



**HAL**  
open science

# Synthèse de couches minces de polymères par dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée in-situ (iCVD) : mécanisme de croissance et application aux capteurs de gaz

Laetitia Bonnet

## ► To cite this version:

Laetitia Bonnet. Synthèse de couches minces de polymères par dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée in-situ (iCVD) : mécanisme de croissance et application aux capteurs de gaz. Polymères. Université de Lyon, 2017. Français. NNT : 2017LYSE1258 . tel-01729355

**HAL Id: tel-01729355**

**<https://theses.hal.science/tel-01729355>**

Submitted on 12 Mar 2018

**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.



N°d'ordre NNT : 2017LYSE1258

## **THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON**

opérée au sein de

**l'Université Claude Bernard Lyon 1**

**Ecole Doctorale de Chimie (ED 206)**

**Spécialité de doctorat : Chimie**

**Discipline : Chimie des polymères**

Soutenue publiquement le 04/12/2017, par :

**Laetitia BONNET**

---

# **Synthèse de couches minces de polymères par dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ* (iCVD) : mécanisme de croissance et application aux capteurs de gaz**

---

Devant le jury composé de :

**Mme Eliane ESPUCHE**

Professeur des Universités, Université Lyon 1

Présidente

**M. Didier GIGMES**

Directeur de recherche CNRS, Université de Marseille

Rapporteur

**M. Vincent ROUCOULES**

Professeur des Universités, Université de Haute Alsace

Rapporteur

**Mme Stéphanie ROUALDES**

Maître de Conférences, Université de Montpellier

Examinatrice

**M. Franck D'AGOSTO**

Directeur de Recherche CNRS, Université Lyon 1

Directeur de thèse

**M. Vincent JOUSSEAUME**

Chercheur, CEA Grenoble

Co-directeur de thèse

**M. Jacques FAGUET**

Directeur, Tokyo Electron US Technology Development Center

Invité



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

**M. le Professeur Frédéric FLEURY**

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Département Biologie

Département Chimie Biochimie

Département GEP

Département Informatique

Département Mathématiques

Département Mécanique

Département Physique

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Polytech Lyon

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Directeur : Mme C. FELIX

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Directeur : M. G. PIGNAULT

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Directeur : M. N. LEBOISNE



# Remerciements

---

Je profite de ces quelques lignes pour remercier toutes les personnes qui m'ont permises d'aboutir à la réalisation de ce projet. Ce dernier a été une belle expérience, enrichissante tant sur le plan scientifique qu'humain, duquel je ressors grandie. Ces années de thèse ont été marquées par de nombreux événements auxquels vous avez tous contribué et pour cela un grand merci.

Tout d'abord, je remercie les membres du jury de l'intérêt porté à ce sujet de thèse. Merci d'avoir fait le déplacement pour le jour J, et pour nos nombreuses discussions très intéressantes. Merci à Eliane Espuche d'avoir présidé le jury, à Vincent Roucoules et Didier Gignes d'avoir jugé les travaux et également à Stéphanie Roualdes et Jacques Faguet pour leur participation aux échanges.

Vincent, je te remercie de m'avoir permis de découvrir le monde des nanotechnologies, le travail en salle blanche et d'avoir participé à mon intégration dans cette équipe iCVD grandissante au fil des mois. Merci pour ta disponibilité, ton écoute, et ta présence jusqu'au bout de ce projet.

Merci à toi Franck. Malgré ton arrivée dans le projet un peu plus tardive, tu as su montrer tout ton intérêt pour ce dernier. Merci pour ton implication, pour nos discussions très enrichissantes, et pour avoir favorisé mon intégration auprès de l'équipe lyonnaise. Je te remercie également pour ton intransigeance durant la rédaction du manuscrit. Cela m'a beaucoup appris et je suis très fière du résultat.

Nos différents points, tout au long de ces trois années, ont été sources de motivation. Pour cela, merci à toi Bernadette pour toutes nos discussions stimulantes. Je te remercie de m'avoir offert la possibilité de travailler sur ce sujet de thèse.

Ces travaux de thèse ont été réalisés en collaboration entre le service dépôt (SDEP) du CEA et le C2P2 (Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés) de l'Université de Lyon 1. Je remercie Cécile Moulin et Laurent Vandroux, ainsi que Timothy McKenna pour leur accueil dans leur équipe respective.

Enfin, tous les résultats présentés dans les prochaines pages, n'auraient pu voir le jour sans de nombreuses collaborations très fructueuses. Je remercie grandement Julien pour toutes les caractérisations faites sur les QCM, pour nos nombreuses discussions en salle blanche et pour ta bonne humeur (après un chocolat, tu es prêt pour une journée de manip☺). Merci à Riccardo pour ta spontanéité, ton intérêt pour les polymères et pour tout le temps que tu as pu consacré à étudier mes échantillons. Merci Benjamin d'avoir toujours trouvé le temps de remettre l'équipement sur pied et d'être venu à ma rescousse quand je n'arrivais pas à ouvrir le canister trop serré☺. Merci à Christophe Ratin de nous avoir rejoints dans ce projet, et de m'avoir écouté parler de celui-ci, de l'équipement ou bien d'autre chose (je peux beaucoup parler☺). Merci Marc pour toutes nos discussions très intéressantes et pour ton temps. Merci à Cyril d'avoir réussi à synthétiser et caractériser des films. Je tiens également à remercier Florence et Séverine pour votre vision sur les capteurs de gaz ; Christophe Licitra pour ta disponibilité, ton expertise en ellipsométrie et pour ta patience ; Névine pour

## Remerciements

---

ton aide, notamment pour l'identification des spectres infra-rouge ; Carine Ladner pour nos discussions NEMS et pour ton aide sur les analyses MEB et également Denis pour les mesures AFM, pour avoir pris le temps de m'expliquer et d'analyser mes échantillons.

Un grand merci pour toi Manel, tu as toujours répondu présente lors de mes visites. Merci pour ta disponibilité et ton aide. Olivier, merci pour nos différents échanges et pour ton temps. Merci Jennifer pour avoir permis de rendre mes visites sur Lyon très efficace et constructive de par ta disponibilité. Je te remercie Emmanuel pour avoir pu te joindre à nous lors de nos discussions et avoir partagé ton point de vue.

Bruce, I am not sure you will be reading this part, but anyway, I would really thank you for all your help and the nice talk we had about iCVD, deposition or basic life talk. I would like to thank Eric for all the interesting discussions.

Merci à Sylviane Cetre de m'avoir prêté ce petit socle qui a grandement facilité la récupération de mes polymères.

Une pensée pour toutes les personnes du bureau A208 ! Merci en particulier à Larissa (pour toutes ces discussions de fin de journée sur la science, la piscine ou l'upper east side), à Hélène (pour avoir contribué à cette bonne humeur dans le bureau), aux Rémis (pour nous avoir supportés), à Sophie et Véra (pour nos nombreuses discussions), à Barbara, Philippe et vous tous, trop nombreux à citer.

Merci à Sabrina pour ces séances de coaching et pour nos nombreuses discussions. Merci à Marie Devita pour ta bonne humeur.

Un énorme merci à tous les amis qui ont été présents durant ces années, pour leur écoute, leur conseil et leur bonne humeur. Une pensée pour Manu (la colloc' des 1<sup>er</sup> jours) et Tom, Florine (la coéquipière pour le sport), Martchi (pour ne pas prendre de pincettes pour dire les choses) Oliver et Louis (venu de loin pour le 4 décembre), Laura (la cousine), Nicolas (le vrai cousin), Florent (j'ai arrêté les mikados) et Véro, Sylvia et Geoffrey, Audrey et Erik, Emeline, Claire et Rafa, Tibo et Aude, Amélie (qui m'a fait bien rire en gaffant lors de ma 1<sup>ère</sup> journée), Céline et Seb, Céline et Bertrand, Marjorie, Cynthia et Laeti (la Namibie aussi c'était bien sympa), Marjorie, et Claire Bibi (pour nos longues discussions).

Mes derniers remerciements vont à ma famille. Merci à mes parents (papa, toi qui depuis ce jour de 3<sup>ème</sup> où je t'ai dit que je voulais faire un stage dans la chimie, tu n'as jamais cessé de me soutenir). Merci à toi petit Dam d'être toujours fier de moi. Ces derniers mots sont pour toi Julien (merci pour ta patience et ton soutien), un chapitre se tourne et un tout nouveau est sur le point de naître.

J'ai une pensée pour toutes les personnes que j'aurais maladroitement oubliées de remercier. Je souhaite une bonne lecture aux plus courageux.

# Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>i</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Synthèse de polymères en couche mince : vers l'application des capteurs de gaz.....</b>	<b>5</b>
1.1 Introduction.....	7
1.2 Les techniques de dépôt de polymères en couche mince .....	7
1.2.1 CVD du parylène .....	9
1.2.2 La polymérisation en phase vapeur (VDP).....	11
1.2.3 Plasma Enhanced CVD (PECVD).....	12
1.2.4 Hot-wire CVD (HWCVD).....	13
1.2.5 Oxidative CVD (oCVD).....	14
1.2.6 Bilan des techniques de CVD : introduction de l'iCVD.....	16
1.3 iCVD.....	17
1.3.1 Description du dépôt iCVD .....	17
1.3.2 Principe de la polymérisation en iCVD .....	18
1.3.3 Caractéristiques d'un dépôt iCVD.....	19
1.3.4 Quelques exemples d'applications .....	22
1.4 Les capteurs de gaz .....	30
1.4.1 Les capteurs sensibles à la masse .....	33
1.4.2 Couches sensibles utilisées.....	35
1.4.3 Coefficient de partage K.....	37
1.5 Etude du dépôt iCVD de couches minces de polymères utilisées dans les capteurs de gaz : les enjeux.....	39
1.6 Bibliographie.....	41
<b>Chapitre 2 : Procédé d'iCVD : technique expérimentale et impact des paramètres du procédé..</b>	<b>43</b>
2.1 Introduction.....	45



2.2	Equipement industriel pour le dépôt iCVD.....	45
2.2.1	Les spécifications de la microélectronique.....	45
2.2.2	Description de l'équipement d'iCVD.....	46
2.2.3	Description du déroulement d'un procédé.....	48
2.3	Impact des paramètres du procédé.....	50
2.3.1	Paramètres influençant la concentration en radicaux.....	51
2.3.2	Paramètres influençant la concentration en monomère.....	60
2.3.3	Paramètre important : $P_m/P_{sat}$ (pression partielle en monomère / pression de vapeur saturante).....	67
2.4	Conclusions : grande variabilité des paramètres du procédé.....	70
2.5	Bibliographie.....	72
	<b>Chapitre 3 : Croissance de film mince de polymère par iCVD.....</b>	<b>73</b>
3.1	Introduction.....	75
3.2	Propriétés des polymères synthétisés par iCVD.....	75
3.2.1	Polymère iCVD vs polymère synthétisé en masse.....	75
3.2.2	Etudes des masses molaires.....	91
3.3	Evolution de l'épaisseur du film mince de polymère formé au cours d'un procédé iCVD : mise en évidence de deux régimes de croissance.....	93
3.3.1	Premiers instants de la croissance.....	95
3.3.2	Influence du facteur $P_m/P_{sat}$ .....	100
3.3.3	Etude de l'absorption des couches minces.....	101
3.4	Conclusion : proposition d'un modèle pour la croissance d'un film mince par iCVD.....	106
3.5	Bibliographie.....	110
	<b>Chapitre 4 : Développement de couches sensibles pour capteurs de gaz par iCVD.....</b>	<b>111</b>
4.1	Introduction.....	113
4.2	Choix des polymères synthétisés en couche mince et utilisés comme couche sensible.....	113
4.2.1	Modèle LSER.....	114
4.2.2	Etude des polyméthacrylates.....	115
4.2.3	Etude des propriétés du poly(ehMa) par iCVD.....	115
4.3	Sensibilité du poly(npMa) iCVD au toluène gazeux.....	120
4.3.1	Réponse du poly(npMa) soumis à du toluène gazeux.....	120
4.3.2	Impact du recuit d'une couche mince de poly(npMa).....	124
4.3.3	Comparaison avec les polymères référencés dans la littérature.....	132
4.4	Sensibilité des polyméthacrylates.....	134

4.4.1	Le film mince de poly(méthacrylate de 2-éthyl hexyle) : une couche sensible.....	134
4.4.2	Comparaison des sensibilités des couches minces .....	136
4.5	Conclusion et intégration d'une couche sensible de poly(npMa) sur NEMS .....	140
4.6	Bibliographie.....	143
	<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>145</b>
	<b>Annexes .....</b>	<b>147</b>

---



# Introduction

---

Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle et les premiers travaux sur les polymères, ces derniers sont devenus incontournables dans notre vie de tous les jours. En effet, en l'espace de quelques décennies, les domaines d'applications pour lesquels les polymères sont employés se sont considérablement diversifiés allant des produits de commodité ou produits de spécialité voire de niche. Des pneus ou encore des emballages sont devenus tout aussi indispensables que des objets tels que des capteurs ou des composants électroniques. Le point commun à ces objets est l'utilisation de polymères pour leur élaboration.

Le polymère offre des propriétés qui sont recherchées par l'utilisateur, mais sa mise en forme est dépendante de l'application visée, et de la technique de synthèse employée. Parmi les synthèses les plus couramment utilisées, on notera les polymérisations en phase gaz, en masse, en solution ou encore en émulsion. Les polymères peuvent être synthétisés à l'échelle industrielle et sont généralement obtenus en grande quantité. Pour des applications plus techniques, des procédés particuliers sont parfois mis en œuvre. Par exemple, pour la synthèse de couche mince de polymère, rapide et reproductible, une technique est apparue dans les années 70, la polymérisation en phase vapeur assistée par plasma. Cette technique a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, de ne pas utiliser de solvant et de permettre la synthèse de film de polymères fins de quelques nanomètres d'épaisseur. En contrepartie, les polymères synthétisés appelés « polymères plasma » sont réticulés.

Dans le même temps, l'évolution du mode de vie des hommes et de ses habitudes engendre de plus en plus de pollution. Cette pollution peut être non seulement présente dans l'atmosphère par le biais des véhicules et des industries, mais également dans les environnements intérieurs. Un grand nombre de composés plus ou moins toxiques pour l'homme sont également identifiés ; on appelle ces composés des COVs pour « composés organiques volatils ». Ces toxines peuvent provenir de revêtement de sol, de peinture ou de solvant. Un intérêt de plus en plus marqué est donc observé pour les capteurs de gaz permettant de détecter ces COVs. Les capteurs actuellement utilisés montrent d'excellentes performances pour la détection de différents gaz en grande quantité. Or, certains gaz, toxiques en très faible quantité ne sont pour le moment que trop peu détectés. Dans ce but, et pour rendre les capteurs de gaz faciles d'utilisation (transportables et non encombrants), la miniaturisation de ces derniers est inévitable. Une majorité des capteurs de gaz est composé de deux parties, une électronique et un matériau sensible au gaz. Dans ce contexte, les polymères peuvent être considérés comme de potentiels candidats pour la couche sensible.

Ces capteurs miniatures imposent des contraintes d'élaboration très strictes. Aucun solvant, ou monomère liquide ne peut être employé. La synthèse des polymères doit donc se réaliser en phase vapeur. De plus, le polymère synthétisé ne doit pas être réticulé pour permettre au film mince de conserver ces propriétés, notamment d'absorption au gaz cible. Ainsi, une alternative intéressante à la polymérisation plasma mentionnée plus haut est la synthèse de polymères par dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée in-situ ou iCVD pour initiated Chemical Vapor Deposition.

Dans le cadre de la plateforme CEA nanochimie qui regroupe le CEA de Grenoble et le laboratoire C2P2 à Lyon, des collaborations entre les deux équipes sont mises en place. Les interactions qui en résultent autour des polymères permettent de coupler un savoir-faire du domaine des polymères (synthèse, caractérisation) à celui des nanotechnologies. Par ailleurs, une collaboration entre les équipes de TEL et du CEA a récemment permis d'initier une thématique commune portant sur l'application de la technique d'iCVD pour des capteurs de gaz, notamment grâce à la conception par les équipes de TEL d'un équipement permettant la synthèse de matériaux par iCVD.

Plus particulièrement, ces travaux de thèse ont été l'occasion de la mise en place de l'iCVD pour des dépôts de films minces de polymère et appliqué aux capteurs de gaz.

Ce travail de recherche s'intéresse donc à l'évaluation de polymères et au développement d'une technique de synthèse novatrice adaptée à l'application des capteurs de gaz. Cette étude sera menée en deux parties :

- la première s'intéressera au développement de cette technique, permettant la formation de couches minces de polymères.
- et l'autre portera sur l'étude de la capture du gaz par les polymères. L'objectif à atteindre est la validation de la capture du gaz par les polymères développés, tout en respectant les contraintes liées à la fabrication de ces capteurs, objets issus de la microélectronique.

Le premier chapitre de ce manuscrit introduit les différentes techniques de synthèse de polymères, et plus particulièrement celles réalisées en phase vapeur. Les différents avantages de la technique iCVD sont détaillés permettant de présenter les objectifs de cette thèse.

Le deuxième chapitre présente l'équipement utilisé au cours de ces travaux et les développements réalisés pour mener à bien la fabrication d'une couche mince de polymère.

Le troisième chapitre aborde la thématique de la croissance du film mince. Différentes études macroscopiques et microscopiques sont réalisées, afin de compléter la compréhension du mécanisme de polymérisation dans le cadre de l'iCVD.

Enfin, le quatrième et dernier chapitre présente un capteur de gaz fabriqué avec une couche mince de polymère, permettant la détection en très faible quantité d'un gaz.



# Chapitre 1 Synthèse de polymères en couche mince : vers l'application des capteurs de gaz

---

1.1	Introduction.....	7
1.2	Les techniques de dépôt de polymères en couche mince.....	7
1.2.1	CVD du parylène.....	9
1.2.2	La polymérisation en phase vapeur (VDP).....	11
1.2.3	Plasma Enhanced CVD (PECVD).....	12
1.2.4	Hot-wire CVD (HWCVD).....	13
1.2.5	Oxidative CVD (oCVD).....	14
1.2.6	Bilan des techniques de CVD : introduction de l'iCVD.....	16
1.3	iCVD.....	17
1.3.1	Description du dépôt iCVD.....	17
1.3.2	Principe de la polymérisation en iCVD.....	18
1.3.3	Caractéristiques d'un dépôt iCVD.....	19
1.3.3.1	Conditions douces.....	19
1.3.3.2	Conformité.....	20
1.3.3.3	Fonctionnalité.....	20
1.3.4	Quelques exemples d'applications.....	22
1.3.4.1	Modifications de surface.....	22
1.3.4.2	Applications biomédicales.....	24
1.3.4.3	Microfluidique.....	25
1.3.4.4	Couches sacrificielles.....	28
1.4	Les capteurs de gaz.....	30
1.4.1	Les capteurs sensibles à la masse.....	33
1.4.1.1	Détection de gaz par flexion.....	33
1.4.1.2	Détection de gaz par propagation d'ondes acoustiques.....	34
1.4.2	Couches sensibles utilisées.....	35
1.4.3	Coefficient de partage K.....	37



1.5	Etude du dépôt iCVD de couches minces de polymères utilisées dans les capteurs de gaz : les enjeux.....	39
1.6	Bibliographie.....	41

---

## 1.1 Introduction

Dans ce chapitre seront abordés le contexte et l'intérêt de l'utilisation de polymères dans diverses applications. Les premiers paragraphes seront consacrés à l'introduction des techniques de dépôt CVD (Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur) les plus courantes, et permettant la synthèse de couches minces de polymères. Une attention particulière sera portée à la technique appelée iCVD (initiated CVD) qui fait l'objet de ce travail de thèse. Ensuite, une introduction sur les capteurs de gaz permettra de mettre en évidence l'importance de l'utilisation d'une couche sensible dans le cas de détecteurs gravimétriques. Les dispositifs utilisés actuellement seront décrits et les enjeux pour les capteurs de demain seront détaillés. L'intérêt des dépôts par iCVD pour les capteurs de gaz sera finalement expliqué.

## 1.2 Les techniques de dépôt de polymères en couche mince

Un matériau est considéré comme une couche mince si son épaisseur est comprise entre quelques couches atomiques et quelques microns. Les couches minces de polymères sont actuellement utilisées dans divers secteurs tels que l'automobile, le médical ou la microélectronique comme revêtements (peinture ou vernis), adhésifs, couches isolantes, ou couches barrières pour ne citer que quelques exemples.

Il existe différentes méthodes de dépôt de polymères en couche mince [1]:

- Le dépôt en solution : le polymère déjà constitué est déposé sur un substrat. Ce dépôt (spin coating, dip coating) constitue une technique de choix quand on peut disposer d'une solution du polymère dans un solvant et si les contraintes de fabrication des dispositifs le permettent.
- Par voie chimique ou CVD « Chemical Vapor Deposition » : une réaction de polymérisation permet de synthétiser le polymère sur le substrat à partir de monomère ou de précurseurs. On note par exemple le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.

Les couches minces de polymères synthétisées par voie chimique CVD ; également appelée CVP « Chemical Vapor Polymerization » ou VDP « Vapor Deposition Polymerization » pour différencier les couches minces de polymères des matériaux inorganiques (métaux ou céramiques) sont de plus en plus utilisées grâce à leur facilité de mise en œuvre et leurs nombreux avantages [2].

La CVD permet de déposer des polymères en couche mince en l'absence de solvant. Ainsi par exemple, des couches de polymères jusqu'à présent obtenues difficilement par spin coating (pour cause de non-solubilité du polymère dans les solvants), peuvent être obtenues par cette technique [3]. Le procédé évite l'utilisation de solvant parfois toxique, nocif, ou corrosif, et donc de détériorer ou dissoudre les substrats utilisés. Les effets de tension de surface visibles dans des procédés en phase liquide sont inexistantes en phase gaz [4], ce qui permet une meilleure conformité des couches minces obtenues vis-à-vis du support sur lequel elles sont

déposées. La CVD permet de mieux moduler les propriétés des films synthétisés en fonction de l'application visée (par exemple: résistance élevée à la fracture pour des implants biologiques) [5].

En alliant la technique de CVD avec les polymères, les avantages de chacun sont combinés (Figure 1.1) et de nombreuses applications (nanotechnologie, biotechnologie, microfluidique [6]) sont visées.

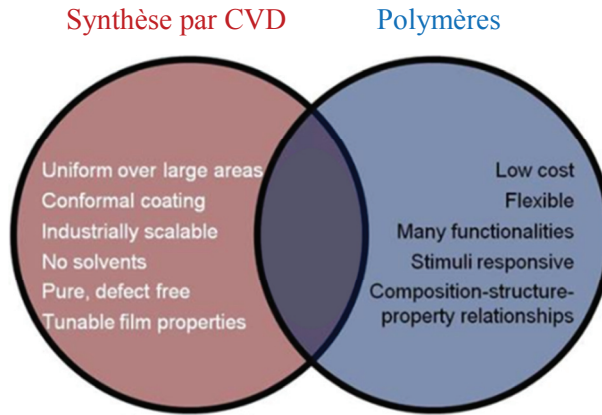


Figure 1.1 : Combinaison des avantages de la synthèse par CVD aux propriétés des polymères [7]

Dans le cas général, par exemple pour la synthèse d'oxyde (oxyde de silicium) ou de nitrure (nitrure de titane), le schéma de principe proposé pour décrire un procédé de CVD est schématisé sur la Figure 1.2.

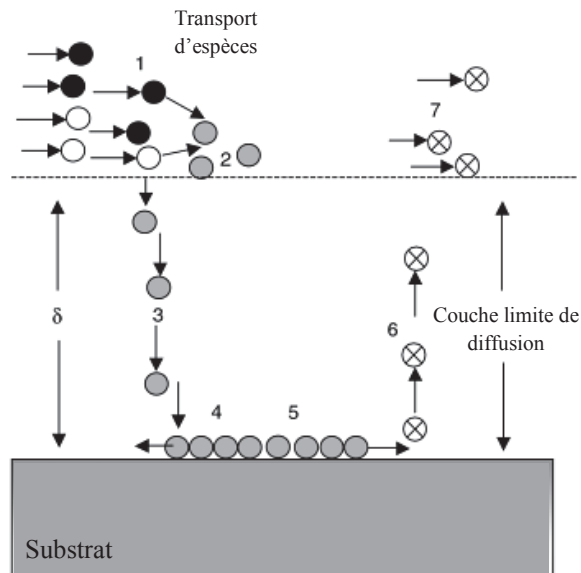


Figure 1.2 : Schéma de principe d'un dépôt CVD [2] : espèces non réactives (● et ○) ; espèces réactives (⊙) et espèces volatiles formées et désorbées (⊗)

Celui-ci a été proposé en 7 étapes [2] :

- transport des espèces non réactives vers la chambre de réaction
- formation des espèces réactives
- transport des espèces réactives vers le substrat
- adsorption des espèces sur la surface du substrat. Une fois sur la surface, diffusion des espèces vers des sites préférentiels de croissance
- réaction des espèces entre elles. Cette étape de croissance du film mince se poursuit jusqu'à formation d'un film continu
- désorption des espèces volatiles formées (produits secondaires) de la surface du substrat
- élimination des espèces volatiles par la sortie du réacteur

En revanche, dans le cadre des polymères ce mécanisme est un peu modifié. D'une part, les espèces réactives ne sont plus des atomes ou des ions mais plutôt des monomères. D'autre part, la diffusion des espèces ne se fait pas seulement en surface, mais peut intervenir dans le volume.

Il existe différents types de CVD des polymères, dépendant du type de polymérisation, de la méthode d'activation, des précurseurs et des paramètres propres à chacun des procédés. Les dépôts par CVD les plus utilisés sont décrits dans les paragraphes suivants : du procédé le plus connu à ceux récemment développés. Les différentes méthodes de greffage de polymères ne seront pas décrites dans ce chapitre.

### 1.2.1 CVD du parylène

Le premier polymère synthétisé en couche mince a été obtenu par Szwarc en 1947. Par dépôt en phase gazeuse, il a pour la première fois obtenu le parylène ou poly(*p*-xylylène). Un peu plus tard, en 1966, Gorham propose un procédé plus industrialisable (Figure 1.3) permettant d'obtenir de meilleurs rendements et un parylène plus pur [8]. Ce procédé appelé « procédé Gorham » est actuellement encore utilisé pour synthétiser le parylène (parylène N, D, C, F et AF4 dont la différence réside dans la substitution d'un ou de plusieurs hydrogènes par des halogènes tels que le chlore ou le fluor) [8, 9] mais également des dérivés, comme le poly(bromo-*p*-xylylène), le poly(éthyl-*p*-xylylène) ou le poly(*p*-phenylène vinylène) [10].

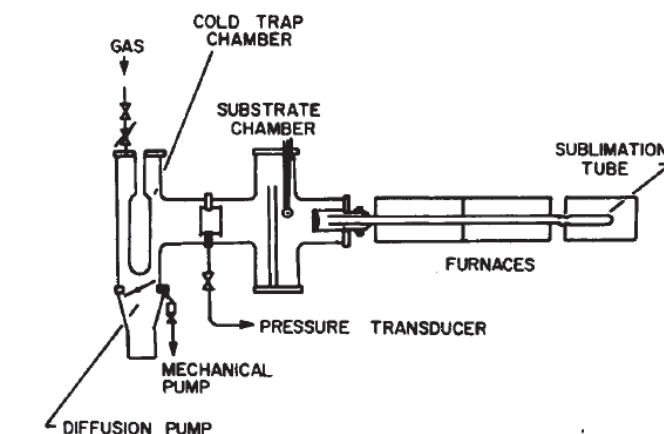


Figure 1.3 : Réacteur utilisé pour la synthèse du parylène [11]

Dans ce procédé le di-*p*-xylène est sublimé à 150-200°C et ensuite pyrolysé à 550-650°C, il y a alors rupture des simples liaisons C-C pour former, après réarrangement, le monomère (le *p*-xylène). Le polymère est alors synthétisé sur un substrat par condensation du monomère à des températures de substrat inférieures à 30°C pour le parylène N et pouvant atteindre jusqu'à 130°C pour le parylène D [8]. La synthèse du parylène N est illustrée sur la Figure 1.4.

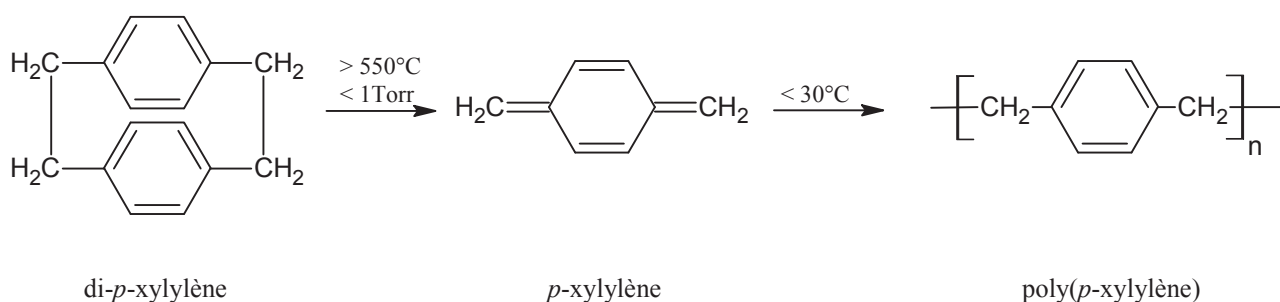


Figure 1.4 : Synthèse par procédé Gorham de parylène N [9] par CVD

Le mécanisme proposé est radicalaire, permettant la formation du polymère à partir du monomère [8]. L'étape d'amorçage a lieu lorsque deux molécules de monomère (*p*-xylène) se condensent à la surface du substrat et réagissent pour former un bi-radical intermédiaire (Figure 1.5) [8]. Ensuite, c'est une polymérisation en chaîne qui a lieu. Une étape de terminaison est ensuite observée. Un polymère est alors synthétisé [12].

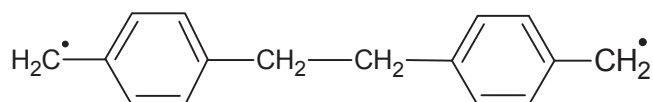


Figure 1.5 : Intermédiaire radicalaire impliqué dans la polymérisation du parylène [8]

Le parylène (sous toutes ces formes) est actuellement utilisé pour ses différentes propriétés : hydrophobe, bonne barrière de diffusion à la vapeur d'eau, stable aux UV, haute résistance à la corrosion et stable mécaniquement [4].

La limitation de cette technique vient du fait que seuls le di-*p*-xylylène et ses dérivés peuvent être polymérisés.

### 1.2.2 La polymérisation en phase vapeur (VDP)

La polymérisation en phase vapeur VDP (Vapor Deposition Polymerization) est une technique développée dans les années 1980, permettant d'obtenir des couches minces de polymère lors d'une réaction de polymérisation par étape. Elle nécessite généralement la co-évaporation de deux monomères sous vide ( $10^{-6}$  Torr) [13] puis la condensation de ceux-ci sur une surface froide.

Différents polymères peuvent être synthétisés par cette technique (des polyimides, des polyamides, des poly(aminoacides) [13 - 15]). La Figure 1.6 illustre l'exemple de la synthèse d'un polyimide. Les deux monomères le dianhydride pyromellitique (PMDA) et le 4,4'-oxydianiline (ODA) sont évaporés à des températures de 180°C et 160°C respectivement puis condensés sur un substrat à 25°C pour former le poly(acide amique) [14] par une polyaddition. Une deuxième étape (une post-condensation) est ensuite nécessaire pour obtenir le polymère désiré par élimination d'eau. Le poly(acide amique) est donc chauffé à 200°C pendant 1 heure pour former le film mince de polyimide [15].

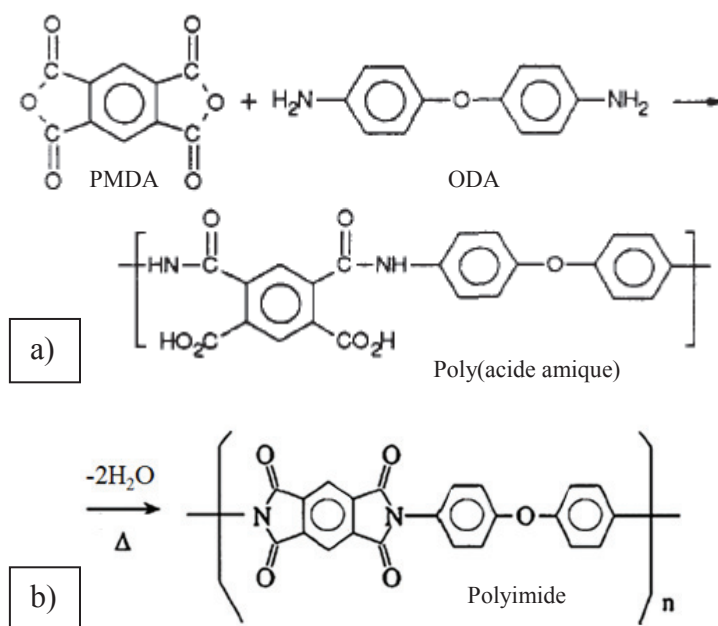


Figure 1.6 : Synthèse d'un polyimide par VDP lors a) d'une réaction de polyaddition pour former le poly(acide amique) puis b) élimination d'eau par chauffage [15]

Les polyimides ainsi synthétisés sont utilisés pour leurs bonnes propriétés thermiques, mécaniques, électriques ou diélectriques [13].

Les inconvénients de la technique de VDP sont liés à la réaction de polymérisation par étape. Pour que celle-ci puisse avoir lieu, les monomères doivent être utilisés en quantité stœchiométrique, au risque de ne pas atteindre des masses molaires élevées. Dans la pratique, la difficulté liée au contrôle des débits de chacun des monomères rend la tâche difficile [4].

### 1.2.3 Plasma Enhanced CVD (PECVD)

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est la technique de dépôt la plus couramment utilisée dans la microélectronique pour le dépôt d'isolants. Cette technique de dépôt permet également d'obtenir des polymères dits « polymères plasma », couches minces obtenues par recombinaison de fragments organiques créés dans le plasma.

L'enceinte dans laquelle le polymère est obtenu est constituée d'un substrat, d'une arrivée de précurseurs (monomères et gaz) et d'une source permettant la création d'un plasma [6]. Ce dernier est un gaz partiellement ionisé, électriquement neutre et généré par une décharge électrique (Figure 1.7).

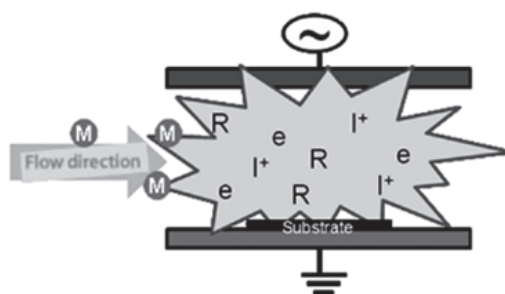


Figure 1.7 : Schéma d'un réacteur PECVD [6] contenant les espèces suivantes : électrons (e), ions ( $I^+$ ), monomères (M) et radicaux (R) formés par ionisation du monomère

Dans le plasma se trouvent différentes espèces, des ions positifs et négatifs, des atomes et des molécules, des radicaux et des électrons. Les molécules de monomère sont fragmentées dans le plasma, créant des radicaux et amorçant ainsi la polymérisation. Le polymère est synthétisé sur un substrat froid (par exemple 25°C [4]).

Dans un procédé PECVD, les polymères obtenus sont souvent ramifiés ou hautement réticulés, et une fragmentation du monomère est observée. Le polymère n'est donc pas une répétition parfaite de l'unité monomère comme dans une polymérisation classique. Pour minimiser cette fragmentation du monomère, des conditions plus douces peuvent être envisagées. Par exemple, la PECVD pulsée (PPECVD pour « pulsed-PECVD ») permet d'appliquer un champ électrique en créneaux, permettant d'alterner des phases avec et sans plasma. Le substrat peut également être éloigné de la zone où les espèces actives sont créées. Ceci favorise une polymérisation de l'unité monomère, mais les couches minces obtenues restent partiellement réticulées [18, 19].

Différents polymères plasma [18] peuvent être synthétisés à partir de monomères comme par exemple : des méthacrylates, des monomères fluorés, de l'acide acrylique, du thiophène, du pyrrole, de l'aniline [5, 19, 20]. Ils sont donc utilisés dans de nombreuses applications (biomédicale, photovoltaïque, électronique), et peuvent être intégrés dans des dispositifs tels que les piles à combustible [21, 22].

Une des principales limitations de la PECVD est donc la fragmentation du monomère nécessaire à la formation d'une couche mince. Il est donc généralement compliqué de conserver intact dans la couche déposée des fonctions chimiques complexes qui peuvent être présentes dans le monomère. La PECVD pulsée permet de synthétiser des polymères en gardant intact un plus grand nombre de groupements fonctionnels, mais les polymères plasma synthétisés restent des matériaux partiellement réticulés.

#### 1.2.4 Hot-wire CVD (HWCVD)

La CVD utilisant un filament chaud (HWCVD pour Hot-Wire CVD) est une technique de dépôt couches minces permettant également d'obtenir un polymère sur un substrat froid (25°C). Dans ce cas, il n'y a plus



fragmentation du monomère comme en PECVD, mais celui-ci est pyrolysé par le filament chauffé à haute température. Des radicaux sont créés au passage à travers le filament et la polymérisation se produit sur le substrat. Ce procédé reste cependant assez peu utilisé et le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est quasiment le seul polymère à avoir été synthétisé par HWCVD [23]. L'utilisation d'un filament à haute température (400-500°C) permet la rupture des doubles liaisons du monomère nécessaire à la formation de radicaux pour la polymérisation, mais n'exclut pas d'autres types de fragmentation.

### 1.2.5 Oxidative CVD (oCVD)

La technique de dépôt en phase vapeur oxydante (oCVD, oxidative CVD) a la particularité d'utiliser un agent oxydant disposé dans un creuset chauffé présent dans la chambre de réaction. Le substrat où le polymère est synthétisé, se trouve positionné au-dessus du creuset. Le monomère est introduit directement sous forme gazeuse dans la chambre (Figure 1.8). Différents agents oxydants peuvent être utilisés, comme  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  ou  $\text{Br}_2$ . Suivant l'agent utilisé, des différences de morphologie du film mince peuvent être observées [5]. Le mécanisme proposé en oCVD est une réaction entre l'agent oxydant (vaporisé du creuset dans la chambre) et le monomère pour former un radical-cation. Il y a ensuite dimérisation entre deux radicaux précédemment formés. Puis par déprotonation, on obtient un dimère neutre. Celui-ci réagit ensuite avec un nouvel agent oxydant [23, 25, 26] et la croissance de la chaîne continue.

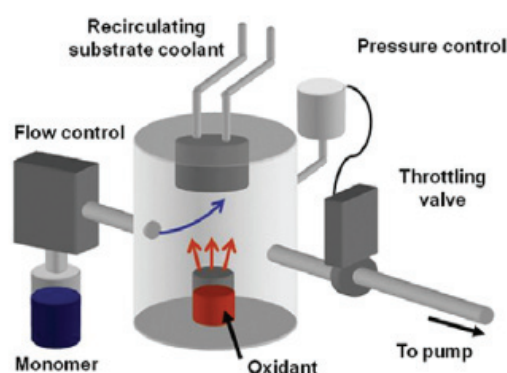


Figure 1.8 : Schéma d'une chambre de réaction par oCVD [24]

Différents (co)polymères conjugués peuvent être synthétisés par oCVD : le polypyrrole, le poly(acide 3-thiopheneacétique), le poly(pyrrole-co-acide 3-thiopheneacétique) [5], ou le polythiophène [25]. Le poly(éthylènedioxythiophène) ou PEDOT est le polymère le plus développé et utilisé par cette technique [26]. Il est notamment utilisé dans l'électronique organique, pour des OLEDs (diode électroluminescente organique) et dans le photovoltaïque, de par sa bonne stabilité, ses conductivités thermique et électrique élevées, et sa transparence [4].

Le mécanisme de la synthèse du PEDOT est illustré sur la Figure 1.9.

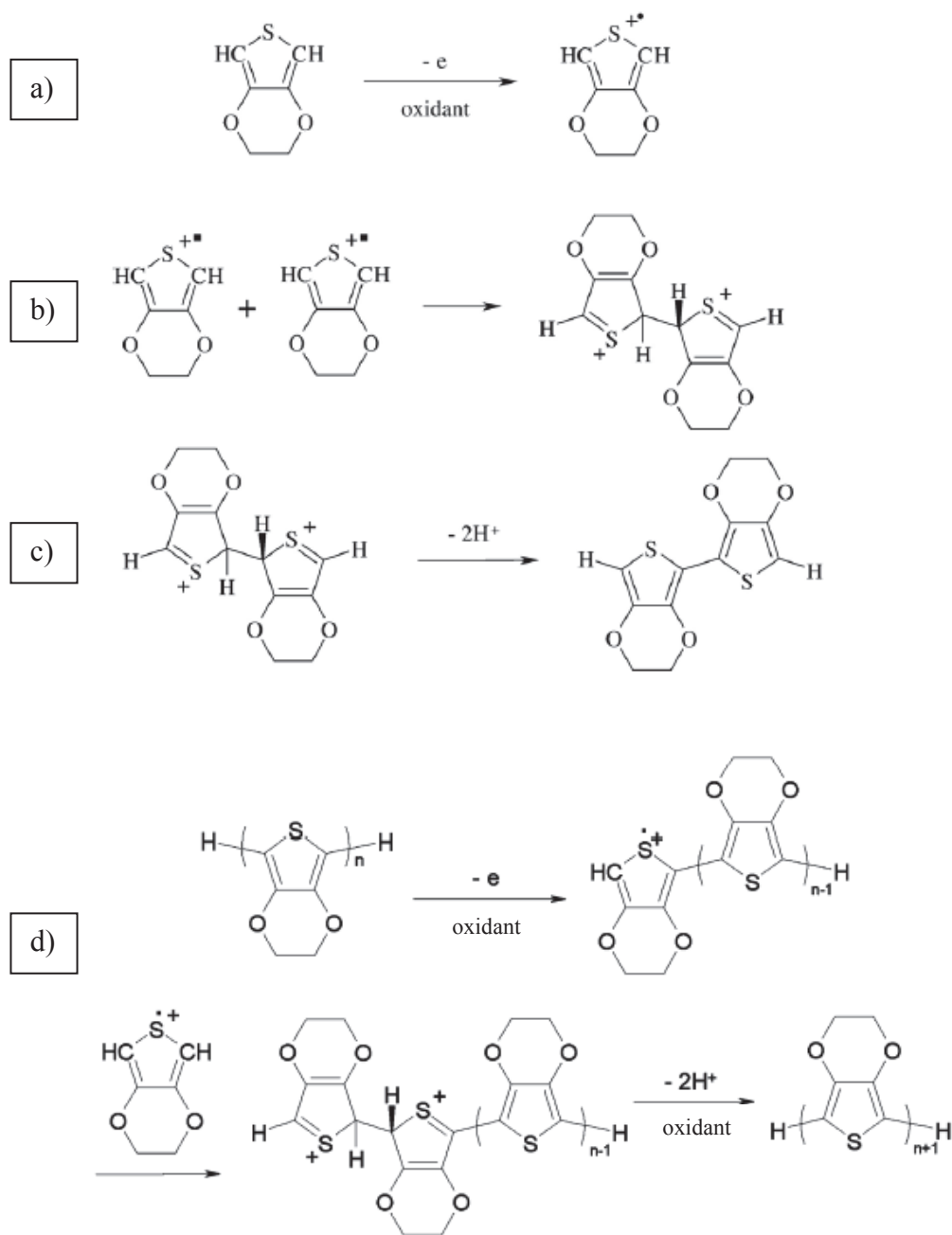


Figure 1.9 : Mécanisme de formation du PEDOT par oCVD [28] a) oxydation du monomère pour former un radical-cation b) dimérisation de deux radical-cations c) déprotonation et formation d'un dimère neutre et d) croissance de la chaîne par répétition des étapes a) à c)

La technique d'oCVD est plus complexe à mettre en œuvre que les autres CVD de polymères présentées précédemment. Elle nécessite en particulier l'utilisation d'un oxydant très corrosif et combine à la fois évaporation (de l'oxydant) et CVD. Elle reste donc réservée à la croissance de couches minces de polymères très spécifiques comme les polymères conjugués mentionnés ici.

## 1.2.6 Bilan des techniques de CVD : introduction de l'iCVD

Le Tableau 1.1 rassemble les différentes techniques utilisées pour la synthèse de polymères par CVD et rappelle certaines de leurs limites.

Tableau 1.1 : Les différentes techniques de CVD permettant la synthèse de polymères

Techniques de dépôt	<b>CVD</b>	<b>VDP</b>	<b>(P)PECVD</b>	<b>HWCVD</b>	<b>oCVD</b>
Exemple de polymères obtenus en couche mince	Le parylène et ses dérivés	Polyimides, polyamides,	Polyméthacrylates, polymères fluorés, polypyrrole	PTFE	Polymères conjugués (principalement le PEDOT)
Activation par	Pyrolyse du di-p-xylylène ( $T > 550^\circ\text{C}$ )	Température (permettant la réaction de polyaddition)	Plasma	Filament chauffé à haute température ( $400-500^\circ\text{C}$ )	Agent oxydant (comme $\text{FeCl}_2$ )
Limites	Synthèse uniquement du parylène ou de ses dérivés.	Procédé en deux étapes. Dans la 2 <sup>ème</sup> étape, recuit à $200^\circ\text{C}$ nécessaire. Les masses molaires des polymères sont faibles.	Fragmentation du monomère par le plasma (on détruit alors certains groupements fonctionnels d'intérêt). Réticulation des couches minces obtenues.	Très peu de polymères développés. Température du filament élevée.	Utilisation d'un agent oxydant à évaporer. Plutôt réservée aux polymères conjugués.
Références	[7-10]	[13]	[5]	[23]	[5]

L'un des objectifs de ce travail de thèse est le développement de couches minces de polymères répondant au cahier des charges suivant :

- garder intact les groupements fonctionnels du monomère (sans fragmentation de celui-ci) dans le polymère
- utiliser des conditions de synthèse « douces », sans utilisation de solvant mais également à des températures faibles ( $< 300^{\circ}\text{C}$ )
- permettre l'utilisation d'un large panel de monomères, afin de synthétiser une grande variété de couche mince de polymères
- avoir un procédé qui puisse par la suite être industrialisable

Aucune des techniques détaillées dans le Tableau 1.1 ne permet de répondre entièrement à ces critères. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, la technique appelée dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ* ou iCVD (initiated Chemical Vapor Deposition) va donc être évaluée pour la synthèse de polymères dans le but de répondre aux besoins de l'application des capteurs de gaz.

### 1.3 iCVD

Cette technique de dépôt a initialement été développée par le groupe du Professeur Karen Gleason au MIT dans les années 2000. Depuis, différents (co)polymères ont été synthétisés pour diverses applications.

#### 1.3.1 Description du dépôt iCVD

La synthèse de polymères en couche mince par iCVD se déroule dans une enceinte thermostatée maintenue à basse pression. Dans le bas de la chambre se trouve un substrat sur lequel le polymère est obtenu. Au-dessus de celui-ci (la distance entre les deux est généralement de quelques centimètres) se trouve un réseau de filaments chauffés et parallèles les uns aux autres qui occupe toute la surface de la chambre (Figure 1.10) [29].

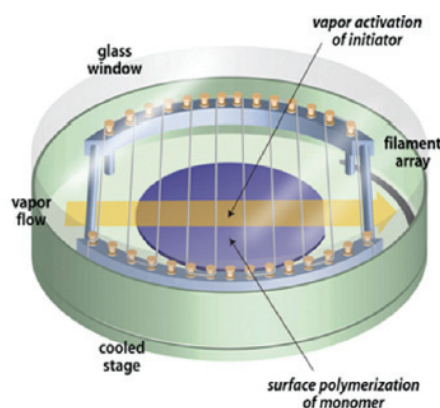


Figure 1.10 : Schéma d'une chambre iCVD [29]

### 1.3.2 Principe de la polymérisation en iCVD

Lors d'un procédé iCVD, une polymérisation radicalaire permet d'obtenir le polymère en couche mince. Les deux précurseurs utilisés sont d'une part, un monomère (ou plusieurs monomères pour une copolymérisation) et d'autre part un amorceur thermosensible se décomposant à la traversée du filament pour produire des radicaux. La température du filament doit donc être judicieusement choisie pour permettre la décomposition de l'amorceur, mais ne pas dégrader le monomère (cette température sera donc inférieure à la température de dégradation du monomère). Le monomère et l'amorceur sont injectés dans la chambre iCVD sous vide, sous forme gazeuse. Le monomère s'adsorbe préférentiellement sur la surface plus froide du substrat (les murs de la chambre étant à une température plus élevée que le substrat) et les radicaux créés par la décomposition de l'amorceur viennent alors amorcer la polymérisation au contact des monomères adsorbés sur le substrat [30]. La polymérisation a ensuite lieu à la surface [29, 31] du substrat et le polymère est donc obtenu sur celui-ci formant un film d'une épaisseur pouvant varier de quelques nanomètres jusqu'à une centaine de nanomètres, voire atteindre des micromètres (Figure 1.11).

