, 489, 130-136 (2005)
- [50] S. SATHIYANARAYANAN, S. MUTHUKRISHNAN, G. VENKATACHARI, *Performance of polyaniline pigmented vinyl acrylic coating on steel in aqueous solutions*, *Progr. Org. Coat.*, 55, 5-10 (2006)
- [51] H. U. POLL, J. MEICHSNER, M. ARZT, M. FRIEDRICH, R. ROCHOTZKI, E. KREYBIG, *Optical properties of plasma polymers films*, *Surf. Coat. Technol.*, 59, 365-370 (1993)
- [52] CH. HOLLENSTEIN, *The physics and chemistry of dusty plasmas*, *Plasma Phys. Control. Fusion*, 42, R93-R104 (2000)
- [53] D. S. WAVHAL, J. ZHANG, M. L. STEEN, E. R. FISHER, *Investigation of gas phase species and deposition of SiO₂ films from HMDSO/O₂ plasmas*, *Plasma Processes and Polymers*, 3, 276-287 (2006)
- [54] D. MAGNI, CH. DESCHENAUX, CH. HOLLENSTEIN, A. CREATORE, P. FAYET, *Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 87-94 (2001)
- [55] G. G. HESS, F. W. LAMPE, L. H. SOMMER, *Ionization and dissociation of trimethylsilane*, *J. Chem. Soc.*, 57, 5331 (1965)
- [56] A. FORNELLI, R. D'AGOSTINO, F. FANELLI, F. PALUMBO, *GC-MS Investigation of Hexamethyldisiloxane-Oxygen Fed Plasmas*, *Plasmas and Polymers*, 8, 259-269 (2003)
- [57] A. A. HOWLING, J.-L. DORIER, CH. HOLLENSTEIN, *Negative ion mass spectra and particulate formation in radio-frequency silane plasma deposition experiments*, *Appl. Phys. Lett.*, 62, 1341 (1993)
-

-
- [58] A. A. HOWLING, L. SANSONNENS, J.-L. DORIER, CH. HOLLENSTEIN, *Negative hydrogenated silicon ion clusters as particle precursors in RF silane plasma deposition experiments*, J. Phys. D: Appl. Phys., 26, 1003-1006 (1993)
- [59] K. LEE, T. MATSOUKAS, *Can charge fluctuations explain particle growth in low pressure plasmas?*, J. Appl. Phys., 85 (4), 2085-2092 (1999)
- [60] D. M. TANENBAUM, A. L. LARACUENTE, A. GALLAGHER, *Nanoparticles deposition in hydrogenated amorphous silicon films during rf plasma deposition*, Appl. Phys. Lett., 68 (12), 1705-1707 (1996)
- [61] M. A. CHILDS, A. GALLAGHER, *Small particle growth in silane radio-frequency discharges*, J. Appl. Phys., 87 (3), 1076-1085 (2000)
- [62] G. M. W. KROESEN, J. H. W. G. DEN BOER, *In situ Infrared absorption spectroscopy of dusty plasmas*, J. Vac. Sci. Technol., A, 14(2), 546-550 (1996)
- [63] G. SOCRATES, *Infrared characteristic group frequencies*, Wiley, New York (1994)
- [64] R. WINSTON REVIE, *Uhlig's corrosion handbook*, 2^e édition, John Wiley and Sons, p. 1200 (2000)

CHAPITRE III

**Etude du dépôt de films d'oxyde de silicium réalisés sous
atmosphère d'air par procédé plasma à pression
atmosphérique**

CHAPITRE III :Etude du dépôt de films d'oxyde de silicium réalisés sous atmosphère d'air par procédé plasma à pression atmosphérique.....	114
I. Le procédé plasma DBD.....	114
I-A Description du réacteur DBD à pression atmosphérique	114
I-B Choix des conditions de traitement et substrats utilisés.....	117
I-C Caractérisation de la décharge plasma DBD.....	118
I-C-1 <i>Caractérisation électrique de la décharge plasma DBD</i>	118
I-C-1-a Le principe.....	118
I-C-1-b Mesures électriques dans la configuration à l'air.....	118
I-C-2 <i>Caractérisation de la décharge par spectroscopie d'émission optique</i>	120
I-C-2-a Le principe.....	120
I-C-2-b Identification des états excités d'un plasma DBD à la pression atmosphérique pour un traitement dans la configuration à l'air	120
II. Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues sous atmosphère d'air ..	123
II-A Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt	123
II-A-1 <i>Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt</i>	123
II-A-2 <i>Influence du nombre de passages sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt</i>	126
II-A-3 <i>Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt</i>	128
II-A-4 <i>Influence du débit de monomère sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt</i>	131
II-B Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface.....	133
II-B-1 <i>Influence de la puissance</i>	133
II-B-1-a Analyses FTIR.....	133
II-B-1-b Evolution de l'énergie de surface.....	135
II-B-2 <i>Influence du nombre de passages</i>	136
II-B-2-a Analyses FTIR.....	136
II-B-2-b Evolution de l'énergie de surface.....	137
II-B-3 <i>Influence du débit d'oxygène</i>	138
II-B-3-a Analyses FTIR.....	138
II-B-3-b Evolution de l'énergie de surface.....	140
II-B-4 <i>Influence du débit d'HMDSO</i>	141
II-B-4-a Analyses FTIR.....	141
II-B-4-b Evolution de l'énergie de surface.....	143
II-C Indice de réfraction et porosité.....	143
II-D Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires et mécanisme de dépôt	147
III. Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et interprétation des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion	149
III-A Effet de la puissance sur les propriétés anti-corrosion.....	149
III-A-1 <i>Courbes de polarisation anodique</i>	149
III-A-2 <i>Diagrammes d'impédance électrochimique</i>	152
III-B Effet du nombre de passages sur les propriétés anti-corrosion	153
III-B-1 <i>Courbes de polarisation anodique</i>	153
III-B-2 <i>Diagrammes d'impédance électrochimique</i>	154
III-C Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion	155
III-C-1 <i>Courbes de polarisation anodique</i>	155
III-C-2 <i>Diagrammes d'impédance électrochimique</i>	157
III-D Effet du débit de monomère sur les propriétés anti-corrosion	157
III-D-1 <i>Courbes de polarisation anodique</i>	157
III-D-2 <i>Diagrammes d'impédance électrochimique</i>	159

IV. Conclusion..... 160

CHAPITRE III : Etude du dépôt de films d'oxyde de silicium réalisés sous atmosphère d'air par procédé plasma à pression atmosphérique

Dans cette partie, nous allons présenter, tout d'abord, le réacteur DBD à pression atmosphérique, les conditions opératoires et la caractérisation de la décharge.

Nous étudierons ensuite les caractéristiques physico-chimiques des couches obtenues dans ce réacteur. Pour ce faire, nous avons utilisé différentes techniques d'analyse en vue d'observer la morphologie des films grâce à la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), puis déceler les modifications énergétiques en terme de mouillabilité de la surface du film par angle de contact, étudier la composition chimique à l'aide de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et enfin mesurer l'indice de réfraction par ellipsométrie afin de déterminer la porosité des couches.

Par la suite nous examinerons les propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma en fonction des paramètres opératoires (nombre de passages, puissance, débit d'oxygène, débit de monomère), en utilisant deux techniques : la voltampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ainsi, l'ensemble des résultats obtenus permettra d'établir une corrélation entre la structure physico-chimique des couches déposées et leurs propriétés anticorrosion.

I. Le procédé plasma DBD

I-A Description du réacteur DBD à pression atmosphérique

Le réacteur plasma à décharge barrière diélectrique (DBD) opérant à la pression atmosphérique ^[1] a été mis au point au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitements de Surfaces (LGPPTS/UMPC/ENSCP) (photo III.1 et figure III.1).

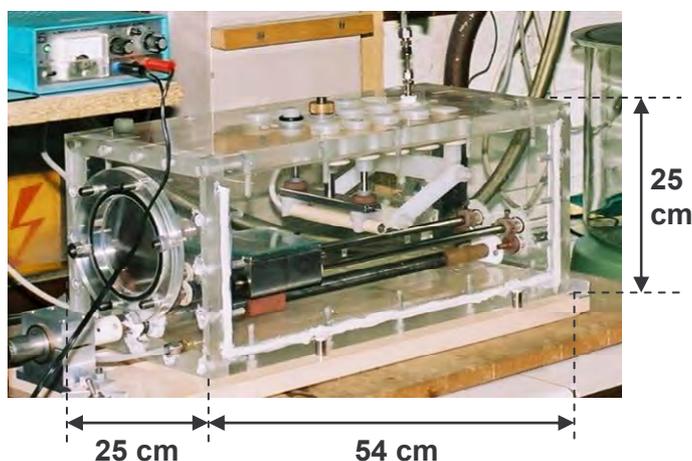


Photo III.1 : Photo du réacteur DBD à pression atmosphérique

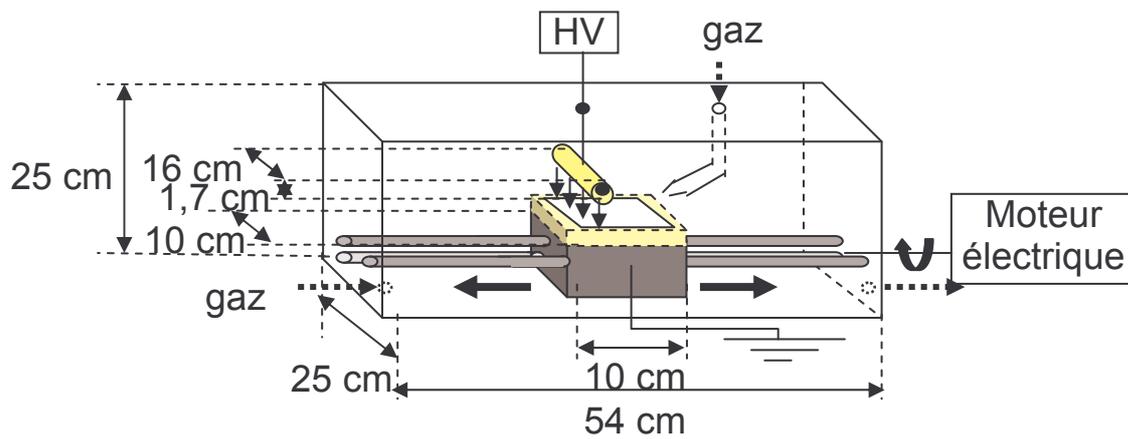


Figure III.1 : Schéma du réacteur DBD à pression atmosphérique

Le dispositif comprend une enceinte rectangulaire fermée réalisée en Plexiglas avec une ouverture sur le côté. Afin de contrôler l'atmosphère de la décharge et un très bas niveau d'impuretés pendant la réalisation des couches déposées, un diffuseur de gaz a été fabriqué et installé pour faire face à la région de décharge.

La configuration d'électrodes est de type « cylindre-plan » (figure III.2), l'électrode haute tension est un tube cylindrique en acier inoxydable (1,0 cm de diamètre externe) recouvert par un tube en céramique (couche d'alumine (Al_2O_3) de 2,5 mm d'épaisseur, 1,7 cm de diamètre externe). Cette électrode fixe est reliée à un générateur BF 40 kHz.

La contre électrode, reliée à la masse, est une plaque d'acier inoxydable de 10 cm × 10 cm, recouverte d'une plaque de verre de 3 mm d'épaisseur et de même dimension. La contre électrode est reliée à un moteur qui permet son déplacement sous l'électrode haute tension ; la vitesse de déplacement est établie à 10 cm/min. La distance entre les électrodes est fixée avec précision à l'aide d'un écrou situé au niveau de l'électrode cylindrique. Cette dernière peut se rapprocher ou s'éloigner de l'électrode de masse. L'espace inter-électrodes est maintenu entre 1 et 2 mm.

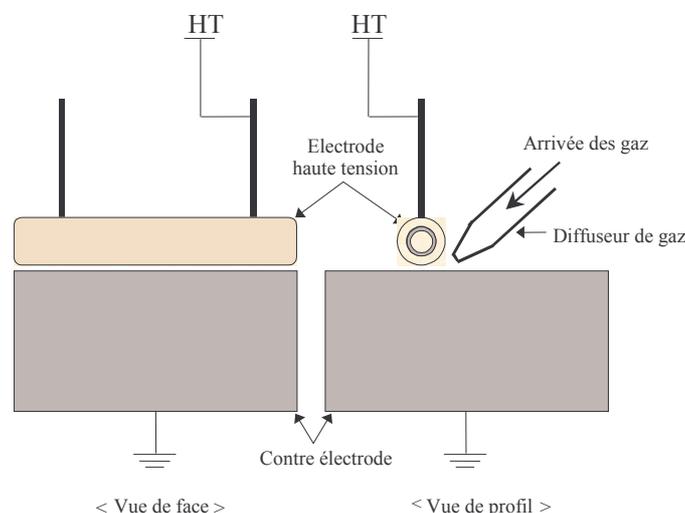


Figure III.2 : Schéma du système d'électrodes de type « cylindre-plan » à pression atmosphérique

Comme pour les dépôts à basse pression, le précurseur organique utilisé est l'hexaméthylsiloxane (HMDSO) ; il est introduit dans le réacteur par l'intermédiaire d'un gaz porteur (l'azote).

L'azote entraînant l'HMDSO avec ou sans ajout d'oxygène est introduit dans la décharge par le diffuseur. Les débits de gaz sont contrôlés à l'aide de débitmètres massiques (MKS). La teneur en monomère est contrôlée par le débit d'azote ($N_2/HMDSO = 1/1,5 \times 10^{-4}$, déterminée par la consommation du monomère dans le bulleur grâce à la loi des gaz parfaits). La dilution par l'azote (9000 sccm) a pour but d'obtenir une décharge plus stable selon deux procédures :

- (a) l'azote est introduit directement dans le diffuseur en plus du précurseur (et du gaz porteur) avec ou sans oxygène, le but étant de chasser l'oxygène de l'air de la décharge. L'atmosphère du réacteur est l'air puisqu'aucune purge à l'azote a été effectuée avant l'introduction du mélange (N_2 (gaz porteur) + HMDSO + N_2 (gaz diluant) avec ou sans oxygène) (figure III.3(a))
- (b) l'azote est introduit par une ouverture sur le côté du réacteur afin de chasser l'oxygène de l'air dans le réacteur. Le précurseur est alors introduit grâce au gaz porteur par le diffuseur avec ou sans oxygène. Le dépôt est donc effectué sous atmosphère contrôlée d'azote (figure III.3(b)).

Les dépôts étudiés dans ce chapitre ont été réalisés à partir de la première configuration. Dans cette configuration, la concentration d'HMDSO est fortement diluée par l'ajout des 9000 sccm dans le diffuseur et le plasma est « soufflé » ; la zone de décharge est légèrement décentrée par rapport à l'électrode haute tension. La deuxième configuration fera l'objet du chapitre IV.

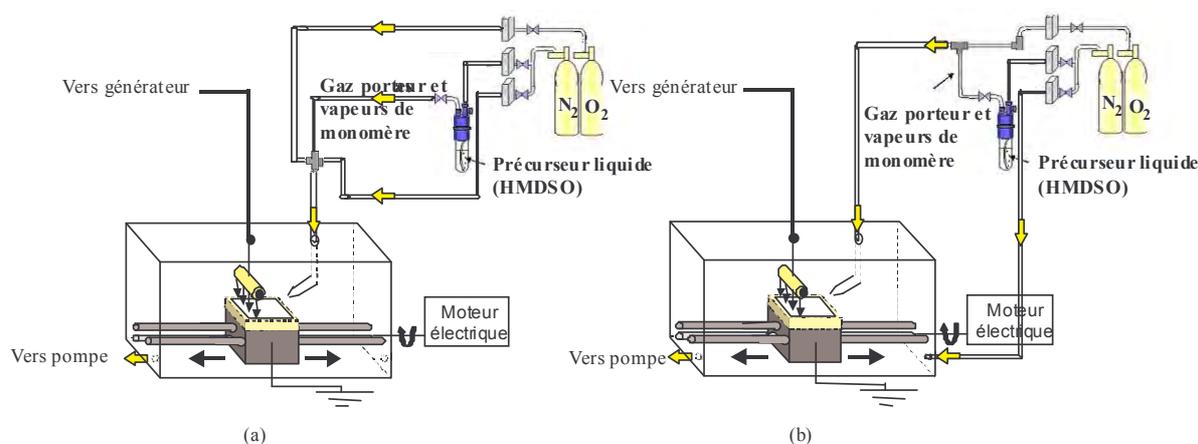


Figure III.3 : Schémas du système à pression atmosphérique à l'air (a) et sous atmosphère contrôlée d'azote (b)

I-B Choix des conditions de traitement et substrats utilisés

Le tableau III.1 récapitule les différents paramètres opératoires. Nous avons précisé ceux qui ont été fixés dès le début de la mise au point du procédé et ceux que nous avons fait varier au fur et à mesure des essais : la puissance appliquée à l'électrode, le temps de traitement (nombre de passages) et la composition en gaz et précurseur.

Le temps réel de traitement est donné par l'équation suivante :

$$t_{\text{réel}} = t_{\text{expérience}} / 10 \quad (\text{Equation III.1})$$

étant donné que la vitesse de déplacement est de 10 cm/min (soit 1,66 mm/s) et que la largeur de la décharge traitant le substrat est estimée à 1 mm. Les 10 mm de côté de la plaque d'acier utilisé comme substrat peuvent donc être divisés en 10/1 ; soit 10 faisceaux de décharge. D'après la vitesse de défilement du plateau, on obtient des temps de traitement compris entre 6 s et 42 s (pour un nombre de passages de l'échantillon sous l'électrode haute tension allant de 10 à 70).

paramètres expérimentaux	paramètres fixés	paramètres variables
<i>paramètres électriques</i>		
Nature du signal excitant Nature du couplage Electrodes internes ou externes Distance inter-électrodes Puissance de la décharge Mode de la décharge	Basse fréquence (40 kHz) Couplage plan-plan électrodes internes au réacteur 1 mm continue	30-35-40-45-50-55 W
<i>paramètres chimiques</i>		
Nature du précurseur Nature des gaz réactifs Composition du mélange réactionnel	hexaméthylidisiloxane (HMDSO)	Azote/Oxygène ou Azote seul HMDSO/N ₂ +O ₂
<i>paramètres du substrat</i>		
Nature du substrat (isolant, conducteur) Température du substrat Potentiel du substrat (flottant ou à la masse) Forme du substrat	Acier HLE S235, wafer de silicium Pas de contrôle de la température A la masse	 Carré ou disque
<i>autres paramètres</i>		
Débits des différents gaz Pression de travail Localisation de l'injection des gaz dans le réacteur Nombre de passages	 Pression atmosphérique injection des gaz par un diffuseur près de l'électrode HT	d(N ₂) _{diluant} = 9000 sccm d((N ₂) _{porteur} /HMDSO) = 20 à 200 sccm (1/1,5.10 ⁻⁴) d(O ₂) = 0 à 200 sccm 10 à 70

Tableau III.1 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des dépôts par plasma

Les substrats sont les mêmes que ceux utilisés pour les dépôts à basse pression (plaques d'acier (HLE S235) de forme carrée (10 mm de côté), pour les analyses MEB, la

mesure de l'angle de contact ou de forme circulaire (17 mm de diamètre) pour l'étude de la résistance à la corrosion et wafers de silicium pour les analyses FTIR et l'ellipsométrie) et leur préparation est identique (chapitre II, paragraphe I-C). Ils sont placés sur la plaque de verre c'est-à-dire sur le diélectrique de la contre électrode.

I-C Caractérisation de la décharge plasma DBD

I-C-1 Caractérisation électrique de la décharge plasma DBD

I-C-1-a Le principe

L'observation des signaux électriques (I, V) a été réalisée grâce aux mesures effectuées sur l'oscilloscope numérique Lecroy LT342 (fréquence d'échantillonnage 500 MHz, deux voies). Le signal de la tension appliquée sur l'électrode cylindrique est mesuré à l'aide d'une sonde haute tension Tektronix P6015. Une mesure (crête à crête) est effectuée aux bornes des électrodes, une autre aux bornes de deux résistances de $50\ \Omega$ en parallèle placée sur le retour à la masse du réacteur ($I = U / 25$). Le dispositif correspondant est présenté à la figure III.4.

L'oscilloscope permet d'intégrer le calcul de la puissance instantanée, en utilisant l'intégrale de type ^[2, 20] :

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T U(t)I(t)dt \quad (\text{Equation III.2})$$

Où P : Puissance dans la décharge pour une période (W)

T : Durée de la période (s)

I (t) : Courant à l'instant t (A)

U (t) : Tension appliquée à l'instant t (V)

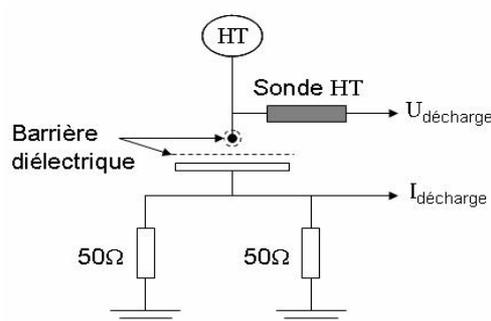


Figure III.4 : Dispositif de mesure de courant-tension

I-C-1-b Mesures électriques de la décharge

Les courbes de courant et de tension obtenues sur l'écran de l'oscilloscope dans cette configuration sont présentées sur la figure III.5.

La courbe sinusoïdale en vert représente le courant de décharge de type filamentaire tandis que la courbe sinusoïdale en rouge représente la tension appliquée. L'intervalle gazeux séparant les deux électrodes et les barrières diélectriques recouvrant les deux électrodes constitue un système capacitif, tant qu'aucun canal conducteur n'est établi dans le gaz. Un courant capacitif, présentant un déphasage par rapport à la tension appliquée, est créé. Lors de la formation du canal conducteur (streamer), il apparaît sur la courbe de courant (courbe verte) une multitude de pics plus ou moins intenses qui s'observent uniquement sur les extremums de la courbe de courant. L'amplitude des pics est de l'ordre de 50-200 mA dans les alternances positives et correspond aux impulsions des streamers. Dans les alternances négatives apparaissent de la même façon ces pics de même ordre d'amplitude et ces derniers correspondent à des impulsions de Trichel. Leur production est gouvernée par le mouvement des charges d'espace positives qui sont générées pendant les impulsions au voisinage de l'électrode à champ fort et créent un champ antagoniste par rapport au champ appliqué. Elle bloque l'ionisation qui ne peut reprendre qu'après un balayage suffisant des charges en jeu par le champ appliqué, ce qui détermine le temps d'inactivation séparant les impulsions [3, 14-15].

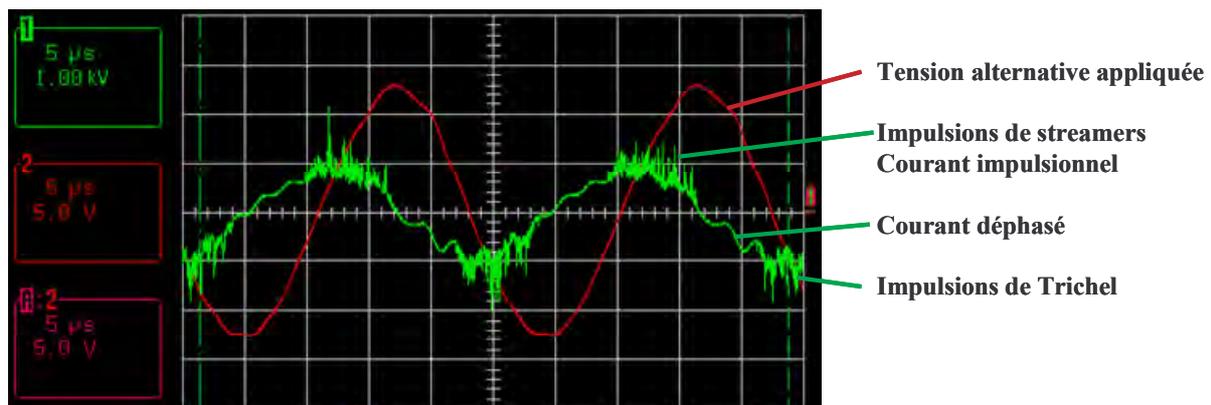


Figure III.5 : Courbe courant tension pour une décharge dans la configuration (N_2) diluant dans le diffuseur

L'observation des impulsions de Trichel et de streamers sur la courbe de tension est caractéristique d'une décharge filamentaire. Les valeurs de courant et de tension obtenues permettent de calculer la puissance effective de la décharge plasma :

$$P = U_{eff} \cdot I_{eff} \cdot \cos(\theta) \quad (\text{Equation III.3})$$

Nous avons fait varier la puissance de 30 à 55 W soit une variation de la tension de 8 à 11 kV, du courant de 50 à 60 mA avec une différence de phase de 85 à 88 °.

A partir de la puissance, la densité d'énergie peut être calculée grâce à l'équation suivante [16] :

$$E_d = \frac{P}{l \times v} n \quad (\text{Equation III.4})$$

avec E_d : densité d'énergie (J/cm^2), P : puissance de la décharge (W), n : nombre de passages sous l'électrode haute tension, l : longueur de la décharge (10 cm), v : vitesse de déplacement sous l'échantillon sous l'électrode haute tension (0,166 cm/s).

En faisant varier la puissance de 30 à 55 W, nous avons fait varier la densité d'énergie de $18*n J/cm^2$ à $33*n J/cm^2$ avec n : nombre de passages sous l'électrode haute tension.

I-C-2 Caractérisation de la décharge par spectroscopie d'émission optique

I-C-2-a Le principe

Les mesures spectroscopiques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible SpectruMM Spectrapro 500i équipé d'une matrice CCD (Coupled Charge Device). L'émission du plasma est recueillie au travers d'une fibre optique en silice de 200 μm de diamètre. La distance focale du spectromètre est de 0,5 m et le système est muni de trois réseaux :

- 150 traits. mm^{-1} (Domaine spectral : $\Delta\lambda = 300$ nm à 400 nm)
- 1200 traits. mm^{-1} (Domaine spectral : $\Delta\lambda = 35$ nm à 400 nm)
- 3600 traits. mm^{-1} (Domaine spectral : $\Delta\lambda = 2,5$ nm à 400 nm)

Au cours de l'étude, nous avons utilisé le réseau de 1200 traits. mm^{-1} . Le spectrophotomètre est équipé d'un détecteur matriciel à transfert de charges CCD de 1024 x 128 photodiodes jointives. Le rayonnement émis par le plasma est ensuite analysé par un contrôleur SPECTRUMM destiné à la spectroscopie haute performance rapide. Ce dernier assure la conversion du signal de l'analogique en digital (A/D) ainsi que le transfert des données à la vitesse d'un mégapixel par seconde.

L'ensemble est piloté par un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition (high speed PCI interface) et du logiciel Princeton Instrument's Spectrasense CCD qui permet de visualiser et de stocker les spectres obtenus sous forme d'une matrice 128 lignes x 1024 colonnes. L'ensemble du dispositif a été étalonné au préalable en longueur d'onde à l'aide de lampes spectrales basse pression (néon, mercure et argon).

Une ouverture a été aménagée dans l'enceinte du réacteur plasma DBD au centre de l'espace inter électrodes.

I-C-2-b Identification des états excités d'un plasma DBD à la pression atmosphérique pour un traitement dans la configuration à l'air

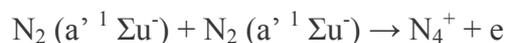
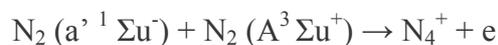
Les plasmas d'azote, oxygène et HMDSO à l'air confiné du réacteur ont été analysés par spectroscopie optique d'émission. L'observation de leurs spectres entre 700 et 900 nm, correspondant au domaine des états excités d' O_2 , montrent qu'ils ne présentent pas de pics

intenses caractéristiques susceptibles d'être identifiés. Dans la partie de 200 à 300 nm, nous n'observons pas les pics caractéristiques de SiO mais nous observons les pics du système γ NO ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) (figure III.6 (a)). Les spectres obtenus entre 300 et 440 nm, correspondant au domaine des états excités de N_2 , permettent d'identifier et de comparer les espèces radiatives présentes dans les différentes décharges.

Les spectres obtenus dans le cas d'un traitement à l'air (figure III.6 (b)) mettent en évidence l'existence de transitions radiatives du second système positif de N_2 ($C^3\Pi_u, v' \rightarrow B^3\Pi_g, v''$) ainsi que de transitions radiatives du premier système négatif de N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+, v' \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v''$). Les longueurs d'onde correspondantes aux différentes transitions que nous avons observées au sein de la décharge plasma DBD sont reportées dans les tableaux III.2 et II.3.

Nous pouvons également remarquer la présence des bandes intenses du système violet CN ($^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$) à 388 nm dans le cas de la configuration à l'air. Les longueurs d'onde correspondantes aux transitions observées au sein de la décharge sont rassemblées dans le tableau III.4. L'émission CN peut être due à l'excitation électronique ou à la recombinaison des atomes C et N ^[20].

Outre les mécanismes d'excitation et d'ionisation au sein de la décharge plasma par impact direct d'électron, le principal mécanisme de transfert énergétique s'effectue par collisions entre molécules métastables N_2 , créant une source d'électrons par des processus d'ionisation de type Penning ^[5, 20] :



Ces réactions ont été proposées pour une décharge en azote pur. Néanmoins, compte tenu de la teneur non-négligeable de l'oxygène dans la zone de décharge, les métastables d'azote sont consommés d'où l'obtention d'une décharge filamentaire.

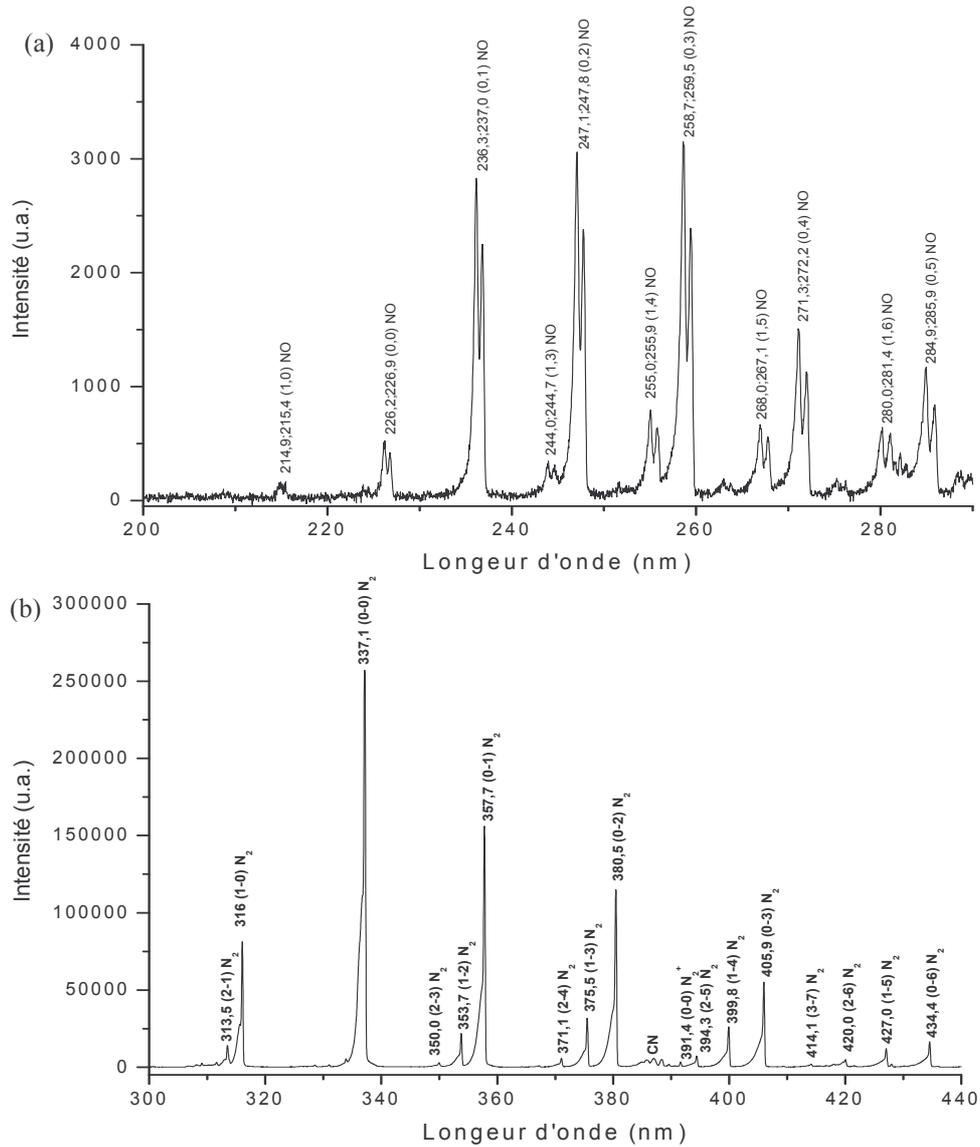


Figure III.6 : Spectre d'émission de la décharge à l'air du réacteur plasma DBD dans le domaine spectral : (a) 200-290 nm ; (b) 300-440 nm
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance = 50 W)

SECOND SYSTEME POSITIF DE N ₂		
C ³ Πu, v' → B ³ Πg, v''		
Séquence (Δv = v'' - v')	v' → v''	Longueur d'onde λ (nm)
- 1	2 → 1	313,6
	1 → 0	315,9
0	0 → 0	337,1
+ 1	2 → 3	350,0
	1 → 2	353,7
	0 → 1	357,7
+ 2	2 → 4	371,1
	1 → 3	375,5
	0 → 2	380,5
+ 3	2 → 5	394,3
	1 → 4	399,8
	0 → 3	405,9
+ 4	2 → 6	420,0
	1 → 5	427,0
	0 → 4	434,4

Tableau III.2 : Longueurs d'onde des transitions du second système positif de N₂ [4]

PREMIER SYSTEME NEGATIF DE N_2^+		
$B^2 \Sigma u^+, v' \rightarrow X^2 \Sigma g^+, v''$		
Séquence ($\Delta v = v'' - v'$)	$v' \rightarrow v''$	Longueur d'onde λ (nm)
0	0 \rightarrow 0	391,4

Tableau III.3 : Longueur d'onde de transition du premier système négatif de N_2^+ [4]

SYSTEME VIOLET DE CN		
$^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$		
Séquence ($\Delta v = v'' - v'$)	$v' \rightarrow v''$	Longueur d'onde λ (nm)
0	0 \rightarrow 0	388,3
	1 \rightarrow 1	387,1
	2 \rightarrow 2	386,1
	3 \rightarrow 3	385,4
	4 \rightarrow 4	385,1

Tableau III.4 : Longueur d'onde de transition du système violet de CN [4]

II. Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues sous atmosphère d'air

II-A Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt

Dans cette partie, nous avons étudié quatre paramètres opératoires : la puissance, le nombre de passages, le débit d'oxygène et le débit d'HMDSO.

L'épaisseur des films a été mesurée en se basant sur les clichés MEB. Nous avons utilisé le rapport entre l'épaisseur et le temps réel de traitement afin de déterminer la vitesse de dépôt. Plusieurs valeurs d'épaisseur ont été relevées sur le même dépôt (sur 1 cm²) afin de contrôler l'homogénéité en épaisseur des films.

II-A-1 Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

La morphologie des films déposés à différentes puissances a été étudiée par MEB (figures III.7 et III.8). Le tableau III.5 regroupe les différences de morphologie en fonction de la puissance.

Nous avons illustré sur la figure III.9 la variation de la vitesse de croissance du dépôt en fonction de la puissance. Lorsque l'on augmente la puissance, la vitesse de dépôt augmente presque linéairement : en augmentant la puissance du plasma, on augmente la densité électronique et/ou l'énergie moyenne des électrons. Il y a alors plus d'électrons dont l'énergie permet d'ioniser ou de dissocier le précurseur. La vitesse de croissance des dépôts est contrôlée par la vitesse de réaction de décomposition du monomère. S. E. Babayan et al. [6], qui ont utilisé un système de jet à plasma RF à 13,56 MHz, ont montré le même phénomène.

Nous pouvons remarquer une forte diminution de l'homogénéité en épaisseur des couches à forte puissance (à partir de 50 W) (figure III.9), ainsi que l'apparition de creux à la

surface de la couche pour une puissance de 55 W (figure III.8(c)) du fait de l'augmentation du bombardement des ions, des électrons et des espèces réactives.

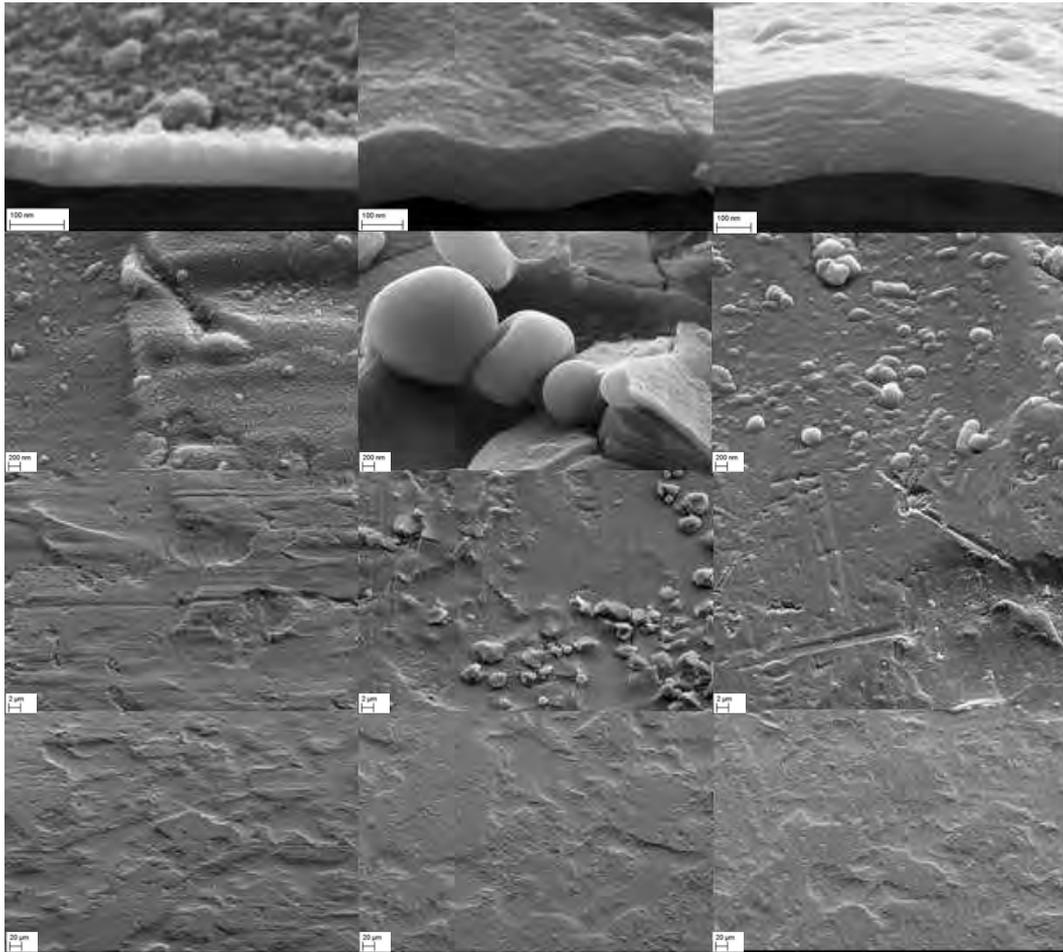


Figure III.7 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différentes puissances, (a) 30 W, (b) 35 W, (c) 40 W
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

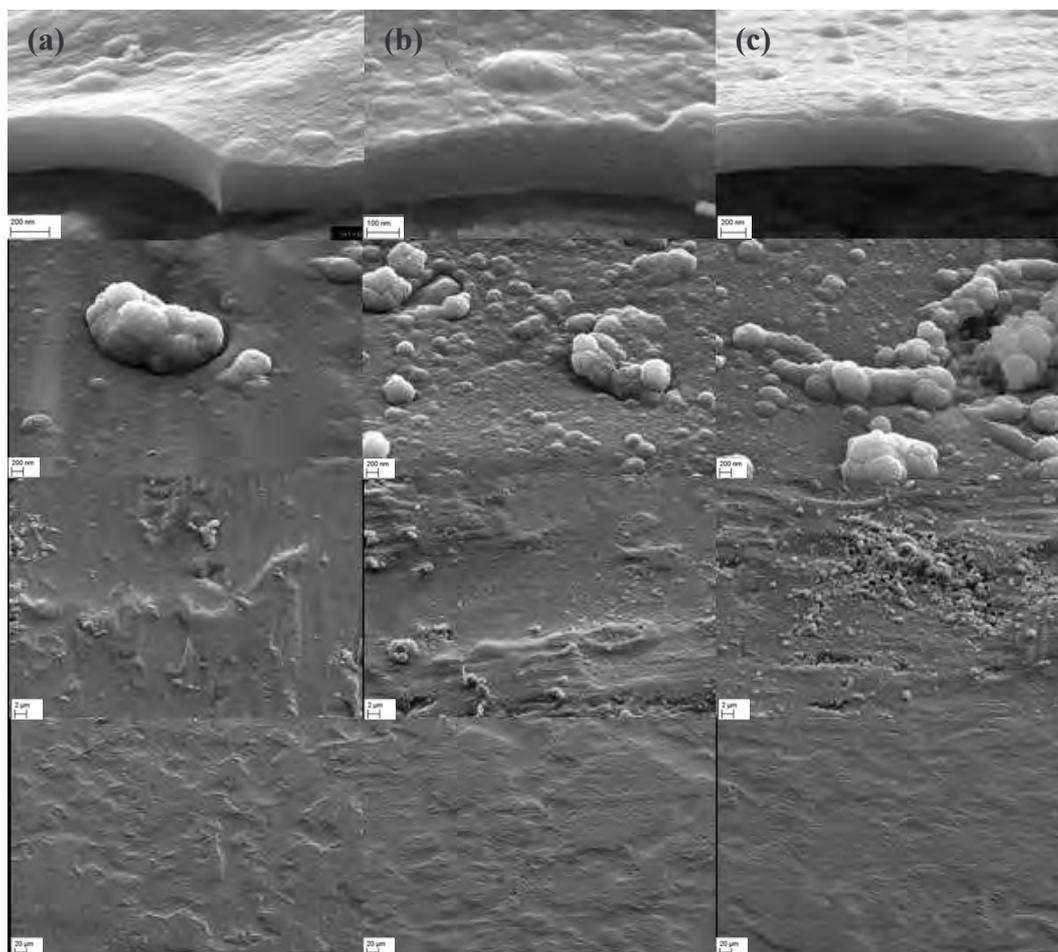


Figure III.8 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différentes puissances, (a) 45 W, (b) 50 W, (c) 55 W
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{diluant} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, puissance variable, 20 passages)

Puissance	> 30 W	30 W	35 W	40 W	45 W	50 W	55 W	> 55 W
Figure		III.8(a)	III.8(b)	III.8(c)	III.9(a)	III.9(b)	III.9(c)	
Épaisseur (nm)		76	146	177	237	345	376	
Homogénéité en épaisseur		oui	oui	moyenne	oui	non	non	
Vitesse de dépôt (nm/s)		6	12	15	20	29	31	
Aspect de surface		Rugueuse	Lisse	Lisse	Lisse	Lisse	Lisse	
Agrégats de surface		non	oui	oui	oui	oui	oui	
Craquelures		non	oui	non	non	non	non	
Creux		non	non	non	non	non	oui	

Tableau III.5 : Récapitulatif des informations obtenues par MEB sur les films déposés à différentes puissance

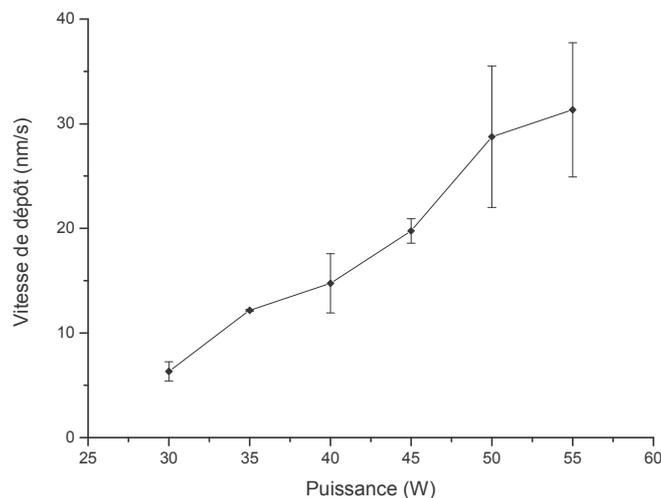


Figure III.9 : Vitesse de croissance des films en fonction de la puissance
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

II-A-2 Influence du nombre de passages sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

Nous pouvons remarquer d'une part que l'épaisseur de la couche augmente avec le nombre de passages (c'est-à-dire le temps de traitement) et d'autre part que le nombre et la taille des particules composées de clusters de plus petites tailles augmentent également (figure III.10 et III.11). A partir de 50 passages (figure III.11), une structure en multicouches apparaît et pour un nombre de passages de 70, il y a coalescence des particules et une forte hétérogénéité des dépôts.

La figure III.12 montre la vitesse de dépôt en fonction du nombre de passages. Lorsque l'on augmente le nombre de passages, la vitesse de croissance reste à peu près constante, mais pour 70 passages, elle augmente considérablement et l'homogénéité de la couche diminue fortement. La notion de vitesse de dépôt (nm/s) traduit le flux de matière agrégée sous l'action des paramètres flux de HMDSO et puissance. Il faut souligner que la vitesse de dépôt devrait être indépendante du nombre de passages, néanmoins, le substrat s'échauffe au bout de 50 passages ce qui pourrait modifier la cinétique et le mode de croissance de la couche. De plus, le mode de croissance change du fait de l'apparition d'excroissances de type chou-fleur.

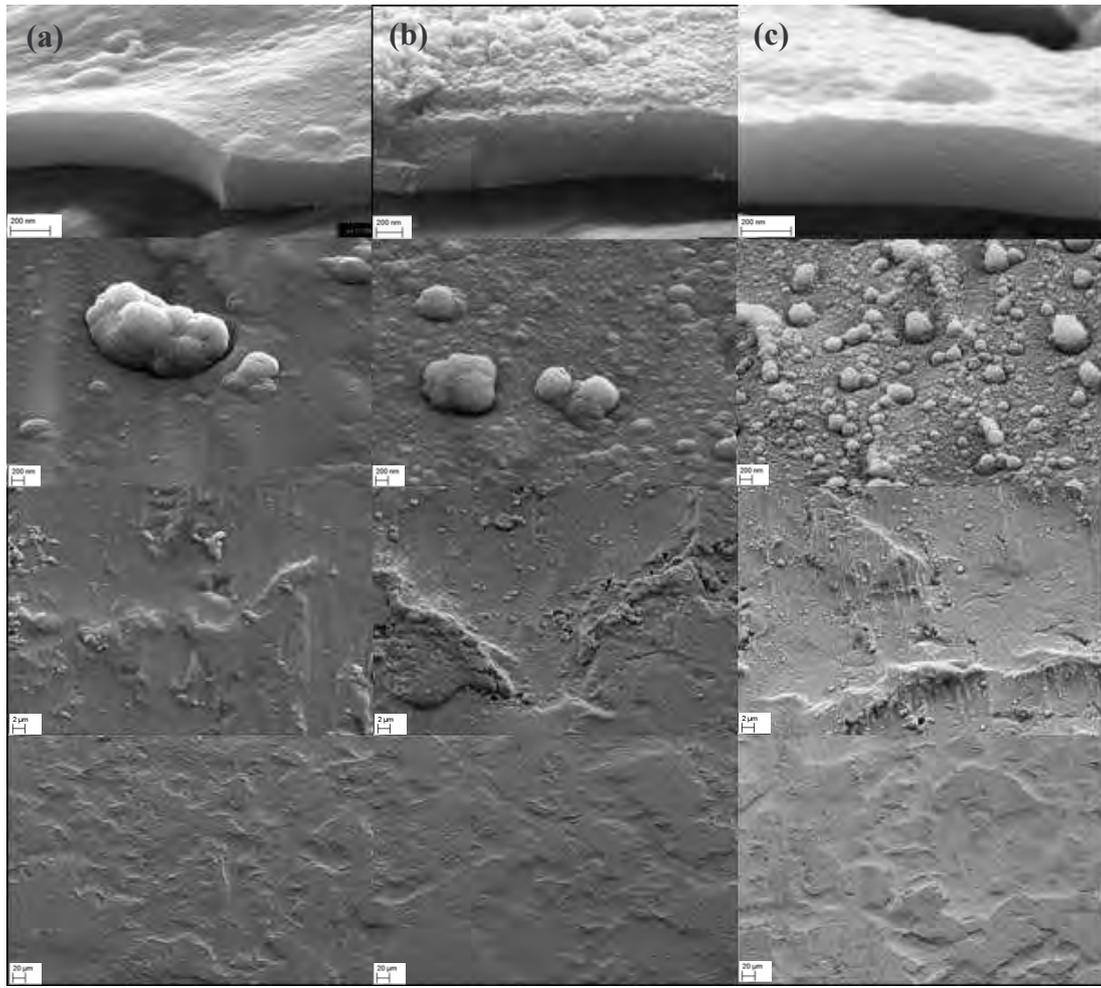


Figure III.10 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés avec différents nombres de passages, (a) 20 passages, (b) 30 passages, (c) 40 passages
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable)

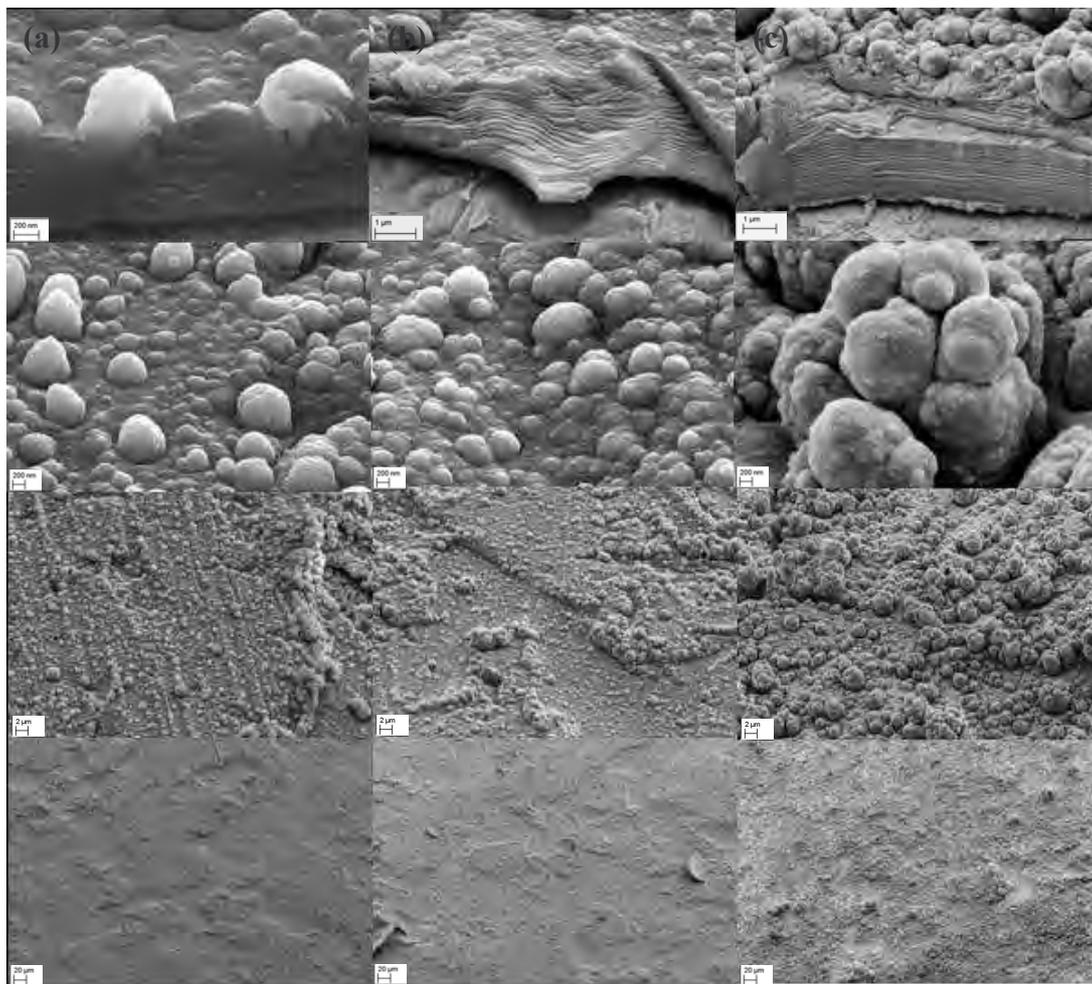


Figure III.11 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés avec différents nombres de passages, (a) 50 passages, (b) 60 passages, (c) 70 passages
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable)

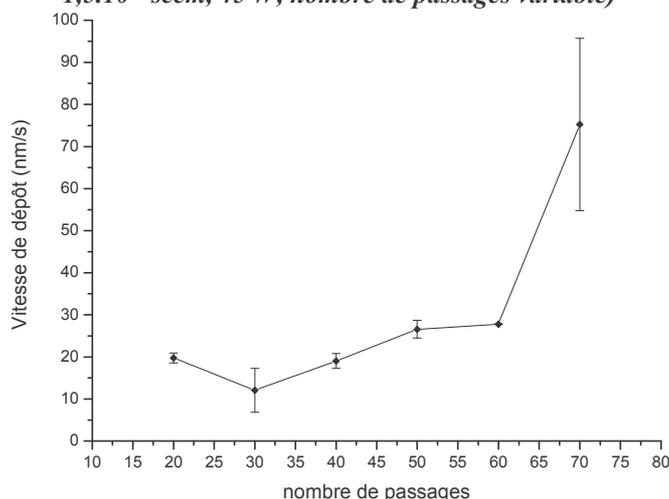


Figure III.12 : Vitesse de croissance des films en fonction du nombre de passages
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable)

II-A-3 Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

Nous pouvons remarquer, sur la figure III.13(a), que, sans ajout d'oxygène dans le diffuseur, le dépôt a une microstructure en chou-fleur. Q. Chen et al. [7] ont également observé

le même type de structure pour une puissance équivalente (40 W). En ajoutant de l'oxygène (figure III.13(b)), on remarque que la couche devient dense, continue et homogène, avec toutefois quelques particules. En augmentant encore l'oxygène (100 sccm, figure III.13(c)), les particules sont plus grosses et plus nombreuses. De plus, des craquelures (écaillements) apparaissent. Pour des débits d'oxygène encore plus importants (figure III.14), nous observons toujours la présence de particules, mais il n'y a plus de craquelures et l'épaisseur est moindre.

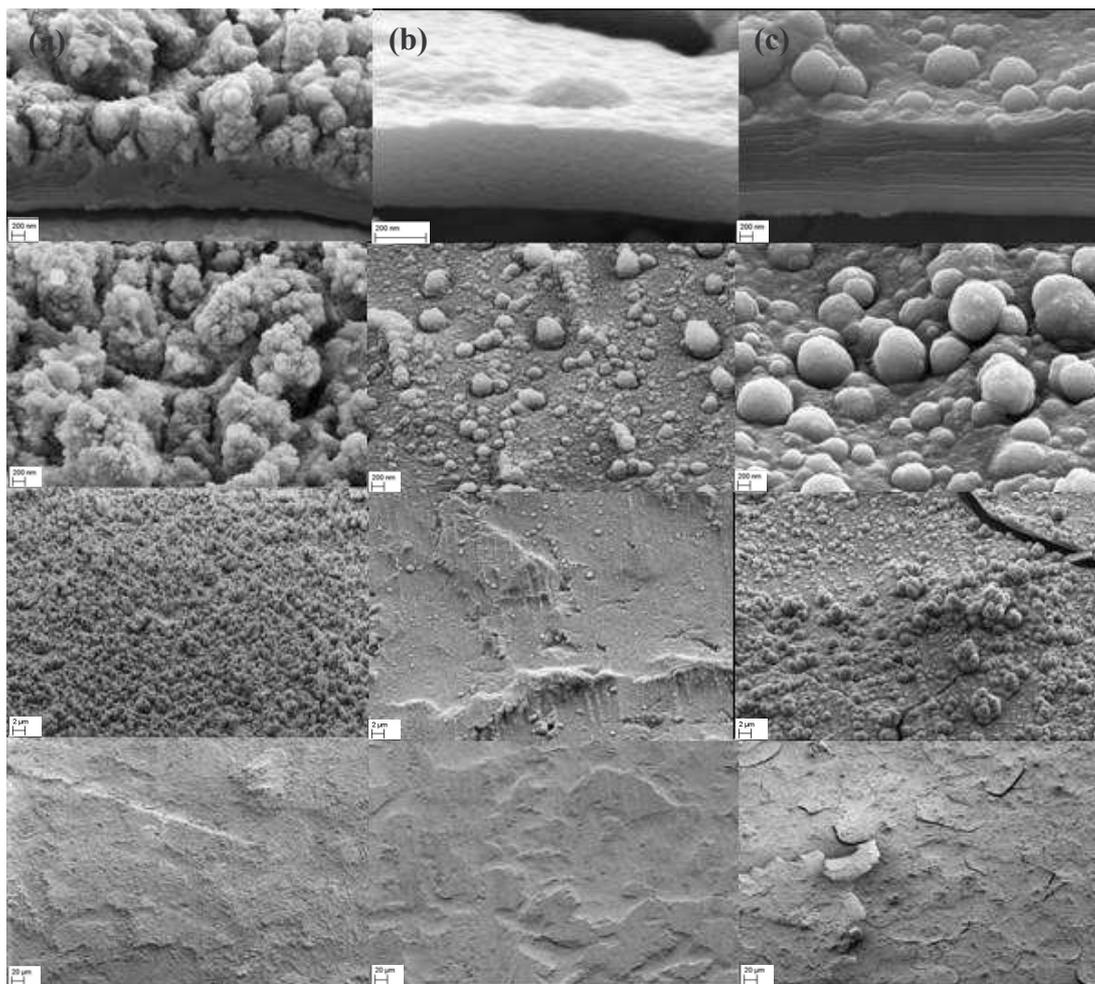


Figure III.13 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits d'oxygène, (a) 0 sccm, (b) 50 sccm, (c) 100 sccm
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W, 40 passages)

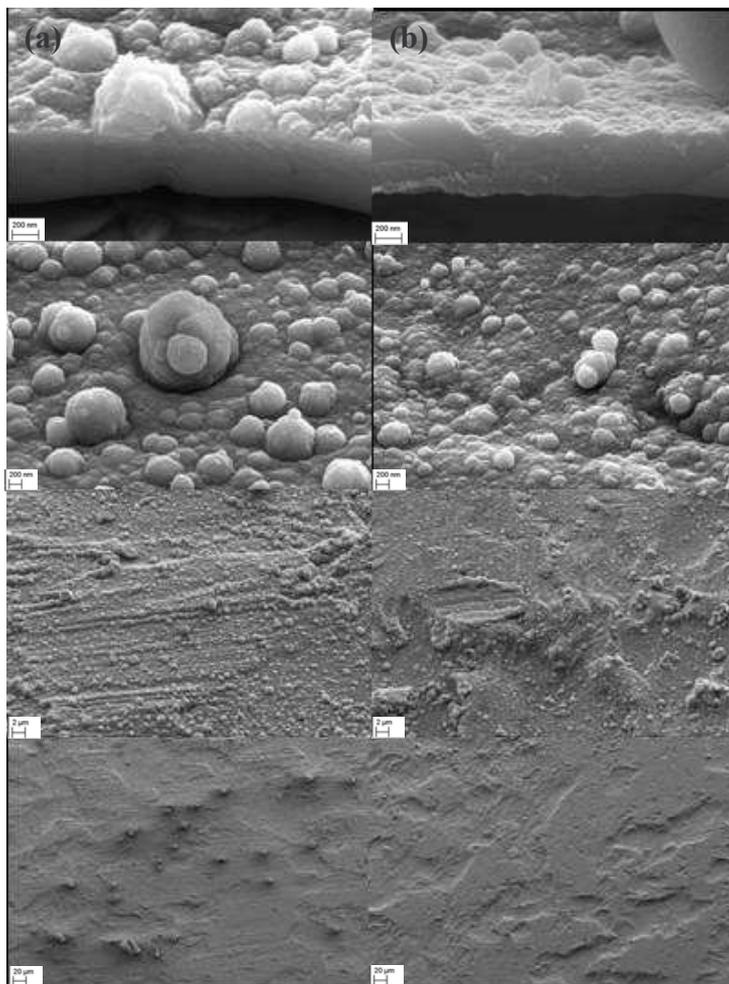


Figure III.14 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits d'oxygène, (a) 150 sccm, (b) 200 sccm
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^2 \text{ sccm}$, 45 W, 40 passages)

La figure III.15 représente la vitesse de croissance des films en fonction du débit d'oxygène. Nous pouvons remarquer que l'ajout d'oxygène diminue la vitesse de dépôt. Cette diminution peut être expliquée par le fait que le type de croissance change. La structure du film sans oxygène est de type chou-fleur (croissance par îlots), avec vraisemblablement du vide (ce qui sera confirmé par les analyses ellipsométriques, paragraphe II-C), tandis que celle avec oxygène est plus dense (croissance mixte). Puis lorsque nous augmentons le débit, la vitesse de dépôt s'accroît dans un premier temps (la vitesse de dépôt est limitée en terme de débit d'oxygène), mais avec une homogénéité moindre, puis, dans un deuxième temps, elle diminue. Comme dans le cas des dépôts obtenus dans le chapitre précédent à basse pression, la vitesse de croissance atteint un maximum (à 100 sccm). Ceci est dû à l'équilibre entre la quantité de monomère introduit dans la décharge et celle d'oxygène nécessaire pour décomposer le monomère en fragment polymérisable. Pour un débit supérieur en oxygène, les chaînes de Si-O-Si peuvent être coupées du fait d'un changement de l'aspect énergétique de la décharge (diminution de la densité électronique et/ou augmentation de la température électronique), ce qui induit une diminution de la vitesse de dépôt.

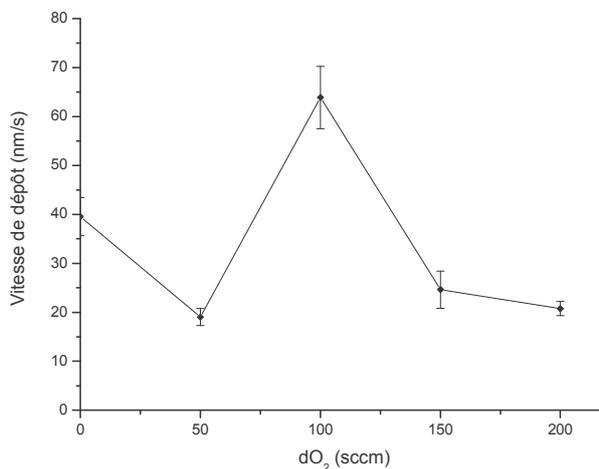


Figure III.15 : Vitesse de croissance des films en fonction du débit d'oxygène
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W, 40 passages)

II-A-4 Influence du débit de monomère sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

Sur les figures III.16(a) et (b) ($d(N_2)_{\text{porteur}} = 20 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 3 \cdot 10^{-3} \text{ sccm}$ et $d(N_2)_{\text{porteur}} = 40 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 6 \cdot 10^{-3} \text{ sccm}$), nous pouvons remarquer que les dépôts sont très fins, lisses et sans particule. En augmentant le débit de monomère (figure III.16(c) et (d)), l'épaisseur augmente et des creux apparaissent. Pour un débit de 100 sccm en azote et de $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$ en monomère (figure III.17(a)), nous remarquons qu'il n'y a plus de creux, mais des particules sont apparues. Pour des débits supérieurs (figure III.17(b) et (c)), le nombre de particules augmente et des craquelures apparaissent.

La figure III.18 représente la vitesse de croissance des films en fonction du débit de monomère. La vitesse de dépôt augmente quasi linéairement avec le débit de monomère. S. E. Babayan et al. ^[6], ainsi que G.R. Nowling and al. ^[8] ont également montré cette dépendance entre la vitesse de croissance et le débit de monomère. Nous pouvons également remarquer que, pour un débit d'azote de 200 sccm et de monomère de $3 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, l'homogénéité de la couche a fortement diminué.

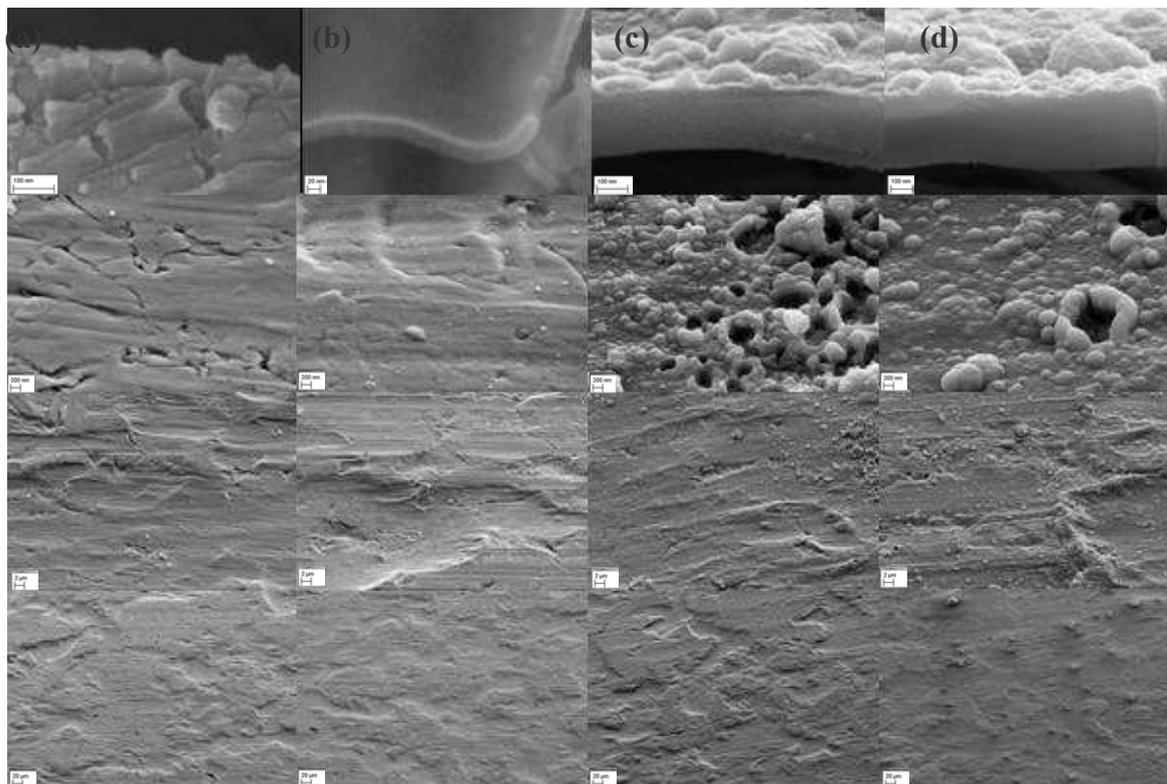


Figure III.16 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits de monomère, (a) $d(N_2)_{porteur} = 20 \text{ sccm}$, $dHMDSO} = 3.10^{-3} \text{ sccm}$, (b) $d(N_2)_{porteur} = 40 \text{ sccm}$, $dHMDSO} = 6.10^{-3} \text{ sccm}$, (c) $d(N_2)_{porteur} = 60 \text{ sccm}$, $dHMDSO} = 9.10^{-3} \text{ sccm}$, (d) $d(N_2)_{porteur} = 80 \text{ sccm}$, $dHMDSO} = 1,2.10^{-2} \text{ sccm}$ (conditions expérimentales : $d(N_2)_{diluant} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{porteur} + HMDSO$ variable, 45 W, 40 passages)

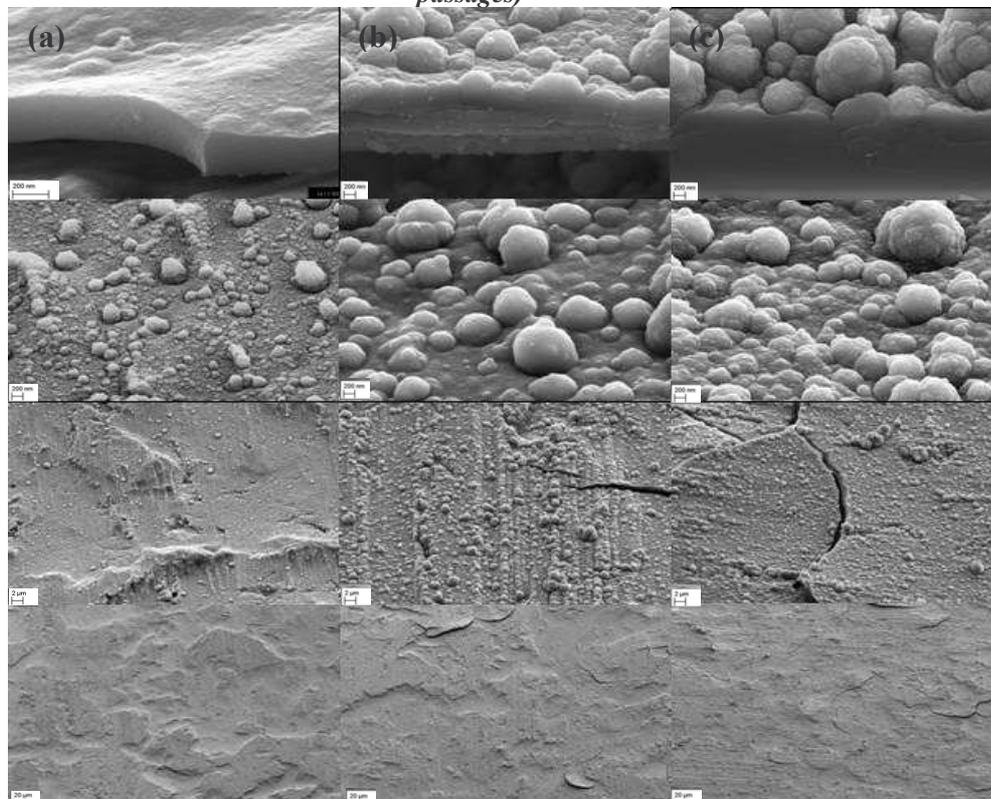


Figure III.17 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits de monomère, (a) $d(N_2)_{porteur} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO} = 1,5.10^{-2} \text{ sccm}$, (b) $d(N_2)_{porteur} = 150 \text{ sccm}$, $dHMDSO} = 2,25.10^{-2} \text{ sccm}$, (c) $d(N_2)_{porteur} = 200 \text{ sccm}$, $dHMDSO} = 3.10^{-2} \text{ sccm}$ (conditions expérimentales : $d(N_2)_{diluant} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{porteur} + HMDSO$ variable, 45 W, 40 passages)

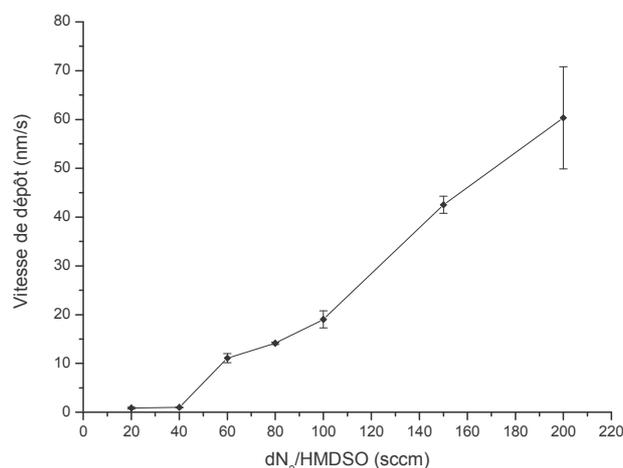


Figure III.18 : Vitesse de croissance des films en fonction du débit de monomère
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable (1/1, 5.10^4), 45 W, 40 passages)

II-B Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface

La composition chimique des couches en fonction des paramètres opératoires a été étudiée à partir de mesures FTIR et les modifications de l'énergie de surface ont été examinées à l'aide de la technique de mesure de la mouillabilité des surfaces par angle de contact.

II-B-1 Influence de la puissance

II-B-1-a Analyses FTIR

La figure III.19 présente les spectres d'absorption de films déposés à différentes puissances. L'intensité des bandes d'absorption Si-O-Si augmente avec la puissance, avec l'augmentation d'épaisseur des couches (pic à 1064 cm^{-1} et à environ 800 cm^{-1} attribué à Si-O-Si). La bande d'absorption à 1263 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de Si-CH₃ dans Si(CH₃)_n (n = 1, 2 ou 3), elle reste très faible ce qui implique que le monomère est bien décomposé avant le dépôt. Les groupements OH (3450 cm^{-1} , élongation des liaisons O-H associées par liaisons hydrogène et 3650 cm^{-1} , élongation des liaisons O-H dans les SiOH libres) traduisent les fonctions silanols des couches produites. Cette identification est confirmée par la présence d'un pic à 930 cm^{-1} attribuée au mode de torsion de Si-OH. Ces résultats expriment la transformation du monomère HMDSO dans la décharge DBD à pression atmosphérique avec élimination complémentaire des groupements carbonés résiduels par impact des espèces actives d'oxygène moléculaire et atomique capable de produire la gravure chimique des espèces carbonés résiduelles. De plus, nous avons vu, sur le spectre de spectroscopie d'émission optique (figure III.6), que l'azote joue également un rôle dans l'élimination du carbone, puis que le système violet CN a été détecté.

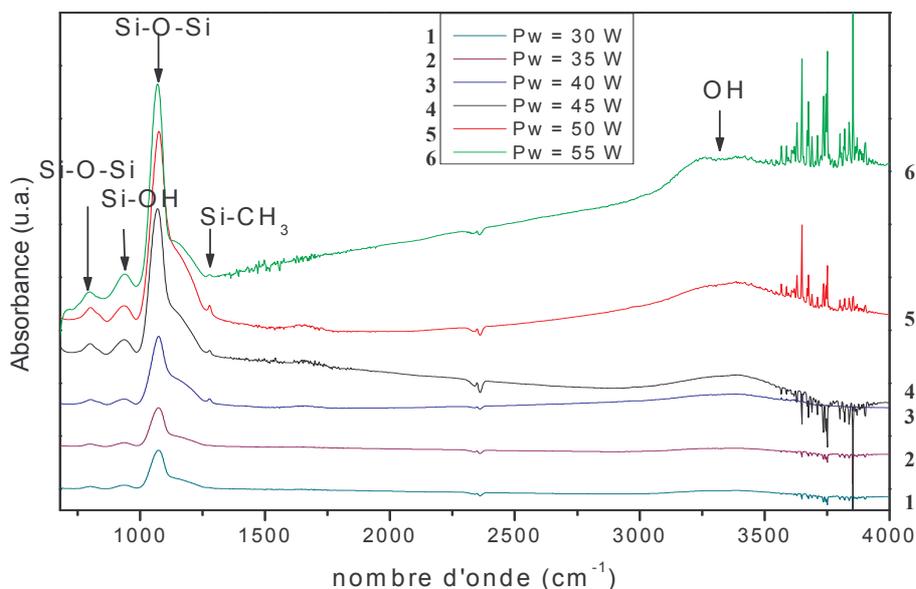


Figure III.19 : Spectres FTIR des films déposés à différentes puissances
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

La figure III.20 montre l'évolution du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si et celui à 930 cm^{-1} correspondant aux liaisons silanols. Nous constatons que le pic d'absorption correspondant à Si-O-Si augmente avec la puissance, tandis que celui à 930 cm^{-1} croît et se stabilise à partir d'une puissance de 45 W. En ce qui concerne le pic à 1263 cm^{-1} lié aux fonctions SiCH_3 , sa très faible intensité traduit l'élimination efficace des fonctions carbonées du précurseur par les espèces excitées d'oxygène moléculaire et atomique.

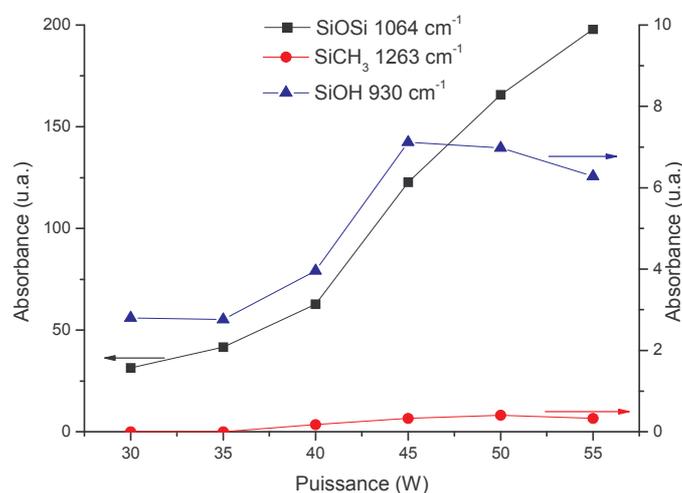


Figure III.20 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction de la puissance
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

Le rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH_3 (1263 cm^{-1}) (figure III.21) souligne l'élimination importante du carbone avec la puissance de la décharge. Ces résultats sont en accord avec ceux de Q. Chen et al. [7] qui a utilisé une décharge à la pression atmosphérique de type DBD à 26 kHz. Le rapport d'intensité des pics Si-OH (930 cm^{-1}) et Si-

O-Si (1064 cm^{-1}) (figure III.22) souligne la disparition des fonctions silanols Si-OH avec la puissance. T. B. Casserly et al. [9] ainsi que M. Creatore [17] et al. ont mis en évidence les mêmes comportements. La condensation des groupements silanols vicinaux sous l'action des espèces réactives issues de O_2 et O et des électrons de la décharge produit des liaisons Si-O-Si avec élimination des fonctions OH et probablement un début de gravure des films déposés.

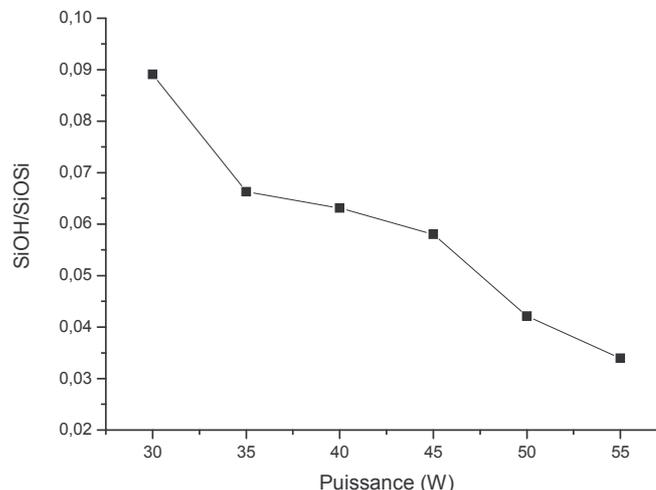
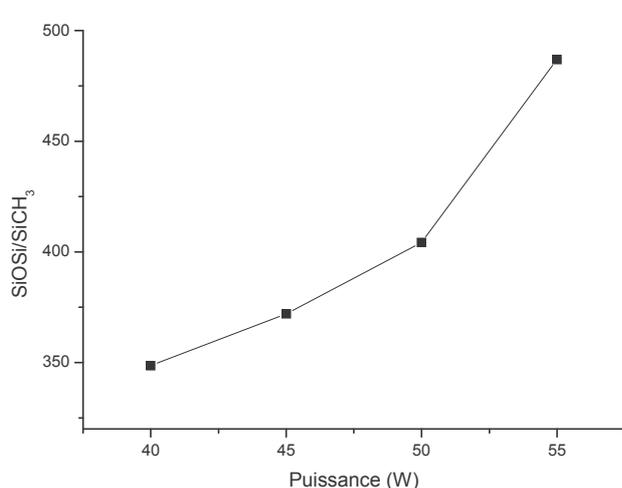


Figure III.21 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et Si-CH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction de la puissance **Figure III.22 : Rapport d'intensité des pics Si-OH (930 cm^{-1}) et Si-O-Si (1064 cm^{-1}) en fonction de la puissance**

(conditions expérimentales : $d(\text{N}_2)_{\text{diluant}} = 9000\text{ sccm}$, $d\text{O}_2 = 50\text{ sccm}$, $d(\text{N}_2)_{\text{porteur}} = 100\text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

II-B-1-b Evolution de l'énergie de surface

L'évolution de l'angle de contact en fonction de la puissance (figure III.23) permet d'accéder à l'énergie de surface des films produits. Pour les aciers traités, l'angle de contact est inférieur ou égal, sauf dans un cas, par rapport à l'acier non traité. Pour les aciers traités, nous observons un seuil entre 30 et 40 W puis une forte augmentation pour 45 W et enfin une diminution de l'angle de contact.

A basse puissance, les dépôts sont plus hydrophiles que l'acier du fait de la présence de liaisons Si-O et Si-OH (liaisons hydrophiles) et de la très faible teneur en carbone (liaisons carbonées non visibles sur le spectre FTIR pour 30 et 35 W, voir paragraphe II-B-1-a). En augmentant la puissance, l'épaisseur des couches augmente ainsi que la teneur en carbone (apparition à partir de 40 W des liaisons carbonées, voir paragraphe II-B-1-a), d'où l'augmentation de l'angle de contact. Toutefois, aux plus fortes puissances (50 et 55 W), l'angle de contact est plus faible qu'à 45 W du fait des défauts apparus à forte puissance (creux, voir clichés MEB paragraphe II-A-1, figure III.8) et de l'augmentation des liaisons Si-O-Si.

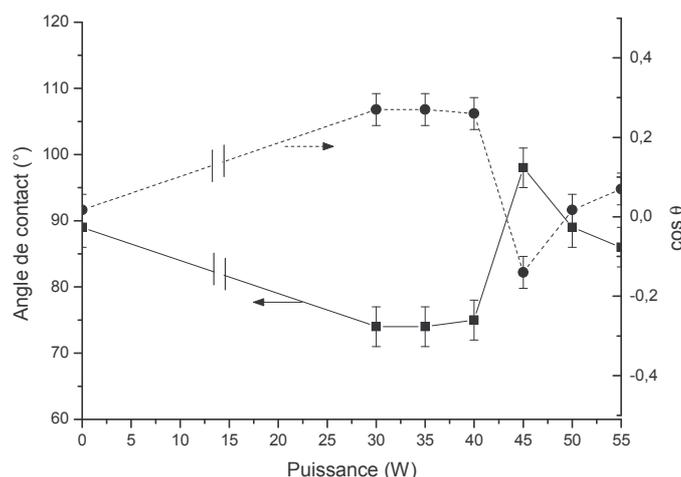


Figure III.23 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiOx sous air ambiant en fonction de la puissance
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

II-B-2 Influence du nombre de passages

II-B-2-a Analyses FTIR

L'intensité des spectres augmente avec le nombre de passages (figure III.24), c'est-à-dire avec l'augmentation de l'épaisseur des couches. Nous observons les mêmes pics d'absorption que précédemment.

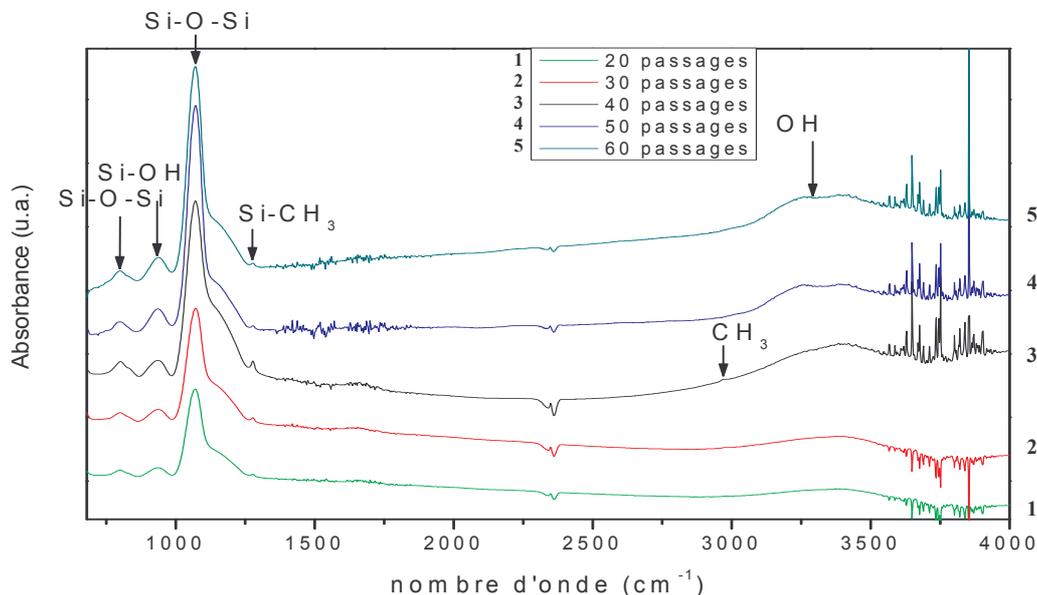


Figure III.24 : Spectres FTIR des films déposés avec différents nombres de passages
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W, nombre de passages variable)

L'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si, de celui à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃ et de celui à 930 cm^{-1} attribué à SiOH (figure III.25) traduit l'évolution de la composition chimique de la couche. L'intensité du pic Si-O-Si augmente avec le nombre de passages puis atteint un palier. Il en est de même pour le pic SiCH₃ et SiOH.

Soulignons que le rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH₃ (1263 cm^{-1}) (figure III.26) reste constant avec le nombre de passages, ainsi que le rapport d'intensité des pics Si-OH (930 cm^{-1}) et Si-O-Si (1064 cm^{-1}) (figure III.27). Le mécanisme de déposition reste donc constant au cours du temps.

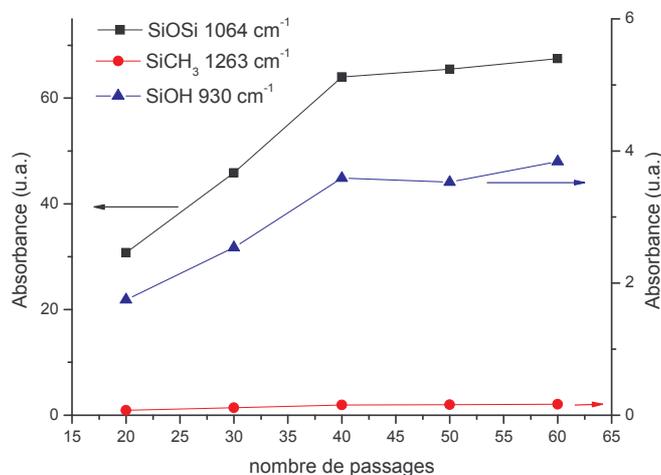


Figure III.25 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction du nombre de passages

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000\text{ sccm}$, $dO_2 = 50\text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100\text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable)

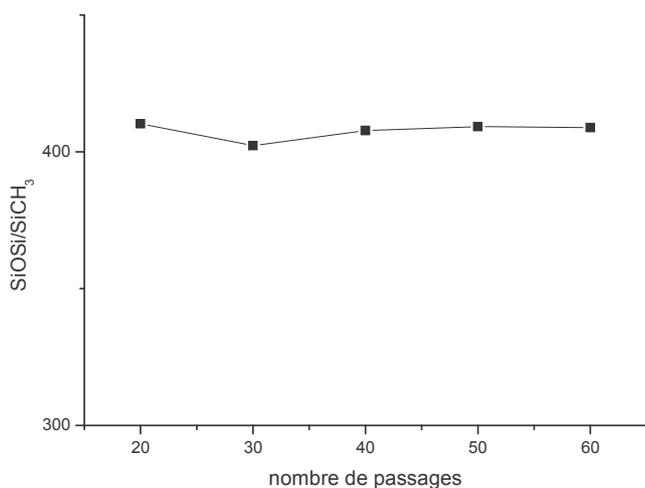


Figure III.26 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction du nombre de passages

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000\text{ sccm}$, $dO_2 = 50\text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100\text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable)

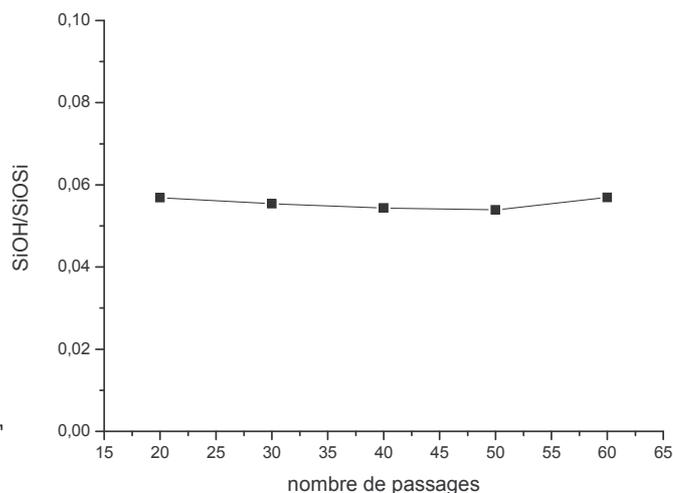


Figure III.27 : Rapport d'intensité des pics Si-OH (930 cm^{-1}) et Si-O-Si (1064 cm^{-1}) en fonction du nombre de passage

II-B-2-b Evolution de l'énergie de surface

L'angle de contact augmente en fonction du nombre de passages (figure III.28) du fait de l'augmentation de la rugosité de surface (particules et agglomérat, clichés MEB paragraphe II-A-2). Pour 20 passages, nous avons obtenu un dépôt hydrophobe. L'augmentation du nombre de passages ne modifie pas la composition chimique du film, mais on observe une augmentation de la rugosité qui contribue à renforcer l'hydrophobicité du matériau.

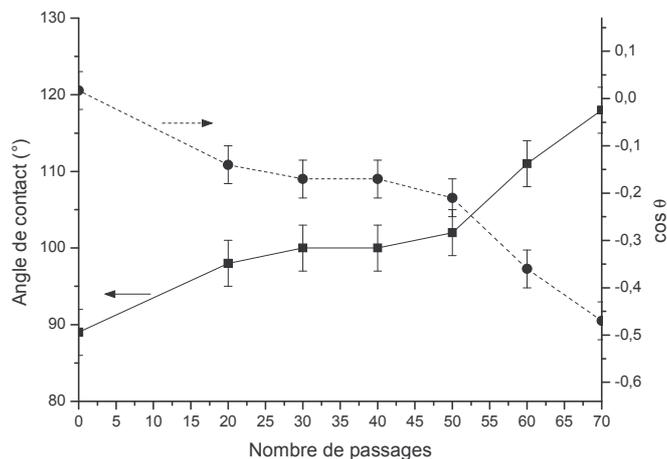


Figure III.28 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiOx sous air ambiant en fonction du nombre de passages
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{diluant} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 45 W, nombre de passages variable)

II-B-3 Influence du débit d'oxygène

II-B-3-a Analyses FTIR

La figure III.29 présente les spectres d'absorption de films déposés à différents débits d'oxygène. Nous observons les mêmes pics d'absorption que précédemment.

L'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si, de celui à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃ et de celui à 930 cm^{-1} attribué à SiOH (figure III.30) souligne l'efficacité de la réaction de décomposition du HMDSO même sans ajout d'oxygène. La teneur en carbone est très faible. La présence des 9000 sccm d'azote dans le diffuseur et éventuellement de l'oxygène de l'air dans l'enceinte du réacteur procèdent à l'élimination de fonctions carbonées. L'augmentation du débit d'oxygène provoque une augmentation de l'intensité des pics Si-O-Si et Si-OH, tandis que celle du pic Si-CH₃ diminue. L'oxygène favorise la décomposition en phase gazeuse des molécules de HMDSO, la formation de précurseurs intermédiaires ainsi que la formation de produits stables volatils à bas poids moléculaire, comme l'eau, le CO₂ ou le CO, d'où une diminution de la teneur en carbone dans les couches. Y. Sawada et al. ^[11] (décharge APG à 1 kHz) ont montré que, dans leur décharge dans l'hélium, sans ajout d'oxygène, leurs couches conservent la structure du monomère. Avec l'ajout d'oxygène, la teneur en carbone diminue. Tandis que Q. Chen et al. ^[7] (décharge DBD à 26 kHz) ont montré que, même sans ajout d'oxygène, ils ont pu obtenir des couches d'oxyde de silicium sans carbone du fait de travailler à l'air ambiant.

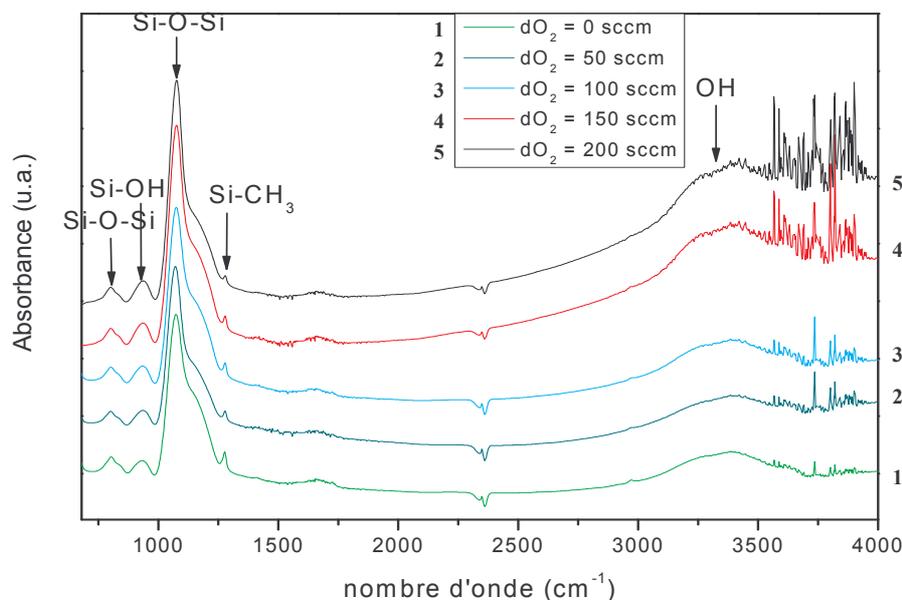


Figure III.29 : Spectres FTIR des films déposés à différents débits d'oxygène
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , 40 passages)

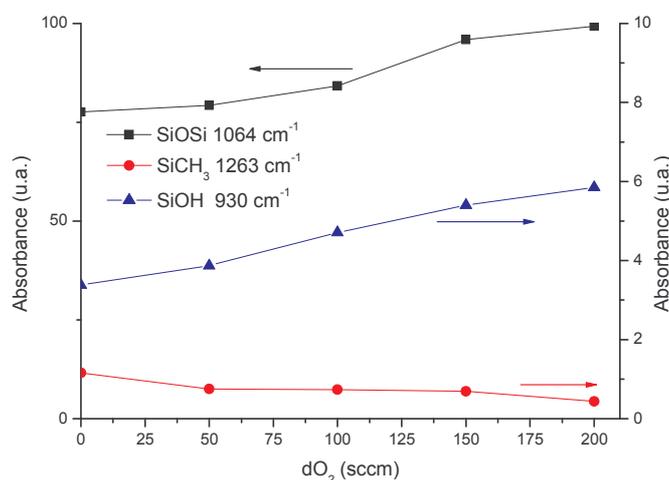


Figure III.30 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction du débit d'oxygène
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , 40 passages)

Le rapport d'intensité des pics Si-O-Si et Si-CH₃ (figure III.31) indique une diminution de la teneur en carbone dans les couches avec l'augmentation du débit d'oxygène. Tandis que le rapport d'intensité des pics Si-OH et Si-O-Si (figure III.32) montre une augmentation des liaisons Si-OH avec l'augmentation du débit d'oxygène. A basse pression, E. Angelini et al. ^[12] ont également montré cette augmentation des groupements silanols avec l'augmentation du débit d'oxygène.

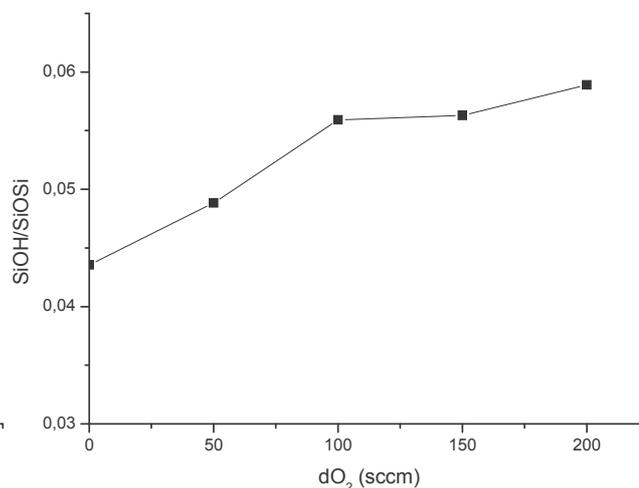
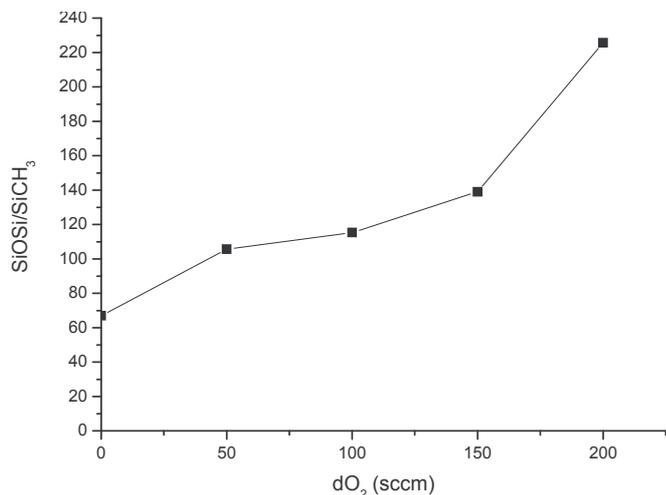


Figure III.31 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et Si-CH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction du débit d'oxygène
Figure III.32 : Rapport d'intensité des pics Si-OH (930 cm^{-1}) et Si-O-Si (1064 cm^{-1}) en fonction du débit d'oxygène
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000\text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100\text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^2\text{ sccm}$, 45 W , 40 passages)

II-B-3-b Evolution de l'énergie de surface

Les dépôts effectués sans ajout d'oxygène dans le diffuseur sont très hydrophobes (figure III.33), même si l'IR a montré une teneur très faible en liaisons carbonées dans la structure chimique des couches. La photo III.2 représente une goutte d'eau sur une couche d'oxyde de silicium très hydrophobe. Cette hydrophobicité est due à la présence conjointe de carbone et d'une structure rugueuse de la couche (structure en chou-fleur, voir clichés MEB paragraphe II-A-3). Lorsque de l'oxygène est ajouté, l'angle de contact diminue fortement puis décroît linéairement avec l'augmentation du débit d'oxygène. L'ajout d'oxygène induit une diminution de la teneur en carbone (Si-C et C-H), et une augmentation des liaisons Si-O, ce qui entraîne une diminution du caractère hydrophobe. De plus la structure en chou-fleur n'est plus observée.

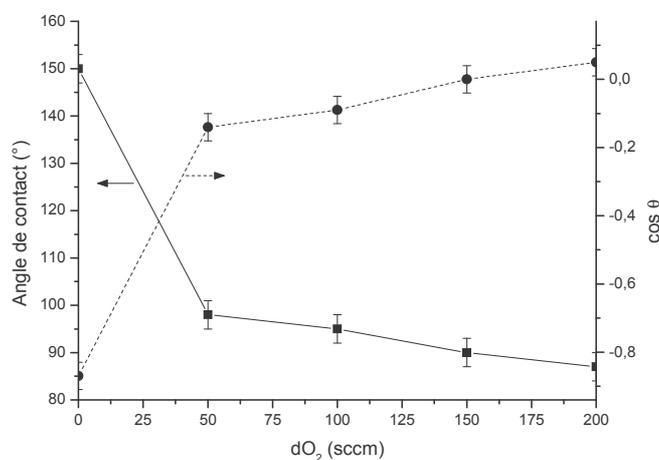


Figure III.33 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiOx sous air ambiant en fonction du débit d'oxygène
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000\text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100\text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^2\text{ sccm}$, 45 W , 40 passages)



Photo III.2 : Goutte d'eau sur une plaque d'acier recouverte d'oxyde de silicium, $\theta = 150^\circ$
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W, 40 passages)

II-B-4 Influence du débit d'HMDSO

II-B-4-a Analyses FTIR

Les spectres d'absorption des films déposés à différents débits de monomère (figure III.34) présentent les mêmes pics d'absorption que précédemment mais également, pour les débits plus élevés de HMDSO (à partir de $d(N_2)_{\text{porteur}} = 125 \text{ sccm}$ et $d\text{HMDSO} = 1,88 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$), un pic d'absorption à 840 cm^{-1} attribué à l'élongation de Si-CH₃ dans le groupement Si-(CH₃)₃, un à 1410 cm^{-1} dû à la déformation de CH₂ et CH₃ et un à 2965 cm^{-1} attribué à l'élongation asymétrique de CH₃. Q. Chen et al. [7] ont également montré qu'en augmentant le débit d'HMDSO, des pics d'absorption supplémentaires correspondant à des liaisons carbonés apparaissent. Nous remarquons également que l'intensité des spectres augmente avec le débit de monomère. Ceci est dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches (paragraphe II-A-4).

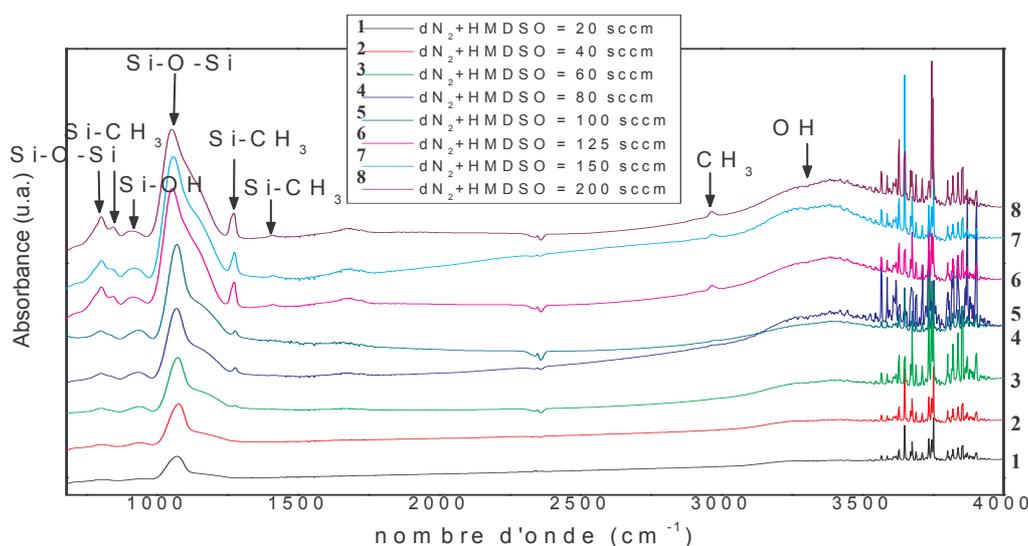


Figure III.34 : Spectres FTIR des films déposés à différents débits de monomère
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable (1/1,5.10⁻⁴), 45 W, 40 passages)

La figure III.35 montre l'augmentation de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si, de celui à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃ et de celui à 930 cm^{-1} attribué à SiOH avec

l'augmentation du débit de monomère, et donc de l'épaisseur. Nous pouvons remarquer que cette augmentation est suivie d'un palier à partir de $d(N_2)_{\text{porteur}} = 125$ sccm et $d\text{HMDSO} = 1,88 \cdot 10^{-2}$ sccm. Le pic SiCH_3 apparaît à partir de $d(N_2)_{\text{porteur}} = 60$ sccm et $d\text{HMDSO} = 9 \cdot 10^{-3}$ sccm. Si l'on raisonne par rapport au paramètre W/FM [21] (énergie par masse de gaz, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$), quand le débit de monomère augmente, on arrive à une région où la puissance fournie aux molécules de précurseur n'est plus suffisante pour les décomposer complètement. Dans ces conditions, on retrouve plus de liaisons Si-CH_3 dans la couche déposée.

Lorsque l'on regarde le rapport d'intensité des pics Si-O-Si et Si-CH_3 (figure III.36), nous pouvons distinguer trois stades dans l'évolution de la composition des films en fonction du débit de monomère. Pour $dN_2 + \text{HMDSO} < 60$ sccm, le carbone n'est pas détecté (à la sensibilité près de l'analyse FTIR), la puissance est telle que le monomère est complètement décomposé (domaine déficient en monomère). Entre 60 et 100 sccm, il y a apparition des liaisons carbonées et le rapport $\text{SiOSi}/\text{SiCH}_3$ reste à peu près constant. La puissance n'est plus assez élevée pour dissocier complètement le monomère, toutefois elle permet d'éliminer une grande partie des liaisons carbonées. Et enfin, pour un débit supérieur à 100 sccm, une augmentation brutale de la teneur en carbone est observée. Celle-ci reste constante malgré l'augmentation du débit (à la sensibilité près de l'analyse FTIR), nous avons alors atteint le domaine déficient en énergie. Le rapport d'intensité des pics Si-OH et Si-O-Si (figure III.37) présente également trois étapes. Dans la partie déficiente en monomère (avant 125 sccm), la proportion de SiOH augmente dans un premier temps plus vite que celle de Si-O-Si (avant 60 sccm) puis la tendance s'inverse. Et dans la partie déficiente en puissance, le rapport reste constant.