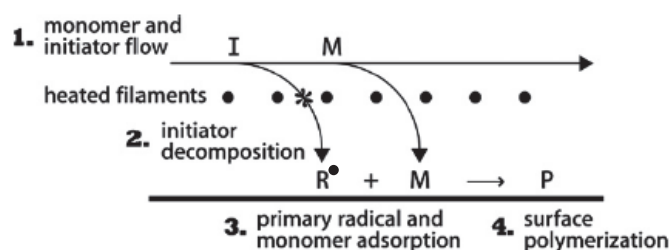


Figure 1.11 : Les étapes d'un procédé iCVD [30]. I = Initiator (Amorceur), R• = radical, M = Monomère, P = Polymère

D'après K.Chan et al., la polymérisation radicalaire ayant lieu dans un procédé iCVD se fait selon les mêmes étapes qu'en solution [31]. La seule différence est une polymérisation en quatre étapes par iCVD et non trois comme en polymérisation en solution. En effet, l'étape d'amorçage connue en solution est divisée en deux étapes lors d'un procédé iCVD : une première étape de création des radicaux en phase gaz, puis une étape dite d'amorçage où les radicaux formés réagissent avec la première unité monomère. Après l'étape d'amorçage, l'étape de propagation a lieu à la surface du substrat par ajout d'unités monomères à la chaîne en croissance. La terminaison a lieu par recombinaison ou dismutation entre deux chaînes en croissance (Figure 1.12).

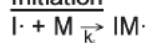
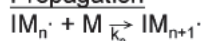
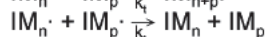
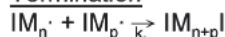
**Radical generation (gas phase/filament)****Initiation****Propagation****Termination**

Figure 1.12 : Les étapes de la polymérisation radicalaire en iCVD. I = Initiator (Amorceur), I• = radical, M = Monomère,  $k_d$  = constante de vitesse de dissociation,  $k_i$  = constante de vitesse d'amorçage,  $k_p$  = constante de vitesse de propagation,  $k_t$  = constante de vitesse de terminaison, IM• = centre actif, n et p = nombre de répétition de l'unité monomère

Il existe relativement peu d'études sur le mécanisme de la polymérisation par iCVD et sur les propriétés des polymères obtenus [32]. Très peu de publications décrivent l'évolution des masses molaires au cours de la polymérisation, ou les températures de transition vitreuse des polymères obtenus, et aucune ne s'intéresse au mode de terminaison préférentiel des chaînes de polymères. Dans la plupart des cas, les couches minces obtenues répondent aux exigences de l'application choisie et donc l'étude sur le polymère lui-même n'est pas poussée.

Différents amorceurs ont été utilisés; comme par exemple le peroxyde de tert-amyle [33], le peroxybenzoate de tert-butyle [34], la triéthylamine [35], le plus commun étant le peroxyde de tert-butyle [33].

### 1.3.3 Caractéristiques d'un dépôt iCVD

Un dépôt iCVD présente différents avantages qui le différencie des autres types de dépôts de polymères par CVD.

#### 1.3.3.1 Conditions douces

La température du filament est basse et généralement comprise entre 180 et 300°C [30, 31]. Le substrat se trouve à une température régulée, généralement à température ambiante ou à une température entre 0 et 50°C [36]. Cette faible température permet l'utilisation de substrats classiques de la microélectronique comme le silicium ou le verre, mais également des substrats plus fragiles comme le polydiméthylsiloxane (PDMS), le polyimide (PI), le poly(éthylène téréphtalate) (PET), le polycarbonate (PC), le polystyrène (PS), le dioxyde de titane et également le papier [33-36]. Des liquides non volatils peuvent également servir de substrats et être introduits dans la chambre de réaction iCVD, comme par exemple des liquides ioniques [38]. Dans ce cas, le polymère synthétisé en couche mince peut soit encapsuler le liquide ionique, soit flotter librement à sa surface. La pression de la chambre est généralement comprise entre 0.1 et 1 Torr [38, 39].

### 1.3.3.2 Conformité

Les substrats utilisés peuvent être plans, mais également courbés [40] voire avec des formes particulières. La caractéristique recherchée pour la plupart des dispositifs nanométriques est une bonne conformité du dépôt. Celle-ci se traduit par une épaisseur constante de la couche mince sur toute la surface du substrat et ce, quelle que soit la géométrie de sa surface. Ainsi, aucun effet de bord, de profondeur ou de pointe ne doit être visible sur l'épaisseur déposée dans le dispositif.

Des microparticules de verre ont ainsi pu être encapsulées avec du poly(méthacrylate de glycidyle) [41], des nanotubes de carbones avec du polytétrafluoroéthylène [30], ou encore des tranchées recouvertes du copolymère poly(divinylbenzène-*co*-anhydride maléique) [42]. Dans chacun des cas, la fine épaisseur de (co)polymère synthétisé est conforme comme illustré sur la Figure 1.13.

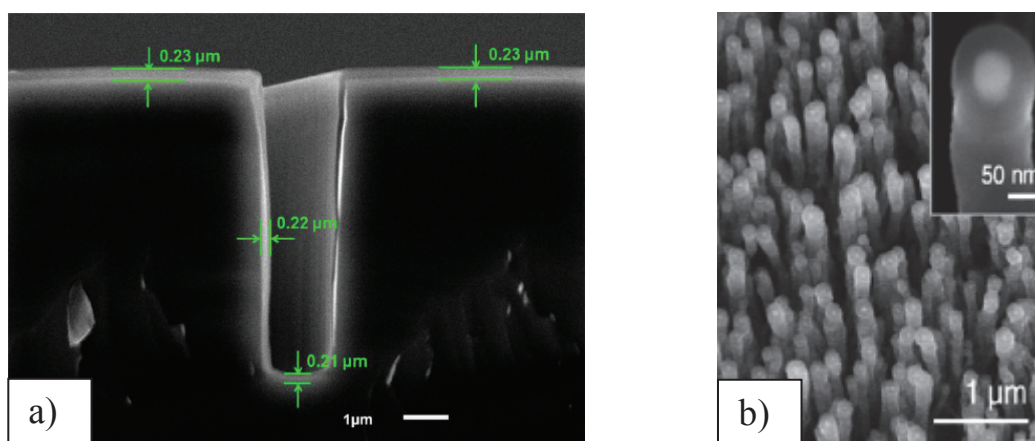


Figure 1.13 : Conformité du dépôt en iCVD a) image obtenue par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'une tranchee recouverte du copolymère poly(divinylbenzène-*co*-anhydride maléique) b) image MEB de nanotubes de carbone encapsulés par une couche mince de polytétrafluoroéthylène ~ 40 nm [30, 42]

### 1.3.3.3 Fonctionnalité

De nombreux travaux ont montré que les groupements fonctionnels des précurseurs sont gardés intacts lors d'un dépôt iCVD. L'intégralité de ces groupements peut être mise en évidence par des caractérisations directes du film mince produit. Par exemple, le méthacrylate de glycidyle a été polymérisé dans un procédé iCVD et par polymérisation conventionnelle en masse [43]. Ce polymère possède le groupement caractéristique époxyde. Celui-ci présente des bandes caractéristiques visibles en infrarouge à 907, 848 et 760  $\text{cm}^{-1}$ .

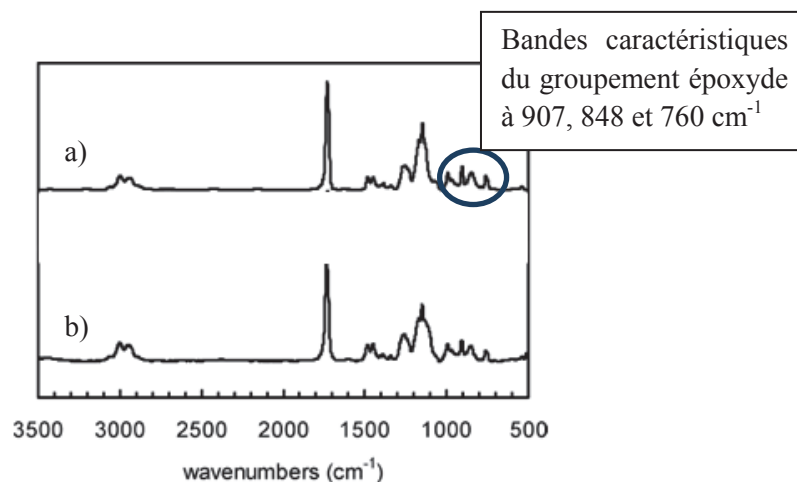


Figure 1.14 : Spectre infrarouge du a) poly(méthacrylate de glycidyle) obtenu en iCVD b) poly(méthacrylate de glycidyle) synthétisé par polymérisation en masse [43]

Le groupement époxyde, présent dans le monomère, est également visible sur le spectre infrarouge du polymère synthétisé par iCVD (Figure 1.14). Ceci permet de confirmer que la fonctionnalité est conservée lors du procédé de dépôt.

La conservation des groupements fonctionnels peut aussi être mise en évidence par des traitements post-synthèse. Par exemple, un papier ayant des propriétés Janus (un côté étant hydrophile, l'autre étant hydrophobe) a été créé en déposant par iCVD le poly(méthacrylate de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadécafluorodécyle) sur chacune des faces du papier (surface hydrophobe) [44]. Puis seulement sur une des faces, une hydrolyse a été réalisée en utilisant une solution d'hydroxyde de potassium rendant la surface hydrophile (Figure 1.15). Cette réaction n'a été possible que grâce à la présence du groupement ester originellement conservé dans le polymère lors de l'étape d'iCVD.

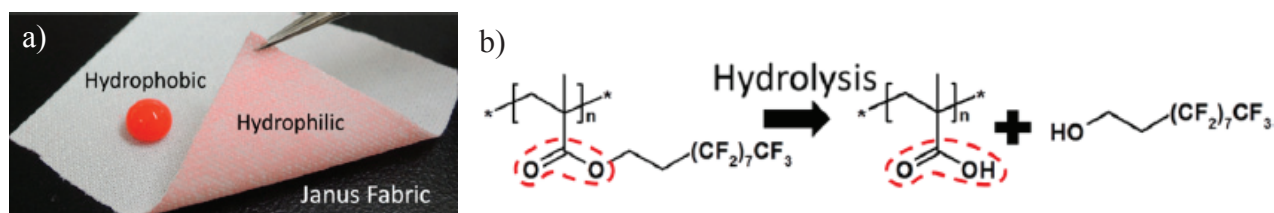


Figure 1.15 : a) Papier ayant les propriétés Janus b) hydrolyse du groupement ester pour former un acide carboxylique et rendre la surface hydrophile [44]

La technique de dépôt iCVD présente donc de nombreux avantages. Elle permet de synthétiser des polymères en couche mince en conservant le groupement fonctionnel du monomère. Les conditions de synthèse sont dites « douces » : les températures mises en jeu sont faibles et aucun solvant n'est utilisé, permettant



l'utilisation de nombreux substrats. La conformité des couches minces de polymères synthétisées est également un point fort du procédé iCVD car il permet de déposer des polymères sur des géométries complexes. Enfin, une grande variété de polymères peut être envisagée. Tout ceci ouvre la voie à leur utilisation dans diverses applications notamment dans le domaine des micro-nanotechnologies.

### 1.3.4 Quelques exemples d'applications

Les domaines d'application sont nombreux. Par la suite, et pour donner un aperçu des familles de polymères qui sont développées et des possibilités offertes par le procédé iCVD, quelques exemples sont décrits.

#### 1.3.4.1 Modifications de surface

Des (co)polymères ayant les groupements fonctionnels désirés peuvent être synthétisés en couches minces conformes par un procédé iCVD.

En microélectronique, du fait de la miniaturisation des circuits, l'adhésion entre un film mince de métal et un substrat (par exemple en verre) devient un paramètre clé. Cette adhésion à l'échelle nanométrique, peut être facilitée par l'incorporation d'une fine couche de polymère entre le substrat de verre et le métal (ou électrode de cuivre). Dans ce contexte, la poly(4-vinylpyridine) a été déposée par iCVD sur le substrat afin de servir de promoteur d'adhésion [45] comme le montre la Figure 1.16. Ce polymère a pu être déposé de façon conforme et régulière, permettant une adhésion optimale.

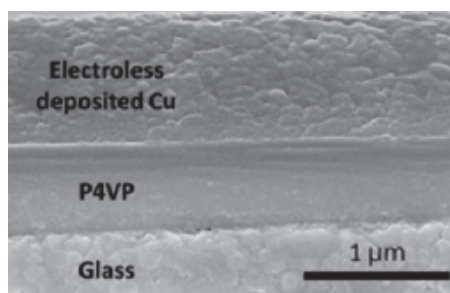


Figure 1.16 : Le poly(4-vinylpyridine) ou P4VP permet l'adhésion entre un substrat (ici en verre) et un métal (ici une électrode de cuivre) [45]

Le poly(4-vinylpyridine) a été greffé par liaison hydrogène sur le substrat (ici en verre) préalablement modifié par un plasma d'oxygène permettant de produire des groupements  $-OH$  de surface nécessaires à la création de liaisons hydrogène (Figure 1.17).

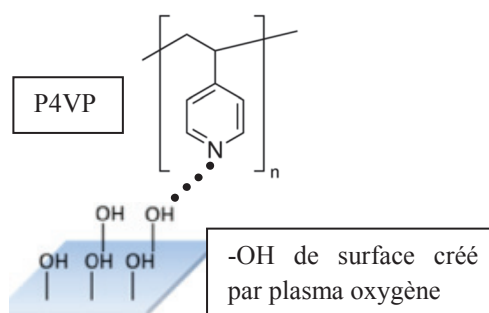


Figure 1.17 : Formation de liaisons hydrogène entre le poly(4-vinylpyridine) ou P4VP et le substrat ayant subi un plasma oxygène

Dans le cas où la création de liaisons hydrogène ne serait possible, une liaison covalente peut aussi être réalisée en utilisant un agent couplant. Celui-ci est préalablement déposé sur le substrat. Le trichlorovinyle silane ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHSiCl}_3$ ) a été utilisé dans ce but [46]. Ainsi, le polymère synthétisé par iCVD est lié au substrat (par liaisons hydrogène ou covalente) et peut-être utilisé comme promoteur d'adhésion avec un autre matériau (comme des métaux).

La conservation des groupements fonctionnels par un procédé iCVD permet d'envisager différentes modifications de surface. Ceci permet la création de couches minces ayant des propriétés spécifiques autorisant un post-traitement chimique. Différentes post-réactions ont été réalisées sur des films minces de polymère synthétisés par iCVD. L'une d'entre elles est détaillée sur la Figure 1.18. Une réaction de Diels-Alder sur une couche mince de poly(méthacrylate de furfuryle) a été réalisée, par réaction entre le groupement furane du polymère et le 4-phényl-1,2,3-triazoline-3,5-dione (N-PTD) [47]. Le film obtenu peut être utilisé pour immobiliser des biomolécules ou encore attacher des groupements organiques et a l'avantage de pouvoir être formé sur un substrat dont les caractéristiques peuvent être choisies (taille, matière).

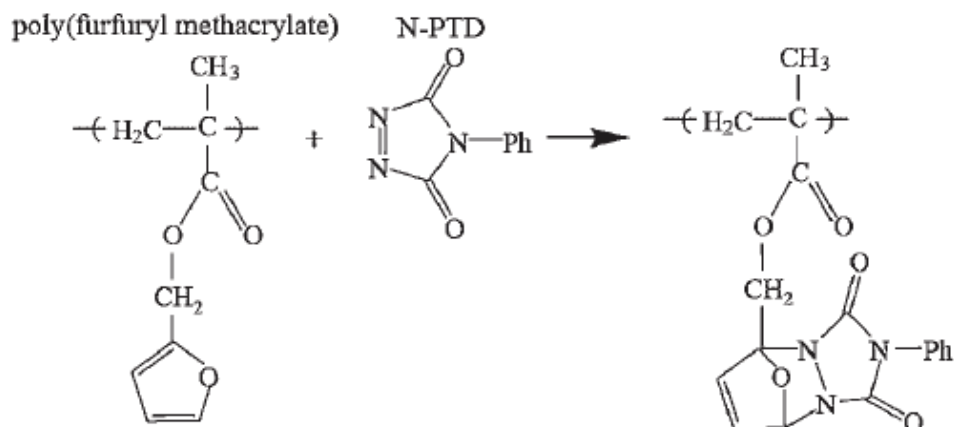


Figure 1.18 : Réaction de Diels-Alder entre une couche mince du poly(méthacrylate de furfuryle) et le 4-phényl-1,2,3-triazoline-3,5-dione (N-PTD) [47]

Pour certaines applications, la réalisation de couches minces poreuses peut également être envisagée. Le procédé iCVD permet en effet la synthèse de ces dernières grâce à l'utilisation d'un agent porogène. Par exemple, Tao et al. ont utilisé le méthacrylate de glycidyle comme monomère, l'éthylène glycol diacrylate comme agent réticulant et l'éthylène glycol comme agent porogène [48]. Une fois le film obtenu par iCVD, celui-ci a été traité pendant une heure à 50°C dans la chambre de croissance, filament allumé, dans le but de retirer les espèces volatiles. Le film obtenu est macroporeux (Figure 1.19).

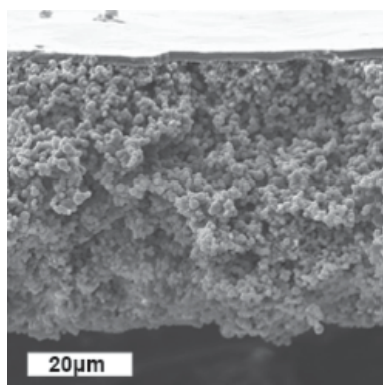


Figure 1.19 : Création d'un film de polymère poreux [49]

#### 1.3.4.2 Applications biomédicales

Les avantages combinés de l'iCVD, conformité, conditions de dépôt douces, non-utilisation de solvant ainsi que la conservation des groupements fonctionnels du monomère dans le polymère, permettent d'ouvrir le champ des applications possibles au biomédical.

La conformité des couches minces de polymères permet d'améliorer les performances des dispositifs médicaux [50]. En particulier, l'encrassement biologique visible dans les dispositifs biomédicaux, mais également sur les membranes pour le dessalement de l'eau entraîne une détérioration des performances. Cette baisse en efficacité est due à une accumulation d'organismes en milieu humide sur le dispositif. Pour éviter cet encrassement, une des solutions est de déposer un film très fin sur les dispositifs utilisés pour empêcher l'adsorption de ces organismes. Le polymère de choix synthétisé par iCVD est ici le poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle). Celui-ci est biocompatible, hydrophile, non cytotoxique et possède de bonnes propriétés mécaniques [53]. En présence d'eau, le poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle) participe à la formation d'un hydrogel. Le passage de l'analyte par la membrane en phase aqueuse est rendu possible par la solubilité des chaînes du polymère. En revanche, l'adsorption des organismes sur la membrane est évitée [51, 52]. L'épaisseur du film mince doit donc être choisie avec précaution pour permettre d'une part la perméation de l'analyte et d'autre part la protection du dispositif contre les organismes.

Par ailleurs, l'encapsulation de principes actifs et le contrôle de leur libération dans le corps humain ont été démontrés en utilisant l'iCVD. Le principe actif est utilisé soit sous forme de cristaux (encapsulation par le

polymère iCVD), soit sous forme de poudre (introduit dans une tranchée dont l'entrée est bouchée par le polymère iCVD). Différents principes actifs ont ainsi été étudiés, l'ibuprofène, la fluorescéine et la camptothécine [30]. Les copolymères synthétisés par iCVD pour la protection des médicaments sont le poly(acide méthacrylique-*co*-diméthacrylate d'éthylène glycol) et le poly(acide méthacrylique-*co*-acrylate d'éthyle). La libération se fait suivant le pH du milieu environnant. Ainsi, délivrer un principe actif intact dans une zone précise du corps humain est envisageable.

Enfin, la reconnaissance de biomolécules peut se faire par réaction avec un groupement fonctionnel présent dans le polymère synthétisé par iCVD, mais également par l'intermédiaire d'un substrat modifié biologiquement. Ainsi, le poly(méthacrylate de pentafluorophényle) permet l'immobilisation de biomolécules possédant une amine primaire [55]. De même le poly(méthacrylate de glycidyle) par l'intermédiaire de son groupement époxyde peut réagir avec des biomolécules possédant un groupement sulfhydryle, hydroxyle ou amine [41] comme illustré sur la Figure 1.20.

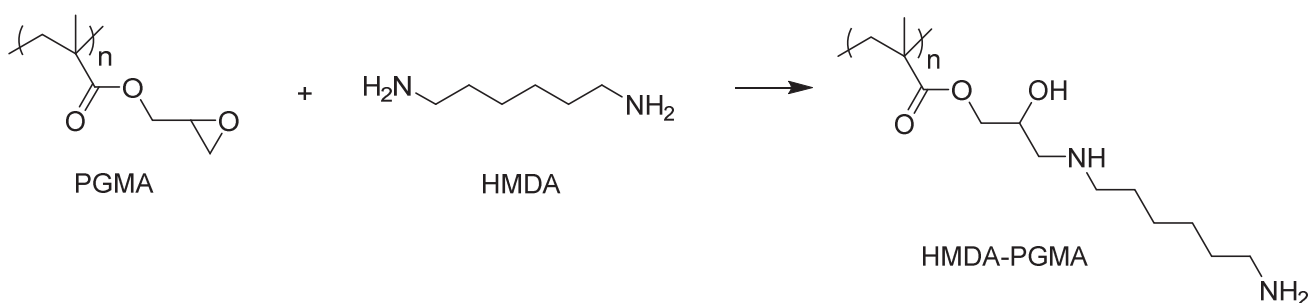


Figure 1.20 : Immobilisation de biomolécules sur des polymères iCVD. Exemple de réaction entre le poly(méthacrylate de glycidyle) PGMA et l'hexaméthylènediamine (HMDA)

#### 1.3.4.3 Microfluidique

Il devient difficile d'intégrer des matériaux dans les dispositifs de microfluidique dont les dimensions sont de plus en plus faibles. C'est pourquoi un intérêt pour les dépôts par iCVD est apparu dans ce domaine.

Un dispositif en papier a pu être réalisé pour faire circuler et contenir des solvants organiques dans un petit canal. Dans un premier temps, un dépôt de chlorure de cuivre II (CuCl<sub>2</sub>) est réalisé au centre du papier. Dans un second temps, un dépôt de poly(acrylate de 1H, 1H, 2H, 2H perfluorodécyle) est réalisé par iCVD comme illustré sur la Figure 1.21 [56]. Un traitement est ensuite réalisé pour dissoudre sélectivement la couche de CuCl<sub>2</sub> au centre du papier. Des canaux sont alors obtenus aux extrémités formés par le polymère fluoré [56].

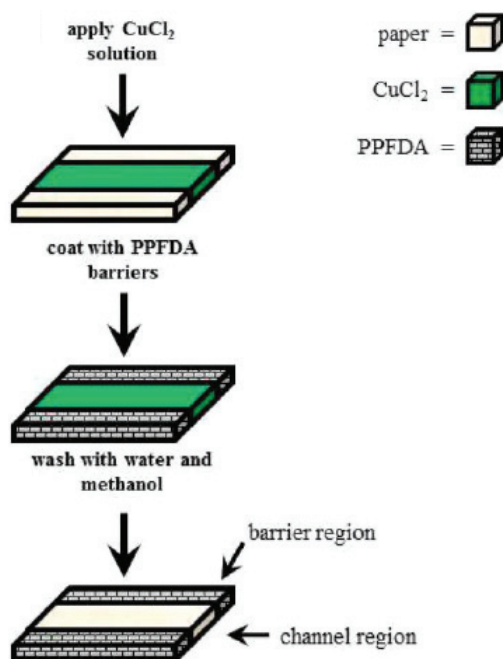


Figure 1.21 : Représentation schématique du procédé permettant la fabrication d'un canal microfluidique pour des solvants organiques [56]

Une nouvelle façon de créer des dispositifs nano et microfluidiques a été proposée par S.G. Im et al. en utilisant de la nano-adhésion entre deux substrats recouverts chacun d'une couche mince de polymère [57]. Des dispositifs ayant des substrats différents peuvent être envisagés. Le poly(méthacrylate de glycidyle) est le polymère le plus commun pour une telle application, puisqu'il possède des groupements époxyde qui permettent un ancrage avec un groupement amine [58]. Un exemple de création de micro-canaux est donné sur la Figure 1.22.

Le groupement amine est directement présent dans le polymère (le poly(4-aminostyrène) synthétisé par iCVD sur un des substrats). Dans d'autres cas, le groupement amine n'est pas présent directement dans le polymère, et est donc introduit après le dépôt par iCVD du polymère. Par réaction avec l'éthylène diamine, le poly(méthacrylate de glycidyle) déposé sur les deux substrats permet également de créer un canal [35, 59].

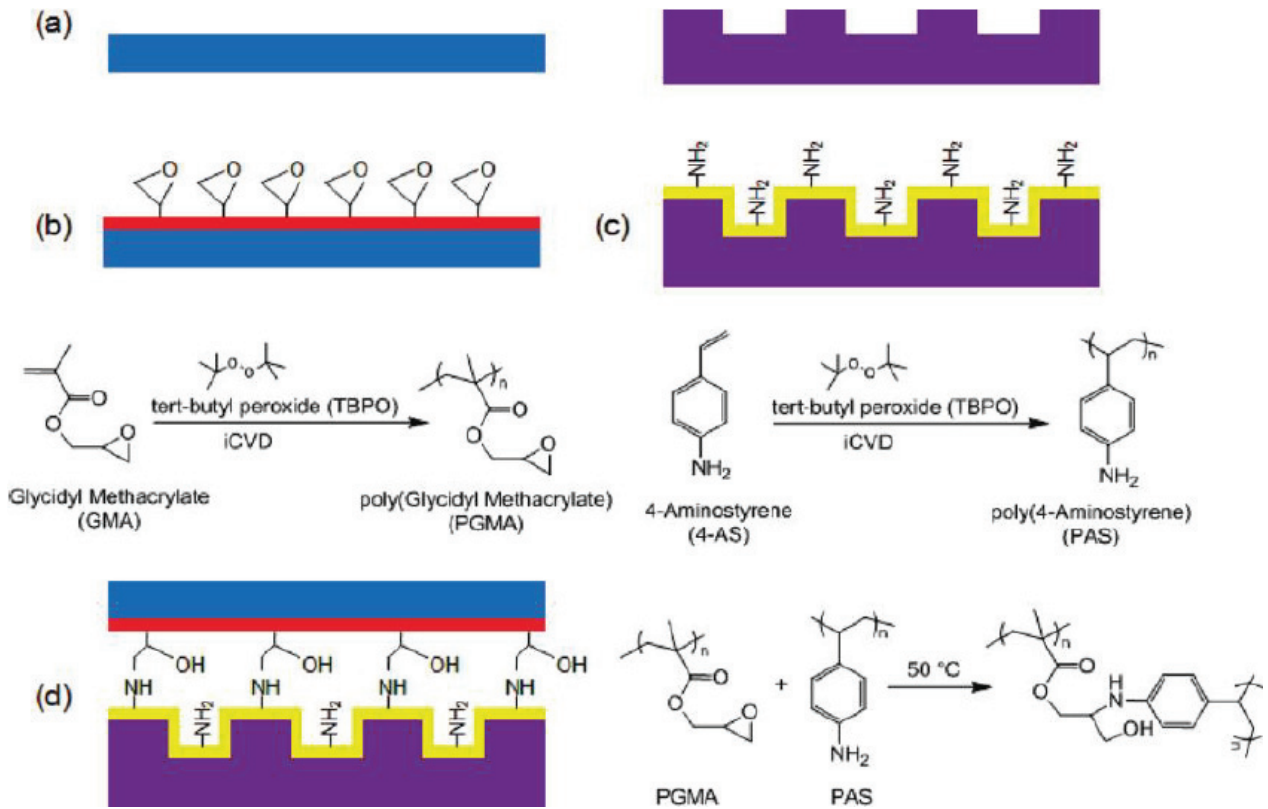


Figure 1.22 : Création de structures nanométriques utilisées en microfluidique a) choix des substrats pour l'extérieur des canaux b) et c) synthèse par iCVD des polymères d'intérêt sur chaque substrat d) création du nano-canal grâce à un recuit par contact des deux substrats revêtus [59]

Une image d'un dispositif obtenu par réaction entre une amine et le groupement époxyde pour former un canal est visible sur la Figure 1.23. La largeur des canaux obtenus peut atteindre 200 nm [57] et permettre la création de canaux turbulents (en Y) [60].



Figure 1.23 : Dispositif de microfluidique obtenu par contact et recuit de deux substrats revêtus de polymères [57]

#### 1.3.4.4 Couches sacrificielles

Les couches minces synthétisées par iCVD peuvent être utilisées comme des matériaux sacrificiels (matériaux éliminés après leur synthèse pour permettre la fabrication de micro ou nanostructures). En effet, ces matériaux obtenus de façon conforme sur des structures planes, 3D ou encore avec des motifs, permettent grâce à leur décomposition à haute température ou leur solubilité d'obtenir les motifs souhaités. On peut ainsi fabriquer différentes structures nanométriques.

Ainsi, le poly(éthylène glycol diacrylate) a été synthétisé en couche mince sur une membrane en polycarbonate (template) ayant une structure de nanofibre. Le polycarbonate a été ensuite dissout dans du chloroforme non solvant du poly(éthylène glycol diacrylate) [61]. Ce dernier est donc obtenu sous forme de nanotubes de diamètre égal à 400 ou 800 nm (suivant la membrane utilisée), avec une longueur de 8  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de paroi de 70 nm (Figure 1.24).

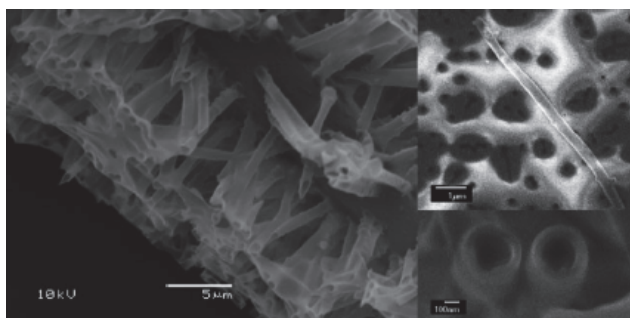


Figure 1.24 : Nanotubes de poly(éthylène glycol diacrylate) de 8  $\mu\text{m}$  de longueur et de 70 nm d'épaisseur synthétisés par iCVD en utilisant une membrane en polycarbonate comme couche sacrificielle

La poly(4-vinylpyridine) (P4VP) est un autre exemple de polymère synthétisé par iCVD et permettant la formation de structures micrométriques particulières. Une fois synthétisé sur un substrat, ce polymère est fonctionnalisé en utilisant la molécule photo-active d'acide 10,12-tricosadiynoïque (TDA). La fonctionnalisation a lieu par l'intermédiaire de liaisons hydrogène formées entre l'atome d'azote du polymère et le groupement acide carboxylique du TDA [40] comme illustré sur la Figure 1.25a. Par une étape de photolithographie (masque, exposition et développement), la molécule de TDA est photopolymérisée et des microstructures de P4VP fonctionnalisées avec le TDA photopolymérisé noté P4VP-PTDA sont obtenues (Figure 1.25a).

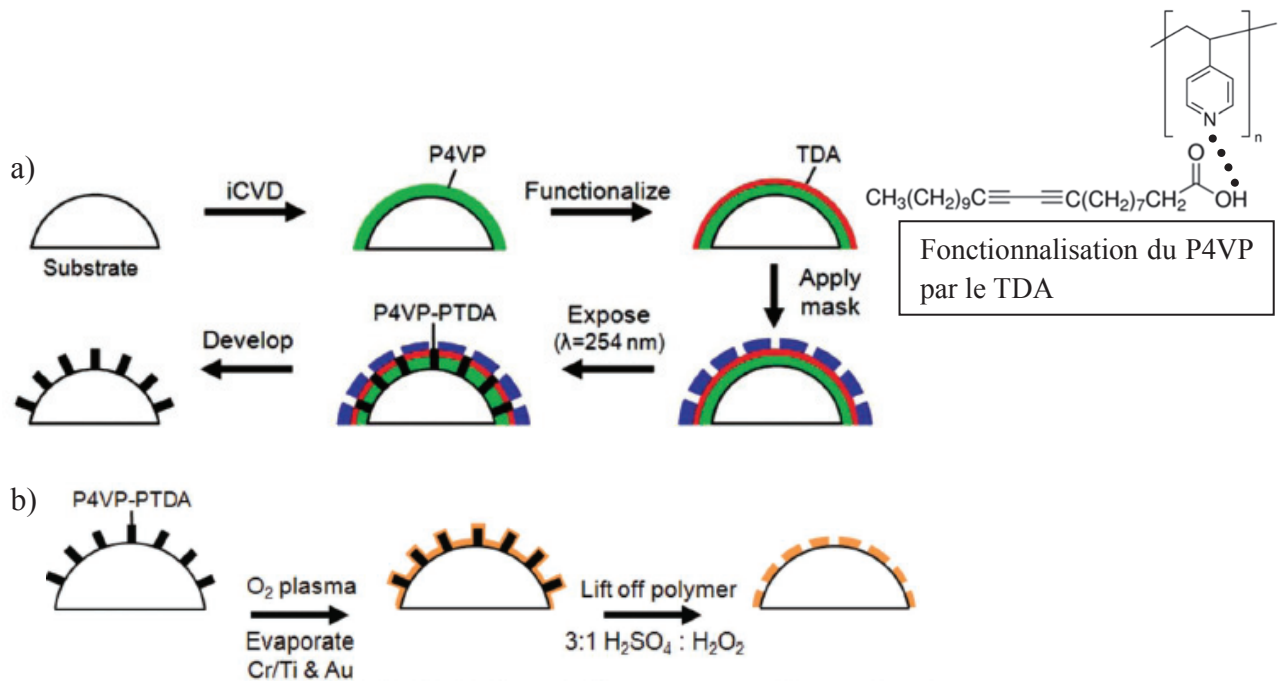


Figure 1.25 : Fabrication d'une microstructure a) à partir de poly(4-vinylpyridine) P4VP synthétisé par iCVD et fonctionnalisé avec l'acide 10,12-tricosadiynoïque TDA b) de métal en utilisant la structure P4VP-TDA comme couche sacrificielle [40]

Pour aller un peu plus loin, la couche de P4VP-PTDA peut également servir de couche sacrificielle pour la création de microstructures de métaux (chrome, titane ou or). Le métal est déposé sur le polymère fonctionnalisé P4VP-PTDA, celui-ci est ensuite dissout pour ne laisser que les structures métalliques.

Ces quelques exemples permettent de mettre en évidence l'intérêt majeur de la technique de synthèse et de dépôts de polymères par iCVD pour les applications telles que le biomédical ou la microfluidique. Les caractéristiques intrinsèques de la technique iCVD permettant de garder les groupements fonctionnels du monomère tout en synthétisant des couches minces conformes à de faibles températures sont les raisons de cet intérêt récent.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au développement de couches minces de polymères synthétisées par iCVD pour les applications de détection de gaz. Afin de mieux comprendre le cahier des charges lié à ce type d'application, la partie suivante est consacrée à la description des différentes classes de capteurs de gaz, et en particulier aux capteurs de gaz sensibles à la masse qui permettent une détection précise et fine.



## 1.4 Les capteurs de gaz

Un capteur de gaz est un système permettant de détecter et d'avertir de la présence d'un gaz dans un milieu (air, eau). Ces dernières années ont vu une demande croissante en capteur de gaz permettant de contrôler l'air dans lequel nous vivons. Sur la Figure 1.26 se trouve un exemple de tous les capteurs de gaz (CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>...) potentiellement présents dans une maison [62].

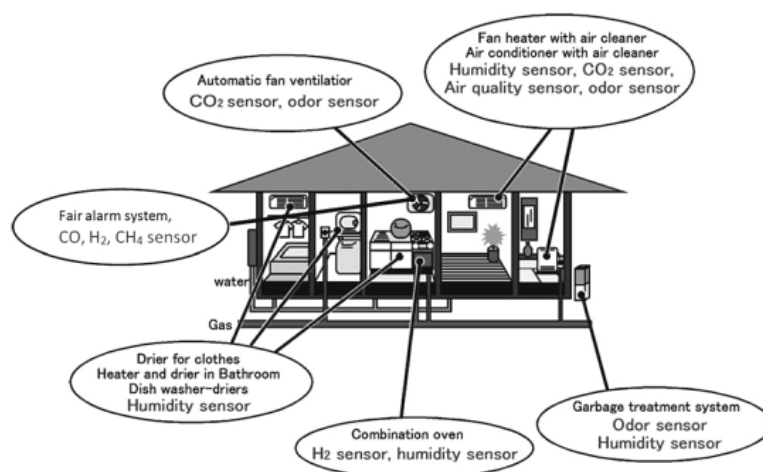


Figure 1.26 : Exemple de différents capteurs de gaz utilisés dans une maison [62]

L'utilisation des capteurs de gaz ne se limite pas seulement à l'usage domestique, mais comme illustré dans le Tableau 1.2 touche plusieurs domaines d'applications.

Tableau 1.2 : Exemples de gaz détectés dans différents domaines d'application

Domaines d'application	Environnemental	Domestique	Industriel (pétrochimie, traitement de l'eau)	Automobile	Sécurité au travail
Gaz concernés	Les gaz à effet de serres (CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , O <sub>3</sub> )	CO, composés organiques volatils dont le formaldéhyde, CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CO, Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, CH <sub>4</sub> , HCl	O <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , H <sub>2</sub>	Gaz toxiques, combustibles, composés organiques volatils

Par exemple, les gaz reconnus comme toxiques peuvent devenir dangereux pour l'homme après une exposition trop longue ou bien lors d'une exposition brève à une trop grande concentration. Comme illustré dans le

Tableau 1.3, cette limite d'exposition appelée longue ou courte diffère entre les gaz, et la concentration limite autorisée peut être très faible [63]. Il est donc nécessaire de développer des capteurs de gaz adéquats, afin de signaler par exemple la présence d'un analyte à trop haute concentration. Ces capteurs doivent être capables de distinguer la présence d'un gaz d'intérêt dans une atmosphère complexe, si possible jusqu'à des niveaux de concentration très faibles (de l'ordre de la partie par million, ppm). Ils doivent par conséquent être sélectifs et sensibles.

Tableau 1.3 : Concentration maximale de certains gaz autorisée pour des expositions courtes (15 minutes) et longues (8 heures) [63]

<b>Gaz</b>	<b>Limite d'exposition longue, 8h (ppm)</b>	<b>Limite d'exposition courte, 15 min (ppm)</b>
<b>Acétone</b>	500	1000
<b>Benzène</b>	1	-
<b><i>n</i>-Heptane</b>	400	500
<b>Méthanol</b>	200	1000
<b>Pentane</b>	1000	-
<b>Toluène</b>	20	100

Un capteur de gaz est un système composé de deux unités fonctionnelles : un récepteur et un transducteur. Le récepteur permet de transformer l'information (par exemple chimique) en un signal mesurable par le transducteur. Celui-ci le transforme alors en un signal analytique utilisable [64].

Le mécanisme de transduction utilisé est à l'origine des différents types de capteurs de gaz. On peut ainsi compter six familles différentes de capteurs de gaz selon la classification de l'IUPAC de 1991 [64], comme illustré sur la Figure 1.27.

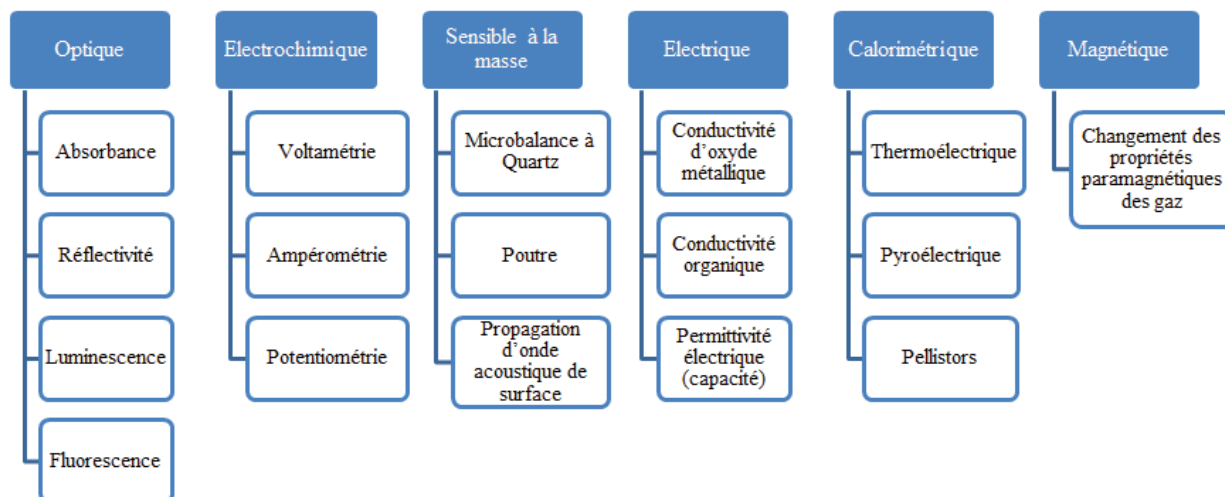


Figure 1.27 : Les différents types de capteurs de gaz selon la classification de l'IUPAC de 1991

Les performances des capteurs de gaz sont caractérisées par différents paramètres :

- La sélectivité : détection du gaz cible dans un mélange complexe
- Le temps de réponse : temps requis pour atteindre 90% de la réponse en régime permanent
- L'absorption : quantité absorbée par le capteur, notamment dans le cas des capteurs gravimétriques
- La durée de vie : durée de fonctionnement du capteur sans dégradation de ses caractéristiques
- Le temps de régénération : temps nécessaire pour revenir à la valeur de base du signal lors de l'évacuation du gaz
- La dérive : évolution de la ligne de base du capteur

Les capteurs dits chimiques sont généralement constitués d'une couche sensible jouant le rôle du récepteur et permettant la reconnaissance d'un gaz en interagissant avec celui-ci comme illustré Figure 1.28. En fonction des technologies considérées, des capteurs de faible consommation d'énergie, de faible encombrement et avec des temps de réponse relativement courts peuvent être réalisés.

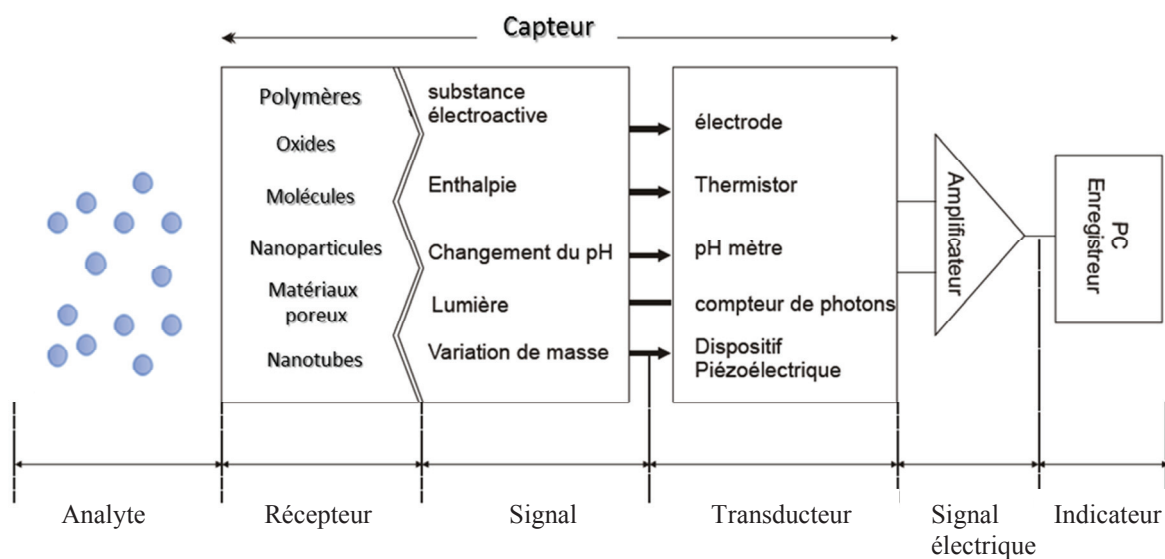


Figure 1.28 : Schéma d'un capteur de gaz [65]

Une description plus détaillée de ces différentes techniques de transduction peut se trouver dans différents ouvrages de synthèse (notamment [62]). Par la suite, nous nous intéresserons seulement aux capteurs de gaz sensibles à la masse. Ces dispositifs ont l'avantage d'être miniaturisables et permettent d'atteindre des sensibilités élevées et résolues [66].

#### 1.4.1 Les capteurs sensibles à la masse

Le principe des capteurs de gaz sensibles à la masse appelés également capteurs gravimétriques repose sur les perturbations ou variations de masse ayant lieu à la surface du détecteur suite à l'interaction avec un gaz. Quel que soit le capteur considéré, une fonctionnalisation est nécessaire pour le rendre sensible. Cette couche a pour but d'incorporer un maximum de molécules en son sein, et ce afin de permettre une variation de masse suffisamment importante pour être détectée. Ces capteurs, dont la couche sensible se trouve en surface, voient leur fréquence de résonance modifiée par l'apport de masse que représente le gaz dans la couche sensible.

On distingue deux grandes familles de capteurs de gaz sensibles à la masse. Ceux dont les changements liés à la détection du gaz induisent une flexion du dispositif quand la masse est accumulée (les cantilevers) et ceux dont les changements sont visibles sur la propagation d'ondes acoustiques (les détecteurs à ondes acoustiques de surface ou de volume).

##### 1.4.1.1 Détection de gaz par flexion

Ces capteurs sont faits à partir de microcantilevers (des poutres micrométriques). La couche sensible est déposée en surface du microcantilever. Par affinité entre l'analyte et la couche sensible, la masse de gaz sur le

microcantilever augmente jusqu'à sa flexion. Cette flexion permet de mettre en évidence l'absorption du gaz et par contact de la poutre avec une électrode permet l'acheminement d'un signal électrique. Ce dispositif ne permet pas de donner une concentration exacte de gaz, mais seulement une information sur la présence en quantité assez importante de celui-ci.

#### 1.4.1.2 Détection de gaz par propagation d'ondes acoustiques

Cette détection est basée sur les propriétés piézoélectriques du matériau utilisé. Les capteurs à ondes acoustiques sont donc constitués de deux paires d'électrodes supportées par un matériau piézoélectrique. On distingue deux types de détecteur à ondes acoustiques [62] :

- Les ondes acoustiques de surface (ou SAW pour surface acoustic wave) : l'onde acoustique se propage à la surface du matériau. Une onde de surface est créée sur l'une des paires d'électrode. Cette onde se propage à la surface du matériau piézoélectrique et est ensuite détectée par l'autre paire d'électrodes. Les capteurs à ondes acoustiques de surface détectent une substance chimique par une mesure de la perturbation qu'elle engendre dans la propagation d'onde à la surface du matériau piézoélectrique.
- Les microbalances à quartz (ou QCM pour quartz crystal microbalance, Figure 1.29) : l'onde acoustique se propage dans tout le volume. Le matériau soumis à un champ électrique bien orienté va subir une déformation élastique. Si le champ est généré par un potentiel alternatif, le matériau va vibrer de façon périodique suite à la propagation d'ondes acoustiques en son sein. La fréquence de cette vibration dépend de plusieurs paramètres dont la masse de matière mise en vibration.



Figure 1.29 : Schéma d'une microbalance à quartz

Lors de la miniaturisation des dispositifs, la sensibilité au gaz est augmentée [67]. Un intérêt pour les nanopoutres appelées NEMS (système électro-mécanique nanométrique) est donc apparu. Un courant électrique est appliqué sur la poutre, permettant de la mettre en résonance, et sa fréquence de vibration est mesurée. Cette fréquence de vibration est dépendante de la masse adsorbée sur la poutre (par l'intermédiaire de la couche sensible à sa surface).

Le principal inconvénient de la détection gravimétrique de gaz est lié au manque de sélectivité. En effet, il est difficile pour un dispositif gravimétrique unique de faire une distinction entre différents gaz issus d'un mélange complexe. Une solution prometteuse consiste à coupler une colonne de chromatographie en phase gazeuse en amont du dispositif de détection. La chromatographie permet en effet de séparer les constituants d'un mélange gazeux via l'utilisation d'une colonne fonctionnalisée. La miniaturisation de ce dispositif à l'aide des techniques de la microélectronique (un exemple est présenté sur la Figure 1.30) permet son intégration avec des NEMS [67]. Les colonnes de chromatographie ne sont pas utilisées exclusivement couplées aux nano-poutres, mais elles peuvent également être utilisées pour la séparation des gaz dans tous les capteurs de gaz où la couche sensible utilisée n'est pas sélective.

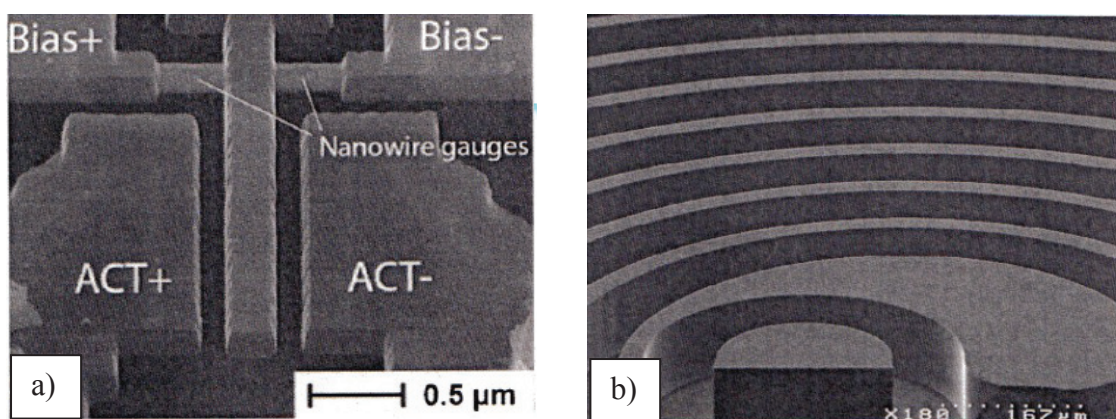


Figure 1.30 : Image MEB d'une a) poutre nanométrique [67] b) colonne de chromatographie [67]

L'un des éléments le plus important pour la fabrication d'un capteur de gaz gravimétrique est donc la couche mince sensible utilisée. Suivant les gaz à détecter et l'éventuelle sélectivité attendue, différents matériaux ont été étudiés dans la littérature.

#### 1.4.2 Couches sensibles utilisées

Les composés organiques volatils (COVs) peuvent avoir de sérieux impacts sur la santé et l'environnement. C'est pour cela que de nombreuses études ont été menées et développées dans la littérature, notamment sur les COVs aromatiques, dont même de très faibles concentrations (ppm) peuvent nuire à la santé. Nous nous sommes focalisés sur la détection du toluène qui est un gaz représentatif de la famille des BTEX (pour Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes). Un grand nombre de matériaux ont déjà été développés dans le cadre de la détection gravimétrique des BTEX. Dans le Tableau 1.4 se trouve une liste, non exhaustive, de différents matériaux développés (majoritairement déposés par spin-coating ou dip-coating) et utilisés comme couche sensible dans des capteurs de gaz.

Tableau 1.4 : Exemple de couches sensibles utilisées dans la détection de certains gaz pour des capteurs de gaz gravimétriques

Couche sensible	Type de détecteur	Gaz détectés	Référence
Dérivé du polysiloxane	SAW	Méthylphosphonate de diméthyle	[68]
Polymère plasma synthétisé à partir d'hexaméthylsiloxane $O-[Si(CH_3)_3]_2$	QCM	Ethanol, Méthanol, Benzène, Chloroforme	[69]
Polyisobutylène $\{CH_2-C(CH_3)_2\}_n$ Polyéthylèneimine $\{CH_2-CH_2-NH\}_n$	QCM/SAW	Iso-octane, Toluène, Perchloroéthylène	[70]
Poly(épichlorhydrine) $\{O-C(CH_2Cl)-CH_2\}_n$	QCM/SAW	Toluène	[71]
Polybutadiène $\{CH_2-CH=CH-CH_2\}_n$	QCM/SAW/ Poutre en poly(méthacrylate de méthyle) avec un film piézoélectrique de polyfluorure de vinylidène	Toluène	[72]
Poly(diméthylsiloxane) $\{O-Si(CH_3)_2\}_n$	QCM/SAW	Toluène	[73]
Huile de lin (composée d'acide gras)	QCM	Toluène	[74]
Polythiophène $\{C_4H_2S\}_n$ Poly(3-méthyl thiophène) Poly(thiophène-co-aniline)	QCM	Eau, Toluène, p-Xylène, Ethanol, Octan-1-ol, Acétonitrile, Acétone, Acide Acétique	[75]
Multi-feuillets de nanotubes de carbone	QCM	BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes), Aldéhydes, Amines, Ethanol, Méthanol, Acétone, Acétate d'éthyle	[76]

Liquide ionique (C <sub>4</sub> mimNTf <sub>2</sub> , C <sub>4</sub> mimPF <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> mimCl)	QCM	Ethanol, Acétone, Di- chlorométhane, Toluène	[77]
Ni(SCN) <sub>2</sub> (4-picoline) <sub>4</sub>	QCM	Toluène, Benzène, Tri- chloréthylène, Perchlo- roéthylène, Tétrachlo- rure de carbone	[78]
Phtalocyanine (C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> N <sub>8</sub> )	QCM	Benzène, Toluène, Pyri- dine, Pyrrole, m-Xylène	[79]

Pour pouvoir comparer l'affinité de ces différentes couches minces au gaz qu'elles permettent de détecter, un facteur de mérite est parfois utilisé : le facteur K.

#### 1.4.3 Coefficient de partage K

Pour un même type de capteur de gaz, plusieurs couches sensibles peuvent être utilisées. Pour pouvoir comparer la sensibilité des capteurs de gaz entre eux, et ainsi savoir si une couche sensible détecte un gaz, le facteur K, appelé coefficient de partage peut être utilisé.

Quand le gaz arrive dans l'environnement du capteur, une partie de celui-ci se trouve dans la phase gazeuse en dehors, alors qu'une autre partie du gaz pénètre dans la couche sensible du capteur (Figure 1.31).

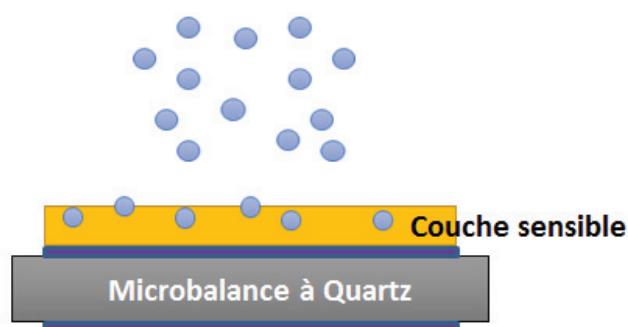


Figure 1.31 : Exemple d'un capteur de gaz (microbalance à quartz) soumis à un gaz (●)

On définit alors le ratio entre la concentration du gaz dans la couche sensible ( $c_s$ ) sur la concentration du gaz dans la phase vapeur ( $c$ ) par le coefficient de partage K [80].

$$K = \frac{c_s}{c} \quad (I.1)$$



Dans le cas d'un capteur gravimétrique à ondes acoustiques,

$$c_s = \frac{\Delta m}{M S e} \quad (I.2)$$

avec  $\Delta m$  la variation de masse (g) du capteur de gaz,  $M$  la masse molaire du gaz ( $\text{g.mol}^{-1}$ ),  $S$  ( $\text{m}^2$ ) la surface de l'électrode and  $e$  (m) l'épaisseur de la couche sensible.  $K$  est alors donné par :

$$K = \frac{1}{c} \frac{\Delta m}{M S e} \quad (I.3)$$

$K$  est décrit comme un paramètre important dans la littérature [81], une valeur du coefficient de partage  $K$  élevée suggère une forte affinité entre le gaz et la couche sensible du capteur.

La variation de masse ( $\Delta m$ ) peut être corrélée à la variation de fréquence ( $\Delta f$ ) pour un capteur de gaz gravimétrique pour une couche mince fine et non visqueuse. D'après l'équation de Sauerbrey [82] :

$$\Delta m = -\frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2 f_0^2} S \Delta f \quad (I.4)$$

avec  $S$  ( $\text{m}^2$ ) la surface de l'électrode,  $f_0$  (Hz) la fréquence d'actionnement,  $\rho_q$  la densité du matériau piézoélectrique et  $\mu_q$  son module de cisaillement ou de rigidité.

Le facteur  $K$  est donc mesuré pour chaque gaz analysé et une même couche sensible peut donner des valeurs différentes suivant les gaz comme détaillées dans le Tableau 1.5. Il est à noter que pour pouvoir comparer la sensibilité d'une couche mince à plusieurs gaz, le facteur  $K$  est extrapolé dans des conditions d'infinie dilution ; il est alors noté  $K_0$ .

Il est souvent difficile de pouvoir comparer toutes les couches sensibles reportées dans la littérature car peu d'auteurs donnent les indications nécessaires au calcul de cette grandeur.

Tableau 1.5 : Comparaison des sensibilités au toluène et au benzène de différents matériaux par l'intermédiaire du facteur  $K_0$ 

Couche sensible étudiée	Valeur du facteur $K_0$ obtenue pour des va- peurs de toluène	Valeur du facteur $K_0$ obtenue pour des va- peurs de benzène	Références
Poly(isobutylène)	2300	400	[71]
Poly(épichlorhydrine)	3100	-	
Poly(butadiène)	2120	-	
Poly(diméthylsiloxane)	1260	400	[83]
Ni(SCN) <sub>2</sub> (4-picoline) <sub>4</sub>	40 000	27 000	[78]
SiOCH : Synthétisé à partir des précurseurs OMCTS (Octaméthylcyclotetrasiloxane) DEMS (Diéthoxyméthylsilane)	3000  14 000	-  -	[84]

Ces différentes valeurs du facteur  $K_0$  pourront être directement utilisées lors de la comparaison des performances des couches minces développées et détaillées dans les chapitres suivants.

## 1.5 Etude du dépôt iCVD de couches minces de polymères utilisées dans les capteurs de gaz : les enjeux

Les paragraphes précédents ont permis de mettre en évidence que la technique de dépôt par iCVD (dépôt chimique en phase vapeur amorcée *in situ*), bien que récente, permet de synthétiser des polymères en couche mince avec des avantages que les autres techniques de CVD ne proposent pas (conformité, faibles températures de dépôt, conservation du groupement fonctionnel du monomère dans le polymère). Ce travail de thèse porte sur l'étude de la synthèse de polymère en couche mince par iCVD dans le but de détecter des gaz de la famille des COVs, plus particulièrement le toluène. L'absence de solvant dans cette technique de croissance de polymères permet de garder intacts les composants du dispositif à réaliser, qui peuvent parfois être fragiles. Dans le cas de la fonctionnalisation de capteurs de gaz à base de NEMS, cette technique de dépôt en phase vapeur est idéale. Elle sera pour la première fois employée pour la synthèse de film mince sensible utilisé dans des capteurs de gaz gravimétriques.

Les questions auxquelles les travaux tenteront de répondre portent principalement sur la mise au point de la croissance de couches minces de polyméthacrylates, sur l'étude des mécanismes de polymérisation en iCVD

et des similitudes avec la polymérisation en masse. Dans un dernier temps, une étude sur l'amélioration de la détection du toluène par les polymères sera également réalisée.

Un grand nombre de paramètres du procédé iCVD peuvent être variés pour le dépôt de couches minces de polymères. C'est ainsi que le chapitre 2 est consacré à la description des différents paramètres procédés (par exemple : la pression du réacteur, la température du substrat, le débit d'amorceur). L'impact de ces paramètres sur le polymère synthétisé sera également détaillé. Pour ce faire, le polymère étudié sera le poly(méthacrylate de néopentyle) illustré sur la Figure 1.32. Le choix de ce dernier, qui sera expliqué plus en détail dans le manuscrit, est lié aux capacités de réponse de ce polymère aux gaz d'intérêt.

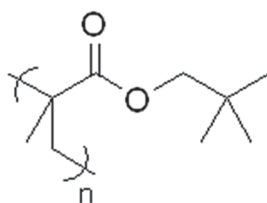


Figure 1.32 : Poly(méthacrylate de néopentyle)

Le mécanisme proposé pour la synthèse des polymères sur des substrats en couche mince par iCVD fait intervenir une polymérisation radicalaire. Le chapitre 3 permettra de le valider et s'intéressera à la caractérisation des polymères synthétisés. Ainsi, une étude cinétique de la croissance des films minces sera présentée, permettant de mettre en évidence pour la première fois à notre connaissance, l'existence de différents régimes de croissance pour le poly(méthacrylate de néopentyle). Ce travail permettra de proposer un mécanisme complet de la polymérisation en iCVD.

Enfin, le chapitre 4 détaillera les résultats obtenus sur les capteurs de gaz fonctionnalisés avec les différents polymères synthétisés par iCVD au cours de cette thèse. Les performances des polymères pour la détection de toluène seront étudiées à l'aide de microbalance à quartz. L'impact de l'épaisseur et de la composition chimique des polymères sur le facteur K sera tout particulièrement analysé.

## 1.6 Bibliographie

- [1] A. Kubono and N. Okui. *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 389–438.
- [2] J.-H. Park and T. S. Sudarshan. *Chemical Vapor Deposition.* **2001**, ASM International.
- [3] A. M. Coclite *et al.* *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5392–5423.
- [4] R. Sreenivasan and K. K. Gleason. *Chem. Vap. Depos.* **2009**, *15*, 77–90.
- [5] M. E. Alf *et al.* *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1993–2027.
- [6] G. Ozaydin-Ince, A. M. Coclite, and K. K. Gleason. *Rep. Prog. Phys. Phys. Soc. G. B.* **2012**, *75*, p. 016501.
- [7] S. H. Baxamusa, S. G. Im, and K. K. Gleason. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, p. 5227.
- [8] W. F. Gorham, *J. Polym. Sci. [A1]*. **1966**, *4*, 3027–3039.
- [9] S. Rogojevic, J. A. Moore, and W. N. Gill. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **1999**, *17*, 266–274.
- [10] K. M. Vaeth and K. F. Jensen. *Macromolecules.* **1998**, *31*, 6789–6793.
- [11] P. Kramer, A. K. Sharma, E. E. Hennecke, and H. Yasuda. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 475–491.
- [12] J. B. Fortin and T.-M. Lu. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1945–1949.
- [13] J. R. Salem, F. O. Sequeda, J. Duran, W. Y. Lee, and R. M. Yang. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **1986**, *4*, 369–374.
- [14] M. Iijima and Y. Takahashi. *Macromolecules.* **1989**, *22*, 2944–2946.
- [15] Y. Takahashi, M. Iijima, K. Inagawa, and A. Itoh. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **1987**, *5*, 2253–2256.
- [16] S. J. Limb, D. J. Edell, E. F. Gleason, and K. K. Gleason. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 1489–1502.
- [17] H. G. Pryce Lewis, D. J. Edell, and K. K. Gleason. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3488–3494.
- [18] M.S.J. Hashmi. *Comprehensive Materials Processing.* **2014**, *13*
- [19] A. Airoudj, F. Bally-Le Gall, and V. Roucoules. *J. Phys. Chem. C.* **2016**, *120*, 29162–29172.
- [20] A. Dirani, F. Wieder, V. Roucoules, A. Airoudj, and O. Soppera. *Plasma Process. Polym.* **2010**, *7*, 571–581.
- [21] J. Bassil, S. Roualdès, V. Flaud, and J. Durand. *J. Membr. Sci.* **2014**, *461*, 1–9.
- [22] M. Reinholdt *et al.* *Membranes.* **2012**, *2*, 529–552.
- [23] K. K. S. Lau, H. G. Pryce Lewis, S. J. Limb, M. C. Kwan, and K. K. Gleason. *Thin Solid Films.* **2001**, *395*, 288–291.
- [24] A. Asatekin *et al.* *Mater. Today.* **2010**, *13*, 26–33.
- [25] D. C. Borrelli, S. Lee, and K. K. Gleason. *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 7223–7231.
- [26] N. J. Trujillo, M. C. Barr, S. G. Im, and K. K. Gleason. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3968–3972.
- [27] S. H. Baxamusa, S. G. Im, and K. K. Gleason. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP.* **2009**, *11*, 5227–5240.
- [28] S. G. Im and K. K. Gleason. *Macromolecules.* **2007**, *40*, 6552–6556.
- [29] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 3688–3694.
- [30] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9189–9194.
- [31] K. Chan and K. K. Gleason. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 3890–3894.
- [32] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 3695–3703.
- [33] T. P. Martin *et al.* *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9400–9405.
- [34] J. Xu and K. K. Gleason. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2011**, *3*, 2410–2416.
- [35] K. Chan and K. K. Gleason. *Chem. Vap. Depos.* **2005**, *11*, 437–443.
- [36] M. Gupta and K. K. Gleason. *Thin Solid Films.* **2006**, *515*, 1579–1584.
- [37] S. Nejadi and K. K. S. Lau. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 419–423.
- [38] P. D. Haller, R. J. Frank-Finney, and M. Gupta. *Macromolecules.* **2011**, *44*, 2653–2659.
- [39] R. Bakker, V. Verlaan, C. H. M. van der Werf, J. K. Rath, K. K. Gleason, and R. E. I. Schropp. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9422–9425.
- [40] C. D. Petruczuk and K. K. Gleason. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6445–6450.
- [41] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Thin Solid Films.* **2008**, *516*, 674–677.
- [42] N. Chen, X. Wang, and K. K. Gleason. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *323*, 2–6.
- [43] Y. Mao and K. K. Gleason. *Langmuir.* **2004**, *20*, 2484–2488.
- [44] J. B. You, Y. Yoo, M. S. Oh, and S. G. Im. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, *6*, 4005–4010.

- [45] J. B. You, S. Y. Kim, Y. J. Park, Y. G. Ko, and S. G. Im. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids*. **2014**, *30*, 916–921.
- [46] S. G. Im, B.-S. Kim, L. H. Lee, W. E. Tenhaeff, P. T. Hammond, and K. K. Gleason. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1648–1654.
- [47] G. Chen, M. Gupta, K. Chan, and K. K. Gleason. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2205–2209.
- [48] R. Tao and M. Anthamatten. *Langmuir*. **2012**, *28*, 16580–16587.
- [49] R. Tao and M. Anthamatten. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1755–1760.
- [50] R. K. Bose and K. K. S. Lau. *Thin Solid Films*. **2011**, *519*, 4415–4417.
- [51] H.-J. Park *et al.* *Biomaterials*. **2014**, *35*, 9811–9823.
- [52] G. O. Ince, E. Armagan, H. Erdogan, F. Buyukserin, L. Uzun, and G. Demirel. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**, *5*, 6447–6452.
- [53] R. K. Bose and K. K. S. Lau. *Biomacromolecules*. **2010**, *11*, 2116–2122.
- [54] L. Montero, G. Gabriel, A. Guimerà, R. Villa, K. K. Gleason, and S. Borrós. *Vacuum*. **2012**, *86*, 2102–2104.
- [55] N. J. Trujillo, S. H. Baxamusa, and K. K. Gleason. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 742–750.
- [56] B. Chen, P. Kwong, and M. Gupta. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**, *5*, 12701–12707.
- [57] S. G. Im, K. W. Bong, C.-H. Lee, P. S. Doyle, and K. K. Gleason. *Lab. Chip*. **2009**, *9*, 411–416.
- [58] J. B. You, K.-I. Min, B. Lee, D.-P. Kim, and S. G. Im. *Lab. Chip*. **2013**, *13*, 1266–1272.
- [59] J. Xu and K. K. Gleason. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1732–1738.
- [60] J. B. You *et al.* *Lab. Chip*. **2015**, *15*, 1727–1735.
- [61] G. Ozaydin-Ince and K. K. Gleason. *Chem. Vap. Depos.* **2010**, *16*, 100–105.
- [62] N. Yamazoe. *Sensors and Actuators B: Chemical*. **2005**, *108*, 2–14.
- [63] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). *Aide-mémoire technique*. **2012**, ED 984.
- [64] A. Hulanicki, S. Glab, and F. Ingman. *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*.
- [65] J. Piccot. *Rapport de stage*. **2012**, CEA.
- [66] S. Fanget *et al.* *Sens. Actuators B Chem.* **2011**, *160*, 804–821.
- [67] O. Martin *et al.* *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *194*, 220–228.
- [68] W. Wang, S. He, S. Li, M. Liu, and Y. Pan. *Sensors*. **2011**, *11*, 1526–1541.
- [69] M. Boutamine, A. Bellel, S. Sahli, Y. Segui, and P. Raynaud. *Thin Solid Films*. **2014**, *552*, 196–203.
- [70] J. W. Grate. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2627–2648.
- [71] J. W. Grate, S. N. Kaganove, and V. R. Bhethanabotla. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 199–203.
- [72] N. Shiraishi, M. Kimura, and Y. Ando. *Microelectron. Eng.* **2014**, *119*, 115–121.
- [73] A. Mirmohseni and V. Hassanzadeh. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *79*, 1062–1066.
- [74] R. Das, S. Biswas, R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *185*, 293–300.
- [75] P. Si, J. Mortensen, A. Komolov, J. Denborg, and P. J. Møller. *Anal. Chim. Acta*. **2007**, *597*, 223–230.
- [76] E. S. Mañoso, R. Herrera-Basurto, B. M. Simonet, and M. Valcárcel. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *186*, 811–816.
- [77] X. Xu, H. Cang, C. Li, Z. K. Zhao, and H. Li. *Talanta*. **2009**, *78*, 711–716.
- [78] H. O. Finklea, M. A. Phillippi, E. Lompert, and J. W. Grate. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1268–1276.
- [79] C. Fietzek *et al.* *Sens. Actuators B Chem.* **1999**, *57*, 88–98.
- [80] J. W. Grate, S. J. Patrash, S. N. Kaganove, and B. M. Wise. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1033–1040.
- [81] R. A. McGill, M. H. Abraham, and J. W. Grate. *Chemtech*. **1994**, *24*, 27–37.
- [82] G. Sauerbrey. *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206–222.
- [83] A. Hierlemann, E. T. Zellers, and A. J. Ricco. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3458–3466.
- [84] J. El-Sabahy, Thèse de doctorat "Couches minces organo-siliciées déposées par PECVD pour la fonctionnalisation de capteurs de gaz". **2015**

# Chapitre 2 Procédé d'iCVD : technique expérimentale et impact des paramètres du procédé

---

2.1	Introduction.....	45
2.2	Equipement industriel pour le dépôt iCVD.....	45
2.2.1	Les spécifications de la microélectronique.....	45
2.2.2	Description de l'équipement d'iCVD.....	46
2.2.3	Description du déroulement d'un procédé.....	48
2.3	Impact des paramètres du procédé.....	50
2.3.1	Paramètres influençant la concentration en radicaux.....	51
2.3.1.1	Température du filament.....	51
2.3.1.2	Distance filament/substrat.....	56
2.3.1.3	Débit d'amorceur.....	58
2.3.2	Paramètres influençant la concentration en monomère.....	60
2.3.2.1	Pression dans le réacteur.....	60
2.3.2.2	Débit de monomère.....	62
2.3.2.3	Température du substrat.....	64
2.3.3	Paramètre important : $P_m/P_{sat}$ (pression partielle en monomère / pression de vapeur saturante).....	67
2.4	Conclusions : grande variabilité des paramètres du procédé.....	70
2.5	Bibliographie.....	72

---



## 2.1 Introduction

La technique d'iCVD, permettant la synthèse de polymères et leur dépôt en couches minces sur des surfaces de nature variée, peut être utilisée pour de nombreuses applications dont les capteurs de gaz. Ces capteurs, fabriqués avec les standards de la microélectronique, nécessitent des conditions de traitement spécifiques. C'est pourquoi dans ce chapitre est détaillé l'équipement de dépôt iCVD spécialement conçu pour répondre aux exigences des nanotechnologies, et utilisé pour nos expériences. L'installation de l'équipement ainsi que sa mise en marche ont fait partie des travaux de thèse. Par la suite, une attention particulière est accordée à l'étude de l'influence des paramètres du procédé sur la synthèse de polymères. Enfin, au fil des expériences, un paramètre procédé important ( $P_m/P_{sat}$  où  $P_m$  représente la pression partielle en monomère et  $P_{sat}$  la pression de vapeur saturante en monomère) est mis en évidence ; celui-ci influe notamment sur l'épaisseur du film mince et la masse molaire du polymère.

## 2.2 Equipement industriel pour le dépôt iCVD

L'équipement de dépôt appelé TEL iCVD est un équipement conçu par la société Tokyo Electron Limited (TEL) dans le but de fournir une solution industrielle de synthèse et de dépôt de polymères par iCVD, principalement dans le domaine de la microélectronique.

### 2.2.1 Les spécifications de la microélectronique

Les dispositifs (ici des capteurs de gaz à base de NEMS) devant être fonctionnalisés avec une couche mince de polymère sont nanométriques; ils sont donc réalisés à partir de procédés de la microélectronique et fabriqués à partir de substrats de silicium. Ces substrats ont une épaisseur de 725  $\mu\text{m}$  et un diamètre de 200 mm.

La fabrication de composants de la microélectronique à partir de silicium requiert de nombreuses exigences (détaillées dans le Tableau 2.1) afin d'assurer la fiabilité des dispositifs obtenus. L'équipement TEL iCVD a été conçu spécialement pour répondre à ces exigences. Ce chapitre est consacré principalement à la description de cet équipement et aux premières démarches qu'a nécessité sa prise en main.



Tableau 2.1 : Exigences liées au domaine de la microélectronique

Spécifications de la microélectronique	Environnement de travail
<p>- <u>Contrôle de la contamination métallique</u> : certains métaux, typiquement l'or ou le fer, dégradent les propriétés semi-conductrices du silicium, et donc ne peuvent être utilisés ou qu'en très faible quantité (exemple de la limitation du fer : <math>&lt;10^{11}</math> atome.cm<sup>2</sup>).</p> <p>- <u>Contrôle particulière</u> : la taille et le nombre de particules (métaux, atomes, poussières...) sont contrôlés pour éviter que ces particules ne soient incorporées au cours des procédés pouvant entraîner des bulles ou des défauts des couches minces nanométriques formées. De plus, les objets réalisés étant miniatures (certaines dimensions peuvent atteindre quelques dizaines de nanomètres), une contamination par une poussière ou un cheveu (~100 µm) peut être une cause de défaillance pour le dispositif.</p>	<p><u>Travail en salle blanche</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Flux d'air laminaire : permettant de plaquer les particules au sol.</li> <li>- Hygrométrie et température contrôlées : environnement constant.</li> <li>- Tenue de travail : combinaison et gants.</li> <li>- Pas de contact direct avec les substrats : utilisation de pipettes à vide pour prendre les substrats et de boîtes de stockage.</li> </ul>

### 2.2.2 Description de l'équipement d'iCVD

L'équipement d'iCVD est constitué d'une partie visible dans la salle blanche et d'une partie se trouvant derrière le mur blanc, accessible par un doigt gris (environnement où l'air est moins propre et où les opérations de maintenance peuvent avoir lieu sans dégrader l'environnement de la salle blanche). Dans la partie visible (Figure 2.1) se trouve le sas de chargement des substrats et l'ordinateur de contrôle de l'équipement. L'équipement est construit pour recevoir des substrats de silicium de 200 mm de diamètre, ou des coupons déposés sur un porte-substrat de 200 mm. Le sas de chargement est généralement sous vide, sauf lors des opérations de chargement/déchargement des substrats. L'ordinateur est relié constamment à l'équipement, et tous les paramètres (présentés par la suite) peuvent être pilotés à l'aide d'un logiciel adapté.

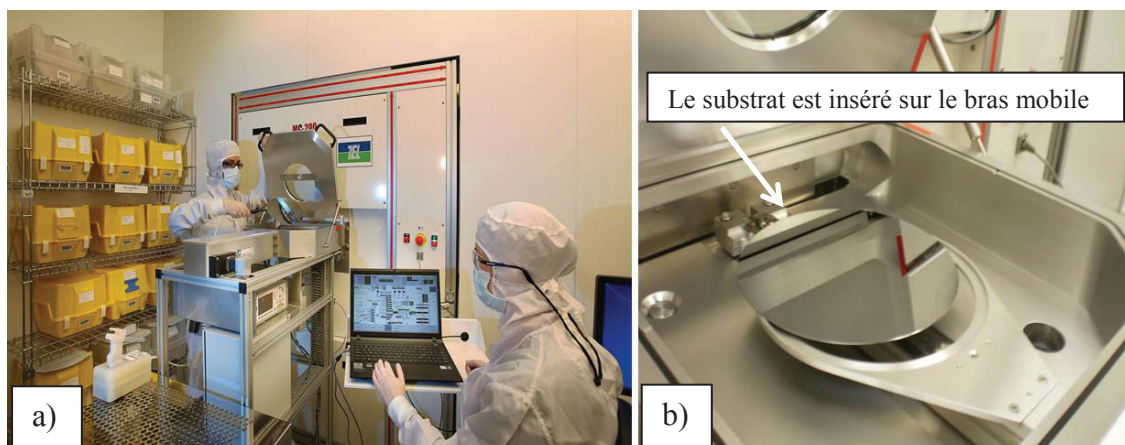


Figure 2.1 : Photos de l'équipement d'iCVD utilisé pour les travaux de thèse et visible depuis la salle blanche a) vue d'ensemble et sas de chargement des substrats ouvert b) substrat de 200 mm et bras mobile permettant d'apporter les substrats dans la chambre de réaction

Dans la partie non visible depuis la salle blanche, se trouvent la chambre de réaction, le panneau électrique, ainsi que les réservoirs de précurseurs employés (ampoule de stockage). La chambre de réaction est une chambre cylindrique. En bas de celle-ci se trouve l'emplacement du substrat, celui-ci est disposé en son centre et il y a un espace de quelques centimètres entre les bords du substrat et les murs de la chambre, pour permettre de positionner le substrat de manière répétable. En haut de la chambre se trouvent des filaments disposés en serpentin et réalisés en alliage Nickel-Chrome (Figure 2.2). Le porte substrat dispose d'une motorisation verticale, lui permettant de faire varier de façon précise et répétable la distance entre le substrat et les filaments.

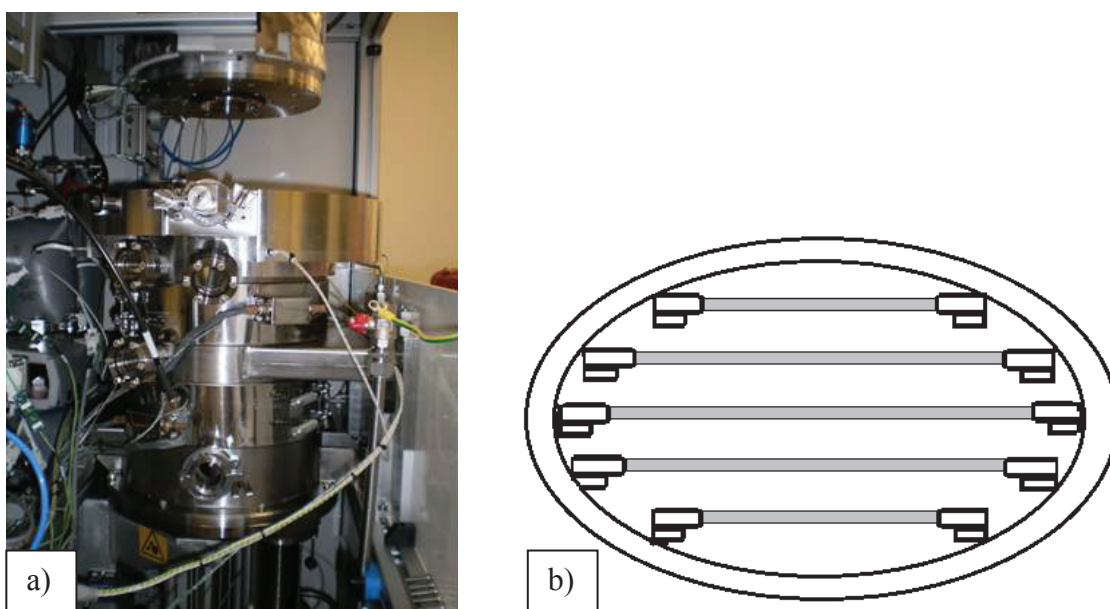


Figure 2.2 : Photos de l'équipement de iCVD utilisé pour les travaux de thèse et non visible depuis la salle blanche a) chambre de réaction b) schéma de la disposition des filaments dans la chambre

Les précurseurs sont utilisés sous forme liquide sans purification préalable. L'amorceur est placé dans une ampoule thermostatée à 27°C et reliée à la chambre de réaction par un tuyau également thermostaté. Grâce à ces thermostats et à une différence de pression avec la chambre, l'amorceur passe donc sous forme gazeuse et est introduit directement dans la chambre de réaction. La quantité d'amorceur injectée est contrôlée par un débitmètre. Les monomères sont placés dans une ampoule à température ambiante. Chaque monomère possède sa propre ligne d'injection dans la chambre. Le monomère liquide est poussé jusqu'à l'injecteur par ajout d'un gaz neutre (argon) dans l'ampoule de stockage. Il existe deux types d'injecteurs appelés :

- injecteur doseur : le monomère liquide arrive à l'injecteur et est vaporisé directement dans la chambre. Cet injecteur rend possible l'utilisation de monomères en grande concentration, ainsi que des monomères très visqueux.

- injecteur standard : cet injecteur est composé de deux parties. Une première où le monomère liquide arrive et où celui-ci est mélangé à un gaz neutre (argon) dans un second temps. Le mélange monomère-gaz neutre est ensuite pulvérisé dans la chambre sous la forme de très fines gouttelettes assimilées à un mélange gazeux.

Sur l'équipement iCVD que nous avons utilisé a été installé un injecteur doseur et trois injecteurs standards, permettant d'injecter simultanément plusieurs monomères si nécessaire. L'utilisation de précurseurs sensibles à l'air est rendue possible par l'utilisation exclusive de gaz neutre dans les lignes d'injection.

Il est à noter qu'une ampoule d'un solvant de nettoyage (dans notre cas le toluène) est également connectée, permettant si nécessaire, de nettoyer les lignes de monomères ou les injecteurs.

La température du substrat peut être contrôlée entre -10 et +120 °C grâce à l'utilisation d'un système de serpentins à circulation d'huile placé au-dessous du porte substrat. Durant le procédé, les murs de la chambre sont maintenus à une température toujours supérieure à celle du substrat afin d'éviter toute condensation des précurseurs sur les parois de la chambre.

### 2.2.3 Description du déroulement d'un procédé

Avant chaque utilisation de l'équipement, un conditionnement de la ligne du monomère utilisé et de la chambre de réaction est nécessaire. On s'assure ainsi que le débit de monomère envoyé est constant et stable, et que d'éventuels résidus dans la chambre de réaction n'impactent pas les résultats sur les expériences de la journée. Pour cela, le monomère est injecté pendant quelques minutes dans la chambre en s'assurant que le débit demandé se stabilise à la bonne valeur. Puis, un conditionnement (un dépôt) de la chambre est réalisé (seulement en début d'utilisation, et pour une journée).

A ce stade, l'équipement est prêt pour la réalisation de dépôts. La Figure 2.3 permet d'illustrer les éléments présents lors d'un dépôt iCVD.

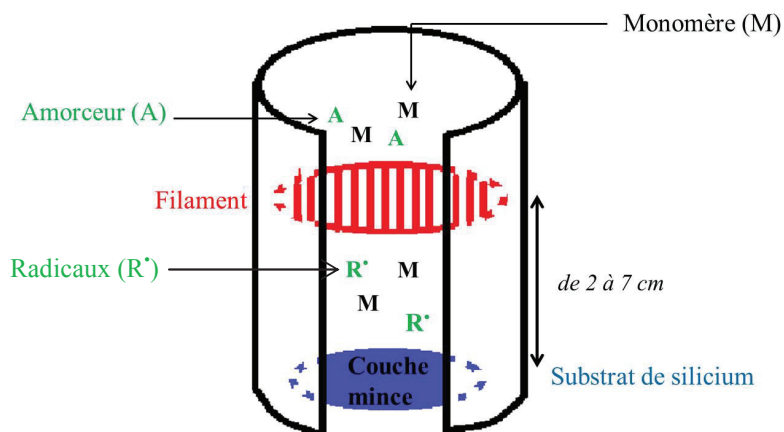


Figure 2.3 : Schéma de la chambre de réaction de iCVD sous vide (M : monomère, A : amorceur, R' : radical)

Le dépôt est démarré automatiquement par l'intermédiaire d'un protocole créé selon les besoins. Celui-ci permet notamment de contrôler :

- la pression et la température de la chambre, des murs de la chambre, des injecteurs et de l'huile refroidissant le substrat,
- la distance entre le substrat et le filament,
- les débits du monomère et de l'amorceur,
- l'allumage du filament ainsi que sa température (modifiée en jouant sur le courant imposé au filament). Un pyromètre, placé au niveau des filaments, permet la lecture de la température,
- la durée du dépôt.

A la fin du dépôt, un gaz neutre est envoyé pendant quelques minutes pour purger la chambre.

Dans la suite du chapitre, les paramètres du procédé et leur influence sur le dépôt par iCVD sont présentés. Comme mentionné plus haut, ces études ont permis d'optimiser l'utilisation de l'appareil dont la mise en service a débuté pour les travaux de thèse. Une multitude de paramètres peut être changée. Pour aider à la compréhension du mécanisme de croissance des couches minces de polymère, une étude a été menée pour identifier les paramètres les plus importants.

Les méthodes employées pour caractériser les couches minces de polymère sont décrites en annexe et sont principalement :

- l'ellipsométrie spectroscopique : pour une mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches. Une moyenne de ces mesures est donnée sur 49 points répartis sur l'ensemble du substrat,
- la spectroscopie infrarouge : pour une information sur la structure chimique des polymères synthétisés. La mesure est réalisée au centre du substrat,
- la chromatographie d'exclusion stérique : pour une estimation de la masse molaire et de la dispersité des polymères.

### 2.3 Impact des paramètres du procédé

Pour cette étude, le polymère étudié est le poly(méthacrylate de néopentyle) (poly(npMa)) illustré sur la Figure 2.4. Celui-ci est synthétisé à partir du peroxyde de tert-butyle (TBPO) utilisé comme amorceur, et du méthacrylate de néopentyle (npMa).

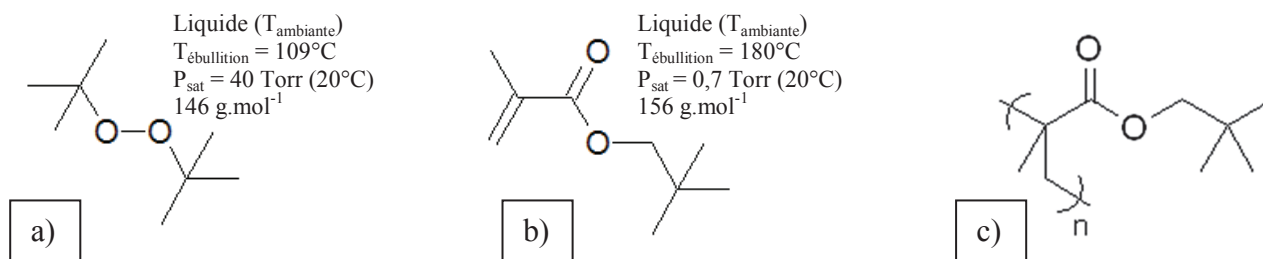


Figure 2.4 : Structures chimiques de a) l'amorceur TBPO, b) du monomère npMa et c) du polymère synthétisé le poly(méthacrylate de néopentyle) poly(npMa)

Le premier résultat marquant de nos travaux est la réussite de la synthèse du poly(méthacrylate de néopentyle) par iCVD sur des substrats de silicium de 200 mm de diamètre. Un film de polymère propre est obtenu. La Figure 2.5 montre le résultat du dépôt d'un film de poly(npMa). Un contrôle visuel donne une première indication sur la bonne qualité du film, notamment sur la continuité de celui-ci. Le polymère a été déposé sur toute la surface du silicium avec une épaisseur contrôlée (dans ce cas environ 200 nm avec une non-uniformité de 15 %). De plus, la masse du polymère formé sur un substrat reste très faible lors d'un procédé iCVD. En moyenne, pour un film de 200 nm, 6 mg de polymère recouvre le silicium. Suivant les caractérisations entreprises, et la nécessité de séparer le polymère du substrat, cette quantité peut encore être diminuée (2 - 4 mg).

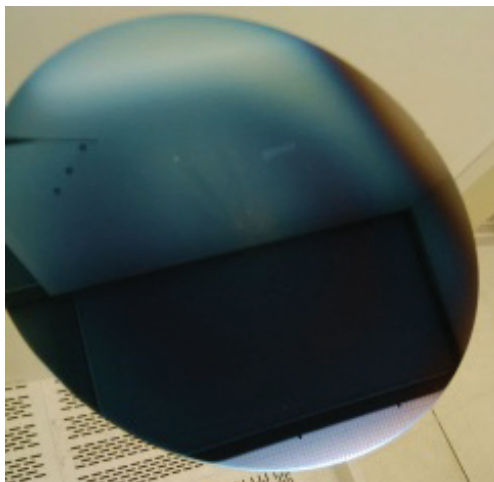


Figure 2.5 : Photo d'un substrat de silicium après dépôt d'une couche de poly(npMa) synthétisée par iCVD (~ 200 nm)

Chaque paramètre procédé a été varié indépendamment, et les résultats de ces études sont présentés ci-dessous.

### 2.3.1 Paramètres influençant la concentration en radicaux

#### 2.3.1.1 Température du filament

Le filament a un rôle primordial dans la formation des radicaux à partir de l'amorceur. En effet, celui-ci est à l'origine de la coupure homolytique de l'amorceur sous l'effet de la température. Dans cette étude, différentes températures de filament ont été estimées à partir du courant qui lui a été imposé. En effet, la température du filament est mesurée par un pyromètre si ces dernières sont supérieures à 255°C. Pour des températures plus faibles, une estimation du courant à imposer est choisi d'après une courbe d'étalonnage température = f(courant) pour obtenir la température visée.

Les autres paramètres du procédé, comme décrits dans le Tableau 2.2, restent inchangés.

Tableau 2.2 : Paramètres du procédé utilisés lors de l'étude sur l'influence de la température du filament

Courant appliqué (A)	$T_{\text{filament}}$ (°C)	Distance Filament-Substrat (cm)	Pression (Torr)	Débit TBPO (sccm*)	Débit npMa (g.min <sup>-1</sup> )	$T_{\text{substrat}}$ (°C)	Temps de dépôt (min)
2,0	172	4,34	1	8 (0,055 g.min <sup>-1</sup> )	0,136	21	20
2,5	196						
3,0	221						
4,0	268						

\*Pour information, le débit de l'amorceur est donné en sccm, unité communément utilisée dans les équipements industriels de CVD, qui signifie « standart cubic centimeters per minute » ou centimètre cube par minute dans les conditions standards de pression ( $10^5$  Pa) et de température (273 K), soit noté  $\text{cm}^3.\text{min}^{-1}$ . Le détail de la conversion en  $\text{g}.\text{min}^{-1}$  est donné en annexe.

Une température trop faible du filament ne conduit pas à la formation de polymère sur le substrat. Ainsi, la Figure 2.6 montre l'évolution de l'épaisseur moyenne du film mince en fonction de la température du filament utilisée lors du dépôt pour une durée de dépôt de 20 min. Une épaisseur nulle de la couche mince de polymère est mesurée pour une température de filament de 172°C. A partir de 190°C, l'épaisseur mesurée devient non nulle et croît avec la température du filament (dans la gamme étudiée  $T_{\text{filament}} = [190-268^\circ\text{C}]$ ).

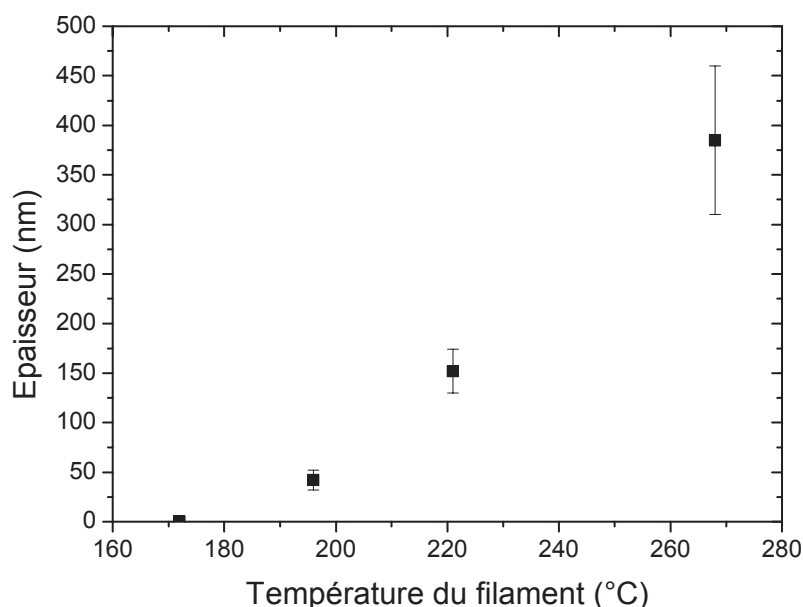


Figure 2.6 : Evolution de l'épaisseur moyenne du film de poly(npMa) synthétisé par iCVD en fonction de la température du filament (température du filament étudiée entre 172 et 268°C). Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{substrat}} = 21^\circ\text{C}$ ,  $\text{Distance}_{\text{filament/substrat}} = 4,34$  cm, Pression = 1 Torr, Débit TBPO = 8 sccm, Débit npMa = 0,136  $\text{g}.\text{min}^{-1}$ , Durée du dépôt = 20 minutes

Une température minimale de 190°C est donc nécessaire dans ce cas pour obtenir un dépôt. Cette température semble élevée au vu de la nature de l'amorceur, un peroxyde. La liaison oxygène-oxygène sera la première liaison à rompre avec la température, l'énergie de cette liaison est la plus faible de la molécule (157 kJ.mol<sup>-1</sup>)[1]. Les réactions radicalaires mettant en jeu le peroxyde de tert-butyle se déroulent généralement à des températures plus faibles, de l'ordre de 125°C [2]. Néanmoins, cette différence peut être attribuée à la décomposition de l'amorceur en phase gazeuse [3] dans notre système.

L'amorceur TBPO utilisé, sous l'effet de la température, peut former des radicaux comme décrit dans la Figure 2.7.a.

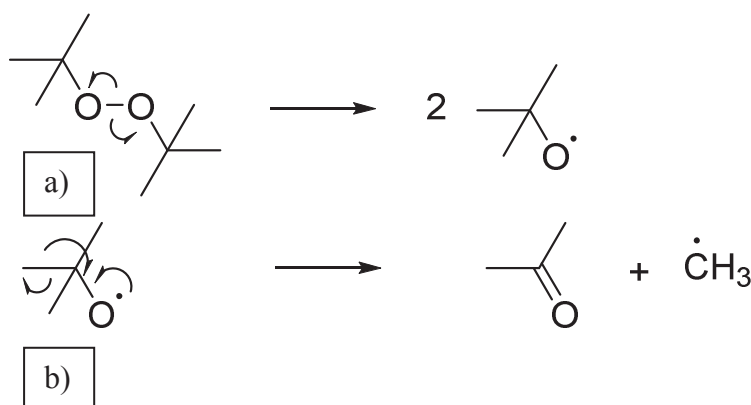


Figure 2.7 : a) Réaction de décomposition de l'amorceur TBPO en radicaux sous l'effet de la température et b) Scission  $\beta$  des radicaux formés également sous l'effet de la température en phase gazeuse

G. Ozaydin-Ince et al. [4] ont mis en évidence que la décomposition de l'amorceur TBPO se produisait bien comme décrit sur la Figure 2.7.a jusqu'à une température de 270°C (dans leurs conditions expérimentales : 200 mTorr, débit<sub>TBPO</sub> = 4,5 sccm et débit<sub>azote</sub> = 1,5 sccm). Au-delà, une scission  $\beta$  des radicaux a été mise en évidence par l'analyse de spectres infrarouges dans la phase gazeuse comme illustré sur la Figure 2.7.b [4].

Ainsi, pour éviter de former des radicaux de natures différentes, les températures du filament ont été choisies en dessous de 270°C pour l'ensemble de nos expériences.

L'épaisseur finale de la couche augmente linéairement avec la température du filament dans la zone étudiée, pour des températures allant de 190 à 268°C et donc la vitesse de croissance augmente elle aussi avec la température du filament. Cette même tendance a déjà été observée dans la littérature [5 - 7]. Cette augmentation de la vitesse de croissance des couches peut être corrélée avec l'augmentation de la concentration en radicaux en phase gazeuse avec la température du filament [4]. Ce régime a été étudié par Gleason et al. [4] qui a conclu que la cinétique de croissance des couches est limitée par la décomposition de l'amorceur TBPO et donc par la température et non pas par le transfert de masse des radicaux jusqu'au lieu de la polymérisation à la surface du substrat.



L'indice de réfraction mesuré, pour les trois échantillons obtenus avec des températures de filament différentes, est identique et de  $1,465 \pm 0,005$ . Les spectres infrarouges en transmission ont pu être exploités pour les polymères dont les épaisseurs étaient assez grandes pour obtenir un signal avec une intensité suffisamment élevée. Les spectres infrarouges des polymères obtenus avec des températures de filament de 221 et 268°C (épaisseur de 152 et 385 nm respectivement) sont présentés sur la Figure 2.8. L'absorbance est tracée en fonction de la longueur d'onde (pour une gamme allant de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) pour deux couches minces de poly(npMa). Les bandes d'absorption majeures des polymères sont identifiées par des encadrés. Les deux spectres infrarouges sont semblables ; seules les intensités des bandes d'absorption varient proportionnellement à l'épaisseur des couches minces. On peut donc en conclure que les deux polymères obtenus par iCVD avec des températures de filament différentes sont similaires chimiquement.