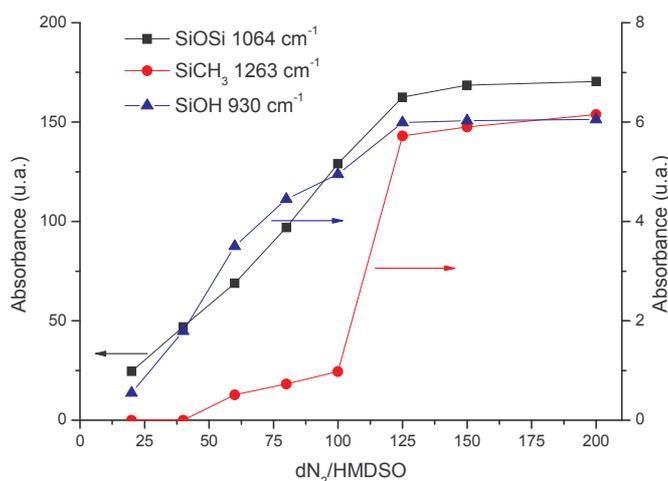


Figure III.35 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction du débit de monomère
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable ($1/1,5 \cdot 10^4$), 45 W, 40 passages)

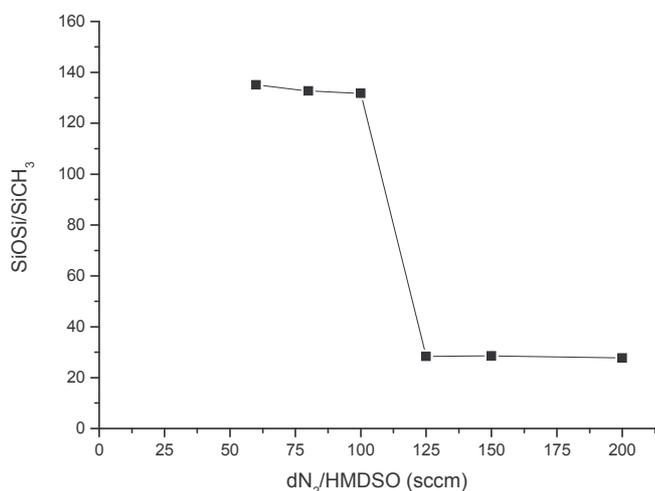


Figure III.36 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction du débit de monomère

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000\text{ sccm}$, $dO_2 = 50\text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + HMDSO$ variable ($1/1, 5.10^4$), 45 W , 40 passages)

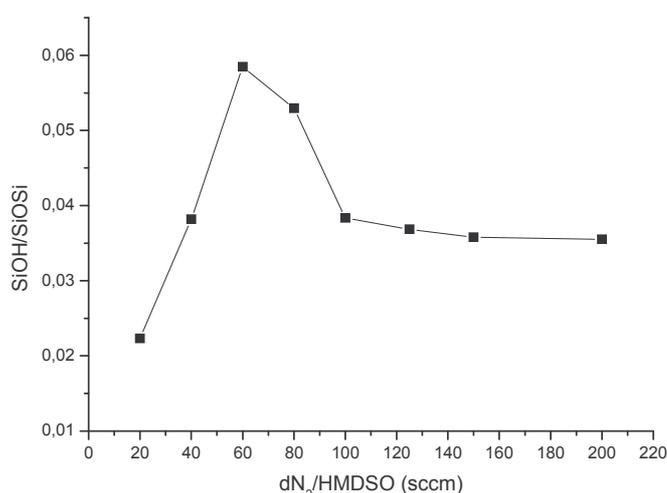


Figure III.37 : Rapport d'intensité des pics Si-OH (930 cm^{-1}) et Si-O-Si (1064 cm^{-1}) en fonction du débit de monomère

II-B-4-b Evolution de l'énergie de surface

Pour un faible débit de monomère (figure III.38), l'angle de contact est faible, les dépôts sont très hydrophiles du fait de l'absence de carbone dans les couches. Ceci est en accord avec les résultats obtenus grâce aux analyses FTIR. Ensuite l'angle de contact augmente avec le débit de monomère, c'est-à-dire avec l'augmentation de la teneur en carbone représentée par les liaisons Si-C et C-H, ainsi qu'à l'augmentation de la rugosité des couches (augmentation du nombre de particules, voir clichés MEB paragraphe II-A-4).

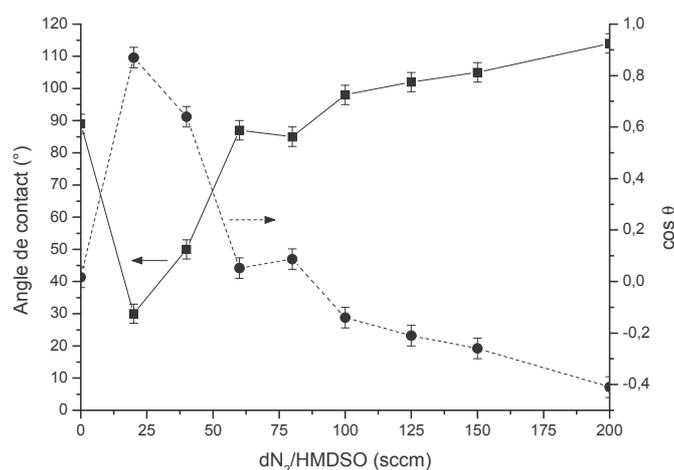


Figure III.38 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiOx sous air ambiant en fonction du débit de monomère

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000\text{ sccm}$, $dO_2 = 50\text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + HMDSO$ variable ($1/1, 5.10^4$), 45 W , 40 passages)

II-C Indice de réfraction et porosité

Des analyses ellipsométriques ont été effectuées sur des couches d'oxyde de silicium déposées sur des wafers de silicium afin de déterminer l'indice de réfraction.

Les indices des couches déposées à différentes puissances (figure III.39) sont très proches mais légèrement inférieurs à celui du SiO₂ de référence ($n \approx 1,45 \pm 0,01$ pour les dépôts et 1,456 pour la référence ($\lambda = 632$ nm i.e. 1,96 eV)). Ceci nous indique que la structure des films déposés est très légèrement poreuse [10]. Nous pouvons également remarquer qu'à plus forte puissance (55 W), l'indice diminue légèrement.

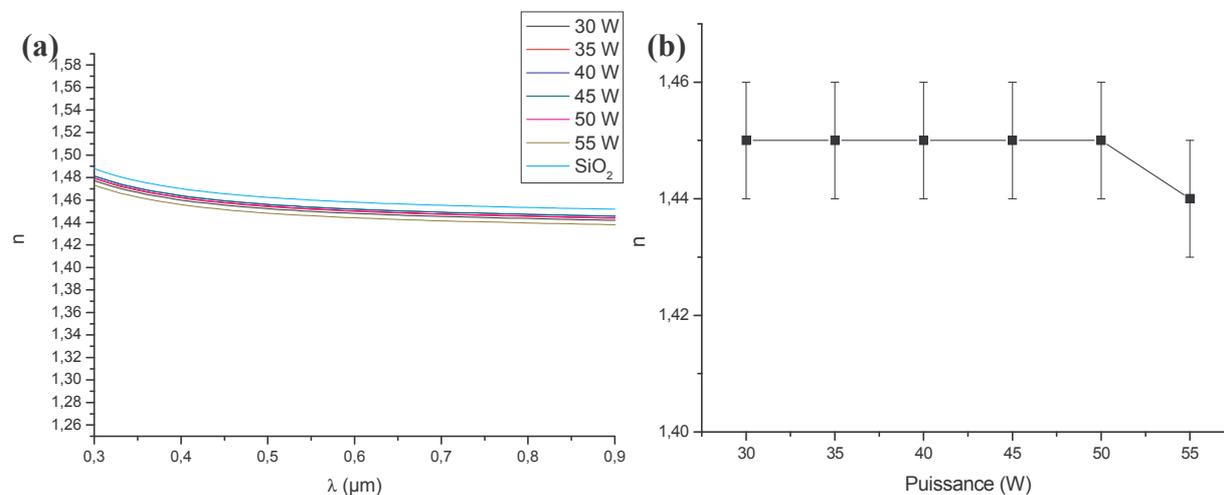


Figure III.39 : (a) Indices de réfraction des couches d'oxyde de silicium déposés à différentes puissances et de SiO₂ de référence ; (b) indices de réfractons des dépôts en fonction de la puissance

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, puissance variable, 20 passages)

Les indices de réfraction des couches déposées pour différents débits d'oxygène (figure III.40) sont différents et inférieurs à celui du SiO₂ de référence ($n \approx 1,25$ à $1,45 \pm 0,01$ pour les dépôts et 1,456 pour la référence à 632 nm). Comme précédemment ceci indique la présence de vide dans les couches.

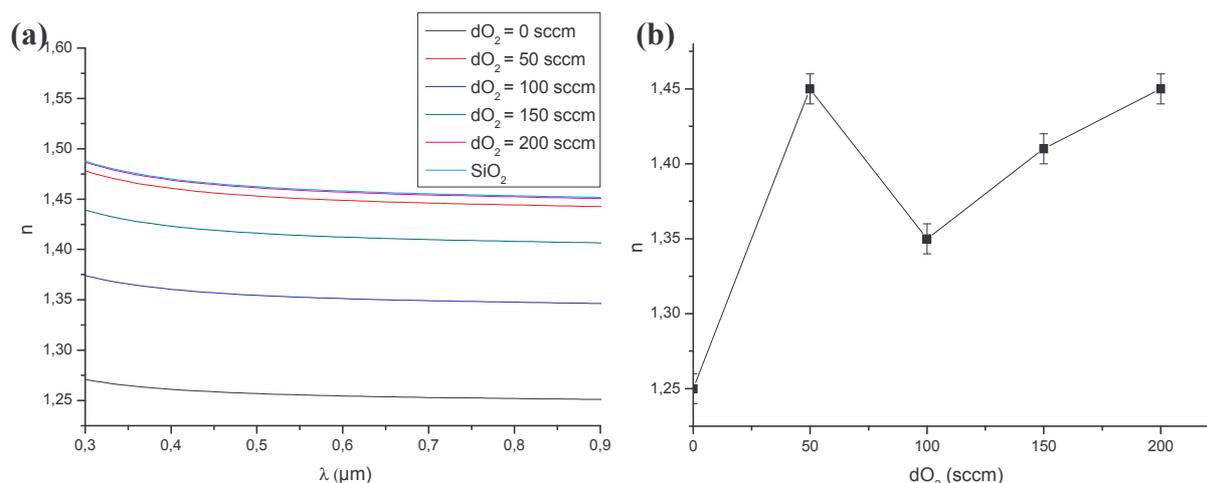


Figure III.40 : (a) Indices de réfraction des couches d'oxyde de silicium déposés à différents débits d'oxygène et de SiO₂ de référence ; (b) indices de réfractons des dépôts en fonction du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000$ sccm, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 45 W, 40 passages)

Les indices de réfraction de couches déposées à différents débits de monomère (figure II.41) sont identiques à celui du SiO₂ stœchiométrique (référence) pour des débits de monomère faibles. Il diminue ensuite légèrement pour des débits de monomère supérieur ou égale à 60 sccm, ce qui correspond à l'apparition du carbone dans les couches (paragraphe II-B-4-a). Il faut également noter que pour un débit de 200 sccm, la mesure a été difficile du fait de la présence de poudre (cf. figure III.17).

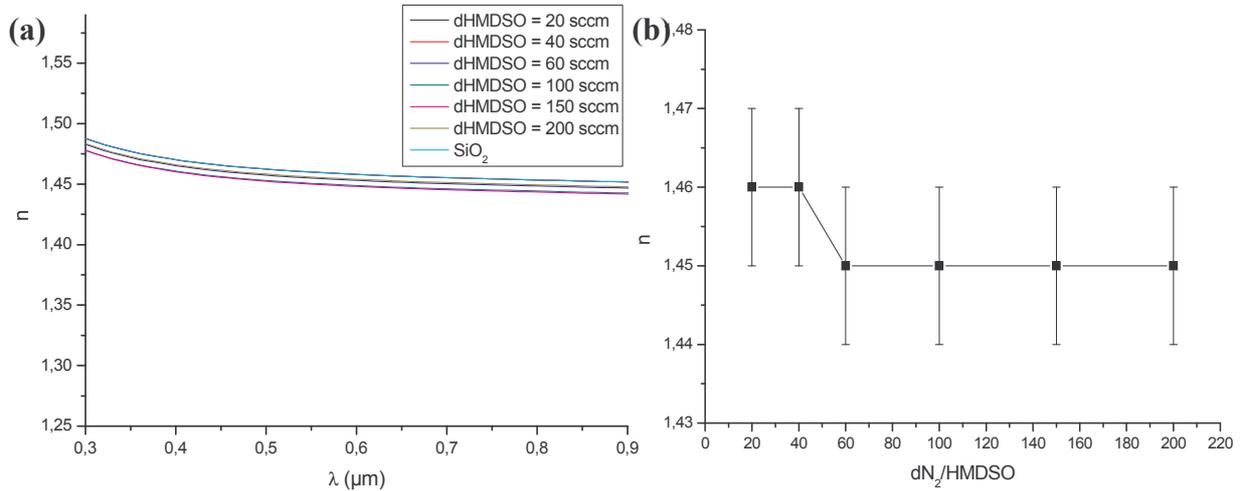


Figure III.41 : (a) Indices de réfraction des couches d'oxyde de silicium déposés à différents débits de monomère et de SiO₂ de référence ; (b) indices de réfractons des dépôts en fonction du débit de monomère
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable (1/1,5.10⁻⁴), 45 W, 40 passages)

Dans le chapitre précédent, il n'a pas été possible d'estimer la porosité des couches à partir des indices de réfraction, du fait de la concentration non négligeable en carbone. Les couches présentées dans ce chapitre contiennent très peu de carbone, il est donc possible d'estimer la porosité des couches par la théorie du milieu effectif.

La théorie du milieu effectif, ou théorie de Bruggeman, permet de calculer la fraction de vide dans nos couches, c'est-à-dire sa porosité, en considérant que le milieu analysé contient deux phases : une phase d'oxyde de silicium et une phase de « vide » [18]. L'équation suivante correspond à un milieu effectif à deux phases :

$$f_{\text{Air}} \cdot \frac{\epsilon'_{\text{Air}} - \epsilon'_{\text{eff}}}{\epsilon'_{\text{Air}} + 2 \cdot \epsilon'_{\text{eff}}} + f_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{\epsilon'_{\text{SiO}_2} - \epsilon'_{\text{eff}}}{\epsilon'_{\text{SiO}_2} + 2 \cdot \epsilon'_{\text{eff}}} = 0 \quad (\text{Equation III.4})$$

ϵ'_{Air} , ϵ'_{SiO_2} : partie réelle de la fonction diélectrique respectivement pour l'air et pour SiO₂

f_{Air} , f_{SiO_2} : fraction volumique respectivement pour l'air et pour SiO₂

$$f_{\text{Air}} + f_{\text{SiO}_2} = 1 \quad (\text{Equation III.5})$$

La partie réelle de la fonction diélectrique est définie à partir de n et de k par l'équation suivante :

$$\varepsilon'(\lambda) = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \quad (\text{Equation III.6})$$

Comme $k^2 \ll n^2$, on peut alors réécrire l'équation de la manière suivante :

$$f_{\text{Air}} \cdot \frac{n_{\text{Air}}^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_{\text{Air}}^2 + 2 \cdot n_{\text{eff}}^2} + f_{\text{SiO}_2} \cdot \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2 \cdot n_{\text{eff}}^2} = 0 \quad (\text{Equation III.7})$$

En prenant $n_{\text{Air}} = 1$ et $n_{\text{SiO}_2} = 1,45$ on peut estimer la valeur de la fraction du vide à partir des mesures de n_{eff} obtenues précédemment.

Les figures III.42, III.43 et III.44 représentent la fraction de vide en fonction de la puissance de la décharge plasma, du débit d'oxygène et du débit de monomère, respectivement. Compte tenu de la barre d'erreur, il est difficile d'évaluer l'évolution de la fraction de vide en fonction de la puissance (figure III.42). Toutefois, lorsque l'on recoupe ces données avec les analyses MEB réalisées (paragraphe II-A-1), nous pouvons estimer que la fraction de vide diminue puis augmente avec la puissance. En augmentant la puissance, le dépôt devient plus dense, mais pour une puissance trop importante, le phénomène de gravure apparaît.

Sur la figure III.43, nous remarquons que sans ajout d'oxygène, la fraction de vide est importante dans la couche (43 % de vide dû à la structure en chou-fleur vu paragraphe II-A-3) et elle diminue avec l'ajout d'oxygène du fait du changement du type de croissance (2 % de vide). Pour un débit supérieur (100 sccm), la fraction de vide augmente à nouveau à cause de la présence de craquelures (vu sur les clichés MEB, paragraphe II-A-3). Puis la fraction de vide diminue à nouveau car l'augmentation du débit d'oxygène induit une densification de la matrice (paragraphe II-A-3).

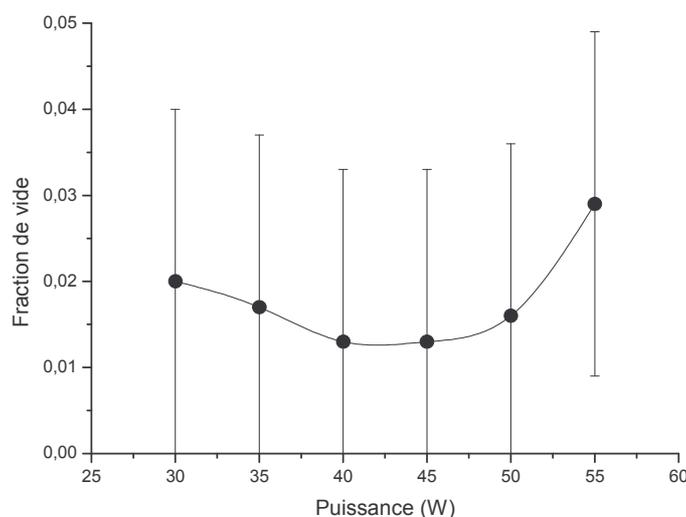


Figure III.42 : Fraction de vide en fonction de la puissance de la décharge plasma
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, puissance variable, 20 passages)

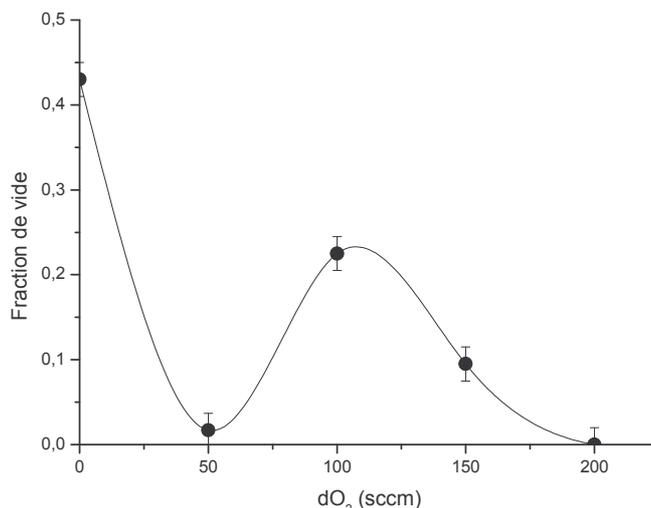


Figure III.43 : Fraction de vide en fonction du débit d'oxygène
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^4 \text{ sccm}$, 45 W , 40 passages)

En ce qui concerne la fraction de vide en fonction du débit de monomère (figure III.44), l'estimation de l'évolution est délicate du fait de la barre d'erreur. Nous pouvons toutefois remarquer qu'à faible débit de monomère (20 et 40 sccm), la fraction de vide semble être nulle, les couches étant très fines (paragraphe II-A-4). En augmentant le débit, la fraction de vide paraît augmenter. Il est important à noter que les valeurs mesurées pour un débit de 200 sccm est à considérer avec prudence puisque la présence de poudre a rendu difficile la mesure d'où l'apparente diminution de la fraction de vide.

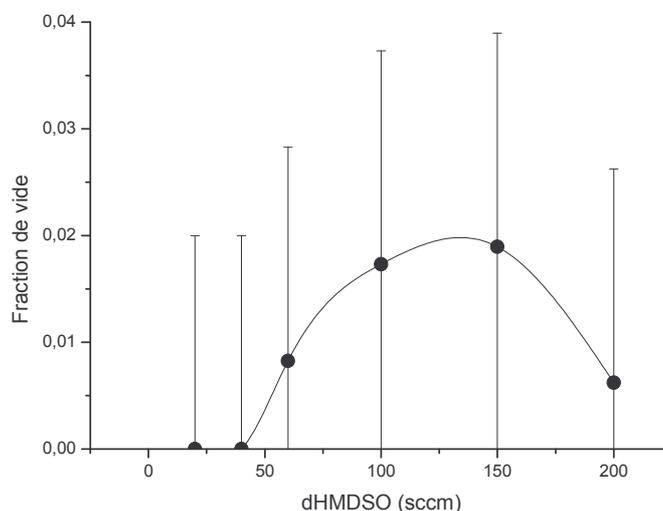


Figure III.44 : Fraction de vide en fonction du débit de monomère
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + HMDSO$ variable ($1/1,5 \cdot 10^4$), 45 W , 40 passages)

II-D Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires et mécanisme de dépôt

Le tableau III.6 dresse un récapitulatif des caractéristiques de la couche d'oxyde de silicium en fonction des paramètres opératoires.

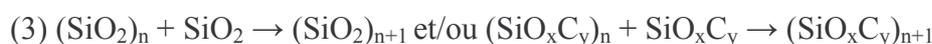
Paramètres opératoires	Conséquences	Explications
↗ puissance	↗ épaisseur ↘ C et ↗ O	↗ du taux de dissociation des espèces élimination des fonctions carbonées du précurseur
	↘ Si-OH	condensation des groupements silanols vicinaux
<i>Optimum : 45 W</i>	<i>meilleure homogénéité hydrophobicité plus importante porosité plus faible</i>	
↗ nombre de passages	↗ épaisseur	rugosité ↗
	↘ mouillabilité	
<i>Optimum : 40 passages</i>	<i>meilleure homogénéité structure dense faible quantité de particules</i>	
↗ dO ₂	↘ C et ↗ O	élimination des fonctions carbonées du précurseur
	↗ Si-OH	concentration liaisons Si-O-Si et Si-OH ↗
	↗ mouillabilité	
<i>Optimum : dO₂ = 50 sccm</i>	<i>absence de craquelure meilleure homogénéité faible quantité de particules porosité très faible</i>	
↗ dHMDSO	↗ épaisseur	↘ du taux de dissociation des espèces → domaine déficitaire en énergie
	↗ C et ↘ O	
	↘ mouillabilité	concentration liaisons Si-C et C-H ↗
<i>Optimum : dN₂/HMDSO = 100 sccm</i>	<i>absence de craquelure</i>	

Tableau III.6 : Corrélation entre les caractéristiques de la couche d'oxyde et les paramètres opératoires.

Le mécanisme de dépôt est un mécanisme complexe, toutefois nous pouvons proposer un mécanisme en quatre phases en accord avec la littérature :

1- phase d'élaboration des nanoparticules dans la phase homogène du plasma

La cinétique de formation des particules augmente avec l'augmentation du débit d'oxygène. Ce comportement pourrait s'expliquer par le mécanisme réactionnel suivant :



Avec O₂^{*} pour l'oxygène à l'état singulet (O₂ 1Δg), qui est l'état le plus réactif et qui représente une quantité non négligeable d'O₂ dans la décharge (environ 15% dans un décharge RF à basse pression). Le mécanisme réactionnel global prend en compte les réactions mettant en jeu l'oxygène atomique très réactif.

2- phase de croissance des nanoparticules pour donner des clusters plus gros de type SiO_xC_y

3- phase de dépôt sur le substrat de ces clusters

- 4- phase de gravure par l'oxygène actif (atomique et moléculaire), les électrons et les ions : élimination de carbone (CO_2 et CO), en accord avec les travaux de A. Granier et al. [22]
- 5- en présence d'un bombardement important des ions, des électrons et des espèces réactives, une phase de pulvérisation de la couche apparaît

III. Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et interprétation des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion

Les propriétés anti-corrosion de l'acier non traité sont, dans cette partie, comparées à celles des aciers traités par plasma. Le dispositif expérimental a été présenté dans le chapitre précédent, ainsi que la caractérisation électrochimique de l'acier non traité. Les mesures électrochimiques sont faites après une heure d'immersion afin que les échantillons atteignent une valeur stationnaire du potentiel de corrosion. Les différents paramètres étudiés sont la puissance, le nombre de passages, le débit d'oxygène et le débit de monomère.

III-A Effet de la puissance sur les propriétés anti-corrosion

III-A-1 Courbes de polarisation anodique

L'observation qualitative du courant anodique (figure III.45) souligne le rôle protecteur des dépôts sur les échantillons traités. De plus, si l'on regarde les courbes pour des valeurs de courants plus grandes, nous remarquons que le phénomène de piqûration ne se produit pas. On constate (tableau III.7) que la densité de courant de corrosion a diminué grâce au dépôt d'oxyde de silicium ($30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'acier non traité, $1 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour l'acier recouvert à 45 W).

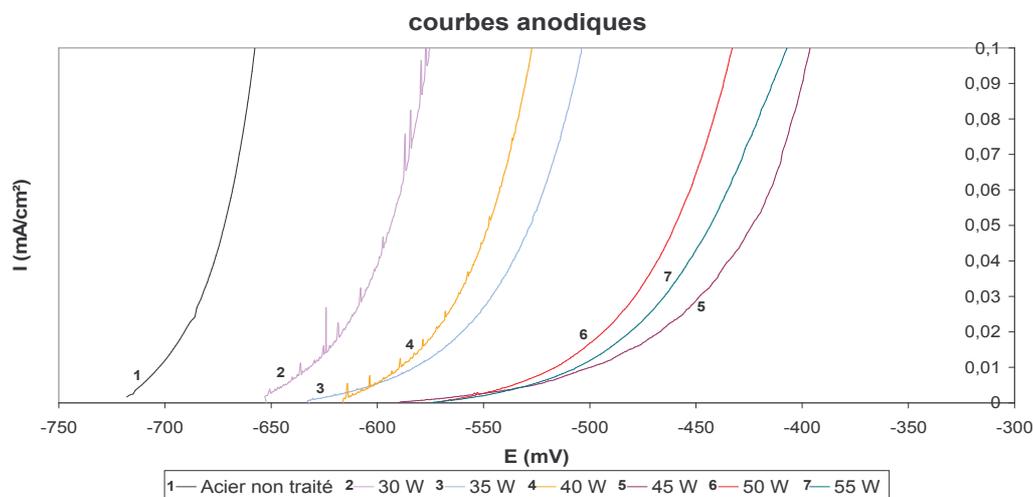


Figure III.45 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôts : effet de la puissance de traitement

(conditions expérimentales : $d(\text{N}_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $d\text{O}_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(\text{N}_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	Ecorr (mV)	ba	icorr ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : Pw = 30 W	-655	85	$4,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : Pw = 35 W	-630	90	$3,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : Pw = 40 W	-615	68	$4,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : Pw = 45 W	-590	83	$1,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : Pw = 50 W	-570	87	$3,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : Pw = 55 W	-575	76	$2,5 \pm 0,5$

Tableau III.7 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts : effet de la puissance de traitement.

L'influence de la puissance sur la densité de courant de corrosion est montrée sur la figure III.46. Un optimum a été trouvé pour une puissance de 45 W. La densité de courant de corrosion alors obtenue est de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Lorsque la puissance est plus basse ou plus élevée, la densité de courant de corrosion augmente. La diminution de la densité de courant de corrosion avec l'augmentation de la puissance s'explique par l'augmentation de l'épaisseur du dépôt et de l'homogénéité de la couche (voir paragraphe II-A-1). De plus, nous avons vu, au paragraphe II-B-1-a, que la concentration des groupements silanols (rapport SiOH/Si-O-Si) diminue avec la puissance. Les liaisons Si-OH diminuent la protection vis-à-vis de la corrosion car elles diminuent la réticulation de la couche (figure III.47) et représentent des points réactifs où la dégradation du film immergé dans l'eau ou exposé à l'humidité commence. Les clichés MEB (figure III.48 (a)) d'une couche d'oxyde de silicium contenant des silanols avant et après immersion pendant 24 h dans une solution de NaCl 0,5 M montrent bien la dégradation du film, tandis que pour une concentration moins importante en silanols, la couche n'est pas dégradée (figure III.48 (b)). F. Fracassi et al. ^[19] ont également observé ce phénomène. Mais pour une puissance trop importante, l'augmentation de la densité de courant s'explique par la diminution de l'homogénéité en épaisseur du dépôt et par l'augmentation de la porosité (paragraphe II-C).

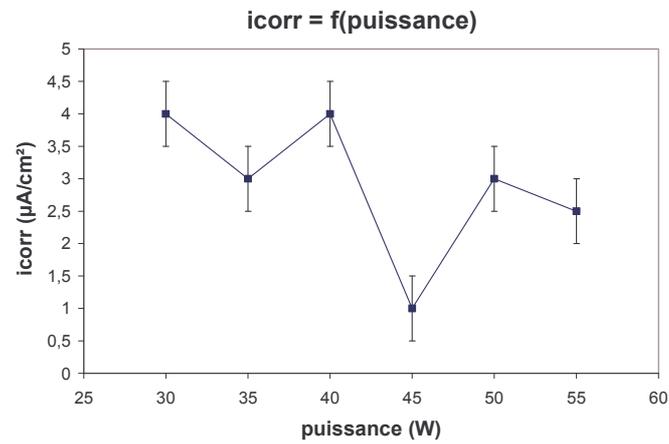


Figure III.46 : Effet de la puissance sur la densité de courant de corrosion
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

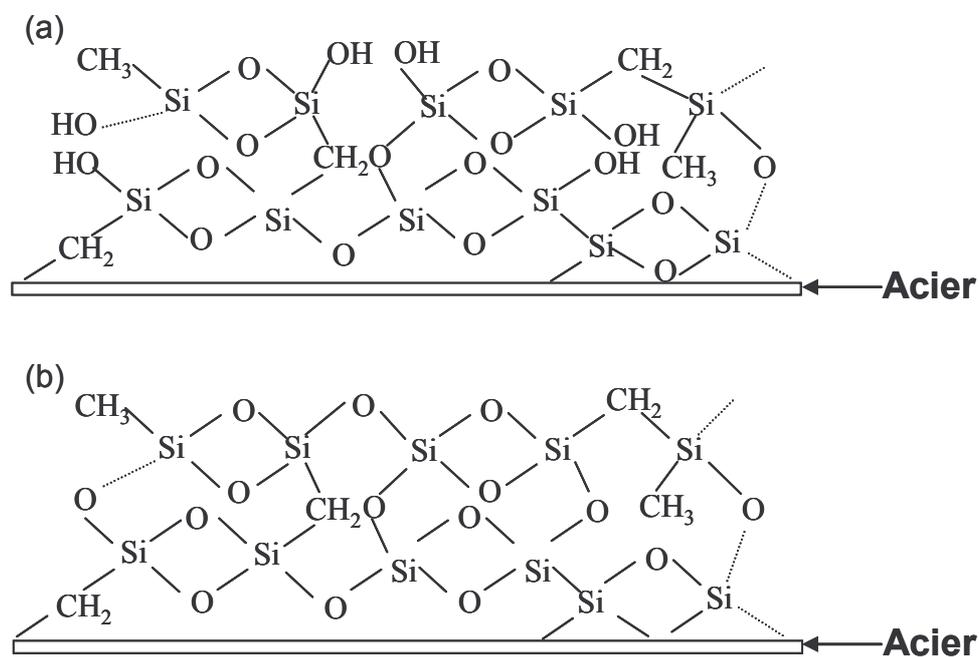


Figure III.47 : Structure des couches d'oxyde de silicium (a) avec présence de silanol, (b) sans silanol

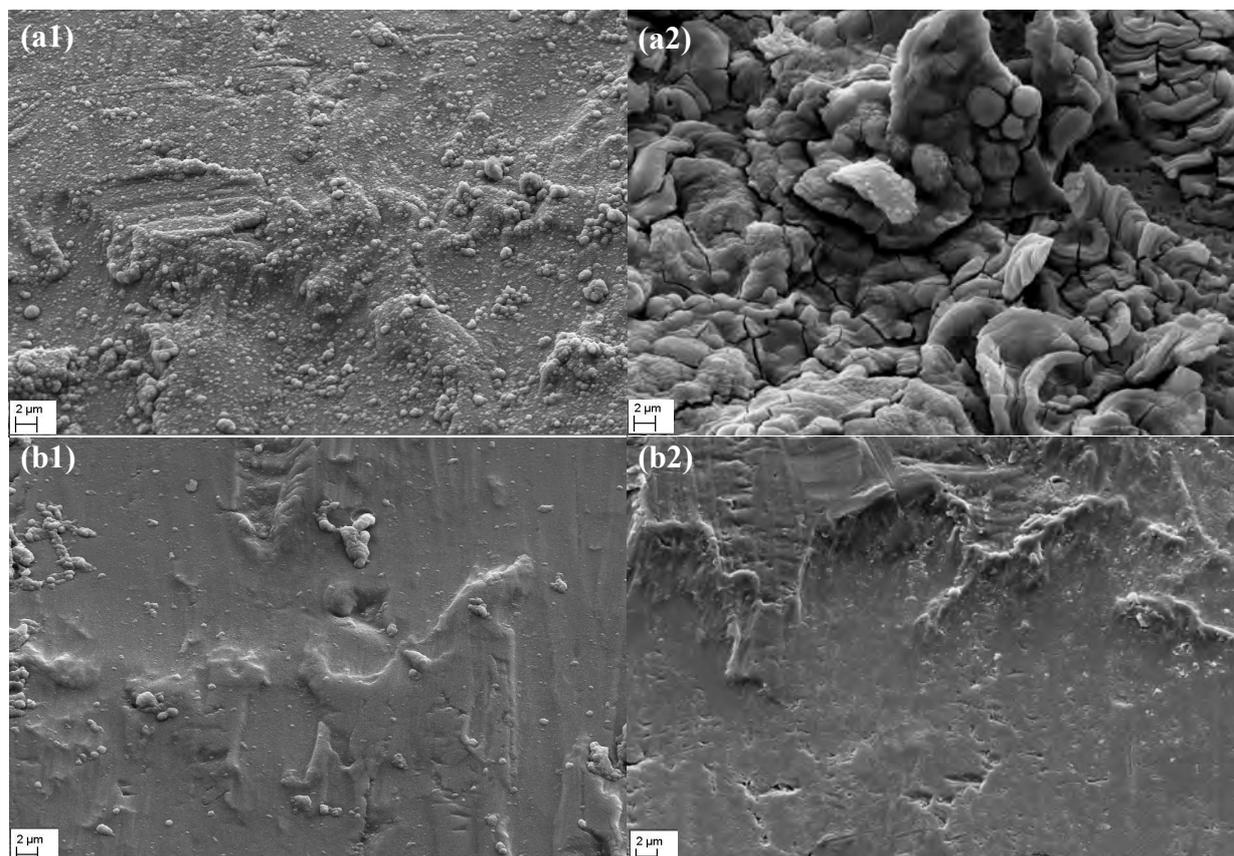


Figure III.48 : Clichés MEB d'une couche de SiO_x déposée à : (a) 30 W : (a1) avant immersion, (a2) après 24 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M et à : (b) 45 W : (b1) avant immersion, (b2) après 24 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M (conditions expérimentales : $d(\text{N}_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $d\text{O}_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(\text{N}_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

III-A-2 Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure III.49 correspond au diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts à différentes puissances. Un optimum a été trouvé pour une puissance de 45 W. La résistance de polarisation alors obtenue est de $21700 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Lorsque la puissance est plus basse ou plus élevée, la R_p diminue. Le tableau III.8 présente le récapitulatif des résultats. Les deux méthodes d'analyses sont en accord.

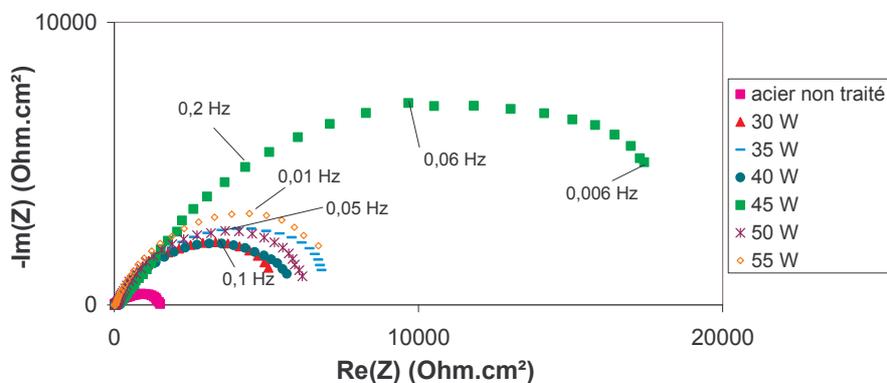


Figure III.49 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet de la puissance de traitement

(conditions expérimentales : $d(\text{N}_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $d\text{O}_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(\text{N}_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $P_w = 30 \text{ W}$	6000	4	$4,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $P_w = 35 \text{ W}$	7500	3	$3,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $P_w = 40 \text{ W}$	6600	4	$4,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $P_w = 45 \text{ W}$	21700	1	$1,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $P_w = 50 \text{ W}$	6900	3,5	$3,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : $P_w = 55 \text{ W}$	7600	3	$2,5 \pm 0,5$

Tableau III.8 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons recouverts

III-B Effet du nombre de passages sur les propriétés anti-corrosion

III-B-1 Courbes de polarisation anodique

Lorsque l'on compare les courbes anodiques (figure III.50), nous remarquons de nouveau, qualitativement, que le courant n'augmente pas aussi vite pour les échantillons avec un dépôt. Ceci est confirmé par la valeur des densités de courant de corrosion calculées comme précédemment (tableau III.9).

La figure III.51 montre l'évolution de la densité de courant de corrosion en fonction du nombre de passages. Lorsque l'on effectue un dépôt, la densité de courant de corrosion diminue d'autant plus que le nombre de passages est grand puis atteint un seuil ($6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour 10 passages et $0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour 40 passages). Ceci s'explique par l'augmentation de l'épaisseur du film avec le nombre de passages mais la diminution de la densité de courant de corrosion est limitée par l'apparition d'une structure en multicouches (paragraphe II-A-2, structure pouvant induire une délamination cohésive et/ou des infiltrations de l'électrolyte).

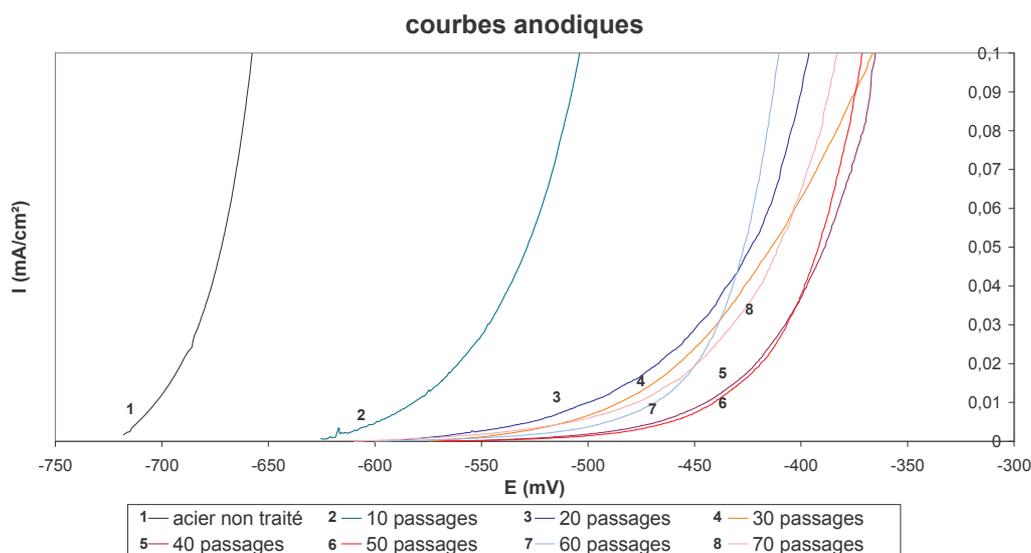


Figure III.50 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du nombre de passages

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante ($20 \text{ }^\circ\text{C}$))

Echantillon acier	Ecorr (mV)	ba	icorr ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : 10 passages	-625	62	$6,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : 20 passages	-590	90	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : 30 passages	-575	84	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : 40 passages	-550	78	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : 50 passages	-570	82	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : 60 passages	-600	75	$0,8 \pm 0,2$
Acier recouvert : 70 passages	-610	79	$0,8 \pm 0,2$

Tableau III.9 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts : effet du nombre de passages

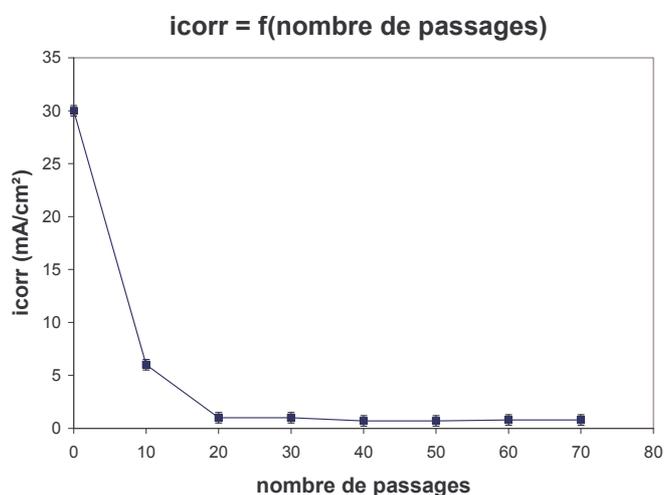


Figure III.51 : Effet du nombre de passages sur la densité de courant de corrosion
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable)

III-B-2 Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure III.52 montre le diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts pour différents nombres de passages. Sans traitement, la R_p est de $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Lorsque l'on effectue un dépôt, elle augmente d'autant plus que le nombre de passages est grand puis diminue légèrement (optimum de $30600 \Omega \cdot \text{cm}^2$ obtenu pour 40 passages). Ces résultats sont en accord avec les valeurs de densités de courant de corrosion calculées à partir des courbes de polarisation (tableau III.10).

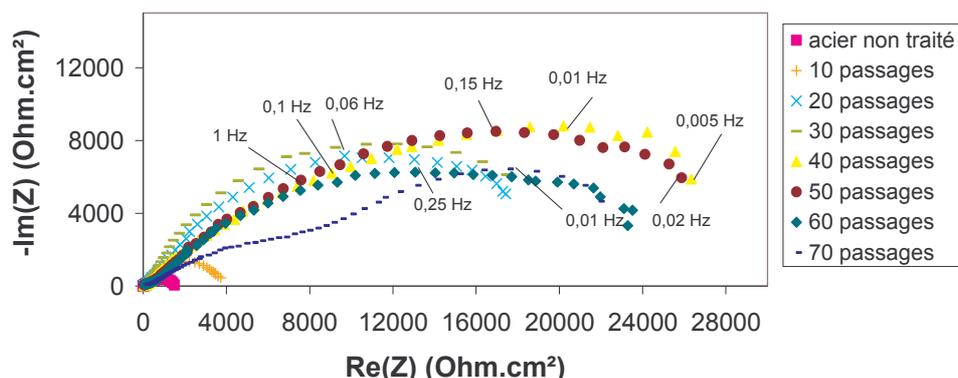


Figure III.52 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du nombre de passages

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : 10 passages	4000	6	$6,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : 20 passages	21700	1	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : 30 passages	22100	1	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : 40 passages	30600	0,8	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : 50 passages	30400	0,8	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : 60 passages	28000	0,9	$0,8 \pm 0,2$
Acier recouvert : 70 passages	26000	0,9	$0,8 \pm 0,2$

Tableau III.10 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons traités

III-C Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion

III-C-1 Courbes de polarisation anodique

Sur la figure III.53, on remarque de nouveau, qualitativement, que le courant n'augmente pas aussi vite pour les échantillons recouverts. Ceci est confirmé par la valeur des densités de courant de corrosion calculées comme précédemment (tableau III.11).

Le rôle du débit d'oxygène est présenté figure III.54. L'ajout d'oxygène diminue la densité de courant de corrosion. En ajoutant de l'oxygène, nous avons obtenu une couche homogène, compacte (paragraphe II-A-3) et très peu poreuse (1,7 %, paragraphe II-D). Néanmoins, à partir de 100 sccm, des craquelures apparaissent, ce qui induit une diminution de la protection. De plus, l'augmentation du débit d'oxygène augmente la concentration en groupements silanols, ce qui induit une diminution de la protection vis-à-vis de la corrosion.

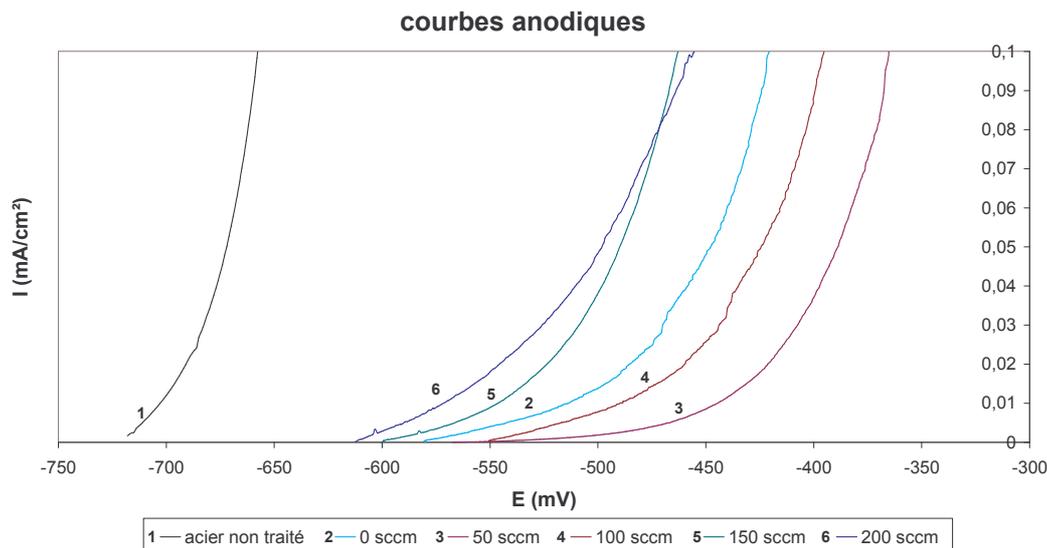


Figure III.53 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W, 40 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E_{corr} (mV)	ba	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Acier non traité	-730	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : sans oxygène	-580	56	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 50 \text{ sccm}$	-550	78	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 100 \text{ sccm}$	-555	66	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 150 \text{ sccm}$	-600	92	$3,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 200 \text{ sccm}$	-615	85	$3,0 \pm 0,2$

Tableau III.11 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts : effet du débit d'oxygène

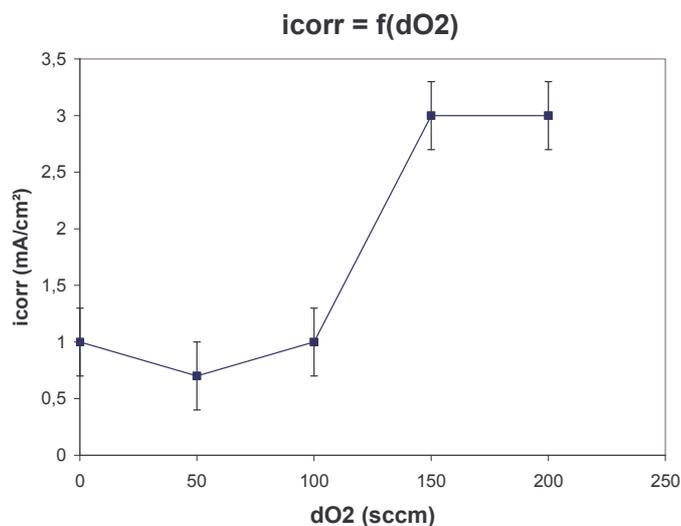


Figure III.54 : Effet du débit d'oxygène sur la densité de courant de corrosion
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W, 40 passages)

III-C-2 Diagrammes d'impédance électrochimique

Sur le diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts à différents débits d'oxygène (figure III.55), nous pouvons observer qu'un optimum a été atteint à 50 sccm (30600 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), ce qui confirme celui déterminé par la mesure de densité de courant de corrosion. Le tableau III.12 présente les résultats obtenus grâce aux deux méthodes électrochimiques, les résultats sont en bon accord.

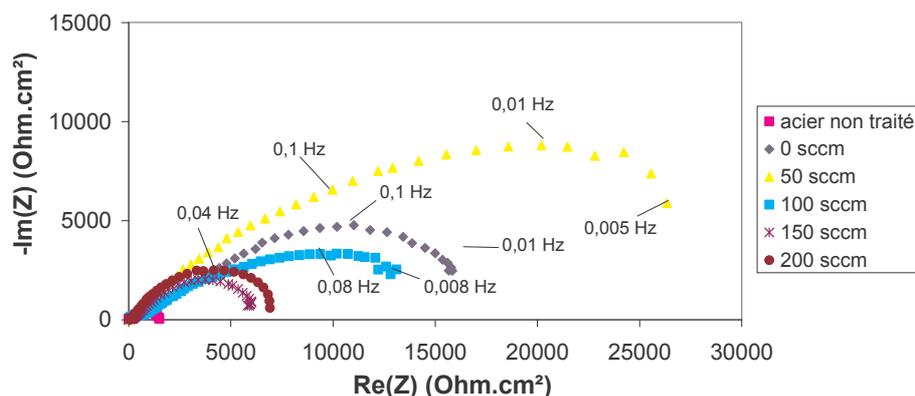


Figure III.55 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^2 \text{ sccm}$, 45 W , 40 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20°C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert : sans oxygène	17600	1,5	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 50 \text{ sccm}$	30600	0,8	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 100 \text{ sccm}$	16400	1,5	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 150 \text{ sccm}$	6600	3,5	$3,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $dO_2 = 200 \text{ sccm}$	7400	3,5	$3,0 \pm 0,2$

Tableau III.12 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons recouverts

III-D Effet du débit de monomère sur les propriétés anti-corrosion

III-D-1 Courbes de polarisation anodique

Les courbes anodiques de l'acier non traité et des dépôts effectués avec différents débits de monomère sont présentées sur la figure III.56 et les valeurs des densités de courant de corrosion calculées comme précédemment sont regroupées dans le tableau III.13.

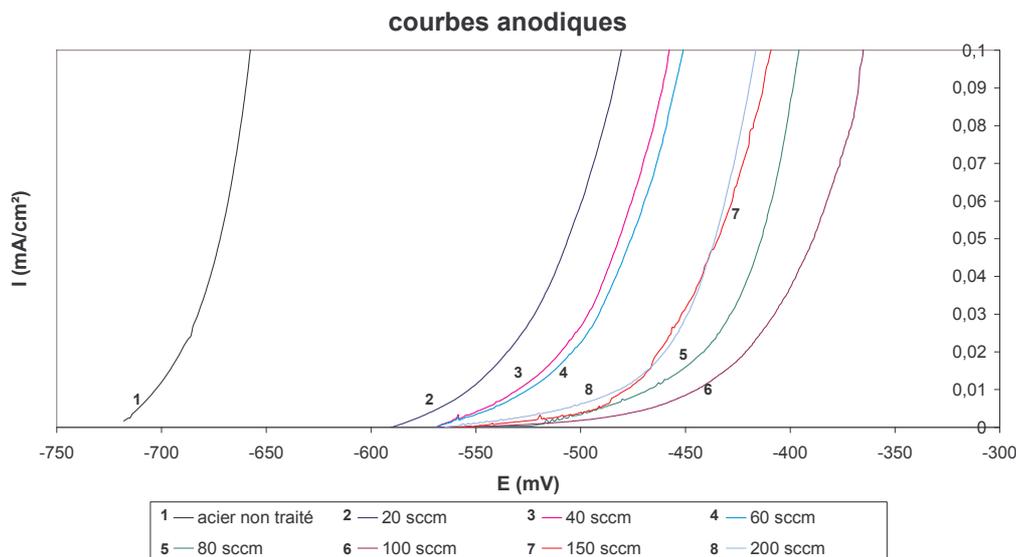


Figure III.56 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du débit de monomère

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable (1/1,5.10⁴), 45 W, 40 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	E _{corr} (mV)	ba	i _{corr} (μA.cm ⁻²)
Acier non traité	-730	47	30,0 ± 0,5
Acier recouvert : dN ₂ /HMDSO = 20 sccm	-590	76	7,0 ± 0,2
Acier recouvert : dN ₂ /HMDSO = 40 sccm	-570	81	7,0 ± 0,2
Acier recouvert : dN ₂ /HMDSO = 60 sccm	-570	69	6,0 ± 0,2
Acier recouvert : dN ₂ /HMDSO = 80 sccm	-565	88	4,0 ± 0,2
Acier recouvert : dN ₂ /HMDSO = 100 sccm	-550	78	0,7 ± 0,2
Acier recouvert : dN ₂ /HMDSO = 150 sccm	-555	77	1,0 ± 0,2
Acier recouvert : dN ₂ /HMDSO = 200 sccm	-565	86	1,0 ± 0,2

Tableau III.13 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts : effet du débit de monomère

Nous avons étudié l'effet du débit de monomère sur la densité de courant de corrosion (figure III.57). L'augmentation du débit de monomère engendre une diminution de la densité de courant de corrosion (jusqu'à 0,7 μA.cm⁻² pour 100 sccm).

La diminution de la densité de courant de corrosion est liée à l'augmentation de l'épaisseur (paragraphe II-A-4) et à la diminution de la mouillabilité (paragraphe II-B-4-b) et donc à la diminution de l'interaction entre la couche et la solution. De plus, l'augmentation du débit de monomère induit une augmentation de la teneur en carbone (paragraphe II-B-4-a). La présence de carbone améliore les propriétés anti-corrosion. A basse pression, C. Vautrin-UI^[13] (décharge micro-onde à 2,45 GHz) ont également démontré ce phénomène. Après trois jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,1 mol.L⁻¹, une délamination est apparue pour

leurs couches contenant très peu de carbone déposées sur du fer tandis que celles avec du carbone n'ont pas été délaminiées. La présence de carbone améliore l'adhérence de la couche de silicium sur le substrat. Nous avons d'ailleurs observé à l'œil nu, à la fin de l'analyse, que les dépôts réalisés à faible débit de monomère (20 et 40 sccm) se décollaient du substrat. Nous avons vu précédemment que ces dépôts sont fins (paragraphe II-A-4) et dépourvus de carbone (à la sensibilité près de l'analyse FTIR, paragraphe II-B-4-a).

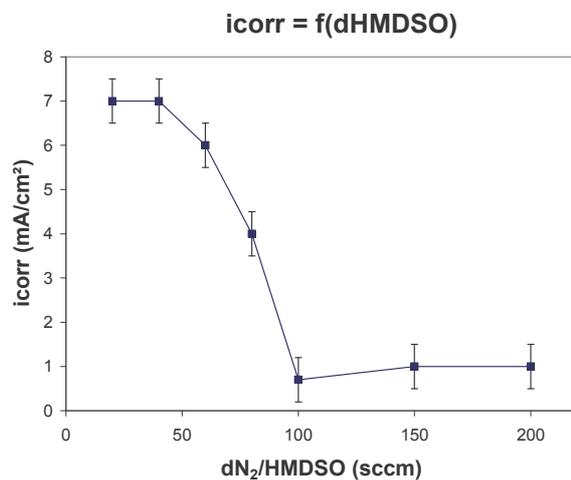


Figure III.57 : Effet du débit de monomère sur la densité de courant de corrosion
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{diluant} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur} + HMDSO$ variable ($1/1, 5.10^4$), 45 W, 40 passages)

III-D-2 Diagrammes d'impédance électrochimique

La figure III.58 montre le diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts à divers débits de monomère. L'augmentation du débit de monomère a permis d'augmenter la résistance de polarisation (2200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 20 sccm et 30600 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 100 sccm), ce qui est en accord avec la figure III.57. Mais pour un débit supérieur à 150 sccm, la résistance de polarisation diminue, ceci est dû à l'apparition de craquelures (paragraphe II-A-4). Le tableau III.14 dresse la comparaison des résultats obtenus, qui sont en bon accord.

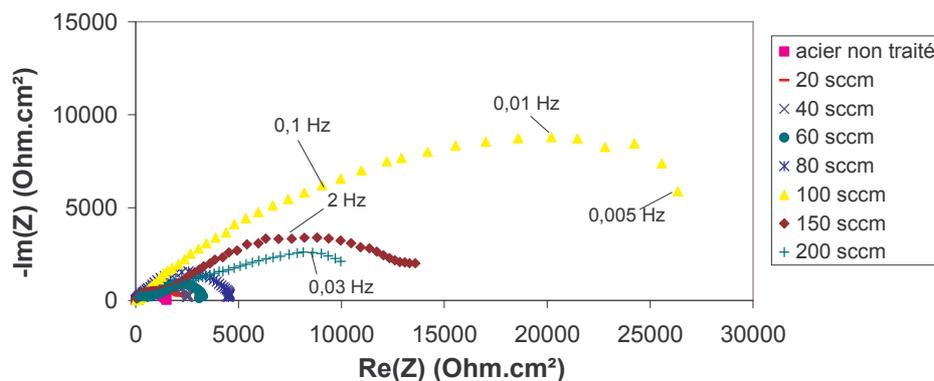


Figure III.58 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du débit de monomère
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{diluant} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur} + HMDSO$ variable ($1/1, 5.10^4$), 45 W, 40 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$icorr = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$icorr$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30,0 \pm 0,5$
Acier recouvert avec $\text{dN}_2/\text{HMDSO} = 20$ sccm	2200	11	$7,0 \pm 0,2$
Acier recouvert avec $\text{dN}_2/\text{HMDSO} = 40$ sccm	2500	10	$7,0 \pm 0,2$
Acier recouvert avec $\text{dN}_2/\text{HMDSO} = 60$ sccm	3300	7,5	$6,0 \pm 0,2$
Acier recouvert avec $\text{dN}_2/\text{HMDSO} = 80$ sccm	4800	5	$4,0 \pm 0,2$
Acier recouvert avec $\text{dN}_2/\text{HMDSO} = 100$ sccm	30600	0,8	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert avec $\text{dN}_2/\text{HMDSO} = 150$ sccm	17100	1,5	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert avec $\text{dN}_2/\text{HMDSO} = 200$ sccm	13500	2	$1,0 \pm 0,2$

Tableau III.14 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons traités

Les propriétés anti-corrosion ont donc pu être améliorées en optimisant la puissance, le nombre de passages, le débit d'oxygène et le débit de monomère. Nous avons ainsi obtenu des dépôts ayant un taux de protection de $\tau_{\text{prot}} = 97,6 \%$, calculé selon l'équation II.8 du chapitre II, avec une densité de courant de corrosion de $0,7 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et une résistance de polarisation de $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

IV. Conclusion

Dans cette partie, les effets des différents paramètres opératoires sur la composition et la morphologie des couches (épaisseur et porosité) ont été étudiés. Nous avons obtenu des couches présentant très peu de carbone, épaisses, continues, avec quelques particules à la surface et très peu poreuses. Des craquelures ont été observées dans certaines conditions ainsi que des structures particulières (en multicouches, en chou-fleur). Les paramètres les plus marquants sur les propriétés anti-corrosion sont l'épaisseur des couches, l'homogénéité, l'absence de craquelure, la mouillabilité et la porosité. Plus les couches sont épaisses, homogènes, sans défaut, hydrophobes et non poreuses, meilleure est la protection vis à vis de la corrosion. De plus, viennent s'ajouter la diminution de la concentration en silanols et l'augmentation de la teneur en carbone. Les liaisons Si-OH engendrent une dégradation de la couche lorsque celle-ci est immergée ou exposée à l'humidité et l'ajout de carbone permet d'améliorer l'adhérence de la couche sur le substrat d'acier.

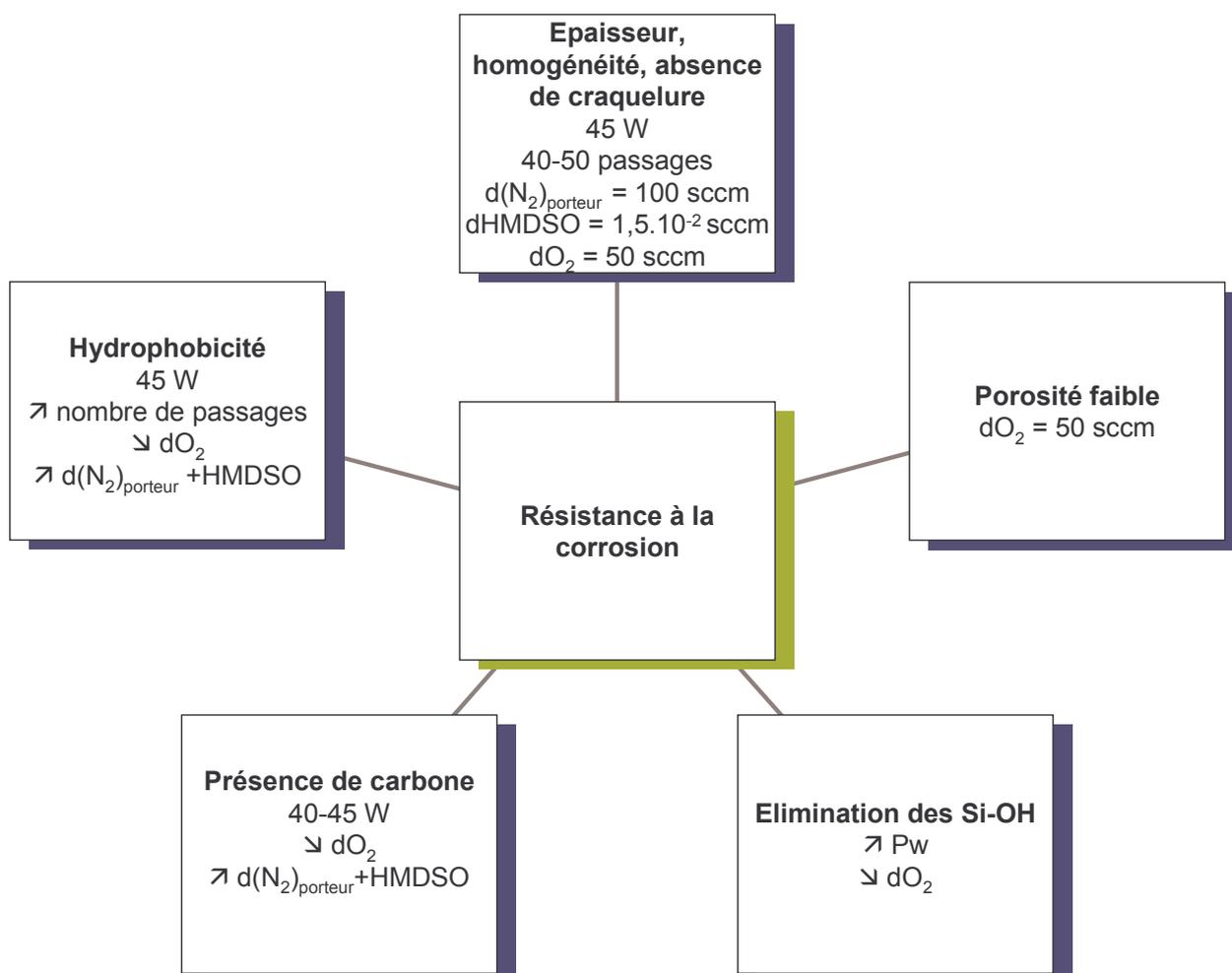
La mesure de la résistance à la corrosion de l'acier traité par voie plasma a été faite à partir de tests électrochimiques. Ces tests ont permis de déterminer les conditions opératoires optimales pour la formation des couches anti-corrosion.

Cette phase d'optimisation essentielle dans la définition du procédé de traitement plasma n'a été rendue possible que par les corrélations établies entre les méthodes électrochimiques mises en jeu. L'utilisation conjointe des courbes de polarisation $i=f(E)$ et des diagrammes d'impédance a permis de qualifier l'effet protecteur du traitement par la mesure des vitesses de corrosion et des résistances de polarisation.

En ce qui concerne les dépôts, nous avons obtenu un courant de corrosion de $0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit une diminution par 40 du courant de corrosion et une résistance de polarisation de $30 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$.

Il a également été montré que dans certaines conditions, nous avons pu obtenir des couches sans carbone. Leurs propriétés vis-à-vis de la protection contre la corrosion ne sont pas satisfaisantes, mais nous pourrions envisager de les utiliser pour d'autres applications (surfaces hydrophiles stables, couches barrières à la perméation de gaz...)

De plus, des couches très hydrophobes ont été élaborées. Elles ne sont pas suffisamment protectrices vis-à-vis de la corrosion mais peuvent servir dans d'autres applications.



Références

- [1] X. ZHU, F. AREFI-KHONSARI, C. PETIT-ETIENNE, M. TATOULIAN, *Open air deposition of SiO₂ films by an atmospheric pressure line-shaped plasma*, Plasma Process. Polym., 2, 407-413 (2005)
- [2] E. ODIC, « Etude d'une décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique, ainsi que de la réactivité chimique du plasma généré. Application au traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils », Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, (1998), 239 pages.
- [3] B. SADRAS, « Traitement de surface du Polyéther - éther cétone (PEEK) par un laser excimère. Application à l'amélioration des propriétés d'adhésion », Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, (1998), 294 pages.
- [4] R. W. B. PEARSE, A. G. GAYDON, « The identification of molecular spectra », 4th edition, Chapman and Hall, London (1984).
- [5] N. GHERARDI, F. MASSINES, *Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen*, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 9, n° 3, 536-544 (2001).
- [6] S. E. BABAYAN, J. Y. JEONG, A. SCHUTZE, V. J. TU, M. MORAVEJ, G.S. SELWYN, R.F. HICKS, *Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet*, Plasma Sources Sci. Technol., 10, 573-578 (2001)
- [7] Q. CHEN, Y. ZHANG, E. HAN, Y. GE, *SiO₂-like film deposition by dielectric barrier discharge plasma gun at ambient temperature under an atmospheric pressure*, J. Vac. Sci. Technol. A, 24(6), 2082-2086 (2006)
- [8] G.R. NOWLING, M. YAJIMA, S.E. BABAYAN, M. MORAVEJ, X. YANG, W. HOFFMAN, R.F. HICKS, *Chamberless plasma deposition of glass coatings on plastic*, Plasma Sources Sci. Technol., 14, 477-484 (2005)
- [9] T. B. CASSERLY, K. K. GLEASON, *Chemical vapor deposition of organosilicon thin films from methylmethoxysilanes*, Plasma Process. Polym., 2, 679-687 (2005)
- [10] N. BENISSAD, K. AUMAILLE, A. GRANIER, A. GOULLET, *Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor*, Thin Solid Film, 384, 230-235 (2001)
- [11] Y. SAWADA, S. OGAWA, M. KOGOMA, *Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge*, J. Phys. D : Appl. Phys., 28, 1661-1669 (1995)
- [12] E. ANGELINI, R. D'AGOSTINO, F. FRACASSI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *Surface analysis of PECVD organosilicon films for corrosion protection of steel substrates*, Surf. Interf. Anal., 34, 155-159 (2002)
- [13] C. VAUTRIN-UL, C. BOISSE-LAPORTE, N. BENISSAD, A. CHAUSSE, P. LEPRINCE, R. MESSINA, *Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection*, Progr. Org. Coat., 38, 9-15 (2000)

-
- [14] A. FRIDMAN, A. CHIROKOV, A. GUTSOL, *Non-thermal atmospheric pressure discharges*, J. Phys. D : Appl. Phys., 38, R1-R24 (2005)
- [15] D. TRUNEC, Z. NAVRATIL, P. STAHEL, L. ZAJICKOVA, V. BURSICOVA, J. CECH, *Deposition of thin organosilicon polymer films in atmospheric pressure glow discharge*, J. Phys. D : Appl. Phys., 37, 2112-2120 (2004)
- [16] S. GUIMOND, M.R. WERTHEIMER, *Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge*, J. Appl. Polym. Sci., 94, 1291-1303 (2004)
- [17] M. CREATORE, F. PALUMBO, R.D'AGOSTINO, P. FAYET, *RF plasma deposition of SiO₂-like films: plasma phase diagnostics and gas barrier film properties optimisation*, Surf. Coat. Technol., 142-144, 163-168 (2001)
- [18] M. I. STRASHNIKOVA, V.L. VOZNYI, V.Y. REZNICHENKO, V.Y. GAIVORONSKII, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 93(2), 363 (2001)
- [19] F. FRACASSI, R. D'AGOSTINO, F. PALUMBO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals*, Surf. Coat. Technol., 174-175, 107-111 (2003)
- [20] N. GHERARDI, G. GOUDA, E. GAT, A. RICARD, F. MASSINES, *Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas*, Plasma Sources Sci. Technol., 9, 340-346 (2000)
- [21] H. K. YASUDA, *Some important aspects of plasma polymerization*, Plasma Process. Polym., 2, 293-304 (2005)
- [22] A. GRANIER, M. VERVLOET, K. AUMAILLE, C. VALLÉE, *Optical emission spectra of TEOS and HMDSO derived plasmas used for thin film deposition*, Plasma Sources Sci. Technol., 12, 89-96 (2003)

CHAPITRE IV

**Etude des dépôts de films d'oxyde de silicium réalisés sous
atmosphère contrôlée d'azote par procédé plasma à pression
atmosphérique**

CHAPITRE IV : Etude des dépôts de films d'oxyde de silicium réalisés sous atmosphère contrôlée d'azote par procédé plasma à pression atmosphérique 167

I. Le procédé plasma DBD.....	167
I-A Description du réacteur DBD à pression atmosphérique	167
I-B Choix des conditions de traitement et substrats utilisés.....	168
I-C Caractérisation de la décharge plasma DBD.....	169
I-C-1 Caractérisation électrique de la décharge plasma DBD dans la configuration sous atmosphère contrôlée d'azote	169
I-C-2 Caractérisation de la décharge par spectroscopie d'émission optique.....	169
II. Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues sous atmosphère contrôlée d'azote.....	170
II-A Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt	170
II-A-1 Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....	171
II-A-2 Influence du nombre de passages sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....	173
II-A-3 Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....	173
II-A-4 Influence du débit de monomère sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt.....	175
II-B Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface.....	176
II-B-1 Influence de la puissance	176
II-B-1-a Analyses FTIR.....	176
II-B-1-b Evolution de l'énergie de surface.....	178
II-B-2 Influence du nombre de passages.....	179
II-B-2-a Analyses FTIR.....	179
II-B-2-b Evolution de l'énergie de surface.....	179
II-B-3 Influence du débit d'oxygène.....	180
II-B-3-a Analyses FTIR.....	180
II-B-3-b Evolution de l'énergie de surface.....	181
II-B-4 Influence du débit d'HMDSO.....	182
II-B-4-a Analyses FTIR.....	182
II-B-4-b Evolution de l'énergie de surface.....	182
II-C Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires.....	183
III. Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et interprétation des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion	184
III-A Effet de la puissance sur les propriétés anti-corrosion.....	184
III-A-1 Courbe de polarisation anodique.....	184
III-A-2 Diagramme d'impédance électrochimique	185
III-B Effet du nombre de passages sur les propriétés anti-corrosion	186
III-B-1 Courbe de polarisation anodique.....	186
III-B-2 Diagramme d'impédance électrochimique	187
III-C Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion	187
III-C-1 Courbe de polarisation anodique.....	187
III-C-2 Diagramme d'impédance électrochimique	188
III-D Effet du débit de monomère sur les propriétés anti-corrosion	189
III-D-1 Courbe de polarisation anodique.....	189
III-D-2 Diagramme d'impédance électrochimique	190
III-E Effet de différents électrolytes sur la résistance de polarisation	191
III-F Effet du temps d'exposition à l'électrolyte	192
III-G Effet des pré-traitements sur la résistance de polarisation	193

IV. Conclusion..... 200

CHAPITRE IV : Etude des dépôts de films d'oxyde de silicium réalisés sous atmosphère contrôlée d'azote par procédé plasma à pression atmosphérique

Dans ce chapitre, nous allons réaliser des dépôts d'oxyde de silicium dans le même réacteur DBD à pression atmosphérique que précédemment, mais sous atmosphère contrôlée d'azote dans le réacteur.

Les caractéristiques physico-chimiques des couches obtenues, qualifiées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'identifier leur morphologie, par la mesure de l'angle de contact afin d'évaluer les variations d'énergie de surface et par Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) afin de connaître la composition chimique seront comparées à celles des couches obtenues dans la précédente configuration (chapitre III).

Enfin les propriétés de résistance à la corrosion des aciers recouverts de ces dépôts seront qualifiées par voltampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces résultats permettront la compréhension des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion des couches déposées sur acier et seront confrontés à ceux du précédent chapitre.

I. Le procédé plasma DBD

I-A Description du réacteur DBD à pression atmosphérique

Le réacteur plasma à décharge barrière diélectrique (DBD) que nous avons utilisé a été décrit au cours du précédent chapitre (chapitre III). Cette fois, nous avons utilisé la deuxième configuration du réacteur : l'azote est introduit par une ouverture sur le côté du réacteur afin de diminuer le contenu d'oxygène dans l'ensemble du réacteur. Le précurseur est alors introduit grâce au gaz porteur par le diffuseur à proximité de la décharge avec ou sans oxygène. Le dépôt est donc effectué sous atmosphère contrôlée d'azote (figure IV.1). Toutefois, il est à noter que le réacteur n'est pas tout à fait étanche.

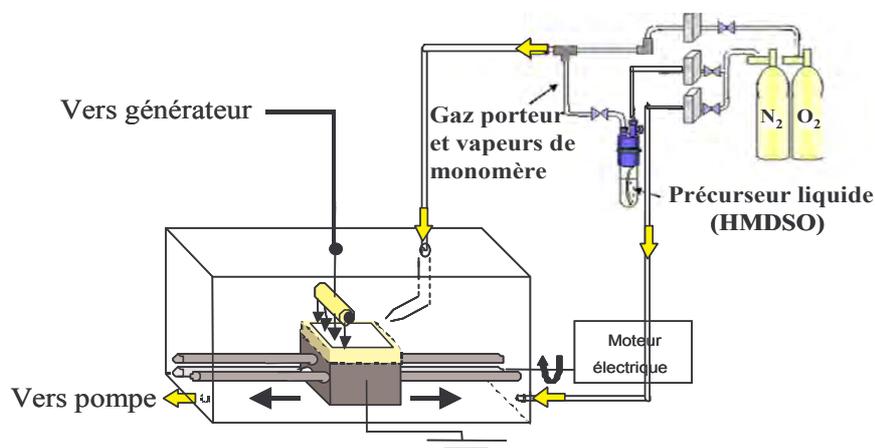


Figure IV.1 : Schéma du système à pression atmosphérique sous atmosphère contrôlée d'azote

I-B Choix des conditions de traitement et substrats utilisés

Le tableau III.1 récapitule les différents paramètres opératoires. Nous avons précisé ceux qui ont été fixés dès le début de la mise au point du procédé et ceux que nous avons fait varier au fur et à mesure des essais : la puissance appliquée à l'électrode, le temps de traitement (nombre de passages) et la composition en gaz et précurseur.

paramètres expérimentaux	paramètres fixés	paramètres variables
<i>paramètres électriques</i>		
Nature du signal excitant Nature du couplage Electrodes internes ou externes Distance inter-électrodes Puissance de la décharge Mode de la décharge	Basse fréquence (40 kHz) Couplage plan-plan électrodes internes au réacteur 1 mm continue	30 à 60 W
<i>paramètres chimiques</i>		
Nature du précurseur Nature des gaz réactifs Composition du mélange réactionnel	hexaméthylsiloxane (HMDSO)	Azote/Oxygène ou Azote seul HMDSO/N ₂ +O ₂
<i>paramètres du substrat</i>		
Nature du substrat (isolant, conducteur) Température du substrat Potentiel du substrat (flottant ou à la masse) Forme du substrat	Acier HLE S235, wafer de silicium Pas de contrôle de la température A la masse	Carré ou disque
<i>autres paramètres</i>		
Débits des différents gaz Pression de travail Localisation de l'injection des gaz dans le réacteur	Pression atmosphérique injection des gaz par un diffuseur près de l'électrode HT et par le côté du réacteur	$d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$ $d((N_2)_{\text{porteur}}/HMDSO) = 20$ à 200 sccm ($1/1,5 \cdot 10^{-4}$) $d(O_2) = 0$ à 200 sccm
Nombre de passages		10 à 40

Tableau IV.1 : Paramètres expérimentaux utilisés lors des dépôts par plasma

Le temps réel de traitement est donné par l'équation III.1 (chapitre III), $t_{\text{réel}} = t_{\text{expérience}} / 10$.

D'après la vitesse de défilement du plateau (10 cm/min), on obtient des temps de traitement variant de 6 s à 24 s, pour un nombre de passages allant de 10 à 40.

Les substrats sont les mêmes que ceux utilisés pour les dépôts à basse pression (chapitre II) (plaques d'acier (HLE S235) de forme carrée (10 mm de côté), pour les analyses MEB, la mesure de l'angle de contact et les analyses de Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) ou de forme circulaire (17 mm de diamètre) pour l'étude de la résistance à la corrosion et des wafers de silicium pour les analyses FTIR) et leur préparation est identique (chapitre II,

paragraphe I-C). Ils sont placés sur la plaque de verre c'est-à-dire sur le diélectrique de la contre électrode.

I-C Caractérisation de la décharge plasma DBD

I-C-1 Caractérisation électrique de la décharge plasma DBD dans la configuration sous atmosphère contrôlée d'azote

Les courbes de courant et de tension obtenues sur l'écran de l'oscilloscope dans le cas de la décharge sous atmosphère d'azote sont présentées sur la figure IV.2.

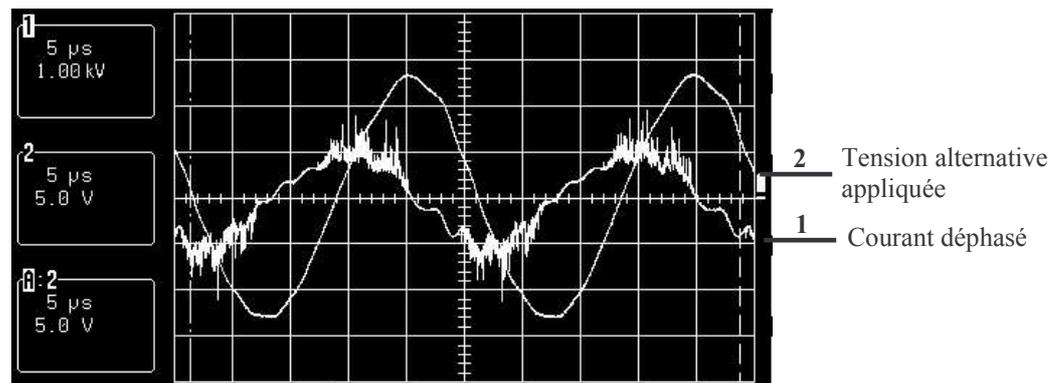


Figure IV.2 : Courbe courant tension pour une décharge dans la configuration sous atmosphère d'azote à pression atmosphérique

L'observation sur l'écran de l'oscilloscope de la décharge sous atmosphère d'azote montre que la décharge est filamentaire comme dans la configuration précédente (où les 9000 sccm d'azote sont introduits directement dans le diffuseur). En effet, on observe les impulsions de streamers et de Trichel, caractéristiques d'une décharge filamentaire, sur la courbe sinusoïdale correspondant à la courbe de courant. Ces streamers sont le signe de la présence d'oxygène dans la décharge. En comparant avec les résultats obtenus dans la précédente configuration, nous remarquons que l'intensité et le nombre de streamers semblent comparables. Dans les deux configurations, de l'oxygène de l'air semble être présent dans la zone de décharge. On remarque aussi que la puissance utilisée dans le cas d'un traitement dans l'azote est du même ordre de grandeur de celle utilisée dans la précédente configuration. Nous avons fait varier la puissance de 30 à 60 W soit une variation de la tension de 8 à 11 kV, du courant de 50 à 65 mA avec une différence de phase de 85 à 88 °. Nous avons donc fait varier la densité d'énergie de $18 \cdot n \text{ J/cm}^2$ à $36 \cdot n \text{ J/cm}^2$, avec n : nombre de passages sous l'électrode haute tension.

I-C-2 Caractérisation de la décharge par spectroscopie d'émission optique

Les plasmas d'azote, oxygène et HMDSO sous atmosphère contrôlée d'azote ont été analysés par spectroscopie optique d'émission. L'observation de leurs spectres entre 700 et 900 nm, correspondant au domaine des états excités d'O₂, montrent qu'ils ne présentent pas de pics intenses susceptibles d'être identifiés. Dans la partie de 200 à 300 nm, nous

n'observons pas les pics caractéristiques de SiO. Par contre, les spectres obtenus entre 300 et 440 nm, correspondant au domaine des états excités de N_2 , permettent d'identifier et de comparer les espèces radiatives présentes dans les différentes décharges.

Ils mettent en évidence l'existence de transitions radiatives du second système positif de N_2 ($C^3 \Pi_u, v' \rightarrow B^3 \Pi_g, v''$) (figure IV.3) ainsi que de transitions radiatives du premier système négatif de N_2^+ ($B^2 \Sigma_u^+, v' \rightarrow X^2 \Sigma_g^+, v''$) comme pour la configuration précédente, mais dans cette configuration sous atmosphère d'azote, le système violet CN ($^2\Pi \rightarrow ^2\Sigma$) à 388 nm est absent. L'oxygène influence grandement la formation de CN pour deux raisons :

1. le carbone réagit plus vite avec l'oxygène qu'avec l'azote. Plus il y a d'oxygène, plus le carbone sera consommé par celui-ci, et donc moins il y en aura de disponible pour faire du CN. Dans la précédente configuration, il y a beaucoup plus d'azote dans la zone de décharge, la concentration en oxygène est alors proportionnellement plus faible, d'où la présence de CN.
2. l'oxygène consomme les espèces réactives de l'azote (N_2^* , N_2 métastable...) par quenching, ou dans des réactions amenant à la formation de NO ou NO_2 par exemple.

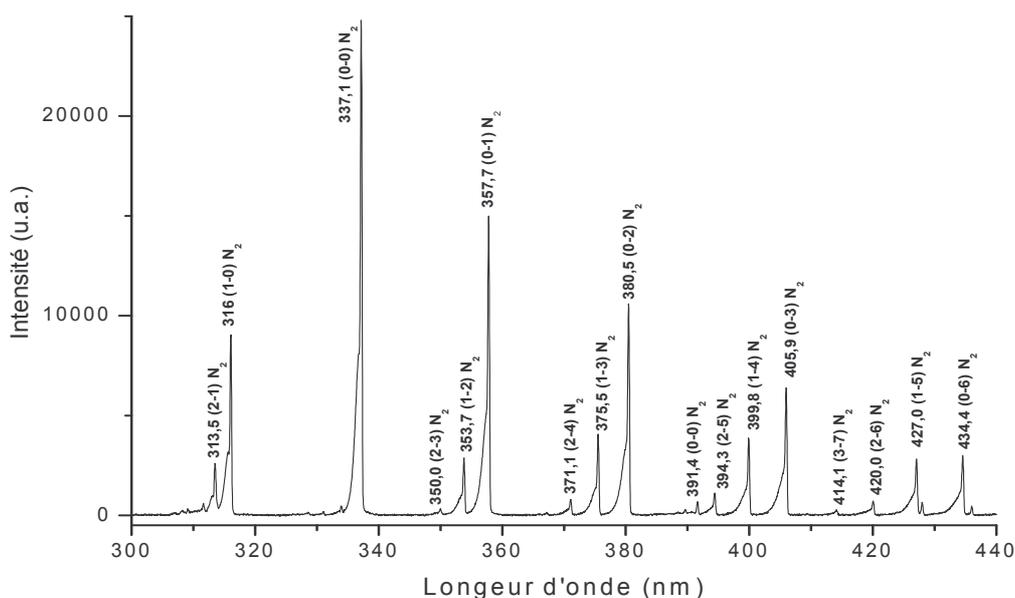


Figure IV.3 : Spectre d'émission de la décharge sous atmosphère contrôlée d'azote du réacteur plasma DBD dans le domaine spectral 300-440 nm
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance = 50 W)

II. Caractérisations physico-chimiques des couches obtenues sous atmosphère contrôlée d'azote

II-A Observations morphologiques des films et vitesses de dépôt

Nous avons étudié les quatre paramètres opératoires suivant : puissance, nombre de passages, débit d'oxygène et débit d'HMDSO.

L'épaisseur des films a été mesurée en se basant sur les clichés MEB selon la procédure évoquée dans le chapitre II (paragraphe II-B) et le rapport entre l'épaisseur et le temps réel de traitement a permis de calculer la vitesse de dépôt.

II-A-1 Influence de la puissance sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

La morphologie des films déposés à différentes puissances a été étudiée par MEB (annexe I, figure A1.1 et A1.2, tableau A1.1).

Pour une puissance inférieure à 45 W, les couches obtenues sont très poreuses et cette porosité disparaît avec l'augmentation de la puissance (figure IV.4).

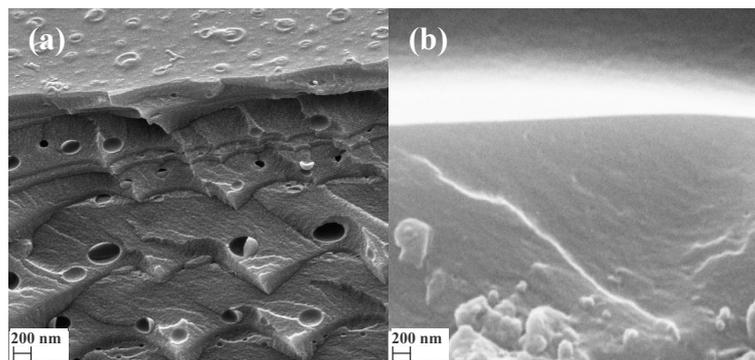


Figure IV.4 : Sections transversales de films d'oxyde de silicium déposés à différentes puissances, (a) 40 W, (b) 50 W
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

Un film homogène en épaisseur, lisse, sans particule à la surface et sans porosité visible (figure IV.5 (a) et annexe I, figure A1.2 (a)) a pu être réalisé avec une puissance de 50 W. Si l'on compare avec les couches obtenues dans l'autre configuration (chapitre III), nous pouvons constater que, dans la configuration avec les 9000 sccm d'azote dans le diffuseur, des particules sont toujours présentes sur les couches (figure IV.5 (b)). Du fait de ce fort débit dans le diffuseur, les molécules de gaz neutres transfèrent une partie de leur quantité de mouvement aux particules piégées dans le plasma. C'est ce qu'on appelle la force d'entraînement des neutres. Etant donné que le diffuseur est dirigé obliquement en direction de l'espace inter-électrode et des échantillons, les particules sont alors déposées sur le film.

Nous pouvons également remarquer une forte différence d'épaisseur dans cette configuration (plus de 10 fois plus importante) par rapport au cas précédent. Ceci s'explique du fait de la différence de concentration du monomère dans le plasma puisque, dans la configuration précédente, les 9000 sccm d'azote étaient introduits directement dans le diffuseur engendrant une forte dilution de la concentration de monomère. De plus, le temps de séjour était fortement diminué puisque la vitesse des gaz était augmentée par l'ajout des 9000 sccm d'azote dans le diffuseur.

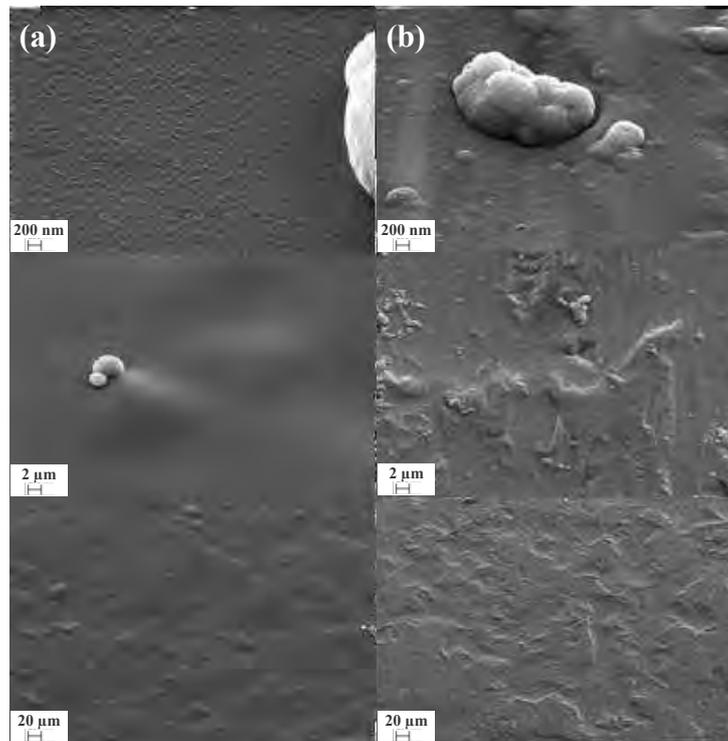


Figure IV.5 : Clichés MEB de couches obtenues (a) dans la configuration sous atmosphère d'azote et (b) dans la configuration sous atmosphère d'air
 (conditions expérimentales : (a) $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , 20 passages et (b) $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , 20 passages)

La vitesse de dépôt en fonction de la puissance est montrée sur la figure IV.6. Lorsque l'on augmente la puissance, la vitesse de dépôt augmente comme dans le cas de l'autre configuration (chapitre III). La vitesse de dépôt semble suivre une loi linéaire en fonction de la puissance dans les deux configurations mais dans la configuration présentée ici, à partir de 55 W, la vitesse de dépôt est fortement augmentée (240 nm/s à 50 W et 450 nm/s à 55 W), et pour 60 W, de nombreuses particules apparaissent, rendant la surface très inhomogène. X. Xu et al. ^[3] (système RF à 13,56 MHz couplé capacitivement à pression atmosphérique) ont également observé cette augmentation de la vitesse de dépôt avec la puissance en deux temps, d'abord lente puis rapide. Y. Sawada et al. ^[9] (décharge APG à 1 kHz) ont montré que la vitesse de dépôt augmente avec la température du substrat en présence d'oxygène. Lorsque l'on augmente la puissance de notre décharge, il y a alors élévation de la température du plasma et donc du substrat, ce qui engendre une augmentation de la cinétique de réaction.

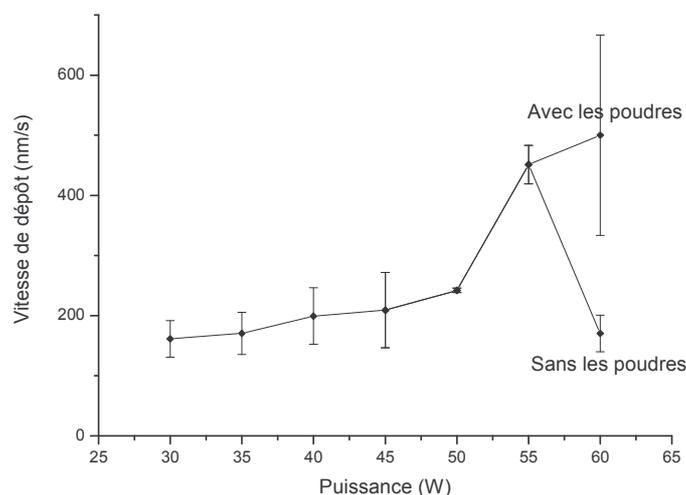


Figure IV.6 : vitesse de croissance des films en fonction de la puissance
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

II-A-2 Influence du nombre de passages sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

L'épaisseur de la couche augmente avec le nombre de passages (c'est-à-dire le temps de traitement) mais des particules apparaissent à partir de 25 passages sous l'électrode haute tension et une structure en multicouches à partir de 30 passages (annexe I, figure A1.3 et A1.4). Ce comportement a également été vu dans la configuration précédente.

La figure IV.7 montre la vitesse de dépôt en fonction du nombre de passages. Lorsque l'on augmente le nombre de passages, la vitesse de croissance reste à peu près constante. Le dépôt le plus homogène en épaisseur est celui obtenu avec 20 passages.

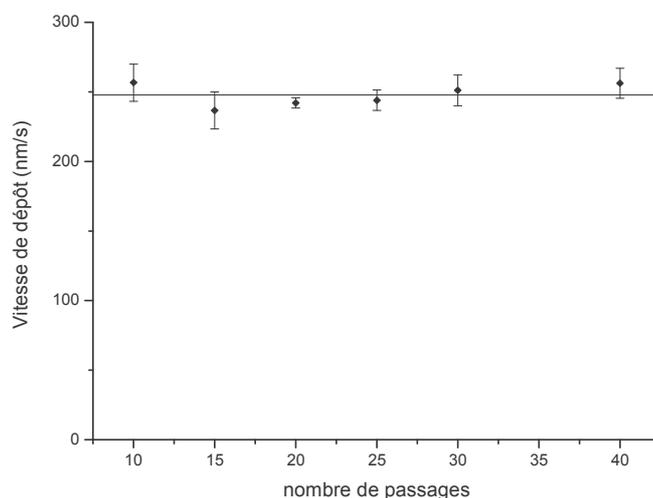


Figure IV.7 : Vitesse de croissance des films en fonction du nombre de passages
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W, nombre de passages variable)

II-A-3 Influence du débit d'oxygène sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

La morphologie des films déposés à différents débits d'oxygène a été étudiée par MEB (annexe I, figure A1.5 et A1.6, tableau A1.2).

Nous pouvons remarquer, sur la figure IV.8, que, sans ajout d'oxygène dans le diffuseur, le dépôt est granuleux dans les deux configurations mais de façon moindre pour la configuration sous atmosphère d'azote (absence de la structure en chou-fleur).

L'ajout de l'oxygène dans le diffuseur n'a pas le même effet sur la morphologie des couches dans les deux configurations du réacteur. Dans la configuration précédente, nous avons obtenu des couches présentant beaucoup de particules, tandis que dans cette configuration, nous avons obtenu des couches denses, continues et lisses. Ceci est dû à la différence dans l'hydrodynamique du plasma, la force d'entraînement des neutres n'est pas la même.

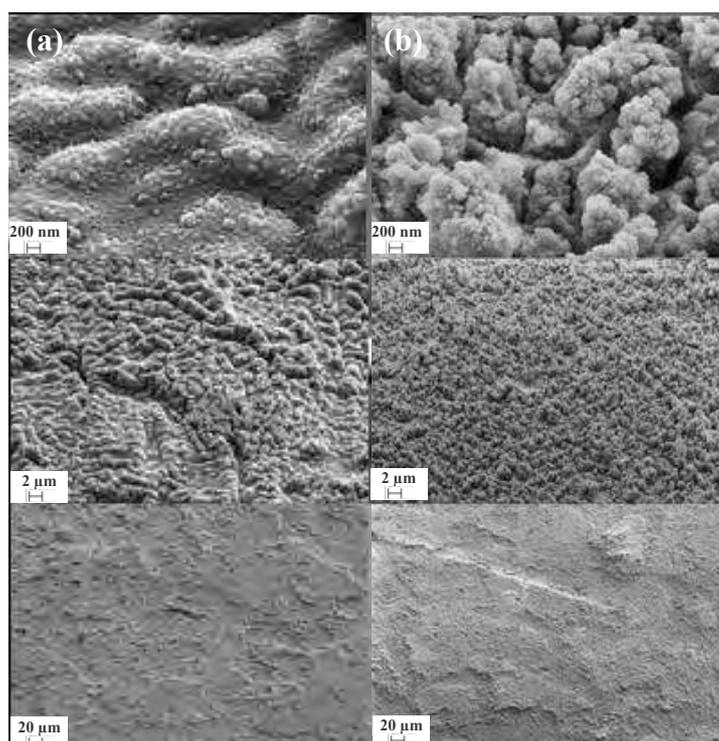


Figure IV.8 : Clichés MEB de couches obtenues (a) dans la configuration sous atmosphère d'azote et (b) dans la configuration sous atmosphère d'air
 (conditions expérimentales : (a) $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , 20 passages et (b) $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , 40 passages)

La figure IV.9 représente la vitesse de croissance des films en fonction du débit d'oxygène. Nous pouvons remarquer que l'ajout d'oxygène induit une augmentation de la vitesse de dépôt, cette augmentation suit une loi linéaire puis atteint un seuil à partir de $d((N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO})/d(O_2) = 1$. Comme dans le cas des dépôts à basse pression, l'oxygène favorise la décomposition en phase gazeuse du HMDSO. Le premier domaine (entre 0 et 100 sccm), où la vitesse de dépôt augmente, correspond au domaine déficitaire en oxygène. L'augmentation du débit d'oxygène induit une augmentation de la décomposition du précurseur et donc une augmentation de la vitesse de dépôt. Pour un débit d' O_2 supérieur, la stabilisation de la vitesse de dépôt correspond au domaine déficitaire en monomère. L'augmentation du débit d'oxygène n'engendre plus d'augmentation de la décomposition du

précurseur. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par S. C. Deshmukh et al.^[2] (réacteur PECVD RF à 13,56 MHz à basse pression) et par X. Xu et al.^[3] (système couplé capacitivement RF à 13,56 MHz à pression atmosphérique). Dans la configuration précédente, la vitesse de dépôt n'évolue pas de la même façon. Après la phase d'augmentation de la vitesse de dépôt (augmentation de la décomposition du monomère avec l'augmentation du débit d'oxygène), la vitesse de dépôt ne se stabilise pas mais elle diminue. L'ajout de l'azote dans le diffuseur induit d'une part une dilution du monomère et de l'oxygène et d'autre part une élimination du carbone (identification de CN par la spectroscopie d'émission dans la première configuration).

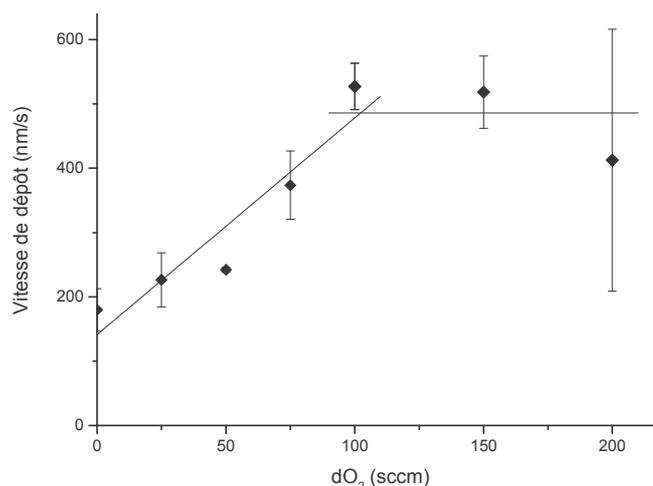


Figure IV.9 : Vitesse de croissance des films en fonction du débit d'oxygène
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W, 20 passages)

II-A-4 Influence du débit de monomère sur la morphologie des films et la vitesse de dépôt

La morphologie des films déposés à différents débits de monomère a été étudiée par MEB (annexe I, figure A1.7 et A1.8).

Les films sont denses, continus, sans poudre. Nous avons obtenu des dépôts beaucoup plus épais et plus lisses que dans le cas de la précédente configuration.

La figure IV.10 représente la vitesse de croissance des films en fonction du débit d'HMDSO. Nous pouvons remarquer que l'augmentation du débit de monomère induit une augmentation de la vitesse de dépôt, cette augmentation suit une loi linéaire puis atteint un seuil à partir de $d((N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO})/d(O_2) = 1$, ce qui est en accord avec la variation de la vitesse de dépôt avec le débit d'oxygène. Le premier domaine (entre 0 et 50 sccm), où la vitesse de dépôt augmente, correspond au domaine déficitaire en monomère. La quantité d'oxygène dans la décharge est telle que tout le monomère est décomposé même si son débit augmente. Pour un débit de monomère supérieur, la stabilisation de la vitesse de dépôt correspond au domaine déficitaire en oxygène. Il n'y a plus assez d'oxygène pour décomposer la quantité supplémentaire de monomère.

Dans la configuration précédente, nous avons également obtenu une loi linéaire entre la vitesse de dépôt et le débit de monomère, mais nous n'avons pas atteint le seuil correspondant au domaine déficitaire en oxygène. Ceci est dû à la dilution importante du monomère dans la décharge du fait des 9000 sccm d'azote dans le diffuseur.

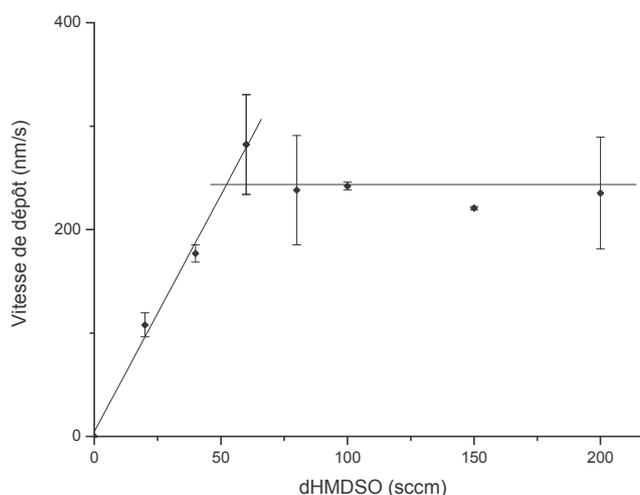


Figure IV.10 : Vitesse de croissance des films en fonction du débit de monomère
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable ($1/1, 5.10^4$), 50 W , 20 passages)

II-B Evolution de la composition chimique et de l'énergie de surface

Comme dans le cas des chapitres précédents, nous avons étudié la composition chimique des couches en fonction des paramètres opératoires à partir de mesures FTIR et les modifications de l'énergie de surface à l'aide de la technique de mesure de la mouillabilité des surfaces par angle de contact.

II-B-1 Influence de la puissance

II-B-1-a Analyses FTIR

Les spectres d'absorption de films déposés à différentes puissances sont en annexe II (figure A2.1 et tableau A2.1). L'intensité des spectres augmente avec la puissance comme dans la configuration précédente. Ceci est dû à l'augmentation de l'épaisseur des couches. Si l'on compare les spectres obtenus dans les deux configurations (figure IV.11), nous remarquons deux différences principales : (i) d'une part, dans cette configuration (sous atmosphère d'azote), les liaisons carbonées sont plus nombreuses et (ii) d'autre part, nous remarquons l'absence des liaisons Si-OH sauf à forte puissance (55 et 60 W) mais leur quantité est très faible. De plus, nous observons également que dans le cas de la configuration sous atmosphère d'azote, le pic à 1064 cm^{-1} attribué aux liaisons Si-O-Si présente un double pic. Ceci est dû à la présence de chaînes très longues de siloxane dans le polymère^[10, 11]. Les chaînes courtes linéaires de siloxane ont tendance à absorber à environ 1050 cm^{-1} (comme le

HMDSO) et avec l'augmentation du poids moléculaire, cette bande s'élargit graduellement pour occuper la région $1100-1000\text{ cm}^{-1}$. Pour des chaînes longues linéaires, une bande large et forte avec des maxima à environ 1085 cm^{-1} et 1025 cm^{-1} est observée (comme pour le PDMS).

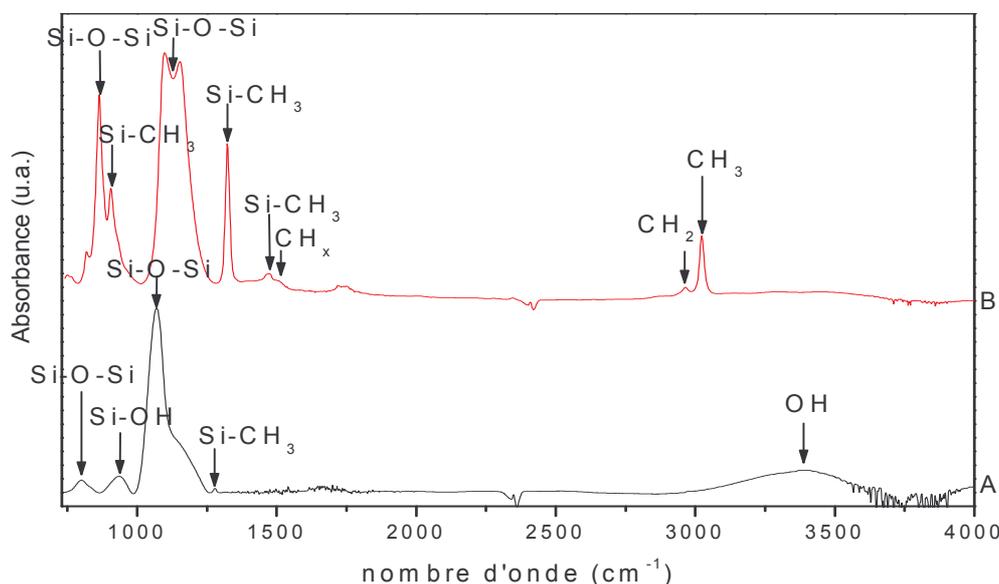


Figure IV.11 : Spectres FTIR des films déposés : (A) dans la configuration sous atmosphère d'air ; (B) dans la configuration sous atmosphère d'azote (conditions expérimentales (A) $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000\text{ sccm}$, $dO_2 = 50\text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100\text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ sccm}$, 45 W , 20 passages ; (B) $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000\text{ sccm}$, $dO_2 = 50\text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100\text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ sccm}$, 45 W , 20 passages)

L'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si et de celui à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃ (figure IV.12) indique que l'intensité du pic Si-O-Si et du pic Si-CH₃ augmente avec la puissance. L'augmentation de la puissance induit une augmentation de la fragmentation du HMDSO, elle accentue la dissociation et augmente le nombre d'espèces réactives. Et si l'on regarde le rapport d'intensité de ces deux pics (figure IV.13), nous constatons la diminution de la teneur en carbone dans les couches avec l'augmentation de la puissance comme dans le cas de la configuration sous air (chapitre III, paragraphe II-B-1-a). Toutefois, dans la précédente configuration, le rapport d'intensité des pics SiOSi/SiCH₃ est nettement supérieur (rapport variant de 350 à 413). La quantité de carbone est donc nettement inférieure dans la configuration précédente. Dans cette dernière, l'ajout des 9000 sccm d'azote dans le diffuseur induit une dilution de la concentration du monomère dans la décharge. De plus, comme précisé plus haut (paragraphe I-C-2), il a été observé, grâce à la spectroscopie d'émission optique, que l'azote élimine du carbone en formant du CN (chapitre III, paragraphe I-C-2-b, figure III.6). Une troisième considération est à prendre en compte : l'hydrodynamique. Etant donné que la quantité de gaz injectée dans le plasma est beaucoup plus importante dans la configuration précédente, l'hydrodynamique change, le temps de séjour diminue, les produits de bas poids moléculaire (CO, CO₂, H₂O) sont facilement expulsés de la décharge.

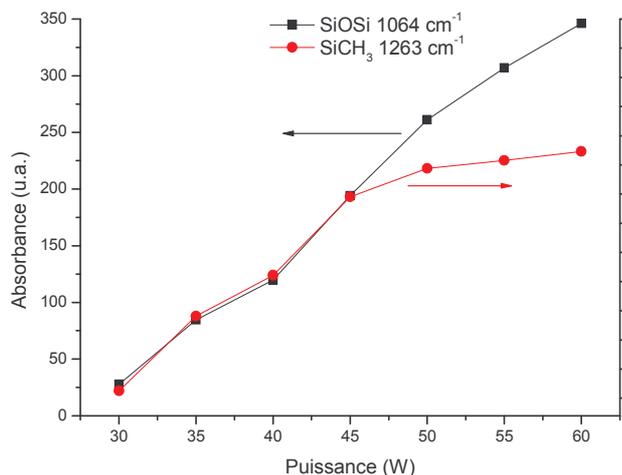


Figure IV.12 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction de la puissance

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

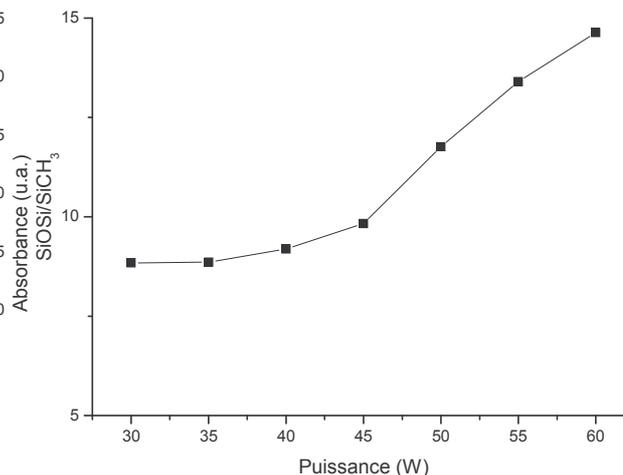


Figure IV.13 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction de la puissance

II-B-1-b Evolution de l'énergie de surface

L'angle de contact des films déposés (figure IV.14 (B)) est supérieur à celui de l'acier non traité avec un maximum à 50 W. Lorsque l'on compare cette variation d'angle de contact en fonction de la puissance avec celle obtenue dans le précédent chapitre (figure IV.14), nous pouvons remarquer d'une part que l'allure est sensiblement la même (maximum également obtenu pour une certaine puissance). D'autre part, nous remarquons que les angles de contacts obtenus dans la configuration précédente sont inférieurs à ceux obtenus dans la configuration présentée dans ce chapitre. Ceci est dû à la différence de composition des films. Nous avons vu, grâce aux analyses FTIR, que dans le cas présent, la teneur en liaisons carbonées est beaucoup plus importante que dans le cas précédent.