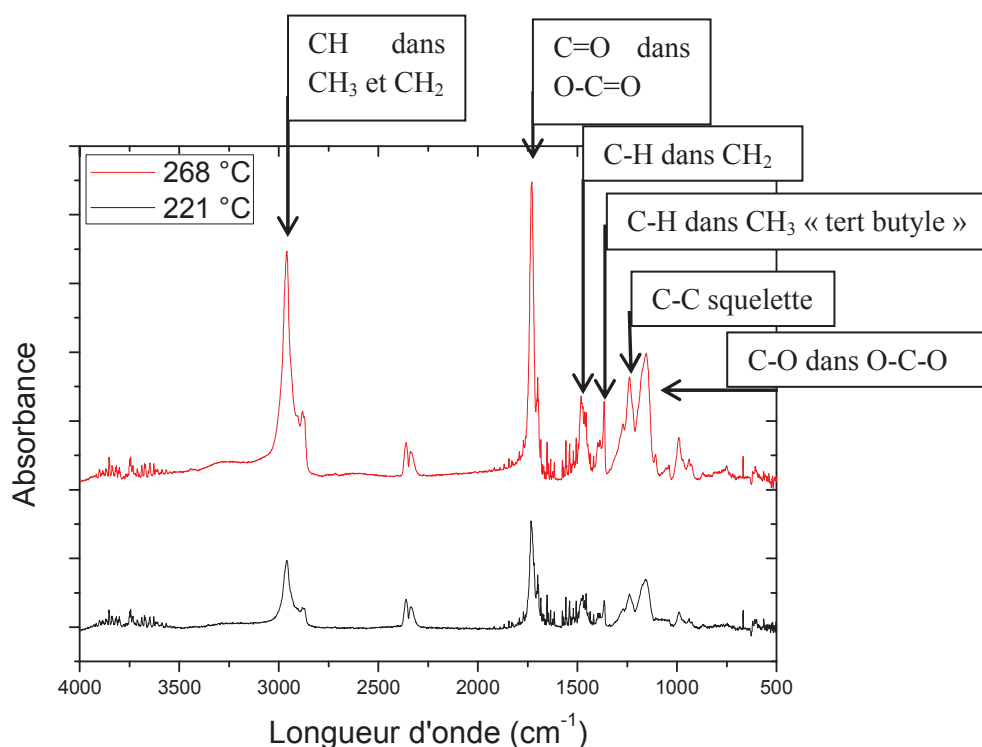


Figure 2.8 : Spectres infrarouges de deux poly(npMa) obtenus lors des dépôts iCVD réalisés en présence de npMa et TBPO avec des températures de filament différentes (221 et 268°C). Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{substrat}} = 21^\circ\text{C}$ ,  $\text{Distance}_{\text{filament/substrat}} = 4,34 \text{ cm}$ ,  $\text{Pression} = 1 \text{ Torr}$ ,  $\text{Débit TBPO} = 8 \text{ sccm}$ ,  $\text{Débit npMa} = 0,136 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $\text{Durée du dépôt} = 20 \text{ minutes}$

D'après le spectre infrarouge, différentes liaisons chimiques sont visibles sur le poly(npMa). Les premières regroupées entre 1700 et 2960  $\text{cm}^{-1}$  permettent de calculer le ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$ , et de conclure sur un éventuel changement de structure chimique du matériau. Le ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$  (obtenu en divisant l'aire des pics à 2960 et 1732  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux liaisons  $\text{CH}_x$  et CO du poly(npMa)) permet de comparer le rapport des quantités entre les liaisons  $\text{CH}_x$  et CO pour tous les polymères. Un ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$  identique, ainsi que

des spectres infrarouges permettant d'identifier les mêmes liaisons chimiques, confirme que deux polymères sont de nature chimique identique. Dans cette gamme de longueur d'onde (1700-2960  $\text{cm}^{-1}$ ), les liaisons C-H correspondant aux groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  sont visibles sur le spectre obtenu Figure 2.8 (bande entre 2800 et 3000  $\text{cm}^{-1}$ ). Une bande intense est également observée pour la liaison C=O (à 1732  $\text{cm}^{-1}$ ), ainsi qu'un épaulement. Celui-ci est probablement dû à une rotation autour de la liaison C=O, engendrant un environnement chimique légèrement différent et donc l'apparition d'une autre vibration de la liaison C=O moins favorable que la première. Le Tableau 2.3 résume les liaisons chimiques correspondantes aux bandes situées à de plus fortes longueurs d'onde.

Tableau 2.3 : Liaisons chimiques visibles en infrarouge dans la gamme de longueur d'onde 1700-2960  $\text{cm}^{-1}$  [8 - 10]

Longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrations	Environnement
2960	C-H (élongation asymétrique $\nu_{\text{as}}$ )	$\text{CH}_3$
2925	C-H (élongation asymétrique $\nu_{\text{as}}$ )	$\text{CH}_2$
2850	C-H (élongation symétrique $\nu_{\text{s}}$ )	$\text{CH}_2$
2830	C-H (élongation symétrique $\nu_{\text{s}}$ )	$\text{CH}_3$
1732	C=O	O-C=O
1700	C=O	O-C=O

La deuxième partie du spectre infrarouge se trouve entre 990 et 1480  $\text{cm}^{-1}$ . Cette partie correspond en majorité à l'empreinte du polymère étudié, le poly(npMa). Un bilan des bandes visibles en infrarouge est donné dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Liaisons chimiques visibles en infrarouge dans la gamme de longueur d'onde 990-1480  $\text{cm}^{-1}$  [8 - 10]

Longueur d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrations	Environnement
1480	C-H (cisaillement $\delta$ )	$\text{CH}_2$
1455-1465	C-H (cisaillement asymétrique $\delta_{\text{as}}$ )	$\text{CH}_3$
1395	C-H (cisaillement symétrique $\delta_{\text{s}}$ )	$\text{CH}_3$
1365	C-H (cisaillement $\delta$ )	$\text{CH}_3$ « tert-butyle »
1240-1270	C-C	Vibration squelette carboné (C- $\text{CH}_3$ et C- $\text{CH}_2$ )
1156 + 1174	C-O (élongation $\nu_{\text{s}}$ + $\nu_{\text{as}}$ )	O-C-O
1106	C-C	Vibration squelette carboné (C- $\text{CH}_3$ « tert-butyle »)
990	C-C (cisaillement $\delta$ )	C- $\text{CH}_2$

Une large bande est visible vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  (Figure 2.8). Celle-ci est généralement attribuée à la liaison  $\text{-OH}$  [8]. Dans les travaux d'O.Chiantore et al. [11], cette bande est visible sur le spectre infrarouge d'un polyméthacrylate ayant été irradié par une source de lumière. Par photo-oxydation, la liaison  $\text{-OH}$  est visible sur le spectre infrarouge [11]. Dans notre cas aucune irradiation n'a été réalisée et toutes les précautions ont été prises pour transporter le substrat recouvert de la couche mince de poly(npMa) le plus rapidement possible du réacteur d'iCVD sous vide à l'équipement permettant la caractérisation infrarouge en salle blanche. Aucune photo-oxydation qui pourrait expliquer cette bande vers  $3200\text{ cm}^{-1}$  ne s'est normalement produite.

La température du filament a donc un impact important sur la vitesse de croissance des couches, mais la structure chimique du polymère déposé ne semble pas impactée. Dans ces conditions ( $T_{\text{filament}} < 270^\circ\text{C}$ ), toutes les températures de filament peuvent être utilisées. Par la suite, on privilégiera des températures assez élevées ( $220 - 270^\circ\text{C}$ ) pour avoir des temps de dépôt réduits.

### 2.3.1.2 Distance filament/substrat

La distance entre le filament et le substrat peut être variée. La configuration de la chambre fait que cette distance peut aller de 1,8 cm à 17,0 cm. Des distances de l'ordre de quelques centimètres sont étudiées. Le Tableau 2.5 rassemble les conditions utilisées pour cette étude.

Tableau 2.5 : Paramètres procédés utilisés lors de l'étude sur la distance entre le filament et le substrat

Distance F/S (cm)	$T_{\text{filament}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Pression (Torr)	Débit TBPO (sccm)	Débit npMa ( $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$T_{\text{substrat}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Temps du dépôt (min)
4,34	221	1	8 ( $0,055\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ )	0,136	21	20
5,34						
6,34						
8,34						

Comme montrée sur la Figure 2.9, l'épaisseur moyenne du dépôt diminue lorsque la distance entre le filament et le substrat augmente (pour des distances variant de 4,3 à 8,3 cm). Ceci est probablement dû au fait que les radicaux ont une durée de vie assez courte (de l'ordre de la milliseconde) et que plus le substrat est loin de l'endroit où ils sont produits (c'est-à-dire le filament), moins les radicaux ont de chance d'arriver jusqu'à celui-ci pour amorcer la polymérisation. Les variations d'épaisseur du film formé appelées également non-uniformité du dépôt est du même ordre pour toutes les couches minces et d'environ 10 %. Ceci est expliqué par une croissance homogène du film en épaisseur sans zone de polymérisation préférentielle.

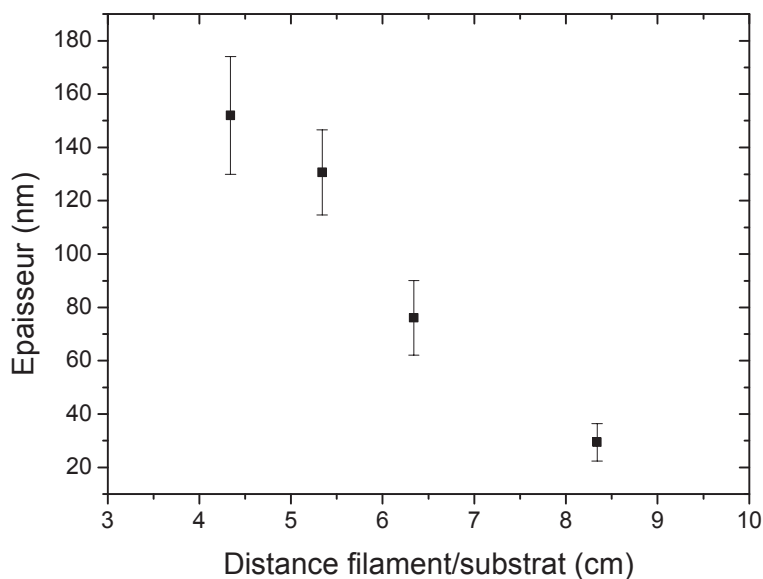


Figure 2.9 : Evolution de l'épaisseur moyenne d'un film mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD en fonction de la distance filament/substrat. Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{substrat}} = 21^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{filament}} = 221^{\circ}\text{C}$ , Pression = 1 Torr, Débit TBPO = 8 sccm, Débit npMa =  $0,136 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , Durée du dépôt = 20 minutes

Les polymères synthétisés avec des distances filament-substrat différentes, possèdent le même indice de réfraction ( $1,465 \pm 0,005$ ). Les spectres infrarouges de deux poly(npMa) obtenus avec un écart de 1 cm dans la distance filament-substrat (c'est-à-dire  $D_{\text{filament-substrat}}$  de 4,34 et 5,34 cm) sont montrés sur la Figure 2.10. La similitude des spectres obtenus permet de confirmer que la nature chimique du polymère déposé est identique dans les deux cas.

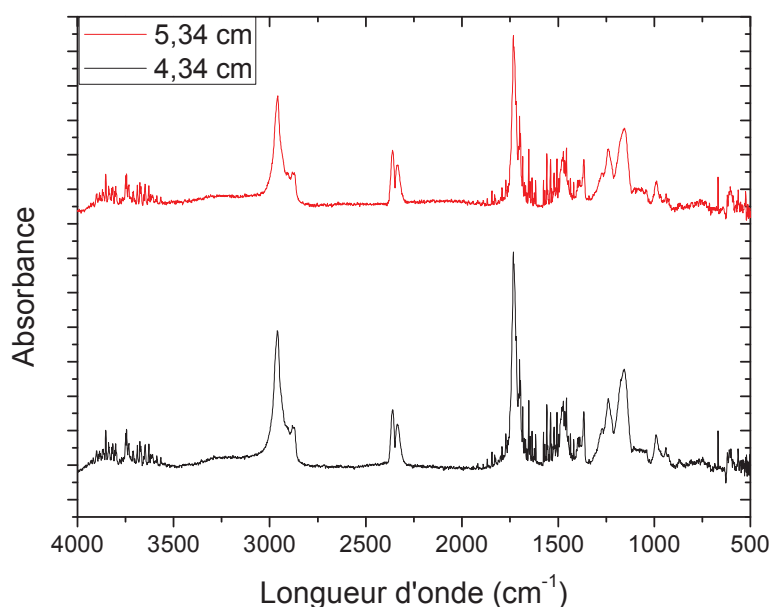


Figure 2.10 : Spectres infrarouges de deux poly(npMa) obtenus par un dépôt iCVD réalisé en présence de npMa et de TBPO à des distances filament-substrat différentes (4,34 et 5,34 cm). Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{substrat}} = 21^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{filament}} = 221^{\circ}\text{C}$ , Pression = 1 Torr, Débit TBPO = 8 sccm, Débit npMa =  $0,136 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , Durée du dépôt = 20 minutes

La distance entre le filament et le substrat sera donc choisie la plus petite possible (quelques centimètres) pour favoriser une vitesse de croissance des couches élevée, l'uniformité du dépôt n'étant pas impactée.

### 2.3.1.3 Débit d'amorceur

Le débit de l'amorceur (TBPO) peut être varié entre 2 et 16 sccm (0,014 à 0,11 g.min<sup>-1</sup>). Le Tableau 2.6 renseigne des valeurs des paramètres procédés utilisés.

Tableau 2.6 : Paramètres procédés utilisés lors de la variation du débit d'amorceur

Débit TBPO (sccm)	T <sub>filament</sub> (°C)	Distance F/S (cm)	Pression (Torr)	Débit npMa (g.min <sup>-1</sup> )	T <sub>substrat</sub> (°C)	Temps de dépôt (min)
3 (0,021 g.min <sup>-1</sup> )	268	4,34	1	0,136	23	20
4 (0,027 g.min <sup>-1</sup> )						
8 (0,055 g.min <sup>-1</sup> )						
12 (0,082 g.min <sup>-1</sup> )						

L'épaisseur moyenne du dépôt de poly(npMa) varie en fonction du débit d'amorceur utilisé. Comme illustré par la Figure 2.11, cette épaisseur moyenne augmente jusqu'à atteindre un maximum (dans les conditions utilisées ce maximum est atteint pour un débit d'amorceur de 4 sccm). Ensuite, l'épaisseur diminue avec l'augmentation du débit en amorceur. Cette même tendance a également été observée par Y. Mao et al. [12], ainsi que par V. Jeevendrakumar et al. [13] lors de l'iCVD du poly(méthacrylate de glycidyle) et du poly(méthacrylate de néopentyle) respectivement. V. Jeevendrakumar et al. ont postulé que l'amorçage est l'étape limitante si la concentration en amorceur est inférieure à une concentration dite optimale. Au-dessus de cette concentration, les chaînes de polymère se terminent rapidement. Des composés volatils seraient alors formés ou les radicaux se recombineraient d'autant plus vite que leur concentration est élevée formant des molécules de TBPO passives [13].

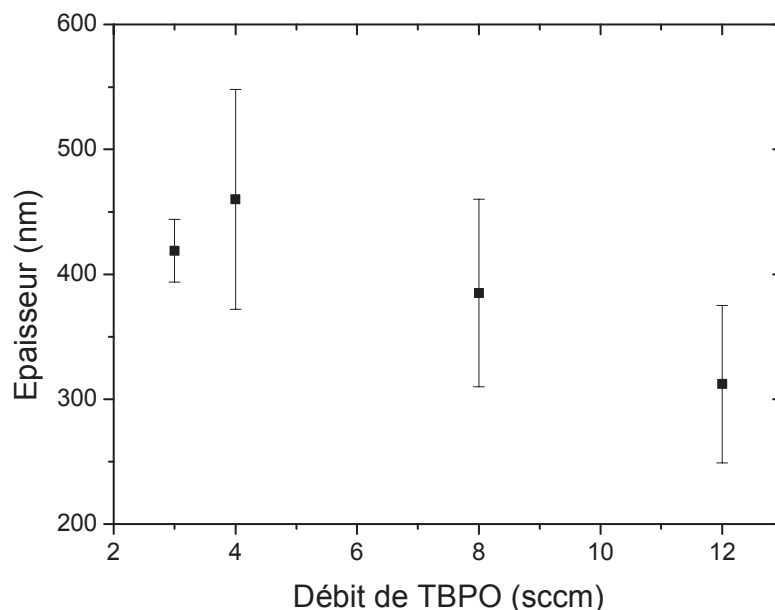


Figure 2.11 : Evolution de l'épaisseur moyenne d'un film mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD en fonction du débit d'amorceur TBPO envoyé. Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{substrat}} = 23^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{filament}} = 268^{\circ}\text{C}$ ,  $D_{\text{filament/substrat}} = 4,34 \text{ cm}$ , Pression = 1 Torr, Débit npMa =  $0,136 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , Durée du dépôt = 20 minutes

Les polymères obtenus avec ces différents débits d'amorceur (TBPO) sont de même nature chimique. En effet, les polymères possèdent le même indice de réfraction et les spectres obtenus en infrarouge sont semblables (Tableau 2.7). Le ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$  (obtenu en divisant l'aire des pics à  $2960$  et  $1732 \text{ cm}^{-1}$ ) permet de confirmer que le rapport des quantités entre les liaisons  $\text{CH}_x$  et CO est égale pour tous les polymères.

Tableau 2.7 : Comparaison de l'indice de réfraction et du ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$  de poly(npMa) synthétisés par iCVD en faisant varier le débit d'amorceur TBPO utilisé

Débit amorceur TBPO (sccm)	Indice de réfraction	Ratio $\text{CH}_x/\text{CO}$ en infrarouge
3	$1,463 \pm 0,005$	$1,5 \pm 0,1$
4	$1,464 \pm 0,005$	$1,5 \pm 0,1$
8	$1,463 \pm 0,005$	$1,5 \pm 0,1$
12	$1,462 \pm 0,005$	$1,4 \pm 0,1$

Idéalement le débit d'amorceur sera choisi de façon à synthétiser le polymère le plus rapidement possible. On essaiera donc de se placer au débit permettant d'atteindre une épaisseur maximale dans les conditions de l'étude (pour celles précédemment décrites le débit optimal de TBPO était de 4 sccm).

La concentration en radicaux à la surface du substrat peut donc être contrôlée par différents paramètres (la température du filament, la distance entre le filament et le substrat ou encore le débit d'amorceur). Tous influencent la vitesse de croissance de la couche mince, mais aucun ne semble avoir d'impact significatif sur les propriétés du polymère synthétisé par iCVD (indice de réfraction, densité). Dans la suite (chapitre 3), des variations de masses molaires, de distribution de masses molaires, ou de bout de chaîne seront étudiées et peuvent éventuellement avoir leur importance sur les polymères synthétisés.

### 2.3.2 Paramètres influençant la concentration en monomère

#### 2.3.2.1 Pression dans le réacteur

La pression à l'intérieur du réacteur d'iCVD peut être choisie principalement entre 1 et 10 Torr. L'impact de la pression totale a été étudié comme récapitulé dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Paramètres procédés utilisés lors de l'étude de l'influence de la pression du réacteur iCVD sur l'épaisseur et l'uniformité du film de poly(npMa) synthétisé

Pression (Torr)	T <sub>filament</sub> (°C)	Distance F/S (cm)	Débit TBPO (sccm)	Débit npMa (g.min <sup>-1</sup> )	T <sub>substrat</sub> (°C)	Temps de dépôt (min)
1	221	5,34	8 (0,055 g.min <sup>-1</sup> )	0,136	21	20
2						
5						

L'épaisseur de couches minces de poly(npMa) synthétisées par iCVD à différentes pressions a été mesurée (Figure 2.12).

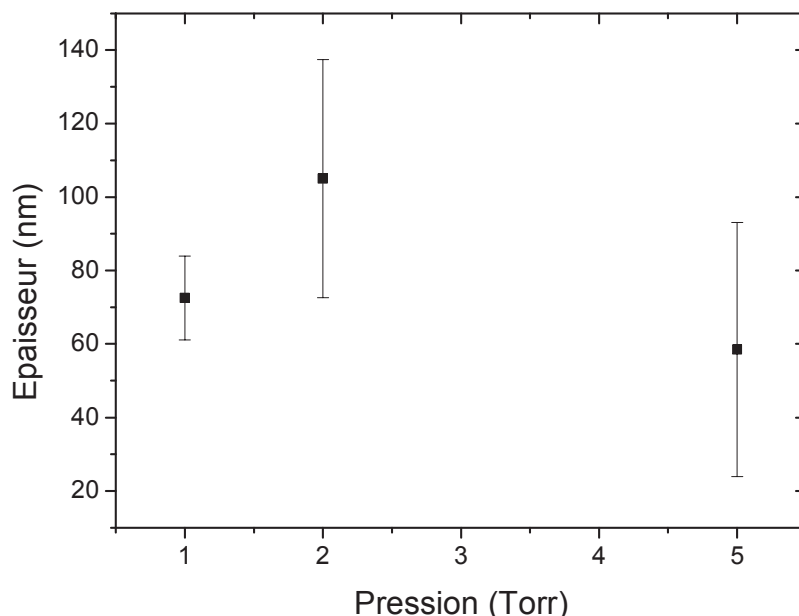


Figure 2.12 : Evolution de l'épaisseur d'un film mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD en fonction de la pression du réacteur (pression étudiée : 1, 2 et 5 Torr). Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{substrat}} = 21^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{filament}} = 221^{\circ}\text{C}$ ,  $D_{\text{filament/substrat}} = 5,34 \text{ cm}$ , Débit TBPO = 8 sccm, Débit npMa =  $0,136 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , Durée du dépôt = 20 minutes

Aucune tendance n'est vraiment identifiable sur cette figure. Dans le Tableau 2.9 sont représentées les différentes cartographies en épaisseur des films de poly(npMa) synthétisés à des pressions différentes. On peut ainsi avoir une idée de la répartition des épaisseurs du film mince sur le substrat de silicium. Il apparaît que pour des pressions de 2 et 5 Torr, le matériau obtenu est moins uniforme. Ce paramètre est introduit seulement à présent, car seule la pression a un impact majeur sur celui-ci.

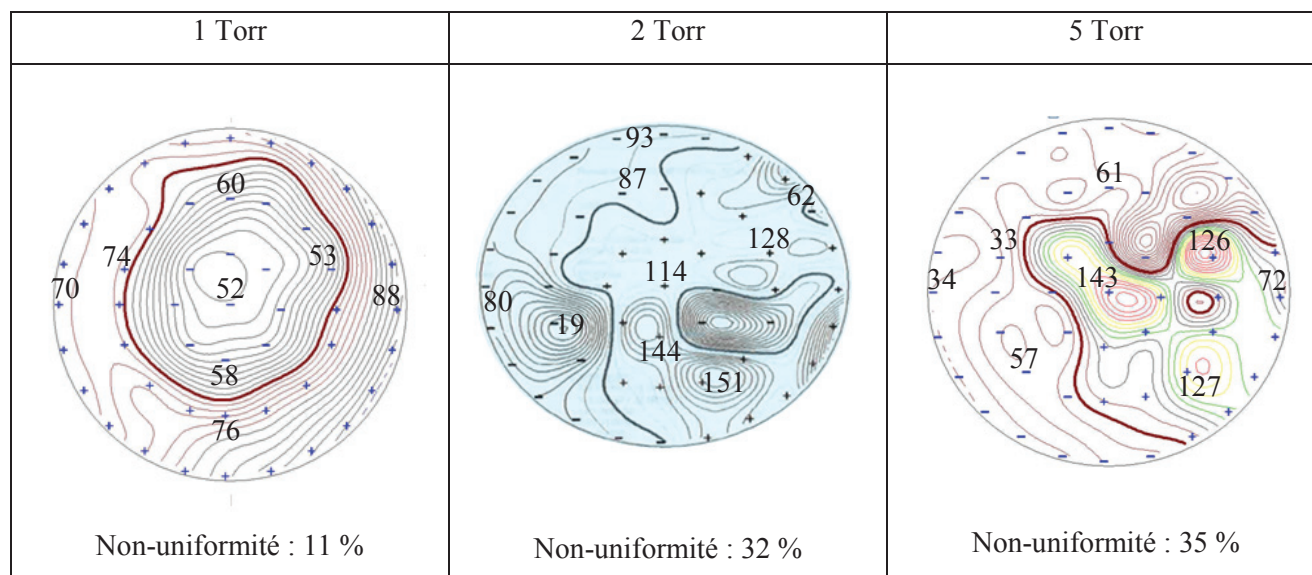
Dans la littérature il est montré qu'une pression plus élevée entraîne une augmentation de la vitesse de croissance (dans les gammes de pression  $P = [0-5 \text{ Torr}]$ ) [5, 14].

La pression du réacteur influence directement la concentration en monomère à la surface du substrat (comme expliqué dans la partie 2.3.3). Une pression trop élevée, entraîne une concentration en monomère à la surface trop grande et une condensation de celui-ci sur le substrat qui peut être importante. Cette condensation peut aboutir à une polymérisation du monomère non homogène (la condensation en grande quantité ne se produit pas de façon homogène sur le substrat) sur le substrat et à une non-uniformité du dépôt.



Tableau 2.9 : Cartographies des épaisseurs des poly(npMa) synthétisés par iCVD sur des substrats de silicium en fonction de la pression du réacteur

(+) signifie que l'épaisseur mesurée en ce point est supérieure à l'épaisseur moyenne et (-) que l'épaisseur est inférieure à la valeur moyenne. Les épaisseurs données sont en nm.



La pression du réacteur sera donc choisie assez faible par rapport aux capacités fournies par l'équipement. Celle-ci sera fixée par rapport à la cartographie d'épaisseur obtenue dans le but d'avoir la meilleure uniformité possible, ainsi que par contrôle visuel du substrat à la sortie du réacteur.

### 2.3.2.2 Débit de monomère

L'influence du débit de monomère a également été étudiée. Le Tableau 2.10 renseigne sur les conditions utilisées pour le dépôt du polymère.

Tableau 2.10 : Paramètres procédés utilisés lors de l'étude de l'impact du débit de monomère npMa

Débit npMa (g.min <sup>-1</sup> )	T <sub>filament</sub> (°C)	Distance F/S (cm)	Pression (Torr)	Débit TBPO (sccm)	T <sub>substrat</sub> (°C)	Temps de dépôt (min)
0,3	260	8,34	2	10 (0,068 g.min <sup>-1</sup> )	17	20
0,8						
0,3						
0,8						40

Le débit de monomère a un rôle important sur l'épaisseur de polymère obtenue. La Figure 2.13 montre l'évolution de l'épaisseur moyenne du film en fonction du débit de monomère (npMa) pour deux temps de dépôt différents. Pour un même temps de dépôt, un débit de monomère plus grand conduit à une épaisseur de dépôt obtenue plus importante. Cette tendance a été observée pour deux temps de dépôt différents (20 et 40 minutes).

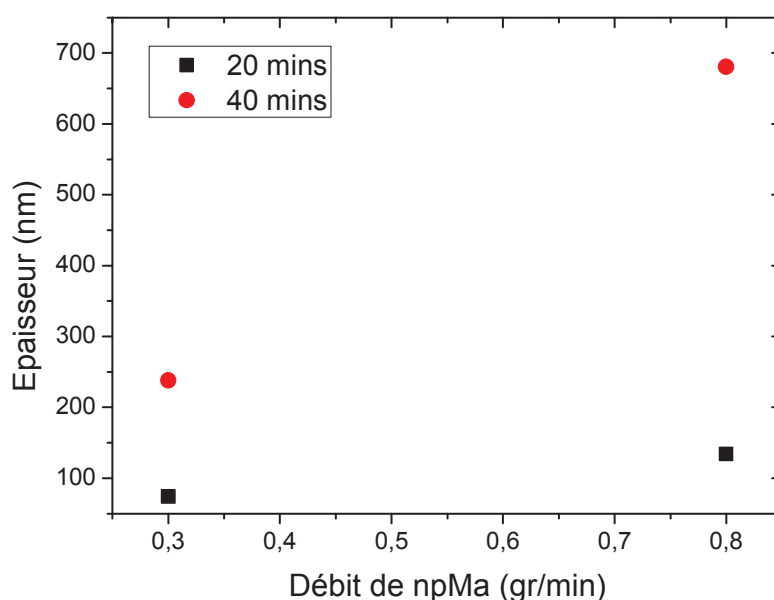


Figure 2.13 : Evolution de l'épaisseur d'un film mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD en fonction du débit de monomère de 0,3 ou 0,8  $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$  (pour deux temps de dépôts différents 20 et 40 minutes). Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{substrat}} = 17^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{filament}} = 260^{\circ}\text{C}$ ,  $D_{\text{filament/substrat}} = 8,34 \text{ cm}$ , Pression = 2 Torr, Débit TBPO = 10 sccm

Des travaux de K. Chan et al. montrent la même tendance. Dans ce cas, la vitesse de croissance de films de poly(vinylpyrrolidone) augmente avec le débit de monomère [15], indiquant que ce dernier influence la concentration en monomère à la surface du substrat où la polymérisation se déroule.

La masse molaire moyenne en poids ( $M_w$ ) des poly(npMa) détaillée dans le Tableau 2.11 est obtenue par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Les films minces de poly(npMa) ont été détachés de leur substrat de silicium et mis en solution dans du tétrahydrofurane (THF) comme détaillé en annexe. Néanmoins, pour pouvoir réaliser l'analyse et avoir une masse assez importante, tout le film mince de poly(npMa) a dû être récupéré (~ 1 - 10 mg).

Les polymères synthétisés avec des débits de monomère différents possèdent tous le même indice de réfraction (Tableau 2.11) et sont très probablement de même nature chimique. En revanche, les masses molaires moyennes en poids diffèrent en fonction du débit de monomère. En ne comparant que ces masses molaires,

pour un même temps de dépôt, mais pour des débits de monomère différents, on peut voir que plus le débit est élevé, plus la masse molaire moyenne en poids est grande. Des travaux, également du groupe K. Chan et al., cette fois-ci sur des films de poly(méthacrylate de glycidyle) mettent aussi en évidence une corrélation entre le débit de monomère et la masse molaire [16].

Tableau 2.11 : Comparaison des propriétés des poly(npMa) obtenus en fonction du débit de monomère npMa et pour deux temps de dépôt

Débit npMa (g.min <sup>-1</sup> )	Temps de dépôt (min)	Indice de réfraction	$M_w$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{D}$
0,3	20	1,464 ± 0,005	6 390	2
	40	1,467 ± 0,005	13 450	2
0,8	20	1,467 ± 0,005	23 990	3
	40	1,469 ± 0,005	32 160	3

Pour un même débit de monomère, mais pour des temps de dépôt différents, il apparaît que cette masse molaire augmente avec le temps de dépôt. Ceci est lié à l'épaisseur du film mince et sera expliqué plus en détails dans le chapitre 3.

Le débit de monomère, et plus spécifiquement la concentration en monomère à la surface du substrat joue un rôle primordial dans la polymérisation en iCVD. En jouant avec les concentrations en monomère, on peut alors obtenir des polymères ayant des masses molaires différentes.

### 2.3.2.3 Température du substrat

La température du substrat peut être changée et contrôlée entre 5 et 100 °C. Au-dessus de ces températures, on perd un des avantages de l'iCVD qui est de travailler à faible température, et qui permet l'usage de substrats fragiles. Le Tableau 2.12 résume les conditions de dépôt utilisées pour l'étude de la température du substrat.

Tableau 2.12 : Paramètres procédés utilisés lors de l'étude de l'impact de la température du substrat

$T_{\text{substrat}}$ (°C)	$T_{\text{filament}}$ (°C)	Distance F/S (cm)	Pression (Torr)	Débit npMa (g.min <sup>-1</sup> )	Débit TBPO (sccm)	Temps de dépôt (min)
22,5	254	4,34	1	0,136	8 (0,055 g.min <sup>-1</sup> )	20
26,0						
34,5						

L'épaisseur moyenne du film mince de polymère diminue quand la température du substrat augmente (Figure 2.14). Cette tendance a déjà été observée dans la littérature [14, 16 - 19]. La température du substrat influe sur l'adsorption du monomère. Cette dernière est en effet favorisée par un substrat le plus froid possible, entraînant une augmentation de la vitesse de dépôt. Cette observation corrobore le fait que la polymérisation a bien lieu à la surface du substrat et non dans la phase gazeuse.

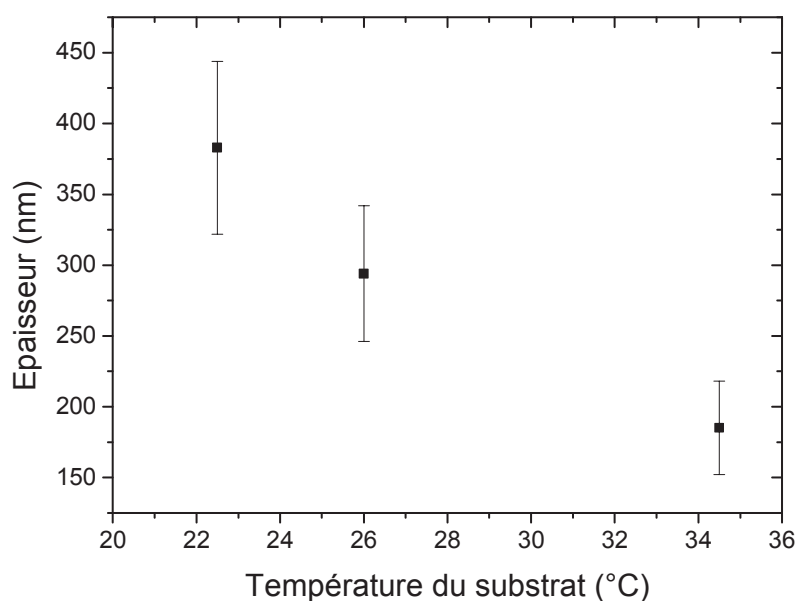


Figure 2.14 : Evolution de l'épaisseur moyenne d'un film mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD en fonction de la température du substrat (22.5, 26 et 34.5 °C). Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{filament}} = 254^{\circ}\text{C}$ ,  $D_{\text{filament/substrat}} = 4,34$  cm, Pression = 1 Torr, Débit TBPO = 8 sccm, Débit npMa = 0,136 g.min<sup>-1</sup>, Durée du dépôt = 20 minutes

Les polymères obtenus avec des températures de substrat différentes sont de nature chimique équivalente. En effet, leurs indices de réfraction sont de  $1,465 \pm 0,005$ , et les spectres infrarouges (Figure 2.15) sont très similaires. La masse molaire moyenne en poids pour les trois polymères est comprise entre 10 500 et 13 300 g.mol<sup>-1</sup> sans qu'une tendance puisse être dégagée; la dispersité est quant à elle proche de 4. Au vue de la

grande dispersité, la masse molaire moyenne en poids est difficile à commenter. Une tendance décroissante de la masse molaire moyenne en nombre avec la température du substrat a été observée par K. Chan et al. sur une plus grande gamme de température (entre 22 et 47°C) et pour des masses molaires moyennes en nombre entre 28 000 et 50 000 g.mol<sup>-1</sup> [16] sur des poly(méthacrylate de glycidyle). Cette tendance n'est cependant pas relevée dans notre étude, probablement du fait de températures de substrat qui ne sont pas si éloignées et aux masses molaires qui sont plus faibles ( $M_n \sim 3\,000$  g.mol<sup>-1</sup>) rendant le dégagement d'une tendance significative difficile.

De plus, la diminution de l'épaisseur du film avec la température du substrat, liée à une moins bonne adsorption du monomère à la surface de celui-ci est en accord avec la tendance observée dans le paragraphe précédent sur l'impact du débit en monomère. En effet, moins de monomère présent à la surface du substrat (se traduisant par un débit plus faible ou une température du substrat plus grande) entraîne une épaisseur plus faible.

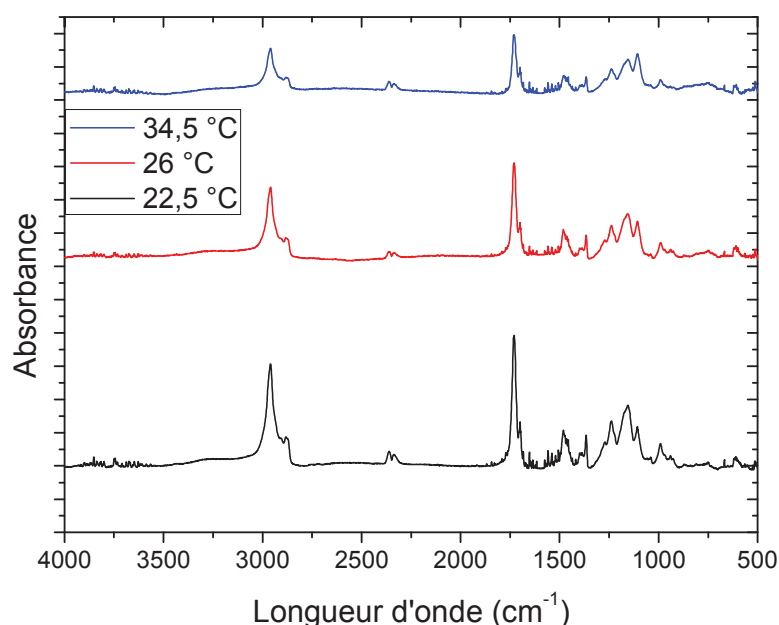


Figure 2.15 : Spectres infrarouges de trois poly(npMa) obtenus par un dépôt iCVD à des températures de substrat différentes (22,5 ; 26,0 et 34,5 °C). Les autres paramètres procédés étant fixes :  $T_{\text{filament}} = 254^\circ\text{C}$ ,  $D_{\text{filament/substrat}} = 4,34$  cm, Pression = 1 Torr, Débit TBPO = 8 sccm, Débit npMa = 0,136 g.min<sup>-1</sup>, Durée du dépôt = 20 minutes

Une température du substrat faible favorise donc la formation de couches épaisses (pour un temps de dépôt fixé). Dans la suite de ce travail, une température proche de 15-20 °C sera toutefois préférée à une température plus faible pour éviter d'éventuels problèmes de condensation d'eau à des températures proches de 0 °C.

L'adsorption du monomère à la surface du substrat qui conditionne sa concentration apparaît donc comme un facteur très important en iCVD. En effet, la vitesse de dépôt en est grandement dépendante et les masses molaires moyennes en masse varient avec cette concentration. Celle-ci est dépendante des paramètres procédés décrits précédemment : le débit de monomère, la température du substrat et la pression du réacteur. Ces paramètres procédés peuvent ainsi être directement reliés à la concentration en monomère par deux grandeurs différentes, la pression partielle en monomère et la pression de vapeur saturante en monomère. Dans le paragraphe suivant, ces grandeurs sont détaillées.

### 2.3.3 Paramètre important : $P_m/P_{sat}$ (pression partielle en monomère / pression de vapeur saturante)

La concentration en monomère à la surface du substrat est directement influencée par le débit de monomère, la température du substrat et la pression du réacteur. Pour pouvoir comparer cette concentration entre plusieurs conditions de procédé en iCVD, le ratio des grandeurs  $P_m$  (pression partielle en monomère) sur  $P_{sat}$  (pression de vapeur saturante en monomère) a été introduit par le groupe de K.K.Gleason [20 - 23]. Ce ratio, étroitement lié à la concentration en monomère à la surface du substrat permet de comparer les résultats obtenus par des procédés iCVD différents. Les deux termes ( $P_{sat}$  et  $P_m$ ) sont calculés séparément.

La pression de vapeur saturante ( $P_{sat}$ ) est directement reliée à la température du substrat, et est obtenue en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron [4] :

$$P_{sat} = A \times e^{(-\Delta H_{vap}/RT_{sub})} \quad (II.1)$$

Avec A une constante,  $\Delta H_{vap}$  l'enthalpie de vaporisation, R la constante de Boltzmann ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), et  $T_{sub}$  la température du substrat (K). Dans le cas où le monomère utilisé est le méthacrylate de néopentyle, la constante A est de 19,6 Torr et  $\Delta H_{vap}$  est égale à  $48,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ces valeurs sont obtenues à partir des données disponibles pour le monomère (température référencée pour une pression donnée [24]).

On peut alors obtenir une courbe donnant la pression de vapeur saturante en fonction de la température du substrat (en utilisant l'équation II.1) :

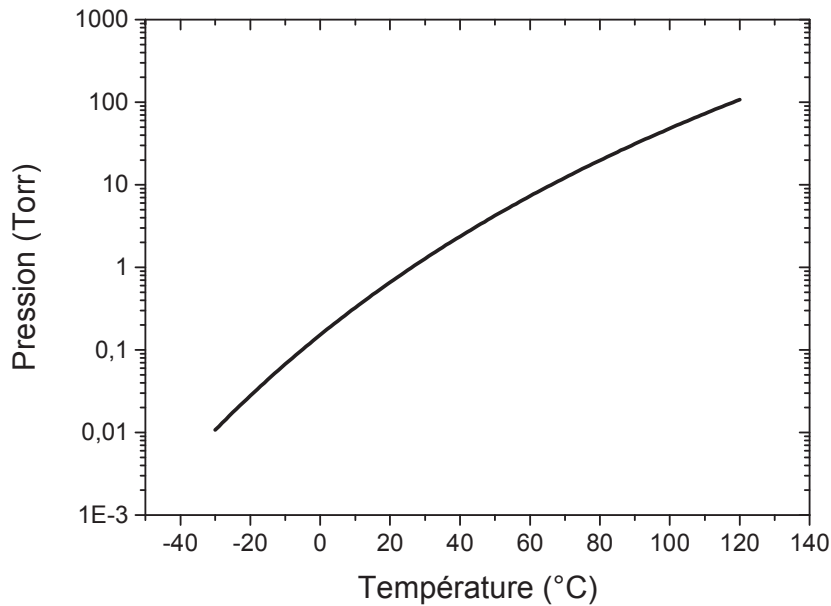


Figure 2.16 : Pression de vapeur saturante ( $P_{\text{sat}}$ ) du monomère npMa en fonction de la température du substrat

La température du substrat, enregistrée durant un procédé d'iCVD, permet donc d'estimer la valeur de la pression de vapeur saturante ( $P_{\text{sat}}$ ).

La pression partielle en monomère ( $P_m$ ) est reliée à la pression totale du réacteur, ainsi qu'au débit du monomère. Elle se calcule grâce aux équations :

$$P_m = P_{\text{tot}} \times x_{\text{npMa}} \quad (\text{II.2})$$

Avec  $P_{\text{tot}}$  la pression totale du réacteur (Torr) et  $x_{\text{npMa}}$  la fraction molaire en monomère (npMa) donnée par :

$$x_{\text{npMa}} = \frac{n_{\text{npMa}}}{n_{\text{npMa}} + n_{\text{TBPO}} + n_{\text{Ar}}} = \frac{Q_{\text{npMa}}}{Q_{\text{npMa}} + Q_{\text{TBPO}} + Q_{\text{Ar}}} \quad (\text{II.3})$$

Avec  $n$  les quantités de matière (du monomère npMa, de l'amorceur TBPO et du gaz neutre Argon) et  $Q$  les débits volumiques (en sccm).

Le paramètre  $P_m/P_{\text{sat}}$  peut alors être défini, et tient compte de la pression du réacteur, de la température du substrat et du débit de monomère. Ce paramètre est utilisé comme une mesure de la concentration de monomère à la surface du substrat [19]. On retrouve ce terme notamment dans l'équation BET (Brunauer-Emmett-Teller) :

$$V_{ad} = \frac{V_{ml} \times c \times (P_m/P_{sat})}{(1 - P_m/P_{sat}) \times [1 - (1 - c)(P_m/P_{sat})]} \quad (II.4)$$

Avec  $V_{ad}$  le volume total adsorbé,  $V_{ml}$  le volume adsorbé d'une monocouche, et  $c$  la concentration en monomère à la surface du substrat.

L'influence du paramètre  $P_m/P_{sat}$  sur le dépôt de poly(npMa) a été étudié. Pour cela, deux valeurs de  $P_m/P_{sat}$  ont été choisies (0,41 et 1,21). Ces différentes valeurs ont été obtenues en faisant varier la température du substrat comme détaillée dans le Tableau 2.13.

Tableau 2.13 : Paramètres procédés utilisés lors de l'étude de  $P_m/P_{sat}$

$P_m/P_{sat}$	$T_{substrat}$ (°C)	$T_{filament}$ (°C)	Distance F/S (cm)	Pression (Torr)	Débit npMa (g.min <sup>-1</sup> )	Débit TBPO (sccm)
0,41	20	270	3,34	2	0,189	8 (0,055 g.min <sup>-1</sup> )
1,21	5					

Comme on peut le voir dans le Tableau 2.13, une légère variation de la température du substrat influence fortement le paramètre  $P_m/P_{sat}$ . La moindre erreur sur la température « à la surface » du substrat induit donc une incertitude sur la valeur de  $P_m/P_{sat}$ . Dans notre cas, nous n'avons pas accès à la température réelle de la surface du substrat, seule la température de la face en contact avec le porte-substrat étant mesurée. C'est cette température qui est utilisée pour calculer la pression de vapeur saturante. Les valeurs de  $P_m/P_{sat}$  sont donc très probablement surestimées. Par la suite, on parlera de valeur de  $P_m/P_{sat}$  estimée, permettant de pouvoir comparer qualitativement différentes conditions de procédé.

La Figure 2.17 montre l'évolution de l'épaisseur moyenne de plusieurs couches minces de poly(npMa) à différents temps de dépôt et synthétisées par iCVD pour deux valeurs différentes de  $P_m/P_{sat}$  estimée (0,41 et 1,21). Pour une même valeur estimée de  $P_m/P_{sat}$ , l'épaisseur moyenne du dépôt de poly(npMa) augmente avec le temps de dépôt. Pour un même temps de dépôt, l'épaisseur mesurée augmente également avec le facteur  $P_m/P_{sat}$ . Ceci corrobore bien les résultats obtenus dans les parties 2.3.5 et 2.3.6. La vitesse de croissance des couches est en effet favorisée par une augmentation du débit de monomère, une diminution de la température du substrat ou une valeur élevée du paramètre  $P_m/P_{sat}$ , tous entraînant le même effet, une augmentation de la concentration en monomère à la surface.



La vitesse de croissance du dépôt semble donc directement reliée à la valeur du facteur  $P_m/P_{sat}$ . Dans la littérature, cette vitesse augmente également avec la valeur de  $P_m/P_{sat}$  [25, 26].

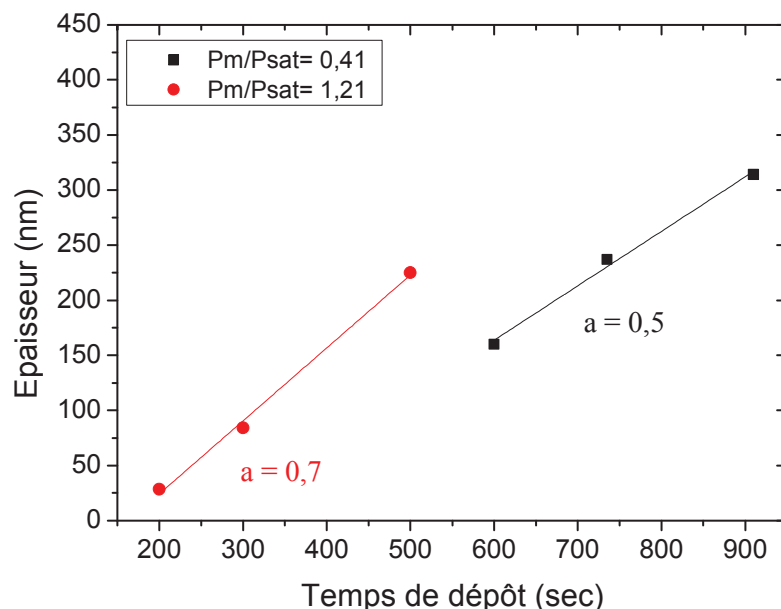


Figure 2.17 : Evolution de l'épaisseur d'un film mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD en fonction du temps de dépôt pour des valeurs de  $P_m/P_{sat}$  estimées de 0,41 et 1,21 (a est le coefficient directeur de la droite). Dans ces conditions, les paramètres procédés étaient fixés à :  $T_{substrat} = 5$  ou  $20^\circ\text{C}$ ,  $T_{filament} = 270^\circ\text{C}$ ,  $D_{filament/substrat} = 3,34$  cm, Pression = 2 Torr, Débit TBPO = 8 sccm, Débit npMa =  $0,189$  g.min<sup>-1</sup>

La concentration en monomère à la surface du substrat est donc probablement le facteur le plus important en iCVD. La volatilité des monomères peut donner une première indication sur leur capacité d'adsorption. Un monomère plus volatil s'adsorbera moins facilement, entraînant une vitesse de dépôt plus faible [19].