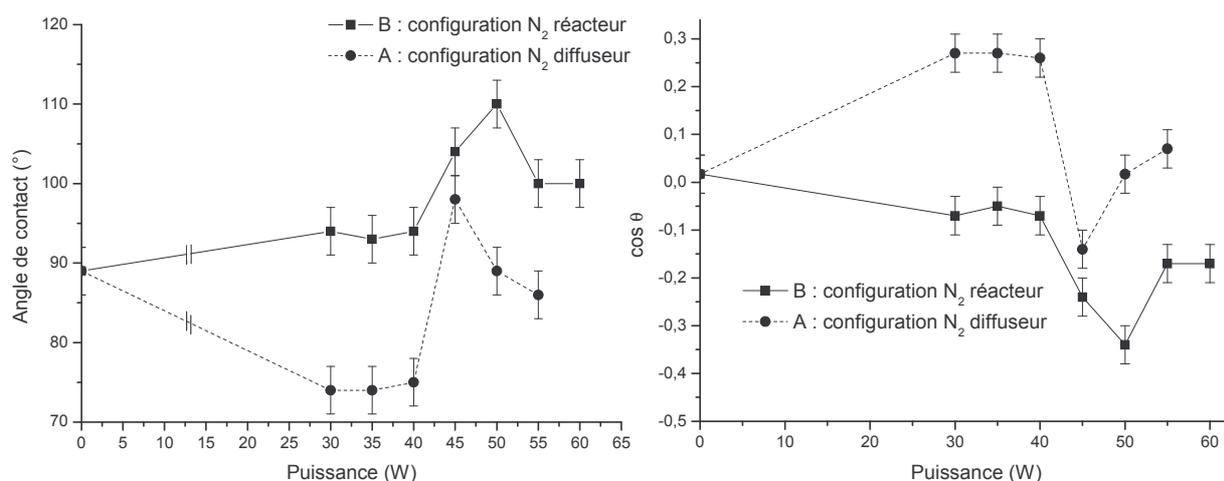


Figure IV.14 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiO_x sous air ambiant en fonction de la puissance : (A) configuration sous atmosphère d'air ; (B) configuration sous atmosphère d'azote

(conditions expérimentales : (A) $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages ; (B) $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

II-B-2 Influence du nombre de passages

II-B-2-a Analyses FTIR

Les spectres d'absorption de films déposés avec différents nombres de passages sont en annexe II (figure A2.2 et tableau A2.2).

Lorsque l'on observe l'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si et de celui à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃ (figure IV.15), nous remarquons, d'une part, que l'intensité des pics augmente de la même façon en fonction du nombre de passages et d'autre part, que l'intensité du pic Si-O-Si est 10 fois plus importante que celle du pic Si-CH₃. En ce qui concerne le rapport de ces pics (figure IV.16), nous remarquons qu'il reste constant avec le nombre de passages. Le mécanisme de dépôt reste donc constant au cours du temps, comme dans le cas précédent avec toutefois un rapport SiOSi/SiCH₃ beaucoup plus grand (environ 400).

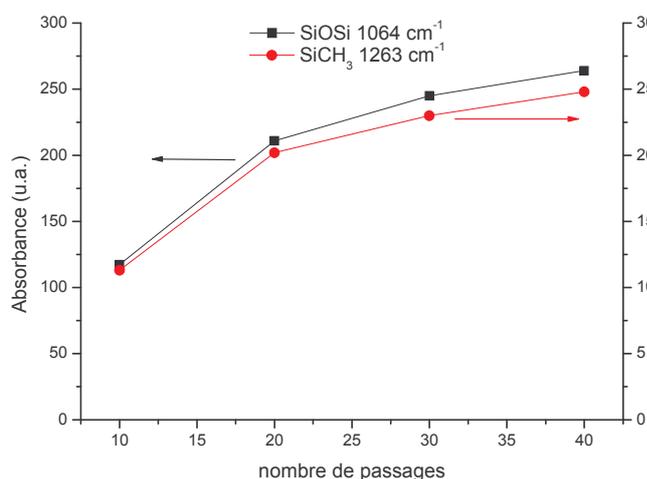


Figure IV.15 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction du nombre de passages
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000\text{ sccm}$, $dO_2 = 50\text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100\text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}\text{ sccm}$, 50 W , nombre de passages variable)

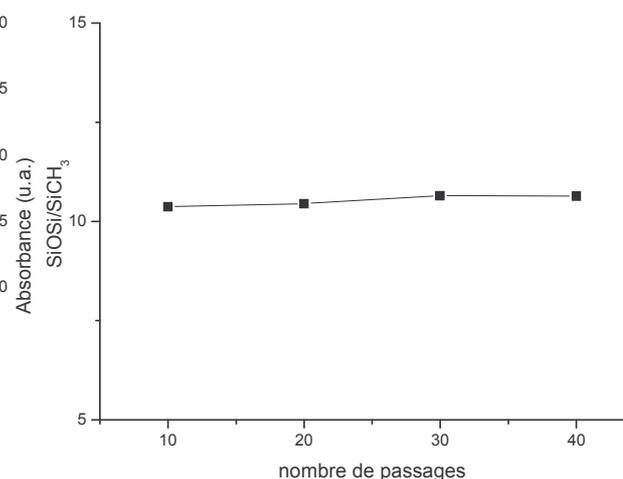


Figure IV.16 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction du nombre de passages

II-B-2-b Evolution de l'énergie de surface

L'angle de contact est constant entre 10 et 20 passages, puis augmente pour 25 passages et devient à nouveau constant (figure IV.17 (B)). Lorsque l'on augmente le nombre de passages, la composition reste identique, l'angle de contact ne devrait donc pas varier. Or la rugosité augmente (clichés MEB, annexe II), ce qui induit une augmentation de l'angle de contact comme dans la configuration précédente. D'ailleurs, si l'on compare les résultats obtenus dans les deux configurations (figure IV.17), nous pouvons remarquer que l'évolution est semblable, mais les angles de contact sont inférieurs dans la configuration du chapitre III du fait de la teneur plus faible en liaisons carbonées.

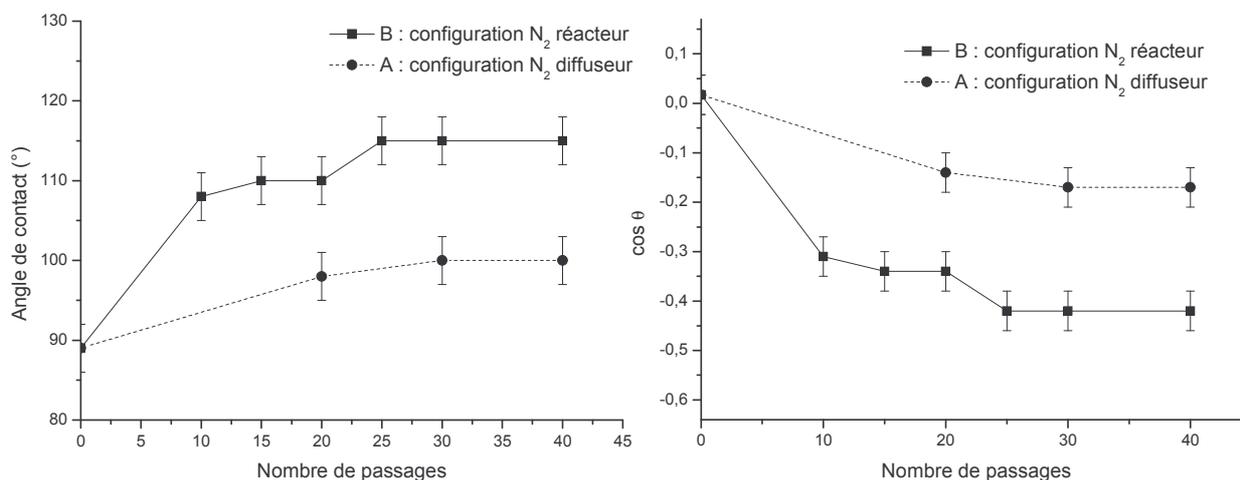


Figure IV.17 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiOx sous air ambiant en fonction du nombre de passages : (A) configuration sous atmosphère d'air ; (B) configuration sous atmosphère d'azote
 (conditions expérimentales : (A) $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 45 W , nombre de passages variable; (B) $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , nombre de passages variable)

II-B-3 Influence du débit d'oxygène

II-B-3-a Analyses FTIR

Les spectres d'absorption de films déposés à différents débits d'oxygène sont en annexe II (figure A2.3 et tableau A2.3).

Nous constatons, qu'en fonction du débit d'oxygène, la bande d'absorption correspondant à Si-O-Si (1064 cm^{-1}) augmente et se stabilise à 100 sccm (figure IV.18). Cette variation semble être liée à l'épaisseur (paragraphe II-A-3, figure IV.9). En ce qui concerne la bande d'absorption correspondant à Si-CH₃ (1263 cm^{-1}) (figure IV.18), nous remarquons qu'elle augmente avec l'ajout de l'oxygène du fait de l'augmentation de l'épaisseur puis diminue. L'ajout d'oxygène induit une diminution de la teneur en carbone dans les films. Ceci est confirmé lorsque l'on observe le rapport d'intensité des pics Si-O-Si et Si-CH₃ en fonction du débit d'oxygène (figure IV.19). Ce comportement a également été trouvé dans la configuration précédente avec toutefois un rapport SiOSi/SiCH₃ beaucoup plus grand variant de 67 à 226.

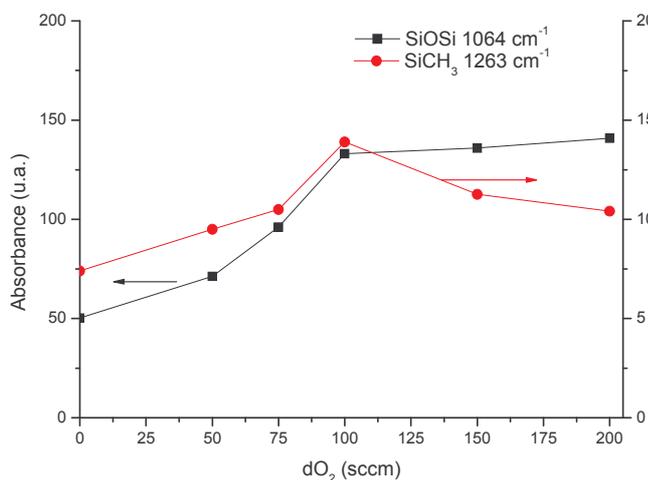


Figure IV.18 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction du débit d'oxygène
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, dO_2 variable, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages)

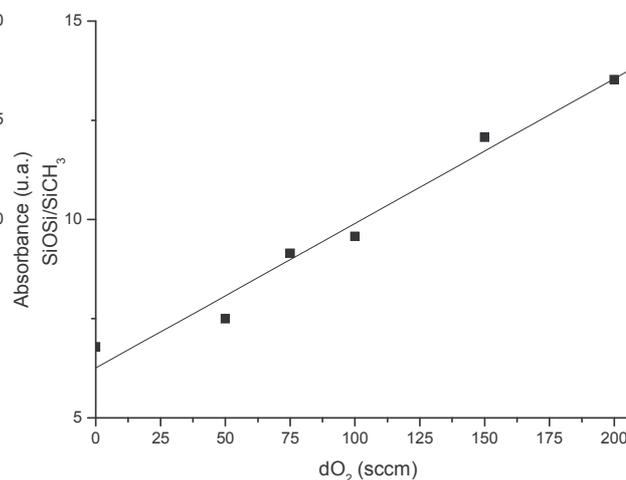


Figure IV.19 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction du débit d'oxygène

II-B-3-b Evolution de l'énergie de surface

L'ajout et l'augmentation du débit d'oxygène induisent une diminution de l'angle de contact (figure IV.20 (B)) puisque nous avons vu, paragraphe II-B-3-a, que l'ajout d'oxygène et l'augmentation de son débit induisent une diminution de la teneur en carbone et une augmentation des liaisons Si-O. Dans la précédente configuration (figure IV.20 (A)), nous avons également observé cette évolution de l'angle de contact, mais sans oxygène, la surface était très hydrophobe à cause de la structure en chou-fleur.

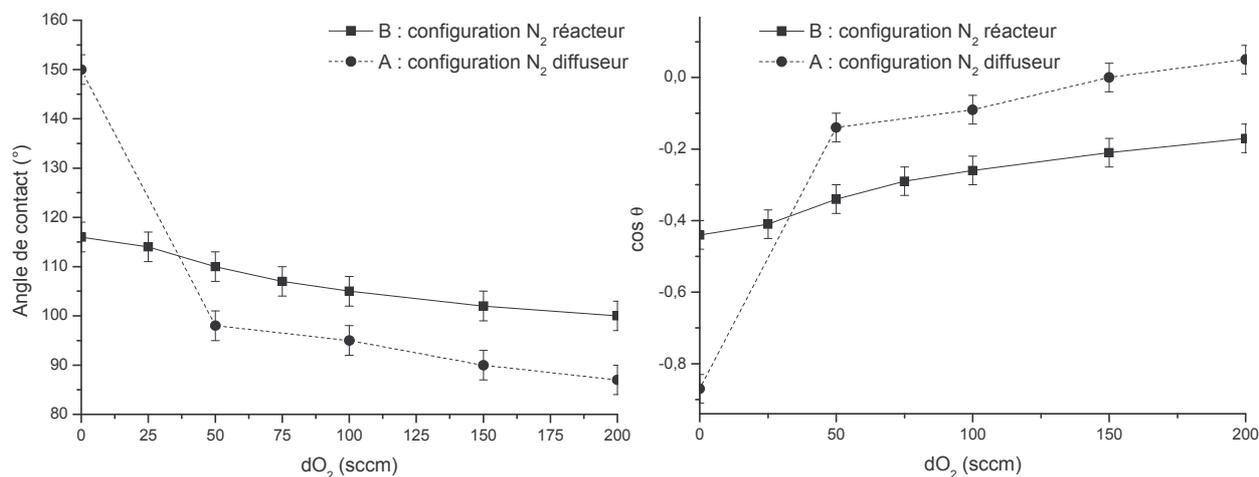


Figure IV.20 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiOx sous air ambiant en fonction du débit d'oxygène : (A) configuration sous atmosphère d'air ; (B) configuration sous atmosphère d'azote

(conditions expérimentales : (A) $d(N_2)_{diluant} = 9000$ sccm, dO_2 variable, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 45 W, 40 passages ; (B) $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, dO_2 variable, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages)

II-B-4 Influence du débit d'HMDSO

II-B-4-a Analyses FTIR

Les spectres d'absorption de films déposés à différents débits de monomère sont en annexe II (figure A2.4 et tableau A2.4).

Lorsque l'on observe l'évolution de l'absorbance du pic à 1064 cm^{-1} attribué à Si-O-Si (figure IV.21), nous remarquons, qu'il augmente avec l'ajout de monomère puis se stabilise à partir de 60 sccm comme l'épaisseur (paragraphe II-A-4). En ce qui concerne l'évolution de l'absorbance du pic à 1263 cm^{-1} attribué à SiCH₃, nous pouvons remarquer que le pic Si-CH₃ augmente avec l'augmentation du débit de monomère.

Lorsque nous regardons le rapport d'intensité des pics Si-O-Si et Si-CH₃ (figure IV.22), nous pouvons remarquer que la quantité de carbone augmente avec le débit de monomère comme dans le cas précédent mais avec un rapport variant beaucoup plus (de 130 à 27) et par palier.

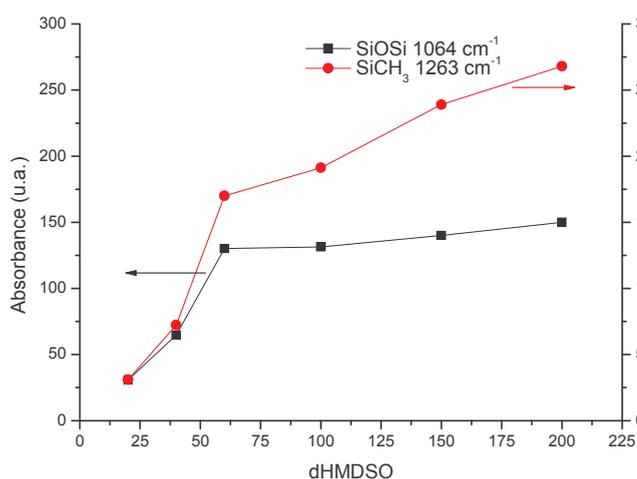


Figure IV.21 : Variation de l'aire des pics d'absorbance des liaisons caractéristiques des films en fonction du débit de monomère

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000\text{ sccm}$, $dO_2 = 50\text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable (1/1, 5.10⁴), 50 W, 20 passages)

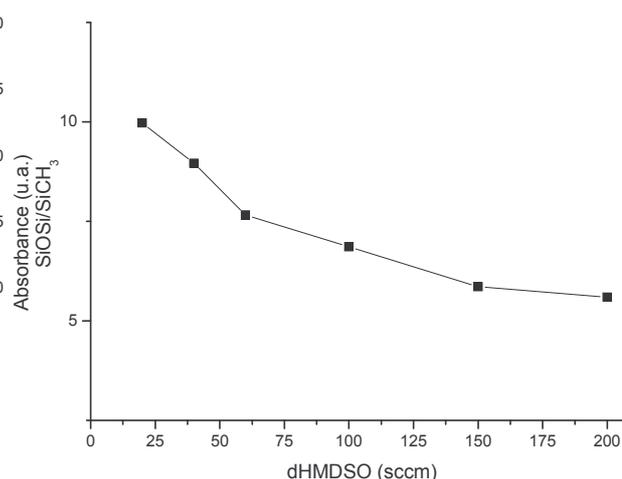


Figure IV.22 : Rapport d'intensité des pics Si-O-Si (1064 cm^{-1}) et SiCH₃ (1263 cm^{-1}) en fonction du débit de monomère

II-B-4-b Evolution de l'énergie de surface

Nous observons que l'angle de contact augmente avec le débit de monomère (figure IV.23 (B)). Ceci est dû à l'augmentation de la teneur en carbone et donc en liaison Si-C et C-H (liaisons hydrophobes). Ceci a été observé grâce aux analyses FTIR. Dans la précédente configuration, l'angle de contact augmente également avec le débit de monomère (figure IV.23 (A)) mais avec au départ des valeurs d'angle de contact beaucoup plus basses du fait de l'absence de liaisons carbonées dans la couche.

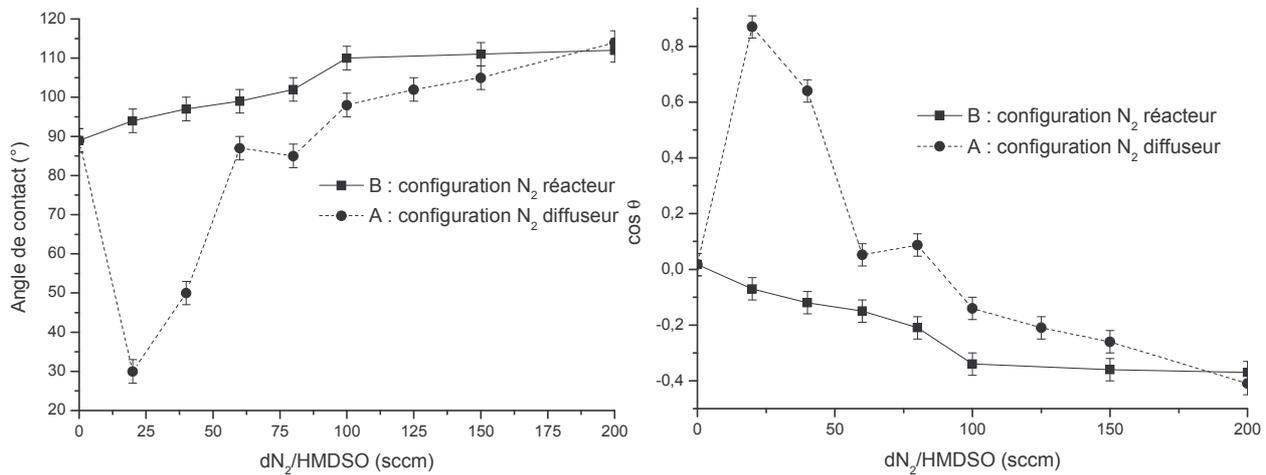


Figure IV.23 : Variation de l'angle de contact (eau) des dépôts de SiO_x sous air ambiant en fonction du débit de monomère : (A) configuration sous atmosphère d'air ; (B) configuration sous atmosphère d'azote
 (conditions expérimentales : (A) $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable ($1/1, 5 \cdot 10^{-4}$), 45 W, 40 passages ; (B) $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable ($1/1, 5 \cdot 10^{-4}$), 50 W, 20 passages)

II-C Récapitulatif sur le rôle des paramètres opératoires

Le tableau IV.2 dresse un récapitulatif des caractéristiques de la couche d'oxyde de silicium en fonction des paramètres opératoires.

Paramètres opératoires	Conséquences	Explications
↗ puissance	↗ épaisseur ↘ teneur C et ↗ O	↗ du taux de dissociation des espèces élimination des fonctions carbonées du précurseur
Optimum : 50 W	<i>meilleure homogénéité surface lisse, sans particule, sans défaut hydrophobicité plus importante</i>	
↗ nombre de passages	↗ épaisseur ↘ mouillabilité	rugosité ↗
Optimum : 20 passages	<i>meilleure homogénéité surface lisse, sans particule, sans défaut structure dense</i>	
↗ dO ₂	↗ épaisseur puis stabilisation	↗ décomposition du HMDSO en phase gazeuse stabilisation : domaine déficitaire en monomère
	↘ teneur C et ↗ O	élimination des fonctions carbonées du précurseur
	↗ mouillabilité	concentration liaisons Si-O ↗
Optimum : dO ₂ = 50 sccm	<i>meilleure homogénéité surface lisse, sans particule, sans défaut absence de craquelure</i>	
↗ dHMDSO	↗ épaisseur puis stabilisation	stabilisation : domaine déficitaire en oxygène
	↗ teneur C et ↘ O	↘ du taux de dissociation des espèces
	↘ mouillabilité	concentration liaisons Si-C et C-H ↗
Optimum : dN ₂ /HMDSO = 100 sccm	<i>meilleure homogénéité surface lisse, sans particule, sans défaut</i>	

Tableau IV.2 : Corrélation entre les caractéristiques de la couche d'oxyde et les paramètres opératoires.

III. Etude des propriétés superficielles de résistance à la corrosion de l'acier traité par plasma et interprétation des mécanismes responsables de l'amélioration des propriétés anticorrosion

Les propriétés anti-corrosion de l'acier non traité sont, dans cette partie, comparées à celles des aciers traités par plasma. Le dispositif expérimental a été présenté dans le chapitre II, ainsi que la caractérisation électrochimique de l'acier non traité. Les mesures électrochimiques sont faites après une heure d'immersion afin que les échantillons atteignent une valeur stationnaire du potentiel de corrosion. Les différents paramètres étudiés sont la puissance, le nombre de passages, le débit d'oxygène et le débit de monomère.

III-A Effet de la puissance sur les propriétés anti-corrosion

III-A-1 Courbe de polarisation anodique

A partir des courbes anodiques (annexe VIII, figure A8.1), nous avons pu calculer les valeurs des densités de courant de corrosion (tableau IV.3). Nous pouvons remarquer que les dépôts d'oxyde de silicium diminuent la densité de courant de corrosion.

Echantillon acier	E _{corr} (mV)	ba	i _{corr} (μA.cm ⁻²)
Acier non traité	-730	47	30 ± 0,5
Acier recouvert : P _w = 30 W	-610	75	2,0 ± 0,2
Acier recouvert : P _w = 35 W	-590	83	1,5 ± 0,2
Acier recouvert : P _w = 40 W	-570	87	1,0 ± 0,2
Acier recouvert : P _w = 45 W	-580	78	1,0 ± 0,2
Acier recouvert : P _w = 50 W	-510	90	0,2 ± 0,2
Acier recouvert : P _w = 55 W	-535	82	1,0 ± 0,2
Acier recouvert : P _w = 60 W	-550	85	1,0 ± 0,2

Tableau IV.3 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts : effet de la puissance de traitement.

L'influence de la puissance sur la densité de courant de corrosion est montrée sur la figure IV.24. Un optimum a été trouvé pour une puissance de 50 W. Le courant de corrosion alors obtenu est de 0,2 μA/cm². Pour une puissance inférieure ou supérieure à 50 W, la densité de courant de corrosion augmente. La densité de courant de corrosion diminue avec l'augmentation de la puissance car l'épaisseur du dépôt augmente et la meilleure homogénéité de la couche a été obtenue à 50 W (voir paragraphe II-A-1). Pour une puissance supérieure à 50 W, la densité de courant de corrosion augmente du fait de la présence de liaison Si-OH. Dans le chapitre III, nous avons montré que les liaisons Si-OH diminuent la protection vis-à-

vis de la corrosion car elles se forment par la rupture des liaisons dans le réseau Si-O-Si. Les liaisons Si-OH représentent des points réactifs où la dégradation du film immergé dans l'eau ou exposé à l'humidité commence.

De plus, à 50 W, nous avons obtenu une couche moins mouillable qu'aux autres puissances. L'interaction entre le film et la solution est alors plus faible.

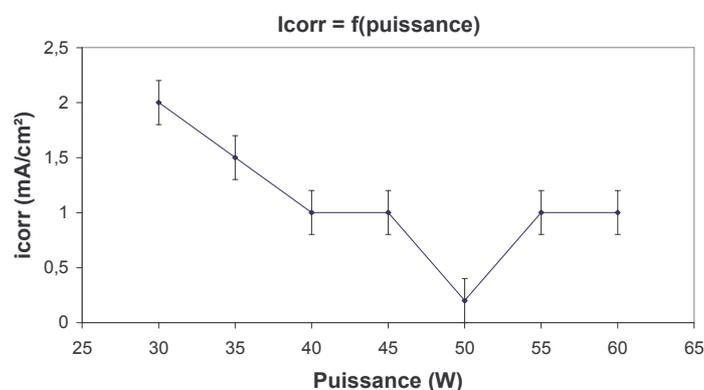


Figure IV.24 : Effet de la puissance sur la densité de courant de corrosion
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

III-A-2 Diagramme d'impédance électrochimique

Les valeurs de résistances de polarisation des aciers recouverts d'oxyde de silicium (tableau IV.4) ont été déterminées grâce aux diagrammes de Nyquist (annexe IX, figure A9.12). Un optimum a été trouvé pour une puissance de 50 W. La résistance de polarisation alors obtenue est de $160000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Lorsque la puissance est plus basse ou plus élevée, la R_p diminue. Le tableau IV.4 présente le récapitulatif des résultats. Les deux méthodes d'analyses sont en accord.

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$icorr = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	icorr ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30 \pm 0,5$
Acier recouvert : Pw = 30 W	8900	3	$2,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 35 W	16600	1,5	$1,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 40 W	23500	1	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 45 W	22700	1	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 50 W	160000	0,15	$0,2 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 55 W	26800	1	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : Pw = 60 W	25600	1	$1,0 \pm 0,2$

Tableau IV.4 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons recouverts

Dans la configuration précédente, une densité de courant de corrosion ($0,8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) et une résistance de polarisation ($30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) optimales ont également été trouvées pour une puissance particulière (45 W).

III-B Effet du nombre de passages sur les propriétés anti-corrosion

III-B-1 Courbe de polarisation anodique

Les courbes anodiques de l'acier non traité et des dépôts réalisés avec différents nombres de passages (annexe VIII, figure A8.2) nous ont permis de déterminer les valeurs des densités de courant de corrosion (tableau IV.5).

Nous avons étudié l'effet du nombre de passages sur la densité de courant de corrosion (figure IV.25). L'augmentation du nombre de passages engendre une diminution de la densité de courant de corrosion jusqu'à $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour 20 passages puis une augmentation. Plus le nombre de passages augmente et plus l'épaisseur augmente mais à partir de 25 passages, des défauts de structures apparaissent (particules, structure multicouches, annexe II, figure A1.4). De plus, une épaisseur trop importante peut engendrer une forte rigidité de la couche et une diminution de l'adhérence du film sur le substrat. Il est également à noter que la meilleure homogénéité a été obtenue pour 20 passages.

Echantillon acier	E _{corr} (mV)	ba	i _{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30 \pm 0,5$
Acier recouvert : 10 passages	-580	65	$3,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : 15 passages	-565	75	$1,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : 20 passages	-510	90	$0,2 \pm 0,2$
Acier recouvert : 25 passages	-520	82	$0,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : 30 passages	-550	78	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : 40 passages	-600	70	$4,0 \pm 0,2$

Tableau IV.5 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts : effet du nombre de passages

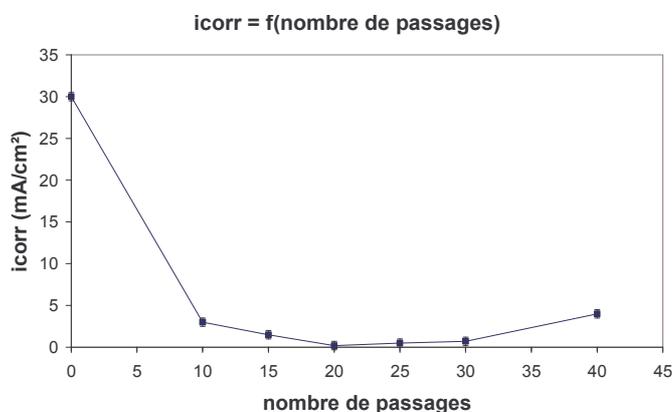


Figure IV.25 : Effet du nombre de passages sur la densité de courant de corrosion (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , nombre de passages variable)

III-B-2 Diagramme d'impédance électrochimique

Le diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts pour différents nombres de passages (annexe IX, figure A9.13) nous ont permis d'obtenir les valeurs des résistances de polarisation (tableau IV.6). Sans traitement, la R_p est de $1200 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Lorsque l'on effectue un dépôt, elle augmente avec l'augmentation du nombre de passages puis diminue (optimum de $160000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ obtenu pour 20 passages). Ces résultats sont en accord avec les valeurs de densités de courant de corrosion calculées à partir des courbes de polarisation (tableau IV.6).

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$icorr = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$icorr$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30 \pm 0,5$
Acier recouvert : 10 passages	6000	4	$3,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : 15 passages	11600	2	$1,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : 20 passages	160000	0,15	$0,2 \pm 0,2$
Acier recouvert : 25 passages	53000	0,5	$0,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : 30 passages	35100	0,7	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : 40 passages	5400	4,5	$4,0 \pm 0,2$

Tableau IV.6 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons traités

Un comportement similaire (optimum pour un certain nombre de passages) a été observé dans le chapitre précédent. Ici, nous avons obtenu les meilleurs résultats pour 20 passages, ce qui correspond à une épaisseur de 2900 nm, et dans le précédent chapitre, les valeurs optimales ($0,8 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) ont été obtenues pour 40 passages, soit une épaisseur de 460 nm.

III-C Effet du débit d'oxygène sur les propriétés anti-corrosion

III-C-1 Courbe de polarisation anodique

L'observation qualitative du courant anodique (annexe VIII, figure A8.3) souligne le rôle protecteur des dépôts sur les échantillons traités. On constate (tableau IV.7) que la densité de courant de corrosion diminue grâce au dépôt d'oxyde de silicium ($30 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour l'acier non traité, $0,2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour l'acier recouvert : $d\text{O}_2 = 50 \text{ sccm}$).

Le rôle du débit d'oxygène est présenté figure IV.26. L'ajout d'oxygène diminue fortement la densité de courant de corrosion ($6 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ sans oxygène et $0,2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour 50 sccm d'oxygène) puis la densité de courant de corrosion augmente doucement au fur et à mesure de l'augmentation du débit d'oxygène. En ajoutant de l'oxygène dans la décharge, nous avons obtenu des couches lisses (annexe II, figure A1.5). De plus, l'épaisseur des couches augmente avec l'augmentation du débit de monomère jusqu'à 100 sccm puis se

stabilise (paragraphe II-A-3). La densité de courant de corrosion la plus faible correspond à la couche ayant la meilleure homogénéité en épaisseur et le moins de défauts de surface.

L'ajout d'oxygène et l'augmentation de son débit induisent également une diminution de la teneur en carbone dans les couches (paragraphe II-B-3-a) et une augmentation de la mouillabilité (paragraphe II-B-3-b), ce qui explique l'augmentation de la densité de courant de corrosion après 50 sccm, puisque l'hydrophobicité de la couche est un paramètre important pour les propriétés anti-corrosion.

Echantillon acier	E _{corr} (mV)	ba	i _{corr} (μA.cm ⁻²)
Acier non traité	-730	21	30 ± 0,5
Acier recouvert : sans oxygène	-650	65	6,0 ± 0,2
Acier recouvert : dO ₂ = 25 sccm	-625	78	2,0 ± 0,2
Acier recouvert : dO ₂ = 50 sccm	-510	90	0,2 ± 0,2
Acier recouvert : dO ₂ = 75 sccm	-530	92	0,5 ± 0,2
Acier recouvert : dO ₂ = 100 sccm	-535	83	0,7 ± 0,2
Acier recouvert : dO ₂ = 125 sccm	-605	75	1,5 ± 0,2
Acier recouvert : dO ₂ = 150 sccm	-570	85	1,0 ± 0,2
Acier recouvert : dO ₂ = 175 sccm	-590	78	1,5 ± 0,2
Acier recouvert : dO ₂ = 200 sccm	-545	67	1,0 ± 0,2

Tableau IV.7 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts : effet du débit d'oxygène

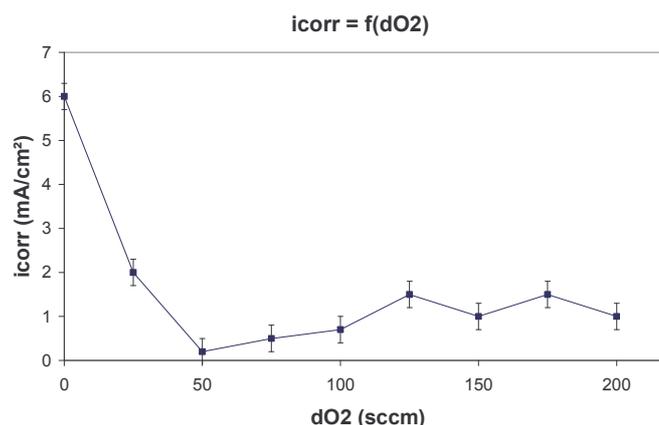


Figure IV.26 : Effet du débit d'oxygène sur la densité de courant de corrosion (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000$ sccm, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages)

III-C-2 Diagramme d'impédance électrochimique

Sur le diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts à différents débits d'oxygène (annexe IX, figure A9.14), nous pouvons observer qu'un optimum a été atteint à

50 sccm ($160000 \Omega \cdot \text{cm}^2$), ce qui confirme celui déterminé par la mesure de densité de courant de corrosion. Le tableau IV.8 présente les résultats obtenus grâce aux deux méthodes électrochimiques, les résultats sont en bon accord.

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	$30 \pm 0,5$
Acier recouvert : sans oxygène	4100	6	$6,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{O}_2 = 25$ sccm	12400	2	$2,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{O}_2 = 50$ sccm	160000	0,2	$0,2 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{O}_2 = 75$ sccm	52000	0,5	$0,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{O}_2 = 100$ sccm	34000	0,7	$0,7 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{O}_2 = 125$ sccm	14800	1,5	$1,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{O}_2 = 150$ sccm	27800	1	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{O}_2 = 175$ sccm	19000	1,5	$1,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{O}_2 = 200$ sccm	34000	0,7	$1,0 \pm 0,2$

Tableau IV.8 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons recouverts

III-D Effet du débit de monomère sur les propriétés anti-corrosion

III-D-1 Courbe de polarisation anodique

Les valeurs des densités de courant de corrosion déterminées à partir des courbes anodiques (annexe VIII, figure A8.4) sont regroupées dans le tableau IV.9.

Echantillon acier	E_{corr} (mV)	ba	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Acier non traité	-730	47	$30 \pm 0,5$
Acier recouvert : $d\text{N}_2/\text{HMDSO} = 20$ sccm	-595	71	$4,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{N}_2/\text{HMDSO} = 40$ sccm	-585	78	$1,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{N}_2/\text{HMDSO} = 60$ sccm	-555	92	$1,0 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{N}_2/\text{HMDSO} = 80$ sccm	-535	85	$0,5 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{N}_2/\text{HMDSO} = 100$ sccm	-510	90	$0,2 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{N}_2/\text{HMDSO} = 150$ sccm	-525	68	$0,4 \pm 0,2$
Acier recouvert : $d\text{N}_2/\text{HMDSO} = 200$ sccm	-545	81	$0,7 \pm 0,2$

Tableau IV.9 : Potentiels de corrosion, pentes de Tafel et densités de courant de corrosion de l'acier non traité et des dépôts : effet du débit de monomère

Nous avons étudié l'effet du débit de monomère sur la densité de courant de corrosion (figure IV.27). L'augmentation du débit de monomère engendre une diminution de la densité de courant de corrosion (jusqu'à $0,2 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour 100 sccm). La diminution de la densité de courant de corrosion est liée à l'augmentation de l'épaisseur (paragraphe II-A-4, l'épaisseur

augmente jusqu'à 60 sccm puis se stabilise, environ 3 μm) et à l'amélioration de l'homogénéité. Elle est également liée à la diminution de la mouillabilité (paragraphe II-B-4-b), donc à la diminution de l'interaction entre la couche et la solution. De plus, l'augmentation du débit de monomère induit une augmentation de la teneur en carbone (paragraphe II-B-4-a). La présence de carbone améliore les propriétés anti-corrosion.

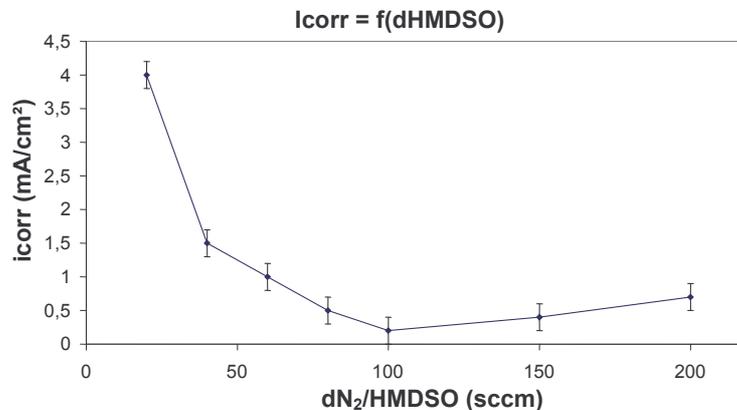


Figure IV.27 : Effet du débit de monomère sur la densité de courant de corrosion
(conditions expérimentales : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur+HMDSO}$ variable (1/1,5.10⁴), 50 W, 20 passages)

III-D-2 Diagramme d'impédance électrochimique

Les résistances de polarisation (tableau IV.10) ont été obtenues grâce au diagramme de Nyquist de l'acier non traité et des dépôts à divers débits de monomère (annexe IX, figure A9.15). L'augmentation du débit de monomère a permis d'augmenter la résistance de polarisation (5400 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 20 sccm et 160000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour 100 sccm), ce qui est en accord avec la figure IV.34. Le tableau IV.10 dresse la comparaison des résultats obtenus, qui sont en bon accord.

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500	$i_{corr} = \frac{B}{R_p}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_{corr} ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) (par Tafel)
Acier non traité	1200	21	30 \pm 0,5
Acier recouvert : $dN_2/HMDSO = 20$ sccm	5400	4,5	4,0 \pm 0,2
Acier recouvert : $dN_2/HMDSO = 40$ sccm	13700	2	1,5 \pm 0,2
Acier recouvert : $dN_2/HMDSO = 60$ sccm	15000	1,5	1,0 \pm 0,2
Acier recouvert : $dN_2/HMDSO = 80$ sccm	48300	0,5	0,5 \pm 0,2
Acier recouvert : $dN_2/HMDSO = 100$ sccm	160000	0,2	0,2 \pm 0,2
Acier recouvert : $dN_2/HMDSO = 150$ sccm	58200	0,4	0,4 \pm 0,2
Acier recouvert : $dN_2/HMDSO = 200$ sccm	26000	0,9	0,7 \pm 0,2

Tableau IV.10 : Résistances de polarisation, densités de courant de corrosion calculées et obtenues par la loi de Tafel pour un échantillon non traité et des échantillons traités

Les propriétés anti-corrosion ont donc pu être améliorées en optimisant la puissance, le nombre de passages, le débit d'oxygène et le débit de monomère. Nous avons ainsi obtenu des dépôts ayant un taux de protection de $\tau_{\text{prot}} = 99,3 \%$, calculé selon l'équation II.8 du chapitre II, avec une densité de courant de corrosion de $0,2 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une résistance de polarisation de $160 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Cette configuration sous atmosphère d'azote nous a permis d'obtenir des résultats bien meilleurs que dans la configuration avec les 9000 sccm d'azote dans le diffuseur (taux de protection de $\tau_{\text{prot}} = 97,6 \%$, avec une densité de courant de corrosion de $0,7 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et une résistance de polarisation de $30 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$). Dans la configuration sous atmosphère d'azote, les paramètres optimisés permettent d'obtenir des couches plus épaisses, plus lisses, sans défaut, avec plus de carbone, sans silanol et plus hydrophobe que dans l'autre configuration.

III-E Effet de différents électrolytes sur la résistance de polarisation

Etant donné qu'il n'y a pas eu d'étude faite sur les propriétés anticorrosion des couches d'oxyde de silicium à pression atmosphérique, nous allons comparer nos résultats avec les travaux effectués à basse pression. Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par C. Vautrin-UL et al. [7-8] et par F. Fracassi et al. [4-6], comme dans le chapitre II pour les couches obtenues à basse pression, le comportement de la couche caractérisée par la meilleure protection a été étudié dans deux autres électrolytes : NaCl 0,1 M et Na₂SO₄ 0,1 M.

La figure IV.28 représente le diagramme de Nyquist de l'acier traité avec les conditions optimisées en fonction de la nature de l'électrolyte.

Lorsque la concentration d'une solution de NaCl passe de 0,5 M à 0,1 M, la Rp est doublée ($160 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour 0,5 M, $320 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour 0,1 M). C. Vautrin-UL et al. [7-8] ont utilisé une solution de NaCl à 0,1 M désaérée comme électrolyte. Etant donné que l'oxygène est primordial dans le processus de corrosion de l'acier, en absence d'oxygène, la corrosion est plus faible. De plus, ils ont mesuré la Rp après 10 min d'immersion dans l'électrolyte, tandis que nous avons tracé après 1 heure d'immersion au potentiel de corrosion. Ils ont ainsi pu obtenir une Rp de $10^8 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Mais celle-ci passe à $10^7 \Omega\cdot\text{cm}^2$ après 5 h d'immersion dans la solution. Il n'est pas étonnant que la résistance de polarisation trouvée en milieu désaéré soit plus grande que celle que nous avons obtenue en milieu aéré.

Lorsque l'on passe d'une solution de NaCl 0,5 M à une solution de Na₂SO₄ 0,1 M, la Rp est multipliée par quatre ($160 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour NaCl 0,5 M, $620 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ pour Na₂SO₄ 0,1 M). F. Fracassi et al. [6] ont obtenu une Rp de $2,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ en utilisant une solution de Na₂SO₄ 0,1 M aérée avec une décharge à 13,56 MHz avec un pré-traitement à l'oxygène avant le dépôt.

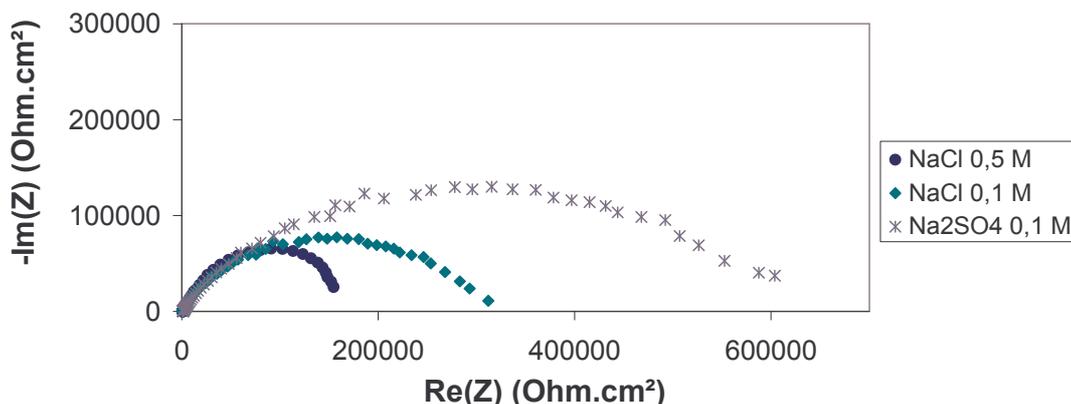


Figure IV.28 : Diagrammes de Nyquist de l'acier traité dans les meilleures conditions en fonction de l'électrolyte utilisé

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages ; conditions de l'analyse : électrolyte variable, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

III-F Effet du temps d'exposition à l'électrolyte

Nous avons, ensuite, regardé l'évolution de la R_p en fonction du temps afin d'étudier la stabilité de la couche en milieu NaCl 0,5 M (figure IV.29). La R_p passe de 160 $k\Omega \cdot cm^2$ à 28 $k\Omega \cdot cm^2$ au bout de 28 h puis reste stable. La R_p chute brutalement mais se stabilise rapidement. F. Fracassi et al. ^[4] ont également étudié l'évolution de la R_p en fonction du temps d'exposition dans l'électrolyte (Na₂SO₄ 0,1 M dans leur cas). Pour une R_p de départ de 576 $k\Omega \cdot cm^2$ (après 1h d'exposition), ils ont obtenu un R_p stable à 30 $k\Omega \cdot cm^2$ après 288h d'exposition. Dans une autre étude ^[6], la R_p (initialement de 2,2 $M\Omega \cdot cm^2$) est réduite à 16 $k\Omega \cdot cm^2$ après 870 h. Nos dépôts se stabilisent donc plus rapidement et la variation relative est plus faible (tableau IV.11). Cette différence peut venir de la différence d'épaisseur. Etant donné que nos couches sont plus épaisses, si au cours de l'immersion dans l'électrolyte, une partie de la couche s'élimine, elles restent alors suffisamment épaisses pour protéger correctement l'acier. Elle peut également venir de la différence de composition (pourcentage de carbone). F. Fracassi et al. ^[6] ont montré que la meilleure protection vis-à-vis de la corrosion a été obtenue pour de couche de SiO_x de type inorganique, sans groupements organiques et silanols. Tandis que nous avons obtenu la meilleure protection pour des couches contenant des liaisons carbonées. La présence de carbone semble engendrer une stabilisation plus rapide de la R_p dans le temps (au bout de 28 h pour nos couches contre 870 h pour F. Fracassi et al. ^[6]). Ceci est sans doute liée au fait que les liaisons carbonées rendent les couches hydrophobes.

Après stabilisation de la R_p , nous pouvons remarquer que nos résultats concordent avec ceux de la bibliographie.

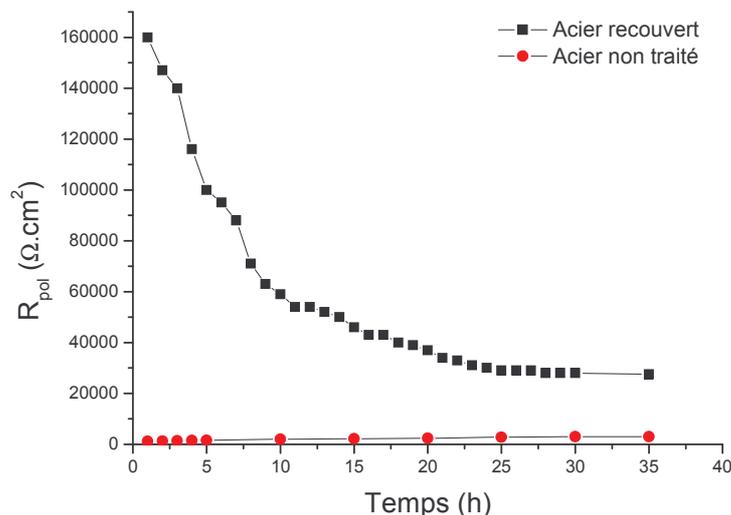


Figure IV.29 : Evolution de la résistance de polarisation R_p en fonction du temps d'exposition à la solution de NaCl 0,5 M pour l'acier traité dans les meilleures conditions (conditions expérimentales : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Dépôts/Auteurs (électrolyte)	Epaisseur (nm)	$(R_p)_{\tau_0}$ (k Ω .cm ²)	$(R_p)_{stab}$ (k Ω .cm ²)	$\frac{(R_p)_{\tau_0} - (R_p)_{stab}}{(R_p)_{\tau_0}}$ (%)
Nos dépôts (NaCl 0,5 M)	2900	160	28	82 %
F. Fracassi et al. ^[4] (Na ₂ SO ₄ 0,1 M)	600	576	30	95 %
F. Fracassi et al. ^[6] (Na ₂ SO ₄ 0,1 M)	1300	2200	16	99 %

Tableau IV.11 : Taux de variation de la résistance de polarisation des couches d'oxyde de silicium entre la valeur initiale de R_p ($(R_p)_{\tau_0}$) et la valeur stabilisée de R_p ($(R_p)_{stab}$)

III-G Effet des pré-traitements sur la résistance de polarisation

Nous avons vu, dans le chapitre II (paragraphe III-B-2-b), qu'un pré-traitement à l'oxygène améliore fortement la protection vis-à-vis de la corrosion. Après optimisation des paramètres expérimentaux dans les deux types de configuration à pression atmosphérique, nous avons obtenus des couches plus protectrices dans la deuxième configuration (sous atmosphère d'azote). Nous avons donc étudié les effets de pré-traitements dans le cas de cette configuration.

Nous avons effectué quatre types de pré-traitements avant de déposer la couche d'oxyde de silicium dans les conditions optimales vis-à-vis de la protection anticorrosion :

- à l'air
- à l'azote (200 sccm)
- avec un mélange azote/oxygène (50/50, 200 sccm au total)
- et à l'oxygène mais dans le réacteur PECVD basse pression (70 sccm)

Les effets de ces pré-traitements sur la résistance de polarisation sont montrés sur la figure IV.30 et les valeurs de résistance de polarisation sont rassemblées dans le tableau IV.12.

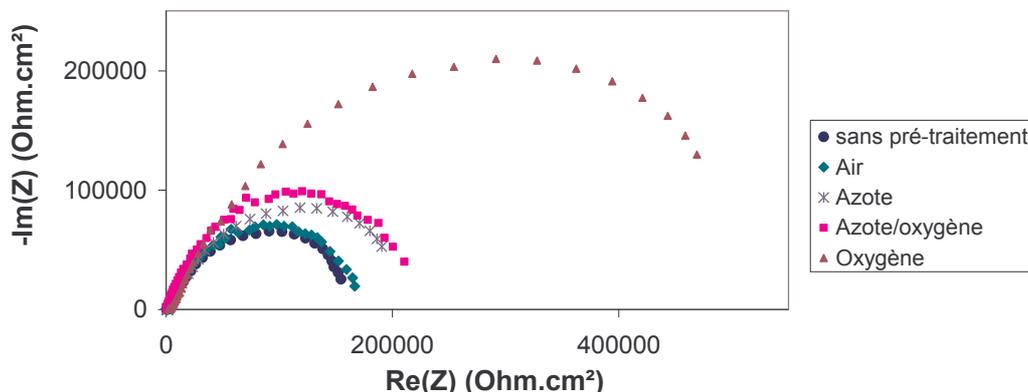


Figure IV.30 : Diagrammes de Nyquist de l'acier traité dans les meilleures conditions avec ou sans pré-traitement

(conditions expérimentales : avec ou sans pré-traitement, traitement : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

Echantillon acier	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) ± 500
Acier non traité	1200
Acier recouvert : sans pré-traitement	160000
Acier recouvert : avec un pré-traitement à l'air (PA)	165000
Acier recouvert : avec un pré-traitement à l'azote (PA)	209000
Acier recouvert : avec un pré-traitement à l'azote/oxygène (PA)	220000
Acier recouvert : avec un pré-traitement à l'oxygène (BP)	550000

Tableau IV.12 : Résistances de polarisation pour un échantillon non traité et des échantillons traités avec ou sans pré-traitement à la pression atmosphérique (PA) ou à basse pression (BP)

Nous pouvons remarquer que le pré-traitement à l'air n'améliore pas les propriétés anti-corrosion. Le pré-traitement à l'azote ou mélange azote/oxygène améliore légèrement la protection vis-à-vis de la corrosion. Enfin le pré-traitement à l'oxygène à basse pression permet de multiplier par 3,5 la résistance de polarisation.

Afin de comprendre le rôle des différents pré-traitements sur les propriétés anti-corrosion, la surface des films déposés sur acier et l'interface film-substrat a été étudiée par Spectroscopie d'Electrons Auger (AES) qui ont été effectués en collaboration avec le Dr N. Laidani au laboratoire AES de la Division Physique et Chimie des surfaces et interfaces du Centre de Recherche Scientifique et Technologique (ITC-irst, Italie).

Les films étudiés ont été déposés dans les mêmes conditions mais ont subi ou non un pré-traitement. Les différents échantillons sont présentés dans le tableau IV.13.