L'impact du paramètre  $P_m/P_{sat}$  sur des acrylates a été étudié par K.S. Lau et al. Ils ont montré que celui-ci devait être compris entre 0,4 et 0,7 pour une optimisation du procédé [17] permettant une vitesse de dépôt assez élevée et empêchant une trop forte condensation du monomère à la surface du substrat. Dans notre étude, des valeurs semblables ont été choisies (estimées entre 0,3 et 1,2).

## 2.4 Conclusions : grande variabilité des paramètres du procédé

Suite à l'installation de l'équipement permettant la synthèse de polymères par iCVD, une étude du procédé a été réalisée. En effet, dans le cadre des applications des nanotechnologies dans lesquelles les couches minces de polymère peuvent être utilisées, le procédé iCVD doit être robuste et reproductible. La maîtrise de l'équipement de dépôt iCVD, et plus particulièrement des paramètres pouvant être modulés lors de la syn-

thèse et du dépôt d'un polymère, est un élément clé pour mieux comprendre le mécanisme de croissance des couches minces.

Les variations très larges des paramètres du procédé permises par l'équipement que nous avons utilisé, donnent accès à une large fenêtre d'utilisation. Une multitude d'expériences peuvent être entreprises suivant les objectifs à atteindre : bonne uniformité, vitesse élevée de croissance des couches, bonne conformité. Ici, une première évaluation de l'impact des paramètres procédés a été réalisée. Les résultats obtenus ont systématiquement été confrontés aux données déjà décrites dans la littérature pour des polymères très proches. Nos résultats sont cohérents avec la littérature et permettent d'exploiter sereinement l'équipement d'iCVD.

On notera l'impact important de la température du filament, nécessaire pour amorcer la polymérisation en créant les radicaux. Ces radicaux ont une probabilité plus grande de se recombinaison en phase gaz si la distance entre le substrat et le filament est grande. Un débit optimal d'amorceur permet d'atteindre une concentration maximale de radicaux créés, et donc une vitesse de polymérisation élevée. Enfin, la concentration en monomère à la surface du substrat (lieu de la polymérisation) est le facteur primordial en iCVD. Une bonne adsorption du monomère entraînera une grande vitesse de croissance de couche. Pour optimiser cette concentration, trois possibilités sont envisageables : diminuer la température du substrat, augmenter le débit de monomère ou la pression du réacteur. Cette pression sera néanmoins choisie judicieusement pour permettre une bonne uniformité des films de polymère obtenus. Le paramètre  $P_m/P_{sat}$  (pression partielle en monomère/pression de vapeur saturante) directement relié à la concentration en monomère et permettant de traduire l'adsorption de celui-ci, est facilement calculable et influe directement sur la valeur des masses molaires moyennes en masse des polymères formés. Les travaux préliminaires présentés dans ce chapitre permettent donc de mieux appréhender le principe de la croissance de polymères en iCVD. Dans le chapitre suivant, nous nous intéressons plus en détails à l'étude cinétique de la croissance du poly(npMa) et à l'impact de l'épaisseur de la couche mince de polymère sur le mécanisme de croissance par iCVD.

## 2.5 Bibliographie

- [1] J. Tonneau. *Tables de chimie: Un mémento pour le laboratoire*. **2000**.
- [2] Y. Wei, E. J. Connors, X. Jia, and C. Wang. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1998**, *36*, 761–771.
- [3] L. F. Cafferata and C. J. Manzione. *J. Chromatogr. Sci.* **2001**, *39*, 45–48.
- [4] G. Ozaydin-Ince and K. K. Gleason. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **2009**, *27*, 1135–1143.
- [5] X. Chen and M. Anthamatten. *Polymer*. **2008**, *49*, 1823–1830.
- [6] M. Gupta and K. K. Gleason. *Thin Solid Films*. **2006**, *515*, 1579–1584.
- [7] T. P. Martin, K. Chan, and K. K. Gleason. *Thin Solid Films*. **2008**, *516*, 681–683.
- [8] K. Nakanishi and P. H. Solomon. *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2 edition. **1997**.
- [9] J. E. Mark. *Physical Properties of Polymers Handbook*. **2007**.
- [10] J. Coates. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. **2006**.
- [11] O. Chiantore, M. Lazzari, M. Aglietto, V. Castelvetro, and F. Ciardelli. *Polym. Degrad. Stab.*, **2000**, *67*, 461–467.
- [12] Y. Mao and K. K. Gleason. *Langmuir*. **2004**, *20*, 2484–2488.
- [13] V. J. Bharamaiah Jeevendrakumar, B. A. Altemus, A. J. Gildea, and M. Bergkvist. *Thin Solid Films*. **2013**, *542*, 81–86.
- [14] S. Janakiraman, S. L. Farrell, C.-Y. Hsieh, Y. Y. Smolin, M. Soroush, and K. K. S. Lau. *Thin Solid Films*. **2015**, *595*, 244–250.
- [15] K. Chan, L. E. Kostun, W. E. Tenhaeff, and K. K. Gleason. *Polymer*. **2006**, *47*, 6941–6947.
- [16] K. Chan and K. K. Gleason. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 3890–3894.
- [17] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 3688–3694.
- [18] M. Gupta and K. K. Gleason. *Thin Solid Films*. **2009**, *517*, 3547–3550.
- [19] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Macromolecules*. **2006**, *39*, 3695–3703.
- [20] J. L. Yagüe, J. Yin, M. C. Boyce, and K. K. Gleason. *Phys. Procedia*. **2013**, *46*, 40–45.
- [21] J. Xu and K. K. Gleason. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2011**, *3*, 2410–2416.
- [22] K. Chan and K. K. Gleason. *Langmuir*. **2005**, *21*, 8930–8939.
- [23] T. P. Martin, K. L. Sedransk, K. Chan, S. H. Baxamusa, and K. K. Gleason. *Macromolecules*. **2007**, *40*, 4586–4591.
- [24] “<http://www.chemspider.com>.”
- [25] S. H. Baxamusa and K. K. Gleason. *Chem. Vap. Depos.* **2008**, *14*, 313–318.
- [26] M. Gupta and K. K. Gleason. *Langmuir*. **2006**, *22*, 10047–10052.

# Chapitre 3 Croissance de film mince de polymère par iCVD

---

---

3.1	Introduction .....	75
3.2	Propriétés des polymères synthétisés par iCVD .....	75
3.2.1	Polymère iCVD vs polymère synthétisé en masse .....	75
3.2.1.1	Etude des spectres infrarouges.....	76
3.2.1.2	Analyse des spectres de RMN : mise en évidence de molécules organiques de faible masse molaire .....	77
3.2.1.3	Analyse MALDI-TOF : étude des extrémités de chaînes.....	86
3.2.2	Etudes des masses molaires.....	91
3.3	Evolution de l'épaisseur du film mince de polymère formé au cours d'un procédé iCVD : mise en évidence de deux régimes de croissance .....	93
3.3.1	Premiers instants de la croissance.....	95
3.3.2	Influence du facteur $P_m/P_{sat}$ .....	100
3.3.3	Etude de l'absorption des couches minces .....	101
3.4	Conclusion : proposition d'un modèle pour la croissance d'un film mince par iCVD.....	106
3.5	Bibliographie.....	110

---

---



### 3.1 Introduction

Les polymères synthétisés en couche mince par iCVD sont obtenus dans un réacteur par polymérisation sur un substrat. Comme mentionné dans le chapitre 2, la concentration en monomère (directement reliée au paramètre  $P_m/P_{sat}$ ) a un impact sur la vitesse de croissance du film, mais également sur la masse molaire moyenne en masse des polymères formés. Dans ce chapitre, des études à l'échelle macroscopique seront mises en place pour caractériser la croissance de la globalité de la couche mince. Des études à l'échelle microscopique (chaînes macromoléculaires) seront menées pour appréhender la compréhension du mécanisme de croissance. Un modèle de croissance sera finalement proposé, mettant en évidence l'implication de l'épaisseur de la couche mince en formation dans la cinétique de formation du polymère et donc de la croissance du film.

Pour aboutir à la proposition de ce modèle de croissance du film mince lors d'un procédé iCVD, une accumulation de données est dans un premier temps nécessaire. En effet, aucun modèle de croissance prenant en compte toutes ces données n'est pour le moment documenté, il est donc primordial d'acquérir un maximum d'information sur le film mince mais également sur le polymère. Une succession de différentes études réalisées durant les travaux de thèse sera présentée dans ce chapitre. Sur la base des informations obtenues, les données seront mises en lien pour essayer de corréliser les mécanismes chimiques de polymérisation aux phénomènes physiques de formation des couches minces pour finalement aboutir à la proposition d'un mécanisme de croissance en iCVD. La compréhension de ce mécanisme est indispensable pour la réalisation de couche mince de polymère dans le domaine de la microélectronique et plus particulièrement des capteurs de gaz. En effet, le contrôle des couches minces synthétisées est un point clé dans ce domaine où la productivité est nécessaire et la répétabilité un point important.

### 3.2 Propriétés des polymères synthétisés par iCVD

Dans le chapitre précédent, les propriétés structurales de différentes couches minces de poly(npMa) synthétisées par un procédé iCVD ont été comparées, notamment par des analyses infrarouges. Il a ainsi été mis en évidence que les différents poly(npMa) étaient de même nature chimique. Les paragraphes suivants ont pour but de comparer un poly(npMa) synthétisé par un procédé iCVD au même polymère synthétisé classiquement lors d'une polymérisation radicalaire en masse à l'aide du même amorceur (TBPO).

#### 3.2.1 Polymère iCVD vs polymère synthétisé en masse

Une comparaison de la nature chimique des polymères synthétisés par iCVD et en masse a été entreprise en utilisant dans un premier temps la spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflexion).

## 3.2.1.1 Etude des spectres infrarouges

Le poly(npMa) a été synthétisé par polymérisation radicalaire en masse en utilisant le peroxyde de tert-butyle comme amorceur (2% en masse) à 110°C. Après précipitation, le polymère purifié a été obtenu avec une conversion de 17%. La masse molaire moyenne en masse et la dispersité ( $M_w = 5,7 \cdot 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $D = 2,2$ ) ont été obtenues par une analyse de chromatographie d'exclusion stérique SEC (pour size exclusion chromatography), réalisée en utilisant le THF comme éluant. D'autre part, un film mince de poly(npMa) a été obtenu par un procédé iCVD. Ce dernier synthétisé sur un substrat de silicium, a été récupéré sous forme de poudre en le séparant du substrat par grattage.

La Figure 3.1 décrit et compare l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde (500 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) pour le monomère (npMa), le poly(npMa) synthétisé par iCVD et le poly(npMa) synthétisé par polymérisation en masse.

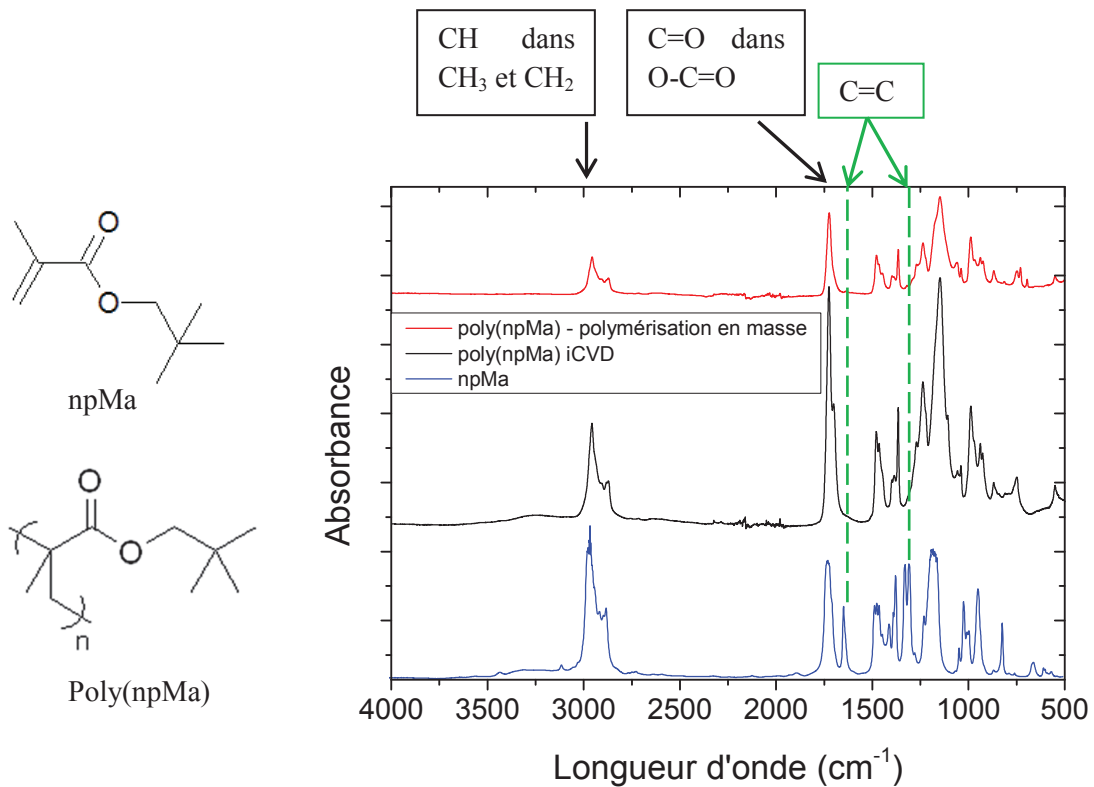


Figure 3.1 : Spectres infrarouges en réflexion totale atténuée du monomère (npMa) et des polymères poly(npMa) synthétisés par polymérisation radicalaire en iCVD et en masse

Le spectre infrarouge du monomère (npMa) permet de mettre en évidence la présence de la double liaison C=C (Figure 3.1). Chen et al. avaient attribués les bandes à 1320 et 1296  $\text{cm}^{-1}$  à la vibration de cette double liaison [1]. La bande à 1640  $\text{cm}^{-1}$  est également caractéristique de cette liaison C=C [2]. Par comparaison

avec les spectres infrarouges des deux polymères, la double liaison C=C présente dans le monomère, a de manière cohérente, disparue dans le polymère.

Sur le spectre infrarouge du monomère, l'intensité de la bande « large » à  $2960\text{ cm}^{-1}$  (vibration d'élongation symétrique et antisymétrique de la liaison CH dans  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) est plus grande que celle à  $1732\text{ cm}^{-1}$  (vibration de la liaison C=O), alors que l'inverse est observé sur les spectres infrarouges des polymères (bande plus intense à  $1732\text{ cm}^{-1}$ ). Pour le monomère, ceci est probablement dû à la superposition des bandes des liaisons CH dans  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  vers  $2960\text{ cm}^{-1}$ , et de celle de la liaison CH dans  $=\text{CH}_2$ .

Les spectres infrarouges des deux poly(npMa) synthétisés en masse et par iCVD sont semblables (Figure 3.1). Les mêmes liaisons chimiques sont présentes dans les deux polymères, permettant de conclure que le polymère synthétisé par iCVD est chimiquement identique à un polymère synthétisé en masse.

### 3.2.1.2 Analyse des spectres de RMN : mise en évidence de molécules organiques de faible masse molaire

Pour comparer plus en détails le poly(npMa) obtenu par iCVD d'une part à celui synthétisé en masse d'autre part, une analyse par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) a été réalisée. Le chloroforme deutéré a été utilisé comme solvant.

Les spectres RMN des polymères sont détaillés sur la Figure 3.2. Le poly(npMa) obtenu par iCVD a été détaché de son substrat par grattage, ce polymère n'a donc jamais été au contact du solvant, ni pendant la synthèse, ni pour sa récupération.

Le spectre RMN du poly(npMa) synthétisé en masse montre la présence de trace de toluène (singulet à 2,36 ppm) ; solvant utilisé pour diluer le milieu en fin de polymérisation avant de précipiter le polymère dans du pentane. Des traces d'acétone utilisé pour laver le tube RMN sont également visibles. L'identification des protons du poly(npMa) est réalisée sur la Figure 3.2.a. Le signal large entre 1,4 et 2,2 ppm est attribué aux méthylènes de la chaîne principale C- $\text{CH}_2$ -C (noté A), le signal entre 3,4 et 4,0 ppm est attribué aux protons des méthylènes O- $\text{CH}_2$ -C (noté B), et le signal entre 0,6 et 1,4 ppm est attribué aux protons des  $\text{CH}_3$  (noté C et D). Les mêmes résonances sont présentes et identifiées sur le spectre RMN du poly(npMa) synthétisé par iCVD.

Cependant, d'autres signaux sont également présents sur ce spectre. En effet, en plus des signaux correspondant aux protons du polymère (A, B, C et D), un quadruplet (3,7 ppm) superposé à un singulet (3,7 ppm), des multiplets (1,3; 1,7 et 2,1 ppm), un singulet (1,4 ppm), deux singulets (1,1 et 1,2 ppm) et deux triplets superposés (0,8 ppm) sont présents. Ces signaux beaucoup plus étroits et résolus que ceux correspondant au polymère, peuvent être vraisemblablement attribués à des composés organiques moléculaires.



Ce résultat tend à montrer qu'il y a des espèces chimiques de faible masse molaire piégées dans la couche mince de poly(npMa) iCVD. Dans la littérature aucune analyse n'a recensé la présence d'espèces chimiques autres que le monomère ou polymère étudié. Dans les travaux de L.H. Lee et al. [3] le spectre RMN du poly(npMa) synthétisé par iCVD met en évidence la seule présence du polymère bien que les analyses restent superficielles.

Pour tenter de confirmer cette hypothèse (présence de composés organiques moléculaires), un poly(npMa) synthétisé à partir du méthacrylate de néopentyle par iCVD sur un substrat de silicium, a été chauffé pendant 10 minutes à 150°C sur son support de silicium. Ce chauffage entraîne un affaissement de l'épaisseur du film mince de 36%. Une analyse RMN a ensuite été réalisée (en grattant le polymère pour le séparer de son substrat) et est détaillée sur la Figure 3.2.c.

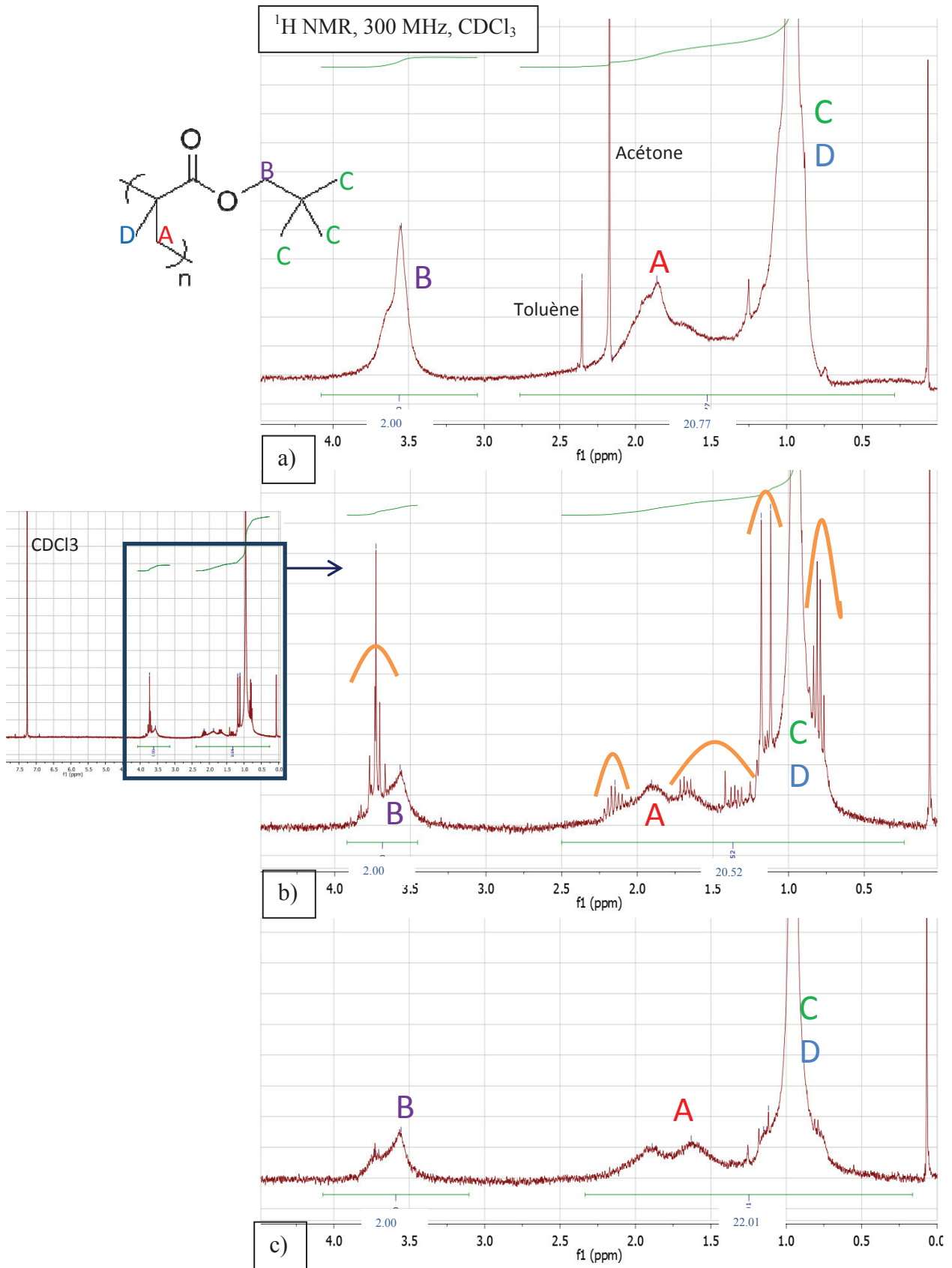


Figure 3.2 : Spectre RMN du proton réalisé dans du chloroforme (nombre de scan : 16) du a) poly(npMa) synthétisé par polymérisation en masse b) poly(npMa) synthétisé par iCVD c) poly(npMa) synthétisé par iCVD et chauffé à 150°C pendant 10 minutes

Les signaux supplémentaires présents sur le spectre RMN du poly(npMa) iCVD ont presque totalement disparu sur le spectre du même polymère après chauffage à 150°C pendant 10 minutes. Ceci confirme que ces signaux sont bien liés à la présence d'espèces organiques, plutôt volatiles et donc moléculaires.

Ces espèces organiques apparemment piégées dans la couche mince de poly(npMa) synthétisée par iCVD ne correspondent pas à des traces de monomère résiduelles. Le spectre RMN du monomère (méthacrylate de néopentyle) est décrit sur la Figure 3.3. Les signaux étroits caractéristiques du monomère ne sont en effet pas présents sur le spectre RMN du poly(npMa). Les deux singulets à 6,1 et 5,5 ppm sont attribués aux protons vinyliques C=CH<sub>2</sub> (noté A et A'). Le signal à 3,8 ppm est attribué aux protons des méthylènes O-CH<sub>2</sub>-C (noté B), et les singulets à 1,9 et 0,9 ppm sont attribués aux protons des CH<sub>3</sub> (noté C et D).

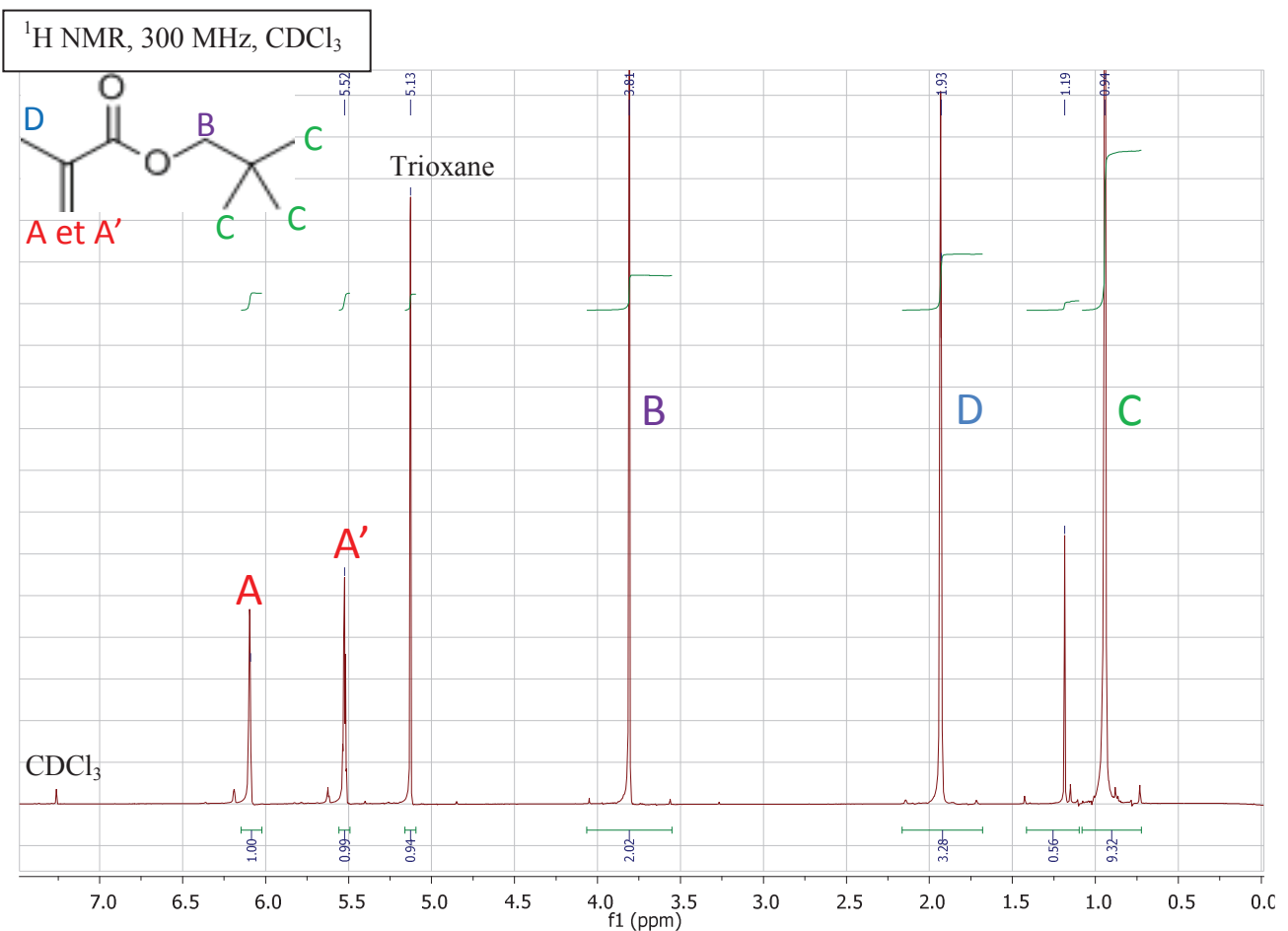


Figure 3.3 : Spectre RMN du proton réalisé dans du chloroforme (nombre de scan : 16) du monomère npMa utilisé pour les synthèses du poly(npMa) par polymérisation en masse ou par iCVD

Les petites molécules organiques ne sont donc pas des traces de monomère, mais bien formées durant un procédé iCVD. Celles-ci ne résultent pas non plus de la dégradation du polymère. En effet, l'intégration des signaux des spectres RMN du poly(npMa) obtenu par voie radicalaire conventionnelle et iCVD permet de déterminer que le nombre de protons équivalents caractéristiques des résonances larges entre 0,4 et 2,2 ppm, ainsi qu'entre 3,2 et 4,0 ppm est similaire d'un spectre à l'autre (de l'ordre de 20 et 2 respectivement pour les poly(npMa) synthétisés par polymérisation en masse et par iCVD) (Figure 3.2).

Pour tenter de mettre en évidence des corrélations entre les différentes résonances des molécules organiques présentes dans le film mince de poly(npMa), une analyse RMN à deux dimensions proton-proton a été réalisée sur un poly(npMa) synthétisé par iCVD. Le spectre obtenu est décrit sur la Figure 3.4. Une zone de corrélation est visible (encadré rouge sur la Figure 3.4). Des résonances supplémentaires (\*) apparaissent sur ce spectre RMN 2D, par rapport à celui de la RMN  $^1\text{H}$  décrit sur la Figure 3.2.b. Ces résonances sont dues à des impuretés. La résonance à 0.06 ppm correspond à de la graisse silicone, quant aux résonances à 1,1 et 3,5 ppm elles sont attribués au méthanol. En étudiant le spectre RMN 2D, de nombreux couplages peuvent être identifiés dans la zone de corrélation. Les protons dont la résonance est située à 0,8 ppm couplent à la fois avec ceux situés à 1,3 ppm, à 1,7 ppm, à 2,1 ppm mais également à 2,2 ppm. Les protons à 2,1 ppm couplent avec ceux situés à 1,7 ppm. Ceux à 2,2 ppm couplent avec les protons à 1,3 ppm. Les signaux à 2,1 et 2,2 ppm sont donc attribués à deux types de protons. En revanche, aucun couplage n'est visible pour des résonances de 3,7 ppm.

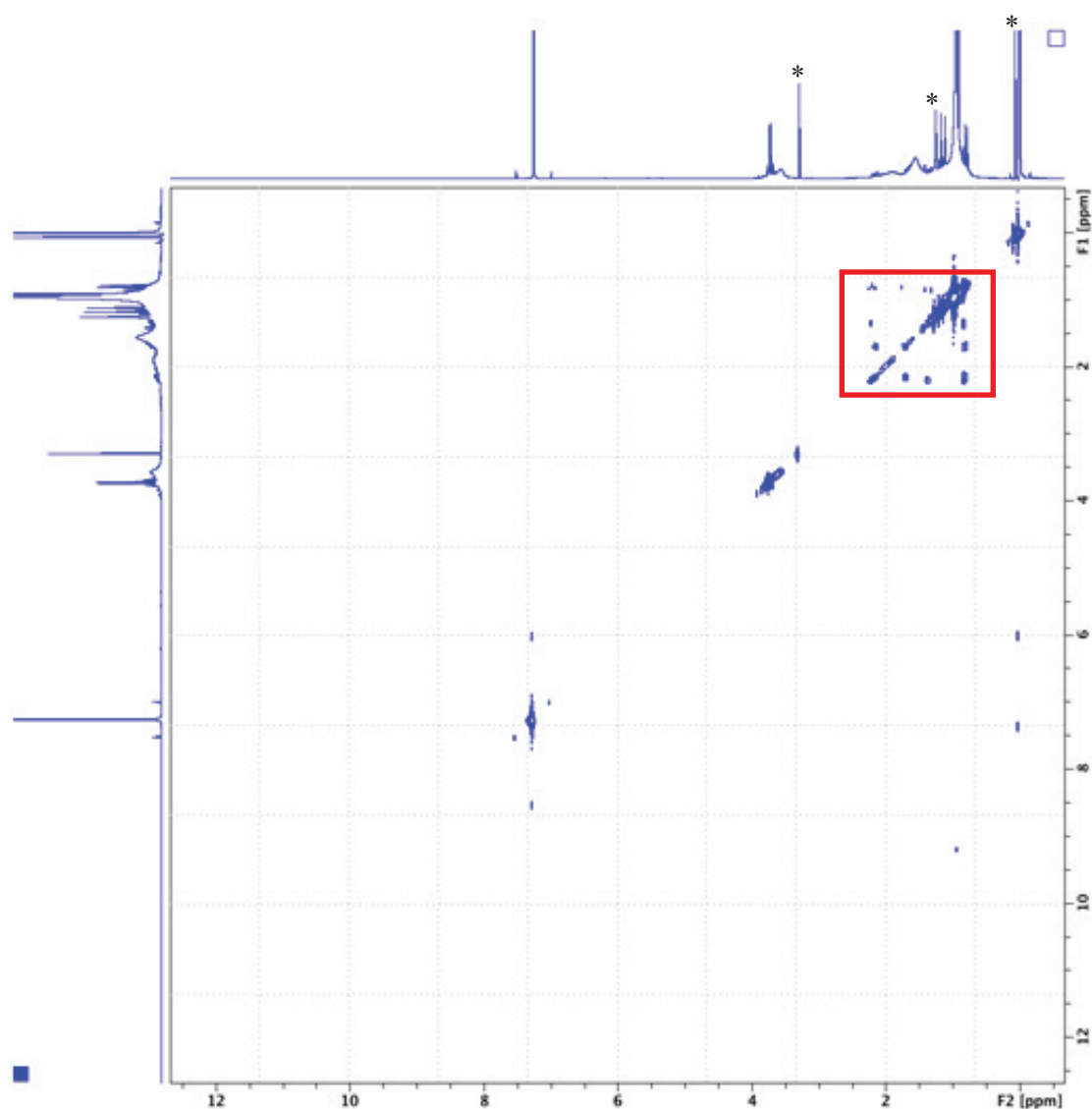


Figure 3.4 : Spectre RMN 2D proton-proton du poly(npMa) synthétisé par iCVD (solvant :  $\text{CDCl}_3$ ). Une zone de corrélation est visible (encadré rouge). Des impuretés (\*) sont visibles

L'étude des spectres RMN (Figure 3.2 et Figure 3.4) met en évidence la présence de différentes molécules organiques. L'identification de celles-ci a été entreprise. Il est à noter que la présence d'une seule molécule organique ne permet probablement pas d'attribuer tous les signaux RMN visibles. Les signaux RMN des différents protons de ces molécules se trouvent à des déplacements chimiques proches de ceux attribués aux protons du polymère. Les molécules organiques sont donc vraisemblablement créées par des mécanismes faisant intervenir le monomère et l'amorceur, seules espèces présentes dans l'enceinte réactionnelle.

Deux molécules organiques ont été avancées pour justifier l'ensemble de ces observations. Elles sont décrites en Figure 3.5.

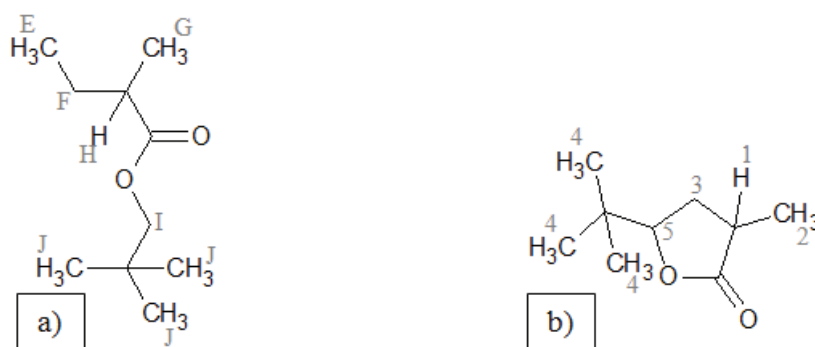


Figure 3.5 : Molécules organiques de faibles masses molaires possiblement identifiées suite à l'analyse des spectres RMN d'un échantillon de poly(npMa) synthétisé par un procédé iCVD a) 2-méthylbutanoate de 2,2-diméthylpropyle MBDP b) 5-tert-butyl-3-méthyl-dihydrofuran-2(3H)-one TBMDF

La première molécule, le 2-méthylbutanoate de 2,2-diméthylpropyle, notée par la suite MBDP, est à l'origine de certaines résonances dans le spectre RMN du poly(npMa) (Figure 3.2). Son spectre simulé à l'aide du logiciel ChemDraw et les attributions correspondantes sont donnés Figure 3.6.a. Il fait apparaître notamment un singulet à 3,7 ppm (3,9 ppm sur le spectre simulé ChemDraw) (protons des méthylènes O-CH<sub>2</sub>-C) sur le spectre RMN de la Figure 3.2. De plus, la molécule MBDP est également à l'origine de plusieurs des résonances visibles sur le spectre RMN du poly(npMa) : les multiplets à 2,15 ppm (2,3 ppm sur ChemDraw) et 1,3 ppm (1,8 ppm sur ChemDraw), le singulet à 1,4 ppm (1,25 ppm sur ChemDraw), le triplet à 0,8 ppm (0,9 ppm sur ChemDraw), ainsi que les résonances à 1,1 et 1,2 ppm identifiées finalement non pas comme deux singulets mais comme un doublet (1,1 ppm sur ChemDraw).

La deuxième molécule, le 5-tert-butyl-3-méthyl-dihydrofuran-2(3H)-one, par la suite notée TBMDF (Figure 3.6.b), est à l'origine du signal RMN à 3,7 ppm (triplet à 4 ppm sur la simulation ChemDraw) formant un doublet de doublet. De même, les multiplets à 2,1 ppm (2,4 ppm sur ChemDraw), 1,7 et 1,3 ppm (1,85 et 2,1 ppm sur ChemDraw) lui sont attribués. Un doublet est également visible à 1,1 ppm sur le spectre simulé de la molécule TBMDF. Ce dernier est superposé au doublet attribué aux protons des CH<sub>3</sub> de la molécule MBDP sur le spectre RMN du poly(npMa) (Figure 3.2). Enfin, le singulet à 0,9 ppm sur le spectre ChemDraw du TBMDF n'est pas directement visible sur le spectre RMN du poly(npMa) mais est probablement dissimulé sous la résonance large et intense des protons des méthyles du poly(npMa) noté C et D visible entre 0,6 et 1,4 ppm.

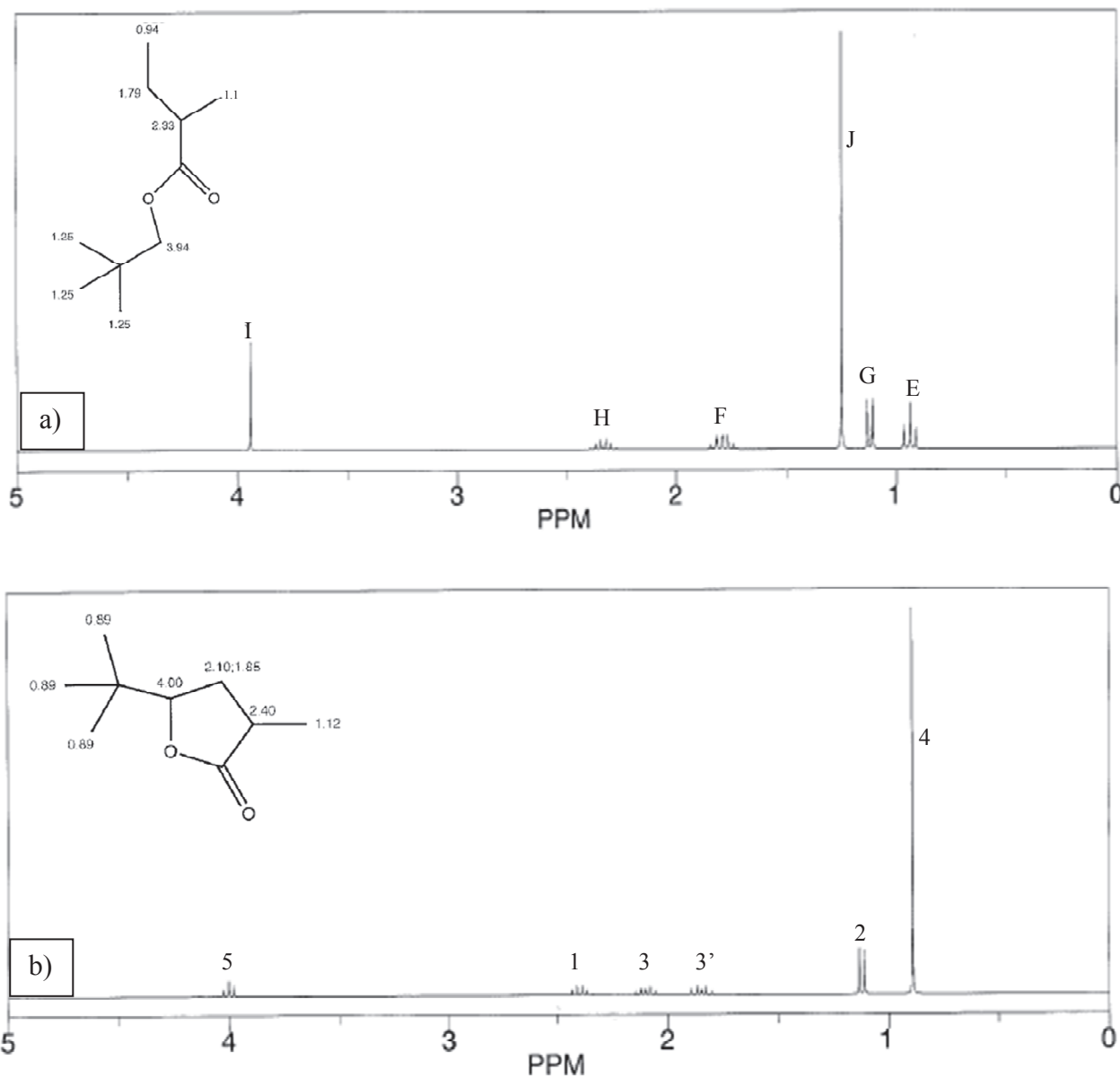


Figure 3.6 : Spectres RMN simulés à l'aide du logiciel ChemDraw des molécules a) MBDP et b) TBMDP

Même si les multiplicités et les couplages qui semblent présents en RMN 2D (Figure 3.4) sont difficiles à interpréter précisément, les deux structures proposées (MBDP et TBMDP) ne sont pas incohérentes avec les résonances observées. En effet, les couplages entre les protons à 2,1 ppm et 0,8 ppm ou 1,7 ppm d'une part, ainsi que les couplages entre les protons à 2,2 ppm et 0,8 ppm ou 1,3 ppm peuvent être attribués aux protons de l'une ou de l'autre molécule. L'absence de couplage à 3,8 ppm est cohérent avec la structure du MBDP. En revanche, il semble surprenant que les protons du TBMDP à l'origine du doublet de doublet sur le spectre RMN du poly(npMa) ne couplent avec aucun autre proton. De plus, ces deux structures sont cohérentes avec

la chimie qui peut s'opérer dans un réacteur d'iCVD. En effet, comme mentionné dans le chapitre 2, des radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  peuvent se former lors de la décomposition des radicaux formés à partir de l'amorceur [4, 5] comme illustré sur la Figure 3.7.

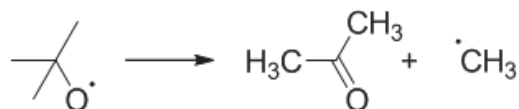


Figure 3.7 : Formation des radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  à partir du radical formé avec l'amorceur le peroxyde de tert butyle, dans un réacteur iCVD

Ces radicaux pourraient être à l'origine de la formation des molécules organiques MBDP et TBMDP comme décrit sur la Figure 3.8. Dans une première étape, une mono-addition de  $\text{CH}_3\cdot$  sur le monomère aurait lieu. La déprotonation d'une autre unité monomère par l'intermédiaire formé (Figure 3.8.b) produit la molécule de MBDP, ainsi qu'un second intermédiaire réactionnel. Après cyclisation et protonation de ce dernier, le TBMDP est formé.

L'examen du spectre RMN du polymère synthétisé par iCVD permet donc de mettre en évidence la formation de petites molécules organiques durant un procédé iCVD. Ces dernières, probablement formées dans la phase gaz, seraient piégées dans le film mince de polymère en croissance. L'environnement gaz, non propice à la polymérisation, favoriserait la formation de petites molécules de faible masse molaire. Ces molécules (possiblement identifiées MBDP et TBMDP) resteraient piégées dans la couche de polymère contrairement au monomère (npMa) dont la pression de vapeur saturante serait plus élevée. Elles seraient cependant éliminables par un chauffage à  $150^\circ\text{C}$  comme montré précédemment.



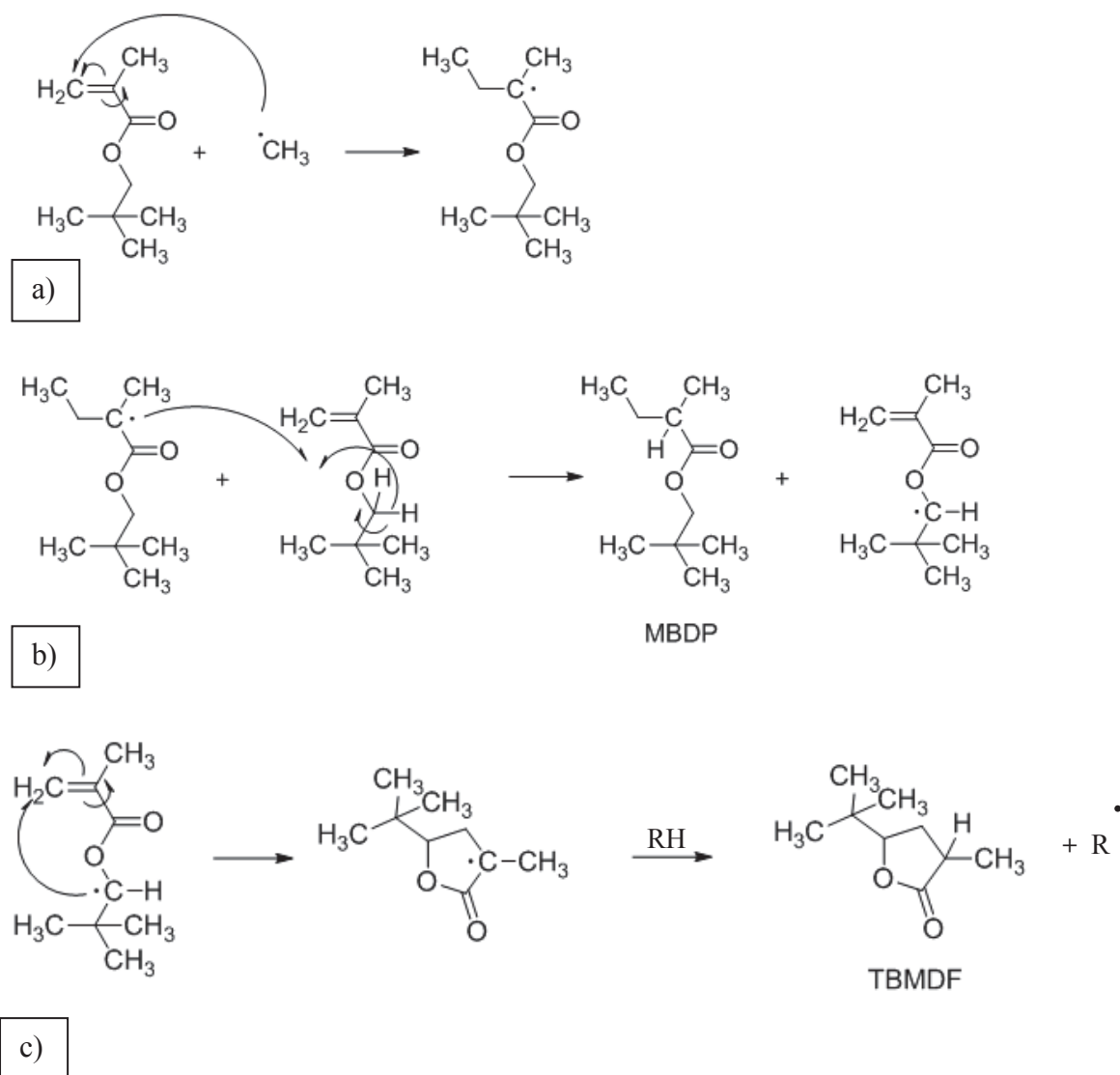


Figure 3.8 : Mécanisme réactionnel conduisant à la formation des espèces organiques MBDP et TBMDP a) par mono-addition de  $\text{CH}_3\cdot$  sur le monomère npMa puis b) suite à la déprotonation d'une autre unité monomère, formation de MBDP et enfin c) cyclisation du radical (intermédiaire réactionnel) aboutissant à la synthèse de TBMDP

### 3.2.1.3 Analyse MALDI-TOF : étude des extrémités de chaînes

Pour compléter l'analyse structurale du polymère synthétisé par un procédé iCVD, des analyses de spectrométrie de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice et un analyseur à temps de vol (désorption-ionisation laser assistée par matrice - temps de vol ou Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation- Time of Flight MALDI-TOF) ont été réalisées. Une description de la technique est donnée en annexe. Cette technique est utilisée dans un premier temps pour caractériser la structure des chaînes obtenues notamment les extrémités de chaîne et mettre en lumière d'éventuelles réactions secondaires.

L'analyse MALDI-TOF peut exclusivement être réalisée sur des polymères dont la dispersité est faible ( $D < 1,5$ ). Or, le poly(npMa) synthétisé par iCVD possède une dispersité élevée ( $D \sim 4,5$ , détaillé dans les para-

graphes suivants notamment sur la Figure 3.12). Un fractionnement de ces multiples populations est donc nécessaire. Ce fractionnement a été réalisé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC pour size exclusion chromatography).

Dans un premier temps, plusieurs échantillons de poly(npMa) synthétisés dans les mêmes conditions par iCVD (mêmes paramètres du procédé) ont été regroupés et dissous dans le solvant d'analyse (le THF). Les différents films minces avaient la même épaisseur, et une confirmation d'un profil identique de masse molaire de chaque polymère a été obtenue par SEC sur chaque échantillon avant de les rassembler. Ceci avait pour but d'obtenir une quantité suffisante de polymère permettant après séparation des populations par SEC de manipuler des quantités, après évaporation du solvant suffisamment élevées pour permettre l'analyse MALDI-TOF. Le chromatogramme obtenu par SEC après le rassemblement des dix échantillons de poly(npMa) est décrit sur la Figure 3.9.a. Dans ces conditions de synthèse, plusieurs populations de poly(npMa) de différentes masses molaires sont recensées. Ces dernières ont été numérotées de 1 à 5 suivant le volume d'éluion auquel elles étaient détectées. La fraction 1 a été récoltée de 18,6 à 20,9 min, la fraction 2 de 20,9 à 22 min, la fraction 3 de 22 à 23 min, la fraction 4 de 23 à 24 min, la fraction 5 de 24 à 25,7 min et la fraction 6 de 25,7 à 26,7 min.

Plusieurs injections successives du poly(npMa) ont alors été réalisées dans les colonnes de la SEC ; et chacune des fractions a été, lors de chaque injection, collectée. La Figure 3.9.b. présente les chromatogrammes obtenus pour chacune des fractions 1 à 4, et les compare à celui obtenu pour le poly(npMa). La séparation des populations par SEC a été efficace. Quelques milligrammes de chaque fraction ont pu ainsi être collectés et envoyés séparément en analyse MALDI-TOF (entre 2,5 et 4 mg).

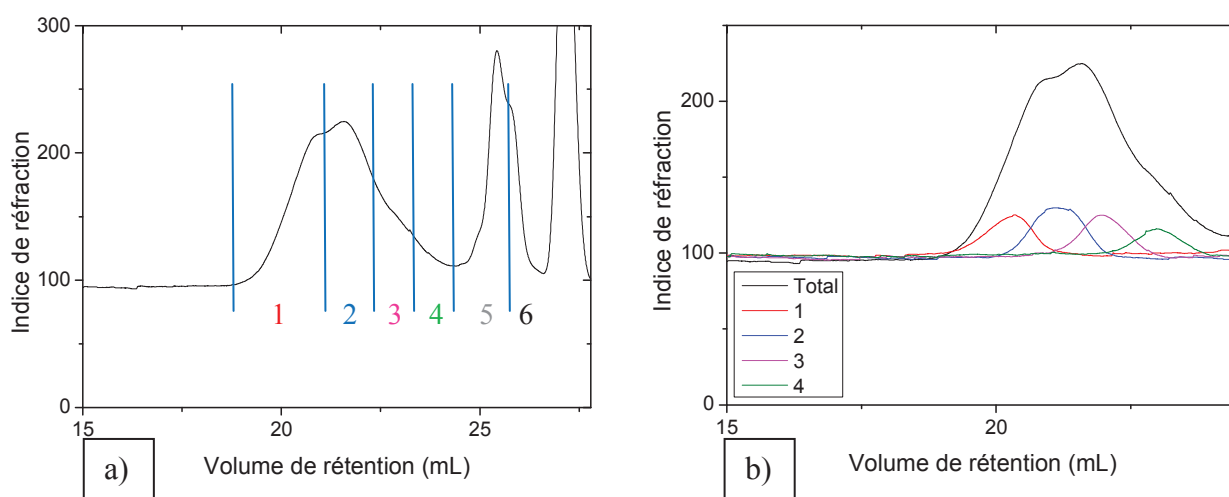


Figure 3.9 : Chromatogrammes obtenus lors d'une analyse SEC dans du THF (volume d'éluion de 1 mL/min) a) pour un échantillon rassemblant plusieurs poly(npMa) synthétisés par iCVD dans les mêmes conditions de synthèse. Sur le graphique, le découpage des différentes fractions (notées 1 à 6) collectées est visible et b) comparaison du signal obtenu pour le poly(npMa) (noté total) avec celui des fractions 1 à 4 collectées par SEC

La masse molaire de chaque fraction collectée et analysée par MALDI-TOF a été corroborée avec la valeur obtenue par une analyse SEC (suite au traitement du signal présenté sur la Figure 3.9.b) de chacune de ces fractions comme détaillé dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Comparaison des masses molaires des populations collectées, obtenues d'une part par SEC et d'autre part par MALDI

Fractions	$\bar{D}$ (résultat SEC)	$M_n$ SEC (g.mol <sup>-1</sup> )	Masse molaire MALDI (g.mol <sup>-1</sup> )
1	1,1	29 100	30 000
2	1,1	13 450	11 000
3	1,1	7 100	5 000
4	1,2	2 800	3 500
5	1,2	900	800 - 1500

L'exemple d'un spectre obtenu suite à l'analyse MALDI-TOF d'une des six fractions est donné sur la Figure 3.10. Comme visible sur cette figure, l'unité du monomère qui se répète pour chaque population de poly(npMa) identifiée est bien celle du méthacrylate de néopentyle (dont la masse molaire est de 156,1 g.mol<sup>-1</sup>). Le poly(npMa) a donc bien été synthétisé sans dégradation notable dans ce procédé iCVD. En revanche, la structure chimique de toutes les populations de poly(npMa) visibles sur la Figure 3.10 est difficilement identifiable. Néanmoins, à l'aide du logiciel IsoPro, les simulations de distribution isotopique ont pu être réalisées pour une structure chimique donnée. La masse molaire à considérer pour une population de poly(npMa) est alors donnée, de même que les masses molaires des isotopes et la simulation du spectre de masse. Plusieurs extrémités de chaîne de différentes natures ont ainsi été identifiées par MALDI-TOF (Tableau 3.2).

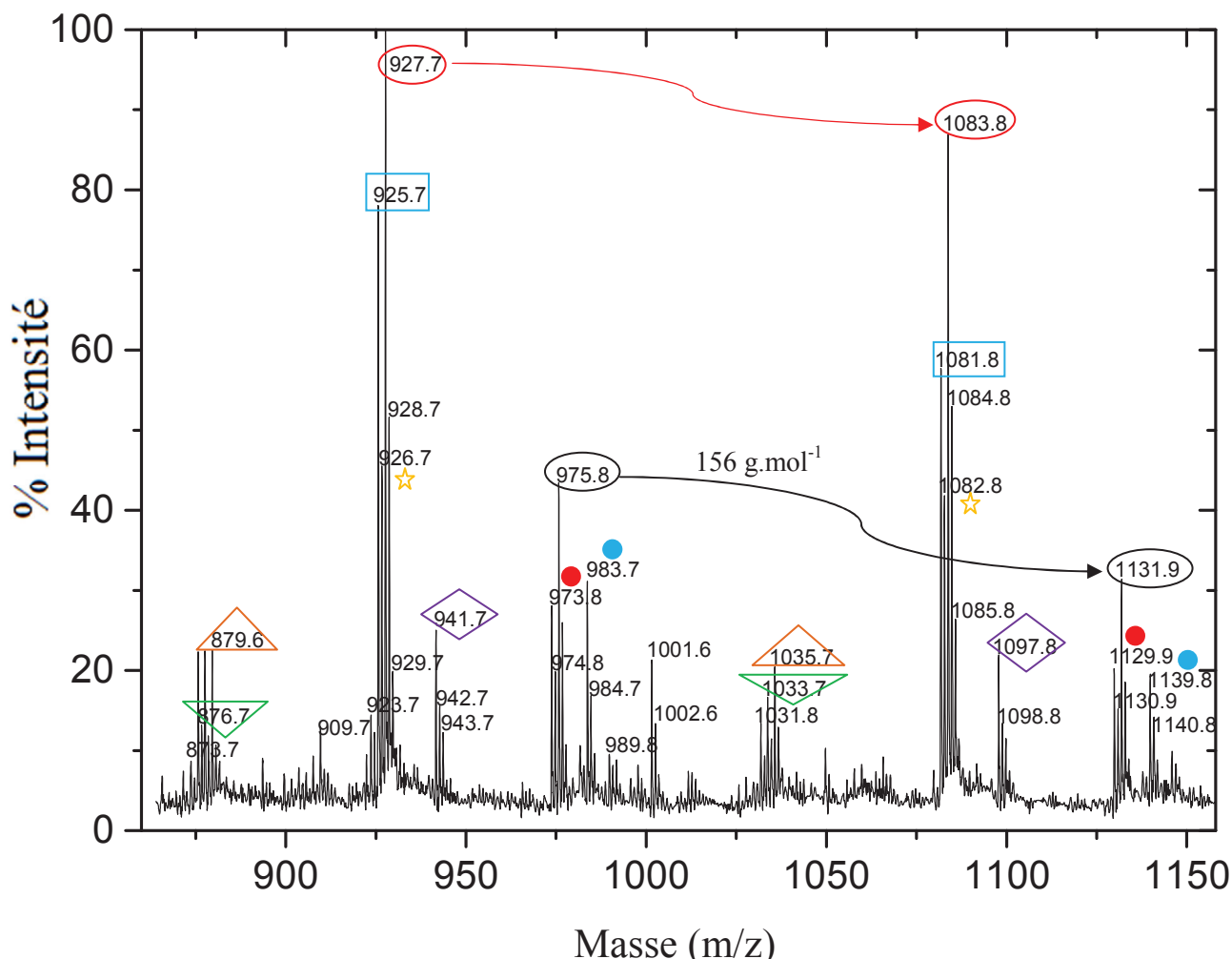


Figure 3.10 : Spectre MALDI-TOF d'une fraction (fraction 5) de poly(npMa) séparée et collectée par SEC (suivant le volume de rétention) dans l'intervalle de masse ( $m/z$ ) 810-1158  $\text{g.mol}^{-1}$ . La matrice utilisée pour l'analyse est le DCTB :  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ .

Différentes populations de poly(npMa) sont identifiées sur la figure (  $\circ$   $\star$   $\bullet$   $\triangle$   $\square$   $\bullet$   $\diamond$   $\nabla$   $\circ$  )

D'après les extrémités de chaîne identifiées dans le Tableau 3.2, il apparaît que l'amorceur TBPO est bien à l'origine de la formation de certaines des chaînes de poly(npMa). De même, les radicaux  $\text{CH}_3^\bullet$  semblent amorcer des chaînes macromoléculaires. Des réactions de terminaison par dismutation ont également été mises en évidence suite à l'étude des masses molaires obtenues par MALDI-TOF. Des protons peuvent également être présents aux extrémités de la chaîne. Ainsi, la masse molaire d'une chaîne possédant 6 unités de répétition de monomère et les groupements  $\text{CH}_3$  et H à ces extrémités est identique à celle de la chaîne amorcée par  $\text{CH}_3^\bullet$  et terminée par dismutation. Or, sur le spectre obtenu en MALDI-TOF et décrit sur la Figure 3.10, l'intensité correspondante à ces chaînes macromoléculaires ( $975,7 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est plus importante que celle à  $973,7 \text{ g.mol}^{-1}$  (attribuée à la chaîne amorcée par  $\text{CH}_3^\bullet$  et terminée par dismutation). Il est donc envisageable que la masse molaire de  $975,7 \text{ g.mol}^{-1}$  puisse être attribuée aux deux chaînes macromoléculaires et

que des protons puissent se trouver aux extrémités des chaînes. Les mêmes hypothèses peuvent être réalisées pour les chaînes ayant une masse molaire de  $1033,7 \text{ g.mol}^{-1}$ . Attention cependant à prendre ces résultats avec précaution, car la technique d'analyse MALDI-TOF ne permet pas des analyses quantitatives.

Tableau 3.2 : Proposition des extrémités des chaînes du poly(npMa) iCVD identifiées par MALDI-TOF basée sur la masse molaire de la chaîne macromoléculaire formée

Amorçage par	Terminaison par	Formule brute Avec n = unité de répétition du monomère	Masse molaire de la chaîne macromoléculaire correspondante à une famille de population de poly(npMa) identifiée par MALDI-TOF sur la Figure 3.10
$(\text{CH}_3)_3\text{-CO}^\bullet$	Dismutation	$\text{C}_{9n+13}\text{H}_{16n+26}\text{O}_{2n+3}$	$\text{C}_{58}\text{H}_{106}\text{O}_{13}\text{Na} : 1033,7 \text{ g.mol}^{-1} (n=5)$
		$\text{C}_{9n+13}\text{H}_{16n+24}\text{O}_{2n+3}$	$\text{C}_{58}\text{H}_{104}\text{O}_{13}\text{Na} : 1031,7 \text{ g.mol}^{-1} (n=5)$
$\text{CH}_3^\bullet$	Dismutation	$\text{C}_{9n+10}\text{H}_{16n+20}\text{O}_{2n+2}$	$\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{O}_{12}\text{Na} : 975,7 \text{ g.mol}^{-1} (n=5)$
		$\text{C}_{9n+10}\text{H}_{16n+18}\text{O}_{2n+2}$	$\text{C}_{55}\text{H}_{98}\text{O}_{12}\text{Na} : 973,7 \text{ g.mol}^{-1} (n=5)$
$(\text{CH}_3)_3\text{-CO}^\bullet$	H	$\text{C}_{9n+4}\text{H}_{16n+10}\text{O}_{2n+1}$	$\text{C}_{58}\text{H}_{106}\text{O}_{13}\text{Na} : 1033,7 \text{ g.mol}^{-1} (n=6)$
$\text{CH}_3^\bullet$	H	$\text{C}_{9n+1}\text{H}_{16n+4}\text{O}_{2n}$	$\text{C}_{55}\text{H}_{100}\text{O}_{12}\text{Na} : 975,7 \text{ g.mol}^{-1} (n=6)$

De plus, après l'étude des spectres MALDI-TOF et l'exploitation des extrémités des différentes chaînes détectées, il ressort que le composé intermédiaire ; le radical formé lors de la synthèse de la molécule MBDP et décrit sur la Figure 3.8.b n'est pas présent aux extrémités des chaînes des poly(npMa). Ce radical n'est donc pas disponible à la surface du substrat pour amorcer une chaîne de polymère et donc confirme l'hypothèse de la formation des molécules MBDP et TBMDP dans la phase gaz.

Les analyses MALDI-TOF ont pu confirmer la présence des radicaux  $\text{CH}_3^\bullet$  dans un réacteur d'iCVD. De plus, la mise en évidence d'un proton aux extrémités de chaîne vient étayer les interprétations avancées dans les paragraphes précédents notamment sur la disponibilité de  $\text{CH}_3^\bullet$  et  $\text{H}^\bullet$  pour participer à la synthèse des molécules potentiellement identifiées comme étant MBDP et TBMDP (détaillées sur la Figure 3.8) et piégées dans la couche mince de poly(npMa).

Le paragraphe suivant est consacré à l'étude de la masse molaire du poly(npMa) pour différentes épaisseurs du film mince.

### 3.2.2 Etudes des masses molaires

La masse molaire des poly(npMa) synthétisés par iCVD a été obtenue par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le solvant d'éluion est le tétrahydrofurane (THF) dont le débit est de 1 mL/min. Le protocole expérimental pour détacher le polymère à analyser de son substrat de silicium est décrit en annexe. Le polymère est directement dissous dans le solvant d'analyse, le THF. Pour les films très fins (épaisseur < 206 nm), la masse du poly(npMa) synthétisé était trop faible pour pouvoir lancer directement l'analyse SEC. Plusieurs croissances identiques ont alors été répétées sur différents substrats de silicium dans le but de synthétiser plusieurs fois le même film puis de collecter successivement le polymère.

La Figure 3.11 montre l'évolution des distributions de masses molaires pour des films minces de poly(npMa) iCVD de différentes épaisseurs. Le pic correspondant à une masse molaire de  $158 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $\log(M) = 2,2$ ), étroit, est présent sur tous les chromatogrammes (correspondant aux films de 36 à 1 500 nm), sauf dans celui correspondant au film mince de 15 nm. A la droite de ce pic (pour des  $\log(M) > 2,4$ ), un large pic est présent quelque soit l'épaisseur du film mince étudié. Ce dernier est attribué au polymère, le poly(npMa). Avec l'augmentation de l'épaisseur du film mince, la distribution de masses molaires correspondant au polymère devient plus large. Plusieurs populations de masses molaires sont visibles pour les épaisseurs de film les plus importantes.

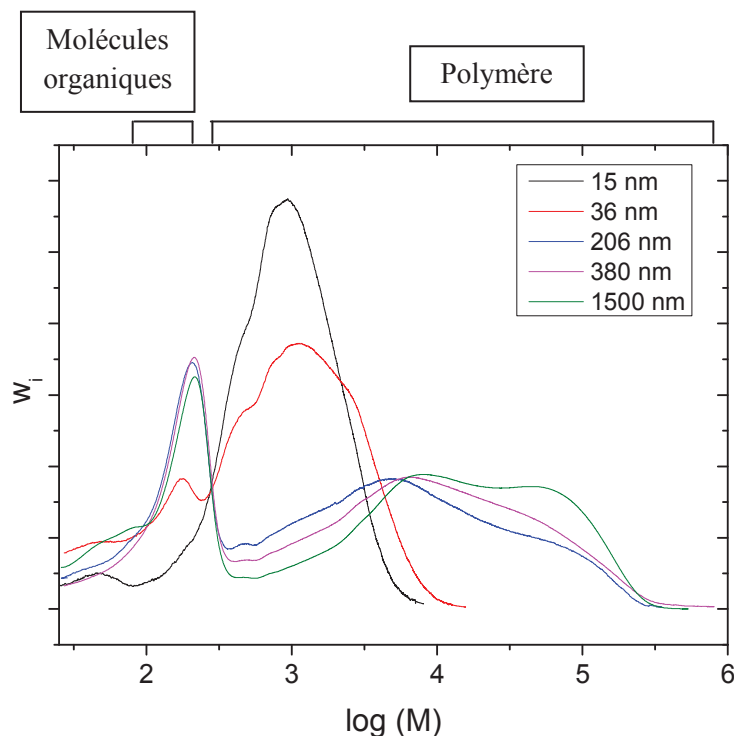


Figure 3.11 : Comparaison des distributions de masses molaires des poly(npMa) iCVD synthétisés sur des substrats de silicium en couche mince de différentes épaisseurs

Le pic étroit se trouvant à  $\log(M) = 2,2$  correspond à des composés ayant une masse molaire d'une centaine de  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Nous avons émis l'hypothèse qu'il pouvait correspondre aux molécules MBDP et TBMDP piégées dans le film mince de poly(npMa) en croissance et mises en évidence par RMN.

Néanmoins, comme visible sur la Figure 3.11, ces molécules ne sont pas présentes dans la couche mince de poly(npMa) iCVD de 15 nm. Elles apparaissent seulement dans les couches minces ayant des épaisseurs de 36 nm et plus. Les molécules, créées dans la phase gazeuse, ont probablement du mal à s'adsorber à la surface du silicium. Cette adsorption deviendrait favorable après que le film mince ait atteint une certaine épaisseur.

Les masses molaires moyennes en masse des poly(npMa) iCVD ont été déterminées par SEC. Le pic des molécules organiques de faible masse molaire, se trouvant à  $\log(M) = 2,2$ , n'a pas été pris en compte dans la détermination de  $M_w$ . La Figure 3.12 décrit l'évolution de cette masse molaire moyenne en masse en fonction de l'épaisseur du film mince de poly(npMa) iCVD.

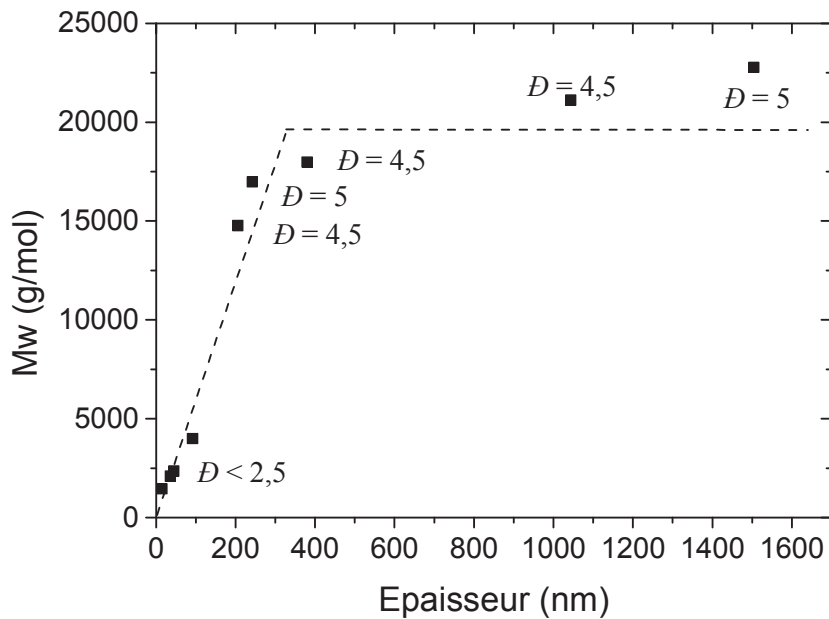


Figure 3.12 : Evolution de la masse molaire moyenne en masse ( $M_w$ ) en fonction de l'épaisseur des couches minces de poly(npMa) iCVD pour un ratio  $P_m/P_{\text{sat}}$  estimé = 0,41

$M_w$  augmente linéairement avec l'épaisseur du film mince de poly(npMa) pour de faibles épaisseurs. Aux alentours de 300 nm (correspondant à un temps de dépôt d'environ 800 secondes), la masse molaire semble atteindre un plateau pour les épaisseurs plus importantes. Un régime stationnaire semble atteint. La dispersité reste assez élevée avec l'épaisseur du film mince.

Pour comparer l'influence de paramètres du procédé iCVD notamment celui du facteur  $P_m/P_{sat}$  sur la masse molaire, il devient judicieux de se placer dans le régime où les masses molaires moyennes en masse sont quasi-constantes ( $\sim 500$  nm). De cette manière, l'influence de l'épaisseur du film mince est minimisée. Le facteur  $P_m/P_{sat}$ , relié à la concentration en monomère à la surface du substrat influe directement sur  $M_w$ . Ainsi pour des couches minces d'une même épaisseur, plus  $P_m/P_{sat}$  est élevé, plus la masse molaire moyenne en masse est grande. Par exemple, pour des films minces de 1 000 nm,  $M_w = 21\,000$  g.mol<sup>-1</sup> (pour un facteur  $P_m/P_{sat} = 0,41$ ) et  $M_w = 29\,500$  g.mol<sup>-1</sup> (pour un facteur  $P_m/P_{sat} = 0,60$ ).

L'étude de la masse molaire des poly(npMa) synthétisés par iCVD met donc en évidence une évolution non conventionnelle de cette dernière dans le cadre d'une polymérisation radicalaire. Or, la dégradation de l'amorceur avec la température du filament engendre la formation de radicaux  $CH_3\cdot$ , probablement à l'origine de la formation des molécules MBDP et TBMDP dans la phase gaz comme détaillé précédemment. Ces molécules se retrouvent alors piégées dans le film mince en croissance, mais sont visibles uniquement dans les films minces dont l'épaisseur est supérieure à 36 nm. L'évolution singulière de la masse molaire en deux tendances suivant l'épaisseur du film reste difficilement explicable. Une étude des phénomènes de croissance du film mince dans sa globalité est donc, par la suite, réalisée.

### 3.3 Evolution de l'épaisseur du film mince de polymère formé au cours d'un procédé iCVD : mise en évidence de deux régimes de croissance

Dans le cadre du chapitre précédent, les différents paramètres procédés influençant la vitesse de dépôt ont été étudiés. Les polymères synthétisés par iCVD sont généralement obtenus sur des substrats avec des épaisseurs d'une centaine de nm [12, 13]. Néanmoins, certaines applications nécessitent des films très fins (de quelques nanomètres). La croissance du film dans les premiers instants doit donc être parfaitement connue et maîtrisée.

La Figure 3.13 représente l'évolution de l'épaisseur d'une couche mince de poly(npMa) mesurée par ellipsométrie en fonction du temps de dépôt, pour une valeur du facteur  $P_m/P_{sat}$  estimée à 0,41 (mêmes conditions de synthèse que pour les résultats discutés précédemment, notamment l'étude sur la masse molaire). Le poly(npMa) a été synthétisé par iCVD sur un substrat de silicium, le temps de dépôt a été varié de quelques minutes à une vingtaine de minutes. Au début du dépôt iCVD, l'épaisseur mesurée du poly(npMa) croît avec le temps de dépôt et la vitesse de croissance est constante. Aux alentours de 400 secondes, la vitesse de croissance augmente pour atteindre un second régime au cours duquel les épaisseurs de poly(npMa) mesurées augmentent de façon linéaire avec le temps de dépôt. L'examen de la Figure 3.13 montre que la vitesse de dépôt n'est donc pas constante sur toute la durée et est bien supérieure dans la seconde partie de la croissance. Le premier régime a lieu à des temps (épaisseurs) courts.



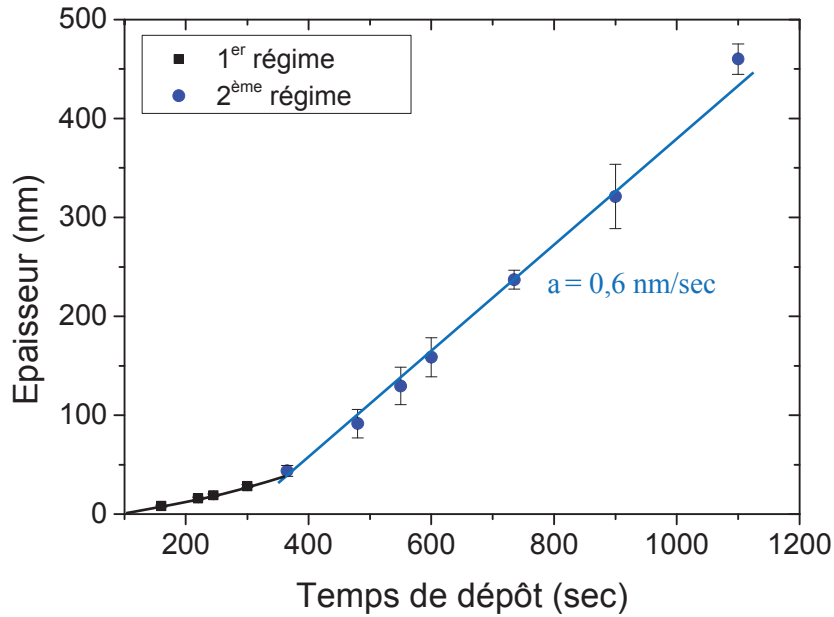


Figure 3.13 : Mise en évidence de deux régimes lors de la croissance d'un film mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD dans des conditions où  $P_m/P_{sat}$  estimé = 0,41

Cette croissance en deux régimes lors d'un procédé iCVD ne semble pas avoir été encore documentée. Dans la littérature, en majeure partie, la courbe montrant l'évolution de l'épaisseur du film en fonction du temps de dépôt n'est pas présentée au profit de l'évolution de la vitesse de croissance du film en  $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$  en fonction d'un des paramètres procédés (température du filament [8], température du substrat [9]...). Il est donc impossible à partir de la vitesse de croissance du film ( $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de remonter à la valeur de l'épaisseur du film en fonction du temps de dépôt.

Dans notre cas, la vitesse de croissance d'une couche mince de poly(npMa) dans le 2<sup>nd</sup> régime est de  $36 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour une valeur de  $P_m/P_{sat}$  estimée à 0,41. Cette vitesse est cohérente avec celle déjà documentée dans la littérature pour un film mince de poly(npMa) ( $22 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  [10]). La vitesse de croissance est néanmoins dépendante du facteur  $P_m/P_{sat}$  comme décrit dans le chapitre précédent. Ainsi, par exemple celle-ci est de  $375 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le poly(acrylate de 1H, 1H, 2H, 2H perfluorodécyle) à  $P_m/P_{sat} = 0,3$  [11] et de  $47 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le poly(acrylate de *n*-butyle) à  $P_m/P_{sat} = 0,18$  [12]. La faible vitesse de croissance du film de poly(npMa) peut être augmentée avec le facteur  $P_m/P_{sat}$ , relié à la concentration en monomère à la surface du substrat.

Dans le but de valider les observations faites sur le second régime, notamment sur la linéarité de la croissance, un dépôt a été réalisé à un temps long (50 min). La vitesse de croissance du second régime est bien constante avec le temps car la valeur de l'épaisseur du film mesurée (1505 nm) pour un temps longs (50 min)

fait bien partie de la droite observée lors du second régime. Le film synthétisé a le même aspect physique que ceux avec des épaisseurs plus faibles, et possède les mêmes contraintes internes ( $< 10$  MPa).

Dans la suite de ce chapitre, nous allons nous efforcer de comprendre l'origine de ces deux régimes de croissance du film de polymère. Pour cela, nous allons dans un premier temps tenter d'accumuler un certain nombre de données morphologiques des films produits en essayant de faire ressortir le cas échéant des comportements propres à l'un ou l'autre des régimes de croissance. Les données structurales du polymère qui compose les films ainsi que les différences observées, précédemment étudiées dans le chapitre, permettront de corroborer les idées avancées. Dans un dernier paragraphe, l'ensemble de ces données sera rassemblé dans une interprétation possible du mécanisme de croissance des films de polymères produits par iCVD.

### 3.3.1 Premiers instants de la croissance

Un comportement singulier de l'évolution de l'épaisseur du dépôt a été mis en évidence lors de la polymérisation par iCVD du monomère npMa (Figure 3.14). Particulièrement dans les premiers instants, la vitesse de croissance est relativement faible comparée à celle du second régime. Les premiers instants sont critiques en termes de concentration en monomère car ils conditionnent la cinétique de polymérisation, ils peuvent donc aider à comprendre le mécanisme de croissance. Un intérêt particulier est donc porté à l'étude à l'échelle microscopique du film mince dès les premiers instants de croissance (temps faibles et épaisseurs de quelques nanomètres).

Les Figure 3.14 et 3.15 représentent respectivement les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM pour atomic force microscopy) de couches minces de poly(npMa) de différentes épaisseurs.

Sur la Figure 3.14, le film mince de poly(npMa) est visible et mesuré par MEB pour des épaisseurs de 26 et 400 nm. A ces épaisseurs, le film mince est continu. A 26 nm, dans les conditions de l'expérience, la croissance du film a lieu dans le premier régime. Il ne semble y avoir aucune différence morphologique avec le film de 400 nm résultant des deux régimes de croissance.

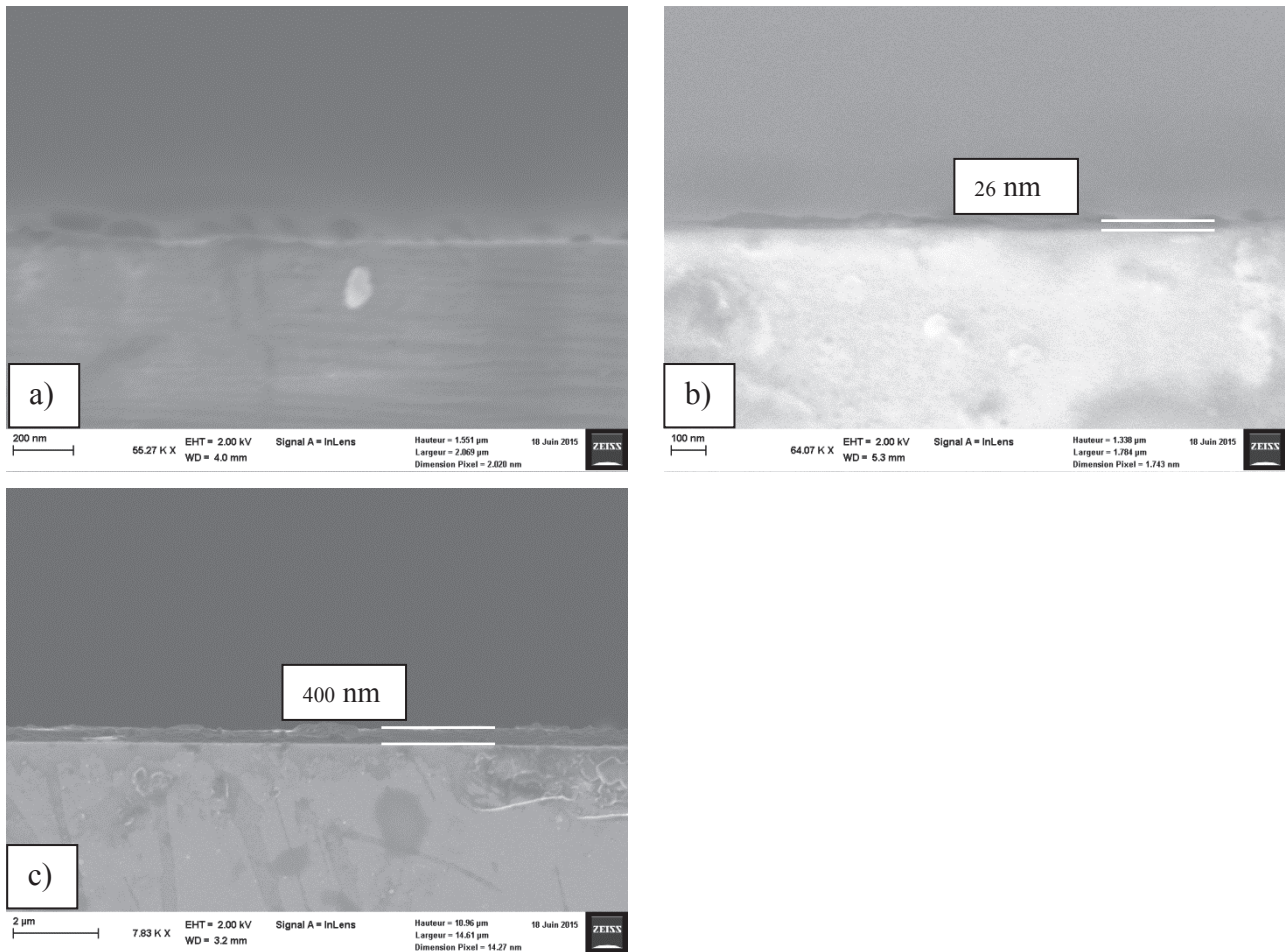


Figure 3.14 : Observation MEB de couches minces de poly(npMa) de différentes épaisseurs a) 8 nm b) 26 nm et c) 400 nm

Pour de plus faibles épaisseurs ( $\sim 8$  nm, Figure 3.14.a), il est difficile d'observer la couche mince en MEB, la nature isolante de la couche mince de polymère crée un effet de charge à la surface de l'échantillon et par conséquent limite la résolution de l'outil de caractérisation. Le film mince semble déjà continu mais les résultats sont difficilement exploitables, et cette technique d'observation des films ne semblent pas être la plus pertinente.

Pour compléter l'étude et confirmer la continuité du film mince dans les premiers instants de croissance, une autre technique de caractérisation morphologique a été employée : la microscopie à force atomique (Figure 3.15). L'intérêt de cette technique est d'observer la morphologie du film à un instant donné. Il apparaît qu'à de très faibles épaisseurs ( $\sim 8$  nm), la couche mince de polymère est continue. En effet, le profil AFM des films minces ne montre pas la présence d'îlots, mais bien un film mince de faible rugosité (RMS (écart moyen quadratique) = 0,25 nm). La croissance du film mince est donc uniforme et continue sur tout le substrat dès les premiers instants et dans ces conditions de procédé ( $P_m/P_{sat}$  estimé = 0,9).

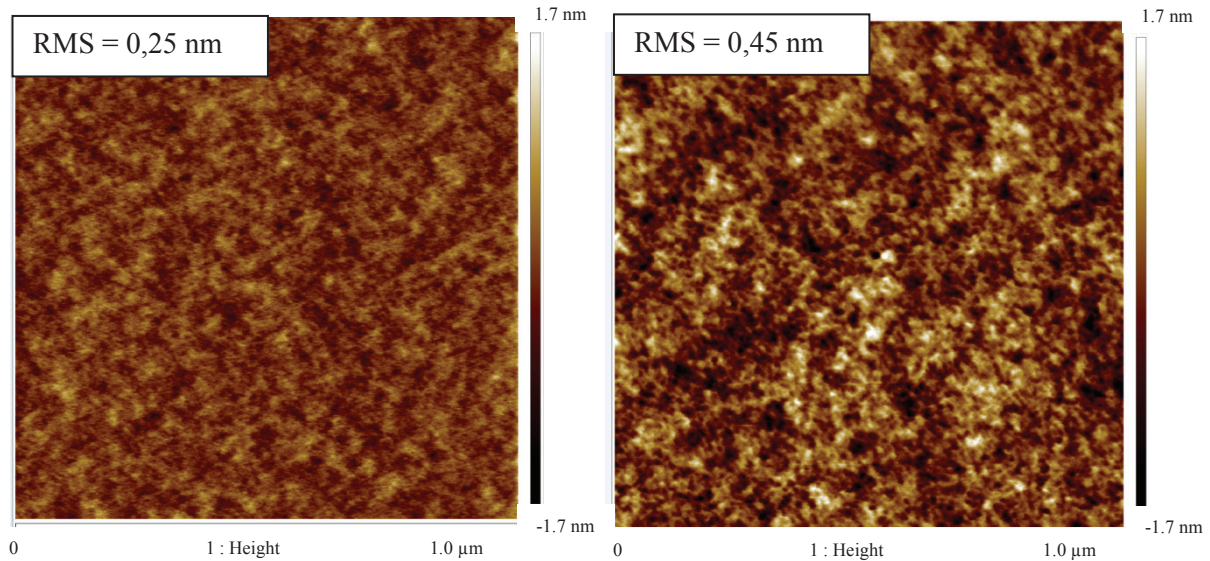


Figure 3.15 : Profil AFM de films de poly(npMa) synthétisés par iCVD a) 8 nm et b) 400 nm (largeur de scan 1  $\mu\text{m}$ /amplitude mesurée entre -1,7 et + 1,7 nm, RMS= rugosité mesurée en surface)

En comparant les échantillons de 8 nm (premier régime) et 400 nm (premier + second régime) synthétisés par iCVD, il apparaît que la morphologie des échantillons est la même dans ces conditions de procédé. La rugosité en surface augmente légèrement avec l'épaisseur, mais reste très proche (RMS du silicium brut < 0,2 nm). Il ne semble pas y avoir de sites de croissance préférentielle, ni dans les premiers instants de la croissance, ni au cours de celle-ci.

Les informations microscopiques rassemblées mettent en évidence la continuité de la couche mince quelle que soit l'épaisseur du film. La question qui se pose maintenant est de savoir si la composition chimique du film est identique dans les deux régimes, ou si au contraire ces deux derniers pourraient être expliqués par une composition changeante avec l'épaisseur. Pour cela, des analyses de spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ont été réalisées. Ces analyses sont pour la première fois réalisées sur un film mince synthétisé lors d'un procédé iCVD.

Avec cette technique, un bombardement avec un canon d'analyse permet la création d'ions secondaires éjectés de la couche mince, puis accélérés et finalement détectés par un analyseur. Suivant le temps de vol des ions secondaires créés, les espèces éjectées sont ainsi identifiées. Dans le cas du film mince de poly(npMa), plusieurs fragments ont été identifiés, notamment celui formé à partir de l'unité du monomère npMa ( $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2^-$ ).

Un autre des fragments créé durant l'analyse est l'anion  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^-$  provenant de la rupture de la liaison C-O de la chaîne latérale du poly(npMa) comme illustré sur la Figure 3.16.b.

En utilisant un canon d'abrasion qui peut progressivement abraser le film dans la masse, il nous a été possible d'avoir un accès à la composition chimique du polymère non pas uniquement en surface, mais dans toute l'épaisseur.

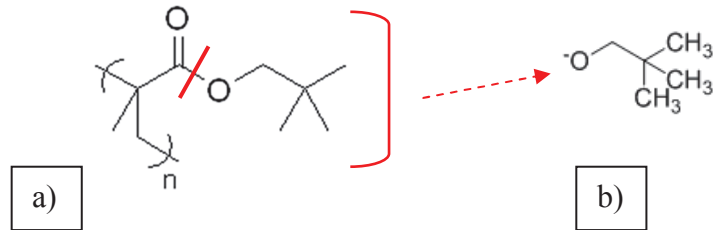


Figure 3.16 : a) Structure chimique du poly(npMa) et b) identification de l'anion  $C_5H_{11}O^-$  créé lors d'une analyse ToF-SIMS par rupture de la liaison C-O

De nombreux fragments sont créés lors de l'analyse ToF-SIMS. L'anion  $C_5H_{11}O^-$  produit par rupture de la liaison C-O dans le poly(npMa) a été considéré comme le fragment le plus représentatif [13]. Le poly(npMa) a été synthétisé sur un substrat de silicium. L'intensité de l'anion  $Si^-$  avec la profondeur du film mince a également été étudiée, pour permettre une meilleure détection de l'interface polymère/substrat. La Figure 3.17 montre l'évolution des intensités des anions  $C_5H_{11}O^-$  et  $Si^-$  détectés à partir de l'extrême surface, mais également en profondeur. L'épaisseur initiale de 0 nm correspond à l'extrême surface. Pour chaque échantillon, l'intensité de l'anion  $C_5H_{11}O^-$  est maximale dès l'extrême surface, puis reste à son maximum durant les premiers nanomètres pour enfin diminuer. L'intensité finale est nulle. Au contraire, l'intensité de  $Si^-$  est nulle à la surface de l'échantillon et dans les premiers nanomètres, puis augmente pour atteindre son maximum. Ce changement d'intensité pour  $C_5H_{11}O^-$  et  $Si^-$  se produit au voisinage de l'interface entre le substrat et le polymère. L'épaisseur à laquelle ce changement a lieu correspond bien à celle mesurée pour la couche mince de poly(npMa) et dépendante des échantillons (15, 40 ou 70 nm).

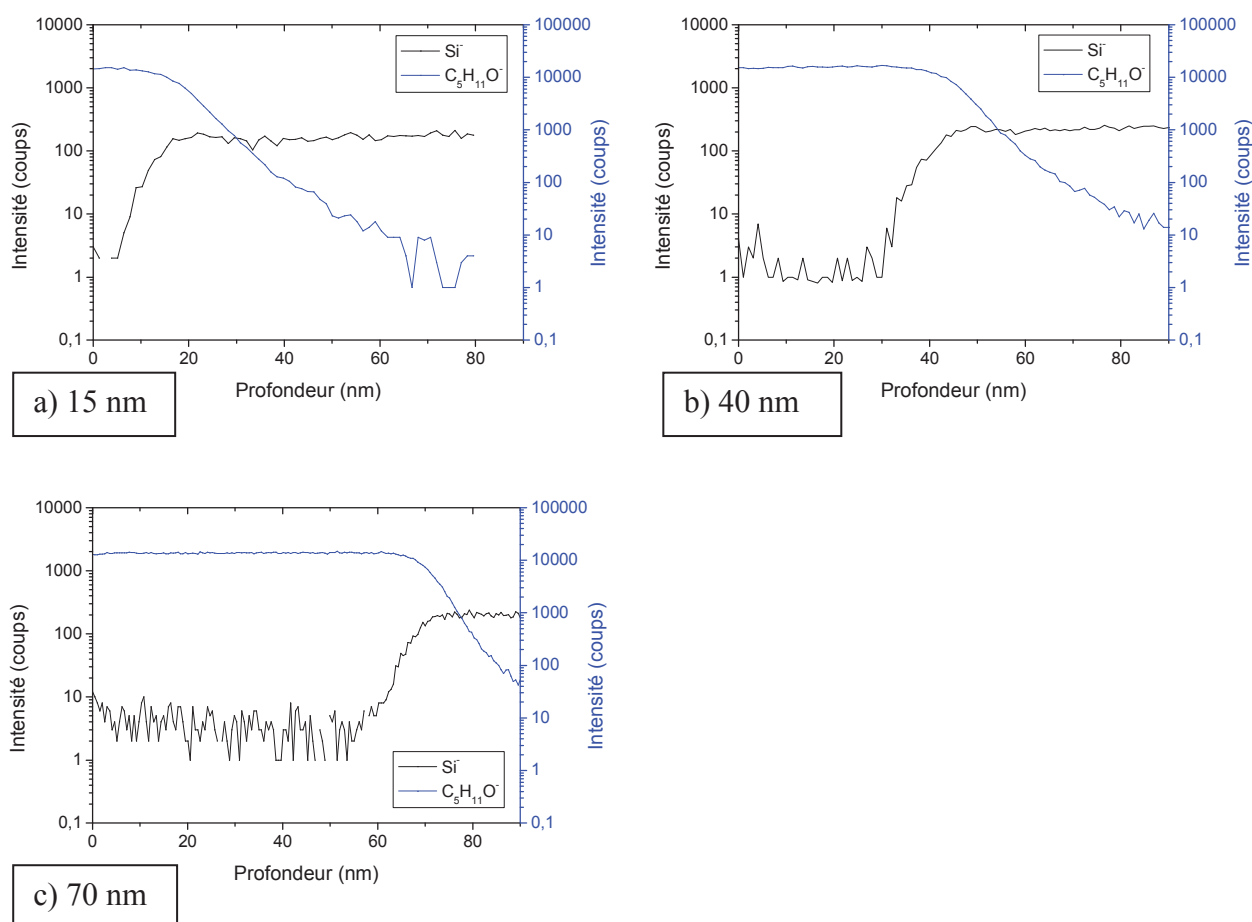


Figure 3.17 : Profil en profondeur des éléments  $\text{Si}^-$  et  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^-$  réalisé par ToF-SIMS sur des films minces de poly(npMa) synthétisés par iCVD de différentes épaisseurs a) 15 nm b) 40 nm et c) 70 nm  
 Canon d'analyse :  $\text{Bi}^{3+}$  avec une vitesse de 15keV à un courant de 0,48pA et canon d'abrasion :  $\text{Ar}^{2000+}$  avec une vitesse de 5 keV et un courant de 0,40 nA

En examinant la Figure 3.17, il apparaît que le fragment anionique  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^-$  créé lors du bombardement de la couche mince du poly(npMa) se retrouve, avec la même intensité, sur toute l'épaisseur de la couche mince. L'interface entre le silicium et le poly(npMa) est bien marquée (baisse de l'intensité de  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}^-$  et augmentation de celle de  $\text{Si}^-$ ). Le poly(npMa) est donc synthétisé de manière homogène avec l'épaisseur, et directement sur le substrat de silicium. La couche mince de poly(npMa) est continue sur la zone d'analyse du ToF-SIMS ( $150 \times 150 \mu\text{m}$ ).

Les analyses précédentes confirment donc la très grande homogénéité chimique et morphologique des films formés dans les deux régimes de croissance observés.

### 3.3.2 Influence du facteur $P_m/P_{sat}$

La vitesse de dépôt est dépendante de la concentration en monomère à la surface du substrat (comme discuté dans le chapitre précédent). Ainsi, l'impact de cette concentration sur les deux régimes de croissance a été envisagé dans la suite. Pour cela, le facteur  $P_m/P_{sat}$  (lié à la concentration en monomère à la surface du substrat) a été fixé à une valeur beaucoup plus élevée que celle précédemment étudiée. L'évolution de l'épaisseur du film mince synthétisé par iCVD en fonction du temps de dépôt (Figure 3.18) présente toujours les deux régimes de croissance précédemment observés. Ce comportement singulier, caractéristique de la croissance d'un film mince par iCVD, est donc confirmé pour d'autres conditions de procédé. Le premier et le second régime se traduisent cependant par des vitesses de croissance nettement supérieures pour  $P_m/P_{sat}$  estimé = 1,21 que celles observées pour  $P_m/P_{sat}$  estimé = 0,4. Le point d'intersection ( $P_i$ ), caractéristique du passage du premier au second régime est également dépendant de  $P_m/P_{sat}$  et donc de la concentration en monomère. Ainsi, plus cette concentration est grande, plus rapidement sera atteint le second régime.

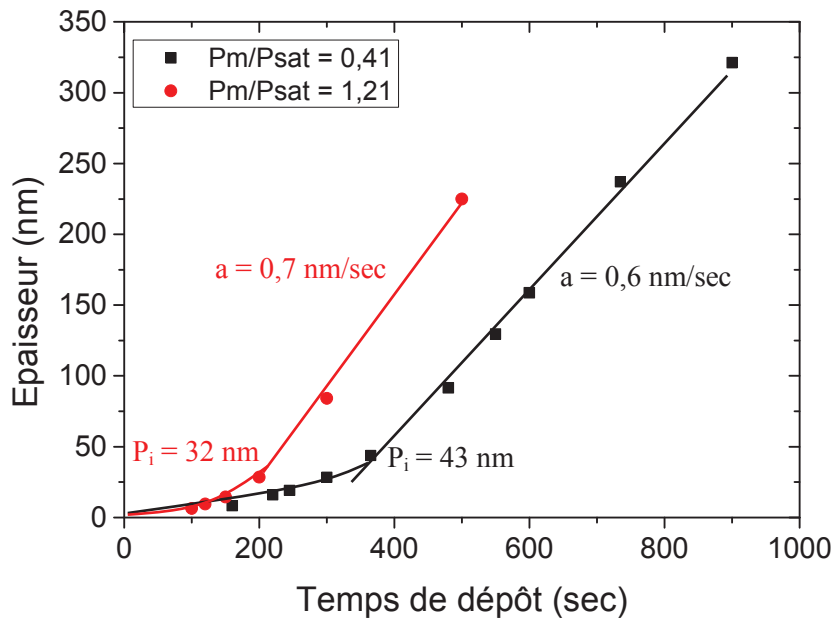


Figure 3.18 : Evolution de l'épaisseur de la couche mince de poly(npMa) en fonction du temps de dépôt pour deux valeurs différentes de  $P_m/P_{sat}$  estimée (0,41 et 1,21) (a est le coefficient directeur de la droite du 2<sup>nd</sup> régime et  $P_i$  le point d'intersection entre le 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> régime)

La position de ce point d'intersection a été calculée pour plusieurs valeurs de  $P_m/P_{sat}$  et les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.3. L'incertitude sur la détermination de cette position est cependant élevée, car celle-ci reste très qualitative.