Echantillons	description
P1	<i>Dépôt sans pré-traitement</i>
P2	<i>Dépôt avec un pré-traitement effectué à l'air à la pression atmosphérique</i>
P3	<i>Dépôt avec un pré-traitement effectué sous N₂ à la pression atmosphérique (200 sccm)</i>
P4	<i>Dépôt avec un pré-traitement sous un mélange N₂/O₂ à la pression atmosphérique (100 sccm chacun)</i>
P5	<i>Dépôt avec un pré-traitement O₂ effectué à basse pression (cf. chapitre II)(70 sccm)</i>

Tableau IV.13 : Récapitulatif des échantillons analysés

(conditions expérimentales : avec ou sans pré-traitement, traitement : $dN_2 = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $dN_2+HMDSO = 100$ sccm, 50 W, 5 passages)

- *Analyses de surface*

L'analyse Auger fournit l'identification rapide de la composition élémentaire de la surface des échantillons. Les spectres AES acquis à partir des échantillons sont répertoriés dans l'annexe X. Le carbone, l'oxygène et le silicium sont les éléments observés ; leurs concentrations atomiques relatives sont données dans le tableau IV.14. Le film déposé sans pré-traitement (P1) montre une concentration remarquable de silicium et d'oxygène qui diffère des échantillons où le pré-traitement a été exécuté. La quantité de silicium est plus faible sans pré-traitement et l'oxygène est en quantité supérieur. La concentration en carbone de surface varie entre 3,47% à 10,58% (tableau IV.7). Nous allons voir par la suite la différence entre l'échantillon non-prétraité et les prétraités en regardant les liaisons chimiques entre les différents éléments détectés.

Echantillons	Si (%)	O (%)	C (%)
P1	21.99	71.16	5.99
P2	35.57	60.38	3.47
P3	34.49	54.20	10.58
P4	35.60	56.90	5.40
P5	34.73	56.34	8.21

Tableau IV.14 : Concentration atomique relative de Si, O et C de la surface des échantillons

- *Profil en profondeur*

En combinant l'analyse Auger avec l'érosion contrôlée de la surface par bombardement de la surface par des ions d'argon, un profil de composition d'éléments en fonction du temps de pulvérisation a été obtenu.

Des difficultés peuvent se produire en raison des phénomènes préférentiels de pulvérisation pendant le procédé d'érosion. SiO₂, comme beaucoup d'autres oxydes, perd préférentiellement de l'oxygène lors du procédé de gravure par les ions menant à un enrichissement de la surface en atomes de silicium. En plus de ce problème principal, des effets chimiques et d'équilibre de charge du faisceau d'ions gravant peuvent avoir un effet nuisible sur la composition de surface du SiO₂ pulvérisé.

La figure IV.31 montre les profils de profondeur Auger sur toute l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium déposée sur le substrat d'acier. Toutes mesures ont été exécutées avec les mêmes conditions expérimentales (même vitesse de pulvérisation). La conversion du temps de pulvérisation à la profondeur pulvérisée n'a pas été possible car l'épaisseur des couches minces déposées sur les échantillons avec un pré-traitement n'était pas disponible. Pour l'échantillon recouvert sans pré-traitement, l'épaisseur est de 720 nm. Nous pouvons remarquer que le temps de pulvérisation est plus grand pour les autres échantillons, ce qui laisse à penser que l'épaisseur est plus importante.

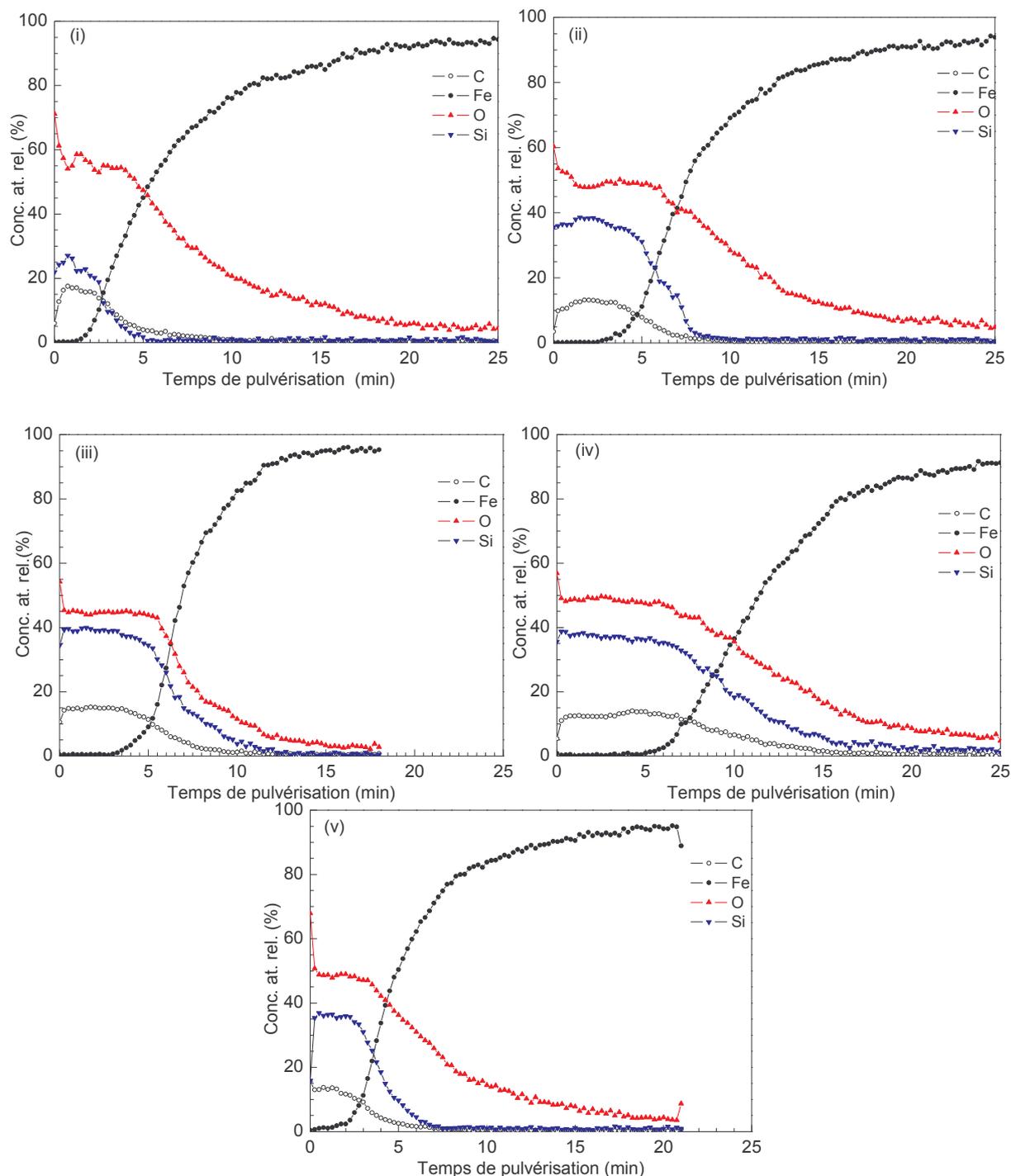


Figure IV.31 : Profils de profondeur Auger des échantillons P1 (i), P2 (ii), P3 (iii), P4 (iv), P5 (v)

Le profil du dépôt sans pré-traitement est différent de ceux des dépôts avec pré-traitement. La concentration du silicium et celle du carbone diminuent rapidement (à partir de 2 min 30 s de pulvérisation), tandis que l'oxygène ne diminue que lorsque ces deux éléments ont atteint un pourcentage très faible (4 % de Si et 6 % de C). Une grande partie de l'oxygène semble venir du substrat d'acier. Si l'on regarde la concentration d'oxygène présent lorsque le silicium ne l'est plus, nous obtenons une idée de l'état de surface de l'acier avant le dépôt (après pré-traitement s'il y a lieu) et donc de l'effet du pré-traitement (tableau IV.15).

Echantillons	Si (%)	C (%)	O (%)	Fe (%)
P1	1	5	47	47
P2	1	1	29	69
P3	1	1	7	91
P4	1	1	9	89
P5	1	1	23	75

Tableau IV.15 : Pourcentage des éléments analysés lorsque tout le silicium a été pulvérisé

Sans pré-traitement, le pourcentage d'oxygène est très important à la surface de l'acier avec également un peu de carbone (5 %). Une analyse XPS de l'acier non traité a donné une concentration de 65 % en carbone, 31 % en oxygène et 4 % en fer mais avec un fer très peu oxydé et de l'oxygène surtout lié au carbone (figure IV.32). Malgré le nettoyage préalable, une couche de contamination composée de carbone et d'oxygène est présente, ce qui explique la présence de l'oxygène après pulvérisation du silicium.

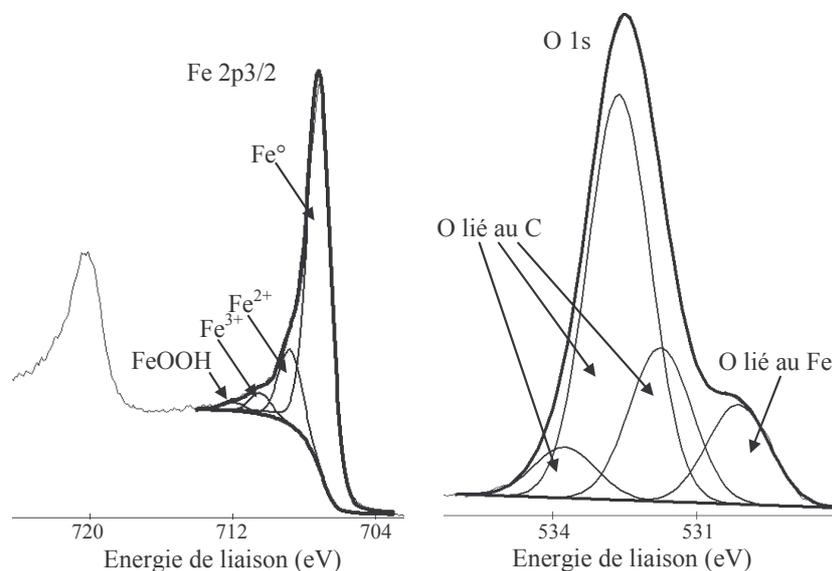


Figure IV.32 : Spectre XPS du fer Fe 2p3/2 et de l'oxygène O 1s d'un substrat d'acier non traité

Pour le pré-traitement à l'air à la pression atmosphérique, le pourcentage d'oxygène (29%), lorsque tout le silicium a été pulvérisé, est à peu près le même que pour le pré-traitement à l'oxygène dans le réacteur basse pression (23 %). Dans le chapitre II, il a été montré que le pré-traitement à l'oxygène élimine la couche de contamination et provoque une oxydation du fer métallique, d'où les 23 % d'oxygène présents (figure IV.33). Ceci a pour

conséquence une augmentation de l'adhésion des couches sur le substrat, une diminution de la porosité et donc une amélioration de la protection vis à vis de la corrosion.

Pour le pré-traitement à l'air, soit les effets sont semblables à ceux du pré-traitement à l'oxygène, soit seule une partie de la couche de contamination est éliminée. Une analyse XPS de la surface de l'acier traité à l'air aurait pu confirmer une de ces deux hypothèses.

Toutefois, nous avons vu que le pré-traitement à l'air à pression atmosphérique n'améliore pas la protection vis-à-vis de la corrosion tandis que le pré-traitement à l'oxygène à basse pression améliore fortement la protection. Nous pouvons alors supposer que le pré-traitement à l'air à pression atmosphérique laisse la surface du substrat dans un état semblable à celle du substrat non pré-traité.

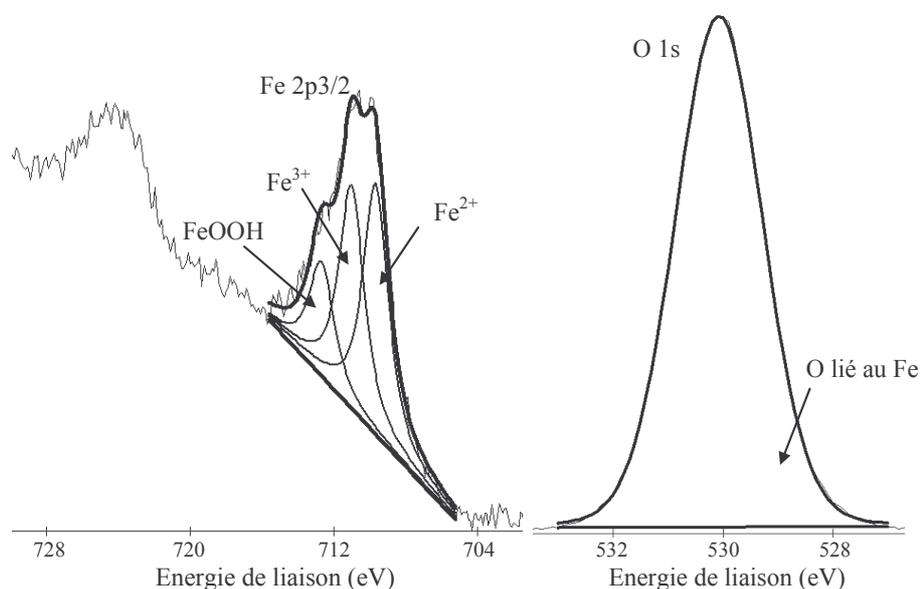
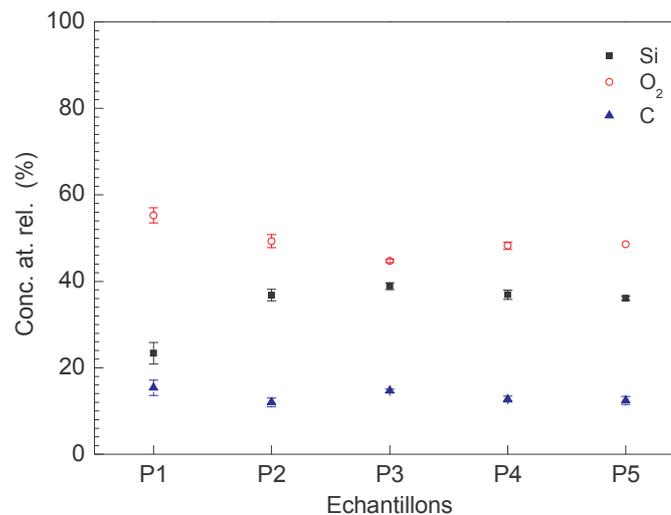


Figure IV.33 : Spectre XPS du fer Fe 2p3/2 et de l'oxygène O 1s d'un substrat d'acier pré-traité à l'oxygène à basse pression

Le pré-traitement à l'azote et celui azote/oxygène semblent éliminer la couche de contamination puisque le pourcentage d'oxygène à l'interface est beaucoup plus faible. Ce nettoyage de la surface du substrat a entraîné une amélioration des propriétés anti-corrosion.

La concentration atomique relative du silicium, de l'oxygène et du carbone mesurée comme valeur moyenne dans le film a été calculée (figure IV.34). L'échantillon non-prétraité (P1) montre une différence non négligeable dans la concentration moyenne de silicium, d'oxygène et de carbone. Ceci est dû à la présence de la couche de contamination. Comme précédemment observé, les atomes d'oxygène sont préférentiellement pulvérisés quand une matrice d'oxyde de silicium est analysée et ceci peut être une explication possible pour le sous stœchiométrie d'oxygène contre la proportion de silicium mesurée dans tous les

échantillons traités. Globalement, nous pouvons mettre en évidence que les couches englobent une quantité importante de carbone (entre 12 et 15%).



Echantillons	Si	O	C
P1	23.34	55.25	15.38
P2	36.8	49.29	12.01
P3	38.89	44.72	14.67
P4	36.9	48.23	12.73
P5	36.07	48.56	12.44

Figure IV.34 : Concentration atomique relative de Si, O et C déterminée comme valeur moyenne dans le film.

- *Analyse de l'interface*

Une évaluation de la largeur d'interface, Δz , (mesurée ici en secondes) a été déterminée en appliquant la méthode recommandée par l'IUPAC qui correspond à la distance par-dessus laquelle un changement de signal entre 84% et 16% est mesuré.

Le tableau IV.16 illustre la largeur d'interface. La figure IV.35 montre la largeur d'interface en fonction des échantillons.

Nous pouvons remarquer que, pour l'échantillon recouvert ayant subi un pré-traitement avec le mélange N_2/O_2 (P4), la largeur d'interface est beaucoup plus grande que pour les autres échantillons. Nous avons remarqué que plus la teneur en oxygène est importante dans la décharge, plus la température de la décharge s'élève, ce qui va provoquer une élévation de température du substrat d'acier. Cette augmentation de température induit une diffusion des espèces, d'où une interface très large. En effet, nous pouvons remarquer que la largeur d'interface est la plus faible pour le cas d'un pré-traitement dans une décharge oxygène à basse pression qui ne provoque pas d'élévation de la température (P5). Ensuite, c'est le pré-traitement dans l'azote qui provoque une interface moins large (P3). Enfin, si nous comparons le pré-traitement dans un mélange 50/50 d'azote et d'oxygène (P4) avec celui dans l'air (P2), nous remarquons que c'est le premier qui contient plus d'oxygène qui provoque

une interface plus large. En conséquence nous pouvons classer ci-dessous dans l'ordre ascendant la largeur de l'interface et sa conséquence sur les propriétés anti-corrosion.

Largeur de l'interface :

P1 : sans pré-traitement < P5 : pré-traitement O₂ < P3 : pré-traitement N₂ < P2 : pré-traitement à l'air < P4 : pré-traitement 50/50 O₂/N₂

Résistance de polarisation :

$P1 \leq P2 < P3 \leq P4 < P5$

Cette interface diffuse ne semble donc pas améliorer les propriétés d'anti-corrosion puisque que pour une interface presque trois fois plus petite (P3), nous avons obtenu les mêmes résistances de polarisation.

Echantillons	Largeur d'interface (sec)
P1	122
P2	232
P3	168
P4	456
P5	154

Tableau IV.16 : Largeur d'interface et largeur d'interface normalisée calculées pour la région de silicium appliquant la méthode 16-84%

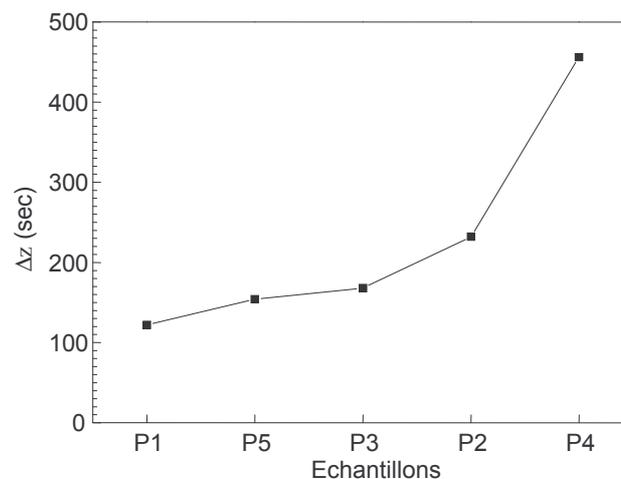


Figure IV.35 : Largeur d'interface calculée pour la région silicium pour tous les échantillons

IV. Conclusion

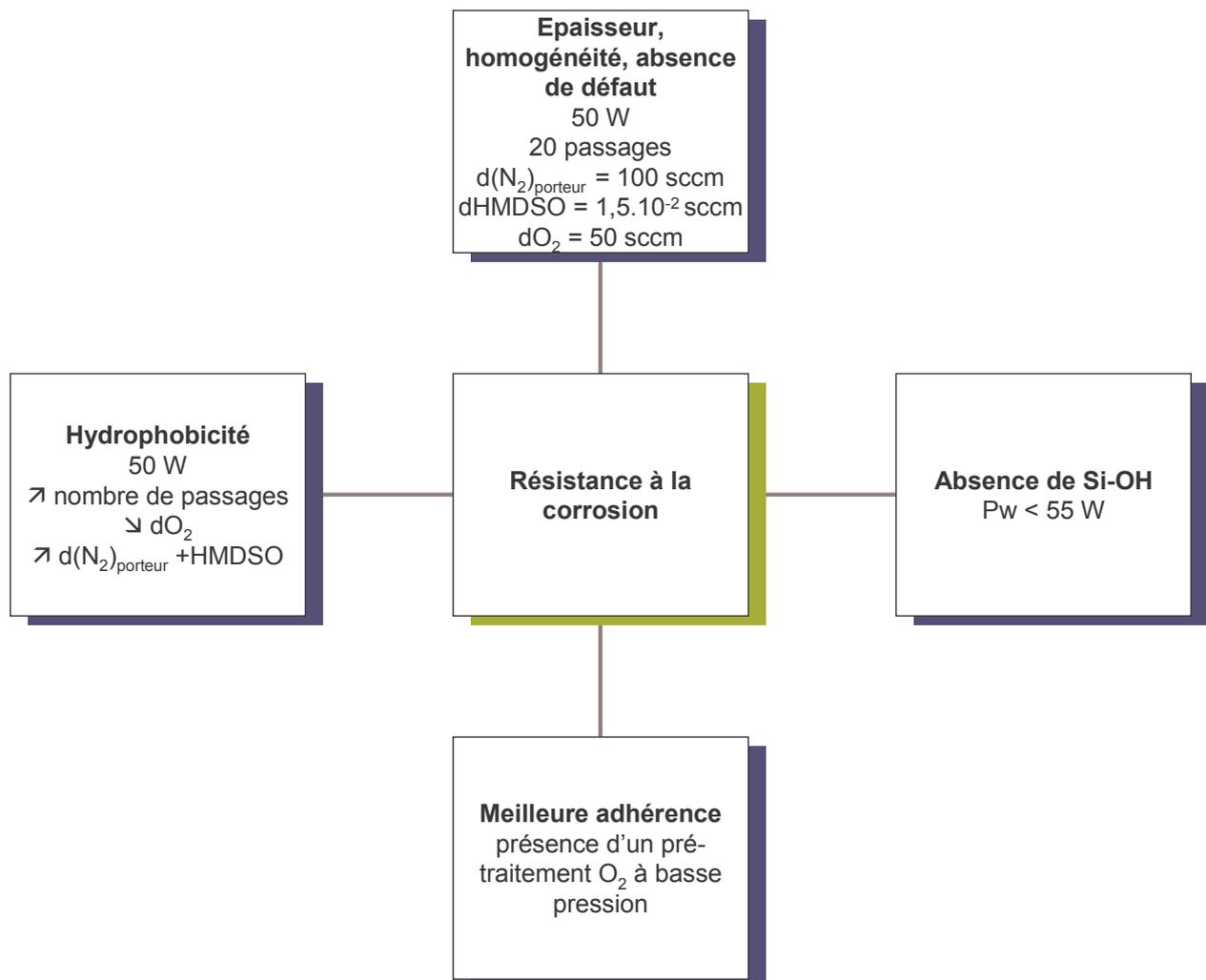
Dans ce chapitre, nous avons étudié les effets des différents paramètres opératoires sur la composition et la morphologie des couches (épaisseur, homogénéité, défauts de surface) réalisées dans un réacteur à pression atmosphérique avec une fréquence d'excitation de 40 kHz. Nous avons obtenu des couches d'oxyde de silicium épaisses, continues, lisses et contenant une quantité non négligeable de carbone (12 %).

Les analyses électrochimiques présentées dans ce chapitre nous ont permis d'évaluer les propriétés de résistance à la corrosion aqueuse des couches réalisées. La corrélation entre

ces tests et les analyses physico-chimiques a permis d'établir les conditions opératoires optimales pour la réalisation de couches protectrices vis-à-vis de la corrosion.

Les couches, ainsi obtenues, permettent une bonne protection vis-à-vis de la corrosion généralisée et localisée. Elles permettent une diminution conséquente de la densité de courant de corrosion ($0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit une diminution d'un facteur 150, sans pré-traitement préalable) par rapport à celle de l'acier non traité et une augmentation de la résistance de polarisation ($160 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$). Les couches ont montré une bonne stabilité dans le temps dans un électrolyte aqueux contenant des chlorures.

Les effets de plusieurs pré-traitements ont été étudiés afin d'améliorer les propriétés anti-corrosion des films déposés. Un pré-traitement à l'air à la pression atmosphérique n'a pas eu d'effet sur les propriétés anti-corrosion. Un pré-traitement à l'azote ou mélange azote/oxygène (50/50) a engendré une amélioration de la protection vis-à-vis de la corrosion en éliminant la couche de contamination à la surface du substrat d'acier. Et enfin, un pré-traitement à l'oxygène à basse pression du substrat d'acier a permis d'améliorer encore nettement les propriétés vis-à-vis de la corrosion en favorisant l'adhérence de la couche. Le pré-traitement à l'oxygène permet d'une part d'éliminer la couche de contamination de la surface du substrat et d'autre part d'augmenter le degré d'oxydation du fer en surface du substrat, ce qui permet d'améliorer l'adhérence des couches au substrat. La résistance de polarisation alors obtenue est de $550 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ (NaCl 0,5 M).



Configuration sous atmosphère d'air (9000 sccm N ₂ : diffuseur)	Configuration sous atmosphère d'azote (9000 sccm N ₂ : réacteur)	
20 nm/s	Vitesse de dépôt	240 nm/s
Présence de particules	Morphologie	Lisses
Très peu de C Présence de SiOH	Composition	14 % de C Pas de SiOH
100 °	Angle de contact	110 °
0,7 μA/cm ²	icorr (NaCl 0,5 M)	0,2 μA/cm ²
30 kΩ.cm ²	Rp (NaCl 0,5 M)	160 kΩ.cm ² sans pré-traitement 550 kΩ.cm ² avec pré-traitement O ₂

Références

- [1] N. GHERARDI, F. MASSINES, *Mechanisms controlling the transition from glow silent discharge to streamer discharge in nitrogen*, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 9, n° 3, 536-544 (2001).
- [2] S. C. DESHMUKH, E. S. AYDIL, *Investigation of low temperature SiO₂ plasma enhanced chemical vapour deposition*, J. Vac. Sci. Technol. B, 14(2), 738-743 (1996)
- [3] X. XU, L. LI, S. WANG, L. ZHAO, T. YE, *Deposition of SiO_x films with a capacitively-coupled plasma at atmospheric pressure*, Plasma Sources Sci. Technol., 16, 372-376 (2007)
- [4] F. FRACASSI, R. d'AGOSTINO, A. BUCCOLIERI, V. COLAPRICO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *PECVD of organosilicon thin films for corrosion protection*, ISPC 15 symposium proceedings 115-119 (2001).
- [5] E. ANGELINI, R. d'AGOSTINO, R. DI MUNDO, F. FRACASSI, S. GRASSINI, S. LAERA, F. PALUMBO, F. ROSALBINO, *Tribological and electrochemical characterisation of PECVD coatings*, ISPC 17 symposium proceedings (2005).
- [6] F. FRACASSI, R. d'AGOSTINO, F. PALUMBO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals*, Surf. Coat. Technol., 174-175, 107-111 (2003)
- [7] C. VAUTRIN-UL, F. ROUX, C. BOISSE-LAPORTE, J. L. PASTOL, A. CHAUSSE, *Hexamethyldisiloxane (HMDSO)-plasma-polymerised coatings as primer for iron corrosion protection : influence of RF bias* ; Journal of Materials Chemistry 12 (2002) 2318-2324
- [8] C. VAUTRIN-UL, C. BOISSE-LAPORTE, N. BENISSAD, A. CHAUSSE, P. LEPRINCE, R. MESSINA, *Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection*, Progr. Org. Coat., 38, 9-15 (2000)
- [9] Y. SAWADA, S. OGAWA, M. KOGOMA, *Synthesis of plasma-polymerized tetraethoxysilane and hexamethyldisiloxane films prepared by atmospheric pressure glow discharge*, J. Phys. D : Appl. Phys., 28, 1661-1669 (1995)
- [10] W. J. VAN OOIJ, S. EUFINGER, S. GUO, *DC plasma polymerization of hexamethyldisiloxane*, Plasma Chem. Plasma Process., vol. 17, n° 2, 123-152 (1997)
- [11] G. SOCRATES, *Infrared characteristic group frequencies*, Wiley, New York (1994)

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier le caractère protecteur de revêtements d'oxyde de silicium sur de l'acier élaborés par PECVD basse pression et à pression atmosphérique. Suite aux nouvelles normes d'antipollution auxquelles les industriels sont soumis, l'utilisation de procédés plasmas permet de constituer une alternative aux traitements écologiquement néfastes de conversion chimique actuellement utilisés par l'industrie pour la protection contre la corrosion.

Deux procédés plasma ont été utilisés afin de réaliser les dépôts d'oxyde de silicium : un procédé PECVD basse pression et un procédé DBD à la pression atmosphérique. Un générateur basse fréquence (60 kHz et 40 kHz, respectivement) a été utilisé. Dans le domaine des basses fréquences (BF), la fréquence d'excitation est inférieure aux fréquences plasma électronique et ionique. Les ions et les électrons suivent instantanément les variations du champ électrique puisque la position de la cathode change d'une électrode à l'autre à chaque demi-période. Comme la fréquence est assez faible, les ions et les électrons ont tendance à disparaître aux électrodes à chaque alternance entraînant une faible densité électronique ; les phénomènes de bombardement ionique étant assez important, l'émission électronique peut devenir le mécanisme dominant d'entretien de la décharge. La haute stabilité des revêtements observée dans la décharge à basse fréquence, qui est un peu similaire aux décharges luminescentes DC, est probablement due aux ions qui jouent un rôle important dans le procédé de réticulation des couches.

Afin d'étudier la morphologie des films et de déterminer les vitesses de dépôts, des analyses par la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées. La composition des films a été étudiée par la Spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) et par la Spectroscopie de Photoélectron X (XPS). Les modifications énergétiques responsables de leur mouillabilité de surface ont été qualifiées par angle de contact et l'indice de réfraction des films a été mesuré par ellipsométrie. Enfin les propriétés anti-corrosion ont pu être évaluées grâce à la voltampérométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le comportement de l'acier non traité a été étudié en solution aqueuse de NaCl 0,5 M, milieu de référence généralement utilisé pour ce type de caractérisation car la teneur en Cl⁻ est voisine de celle dans l'eau de mer. L'acier se dissout à vitesse constante, ce qui montre l'absence de couche protectrice formée au cours du temps. La réaction anodique correspond à une cinétique de Butler-Volmer donnant une loi de Tafel. Le courant de corrosion calculé à partir de cette loi était de 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La résistance de polarisation mesurée sur le diagramme d'impédance était de 1200 $\Omega.\text{cm}^2$. En utilisant la corrélation classique de 25 mV entre i_{corr} et

R_p , nous avons pu calculer un courant de corrosion en bon accord avec celui déterminé à partir de la loi de Tafel, ce qui a validé le résultat.

L'objectif de ce travail a été de définir les conditions optimales du traitement de surface. Le temps de traitement, la puissance fournie, la pression dans le cas des dépôts à basse pression et le débit d'alimentation ont été choisis comme variables expérimentales. L'influence de ces variables a été étudiée pour les dépôts d'oxyde de silicium et a permis de définir les conditions de traitement pour lesquelles la protection anticorrosion était maximale.

Les paramètres les plus marquants sur les propriétés anti-corrosion étaient l'épaisseur des couches, l'homogénéité, l'absence de défaut (craquelure, creux...), la mouillabilité et la porosité. Plus les couches étaient épaisses, homogènes, sans défaut, hydrophobes et non poreuses, meilleure était la protection vis à vis de la corrosion. De plus, viennent s'ajouter l'absence des groupements silanols et la teneur en carbone. Les liaisons Si-OH engendrent une dégradation de la couche lorsque celle-ci est immergée ou exposée à l'humidité et la présence de carbone permet d'avoir des couches hydrophobes et d'améliorer l'adhérence de la couche sur le substrat d'acier. De plus, il a été vu que l'état de surface des substrats d'acier avant traitement joue un rôle primordial dans les propriétés anticorrosion. Grâce à un pré-traitement à l'oxygène basse pression, aussi bien pour les traitements à basse pression qu'à pression atmosphérique, les propriétés anticorrosion ont été nettement améliorées. Le pré-traitement à l'oxygène basse pression a permis :

- (i) l'élimination des contaminants organiques adsorbés à la surface du métal
- (ii) la formation d'oxydes de surface
- (iii) l'augmentation du degré d'oxydation de la surface du métal
- (iv) la réduction de la porosité des couches

ce qui contribue à améliorer l'adhérence substrat/dépôt et donc à améliorer les propriétés anticorrosion.

En ce qui concerne les dépôts réalisés à basse pression, ils ont été réalisés dans une décharge qui peut être assimilée à une décharge pulsée du fait de la configuration particulière des électrodes (électrode haute tension fixe et contre-électrode rotative). Nous avons obtenu des couches d'oxyde de silicium épaisses, continues, avec quelques particules à la surface, peu poreuses et présentant du carbone (surtout en surface). Les différentes mesures électrochimiques ont montré que, pour des conditions optimales, le dépôt d'oxyde de silicium à basse pression permet d'atteindre des taux de protection anticorrosion élevés (99,9 %). Nous avons obtenu un courant de corrosion de $0,03 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit une diminution par 1000 du courant de corrosion et une résistance de polarisation de $191 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. Les mesures réalisées en fonction du temps d'immersion ont montré que la tenue à la corrosion persiste à long

terme. La résistance de polarisation s'est stabilisée au bout de 25 heures à une valeur de 23 k Ω .cm².

Dans le réacteur DBD à pression atmosphérique, les dépôts ont été réalisés en utilisant deux configurations différentes. Jusqu'à présent, aucuns travaux sur les propriétés anticorrosion des dépôts d'oxyde de silicium réalisés dans une décharge plasma à pression atmosphérique n'ont été publiés.

Dans la première configuration, une grande quantité d'azote a été introduite, en plus du mélange HMDSO/N₂ et de l'oxygène, dans le diffuseur. Ce qui a entraîné une forte dilution du monomère et de l'oxygène au sein même de la décharge, une diminution du temps de séjours et une force d'entraînement des neutres. Du fait de ce fort débit dans le diffuseur, les molécules de gaz neutres transfèrent une partie de leur quantité de mouvement aux particules piégées dans le plasma. Nous avons obtenu des couches présentant très peu de carbone, épaisses, continues, avec quelques particules à la surface et très peu poreuses. Le taux de protection anticorrosion, pour les conditions optimales, s'est élevé à 97,6 % et nous avons obtenu un courant de corrosion de 0,7 μ A/cm², soit une diminution par 40 du courant de corrosion et une résistance de polarisation de 30 k Ω .cm².

Dans d'autres conditions expérimentales (débit de monomère faible et présence d'oxygène), des couches sans carbone et très hydrophiles ont été obtenues qui pourraient être utilisées comme surfaces hydrophiles stables, couches barrières à la perméation de gaz...

Des couches très hydrophobes avec une structure en chou-fleur ont également été obtenues (sans ajout d'oxygène dans la décharge). Les couches très hydrophobes sont de plus en plus recherchées pour de nombreuses applications, telles que les dépôts sur du textile, sur du verre (verres correcteurs, pare-brises...)...

Dans la seconde configuration, la même quantité d'azote est introduite non pas dans le diffuseur mais dans le réacteur afin d'obtenir une atmosphère d'azote dans tout le réacteur et de chasser l'oxygène de l'air du réacteur. Nous avons obtenu des couches d'oxyde de silicium épaisses, continues, lisses et contenant une quantité non négligeable de carbone (12 %). Le taux de protection alors atteint était de 99,3 % avec un courant de corrosion de 0,2 μ A.cm⁻² et une résistance de polarisation de 160 k Ω .cm². Les mesures réalisées en fonction du temps d'immersion ont montré une bonne tenue à la corrosion à long terme (après 28 heures, la R_p s'est stabilisée à 28 k Ω .cm²).

En effectuant un pré-traitement à l'oxygène dans le réacteur basse pression avant d'effectuer les dépôts dans le réacteur DBD avec les conditions optimales, les propriétés anticorrosion ont été nettement améliorées. La résistance de polarisation a plus que triplé et a atteint la valeur de 550 k Ω .cm² dans un milieu de NaCl 0,5 M.

Si l'on compare les résultats obtenus dans les deux réacteurs utilisés (à basse pression et à pression atmosphérique), nous pouvons remarquer quelques différences significatives. Le tableau ci-dessous dresse les points remarquables.

	Réacteur PECVD basse pression	Réacteur DBD à pression atmosphérique 9000 sccm N₂ : diffuseur	Réacteur DBD à pression atmosphérique 9000 sccm N₂ : réacteur
Vitesse de dépôt	40 nm/min (temps de traitement) 30 nm/s (temps réel dans le plasma)	20 nm/s	240 nm/s
Temps de traitement	30 min (+ temps de mise sous vide)	8 min	4 min
Variation de la morphologie avec les paramètres d'étude	Faible	Forte (augmentation du nombre de particules, apparition de défauts, structure en chou-fleur, structure en multicouches)	Moyenne (augmentation du nombre de particules, structure en multicouches)
Rapport SiOSi/SiCH ₃	≈ 13	≈ 110	≈ 10
Mouillabilité	98° → 125°	30° → 150°	94° → 116°
icorr (μA/cm ²)	0,03	0,7	0,2
Rp (kΩ.cm ²) (NaCl 0,5 M)	190	30	160 550 (avec le prétraitement O₂ à basse pression)

Si l'on regarde les vitesses de dépôts par rapport au temps réel dans le plasma, nous pouvons remarquer qu'elles sont équivalentes pour le procédé basse pression et le procédé à pression atmosphérique avec les 9000 sccm d'azote dans le diffuseur (première configuration). Mais pour la seconde configuration à pression atmosphérique, la vitesse de dépôt est nettement plus élevée (10 fois plus).

A pression atmosphérique, les temps de traitement sont plus courts qu'à basse pression et la consommation d'HMDSO est nettement inférieure ($1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm à pression atmosphérique contre 24 sccm à basse pression).

De plus, à pression atmosphérique, le procédé ne nécessite pas de système de pompage et de mise sous vide avant le traitement, ce qui est un avantage économique non négligeable et un gain de temps.

En ce qui concerne la morphologie, les effets des différents paramètres sont beaucoup plus visibles à pression atmosphérique qu'à basse pression. A basse pression, les paramètres

opératoires ont essentiellement une influence sur l'épaisseur des couches. Tandis qu'à pression atmosphérique, la puissance, le débit d'oxygène et d'HMDSO induisent de fortes variations dans la morphologie des couches : présence ou non de particules, de craquelures, de creux, de porosité, structure en chou-fleur, en multicouches, variation de l'épaisseur...

Si l'on regarde le rapport SiOSi/SiCH₃ obtenu grâce aux analyses FTIR, nous pouvons remarquer qu'à basse pression et à pression atmosphérique dans la deuxième configuration, nous avons obtenu des compositions proches, avec une teneur en carbone non négligeable. Dans la première configuration à pression atmosphérique, le rapport est 10 fois supérieur et la teneur en carbone est nettement inférieure. Nous avons même obtenu des couches où le carbone n'était pas détecté par FTIR (dans des conditions de faible débit de précurseur et avec de l'oxygène dans le diffuseur)

Les couches obtenues à basse pression et à pression atmosphérique dans la deuxième configuration sont toutes hydrophobes, tandis qu'à pression atmosphérique dans la première configuration, nous avons obtenu des couches allant d'une hydrophilie importante à une très forte hydrophobie.

Enfin, concernant les propriétés anticorrosion, les dépôts ayant les meilleures caractéristiques ont été obtenus à basse pression et à pression atmosphérique dans la deuxième configuration. Les couches obtenues à basse pression se sont avérées légèrement plus protectrices qu'à pression atmosphérique, mais afin d'améliorer les propriétés à pression atmosphérique, des pré-traitements ont été réalisés. Le pré-traitement à l'air n'a pas eu d'influence sur les propriétés anticorrosion, le pré-traitement à l'azote et avec un mélange azote/oxygène (50/50) ont légèrement fait augmenter la Rp (209 et 220 kΩ.cm², respectivement) et enfin le pré-traitement O₂ à basse pression (comme pour les couches réalisées à basse pression) a permis d'obtenir un résultat nettement meilleur (550 kΩ.cm²). Pour le pré-traitement avec le mélange azote/oxygène, l'interface était très diffuse du fait d'une élévation de température du substrat d'acier. Cette interface diffuse ne semblait pas être favorable à l'amélioration des propriétés anticorrosion. Il serait donc tout à fait intéressant de refroidir le substrat afin d'éviter l'interdiffusion du fer dans la couche de SiO_xC_y.

Les meilleures propriétés anticorrosion ont donc été obtenues pour des couches d'oxyde de silicium de type SiO_xC_y avec une teneur en carbone non négligeable (≈ 12 %), sans défaut de surface, épaisses (≈ 1,2 μm à basse pression et ≈ 3 μm à pression atmosphérique), ayant une faible porosité et une forte adhérence sur le substrat (adhérence améliorée grâce au pré-traitement à l'oxygène dans le réacteur basse pression). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par C. Vautrin-UI et al. ^[1] qui ont également montré que la présence de carbone améliorait les propriétés anticorrosion, tandis que F. Fracassi et al. ^[2] ont obtenu une meilleure protection pour des films inorganiques de type SiO_x.

Les dépôts d'oxyde de silicium ont donc conféré à l'acier HLE S235 des propriétés de résistance à la corrosion qui le rendent apte à une utilisation dans un environnement chimique agressif. La technologie plasma mise en œuvre aussi bien à basse pression qu'à pression atmosphérique, contrairement aux méthodes classiques, permet un traitement rapide et peu coûteux de la surface métallique sans nécessiter la gestion de réactifs ou d'effluents toxiques.

En plus de ces propriétés anticorrosion, il serait intéressant de voir si l'acier garde ses propriétés mécaniques fondamentales malgré le dépôt :

- résistance aux efforts : module d'élasticité, limite élastique, résistance mécanique
- dureté
- résistance aux chocs (résilience)
- soudabilité

et si le dépôt n'est pas endommagé lors de l'usinage des pièces d'acier.

Une autre application pourrait être envisagée pour ces couches d'oxyde de silicium : couches isolantes sur du molybdène déposé sur du verre pour des applications en photovoltaïque.

Références

- [1] C. VAUTRIN-UL, C. BOISSE-LAPORTE, N. BENISSAD, A. CHAUSSE, P. LEPRINCE, R. MESSINA, *Plasma-polymerized coatings using HMDSO precursor for iron protection*, *Progr. Org. Coat.*, 38, 9-15 (2000)
- [2] F. FRACASSI, R. D'AGOSTINO, F. PALUMBO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *Application of plasma deposited organosilicon thin films for the corrosion protection of metals*, *Surf. Coat. Technol.*, 174-175, 107-111 (2003)

Résumé :

L'objectif de ce travail a été la mise au point de deux procédés de traitement de surface par voie plasma destinés à l'amélioration des propriétés de résistance à la corrosion d'un acier (HLE S235). Des films d'oxyde de silicium (SiO_xC_y) ont été déposés sur des substrats d'acier par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) à basse pression et à pression atmosphérique. L'héxaméthylidisiloxane (HMDSO), qui est un organosilicié, a été utilisé comme précurseur. Ces films affichent de très prometteuses propriétés anticorrosion et d'adhésion. Les performances de perméabilité aux gaz et aux liquides des couches déposées par plasma (PECVD) sont très fortement liées à leur composition chimique (présence de carbone, absence de silanol) et à leur structure (épaisseur, densité, volume libre etc...). Celles-ci dépendent des conditions du procédé de polymérisation, c'est à dire des paramètres du plasma tels que la pression, la puissance, le débit d'oxygène, le débit de monomère, le temps de traitement... Les analyses concernant la morphologie du dépôt ainsi que sa composition ont été nécessaires afin de caractériser les dépôts. Nous avons pu obtenir des couches épaisses, continues, lisses, peu poreuses, contenant du carbone. L'efficacité des procédés de dépôts de films d'oxyde de silicium a été validée par l'étude des propriétés de protection contre la corrosion des films par voltampérométrie et par impédancemétrie en milieu NaCl 0,5 M aéré. Pour des conditions optimales de traitement, aussi bien à basse pression qu'à pression atmosphérique, les propriétés anticorrosion ont été nettement améliorées et persistent pour des temps d'immersion importants (R_p stabilisée après 25 h). Un pré-traitement à l'oxygène à basse pression a permis d'augmenter l'adhérence des couches au substrat et donc la protection contre la corrosion pour les dépôts réalisés à basse pression et à pression atmosphérique. Les résistances de polarisation ainsi obtenues ont atteint une valeur de 191 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ et 550 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectivement (acier non traité : 1,2 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$).

Mots clés : oxyde de silicium, PECVD, basse pression, pression atmosphérique, DBD, corrosion

Abstract :

The aim of this study was the development of two surface treatment processes for the improvement of the corrosion resistance of steel (HLE S235). Silicon oxide films (SiO_xC_y) were deposited on steel substrates by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at low pressure as well as at atmospheric pressure. Hexamethydisiloxane (HMDSO), which is an organosilicon, was the precursor. These films show very good protection and adhesion properties to steel. Gas and liquid permeability performances of coatings deposited by plasma (PECVD) are very strongly linked to their chemical composition (presence of carbon, absence of silanol) and structure (thickness, density, free volume...). These directly depend on the conditions of polymerisation process. That means it depends on the plasma parameters such pressure, power, monomer mass flow, time of treatment... Analysis about deposit morphology and its composition were necessary to characterize the deposits. We were able to obtain thick, continuous, smooth, not very porous layers, containing some carbon. The efficiency of the deposition processes of silicon oxide was validated by the study of corrosion protection properties of films by voltamperometry and electrochemical impedance spectroscopy in an aerated NaCl 0,5 M solution. For optimal conditions of treatment, in low pressure as well as in atmospheric pressure, the corrosion protection were much improved and remained constant for long immersion times (R_p stabilized after 25 h). Low pressure oxygen pretreatment allowed to increase the adhesion of the coatings to the substrate and thus the corrosion protection for the films realized at low pressure and at atmospheric pressure. The polarization resistances thus obtained reached the value of 191 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ and 550 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectively (untreated steel: 1,2 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$).

Key words : silicon oxide, PECVD, low pressure, atmospheric pressure, DBD, corrosion

ANNEXES

ANNEXE I :

Microscopie électronique à Balayage : MEB

- Description de la technique d'analyse

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de visualiser la surface d'un matériau conducteur jusqu'à des détails micro ou nanométriques selon le type d'appareil et le matériau utilisé. Le principe est basé sur l'interaction électron-matière. Un faisceau incident d'électrons balaye la surface de l'échantillon inclinée à 45°. La diffusion inélastique de ces électrons à travers le matériau provoque l'émission d'électrons secondaires provenant des niveaux de cœur des atomes. La quantité émise est fonction de la topographie de la surface. La profondeur analysée est de l'ordre de 1 µm pour une distance de travail de 10 mm. Dans le cas des échantillons isolants tels que les polymères, il faut les recouvrir d'un film conducteur. C'est la raison pour laquelle on effectue préalablement sous vide un dépôt métallique d'or par pulvérisation à l'aide d'un plasma d'argon. L'épaisseur du dépôt métallique ainsi obtenue est de 20 nm.

Nos mesures ont été réalisées au laboratoire LISE (Laboratoire d'Interface et Systèmes Electrochimiques : UPR 15 CNRS) situé à Ivry/Seine sur un microscope électronique à balayage numérique S 440 de LEO à filament de tungstène. La tension d'accélération des électrons était de 15 keV.