Tableau 3.3 : Coordonnées (épaisseur et temps) du point d'intersection caractéristique du passage du premier au second régime pour différentes valeurs de  $P_m/P_{sat}$  estimé

$P_m/P_{sat}$ estimé		0,41	0,6	1,21
Point d'intersection	Epaisseur (nm)	$43 \pm 10$	$30 \pm 10$	$32 \pm 10$
	Temps (secondes)	388	266	211

On observe que le point d'intersection apparaît à des temps d'autant plus longs que les valeurs de  $P_m/P_{sat}$  sont faibles (Tableau 3.3). Le second régime est donc atteint plus vite lorsque la concentration en monomère à la surface du substrat est plus élevée. Il est intéressant de souligner que l'épaisseur du film, au point d'intersection ( $\sim 30 - 50$  nm), ne semble pas dépendre de  $P_m/P_{sat}$ . Cette épaisseur semble donc critique pour permettre le passage du premier au second régime.

L'augmentation de la concentration en monomère à la surface du substrat ( $P_m/P_{sat}$  élevé) conduit donc toujours à deux régimes de croissance du film de polymère produit. La vitesse de croissance lors de ces deux régimes est augmentée et le passage de l'un à l'autre se fait plus rapidement. Enfin, une épaisseur critique (30 - 50 nm), indépendante de la concentration en monomère, semble nécessaire pour permettre le passage dans le second régime et permettre au système d'atteindre sa vitesse de croissance de « croisière ».

Ces résultats permettent d'imaginer que la formation d'une épaisseur de film suffisante est nécessaire pour que la concentration en monomère dans le film soit optimale et permette d'atteindre cette vitesse de croissance de croisière. Ces résultats sont riches d'informations mécanistiques et physicochimiques sur la formation des couches minces par polymérisation en iCVD. C'est pourquoi nous avons voulu approfondir le comportement des films de polymère vis-à-vis de l'adsorption du monomère gazeux correspondant en tentant d'observer des tendances caractéristiques dans l'un ou l'autre régime.

### 3.3.3 Etude de l'absorption des couches minces

Lors d'un procédé iCVD, une microbalance à quartz disposée à l'intérieur du réacteur, juste à côté du substrat de silicium permet de suivre l'évolution de la production de polymère. La diminution de sa fréquence de résonance renseigne sur la masse adsorbée à sa surface. Cette microbalance à quartz voit les mêmes espèces que le substrat de silicium. La Figure 3.19 illustre les variations de fréquence de la microbalance à quartz initialement vierge observées en fonction du temps lors de la polymérisation du npMa par iCVD. La fréquence diminue du fait de l'augmentation de la masse produite sur la microbalance. A la fin du procédé iCVD, la fréquence de la microbalance à quartz augmente comme le montre la Figure 3.19. Cette augmentation de la fréquence traduisant une perte de masse ne correspond pas à du polymère mais probablement à une faible quantité d'espèces qui se désorbe de la couche mince de poly(npMa).



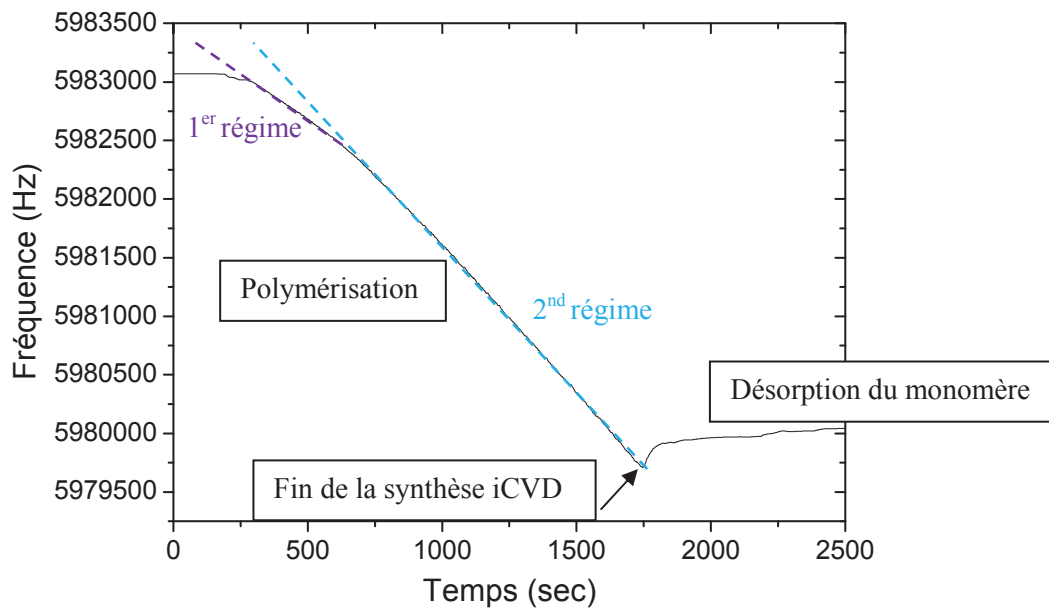


Figure 3.19 : Variation de la fréquence de la microbalance à quartz initialement vierge disposée à côté du substrat de silicium dans le réacteur en fonction du temps lors de la polymérisation par iCVD du npMa

Cette désorption d'espèces à la fin d'un procédé iCVD a été également mise en évidence et discutée par G.Aresta et al. [14]. L'étude portait non pas sur un polymère organique mais sur un film mince d'organosilicé synthétisé à partir du monomère  $V_3D_3$  (1,3,5-trivinyl-1,3,5-triméthylcyclotrisiloxane). Par une mesure *in situ* de l'épaisseur de la couche mince en croissance, les auteurs ont montré une perte de l'épaisseur de cette dernière à la fin du procédé iCVD. Cette perte d'épaisseur est due à la désorption de monomères ou d'oligomères présents dans la couche mince. Néanmoins, dans cette étude, seul un régime de croissance semblerait visible [14]. Toutefois, l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps de polymérisation de  $V_3D_3$  est donnée sur une gamme de temps relativement longue (48 minutes) [14]. Il se pourrait que la variation entre les deux régimes ne soit pas visible avec cette échelle.

La Figure 3.19 confirme que la croissance du film mince de poly(npMa) sur une surface vierge suit bien deux régimes distincts. En effet, l'évolution de la fréquence de la microbalance en fonction du temps de dépôt met en évidence deux tendances. La pente du second régime est dans ce cas encore linéaire et plus importante que l'évolution dans le 1<sup>er</sup> régime.

Le comportement de la microbalance à quartz fonctionnalisée avec un film mince de poly(npMa) a alors été étudié lors de la polymérisation du npMa et notamment l'évolution de sa fréquence a été enregistrée lors de la synthèse d'un film mince de poly(npMa) sur celui déjà déposé sur la microbalance comme détaillé sur la

Figure 3.20.b. Dans ce cas, la fréquence de la microbalance à quartz semble évoluer suivant une seule tendance.

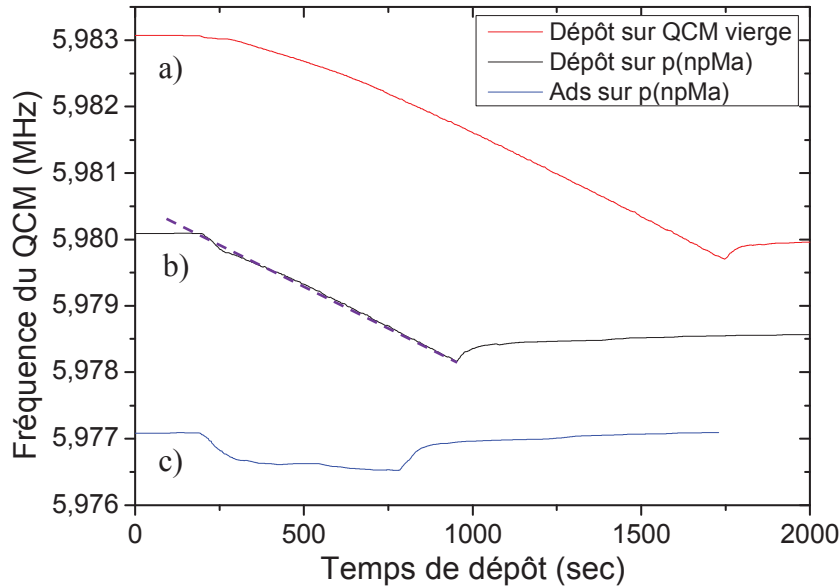


Figure 3.20 : Evolution de la fréquence d'une microbalance à quartz en fonction du temps de dépôt lors de la polymérisation du npMa sur a) une microbalance à quartz vierge b) sur une microbalance fonctionnalisée avec un film mince de poly(npMa) et c) sur une microbalance fonctionnalisée avec un film mince de poly(npMa) mais sans allumer les filaments. Dans ce dernier cas, aucun film n'est synthétisé, seul l'adsorption du npMa sur le poly(npMa) est visible

La présence de deux régimes de croissance d'un film mince produit par iCVD semblerait donc directement liée à la nature chimique de la surface d'adsorption (substrat vierge, ou pré-fonctionnalisé en amont) du monomère. Pour aller plus loin dans la compréhension, des études *ex-situ* ont été réalisées et mises en œuvre par la technique d'ellipsométrie-porosimétrie (décrit en annexe) afin d'étudier le comportement d'une couche mince soumise à du toluène gazeux. Le toluène a été utilisé pour mimer le monomère npMa, ce dernier ne pouvant pas être introduit dans l'appareil de mesure. La réponse au toluène de couches minces de poly(npMa) de différentes épaisseurs a été comparée dans le but de faire ressortir, le cas échéant, des différences d'adsorption suivant l'épaisseur du film mince, pouvant être à l'origine des deux régimes. Les analyses sont détaillées sur la Figure 3.21.

L'étude utilisant le toluène gazeux se déroule en deux phases : l'adsorption pendant laquelle le toluène gazeux est injecté dans l'enceinte sous vide, et la désorption pendant laquelle le toluène gazeux est éliminé de l'enceinte. La pression relative en toluène est contrôlée au cours de l'expérience. Les mesures d'épaisseur du film mince, et de l'indice optique sont réalisées par ellipsométrie à une pression relative choisie, à un temps

donné. La durée entre deux acquisitions peut donc être choisie. Cette analyse a été programmée pour durer 7h, permettant ainsi d'atteindre l'équilibre thermodynamique. La Figure 3.21.a. montre l'évolution de l'épaisseur du film mince en fonction de la pression relative en toluène pour deux épaisseurs de film mince de poly(npMa) (28 nm et 340 nm). Il apparaît alors que la couche mince de poly(npMa) voit son épaisseur augmenter avec la pression relative en toluène. Pour une pression relative très proche de 1, l'épaisseur initiale du film mince a plus que doublé.

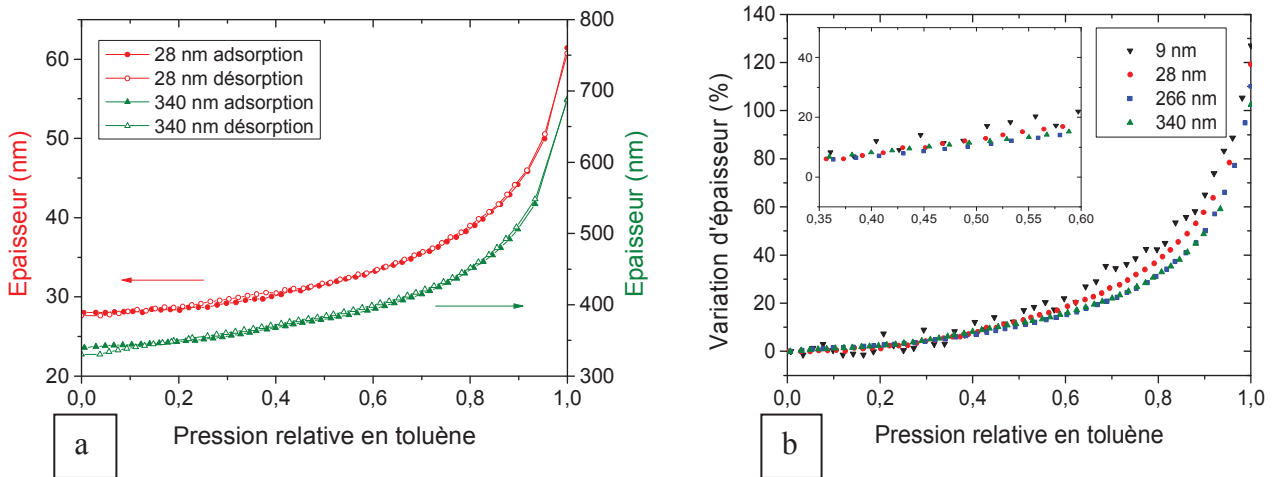


Figure 3.21 : a) Evolution de l'épaisseur de deux films minces de poly(npMa) de 28 et 340 nm soumis à du toluène gazeux, courbe d'adsorption et de désorption et b) variation de l'épaisseur de quatre couches minces de poly(npMa) soumises à du toluène gazeux (courbe d'adsorption). Les couches minces de poly(npMa) synthétisées par iCVD diffèrent par leur épaisseur initiale. Les mesures ont été réalisées par ellipsométrie porosimétrie lors d'un cycle de 7h

Dans ces conditions d'expériences (Figure 3.21.a.), les courbes d'adsorption et de désorption sont superposables. L'augmentation de la concentration en toluène gazeux permet donc d'augmenter l'épaisseur du film mince de façon réversible. Le toluène n'est donc pas adsorbé sur la couche mince mais absorbé dans le volume. Le polymère est gonflé en toluène. A partir des données de la Figure 3.21.a, la variation d'épaisseur du film mince soumis au toluène (cycle d'adsorption) peut être calculée. Cette variation traduit le pourcentage de gonflement de la couche mince. Ce pourcentage est calculé en faisant le ratio de la variation d'épaisseur du film mince par son épaisseur initiale à une pression relative en toluène. Les capacités de gonflement de plusieurs dépôts de différentes épaisseurs de poly(npMa) synthétisés par iCVD ont été analysées comme décrit sur la Figure 3.21.b. Quatre échantillons de différentes épaisseurs initiales ont été étudiés (issus du 1<sup>er</sup> régime et après le 2<sup>nd</sup> régime) et chacun a été soumis à du toluène gazeux. Tous ont un comportement similaire : le film mince gonfle quelle que soit son épaisseur lorsqu'il est soumis à du toluène, même à des pressions relatives très faibles.

On notera cependant que l'incertitude de mesure de l'épaisseur sur le film mince très fin (9 nm) est plus importante que sur les autres films minces. La fiabilité du modèle d'ellipsométrie utilisé, et permettant de corréliser les données théoriques à celles expérimentales, est amoindrie pour des couches minces de faibles épaisseurs (< 15 nm). Néanmoins, il semblerait que le gonflement ait lieu de manière analogue pour toutes les épaisseurs du film mince (1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> régime).

En considérant le toluène comme bon modèle du npMa, on peut estimer qu'un gonflement similaire et indépendant de l'épaisseur du dépôt aura lieu pendant la polymérisation dans le réacteur iCVD. D'après la Figure 3.20.c. la fréquence d'une microbalance à quartz fonctionnalisée par du poly(npMa) diminue lors de l'injection du monomère npMa. Celui-ci s'absorbe donc dans la couche mince, et vient gonfler le poly(npMa) exactement de la même manière que le toluène. En faisant cette hypothèse, il est possible d'extrapoler de la Figure 3.21.b. la variation d'épaisseur du film mince à une pression relative en npMa identique dans le réacteur iCVD pendant la polymérisation.

Dans le réacteur d'iCVD, la pression relative du npMa peut être calculée à partir de sa pression partielle ( $P_m$ ) et de sa pression de vapeur saturante ( $P_o$ ) comme suit :

$$P_{relative} = \frac{P_m}{P_o} \quad (\text{III.1})$$

$P_m$  est calculée à partir de la pression totale dans le réacteur iCVD et des débits de tous les gaz comme décrit dans les équations II.5 et II.6 du chapitre précédent.  $P_o$  est de 0,9 Torr. La pression relative du npMa durant la polymérisation est donc de  $P_{relative} = 0,47$ . A l'aide de la Figure 3.21.b, le gonflement d'une couche mince à des vapeurs de toluène peut donc être estimé à 11% à cette pression relative.

Le méthacrylate de néopentyle, sous forme gazeux, entraîne donc le gonflement de la couche mince de poly(npMa) dans son intégralité (dans tout le volume). Une différence de gonflement du film mince n'est donc pas à l'origine de la croissance du poly(npMa) selon deux régimes, puisque celui-ci est identique à une pression relative fixée au cours du procédé iCVD, quelle que soit l'épaisseur du film formé.

Le paragraphe suivant rassemble toutes les données discutées au cours de ce chapitre dans le but de proposer un modèle détaillant la croissance d'un film mince par iCVD.

### 3.4 Conclusion : proposition d'un modèle pour la croissance d'un film mince par iCVD

Une croissance du film mince de poly(npMa) par iCVD en deux régimes a été mise en évidence suite à l'étude de la variation de l'épaisseur du film en fonction du temps de polymérisation. Une évolution de la masse molaire moyenne en masse (Figure 3.12) suivant deux régimes a également été montrée. Dans le premier cas (évolution de l'épaisseur), le passage du premier au second régime se produit à un temps d'environ 400 secondes pour l'exemple  $P_m/P_{sat}$  estimé = 0,41. Dans le second (évolution de la masse molaire), la transition a lieu autour de 800 secondes. Cette différence qui est relevée sera expliquée à la fin de ce paragraphe.

De plus, le premier régime apparaît à des temps de dépôt courts, et est caractérisé par de très faibles épaisseurs du film mince de polymère (quelques nanomètres) et des polymères de faibles masses molaires. Le second régime, durant lequel la vitesse de croissance est bien plus grande que lors du premier régime (4 fois supérieure), apparaît à des épaisseurs élevées et les masses molaires des chaînes macromoléculaires formées sont bien plus importantes. Cependant, il a été démontré que le film mince est continu dès les premiers instants de la polymérisation, et la topologie de surface du film ne varie pas avec l'épaisseur du dépôt, ni avec les régimes de croissance (partie 3.3.1). De plus, l'interface entre le polymère et le substrat de silicium est bien marquée, le polymère est formé sur toute l'épaisseur du film et la composition chimique du film est identique sur toute la profondeur. La concentration en monomère à la surface du substrat liée au facteur  $P_m/P_{sat}$  n'est pas à l'origine de ce changement de cinétique. En effet, durant la totalité de la synthèse, les paramètres du procédé sont gardés constants tels que la température du substrat, et les débits du monomère et de l'amorceur. En revanche, ce facteur impact directement la vitesse de croissance du film, et ce dans les deux régimes de croissance observés.

Par ailleurs, nous avons pu montrer que la couche mince de poly(npMa) est gonflée par son monomère. Ce gonflement est *a priori* identique pour les couches minces de poly(npMa) de différentes épaisseurs. Une différence de capacité de gonflement de la couche mince n'est donc pas à l'origine des deux régimes. Ce changement de cinétique peut seulement être expliqué par un changement de concentration en monomère disponible pour la synthèse et directement relié à la vitesse de croissance et à la masse molaire. Une hypothèse possible est que ce changement de concentration en monomère est lié à un changement de concentration local au niveau de la couche mince en croissance.

Le modèle proposé est dépendant de la nature de la surface visible par le film en croissance. Au début de la synthèse, la cinétique de croissance est faible et gouvernée par l'adsorption du monomère à la surface du substrat (silicium). Au cours de la polymérisation, les films deviennent plus épais et les polymères de plus grandes masses molaires peuvent ainsi être gonflés par leur monomère. La concentration en monomère augmente donc localement et la cinétique de croissance également. Le polymère agit ensuite comme un réservoir

en monomère, la masse molaire et la vitesse de croissance deviennent alors constantes et un état stationnaire est atteint.

Néanmoins, une épaisseur critique, d'environ 30 - 50 nm a été mise en évidence, et est caractéristique du passage du premier au second régime. La différence entre les différentes expériences réside dans le temps nécessaire pour atteindre cette épaisseur critique. Plus la concentration en monomère à la surface du substrat au cours du 1<sup>er</sup> régime est grande, plus vite cette épaisseur critique sera atteinte (partie 3.3.3).

Pour résumer, les deux vitesses de croissance sont donc définies par rapport à une concentration en monomère locale à la surface du substrat, lieu de la polymérisation :

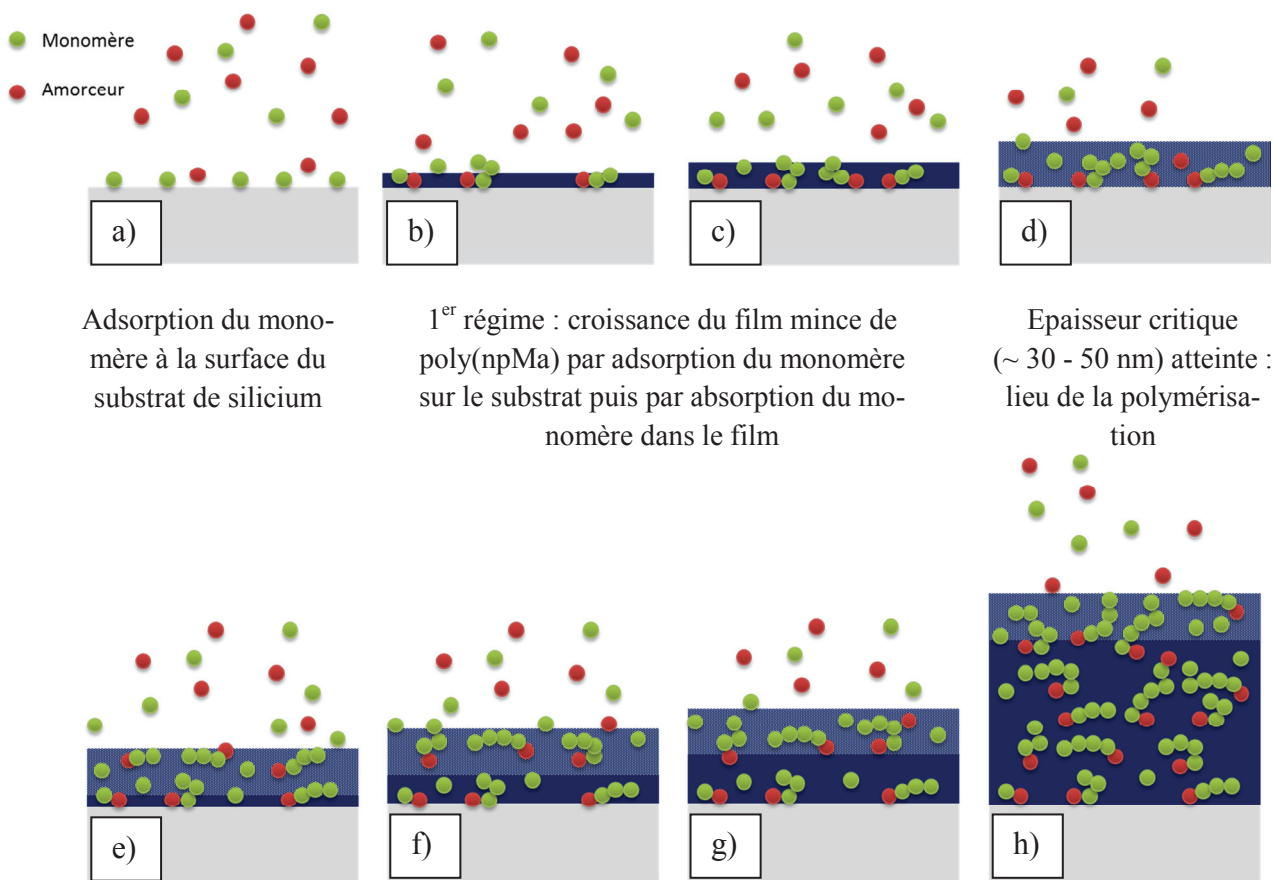
- 1<sup>er</sup> régime : dans un premier temps, le monomère s'adsorbe à la surface du substrat vierge. On parle alors de concentration en monomère adsorbée sur le substrat. Puis, le film devient assez épais, le polymère est alors gonflé en monomère. Cependant, la concentration en monomère disponible continue d'augmenter avec la formation du film
- 2<sup>nd</sup> régime : la concentration en monomère absorbée sur et dans la couche mince en croissance a atteint son maximum. L'épaisseur dite critique de la couche mince est atteinte, et sera le lieu de la polymérisation dans tout le 2<sup>nd</sup> régime. La concentration en monomère disponible dans la couche mince est constante et supérieure à celle disponible à la fin du 1<sup>er</sup> régime

Des molécules organiques (potentiellement identifiées en RMN comme MBDP et TBMDP), de faibles masses molaires, et formées dans la phase gaz, se retrouvent piégées dans le film mince de poly(npMa). Comme décrit sur la Figure 3.11, ces molécules sont cependant visibles uniquement dans des films minces d'une épaisseur supérieure à 36 nm, c'est-à-dire ayant subi le 2<sup>nd</sup> régime. Pour un film mince de 15 nm, ayant été synthétisé uniquement dans le 1<sup>er</sup> régime, les molécules sont absentes. Ceci confirme l'hypothèse avancée selon laquelle dans le 1<sup>er</sup> régime, seuls des phénomènes d'adsorption du monomère se produisent dans les premiers instants. Le gonflement du polymère intervient seulement dans un second temps. L'étude des extrémités des chaînes macromoléculaires (résultats de MALDI-TOF) permet de confirmer l'hypothèse de la formation des molécules MBDP et TBMDP dans la phase gaz. En effet, l'intermédiaire réactionnel formé lors de la synthèse de la molécule MBDP n'a pas été identifié aux extrémités des chaînes de poly(npMa) et n'est donc pas disponible pour amorcer la polymérisation à la surface du substrat. Il est effectivement formé dans la phase gaz.

Dans le second régime, il est supposé que le monomère est présent dans tout le volume du film mince de polymère, mais que la réaction de polymérisation se produit seulement à la surface, dans le volume dit critique. Une plus grande viscosité est probablement observée en bas de la couche mince (proche du substrat), et la mobilité serait amoindrie, ce qui favoriserait une polymérisation plutôt en surface. La zone de polymérisation du méthacrylate de néopentyle (monomère) est donc située à l'intérieur du polymère gonflé par son

monomère, mais uniquement à la surface du film sur l'épaisseur critique. C'est dans cette épaisseur que la consommation du monomère a lieu par polymérisation radicalaire.

En résumé, le premier régime permet donc de créer une couche mince d'une épaisseur critique ( $\sim 30 - 50$  nm) (Figure 3.22b et c), propice à la réaction de polymérisation. La vitesse de croissance dans ce premier régime est donc plus faible, car le film mince doit se former. Une fois cette épaisseur critique atteinte (Figure 3.22d) et donc le début du second régime, le film mince croît plus rapidement car aussitôt le monomère consommé (monomère dissout dans le polymère), du monomère fraîchement injecté dans le réacteur vient le remplacer. Cette croissance n'a donc pas de limite (épaisseur, temps) mais se produit uniquement à la surface du film en croissance (Figure 3.22e-h)



2<sup>nd</sup> régime : la couche mince de poly(npMa) est gonflée par son monomère. La croissance du film mince de poly(npMa) a lieu à la surface (sur une épaisseur dite critique). L'épaisseur de la couche mince de poly(npMa) croît au cours du temps, des chaînes macromoléculaires se forment, plus longues que celles du 1<sup>er</sup> régime

Figure 3.22 : Modèle de la croissance d'un film mince de poly(npMa) par iCVD a) adsorption du monomère sur un substrat de silicium vierge b) et c) premier régime de croissance de la couche mince de poly(npMa) et augmentation de l'épaisseur du film d) début du second régime par formation d'une épaisseur critique du film de poly(npMa) ( $e_c \sim 30 - 50$  nm) e-h) croissance dans le second régime du film mince par polymérisation du npMa à la surface (sur une épaisseur critique). Le monomère gonfle néanmoins le film mince sur tout le volume

L'augmentation de la concentration locale en monomère à la surface du substrat permet d'obtenir des polymères de plus grandes masses molaires ainsi qu'une vitesse de croissance plus élevée. Par exemple, l'augmentation du facteur  $P_m/P_{sat}$  permet d'augmenter la concentration locale en monomère (plus de monomères disponibles dans le réacteur iCVD) et donc une vitesse de croissance plus élevée est observée pour un facteur estimé de 1,2 comparé à un de 0,41. Cette augmentation est également possible car la couche mince gonflée n'est pas saturée en monomère et donc l'injection d'une concentration plus grande de monomère, permet de gonfler le film d'une plus grande concentration en monomère, disponible pour la polymérisation.

Comme détaillé au début du paragraphe, la transition entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>nd</sup> régime apparaît à des temps différents : 400 secondes lors de l'évolution de l'épaisseur du film (Figure 3.12) et 800 secondes pour l'étude des masses molaires (Figure 3.13). Cette différence peut être liée au fait que les deux mesures ne donnent pas accès aux mêmes informations. La mesure de l'épaisseur du film mince est une mesure instantanée de la croissance du film alors que la masse molaire moyenne en masse est donnée pour l'ensemble des chaînes macromoléculaires. Dans ce dernier cas, le basculement du 1<sup>er</sup> au 2<sup>nd</sup> régime est donc visible plus tard, car la masse molaire est impactée par les masses molaires des chaînes plus petites du 1<sup>er</sup> régime. Aux premiers instants de croissance, les polymères sont de faibles masses molaires. Les poly(npMa) synthétisés dans le 2<sup>nd</sup> régime, pour des films dont l'épaisseur est importante (centaine de nm) contiennent donc toutes les chaînes macromoléculaires de différentes tailles, celles faibles du 1<sup>er</sup> régime et celles plus importantes formées au cours du 2<sup>nd</sup>.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés au mécanisme de croissance d'un film mince de polymère synthétisé par iCVD. L'étude a porté sur le poly(méthacrylate de néopentyle). Une évolution de l'épaisseur du film suivant deux régimes est mise en évidence pour la première fois. Le 1<sup>er</sup> régime est caractérisé par une vitesse de croissance faible et des polymères de faibles masses molaires. Dans le 2<sup>nd</sup> régime, les polymères synthétisés ont une masse molaire plus élevée, mais une dispersité élevée ( $D \sim 4,5$ ). La vitesse de croissance est quant à elle constante. Cette croissance suivant deux régimes est directement liée à la concentration en monomère localement disponible pour la polymérisation. Au premier instant, le monomère vient s'adsorber sur le substrat vierge, puis un film mince croît petit à petit, servant de réservoir en monomère. Le polymère est gonflé par son monomère. La présence de molécules organiques dans le film mince de polymère est mise en évidence. Celles-ci sont possiblement identifiées comme MBDP et TBMDP et seraient formées dans la phase gaz. Une fois l'épaisseur dite critique du film atteinte, la concentration en monomère localement disponible atteint son maximum dans les conditions de synthèse et sera constante tout au long du second régime. La concentration en monomère localement disponible à la surface du substrat est donc le paramètre clé pour comprendre la croissance d'un film mince en iCVD.



### 3.5 Bibliographie

- [1] G. Chen, M. Gupta, K. Chan, and K. K. Gleason. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2205–2209.
- [2] K. Nakanishi and P. H. Solomon. *Infrared Absorption Spectroscopy.* **1997**.
- [3] L. H. Lee and K. K. Gleason. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, G78–G86.
- [4] Y. Iizuka and M. Surianarayanan. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 2987–2995.
- [5] G. Ozaydin-Ince and K. K. Gleason. *J. Vac. Sci. Technol. A.* **2009**, *27*, 1135–1143.
- [6] T. Çıkım, E. Armağan, G. Ozaydin Ince, and A. Koşar. *J. Heat Transf.* **2014**, *136*, 081504–081504.
- [7] V. J. B. Jeevendrakumar, D. N. Pascual, and M. Bergkvist. *Adv. Mater. Interfaces.* **2015**, *2*.
- [8] Y. Mao and K. K. Gleason. *Langmuir.* **2004**, *20*, 2484–2488.
- [9] S. Janakiraman, S. L. Farrell, C.-Y. Hsieh, Y. Y. Smolin, M. Soroush, and K. K. S. Lau. *Thin Solid Films.* **2015**, *595*, 244–250.
- [10] V. J. Bharamaiah Jeevendrakumar, B. A. Altemus, A. J. Gildea, and M. Bergkvist. *Thin Solid Films.* **2013**, *542*, 81–86.
- [11] M. Gupta and K. K. Gleason. *Langmuir.* **2006**, *22*, 10047–10052.
- [12] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 3695–3703.
- [13] C. Guers . Rapport de stage : “Développement et caractérisation de copolymères en couches minces déposés par iCVD pour des applications en nanotechnologies”. **2015**, CEA.
- [14] G. Aresta, J. Palmans, M. C. M. van de Sanden, and M. Creatore. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films.* **2012**, *30*, 041503–041503–11.

# Chapitre 4 Développement de couches sensibles pour capteurs de gaz par iCVD

---

---

4.1	Introduction.....	113
4.2	Choix des polymères synthétisés en couche mince et utilisés comme couche sensible.....	113
4.2.1	Modèle LSER .....	114
4.2.2	Etude des polyméthacrylates .....	115
4.2.3	Etude des propriétés du poly(ehMa) par iCVD .....	115
4.3	Sensibilité du poly(npMa) iCVD au toluène gazeux .....	120
4.3.1	Réponse du poly(npMa) soumis à du toluène gazeux .....	120
4.3.2	Impact du recuit d'une couche mince de poly(npMa) .....	124
4.3.3	Comparaison avec les polymères référencés dans la littérature.....	132
4.4	Sensibilité des polyméthacrylates .....	134
4.4.1	Le film mince de poly(méthacrylate de 2-éthyl hexyle) : une couche sensible.....	134
4.4.2	Comparaison des sensibilités des couches minces .....	136
4.5	Conclusion et intégration d'une couche sensible de poly(npMa) sur NEMS .....	140
4.6	Bibliographie.....	143

---



## 4.1 Introduction

Les composants microélectroniques sont actuellement indispensables pour la réalisation d'appareils devenus incontournables (téléphone portable, ordinateur, tablette...) et touchent différentes applications (automobile, militaire, capteurs...). Une miniaturisation des composants est nécessaire pour accroître leurs performances en diminuant leurs coûts. Des composants de plus en plus petits (nanométriques) sont donc élaborés. A de telles dimensions, la conformité des matériaux déposés est souvent primordiale (recouvrement uniforme du matériau sur les motifs), pour ne pas altérer les propriétés des composants. Des conditions « douces » de synthèse des matériaux permettent également de préserver les micro (nano)-dispositifs notamment sensibles à la température.

Pour rappel, et comme décrit dans le chapitre 1, les capteurs de gaz dit gravimétriques sont des capteurs sensibles à la masse du gaz adsorbé sur le capteur. Ces derniers sont constitués d'un transducteur dont la fréquence de résonance est modifiée lors de l'adsorption d'un gaz et d'un récepteur : une couche mince sensible au gaz à détecter. Les composés organiques volatils (aussi connu sous l'acronyme COV) sont de plus en plus présents dans notre environnement et leur détection, même en quantité infime, représente un des enjeux de demain.

Le chapitre précédent nous a permis de voir qu'un film mince de poly(npMa) est un candidat possible pour la détection du toluène gazeux. En effet, une bonne sensibilité entre le film mince de poly(npMa) et le toluène a été mise en évidence. Des films minces de polymères synthétisés par iCVD (dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ*) peuvent alors être testés comme couche sensible et leur intégration pour former des capteurs de gaz a donc été étudiée. C'est la première fois que la technique d'iCVD est employée pour fonctionnaliser des capteurs de gaz gravimétriques.

Le poly(npMa) synthétisé précédemment a été évalué et comparé à d'autres polymères, notamment avec le polyisobutylène décrit dans la littérature, pour la sensibilité au gaz. Un autre polyméthacrylate (le poly(méthacrylate de 2-éthyl hexyle)) a également été synthétisé par iCVD pour mettre en évidence l'impact d'un groupement aliphatique différent. Pour cela, un démonstrateur simple et efficace sera utilisé ; il est composé d'une microbalance à quartz recouverte d'une couche sensible (le film mince de polymère) déposée par iCVD.

## 4.2 Choix des polymères synthétisés en couche mince et utilisés comme couche sensible

Les composés organiques volatils (COV) peuvent avoir des effets néfastes sur le corps humain (effets secondaires, voire dans le pire des cas atteinte du système nerveux [1]), mais également sur l'environnement [2]. Leur détection est donc primordiale. Une attention particulière a été portée au toluène. L'Institut National de

Recherche et de Sécurité recommande, dans le cadre de la prévention des risques industriels, une exposition de 15 minutes à la concentration maximale de 100 ppm [3]. Cette concentration maximale tolérée très faible nécessite des capteurs de gaz très sensibles. Le toluène peut aussi bien être présent en extérieur, mais il est également créé dans les environnements intérieurs (provenant des peintures et des matériaux de construction) [4], et donc sa détection pourraient devenir, dans les années à venir, un enjeu.

#### 4.2.1 Modèle LSER

Le choix des couches sensibles utilisées dans la suite du chapitre pour fabriquer le démonstrateur utilisant une microbalance à quartz s'est appuyé sur la théorie appelée Relation Linéaire des Energies de Solvation (ou LSER pour Linear Solvation Energy Relationship). Ce modèle, d'abord proposé par Grate et al. en 1988 [5] permet de corréler les interactions qui contribuent à la sorption d'un gaz dans un film de polymère avec les valeurs du coefficient de partition  $K$ . La notation a été révisée par Abraham [6], et est encore actuellement utilisée sous la forme de l'équation IV.1 :

$$\log K = c + eE + sS + aA + bB + lL \quad (\text{IV.1})$$

Les termes ( $c$ ,  $e$ ,  $s$ ,  $a$ ,  $b$  et  $l$ ) sont reliés aux propriétés du polymère étudié tandis que les autres termes ( $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$  et  $L$ ) concernent celles du gaz ciblé. Les coefficients (propres au gaz) sont reliés aux différentes interactions : dispersion, polarisabilité, liaison hydrogène, polarité [7].  $E$  est une mesure de la polarisabilité du gaz.  $S$  représente la capacité d'une molécule à stabiliser une charge ou un dipôle voisin.  $A$  et  $B$  correspondent respectivement à la capacité à donner ou recevoir des atomes d'hydrogène (liaison hydrogène) et  $L$  est le coefficient de partition liquide/gaz dans l'hexadécane à 298K, et correspond à une mesure du terme dispersif. L'équation IV.1 est donc une combinaison linéaire de termes reliés aux interactions fondamentales et aux propriétés de solubilité.

L'avantage d'utiliser ce modèle LSER est qu'il est assez répandu dans la littérature. Il existe donc une base de données pour certains gaz et matériaux (couche sensible), notamment des valeurs pour les termes décrits par l'équation IV.1.

Pour le toluène, les valeurs des termes  $E$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $B$  et  $L$  sont disponibles dans la littérature [8, 9] (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Paramètres de solvation du toluène gazeux d'après la théorie LSER [9]

E	S	A	B	L
0,601	0,52	0	0,14	3,325

D'après le Tableau 4.1, la valeur la plus élevée et donc la contribution la plus forte au coefficient de partition est obtenue pour le coefficient L. La dispersion peut avoir un impact important sur la sorption du toluène gazeux. Les valeurs dues à la polarisabilité (E) et à la polarité (S) sont assez importantes également. En se focalisant seulement sur les interactions de dispersion (dont le terme L à une valeur relativement supérieure), il apparaît que, pour favoriser la sorption du toluène gazeux dans la couche mince sensible, celle-ci doit être composée d'un polymère hydrocarboné aliphatique ou avec des substituants [10]. Ces conclusions ont été obtenues par Grate et al. après avoir étudié un nombre important de matériaux de différentes natures. Dans le cadre de ces travaux, la famille des polyméthacrylates a été étudiée.

#### 4.2.2 Etude des polyméthacrylates

Dans la littérature, peu de polyméthacrylates ont été étudiés dans des dispositifs de capture de gaz. On notera cependant l'utilisation des poly(méthacrylate de méthyle) [11] et des poly(méthacrylate de *n*-butyle) [12] dans la détection de vapeurs de toluène.

Pour ces travaux, deux polymères ont été sélectionnés et synthétisés par iCVD : le poly(méthacrylate de néopentyle) noté poly(npMa), étudié dans les deux chapitres précédents, et le poly(méthacrylate de 2-éthyl hexyle) noté poly(ehMa) dont les structures chimiques sont données sur la Figure 4.1.

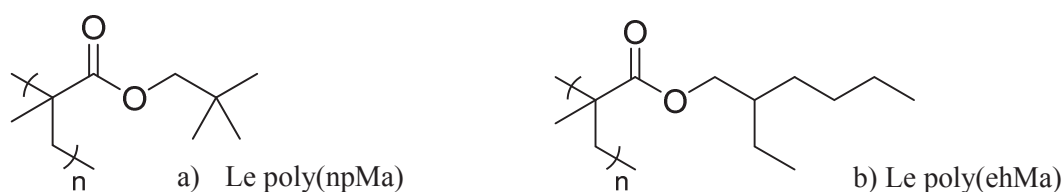


Figure 4.1 : Les deux polymères choisis et synthétisés par iCVD pour fabriquer des capteurs de gaz a) le poly(méthacrylate de néopentyle) et b) le poly(méthacrylate de 2-éthyl hexyle)

La chaîne latérale des deux polymères représentés sur la Figure 4.1 n'est pas composée du même nombre de carbones. De même, les substituants de la chaîne latérale ne sont pas identiques pour le poly(npMa) (groupe tert-butyle) et le poly(ehMa) (groupe éthyl hexyle).

La synthèse du poly(npMa) par iCVD, ainsi que la caractérisation des films minces ont été réalisées dans le chapitre 2. Dans la partie suivante, la couche mince de poly(ehMa) est caractérisée.

#### 4.2.3 Etude des propriétés du poly(ehMa) par iCVD

Un film mince de poly(méthacrylate de 2-éthyl hexyle) noté poly(ehMa) a été synthétisé par iCVD. Ce polymère n'a encore jamais été synthétisé par iCVD, il n'existe donc pas de données dans la littérature. De plus, la synthèse de ce dernier n'a pas pu directement être réalisée sur un substrat brut, tel qu'un substrat de

silicium ou une microbalance à quartz. En effet, une multitude de paramètres du procédé a été variée (débit en monomère, température du substrat...) pour balayer une large fenêtre de procédé, mais le film mince de poly(ehMa) n'a pas pu être formé directement sur le substrat. L'explication que nous avons apportée est que le monomère, le méthacrylate de 2-éthyl hexyle s'adsorbe mal à la surface du substrat. L'amorçage de la polymérisation ne peut pas avoir lieu et donc le film mince n'est pas formé. Des études de K.K. Lau et al. ont en effet mis en évidence des vitesses de croissance et des masses molaires différentes pour des polyacrylates synthétisés par iCVD portant des chaînes alkyles linéaires latérales de différentes longueurs. La chaîne latérale du monomère a un impact direct sur l'adsorption de ce dernier à la surface du substrat [13, 14]. Cependant, aucune étude sur l'impact de la ramification de la chaîne alkyle latérale n'a été effectuée et donc dans notre cas, la comparaison sur la capacité d'adsorption des deux monomères à la surface du substrat n'est pas triviale.

Néanmoins, dans le chapitre précédent une croissance du film mince suivant deux régimes a été mise en évidence. La présence d'une couche mince de polymère d'une épaisseur suffisante et capable d'être gonflée par le monomère permet le passage dans le second régime de croissance. Pour favoriser la polymérisation du méthacrylate de 2-éthyl hexyle, un film mince de poly(ehMa) a été synthétisé sur un film mince de poly(npMa) servant en quelque sorte de sous-couche. Le film mince de poly(npMa) a donc été dans un premier temps synthétisé par iCVD sur le substrat de silicium avec une épaisseur de 20 - 30 nm, pour permettre une meilleure absorption du monomère ehMa, par affinité avec le poly(npMa) et favoriser la polymérisation du monomère ehMa. Un film mince de poly(ehMa) a donc pu être synthétisé sur le poly(npMa).

Une analyse ToF-SIMS a alors été réalisée pour étudier la superposition des deux couches minces de polymères. L'idée était de confirmer si d'une part le poly(ehMa) était bien synthétisé sur le poly(npMa) et si d'autre part les deux couches de polymères se superposaient ou s'interpénétraient. Pour cela, une analyse en profondeur (sur toute l'épaisseur) d'un échantillon a été effectuée. L'anion  $C_8H_{17}O^-$  est créé lors d'une analyse ToF-SIMS à partir du poly(ehMa). Celui-ci provient de la rupture de la liaison C-O comme illustré sur la Figure 4.2.

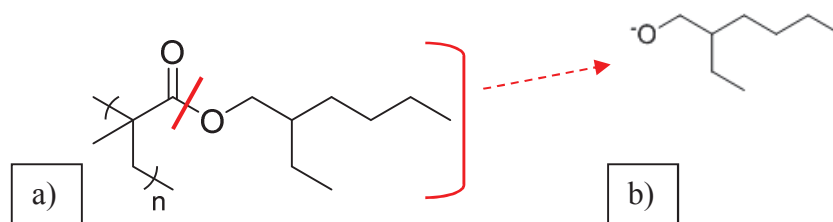


Figure 4.2 : a) Structure chimique du poly(ehMa) et b) identification de l'anion  $C_8H_{17}O^-$  créé lors d'une analyse ToF-SIMS par rupture de la liaison C-O

Pour rappel, et comme discuté dans le chapitre 3, l'anion  $C_5H_{11}O^-$  est créé à partir du poly(npMa) lors d'un bombardement en ToF-SIMS. Ce dernier est l'élément détecté le plus représentatif du poly(npMa). L'analyse ToF-SIMS sur l'échantillon appelé bicouche ; constitué d'une première couche mince de poly(npMa) et d'une seconde couche mince de poly(ehMa), dans ce cas de 204 nm est illustré sur la Figure 4.3. L'intensité des différents anions  $Si^-$ ,  $C_5H_{11}O^-$ , et  $C_8H_{17}O^-$  créés lors de l'analyse est tracée en fonction de l'épaisseur de la bicouche. D'après la Figure 4.3, l'intensité de  $C_8H_{17}O^-$  est constante dans les 200 premiers nanomètres, puis diminue jusqu'à devenir nulle. Au moment où cette diminution a lieu, l'intensité de  $C_5H_{11}O^-$  constante jusqu'alors augmente. Elle atteint un maximum d'intensité après environ 30 nm, puis son intensité diminue pour devenir nulle. C'est alors que l'intensité de l'anion  $Si^-$  augmente.

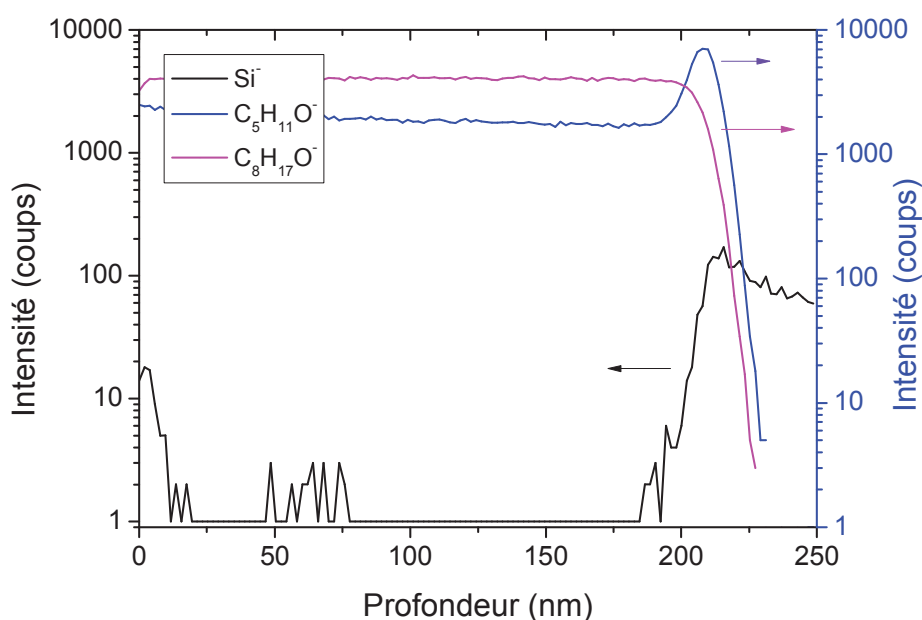


Figure 4.3 : Profils en profondeur des éléments  $Si^-$ ,  $C_5H_{11}O^-$ , et  $C_8H_{17}O^-$  réalisés par ToF-SIMS sur un échantillon appelé bicouche : sur un substrat de silicium le poly(npMa) a été synthétisé par iCVD (30nm), sur lequel le poly(ehMa) a également été synthétisé par iCVD (204 nm).