- Clichés MEB des dépôts obtenus dans le réacteur DBD à pression atmosphérique sous atmosphère contrôlée d'azote
 - Effet de la puissance sur la morphologie des couches

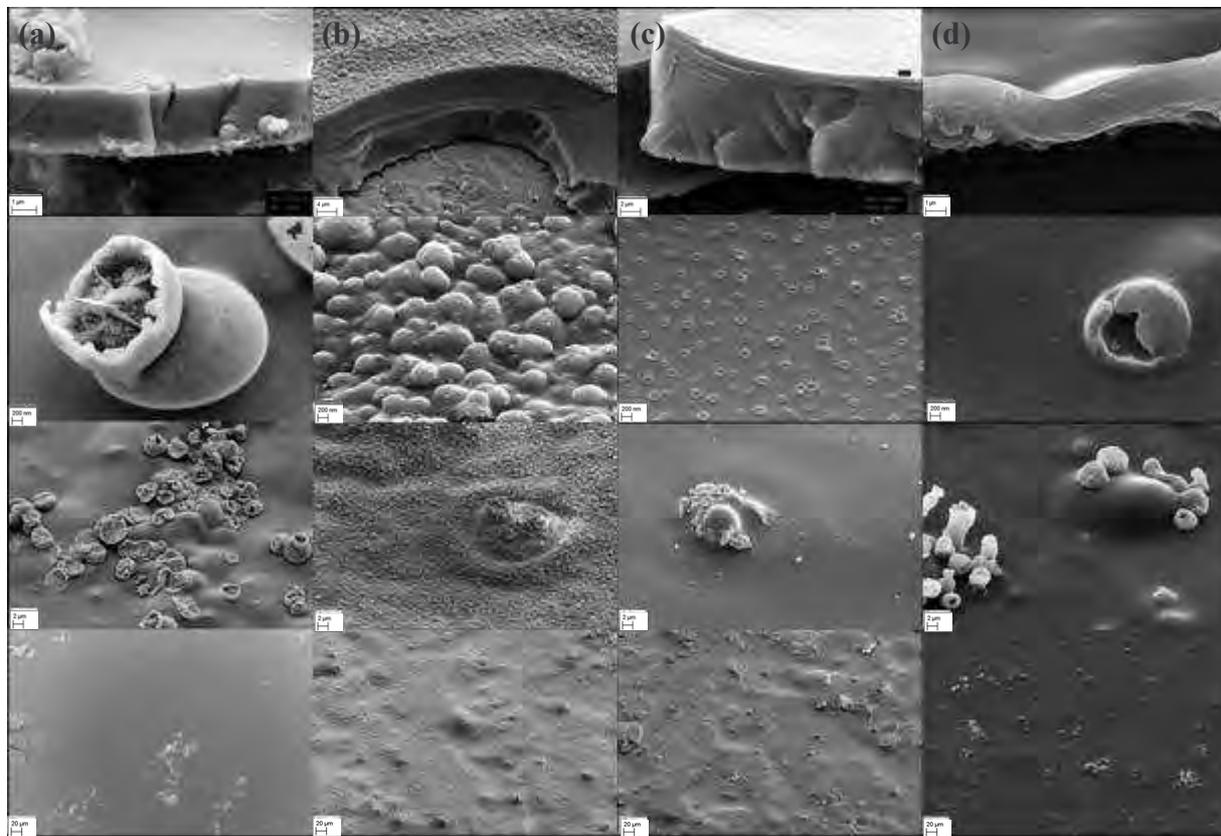


Figure A1.1 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différentes puissances, (a) 30 W, (b) 35 W, (c) 40 W, (d) 45 W (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

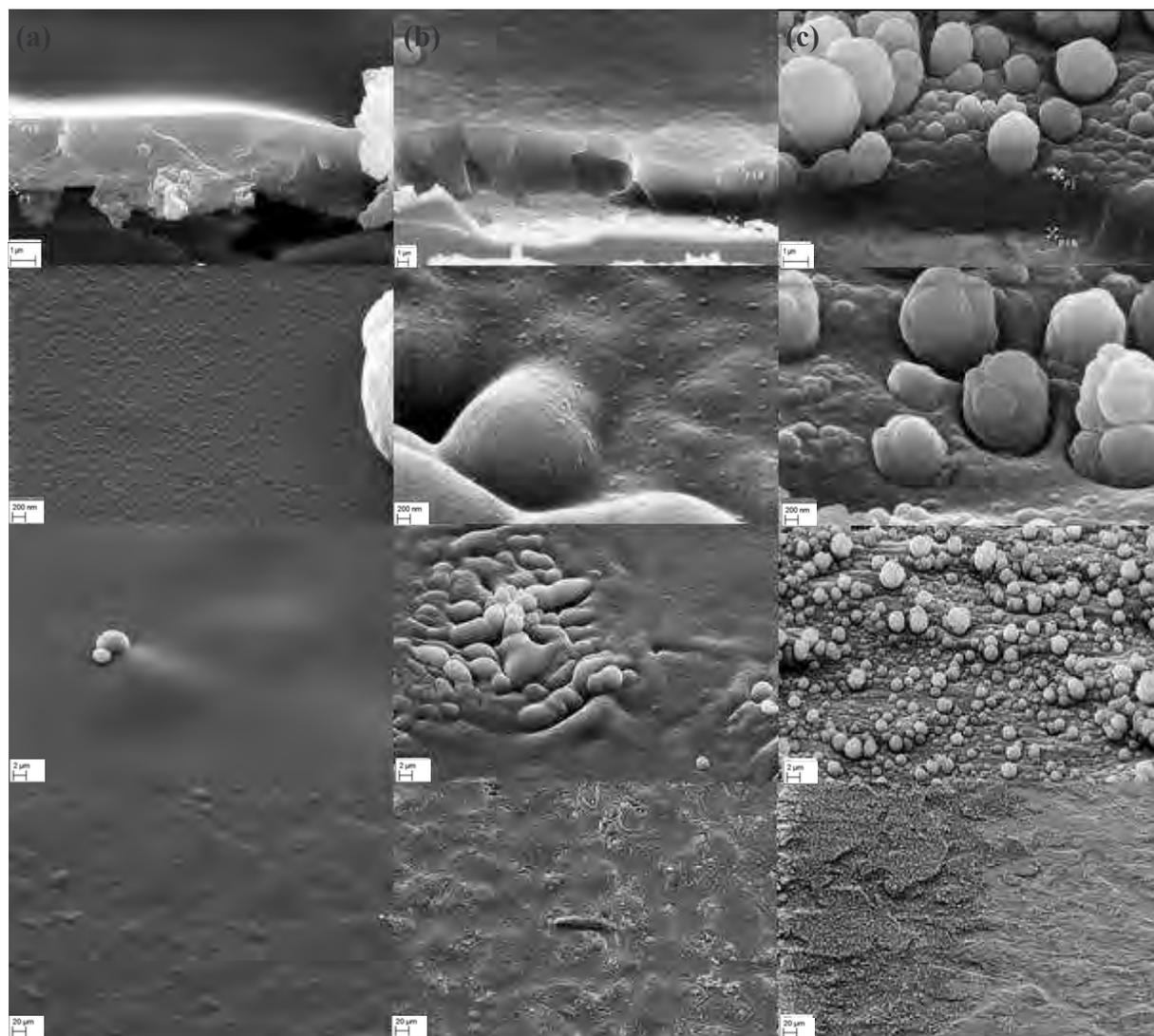


Figure A1.2 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différentes puissances, (a) 50 W, (b) 55 W, (c) 60 W

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

Puissance	> 30 W	30 W	35 W	40 W	45 W	50 W	55 W	60 W	> 55 W
Figure		IV.4(a)	IV.4(b)	IV.4(c)	IV.4(d)	IV.5(a)	IV.5(b)	IV.5(c)	
Épaisseur (nm)		1936	2045	2392	2510	2905	5415	6000	
Homogénéité en épaisseur	Le plasma ne s'allume pas	moyenne	moyenne	moyenne	non	oui	moyenne	non	Arcs entre l'électrode haute tension et le matériau
Vitesse de dépôt (nm/s)		161	170	199	209	242	451	500	
Aspect de surface		Lisse	Rugueuse	Lisse	Lisse	Lisse	Lisse	Rugueuse	
Agrégats de surface		oui	oui	oui	oui	non	oui	oui	
Porosité		oui	oui	oui	non	non	non	non	

Tableau A1.1 : Récapitulatif des informations obtenues par MEB sur les films déposés à différentes puissances

– Effet du nombre de passages sur la morphologie des couches

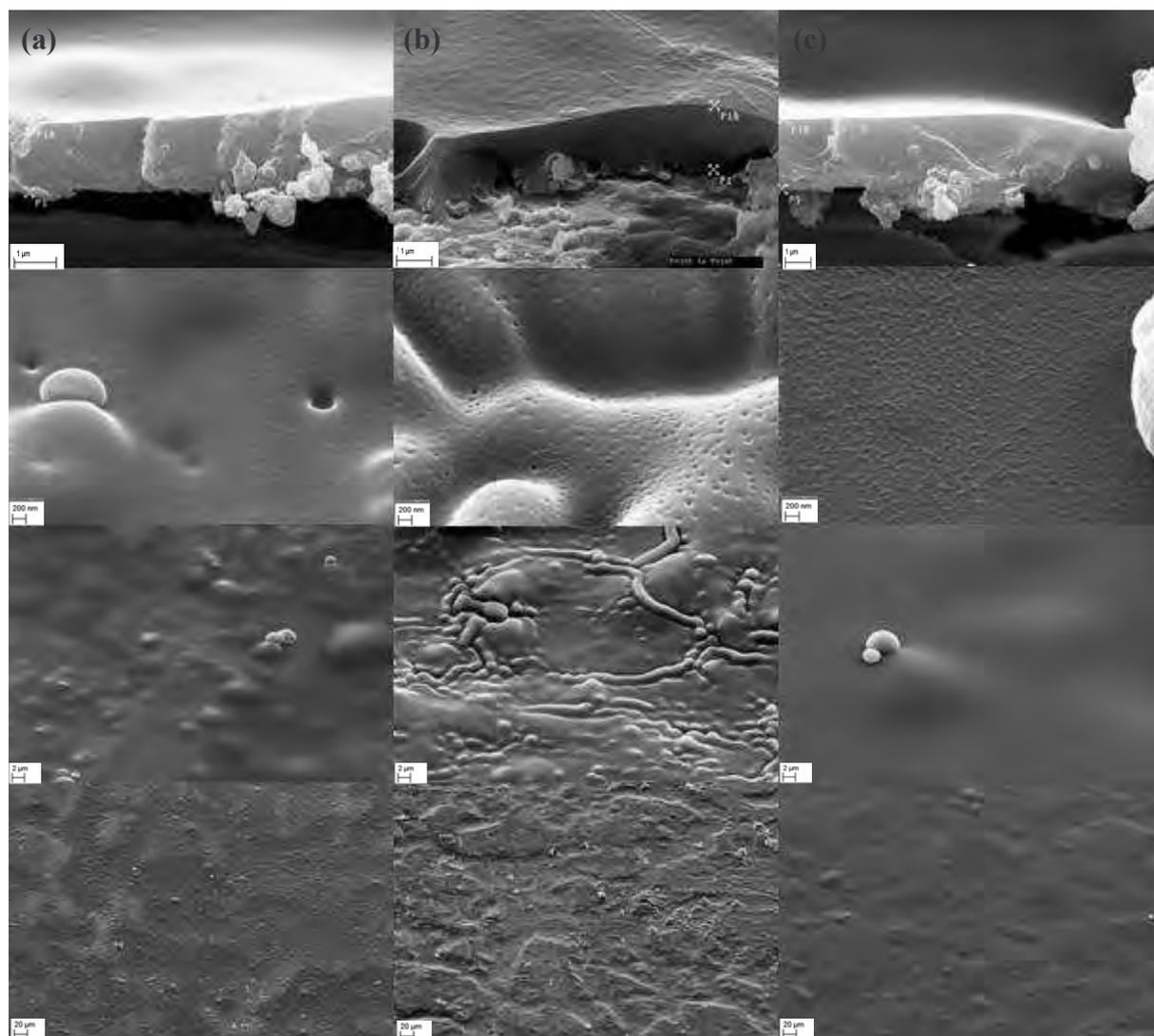


Figure A1.3 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés avec différents nombres de passages, (a) 10 passages, (b) 15 passages, (c) 20 passages
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , nombre de passages variable)

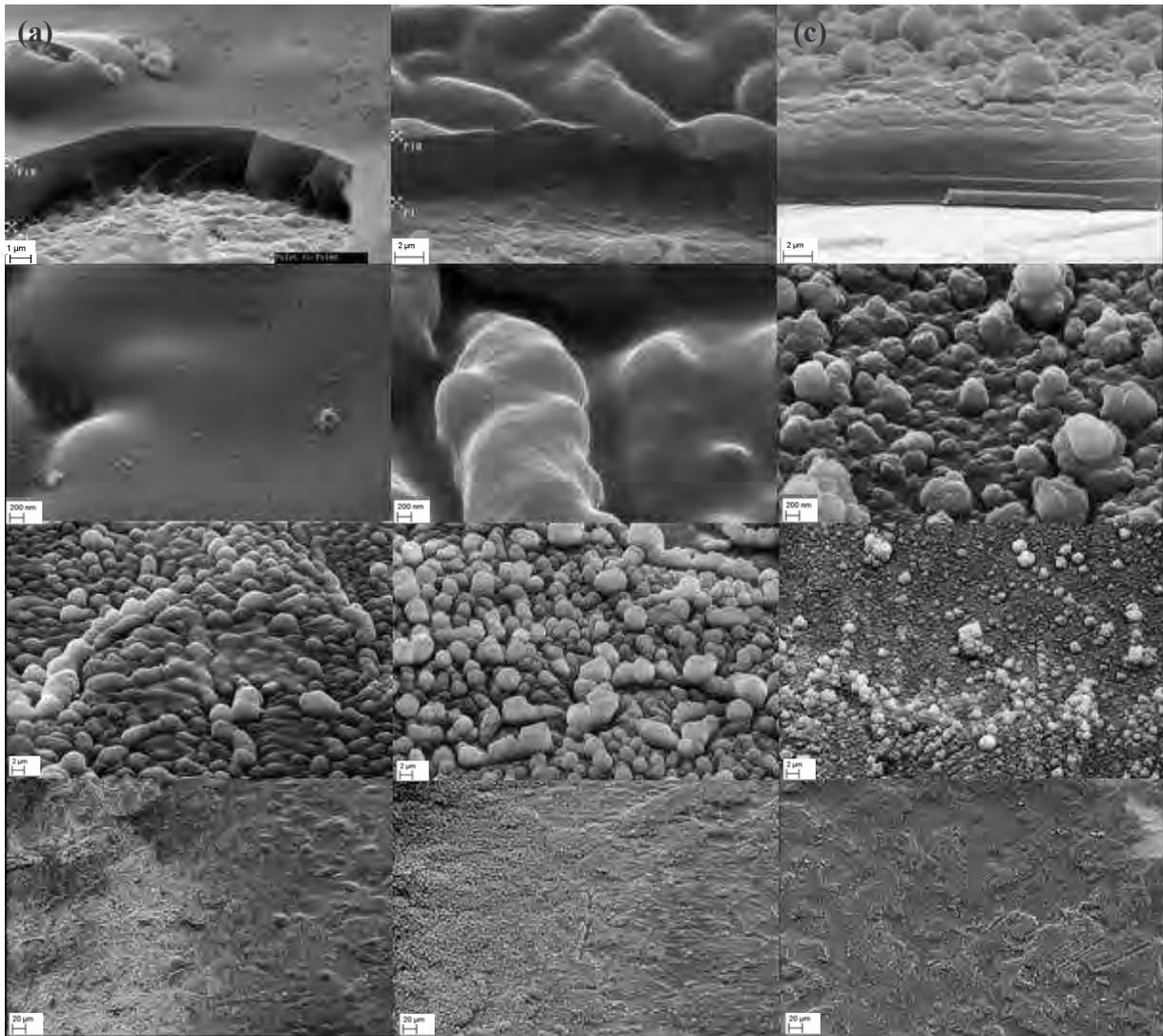


Figure A1.4 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés avec différents nombres de passages, (a) 25 passages, (b) 30 passages, (c) 40 passages
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , nombre de passages variable)

– Effet du débit d'oxygène sur la morphologie des couches

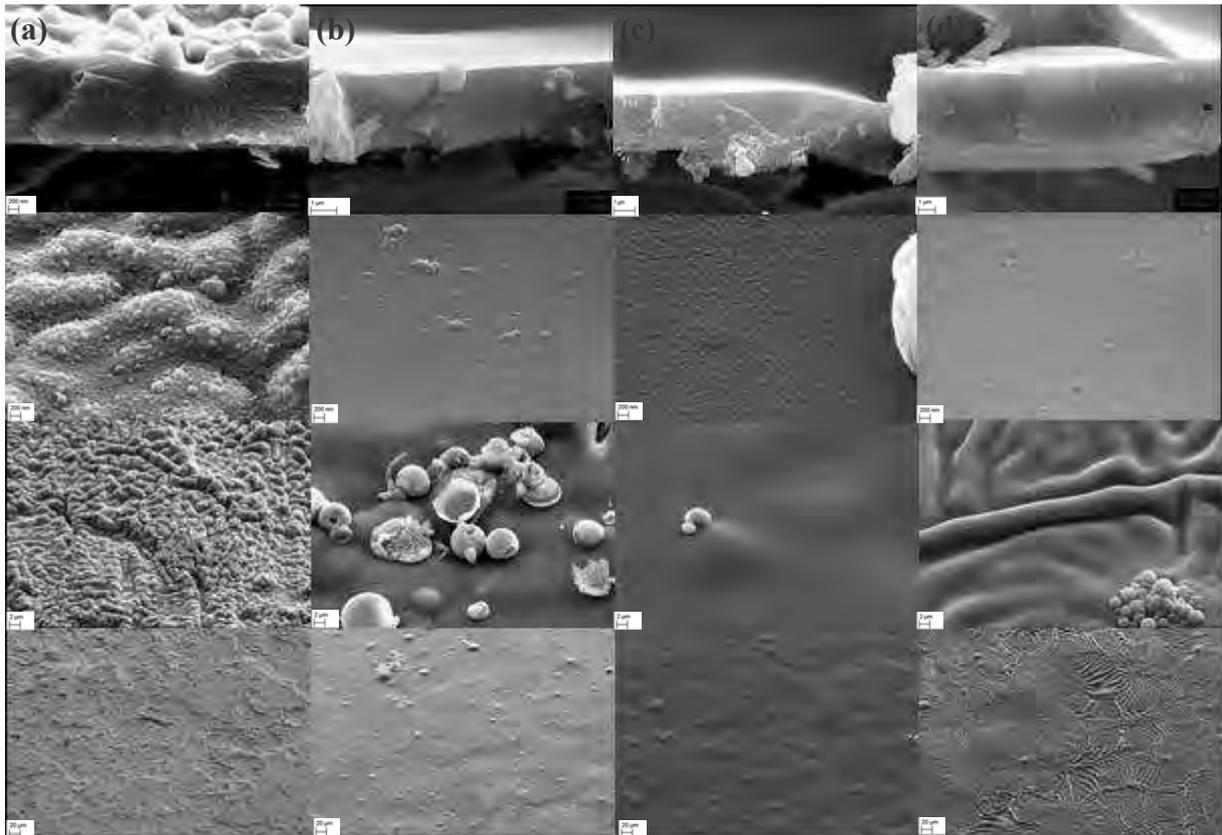


Figure A1.5 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits d'oxygène, (a) 0 sccm, (b) 25 sccm, (c) 50 sccm, (d) 75 sccm (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000$ sccm, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100$ sccm, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages)

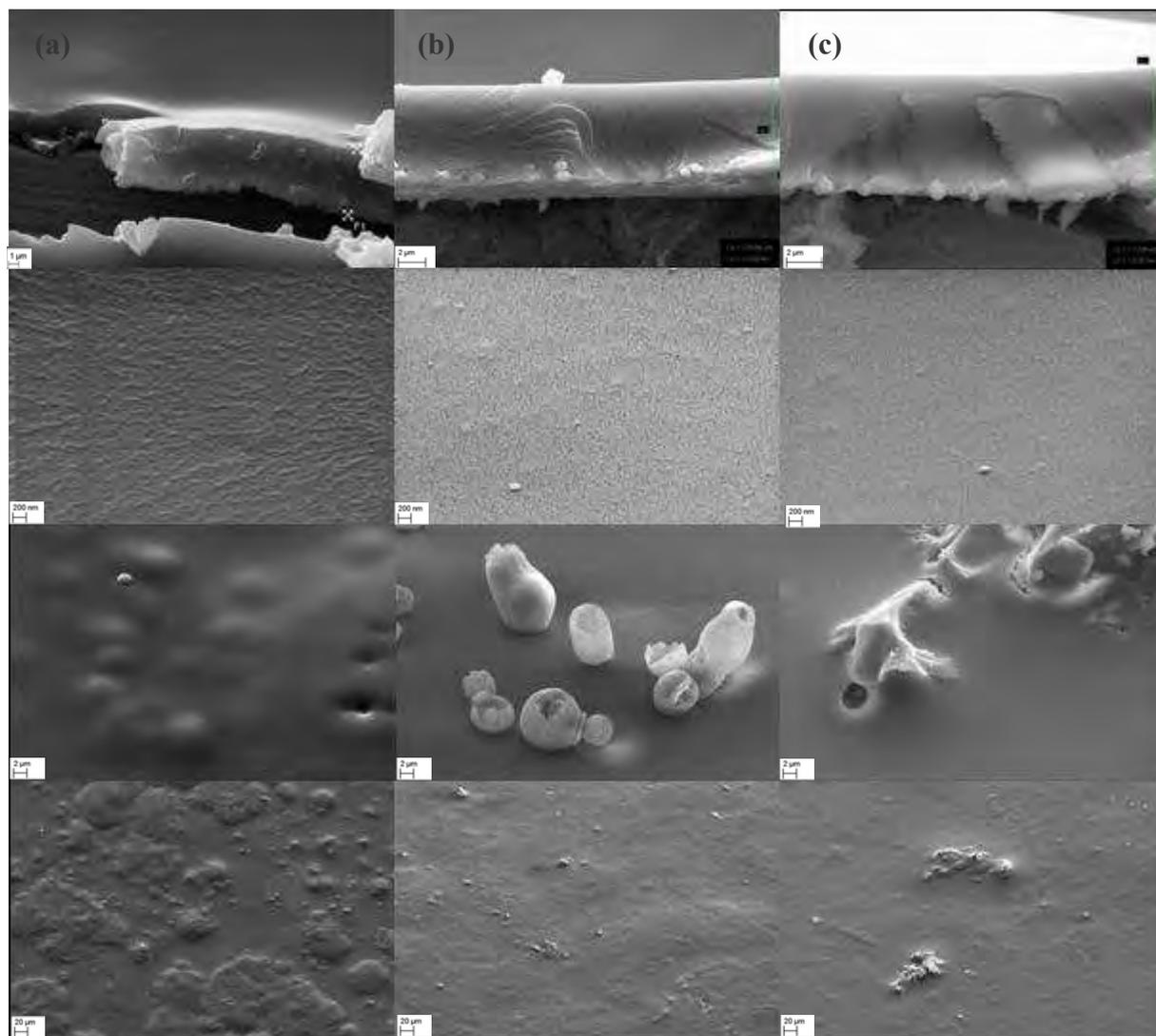


Figure A1.6 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits d'oxygène, (a) 100 sccm, (b) 150 sccm, (c) 200 sccm
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, dO_2 variable, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages)

dO_2 (sccm)	0	25	50	75	100	150	200
Figure	IV.11(a)	IV.11(b)	IV.11(c)	IV.11(d)	IV.12(a)	IV.12(b)	IV.12(c)
Épaisseur (nm)	2156	2716	2905	4483	6325	6220	4951
Homogénéité en épaisseur	moyenne	moyenne	oui	moyenne	moyenne	moyenne	non
Vitesse de dépôt (nm/s)	179	226	242	373	527	518	412
Aspect de surface	Rugueuse	Lisse	Lisse	Lisse	Lisse	Lisse	Lisse
Agrégats de surface	oui	oui	non	oui	non	oui	oui
Craquelure	non	non	non	non	non	non	oui

Tableau A1.2 : Récapitulatif des informations obtenues par MEB sur les films déposés à différentes débits d'oxygène

– Effet du débit de monomère sur la morphologie des couches

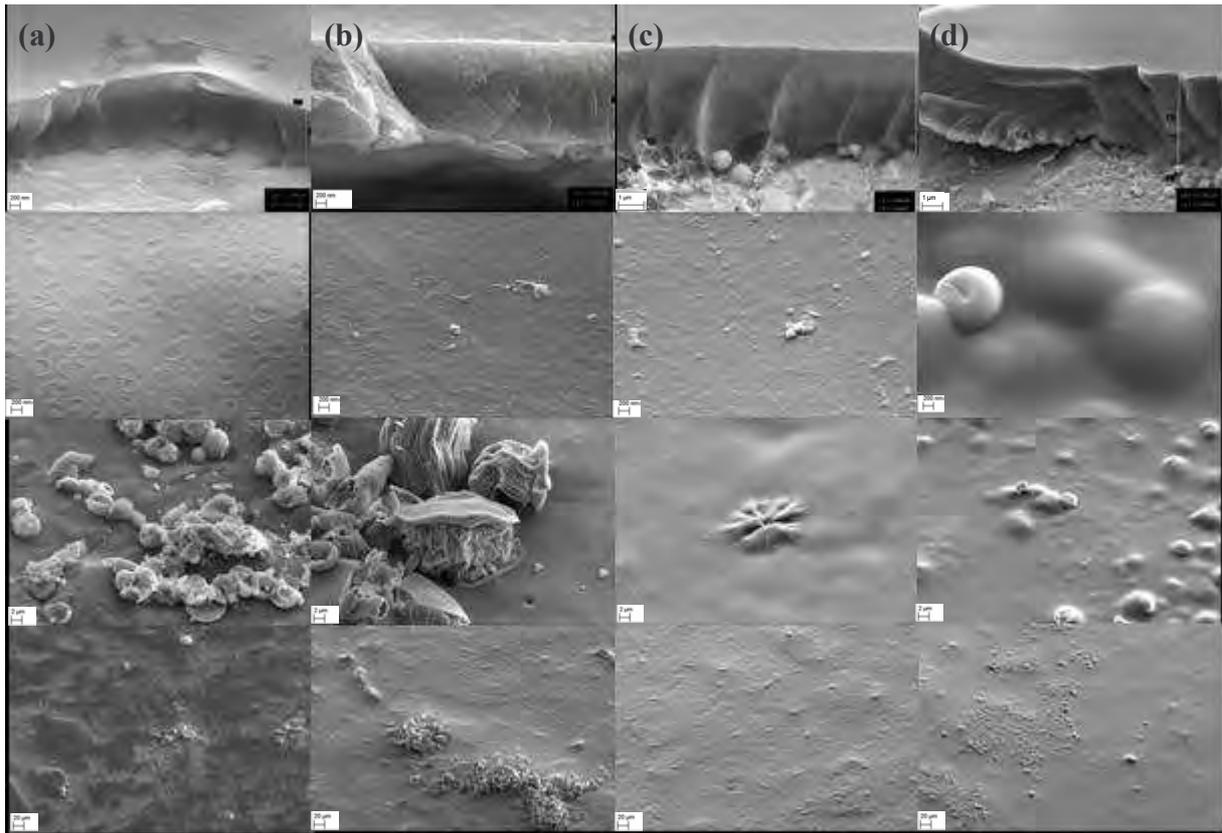


Figure A1.7 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits de monomère, (a) $dN_2 = 20$ sccm, $dHMDSO = 3.10^{-3}$ sccm, (b) $dN_2 = 40$ sccm, $dHMDSO = 6.10^{-3}$ sccm, (c) $dN_2 = 60$ sccm, $dHMDSO = 9.10^{-3}$ sccm, (d) $dN_2 = 80$ sccm, $dHMDSO = 1,2.10^{-2}$ sccm

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur} + HMDSO$ variable, 50 W, 20 passages)

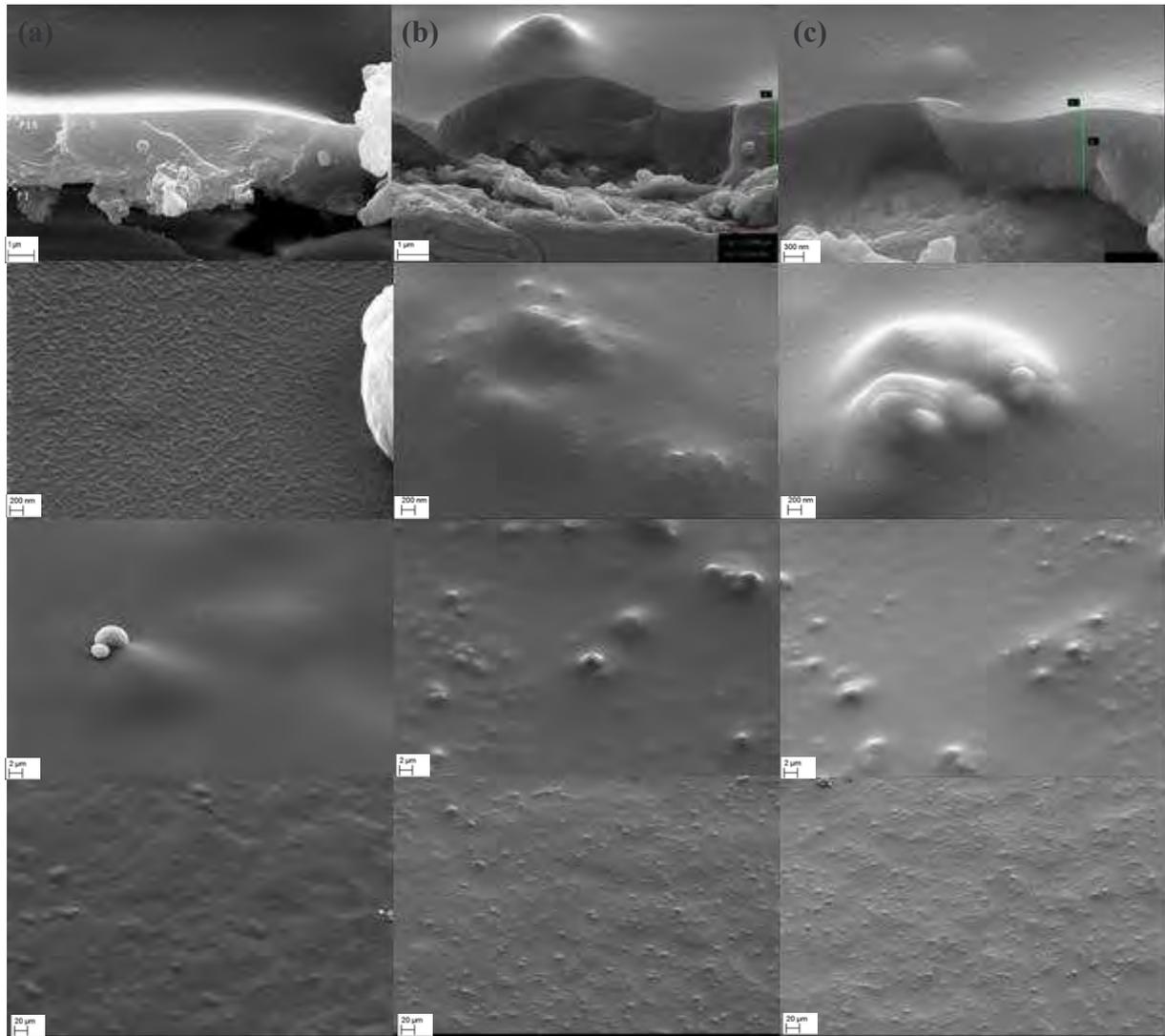


Figure A1.8 : Clichés MEB de films d'oxyde de silicium déposés à différents débits de monomère, (a) $dN_2 = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, (b) $dN_2 = 1500$ sccm, $dHMDSO = 2,25 \cdot 10^{-2}$ sccm, (c) $dN_2 = 200$ sccm, $dHMDSO = 3 \cdot 10^{-2}$ sccm (conditions expérimentales : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, $dO_2 = 50$ sccm, $d(N_2)_{porteur+HMDSO}$ variable, 50 W, 20 passages)

ANNEXE II :
Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
(FTIR)

- Description de la technique d'analyse

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

L'appareil utilisé pour analyser les films d'oxyde de silicium est un spectromètre Bomem MB 100 avec un détecteur MCT. Les mesures ont été réalisées au Laboratoire de Chimie et Biochimie des Complexes Moléculaires à l'ENSCP.

- Spectres FTIR des dépôts obtenus dans le réacteur DBD à pression atmosphérique sous atmosphère contrôlée d'azote
 - Effet de la puissance

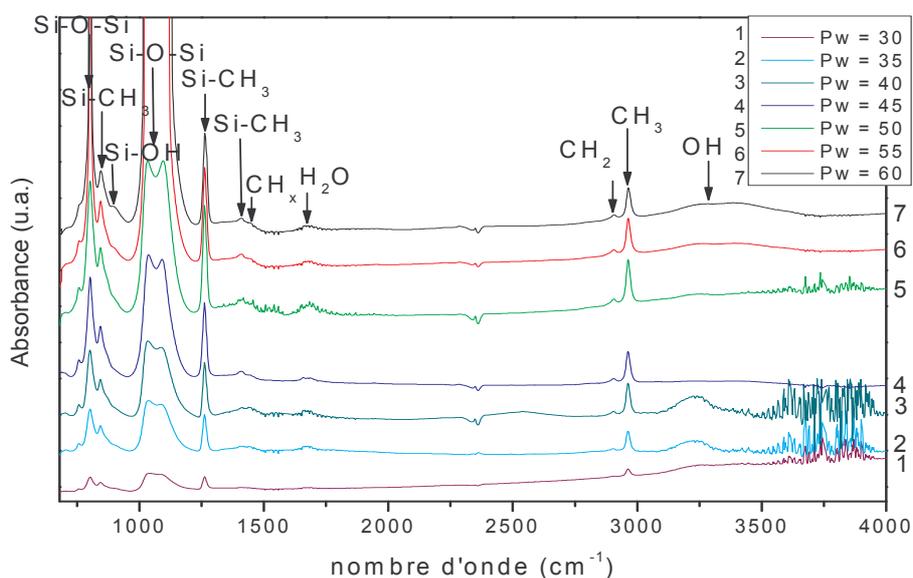


Figure A2.1 : Spectres FTIR des films déposés à différentes puissances
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages)

Fréquence (cm^{-1})	Nature du groupement	Mode de vibration	Puissances pour lesquelles les pics apparaissent
756	Si-CH ₃	Déformation dans le plan	30, 35, 40, 45, 50, 55, 60
800	Si-O-Si	Déformation dans le plan	30, 35, 40, 45, 50, 55, 60
845	Si-CH ₃	Déformation dans le plan	30, 35, 40, 45, 50, 55, 60
930	Si-OH	Elongation	55, 60
1030-1090	Si-O-Si	Elongation asymétrique	30, 35, 40, 45, 50, 55, 60
1263	Si-CH ₃	Déformation symétrique dans le plan	30, 35, 40, 45, 50, 55, 60
1405	Si-CH ₃	Déformation asymétrique dans le plan	35, 40, 45, 50, 55, 60
1450	CH _x	Déformation asymétrique dans le plan	35, 40, 45, 50, 55, 60
1680	O-H (H ₂ O)	Déformation	35, 40, 45, 50, 55, 60
2905	CH ₂	Déformation asymétrique dans le plan	35, 40, 45, 50, 55, 60
2965	CH ₃	Déformation asymétrique dans le plan	30, 35, 40, 45, 50, 55, 60
3250	O-H	Elongation des liaisons O-H de l'eau piégée dans le film	30, 35, 40, 55, 60
3400	Si-OH	Elongation des liaisons O-H dans les SiOH libres	55, 60

Tableau A2.1 : Bandes d'absorption IR présentes sur les spectres FTIR des films déposés à différentes puissances.

- Effet du nombre de passages

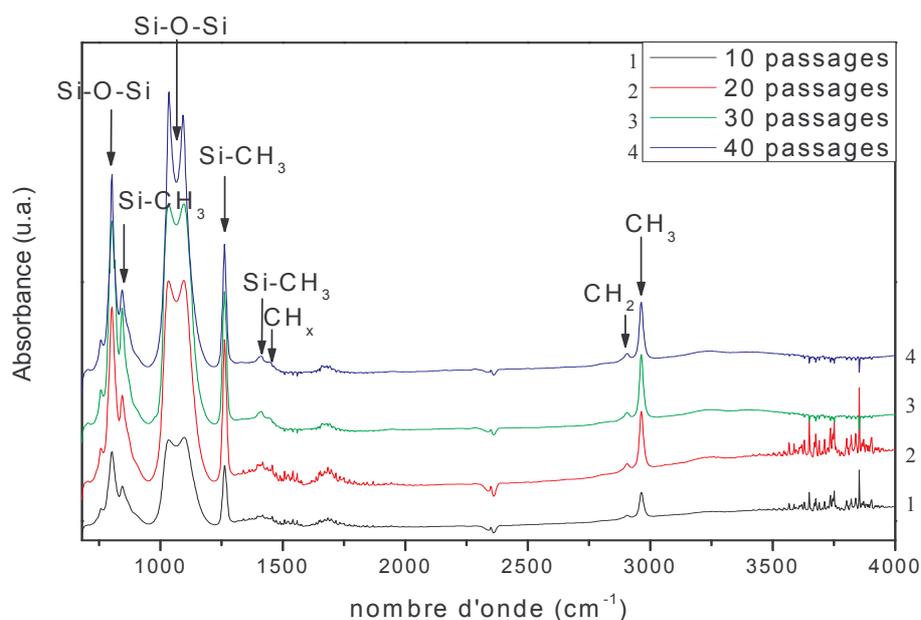


Figure A2.2 : Spectres FTIR des films déposés avec différents nombres de passages
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $d\text{HMDSO} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , nombre de passages variable)

Fréquence (cm^{-1})	Nature du groupement	Mode de vibration	Nombres de passages pour lesquels les pics apparaissent
756	Si-CH ₃	Déformation dans le plan	10, 20, 30, 40
800	Si-O-Si	Déformation dans le plan	10, 20, 30, 40
845	Si-CH ₃	Déformation dans le plan	10, 20, 30, 40
1030-1090	Si-O-Si	Elongation asymétrique	10, 20, 30, 40
1263	Si-CH ₃	Déformation symétrique dans le plan	10, 20, 30, 40
1405	Si-CH ₃	Déformation asymétrique dans le plan	10, 20, 30, 40
1450	CH _x	Déformation asymétrique dans le plan	10, 20, 30, 40
1680	O-H (H ₂ O)	Déformation	10, 20, 30, 40
2905	CH ₂	Déformation asymétrique dans le plan	20, 30, 40
2965	CH ₃	Déformation asymétrique dans le plan	10, 20, 30, 40

Tableau A2.2 : Bandes d'absorption IR présentes sur les spectres FTIR des films déposés avec différents nombres de passages

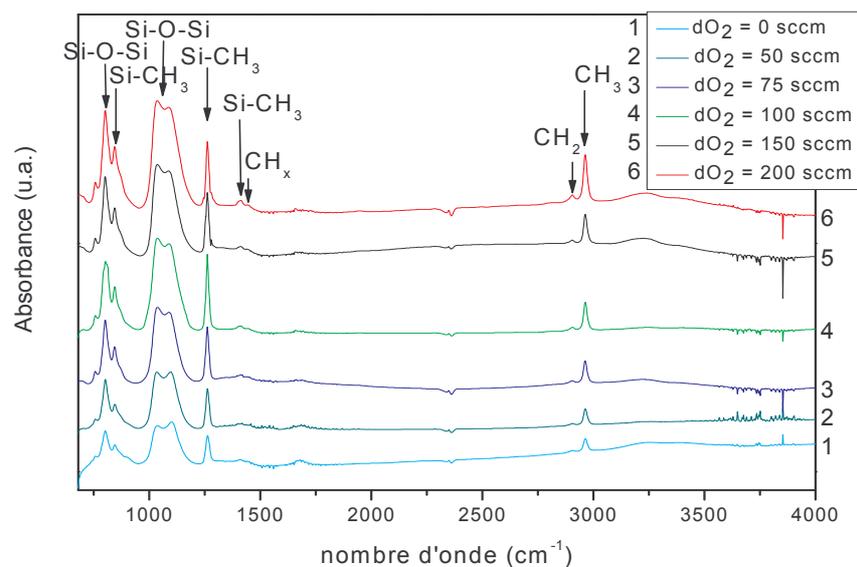


Figure A2.3 : Spectres FTIR des films déposés à différents débits d'oxygène
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{réacteur} = 9000$ sccm, dO_2 variable, $d(N_2)_{porteur} = 100$ sccm, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2}$ sccm, 50 W, 20 passages)

Fréquence (cm ⁻¹)	Nature du groupement	Mode de vibration	Débits d'oxygène pour lesquels les pics apparaissent
756	Si-CH ₃	Déformation dans le plan	0, 50, 75, 100, 150, 200
800	Si-O-Si	Déformation dans le plan	0, 50, 75, 100, 150, 200
845	Si-CH ₃	Déformation dans le plan	0, 50, 75, 100, 150, 200
1030-1090	Si-O-Si	Elongation asymétrique	0, 50, 75, 100, 150, 200
1263	Si-CH ₃	Déformation symétrique dans le plan	0, 50, 75, 100, 150, 200
1405	Si-CH ₃	Déformation asymétrique dans le plan	0, 50, 75, 100, 150, 200
1450	CH _x	Déformation asymétrique dans le plan	0, 50, 75, 100, 150, 200
2905	CH ₂	Déformation asymétrique dans le plan	0, 50, 75, 100, 150, 200
2965	CH ₃	Déformation asymétrique dans le plan	0, 50, 75, 100, 150, 200
3250	O-H	Elongation des liaisons O-H de l'eau piégée dans le film	0, 50, 75, 100, 150, 200

Tableau A2.3 : Bandes d'absorption IR présentes sur les spectres FTIR des films déposés à différents débits d'oxygène

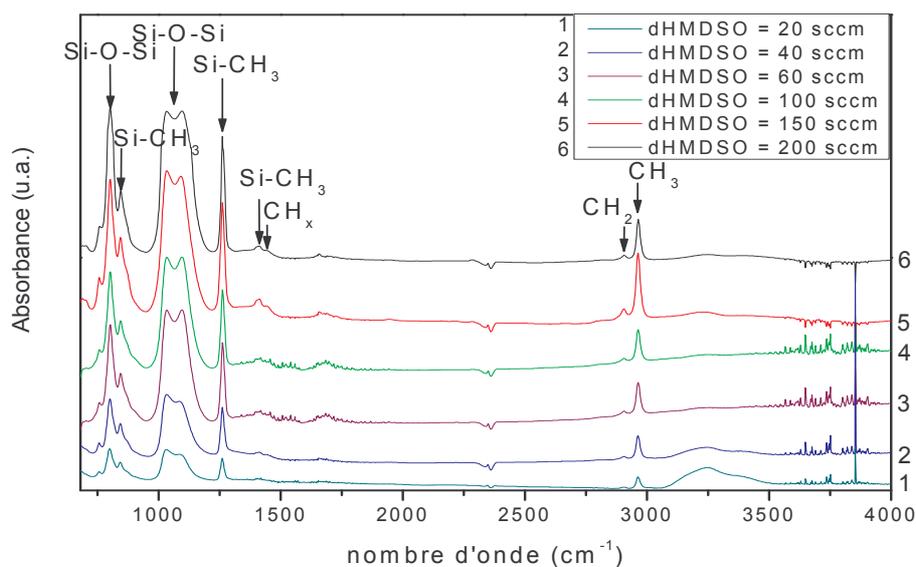


Figure A2.4 : Spectres FTIR des films déposés à différents débits de monomère
 (conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{diluant}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable (1/1, 5.10⁴), 50 W, 20 passages)

Fréquence (cm ⁻¹)	Nature du groupement	Mode de vibration	Débits d'HMDSO/N ₂ pour lesquels les pics apparaissent
756	Si-CH ₃	Déformation dans le plan	20, 60, 100, 150, 200
800	Si-O-Si	Déformation dans le plan	20, 60, 100, 150, 200
845	Si-CH ₃	Déformation dans le plan	20, 60, 100, 150, 200
1030-1090	Si-O-Si	Elongation asymétrique	20, 60, 100, 150, 200
1263	Si-CH ₃	Déformation symétrique dans le plan	20, 60, 100, 150, 200
1405	Si-CH ₃	Déformation asymétrique dans le plan	100, 150, 200
1450	CH _x	Déformation asymétrique dans le plan	100, 150, 200
2905	CH ₂	Déformation asymétrique dans le plan	60, 100, 150, 200
2965	CH ₃	Déformation asymétrique dans le plan	20, 60, 100, 150, 200
3250	O-H	Elongation des liaisons O-H de l'eau pigée dans le film	20, 60, 100, 150, 200

Tableau A2.4 : Bandes d'absorption IR présentes sur les spectres FTIR des films déposés à différents débits d'HMDSO/N₂

ANNEXE III :
Mesure d'angle de contact

L'évolution de l'énergie de surface des films de SiO_x en fonction des paramètres opératoires a été étudiée à l'aide de la technique de mesure de la mouillabilité des surfaces par angle de contact. Cette technique de caractérisation de l'extrême surface d'un matériau est couramment utilisée pour identifier les propriétés de mouillabilité de la surface. Elle consiste à mesurer le travail réversible d'adhésion des forces d'interaction mises en jeu lors de la formation d'une interface entre un solide et un liquide. Le schéma du principe est présenté à la figure 1. La mesure de l'angle de contact peut se faire soit à l'équilibre (mouillage statique), soit pendant une augmentation ou une diminution du volume de la goutte sur la surface ou bien pendant un déplacement de cette goutte (mouillage dynamique : hystérésis).

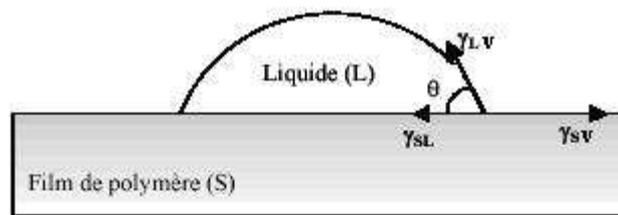


Figure A3.1 : Schéma de principe de la mesure des angles de contact

Avec :

γ_{SV} : énergie libre de surface du solide

γ_{LV} : énergie libre de surface du liquide

γ_{SL} : énergie libre interfaciale solide-liquide

L'équilibre du système est donné par la relation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (\text{Equation A3.1})$$

Le travail total d'adhésion entre une surface solide et un liquide peut s'exprimer à l'aide de l'équation combinée de Young Dupré (Equation A3.2) qui donne une relation directe entre le travail d'adhésion thermodynamique et l'angle de contact de la goutte de liquide déposée sur la surface du polymère (cf. figure 1).

$$W_{SL}^{Total} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (\text{Equation A3.2})$$

Avec :

γ_{LV} : énergie libre de surface du liquide

θ : angle de contact du liquide sur la surface du solide (polymère)

Les mesures des angles de contact ont été réalisées en mode statique. Le dispositif expérimental est présenté à la figure A3.2.

Il se compose :

- d'une source de lumière blanche
- d'une micro-seringue permettant de déposer un volume précis de liquide sur le porte-échantillons sur lequel est posé le substrat
- d'une caméra reliée à un ordinateur qui permet à l'aide d'un logiciel de traitement d'image de visualiser la goutte déposée.

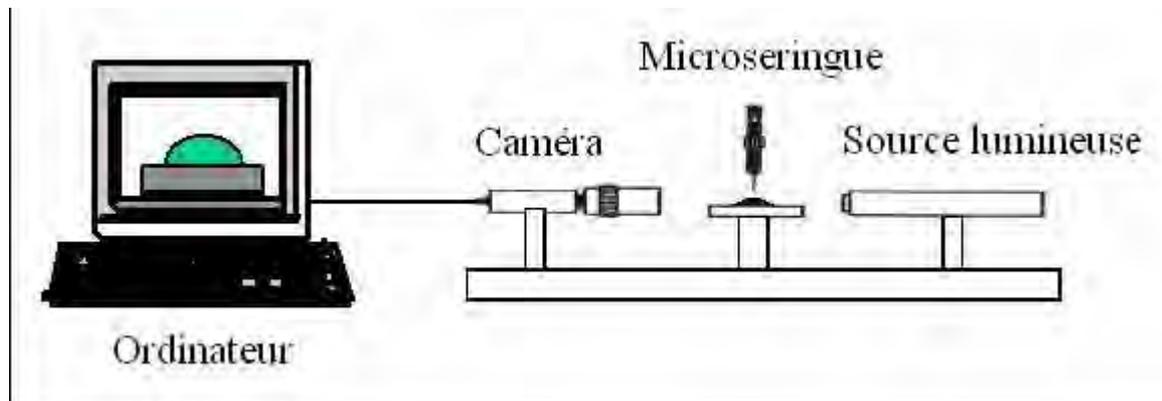


Figure A3.2 : Dispositif expérimental de la mesure des angles de contact

Le liquide que nous avons utilisé pour mesurer l'angle de contact est de l'eau distillée. Les valeurs d'angle de contact sont données à $\pm 3^\circ$ compte tenu des incertitudes de lecture.

ANNEXE IV :
Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

La technique de référence utilisée pour analyser la composition chimique de l'extrême surface d'un matériau est la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). L'XPS ou ESCA est une analyse semi quantitative. La composition chimique de la surface du matériau est calculée à partir de la forme d'un spectre d'émission représentant l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison. Cette énergie de liaison est caractéristique de la nature de l'atome émetteur dans son environnement chimique. La profondeur d'analyse dans le cas des matériaux polymères est de l'ordre de 5 nm. La quantification de la composition chimique en pourcentage atomique s'effectue en calculant les aires des enveloppes spectrales grâce à l'intensité relative de chaque pic caractéristique pour chaque groupement fonctionnel identifié. L'erreur expérimentale sur les intensités est estimée à $\pm 1\%$.

Les analyses XPS pour étudier la composition chimique de la surface du substrat d'acier et des dépôts d'oxyde de silicium ont été réalisées en collaboration avec le laboratoire ITODYS de l'Université Paris 7. L'appareil utilisé était un VG Scientific ESCALAB 250. Tous les échantillons ont été analysés avec une source monochromatique $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) selon un angle d'émergence de 90° . La pression dans la chambre d'analyse était de $2 \cdot 10^{-10}$ mbar. La haute résolution des spectres a été réalisée dans un mode d'énergie constant de l'analyseur selon une énergie passante de 20 eV.

ANNEXE V :

Ellipsométrie spectroscopique (SE)

L'ellipsométrie est une technique optique qui permet de mesurer le changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface. Cette méthode est donc très sensible aux surfaces et à l'existence d'interfaces. L'ellipsométrie est souvent utilisée pour la caractérisation de couches minces pour l'optique, transparentes dans le visible et intervenant dans des filtres interférentiels. Cependant, son utilisation a été étendue à l'étude des semi-conducteurs et des métaux, à la métrologie de couches ultraminces et aux études en temps réel.

Cette technique, basée sur la polarisation de la lumière, est aussi très sensible. L'ellipsométrie spectroscopique est de plus une technique non destructive, non perturbatrice et non contaminante.

Le principe de la SE consiste à analyser la variation de la polarisation du faisceau lumineux incident après sa réflexion à la surface de l'échantillon. Le spectromètre à modulation de phase envoie sur l'échantillon un faisceau de polarisation elliptique connue. La différence entre les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire entraîne une modification de l'ellipse de polarisation dont l'analyse permet de remonter aux propriétés optiques de la couche. L'ellipsométrie spectroscopique permet d'obtenir en premier lieu les spectres en fonction de l'énergie E des grandeurs optiques des matériaux : la fonction diélectrique complexe $\varepsilon(E)$, l'indice complexe $N(E)$, le coefficient d'absorption $\alpha(E)$, ou encore le coefficient de réflexion $R(E)$, de transmission $T(E)$, etc..., des grandeurs non indépendantes les unes des autres.

L'ellipsométrie permet de déterminer le rapport ρ entre les coefficients complexes de réflexion parallèle r_p et perpendiculaire r_s au plan d'incidence du faisceau sur le matériau, qui dépend de la longueur d'onde du faisceau incident. La connaissance de cette grandeur complexe permet de remonter, soit en utilisant des spectres de références et l'approximation du milieu effectif de Bruggemann, soit en s'appuyant sur des modèles de dispersion, à différents paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, et les autres quantités qui en découlent. A côté de l'épaisseur, le rapport ρ permet également la détermination de certaines caractéristiques structurales telles que la porosité, le degré de cristallisation ou la fraction amorphe. Le principe de l'ellipsométrie et ses applications sont détaillés par B. Drévilon qui rappelle certaines applications types ^[1]. Le coefficient ρ est habituellement écrit sous la forme suivante :

$$\rho = r_p/r_s = \tan\Psi \cdot \exp(i\Delta) \quad (\text{Equation A6.1})$$

où Ψ et Δ sont appelés angles ellipsométriques.

Contrairement aux milieux semi-infinis, les films minces sont semi-transparents et ont une épaisseur comparable à la longueur d'onde du faisceau incident, ce qui entraîne l'apparition d'oscillations dans les spectres (Ψ - Δ). A cause de trop nombreux paramètres en jeu, il n'est pas possible de déterminer directement le spectre de l'indice complexe $N(E)$ du film à partir des seuls spectres de ψ et Δ . Pour y parvenir, il faut procéder à une modélisation des spectres qui passe par l'ajustement de paramètres structuraux par minimisation de l'écart selon la méthode des moindres carrés (algorithme de Marquadt- Levenberg).

Ce type de modélisation permet de déterminer la composition de l'échantillon en utilisant une bibliothèque de spectres (Ψ - Δ) de référence. L'approximation du milieu effectif (ou Effective Medium Approximation : EMA) initiée par Bruggeman ^[2] est basée sur la relation de Clausius-Mossoti traduisant l'additivité des polarisabilités des composants d'un matériau. Il est possible de déduire l'indice du milieu composite constitué du matériau hôte et des inclusions à partir de l'équation fondamentale suivante :

$$\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_m}{\varepsilon_e - 2\varepsilon_m} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_m} \quad (\text{Equation A6.2})$$

où ε_e est la permittivité diélectrique du milieu effectif, ε_m est la permittivité diélectrique du milieu hôte sans les inclusions sphériques, ε_i est la permittivité diélectrique des inclusions de matériau i , f_i est la fraction atomique de chaque matériau i .

Comparée à d'autres variantes de ce modèle (Lorentz-Lorenz, Maxwell-Garnett), on a constaté expérimentalement que l'approche de Bruggemann est la plus adaptée à la modélisation de nos échantillons. En choisissant $\varepsilon_m = \varepsilon_e$, le modèle devient auto-cohérent et admet pour hypothèse un milieu effectif constitué du mélange de tous les matériaux i .

L'équation décrivant l'EMA se simplifie donc et devient :

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i - 2\varepsilon_m} = 0 \quad (\text{Equation A6.3})$$

Parmi les composantes du film, on fait souvent intervenir la fraction de vide. Le vide est alors représenté de la même façon que toutes les autres composantes matérielles mais son spectre de référence consiste en un couple de valeurs $(\varepsilon_0, 0)$. La reproduction des spectres expérimentaux est obtenue par l'ajustement des paramètres représentant les fractions de chaque composante ainsi que l'épaisseur de la ou des couches composant le film via un calcul itératif.

L'appareil utilisé pour ce travail est un ellipsomètre ES4G de chez Sopra. Les mesures et les simulations ont été réalisées à l'Institut des NanoSciences de Paris - C.N.R.S. L'ellipsomètre spectroscopique à polariseur tournant permet des mesures dans la gamme

spectrale 240-900 nm et 900- 1700 nm monté sur un goniomètre permettant d'ajuster l'angle de mesure.

Sur un échantillon plan et réfléchissant, cet appareil permet de déterminer soit :

- l'indice complexe d'un matériau massif
- l'indice réel et l'épaisseur d'une couche mince transparente
- l'indice complexe d'une couche mince dont on connaît par ailleurs l'épaisseur.

[1] B. DRÉVILLON, Prog. Cryst. Growth Charact. Mat., 27, 1 (1993)

[2] A.G. BRUGGEMAN, Ann. Phys. (Leipzig), 24, 636 (1935)

ANNEXE VI :
Spectroscopie d'Emission Optique

La spectroscopie d'émission optique est un diagnostic du plasma présentant l'avantage d'être non perturbateur et facile à mettre en œuvre. Elle permet de dresser le bilan des espèces excitées radiatives dans la décharge.

Le principe de détection des espèces, neutres ou ioniques, repose sur la désexcitation radiative par émission d'un photon d'énergie $h\nu$, soit à la longueur d'onde λ . L'ensemble des photons émis constitue le spectre d'émission optique. Les espèces radiatives présentes dans le plasma peuvent donc être identifiées à partir des longueurs d'onde de désexcitation ^[1].

Les mesures spectroscopiques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible SpectruMM Spectrapro 500i équipé d'une matrice CCD (Coupled Charge Device). L'émission du plasma est recueillie au travers d'une fibre optique en silice de 200 μm de diamètre.

La distance focale du spectromètre est de 0,5 m et le système est muni de trois réseaux :

- 150 traits. mm^{-1} (Domaine spectral : $\Delta\lambda = 300 \text{ nm}$ à 400 nm)
- 1200 traits. mm^{-1} (Domaine spectral : $\Delta\lambda = 35 \text{ nm}$ à 400 nm)
- 3600 traits. mm^{-1} (Domaine spectral : $\Delta\lambda = 2,5 \text{ nm}$ à 400 nm)

Au cours de l'étude nous avons utilisé le réseau de 1200 traits. mm^{-1} . Le spectrophotomètre est équipé d'un détecteur matriciel à transfert de charges CCD de 1024 x 128 photodiodes jointives. Le rayonnement émis par le plasma est ensuite analysé par un contrôleur SPECTRUMM destiné à la spectroscopie haute performance rapide. Ce dernier assure la conversion du signal de l'analogique en digital (A/D) ainsi que le transfert des données à la vitesse d'un mégapixel par seconde.

L'ensemble est piloté par un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition (high speed PCI interface) et du logiciel Princeton Instrument's Spectrasense CCD qui permet de visualiser et de stocker les spectres obtenus sous forme d'une matrice 128 lignes x 1024 colonnes. L'ensemble du dispositif a été étalonné au préalable en longueur d'onde à l'aide de lampes spectrales basse pression (néon, mercure et argon).

Une ouverture a été aménagée dans l'enceinte du réacteur plasma DBD au centre de l'espace inter électrodes.

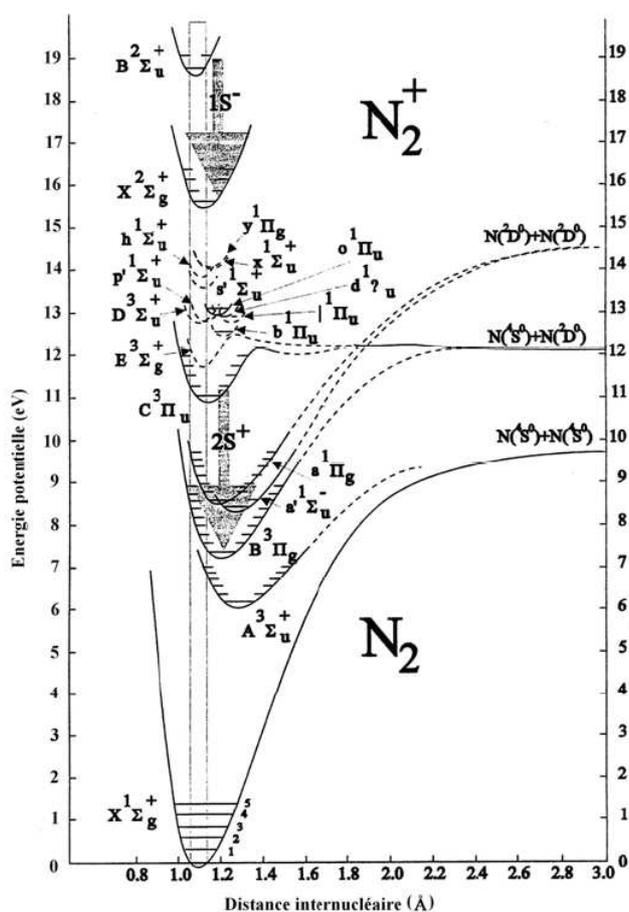


Figure A6.1 : Diagramme d'énergie potentielle de l'azote moléculaire ^[2]

- [1] R. W. B. PEARSE, A. G. GAYDON, « The identification of molecular spectra », 4th edition, Chapman and Hall, London (1984).
- [2] E. ODIC, « Etude d'une décharge moyenne fréquence avec barrière diélectrique, ainsi que de la réactivité chimique du plasma généré. Application au traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils », Thèse de doctorat de l'Université Paris 6, (1998), 239 pages.

ANNEXE VII :
Généralité sur la corrosion

La corrosion est un phénomène étudié depuis 1830. C'est un processus spontané de dégradation d'une substance provoqué par l'action chimique d'un liquide ou d'un gaz sur la substance (corrosion en solution ou corrosion sèche). Les sols, l'air ambiant, les eaux et les acides sont des milieux plus ou moins corrosifs. La corrosion touche tous les matériaux et en particulier les métaux et alliages où elle est en général due à une oxydoréduction irréversible :



Il existe différents types de corrosion dont les deux principales sont :

- la corrosion aqueuse, qui est essentiellement liée à la présence de molécules d'oxygène dans le milieu (l'eau)
- la corrosion atmosphérique, qui est de la corrosion générée par l'atmosphère et ses conditions, à des températures naturelles, par exemple, le cuivre est un métal particulièrement réactif en présence de gaz comme le chlore, les oxydes d'azotes ou les composés soufrés.

Nous allons nous intéresser à la corrosion aqueuse.

Les différentes formes de corrosion existantes (figure A7.1) ont un point commun : la détérioration du matériau attribuable en partie à un effet électrochimique ^[1]. La détérioration touche le matériau de différentes façons :

- la corrosion généralisée : corrosion uniforme, galvanique
- la corrosion localisée : par piqûre, aération différentielle, bactérienne.
- la corrosion influencée par des facteurs métallurgiques : corrosion inter granulaire, au niveau des soudures.
- la corrosion assimilée à des usures mécaniques : corrosion érosion, cavitation, sous tension, par fatigue et par fragilisation par l'hydrogène.

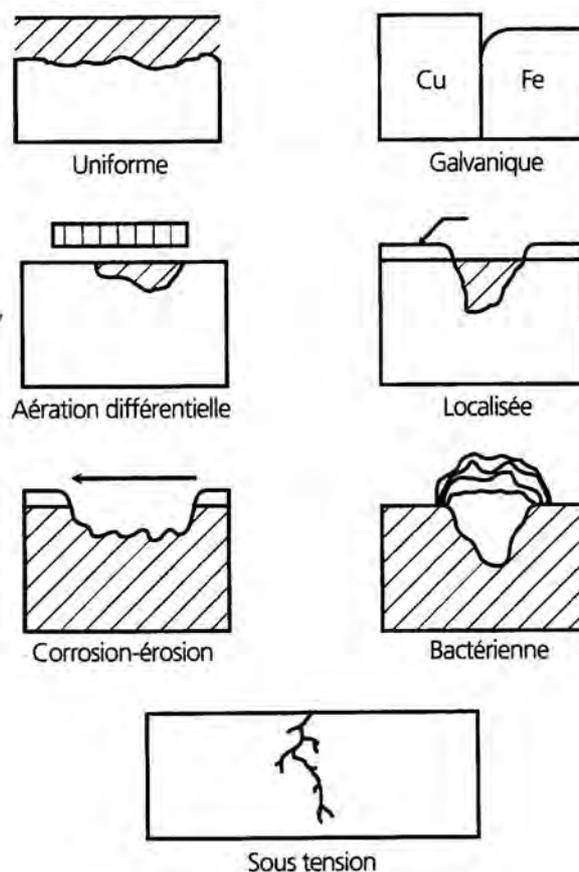


Figure A7.1 : Les différentes formes de la corrosion

Lorsque l'acier est en présence d'humidité et non protégé par des revêtements métalliques, par un film passif ou par des peintures, il se corrode. Cette corrosion correspond à une dissolution anodique, et elle est donc contrôlée par des réactions électrochimiques. Dans leurs conditions usuelles d'emploi, les aciers au carbone subissent, le plus souvent, une corrosion qui réduit uniformément leur épaisseur. On l'appelle corrosion généralisée ou corrosion uniforme. Cependant, dans certaines conditions particulières de milieu et de mise en œuvre, ces mêmes aciers peuvent aussi souffrir de corrosion localisée, en particulier les aciers inoxydables qui subissent généralement une corrosion dite par piqûre.

Pour déterminer les conditions dans lesquelles un métal est susceptible de se corroder, il est nécessaire d'étudier les équilibres chimiques et électrochimiques mis en jeu lors du processus de corrosion [2].

La position des couples Fe^{2+}/Fe (-0.440 V) et Fe^{3+}/Fe (-0.037 V) dans l'échelle des potentiels électrochimiques fait que le fer est sensible à la corrosion. Et d'après ces valeurs, seul l'ion Fe^{2+} peut coexister avec le fer métallique, la fraction d'ions Fe^{3+} étant négligeable. Des films superficiels peuvent se développer à la surface du métal. Leur épaisseur varie en fonction du temps et ils jouent un rôle plus ou moins protecteur vis-à-vis de la corrosion.

Dans un milieu corrosif, le métal se comporte comme une électrode. L'équation de Nernst décrit la condition d'équilibre d'une électrode. Elle permet de calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités des espèces oxydantes et réductrices et de la température. En pratique, dès que la corrosion du métal commence, des ions Fe^{2+} (généralement) ou Fe^{3+} passent en solution à la surface de l'électrode. Le potentiel réversible acquiert une valeur finie qui est d'autant plus grande que la concentration en ions fer, à la surface de l'électrode, est élevée. Cette concentration dépend de la vitesse de transport des ions fer vers l'intérieur de la solution (figure A7.2).

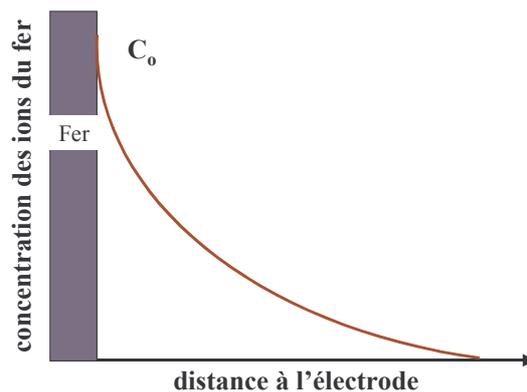


Figure A7.2 : Profil de concentration des ions fer au voisinage de l'électrode lors de la dissolution du fer

A partir de l'équation de Nernst, un diagramme d'équilibre potentiel pH ou diagramme de Pourbaix du système fer-eau à 25°C peut être établi. Ce diagramme s'appuie sur les différentes réactions se produisant à la surface du fer et sur leurs constantes thermodynamiques. Un tel diagramme permet d'identifier les domaines de stabilité du fer métallique, des différents oxydes et ions (figure A7.3).

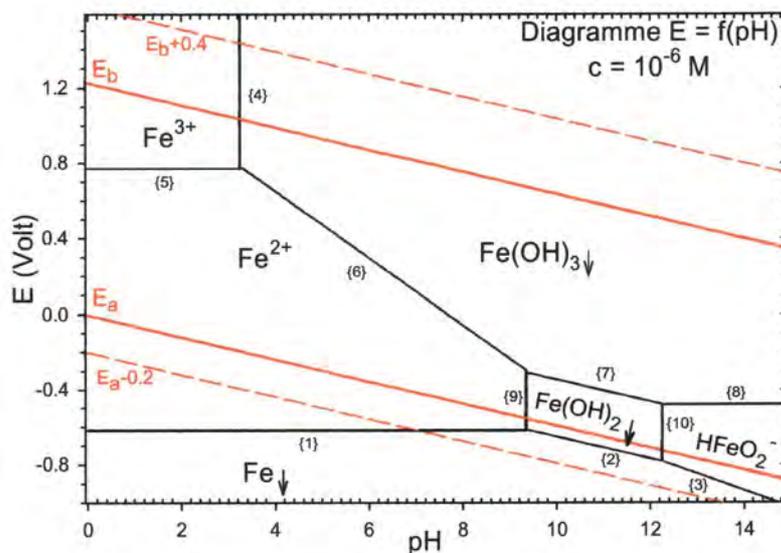


Figure A7.3 : Diagramme d'équilibre potentiel pH du système fer-eau à 25°C pour une concentration des espèces dissoutes de 10^{-6} M

Pour des raisons cinétiques, la zone de stabilité de l'eau est considérée comme : $E_b+0.4$ V < zone de stabilité de l'eau < $E_a-0.2$ V.

Le diagramme de POURBAIX tracé pour une concentration des espèces dissoutes de 10^{-6} mol.L⁻¹ donne le diagramme théorique de passivation, corrosion et immunité (figure A7.4):

Corrosion \Rightarrow domaine des espèces solubles

Immunité \Rightarrow domaine du métal

Passivation \Rightarrow domaine des espèces précipitées.

Sur le diagramme de POURBAIX, on remarque que le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre. Ceci s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène. En milieu alcalin, le fer résiste mieux à la corrosion car il se forme des oxydes et par suite, un film à la surface. Malheureusement, cette couche d'oxyde ne protège pas correctement le métal et l'attaque se poursuit (mauvaise étanchéité et mauvaise adhérence de la couche d'oxyde). Ce n'est pas une bonne méthode de protection pour le fer.

En conclusion, le fer se corrode pour donner de la rouille quand le pH est compris entre 4 et 12, ce qui est souvent le cas dans le milieu naturel. Il faut tout de même se rappeler que le diagramme de Pourbaix ne renseigne que sur les mécanismes qui peuvent avoir lieu, il n'apporte aucune information sur la cinétique de ces réactions.

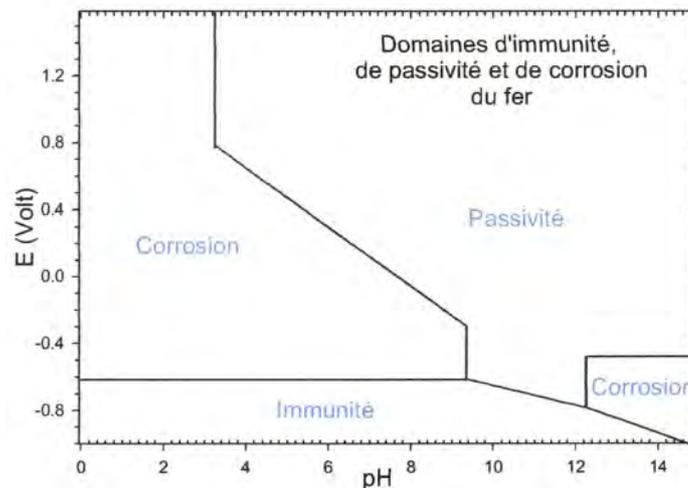


Figure A7.4 : diagramme théorique de passivation, de corrosion et d'immunité du fer

Il existe plusieurs méthodes afin de lutter contre la corrosion, dont quatre principales :

- 1- allier le métal, il présente alors en plus des propriétés d'anticorrosion, une inertie chimique dans les milieux agressifs : acide et base forts. On ajoute en particulier du chrome, mais l'effet pervers est l'augmentation de la corrosion par piqûre en milieu chlorures.
- 2- protéger par un métal chimiquement actif qui réagit préférentiellement avec les substances corrodantes, exemple du fer galvanisé : du zinc recouvre le fer et lorsque la corrosion a lieu, le fer n'est pas attaqué tant qu'il reste du zinc.
- 3- utiliser des inhibiteurs de corrosion.
- 4- recouvrir le métal par un revêtement de surface imperméable à l'air et à l'eau. Cette méthode est la plus courante étant la moins coûteuse. Le revêtement ne doit pas comporter de défauts.

Depuis quelques années, un nouveau revêtement, ou plutôt une nouvelle méthode de synthèse de films protecteurs s'est développée : le dépôt par plasma ^[3-7].

Ces films sont en effet connus pour leurs propriétés d'adhésion, de barrière à la diffusion, et pour être sans défauts : conditions nécessaires pour lutter contre la corrosion.

Du point de vue barrière à la diffusion, les dépôts s'avèrent être des réseaux en trois dimensions très denses impliquant une perméabilité basse. Il faut rappeler ici que la corrosion atmosphérique, par exemple, nécessite la présence d'eau et d'oxygène à la surface du métal pour avoir lieu. Avec un revêtement imperméable, on peut donc éviter cette corrosion car la couche d'eau se forme à la surface de la barrière.

On comprend alors la nécessité d'un revêtement sans défaut et continu. Dans le cas contraire, les surfaces non protégées se corrodent et la corrosion se propage sous le film horizontalement et verticalement.

L'adhésion doit être forte sinon :

- le film se détache du substrat sur des surfaces plus ou moins grandes (phénomène de délamination). On observera alors une corrosion localisée lorsque les films présenteront des défauts.
- une couche d'eau apparaît à l'interface métal / polymère entraînant une corrosion généralisée de la surface du métal sous le revêtement intact.

Un autre avantage de ce procédé est la possibilité de faire des pré-traitements dit *in-situ*, sans recontamination à l'atmosphère. Ces pré-traitements peuvent servir à nettoyer la surface à protéger mais aussi à modifier cette surface dans le but, par exemple, d'améliorer l'adhésion ou les propriétés d'anticorrosion.

Les dépôts d'oxyde de silicium font partis de ces nouveaux revêtements. De plus, les dépôts à base d'organosiliciés montrent une conductivité ionique faible, les sites anodiques sont isolés des sites cationiques : la corrosion ne peut pas avoir lieu. En effet pour qu'il y ait une réaction électrochimique à la surface d'un métal, en plus de l'agent corrodant, le passage d'un courant ionique est nécessaire entre les sites de la réaction anodique et ceux de la réaction cathodique, le déplacement des électrons dans le métal fermant le circuit ^[8].

- [1] J.J. LAMOUREUX, *Précis de corrosion*, Ed. Masson (1997)
- [2] D. LANDOLT, *Traité de matériaux 12 : corrosion et chimie des surfaces des métaux*, Ed. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993)
- [3] H.P SCHREIBER, M.R. WERTHEIMER, A.M. WROBEL, *Corrosion protection by plasma-polymerized coatings*, Thin Solid Films, 72, 487-493 (1987)
- [4] M. J. BENNETT, C. F. KNIGHTS, C. F. AYRES, A. T. TUSON, J. A. DESPORT, D.S. RICKERBY, S R. J. SAUNDERS, K. S. COLEY, *Corrosion-resistant silica coatings obtained by plasma-assisted chemical vapor deposition*, Materials Science and Engineering A, 139, 91-102 (1991)
- [5] Y. LIN, H. YASUDA, *Effect of plasma polymer deposition methods on copper corrosion protection*, Journal of Applied Polymer Science, vol 60, 543-555 (1996)
- [6] C. VAUTRIN, C. BOISSE-LAPORTE, A. CHAUSSE, P. LEPRINCE, R. MESSINA, *Iron corrosion protection by plasma-polymerised coatings*, the Journal of Corrosion Science and Engineering, volume 2, article 3 (1999)
- [7] F. FRACASSI, R D'AGOSTINO, A. BUCCOLIERI, V. COLAPRICO, E. ANGELINI, S. GRASSINI, F. ROSALBINO, *PECVD of organosilicon thin films for corrosion protection*, ISPC 15 symposium proceedings 115-119 (2001)

- [8] A. GRILL, *Cold plasma in materials fabrication*, IEEE Press, New York (1993)

ANNEXE VIII : Voltampérométrie

- Principe de la méthode

La voltampérométrie (ou voltamétrie) consiste à balayer dans une gamme de potentiel (imposé entre l'électrode de travail et la référence) avec une vitesse constante :

$$E_{(t)} = E_{(t=0)} - \lambda t$$

$$\lambda = dE/dt$$

et de mesurer la réponse en courant du système (dans le circuit de l'électrode de travail et la contre électrode).

Ce courant dépend du potentiel appliqué mais aussi de la vitesse de balayage. La courbe expérimentale $I = f(E, \lambda)$ s'appelle voltamogramme. Les différents pics traduisent la réduction ou l'oxydation de divers composés.

Préalablement, le potentiel de corrosion doit être mesuré. Le potentiel de corrosion, noté E_{corr} , est le potentiel que prend spontanément le métal, lorsqu'il est en solution. L'acier ordinaire est sensible à la corrosion : le potentiel de corrosion est situé dans la zone active de dissolution de l'acier. Il se corrode sans développer de film passif lorsqu'il est plongé dans une solution d'étude (NaCl à 3 %, aérée, pH neutre, à température ambiante).

- Courbes anodiques des dépôts obtenus dans le réacteur DBD à pression atmosphérique sous atmosphère contrôlée d'azote

- Effet de la puissance

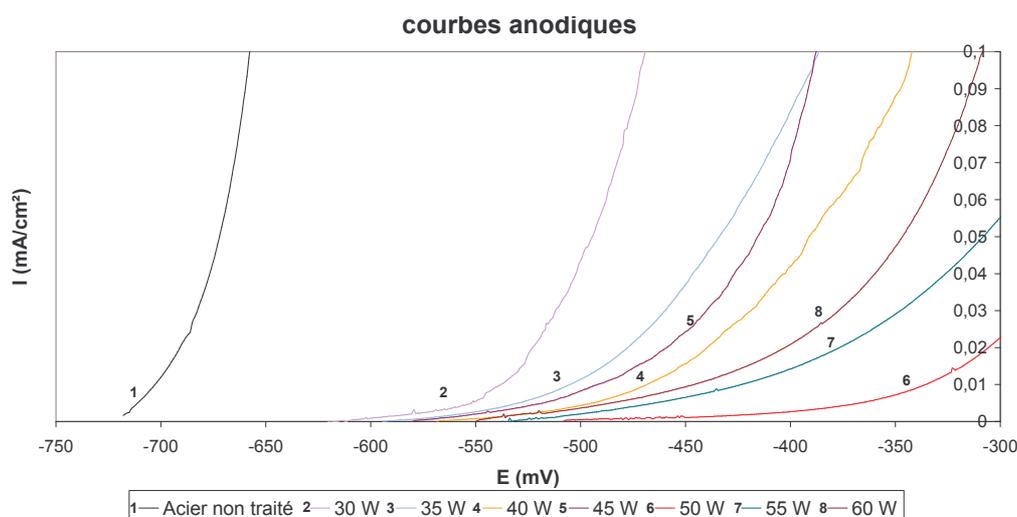


Figure A8.1 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôts : effet de la puissance de traitement

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dH_2MSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

– Effet du nombre de passages

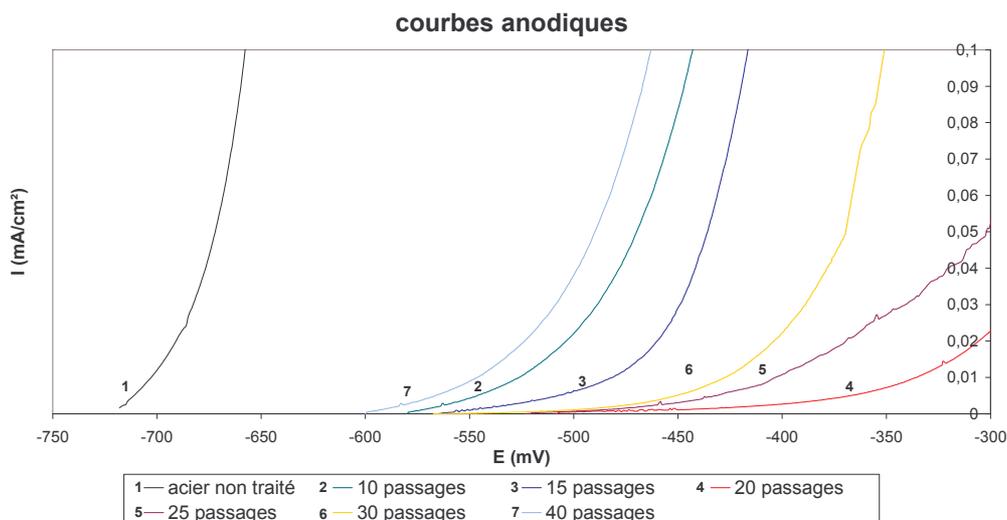


Figure A8.2 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du nombre de passages

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dH_2MSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , nombre de passages variable ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

– Effet du débit d'oxygène

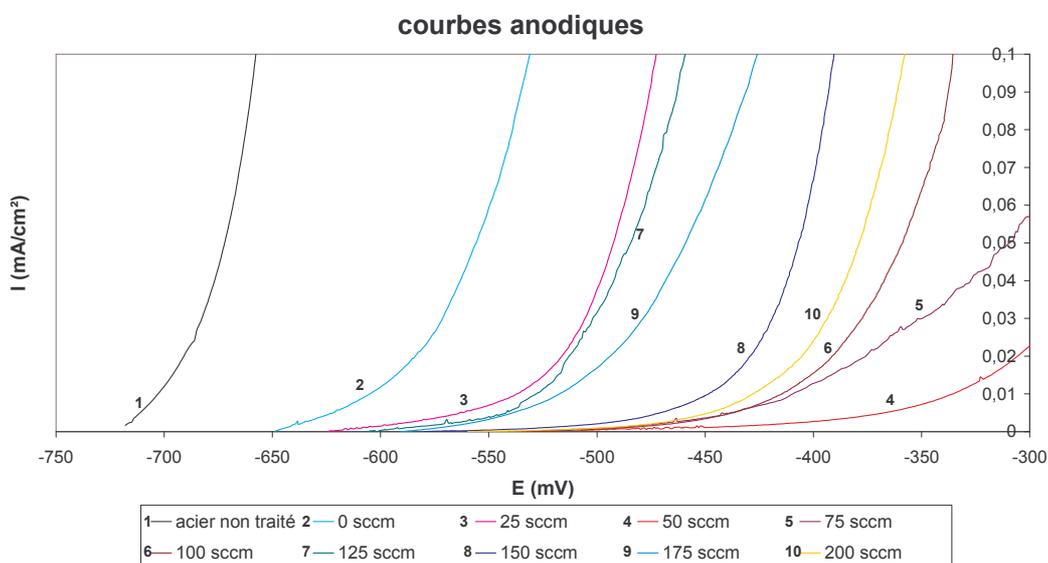


Figure A8.3 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dH_2MSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

– Effet du débit de monomère

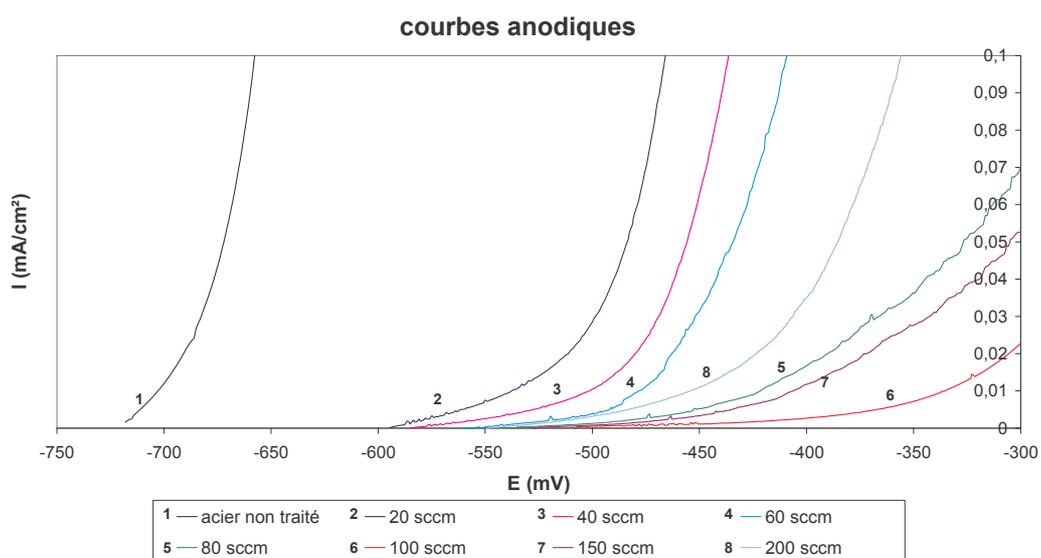


Figure A8.4 : Courbes anodiques de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du débit de monomère

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable ($1/1,5.10^4$), 50 W , 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20°C))

ANNEXE IX :
Spectroscopie d'impédance électrochimique

- Principe de la méthode
 - Principe de l'analyse et définition de l'impédance

La mesure de l'impédance électrochimique permet d'obtenir une image du comportement électrique de l'interface métal-solution, ce comportement pouvant être corrélé aux réactions électrochimiques ayant lieu à la surface de l'échantillon.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (5 à 10 mV) en fonction de la fréquence (figure A9.1). La faible amplitude permet de conserver une réponse linéaire du système : la réponse en courant est alors sinusoïdale, de même fréquence que la contrainte appliquée et présentant une différence de phase positive ou négative.

On peut superposer la modulation du potentiel à un potentiel anodique ou cathodique imposé ou au potentiel de corrosion.

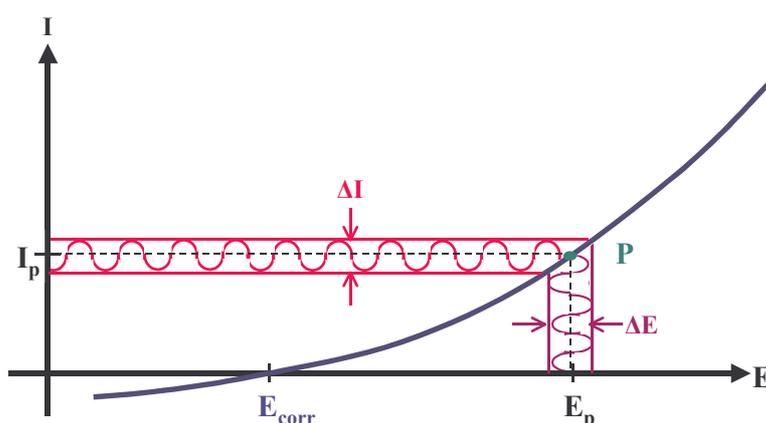


Figure A9.1 : Application d'une tension sinusoïdale de faible amplitude en un point P de la courbe intensité- potential stationnaire

La perturbation sinusoïdale du potentiel s'écrit :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

avec ΔE amplitude de la perturbation

$$\omega = 2 \pi f, \text{ pulsation en rad/s}$$

Cette perturbation induit un courant sinusoïdal ΔI superposé au courant stationnaire I et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel :

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

Mais les fonctions décrites ci-dessous s'expriment plus facilement en nombres complexes. Dans le plan complexe (figure A9.2), on présente une perturbation sinusoïdale du

potentiel comme un vecteur ΔE qui correspond à la somme d'un terme réel et d'un terme imaginaire :

$$\Delta E = \Delta E_{\text{Re}} + j \Delta E_{\text{Im}}$$

avec $j = (-1)^{1/2}$

$$\Delta E_{\text{Re}} = |\Delta E| \cos(\omega t), \text{ partie réelle de } \Delta E$$

$$\Delta E_{\text{Im}} = |\Delta E| \sin(\omega t), \text{ partie imaginaire de } \Delta E$$

On peut aussi écrire :

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t)$$

et d'une façon analogue :

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))$$

L'impédance est alors définie comme suit :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \varphi))}$$

$$Z = |Z| \exp(j\varphi)$$

$$\text{avec } |Z| = \frac{|\Delta E|}{|\Delta I|}$$

Dans le plan complexe, l'impédance Z est représentée par un vecteur de module $|Z|$ et d'angle de déphasage φ (figure A9.3).

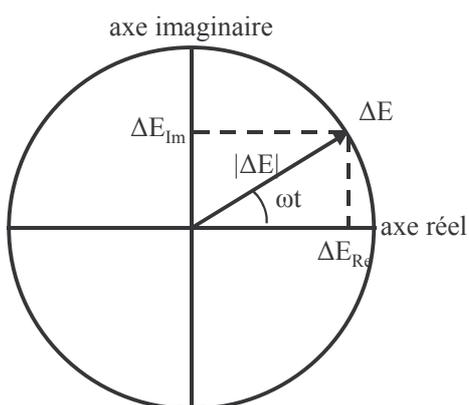


Figure A9.2 : Représentation du vecteur ΔE dans le plan complexe

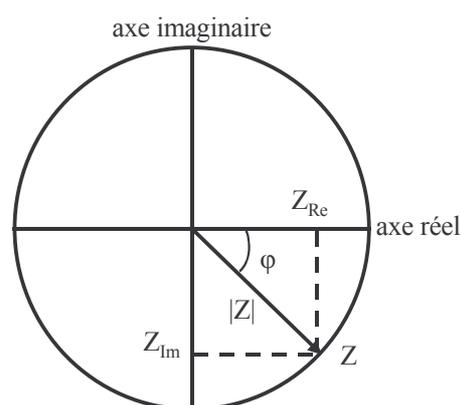


Figure A9.3 : Représentation vectorielle de l'impédance dans le plan complexe

– Mesure expérimentale de l'impédance

Pour mesurer l'impédance d'un système électrochimique, on utilise un potentiostat et on superpose au potentiel stationnaire, pour nous le potentiel de corrosion, une perturbation sinusoïdale fournie par un générateur programmable en fréquence, incorporé à un analyseur de fonction de transfert. Ce dernier possède deux canaux, permettant ainsi de mesurer

simultanément le potentiel et le courant. L'analyseur détermine les parties réelles et imaginaires de ces deux quantités puis, par division, calcule l'impédance du système électrochimique. Les données sont transférées à la mémoire d'un ordinateur. Il est alors possible de tracer les diagrammes d'impédance.

– Présentation des résultats

Il existe différentes représentations pour les résultats : diagramme de Nyquist et diagrammes de Bode.

Le diagramme de Nyquist, que nous allons utiliser, présente les variations de l'impédance Z en fonction de la fréquence. Les composantes réelles sont placées sur l'axe des abscisses et les composantes imaginaires négatives vers le haut sur l'axe des ordonnées. On préfère représenter $-Z_{im}$ sur l'ordonnée pour travailler dans le premier quadrant du système de coordonnées.

Pour les diagrammes de Bode, c'est le module de l'impédance $|Z|$ et l'angle de déphasage qui sont représentés sur deux graphiques en fonction du logarithme de la pulsation ω . Le premier graphique est Bode en module : $\log(|Z|) = f(\log(\omega))$; le second graphique est Bode en argument : $\varphi = g(\log(\omega))$

– Circuit équivalent d'un système électrochimique

L'interprétation théorique des mesures d'impédance électrochimique doit s'appuyer sur des modèles réactionnels. Les équations du modèle permettent alors de calculer l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Une comparaison des impédances théoriques et expérimentales confirme ou infirme le modèle. Dans certains cas, l'impédance d'un système électrochimique correspond à celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Un circuit équivalent ne remplace pourtant pas un modèle physique. Il s'agit plutôt d'un outil pratique qui permet souvent de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode. Dans certains cas, un circuit équivalent facilite la simulation numérique de l'impédance.

– Impédance d'un circuit électrique

Trois éléments passifs figurent généralement dans les circuits électriques : la résistance R , la capacité C et l'inductance L . Le tableau ci-dessous donne les impédances de ces éléments. Elles sont calculées à l'aide des relations indiquées aussi dans le tableau (tableau 11) liant la tension au courant.

impédance

élément	équation caractéristique	partie réelle	partie imaginaire
résistance	$\Delta E = R \Delta I$	R	0
capacité	$\Delta I = C d\Delta E/dt$	0	$-j/\omega C$
inductance	$\Delta E = L d\Delta I/dt$	0	$j\omega L$

Tableau A9.1 : Impédance de différents éléments passifs d'un circuit électrique

Dans un circuit électrique, différents éléments sont souvent branchés en séries ou en parallèles. L'impédance du circuit global respecte les règles suivantes :

☛ deux éléments en séries voient leur impédance s'additionner :

$$Z_{\text{tot}} = Z_1 + Z_2$$

☛ deux éléments en parallèles voient l'inverse de leur impédance s'ajouter :

$$1/Z_{\text{tot}} = 1/Z_1 + 1/Z_2$$

L'inverse de l'impédance est appelé admittance (A_ω)

- Modèle de circuit équivalent de systèmes électrochimiques
 - *Modèle simple: transfert de charges pur*

Pour décrire le comportement électrique à l'interface électrode / solution, le schéma le plus simple est une capacité branchée en parallèle avec une résistance. La capacité est celle de la double couche électrique. Par définition, la double couche correspond à la région interfaciale où il se produit une séparation de charge. Celle-ci a lieu lorsque l'on met en contact un métal avec un électrolyte. La résistance est celle de transfert de charge. Sa valeur varie avec le potentiel ; c'est donc une résistance ohmique mais avec des variations de potentiel faibles, l'analogie reste applicable. Un courant continu peut traverser l'interface modélisée par une capacité en parallèle avec une résistance. Ce courant est alors appelé courant de transfert de charge ou courant faradique. Il peut engendrer des réactions électrochimiques à l'interface dans certaines conditions.

Lorsqu'un courant passe, il faut ajouter au circuit équivalent une résistance ohmique R_Ω , ou résistance de la solution R_s , en série qui représente la chute ohmique dans l'électrolyte, entre les électrodes de travail et de référence. Le circuit obtenu est représenté sur la figure A9.4.

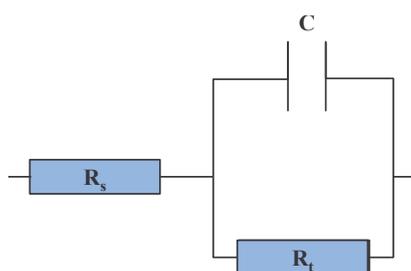


Figure A9.4 : Schéma équivalent simple de l'interface électrode/électrolyte

Il est possible de calculer l'impédance totale en appliquant les deux règles citées ci-dessus:

$$Z_{tot} = Z_{Rs} + Z_C Z_{Rt} / (Z_C + Z_{Rt})$$

avec Z_{Rs} impédance de la résistance due à l'électrolyte

$$Z_C = (-j) / \omega C, \text{ impédance de la capacité}$$

$$Z_{Rt} = R_t, \text{ impédance de la résistance de transfert de charge}$$

et donc :

$$Z_{tot} = Z_{Rs} + \frac{Z_C Z_{Rt}}{Z_C + Z_{Rt}}$$

$$Z_{tot} = Z_{Rs} + \frac{R_t}{1 + R_t^2 C^2 \omega^2} - j \frac{R_t}{1 + R_t^2 C^2 \omega^2}$$

Les parties réelle et imaginaire valent donc :

$$Z_{Re} = Z_{Rs} + \frac{R_t}{1 + R_t^2 C^2 \omega^2}$$

$$Z_{Im} = -j \frac{R_t}{1 + R_t^2 C^2 \omega^2}$$

Le diagramme de Nyquist correspondant à ce type de circuit (figure A9.5) montre que l'impédance décrit un demi-cercle de rayon $R_t/2$ dont le centre se situe sur l'axe des réels, à une distance de $R_s + 1/2R_t$ de l'origine. Ce diagramme permet, après extrapolation du demi-cercle, d'accéder aux valeurs des dipôles composant le circuit équivalent à l'aide des équations suivantes:

$$R_s = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re}(Z(\omega))$$

$$R_s + R_t = \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re}(Z(\omega))$$

$$C = \frac{1}{R_t \omega} \times \frac{-\text{Im}(Z(\omega) - R_s)}{\text{Re}(Z(\omega) - R_s)}$$

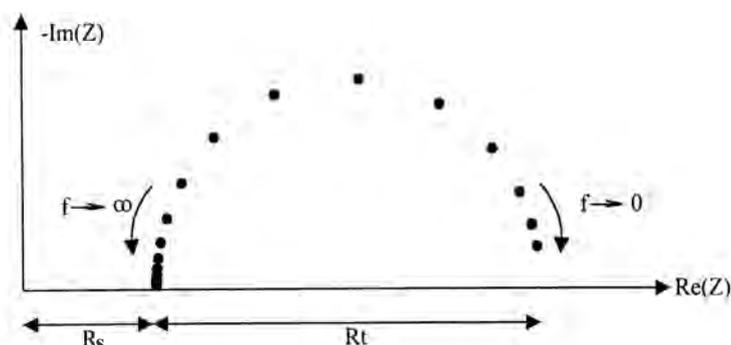


Figure A9.5 : Diagramme de Nyquist dans le cas du transfert de charges pur

- Impédance faradique

Mais le circuit équivalent considéré précédemment ne tient compte ni du transport de masse, ni des phénomènes d'adsorption. Il ne donne donc qu'une image incomplète des réactions d'électrode. Le circuit de la figure A9.6 est plus réaliste. Il comporte toujours la

résistance R_s et la capacité de la double couche C mais la résistance de transfert de charge est remplacée par l'impédance faradique Z_f . Cette dernière est composée d'un ou plusieurs éléments de circuit, en série ou en parallèle selon le mécanisme réactionnel. Pour calculer l'impédance faradique, il faut donc disposer d'un modèle réactionnel détaillé.

Lorsque les phénomènes de transports interviennent, l'impédance faradique est décomposée en deux termes : l'impédance cinétique Z_t et l'impédance de diffusion Z_d .

La première représente l'impédance faradique en l'absence de surtension de concentration. La seconde désigne la contribution de la surtension de concentration à l'impédance faradique et dépend donc des phénomènes de transport dans la solution. S'il n'y a pas de convection, on lui donne le nom d'impédance de Warburg Z_W et dans le cas contraire, celui d'impédance de Nernst Z_N . Mais ni l'une ni l'autre ne correspondent à une combinaison d'éléments simples de circuits électriques.

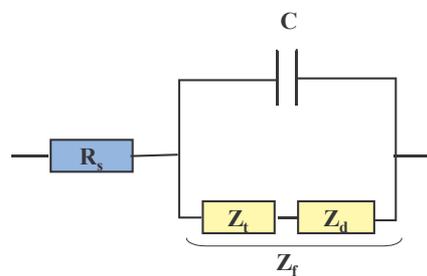


Figure A9.6 : Circuit électrique équivalent comportant l'impédance faradique

Ces deux impédances (Z_W et Z_N) peuvent être calculées à l'aide de l'équation de Nernst. Il faut donc supposer que cette équation soit valide. Par contre, dans le modèle de Randles, les calculs sont basés sur l'équation de Butler-Volmer qui est plus réaliste : le modèle tient alors compte de la cinétique du transfert de charges.

- Modèle de Randles

Dans ce modèle (figure A9.10), l'impédance cinétique est représentée par une résistance de transfert de charges R_t et l'impédance de diffusion convective a pour expression approchée ^[1-2] :

$$Z_d = R_d \frac{\text{th}(j\omega\delta^2/D)^{1/2}}{(j\omega\delta^2/D)^{1/2}}$$

R_d : résistance de diffusion :

$$R_d = \frac{\delta}{D} \frac{RT}{n^2 F^2 C_{O_2}(x=0)}$$

où : δ : épaisseur de la couche de Nernst (cm)

F : nombre de Faraday (96500 Cb/mol)

n : nombre d'électrons engagés dans la réaction

$C_{O_2}(x=0)$: concentration en oxygène à la surface (mol/cm³)

D : coefficient de diffusion de l'espèce considérée (l'oxygène par exemple) cm^2/s

$\omega = 2 \pi f$: pulsation (f : fréquence)

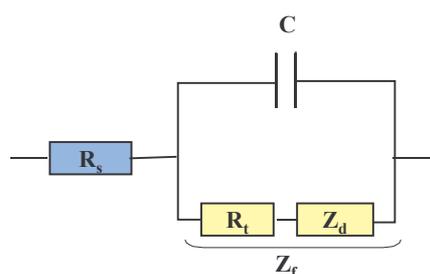


Figure A9.10 : Circuit électrique équivalent du modèle de Randles

La figure A9.11 est une représentation d'un diagramme de Nyquist suivant le schéma de Randles d'une réaction électrochimique couplée activation / diffusion. Le diagramme est composé de deux boucles. La première boucle, aux hautes fréquences, correspond au transfert de charges (activation), elle est donc indépendante des conditions hydrodynamiques. L'extrapolation du diamètre de cette boucle permet d'accéder à la valeur de la résistance au transfert de charges : R_t . La seconde boucle, aux basses fréquences, correspond aux phénomènes de transport de matière (diffusion) et dépend donc des conditions hydrodynamiques. Cette seconde boucle est caractérisée par une portion linéaire de pente 45° aux fréquences intermédiaires (impédance de Warburg). L'extrapolation du diamètre de cette boucle donne la valeur de la résistance de diffusion R_d . La somme $R_t + R_d$ est égale à la résistance de polarisation R_p .

Il est aussi possible de déduire la capacité de la double couche à l'aide de l'expression suivante :

$$C = \frac{1}{2\pi f^0 R_t}$$

avec f^0 : fréquence pour laquelle la première boucle passe par son maximum

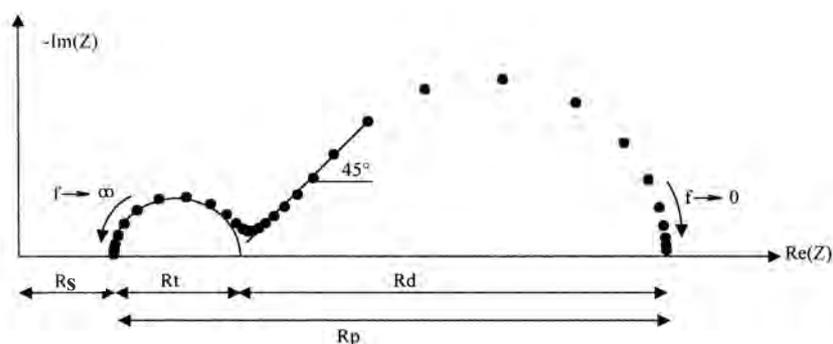


Figure A9.11 : Diagramme de Nyquist dans le cas d'un système mixte activation-diffusion (Randles)

- Diagramme de Nyquist des dépôts obtenus dans le réacteur DBD à pression atmosphérique sous atmosphère contrôlée d'azote

– Effet de la puissance

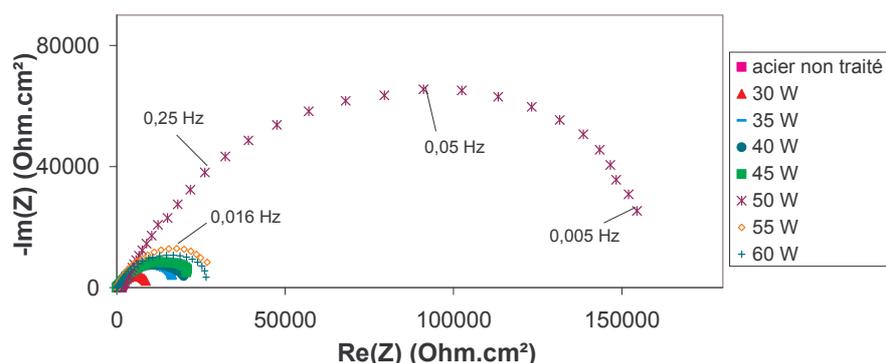


Figure A9.12 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet de la puissance de traitement

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, puissance variable, 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

– Effet du nombre de passages

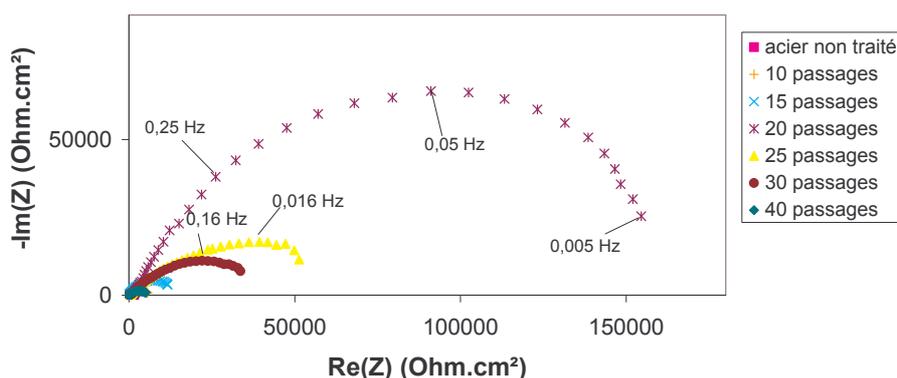


Figure A9.13 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du nombre de passages

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W, nombre de passages variable ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante (20 °C))

– Effet du débit d'oxygène

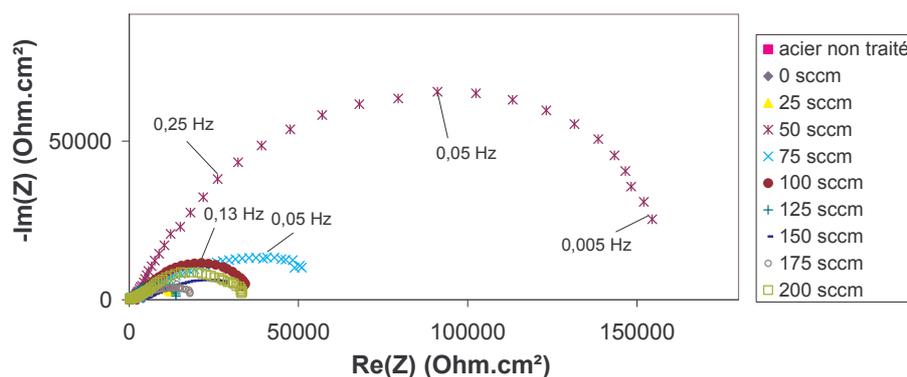


Figure A9.14 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du débit d'oxygène

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, dO_2 variable, $d(N_2)_{\text{porteur}} = 100 \text{ sccm}$, $dHMDSO = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ sccm}$, 50 W , 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante ($20 \text{ }^\circ\text{C}$))

– Effet du débit de monomère

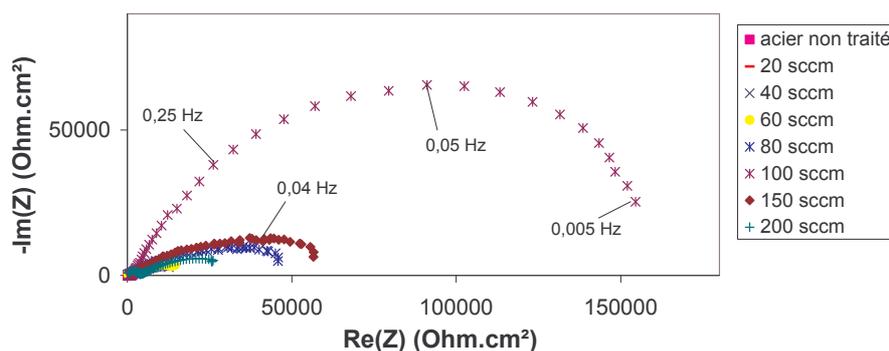


Figure A9.15 : Diagrammes de Nyquist de l'acier non traité et des aciers avec dépôt : effet du débit de monomère

(conditions expérimentales : $d(N_2)_{\text{réacteur}} = 9000 \text{ sccm}$, $dO_2 = 50 \text{ sccm}$, $d(N_2)_{\text{porteur}} + \text{HMDSO}$ variable ($1/1,5 \cdot 10^{-4}$), 50 W , 20 passages ; conditions de l'analyse : NaCl à 3% aérée, pH neutre à la température ambiante ($20 \text{ }^\circ\text{C}$))

- [1] C.GABRIELLI, *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*, Solartron Instrumentation Group, éd. Morris Bros. Ltd (1980)
- [2] Princeton Applied research, Electrochemical Instrument group, Basic of AC impedance measurements

ANNEXE X :

Spectroscopie d'électrons Auger

- Principe de la méthode

La Spectroscopie d'électrons Auger (AES) est une technique de surface sensible (2-20 couches atomiques) utilisée principalement pour obtenir des informations sur la composition élémentaire de matériaux et, dans certains cas pour identifier les états chimiques des atomes de surface. En dehors de l'hydrogène et de l'hélium, tous éléments dans la table périodique peuvent être détectés avec les effets de matrice modérés.

Les analyses ont été réalisées au laboratoire AES de la Division Physique et Chimie des surfaces et interfaces du Centre de Recherche Scientifique et Technologique (ITC-irst, Italie). Elles ont été exécutées en utilisant un système Physical Electronics modèle PHI 4200, équipé avec un analyseur à miroir cylindrique à résolution variable (CMA) et un canon à électrons coaxial. La pression du système de base était dans le niveau bas 10^{-8} Pa. Les spectres Auger ont été excités par faisceau d'électron de 5 KeV, avec un courant de densité de $8,5 \cdot 10^{-4}$ A.cm⁻², et ont été scannés dans une aire de 400 μm^2 . Un canon à ions à pompage différentiel, modèle 04-300, a été utilisé pour le procédé de pulvérisation. Les ions Ar⁺ ont été accélérés à 3 KeV et un faisceau d'ions de diamètre 800 μm a été tramé sur une aire de 1 mm² permettant une meilleure uniformité de l'intensité du faisceau. L'analyse qualitative AES est une tâche relativement simple, puisque une transition Auger caractéristique a lieu pour tous les éléments (sauf l'hydrogène et l'hélium) dans la gamme d'énergie 20-2000 eV. Les spectres Auger acquis ont simplement été comparés à une des bases de données du spectre Auger standard publiées, dans le mode dérivé. L'analyse quantitative est plus difficile que l'analyse Auger qualitative puisqu'elle peut être influencée par un certain nombre de paramètres qui ne peut pas être totalement déterminé. Bien qu'une approche rigoureuse de quantification ne soit pas toujours possible, certaines procédures relativement simples donnent souvent des résultats entièrement satisfaisants. Les erreurs typiques sont dans la gamme de 20% ou moins quand les régions de composition sont constantes.

Deux difficultés principales associées avec l'analyse Auger de l'oxyde de silicium existent : l'état chimique de surface de la silice analysée pourrait être modifié par l'électron incident et les faisceaux d'ions tandis que, si le film d'oxyde de silicium (isolant) est épais, il peut y avoir une accumulation de charge sur lui.

Le dernier effet a été réduit avec l'énergie de faisceau d'électrons primaires appropriée et en penchant l'échantillon. La réduction d'oxyde de silicium au silicium peut être partiellement

réduite en acquérant le Si_{KLL} au lieu du Si_{LMM} (plus sensible) et en diminuant le temps d'acquisition.

- Spectre Auger des films d'oxyde de silicium avec ou sans pré-traitement réalisés dans le réacteur DBD à pression atmosphérique sous atmosphère contrôlée d'azote

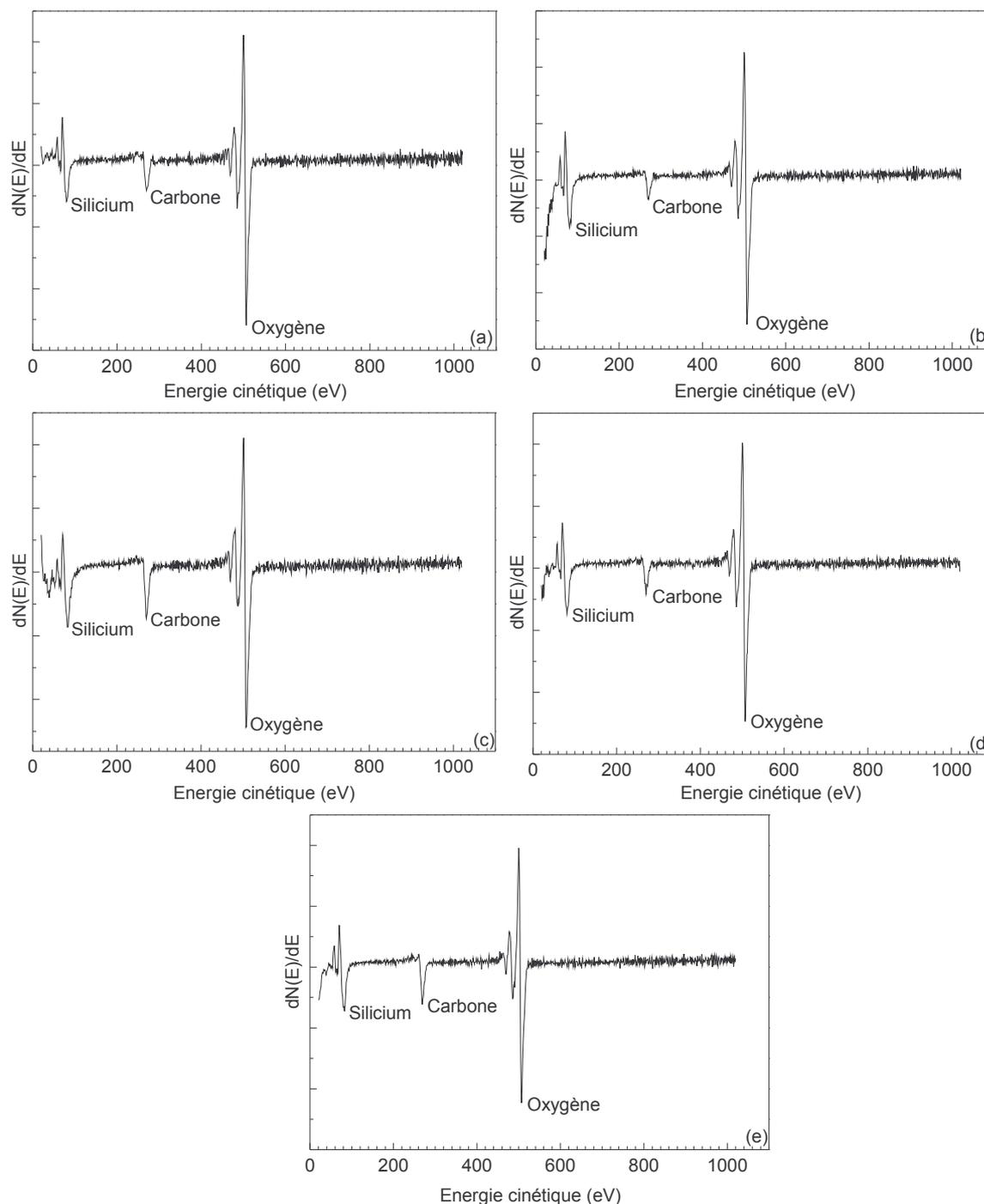


Figure A10.1 : Spectres Auger des échantillons P1 (a), P2 (b), P3 (c), P4 (d) et P5 (e)