Canon d'analyse :  $Bi_3^+$  avec une vitesse de 15keV à un courant de 0,41pA et canon d'abrasion :  $Ar_{750}^+$  avec une vitesse de 15 keV et un courant de 0,82 nA

L'anion  $C_8H_{17}O^-$  ne peut être créé qu'à partir du poly(ehMa) lors d'une analyse ToF-SIMS. Son intensité peut donc être directement reliée à la présence ou non de poly(ehMa) à la profondeur de l'analyse. En revanche, l'anion  $C_5H_{11}O^-$  créé par bombardement du poly(npMa), comme discuté dans le chapitre précédent, peut également être produit lors de l'analyse du poly(ehMa) mais avec une intensité plus faible. Après examen de la Figure 4.3, l'anion  $C_8H_{17}O^-$  attribué à la présence du poly(ehMa) (avec une intensité élevée) est présent dès la surface de la couche mince, et ceux durant les 200 premiers nanomètres. L'anion  $C_5H_{11}O^-$  est également présent et pourrait être attribué à la présence de poly(ehMa) ou poly(npMa). Cependant, lors de la



formation de ces 200 nm, seul le monomère ehMa est présent dans le réacteur iCVD et donc peut polymériser ; la présence de poly(npMa) semble peu probable. De plus, l'intensité de l'anion  $C_5H_{11}O^-$  est constante sur toute la profondeur de l'échantillon analysé. La présence de chaînes de poly(npMa) enchevêtrées à celles de poly(ehMa), impliquerait que les chaînes de poly(npMa) auraient été « emmenées » de façon constante depuis la sous-couche de poly(npMa) jusqu'à l'extrême surface de la couche mince. De même, l'intensité des anions  $C_5H_{11}O^-$  et  $C_8H_{17}O^-$  est proche. Si l'anion  $C_5H_{11}O^-$  était attribué au poly(npMa), celui-ci serait présent en grande quantité et de façon homogène sur les 200 nm, ce qui semble peu probable. Tous cela nous conforte dans l'idée que seul le poly(ehMa) semble présent dans les 200 premiers nanomètres. De plus, au-delà de ces 200 nm, l'intensité de  $C_5H_{11}O^-$  augmente, traduisant la présence de poly(npMa). L'interface entre le poly(ehMa) et le poly(npMa) est bien définie, et marquée par la diminution de l'intensité de  $C_8H_{17}O^-$  et l'augmentation importante de celle de  $C_5H_{11}O^-$ . Une fois la trentaine de nanomètres de poly(npMa) abrasée, le substrat de silicium est nettement observé. Une bicouche (poly(ehMa) sur poly(npMa)) a donc bien été formée par synthèse en iCVD des deux polymères.

Une analyse de la structure chimique du poly(ehMa) a par la suite été réalisée, celle-ci a été comparée à celle du poly(npMa) discutée dans le chapitre 2. Les deux polymères ont des structures chimiques proches ; les liaisons chimiques visibles en infrarouge sont donc presque identiques comme présentées sur la Figure 4.4. Quelques différences sont néanmoins observées, la présence de groupements méthylènes  $CH_2$  en plus grand nombre dans le poly(ehMa) est visible dans la région des vibrations C-H vers  $2930\text{ cm}^{-1}$ . Le ratio  $CH_x/CO$  calculé à partir de l'intensité des bandes caractéristiques des liaisons  $CH_x$  ( $2960\text{ cm}^{-1}$ ) et CO ( $1732\text{ cm}^{-1}$ ) est de 1,4 pour la couche mince de poly(npMa) et de 2,3 pour celle de poly(ehMa). Or, le nombre de liaisons CO est identique pour le poly(npMa) et le poly(ehMa) et donc un ratio plus grand pour le poly(ehMa) confirme que l'intensité des bandes  $CH_x$  est supérieure pour le poly(ehMa) que pour le poly(npMa). Le Tableau 4.2 renseigne les liaisons chimiques identifiées sur le spectre infrarouge du poly(ehMa).

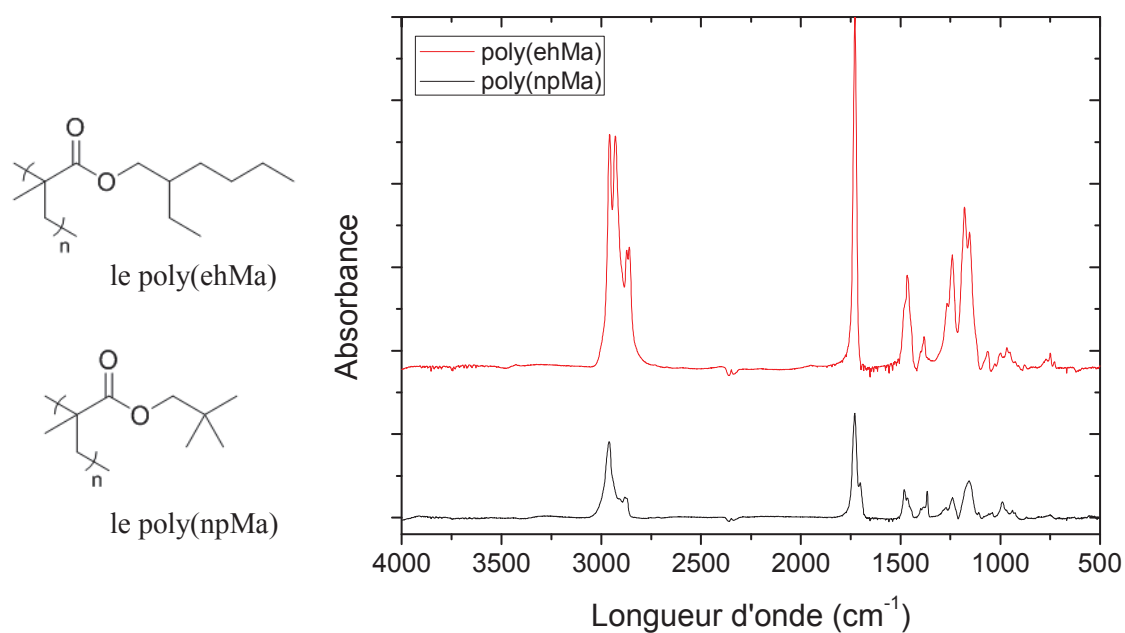


Figure 4.4 : Spectres infrarouges du poly(npMa) et du poly(ehMa) synthétisé par iCVD à partir du npMa ou du ehMa en présence de TBPO

Tableau 4.2 : Liaisons chimiques du poly(ehMa) obtenues en infrarouge [15 - 17]

Longueur d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibrations	Environnement
2960 / 2830	C-H (v <sub>as</sub> ) / C-H (v <sub>s</sub> )	CH <sub>3</sub>
2925 / 2850	C-H (v <sub>as</sub> ) / C-H (v <sub>s</sub> )	CH <sub>2</sub>
1732	C=O	O-C=O
1484	C-H (cisaillement δ)	CH <sub>2</sub>
1463 / 1396	C-H (δ <sub>as</sub> ) / C-H (δ <sub>s</sub> )	CH <sub>3</sub>
1380	C-H torsion	CH (carbone tertiaire)
1240-1268	C-C	Vibration squelette carboné (C-CH <sub>3</sub> et C-CH <sub>2</sub> )
1153 + 1177	C-O (élongation v <sub>s</sub> + v <sub>as</sub> )	O-C-O
1062	C-C	Vibration squelette carboné (C-CH <sub>3</sub> « tert-butyle »)

Les deux polyméthacrylates synthétisés par iCVD peuvent être différenciés par des analyses infrarouges même si les structures chimiques sont proches.

Par la suite, les sensibilités au toluène des deux couches minces de polyméthacrylates (poly(npMa) et poly(ehMa)) synthétisées par iCVD sont comparées. Dans les paragraphes suivants, une étude poussée sur la

réponse du poly(npMa) au toluène est d'abord entreprise. Les propriétés de capture du film mince sont mises en évidence et comparées à celles des polymères de la littérature, notamment à celles du polyisobutylène. Dans un dernier temps, l'étude du film mince bicouche de poly(ehMa) est entreprise et une vision plus globale sur la sensibilité des polyméthacrylates est présentée.

### 4.3 Sensibilité du poly(npMa) iCVD au toluène gazeux

Le poly(méthacrylate de néopentyle) a été synthétisé sur une microbalance à quartz (noté QCM pour Quartz Crystal Microbalance) par iCVD. Ainsi, l'épaisseur de la couche mince déposée peut être contrôlée lors du procédé de dépôt et la sensibilité de la couche mince au toluène gazeux peut ensuite être testée. En pratique, un banc gaz est utilisé pour faire les expériences et est décrit en annexe. Il permet de tester la réponse à un gaz d'une microbalance à quartz fonctionnalisée avec un polymère à la fois de façon répétable tout en enregistrant la concentration en toluène injectée dans l'enceinte de mesure et la température de la mesure.

#### 4.3.1 Réponse du poly(npMa) soumis à du toluène gazeux

Une couche mince d'un matériau et plus particulièrement d'un polymère est appelée couche sensible, quand celle-ci répond à l'injection de toluène gazeux. En pratique, cette réponse est détectable grâce à un changement de fréquence du dispositif. En effet, les capteurs réalisés sont des capteurs gravimétriques, et donc sensibles à la masse. Par absorption du toluène gazeux dans la couche sensible, la masse de celui-ci vient s'ajouter à celle du matériau sensible et toute augmentation de masse détectée valide l'absorption du toluène dans la couche mince. En réalité, la variation de la masse du dispositif n'est pas directement mesurée. Cette masse est reliée à la fréquence du capteur de gaz. Une variation de masse entraînera une variation de la fréquence de vibration ( $\Delta f$ ), qui est directement enregistrée lors de l'expérience. De cette variation de fréquence, la masse absorbée en toluène ( $\Delta m$ , en g) pourra être calculée grâce à l'équation de Sauerbrey [17] :

$$\Delta m = -\frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} S \Delta f \quad (\text{IV.2})$$

$S$  ( $\text{m}^2$ ) la surface de l'électrode,  $f_0$  (Hz) la fréquence d'actionnement,  $\rho_q$  la densité du matériau piézoélectrique et  $\mu_q$  son module de cisaillement ou de rigidité.

Cette équation s'applique seulement pour la détection de composé gazeux, et non sous forme liquide. Le matériau sensible doit être fin ( $< 1 \mu\text{m}$ ), et ces propriétés viscoélastiques doivent être constantes avec l'incorporation du gaz. Enfin, l'adhérence entre le matériau et le substrat doit être bonne, permettant la propagation de l'onde acoustique [18, 19].

Le paragraphe suivant va nous permettre de savoir si la couche mince de poly(npMa) peut être qualifiée de couche sensible au toluène. Pour cela, l'évolution de la fréquence de la microbalance à quartz sur laquelle le poly(npMa) a été synthétisé sera étudiée.

## 4.3.1.1 Variation de la fréquence de la microbalance à quartz

Un film mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD sur une microbalance à quartz a été soumis à du toluène gazeux (de concentration connue dans la gamme [200-1800 ppm] à température ambiante). L'épaisseur visée se trouve dans l'intervalle 50 à 400 nm pour pouvoir fabriquer des capteurs de gaz nanométriques et sensibles. C'est dans ce contexte que l'épaisseur de la couche mince de polymère a été fixée à 330 nm. Cette épaisseur a été mesurée directement sur la microbalance à quartz par ellipsométrie. La microbalance à quartz, fonctionnalisée par 330 nm de poly(npMa) a alors été soumise à différentes concentrations en toluène. Comme illustré sur la Figure 4.5, la fréquence de vibration de la microbalance à quartz fonctionnalisée est enregistrée en même temps que des créneaux de concentration en toluène sont imposés à celle-ci. Ainsi, lors d'un créneau en toluène (une concentration donnée en toluène gazeux est imposée au système microbalance + poly(npMa)), la fréquence mesurée diminue. Cette fréquence diminue d'autant plus que la concentration en toluène injectée augmente. Il est à noter qu'après chaque créneau de toluène, et donc évacuation du toluène gazeux du banc gaz pour le remplacer par un gaz inerte (azote), la fréquence ré-augmente pour retourner à sa valeur initiale (avant injection de toluène).

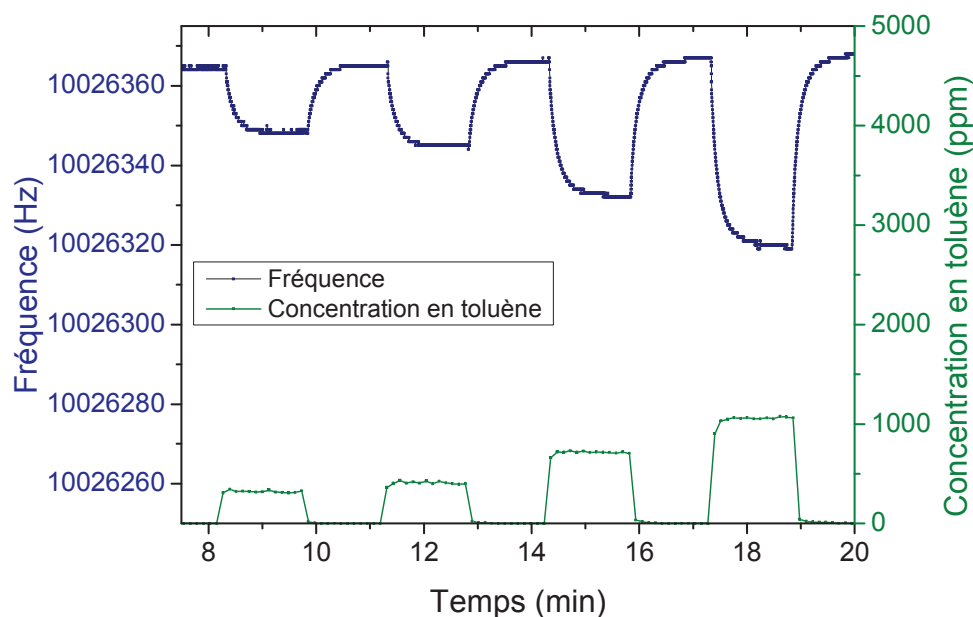


Figure 4.5 : Evolution de la fréquence (bleu) de la microbalance à quartz sur laquelle le poly(npMa) iCVD a été synthétisé (330 nm) en fonction de différents créneaux de concentration en toluène gazeux (vert)

D'après la Figure 4.5, le poly(npMa) peut donc bien être caractérisé comme une couche sensible au toluène. En effet, celui-ci absorbe le toluène gazeux présent dans la chambre du banc gaz, et ceci est visible par le changement de la fréquence de la microbalance à quartz. Plus la fréquence diminue, plus la masse ou quanti-

té de toluène absorbée dans la couche sensible de poly(npMa) est grande. Cette tendance est générale et visible sur tous les films de polymères documentés (un des exemples, le thiophène et dérivés) [20].

Ce résultat est en accord avec ce qui a pu être observé dans la littérature. En effet, le poly(méthacrylate de méthyle) a été utilisé comme couche sensible pour la détection de différents gaz [11]. Il peut par exemple servir à la détection du méthanol, éthanol, propan-1-ol et du butan-1-ol [21]. Ou encore être utilisé comme le capteur de gaz sur lequel une autre couche sensible est déposée (le poly(butadiène)), et permettant la détection de toluène [22]. Cependant, aucune étude n'avait encore été réalisée en utilisant le poly(npMa) comme couche sensible, et donc cette validation était dans un premier temps nécessaire.

Les capteurs fabriqués à partir du poly(npMa) synthétisé par iCVD sur une microbalance à quartz, peuvent être considérés comme réversibles. En effet, la fréquence de vibration finale (après purge du toluène par de l'azote) redevient égale à la fréquence initiale (avant ajout de toluène). Le capteur peut donc réagir plusieurs fois à la suite, sans qu'une saturation irréversible de la couche sensible par le gaz ne soit visible [10].

La variation en fréquence peut être extrapolée du graphique de la Figure 4.5, en faisant la soustraction de la fréquence de la microbalance à quartz avant injection de toluène à celle après atteinte du régime d'équilibre en présence du gaz (valeur la plus faible de la fréquence atteinte lors d'un créneau en toluène). Cette variation en fréquence permet d'avoir une idée précise de la quantité de toluène absorbée dans la couche sensible. Ainsi, plus elle est grande, plus le toluène aura été absorbé dans la couche sensible. Cette variation en fréquence est notée  $\Delta f$  et permet de comparer rapidement la sensibilité au toluène de différentes couches sensibles.

L'influence de l'épaisseur du film mince de poly(npMa) utilisé comme couche sensible sur une microbalance à quartz a pu alors être étudiée. Pour cela, en utilisant les mêmes conditions de procédé et en n'ajustant que la durée du dépôt pour obtenir l'épaisseur de la couche mince désirée, des microbalances ont été fonctionnalisées avec des poly(npMa) de différentes épaisseurs. Chaque microbalance a ensuite été soumise à différentes concentrations en toluène, et la variation en fréquence a été mesurée pour chaque créneau de toluène. La Figure 4.6 montre l'évolution de la variation en fréquence ( $\Delta f$ ) mesurée lors de différents créneaux en toluène, et ce pour des couches sensibles de poly(npMa) de différentes épaisseurs (102, 117, 220 et 330 nm). D'après la Figure 4.6, la variation en fréquence augmente avec la concentration en toluène pour toutes les couches sensibles. Pour une même concentration en toluène injectée, cette variation est plus importante pour la couche sensible la plus épaisse. Ainsi, la couche sensible la plus épaisse absorbe plus de toluène qu'une couche plus fine, pour une même quantité de toluène injectée.

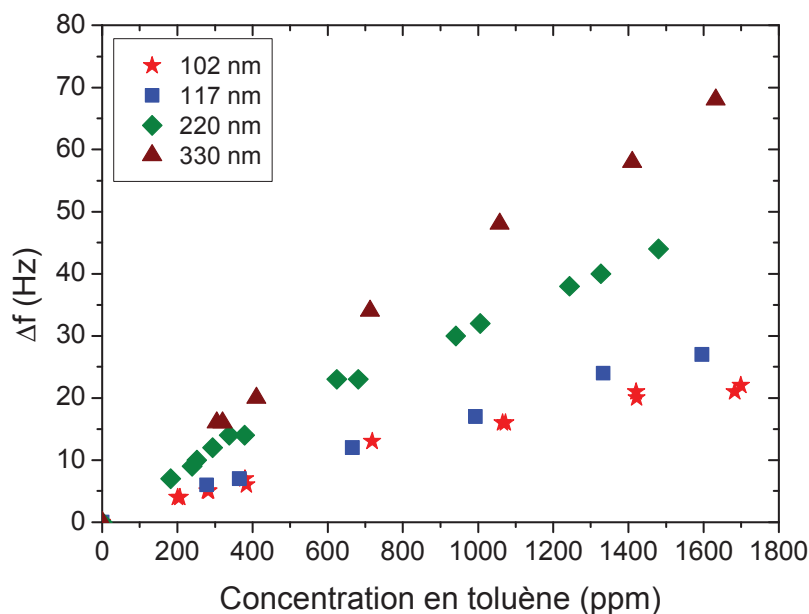


Figure 4.6 : Evolution de la variation en fréquence ( $\Delta f$ ) en fonction de la concentration en toluène gazeux pour des couches sensibles de poly(npMa) iCVD de différentes épaisseurs. L'incertitude de la mesure est de 1 Hz

La variation en fréquence croît quasi linéairement avec la concentration en toluène pour toutes les couches minces de poly(npMa) sur la gamme de concentration de 0 à 1 000 ppm (Figure 4.6). Une légère saturation commence à apparaître pour les hautes concentrations (> 1 000 ppm).

Cette variation de la fréquence linéaire est également observée dans la littérature sur des couches sensibles de différentes natures telles que l'huile de lin permettant la détection du toluène, mais également du benzène et du xylène [23] sur des gammes de concentrations faibles en gaz (25-250 ppm). Pour des gammes de concentration en toluène beaucoup plus importantes (0 – 12 000ppm), la fréquence varie linéairement lors de l'utilisation d'une couche mince sensible de poly(diméthylsiloxane) [24].

Pour s'affranchir des informations liées à l'épaisseur du film mince, et se focaliser seulement sur l'absorption du toluène dans la couche mince, le ratio de la variation en fréquence sur l'épaisseur du film mince peut être étudié.

#### 4.3.1.2 Corrélation entre quantité de toluène absorbée et épaisseur du film

Pour comparer la quantité de toluène absorbée par des poly(npMa) de différentes épaisseurs, le ratio entre la variation en fréquence et l'épaisseur du film mince de poly(npMa) a été calculé pour chaque concentration en toluène. La Figure 4.7 montre l'évolution de ce ratio pour les poly(npMa) de différentes épaisseurs.

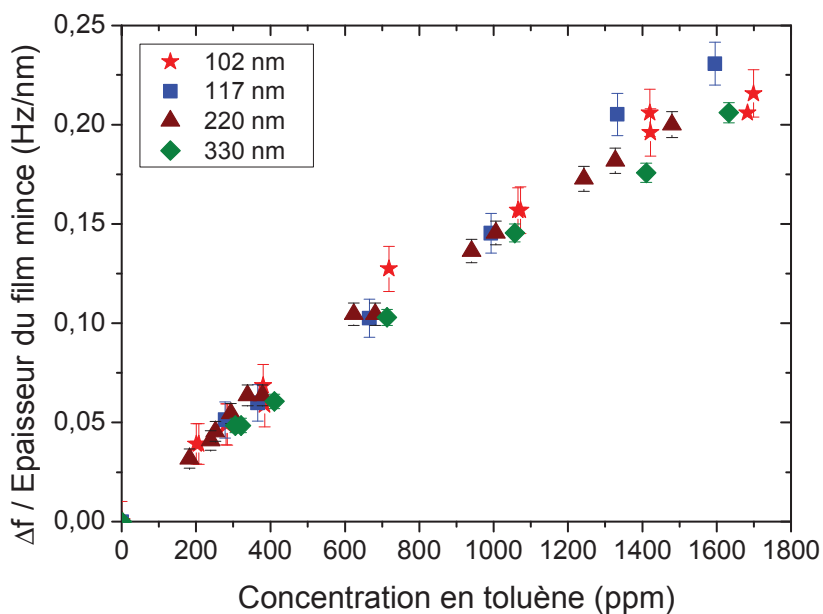


Figure 4.7 : Evolution du ratio variation en fréquence normalisé en épaisseur de la couche sensible de poly(npMa) iCVD en fonction de la concentration en toluène gazeux

La Figure 4.7 met en évidence que les ratio (variation en fréquence / épaisseur du film mince de poly(npMa)), à une concentration en toluène donnée, sont très proches pour toutes les couches sensibles de poly(npMa), indépendamment de leurs épaisseurs. Ceci permet de confirmer les résultats discutés dans le chapitre précédent et affirmer que l'absorption du toluène ne se déroule donc pas uniquement à la surface de la couche sensible. En effet, dans le cas contraire le ratio mesuré sur la Figure 4.7 serait de plus en plus petit avec l'épaisseur pour une même concentration en toluène. Tout le volume de la couche mince de poly(npMa) participe donc à l'absorption en toluène et le ratio (variation en fréquence normalisé en l'épaisseur) permet de s'affranchir des différences dues à l'épaisseur. Ce ratio sera donc par la suite, utilisé pour comparer des couches sensibles entre elles.

#### 4.3.2 Impact du recuit d'une couche mince de poly(npMa)

L'impact d'un recuit (chauffage) sur la sensibilité au toluène d'une couche mince de poly(npMa) a été étudiée. Le chauffage pouvant être obligatoire dans certains dispositifs des nanotechnologies, cette étude est nécessaire. D'autre part, des analyses RMN ont mis en évidence la présence de molécules organiques de faibles masses molaires piégées dans la couche mince de poly(npMa) (chapitre 3). Bien qu'en faible proportion, la présence de ces molécules identifiées comme étant le 2-méthylbutanoate de 2,2-diméthylpropyle (MBDP) et le 5-tert-butyl-3-méthyl-dihydrofuran-2(3H)-one (TBMDf) pourrait avoir un impact sur la sensibilité au toluène. Ce point sera discuté dans les prochaines parties.

## 4.3.2.1 Augmentation de la quantité de toluène absorbée

Une couche mince de poly(npMa) synthétisée par iCVD, a dans un second temps été chauffée (recuite) pendant 10 minutes à 150°C. La température du chauffage a été choisie relativement faible. Néanmoins, comme détaillé dans le chapitre précédent suite à une analyse RMN, cette température de chauffe est suffisamment élevée pour désorber les molécules organiques, MBDP et TBMDP, piégées dans la couche mince de poly(npMa). Une mesure sur le banc gaz a ensuite été réalisée pour suivre l'absorption en toluène sur cette couche mince recuite.

Une comparaison de la quantité de toluène absorbée dans la couche mince de poly(npMa) avant et après recuit est illustrée sur la Figure 4.8. Pour chaque couche mince, la quantité de toluène absorbée augmente avec la concentration en toluène. La variation en fréquence ( $\Delta f$ ) en fonction de la concentration en toluène est très proche pour les couches minces de poly(npMa) avant et après recuit (Figure 4.8a). De plus, lors de la normalisation par l'épaisseur, le ratio ( $\Delta f$  normalisé) augmente avec la concentration en toluène injectée (Figure 4.8b). Pour chaque concentration en toluène, le toluène est absorbé en plus grande quantité (au regard de l'évolution du ratio variation en fréquence normalisé en épaisseur) dans la couche mince de poly(npMa) recuite.

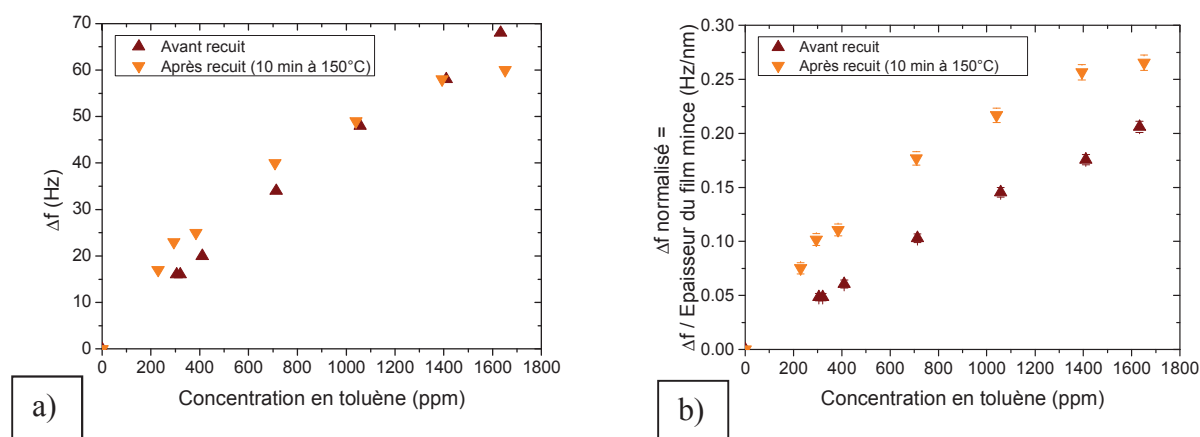


Figure 4.8 : Evolution de la quantité de toluène absorbée pour une couche mince de poly(npMa) synthétisée par iCVD avant et après recuit a) évolution de la variation en fréquence et b) évolution du ratio variation en fréquence normalisé en épaisseur en fonction de la concentration en toluène gazeux

Le recuit d'une couche mince de poly(npMa) a donc un impact sur la sensibilité du capteur au toluène. Pour interpréter plus finement cette différence, non négligeable, les propriétés du film mince de poly(npMa) ont donc été comparées avant et après le recuit. Les paragraphes suivants ont ainsi pour but de mettre en évidence les différences entre les couches minces de poly(npMa) le cas échéant. Ainsi des analyses infrarouges, SEC et de spectroscopie des photoélectrons de ces couches minces sont détaillées.



## 4.3.2.2 Propriétés du film mince recuit

La nature des liaisons chimiques présentes dans le film mince de poly(npMa) brut (avant recuit) et après recuit a été étudiée par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier. La Figure 4.9 permet de mettre en évidence que les spectres infrarouges sont très proches. Les mêmes liaisons chimiques sont en effet présentes dans le poly(npMa) avant et après recuit.

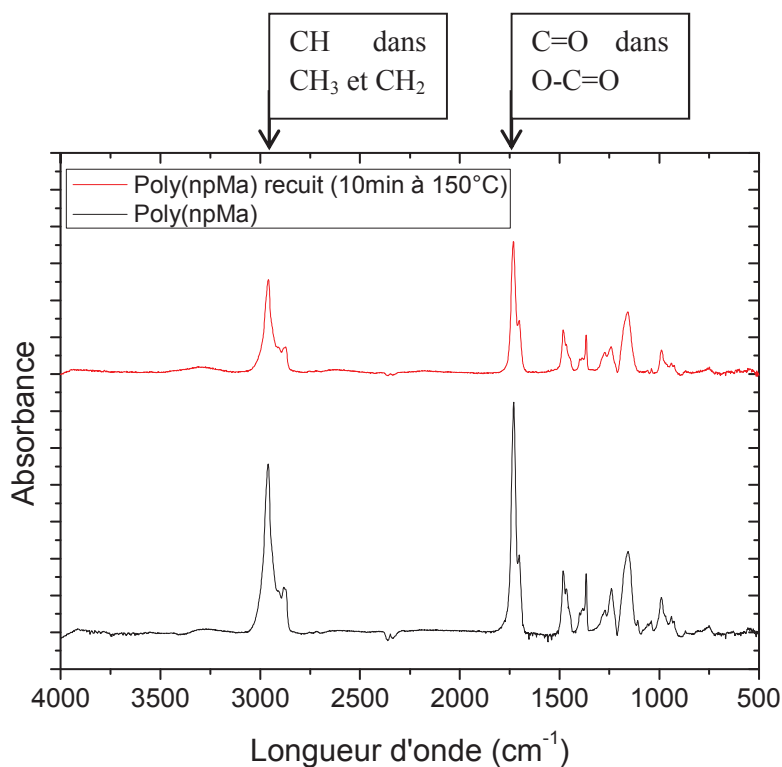


Figure 4.9 : Spectres infrarouges d'un poly(npMa) synthétisé par iCVD et du même poly(npMa) après un chauffage à 150°C

L'intensité des bandes caractéristiques des liaisons  $\text{CH}_x$  ( $2960 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\text{CO}$  ( $1732 \text{ cm}^{-1}$ ) est utilisée pour calculer le ratio ( $\text{CH}_x/\text{CO}$ ) à partir des spectres du poly(npMa) brut et recuit. Le Tableau 4.3 renseigne la valeur de ce ratio, mais également l'évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction (mesurés en ellipsométrie), de la densité (d'après une étude de réflectivité des rayons X), et de la masse molaire moyenne en masse (analyse par SEC) des poly(npMa) avant et après recuit.

Tableau 4.3 : Comparaison de l'épaisseur, de l'indice de réfraction, du ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$  (calculé à partir du spectre infrarouge), de la masse molaire moyenne en masse et de la densité d'une couche mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD avant et après recuit

	Poly(npMa) avant recuit	Poly(npMa) après recuit	Variation en %
Epaisseur (nm)	345	221	- 36 %
Indice de réfraction	$1,465 \pm 0,005$	$1,461 \pm 0,005$	~
Ratio $\text{CH}_x/\text{CO}$	1,40	1,21	- 13 %
$M_w$ (g/mol)	17 760	16 840	~
Densité	1,05	1,02	~

Lors d'un recuit (10 min à 150°C), visuellement le changement le plus important est celui de la couleur du film mince. Ce changement, corrélé à une perte d'épaisseur non négligeable de 36% n'entraîne pas de changement de l'indice de réfraction. Celui-ci reste en effet identique et de l'ordre de 1,465. De même, la densité de la couche mince varie peu (reste proche de 1). Ce résultat confirmé à plusieurs reprises est très surprenant. En effet, vue la perte d'épaisseur conséquente et l'élimination des molécules MBDP et TBMDP, un changement de la densité ou de l'indice optique serait attendu.

En revanche, le ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$  (obtenu à partir des spectres infrarouges) diminue avec le recuit. La couche mince recuite possède donc moins de liaisons  $\text{CH}_x$  (par rapport à la liaison CO) que la couche mince de poly(npMa) brute. La masse molaire moyenne en masse reste relativement constante entre les poly(npMa) brut et recuit ( $D = 4,5$ ). En revanche, la comparaison des chromatogrammes obtenus pour les poly(npMa) montre qu'une population de très faible masse molaire ( $\log(M) = 2,25$ ) a pu être éliminée lors du recuit (Figure 4.10). Celle-ci avait été attribuée aux molécules MBDP et TBMDP dans le chapitre 3. L'examen de la Figure 4.10 montre que ce pic est relativement important dans le chromatogramme du poly(npMa) brut, mais devient presque négligeable dans celui du poly(npMa) recuit.



Le ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$  est calculé à partir des spectres infrarouges du poly(npMa) avant et après recuit. Les deux spectres étant très proches, la valeur de ce ratio n'est pas très éloignée pour les deux matériaux. Une confirmation de cette tendance a été obtenue à l'aide d'analyses par spectroscopie des photoélectrons X (XPS pour X-Ray Photoelectron Spectrometry). L'énergie de liaison caractéristique de C-C et C-H a été fixée à 285 eV [25] pour palier au décalage des énergies dû à un effet de charge en surface. La décomposition des spectres du carbone C1s et de l'oxygène O1s est représentée sur la Figure 4.12.

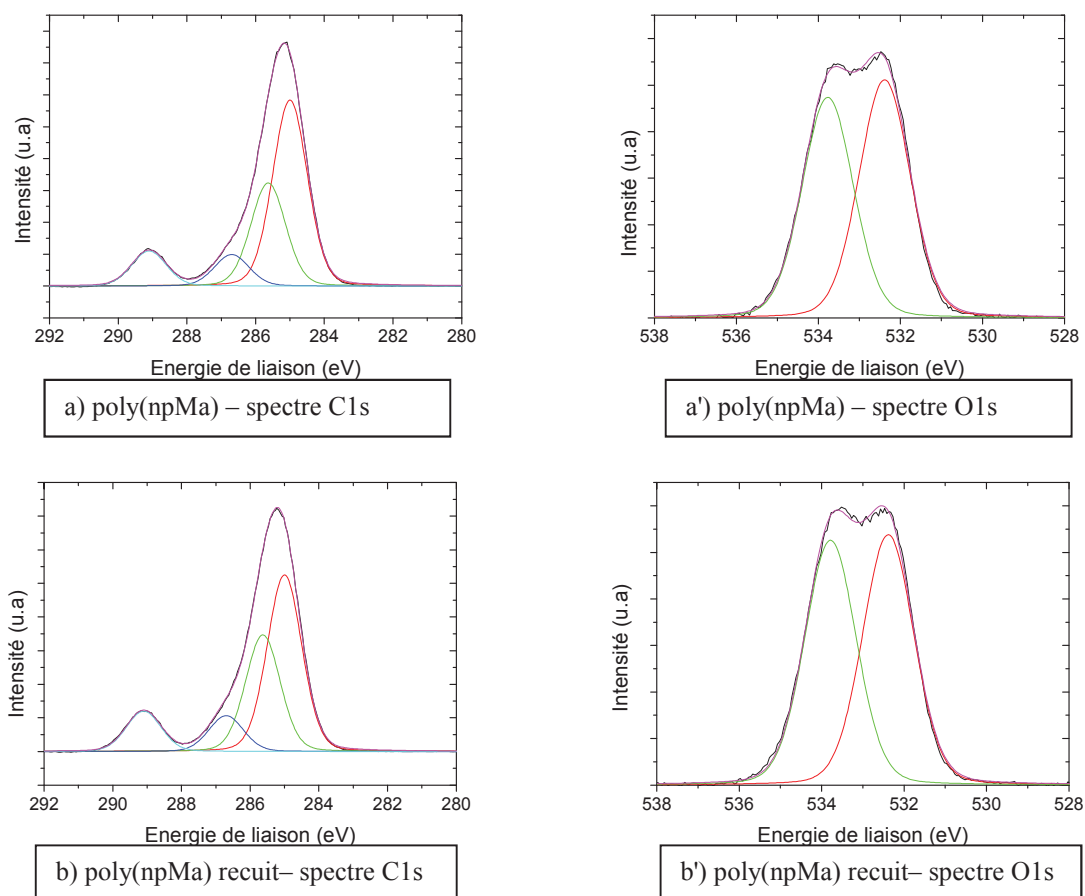


Figure 4.12 : Spectres XPS du carbone 1s et de l'oxygène 1s d'un poly(npMa) synthétisé par iCVD a) avant et b) après recuit

Les liaisons chimiques présentes au sein des poly(npMa) brut et recuit sont identiques. Celles-ci sont détaillées dans le Tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Exploitation des données XPS d'un poly(npMa) avant et après recuit

	Poly(npMa) Non recuit			Poly(npMa) Recuit			Origine	Référence
	Energie de liaison (eV)	Intensité	% de l'aire du pic	Energie de liaison (eV)	Intensité	% de l'aire du pic		
C1s	285	15663	52	285	14096	48	C-H, C-C	[25]–[27]
	285,6	8682	29	285,6	9304	32	CH <sub>3</sub> -C <sup>*</sup> -C=O	[26]
	286,7	2652	9	286,7	2862	10	CH <sub>2</sub> -O	[25]–[27]
	289,1	2942	10	289,1	3220	11	C=O	[25]–[27]
O1s	532,4	8485	52	532,4	8925	51	C=O	[26], [27]
	533,8	7860	48	533,8	8733	49	O-CH <sub>2</sub>	[26], [27]

Les variations des aires des pics des différents éléments observées en XPS entre une couche mince de poly(npMa) brute et recuite sont très faibles (Tableau 4.4). Il est à noter que la pollution de surface peut masquer légèrement le résultat. Le pourcentage de l'aire du pic XPS de la composante C-H (par rapport à l'aire totale) diminue avec le recuit. Celui de la composante CO garde la même valeur pour les poly(npMa) avant et après le recuit. Ainsi, la diminution du ratio CH<sub>x</sub>/CO avec le recuit visible en infrarouge semble être confirmée avec l'XPS.

Le recuit d'une couche mince de poly(npMa) entraîne donc la diminution de l'épaisseur du film sans changer son indice de réfraction, une diminution probable du nombre de liaison CH<sub>x</sub> dans le matériau, ainsi que la désorption de MBDP et de TBMDP piégés dans le film. La création de porosité additionnelle au sein du matériau est exclue, celle-ci n'est donc pas à l'origine de l'amélioration des propriétés d'absorption du toluène avec le recuit de la couche mince.

Deux hypothèses peuvent alors être proposées pour expliquer l'amélioration de l'absorption du toluène dans la couche mince de poly(npMa) recuite.

Le toluène est absorbé dans tout le volume du film mince. L'hypothèse proposée est liée à la capacité d'extension de la couche mince, et donc au fait que le gonflement puisse être plus important pour le poly(npMa) recuit qu'avant recuit pour une même concentration en toluène injectée. Des études d'ellipsométrie-porosimétrie (non présentées ici) montrent que le gonflement est identique pour les poly(npMa) brut et recuit, et d'environ 0,8% à la pression relative en toluène de 0,08 (pression relative identique à celle des conditions de test sous le banc gaz). L'hypothèse d'un gonflement différent entre les couches minces n'est donc pas celle à retenir.

La seconde concerne les sites d'adsorption. Le recuit du poly(npMa) pourrait entraîner la création de site d'adsorption, par exemple en libérant certains sites occupés par les molécules MBDP et TBMDF. Le modèle d'adsorption de Langmuir a été utilisé en négligeant le gonflement de la couche mince et en faisant l'hypothèse que ce modèle peut être appliqué à l'adsorption des polymères. Proposé au début des années 1910, il donne une première interprétation des isothermes d'adsorption [28], des cinétiques d'adsorption et de désorption [29]. Trois paramètres peuvent alors être utilisés pour représenter les interactions entre un gaz et une couche sensible : les vitesses d'adsorption et de désorption, ainsi que le nombre total de sites libres à la surface. C'est cette dernière grandeur, reliée à  $\Delta f_{\max}$  qui va être étudiée par la suite. L'équation IV.3 est utilisée pour exploiter la courbe donnant la quantité de toluène absorbée ( $\Delta f$ /épaisseur du film mince) en fonction de la concentration en toluène (Figure 4.13).

$$\Delta f = \frac{1}{1 + \frac{c_0}{c}} * \Delta f_{\max} \quad (\text{IV.3})$$

Avec  $\Delta f$  la variation en fréquence,  $c_0$  la concentration en gaz nécessaire pour saturer la moitié des sites d'adsorption dans le film mince,  $c$  la concentration en gaz et  $\Delta f_{\max}$  la variation en fréquence quand tous les sites d'adsorption sont saturés. La valeur  $\Delta f_{\max}$  donne une indication sur le nombre de site d'adsorption.

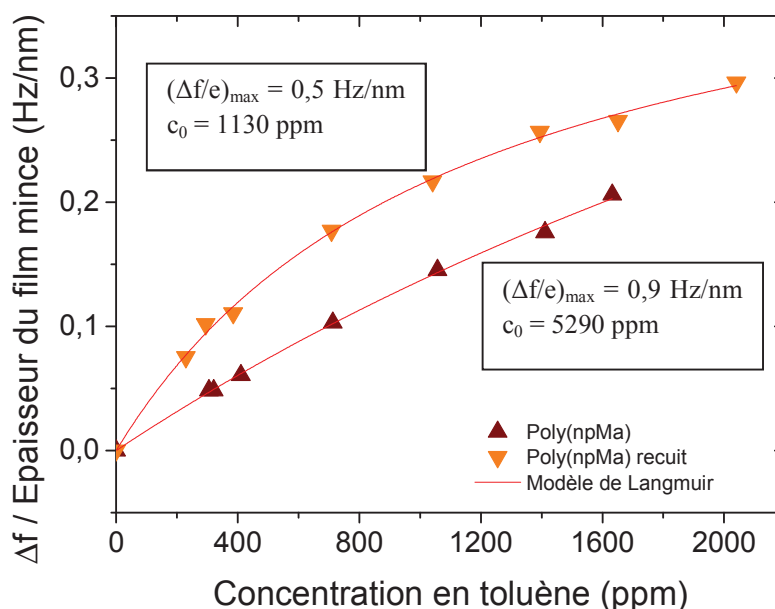


Figure 4.13 : Interprétation des données expérimentales en utilisant le modèle de Langmuir pour un film mince de poly(npMa) iCVD qui, par la suite a été recuit (à 150°C)

Les valeurs de  $(\Delta f/e)_{\max}$  obtenues pour les poly(npMa) brut et recuit en utilisant le modèle de Langmuir sont proche du Hertz/nm (Figure 4.13). La valeur est deux fois plus importante dans le cas du poly(npMa) brut. Cependant, aucune saturation n'est visible avec l'augmentation de la concentration en toluène pour le poly(npMa) brut. Aucune conclusion ne peut donc être faite dans la gamme de concentration étudiée. La réponse d'un poly(npMa) à des concentrations en toluène plus élevées est nécessaire pour atteindre une saturation de la couche mince et donc la validation du modèle de Langmuir. Cependant, les limites de notre banc gaz ne nous permettent pas d'obtenir des concentrations en toluène supérieure à 2 000 ppm et donc de réaliser la saturation.

De plus, la création de sites d'adsorption peut entraîner une augmentation de la surface spécifique. Une augmentation de cette surface dans la couche sensible apporterait une capacité d'absorption plus grande et donc une quantité de toluène absorbée supérieure pour une même concentration en toluène injectée. Une des techniques permettant une estimation de la surface spécifique est l'ellipsométrie-porosimétrie. Or, dans notre cas, la couche mince de poly(npMa) gonfle sous l'effet du solvant, rendant les mesures de surface spécifiques irréalisables. Cette création de surface spécifique pourrait s'expliquer par le retrait de la couche mince recuite des molécules MBDP et TBMDP. Le volume « vide » dans la couche mince pourrait toujours être du même ordre (ce qui expliquerait un indice de réfraction et une densité identique avant et après le recuit de la couche mince). En revanche, ce volume pourrait être distribué différemment dans la couche mince, et la surface d'adsorption résultante pourrait être plus grande, permettant une absorption plus importante du toluène. Des études ont ainsi montré que la création de volume libre micrométrique permettait d'améliorer les capacités d'absorption d'un copolymère synthétisé par copolymérisation en solution du styrène et du chlorométhyl styrène [30]. H.Yoo et al. ont également montré que la sensibilité à l'eau d'un poly(méthacrylate de méthyle) mélangé à un acide polylactique formé par immersion (dip coating) était amélioré (par un facteur 4), quand cet acide polylactique était retiré du matériau (par un post-traitement) permettant la création de vide [31]. Dans notre cas, cette hypothèse ne peut malheureusement pas être validée, car l'autre technique (BET) permettant la mesure de la surface spécifique n'a pas pu être mise en place.

### 4.3.3 Comparaison avec les polymères référencés dans la littérature

Le facteur K, coefficient de partage, permet de comparer la sensibilité au gaz de différentes couches sensibles. Plus il est important, plus l'absorption du toluène dans une couche sensible sera grande. Celui-ci a été introduit dans le chapitre 1, et sa valeur est dépendante de la variation en fréquence ( $\Delta f$ ). Pour rappel, l'expression du facteur K est décrite par l'équation IV.4 :

$$K = - \frac{1}{c M} \frac{\sqrt{\rho_q \mu_q}}{2 e f_0^2} \Delta f \quad (\text{IV.4})$$

avec  $M$  la masse molaire du gaz,  $e$  l'épaisseur de la couche sensible,  $f_0$  la fréquence d'actionnement,  $c$  la concentration du gaz,  $\rho_q$  la densité du matériau piézoélectrique et  $\mu_q$  son module de cisaillement ou de rigidité. La valeur du facteur  $K$  a été calculée pour chaque concentration en toluène pour le poly(npMa) synthétisé par iCVD, et le même poly(npMa) ayant été recuit à 150°C.

L'examen de la Figure 4.14 qui montre l'évolution de ce coefficient de partage  $K$  confirme les résultats précédemment discutés. La valeur du coefficient de partage  $K$ , à une concentration donnée, est en effet plus élevée pour le poly(npMa) recuit, confirmant les meilleures capacités d'absorption au toluène gazeux de cette couche sensible.

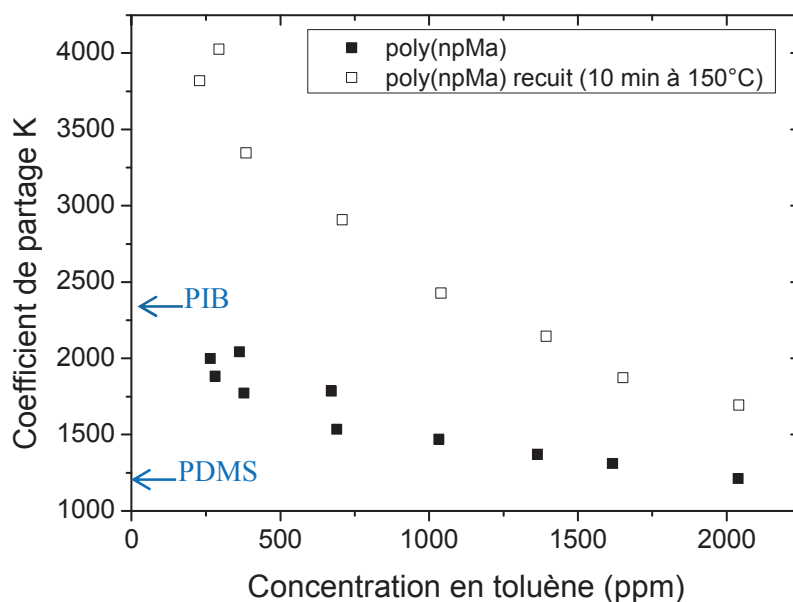


Figure 4.14 : Evolution du facteur  $K$  en fonction de la concentration en toluène pour un poly(npMa) avant et après recuit. Les valeurs du facteur  $K$  ont été comparées aux polymères de référence ; polyisobutylène (PIB) [32] et poly(diméthylsiloxane) (PDMS) [33].

Le calcul du facteur  $K$ , permet également de comparer ces couches minces de poly(npMa) aux polymères de référence dans la littérature. Le polyisobutylène (PIB) et le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) sont les polymères les plus couramment étudiés pour la détection du toluène [9, 10, 24, 32 - 34]. Les facteurs  $K_0$  (à dilution infinie) de ces polymères (PIB : 2300 [32] et PDMS [33] : 1200) sont extrapolés pour une concentration en toluène nulle.

Les valeurs de  $K_0$  sont rassemblées dans le Tableau 4.6 et permettent de comparer l'efficacité des différents matériaux vis-à-vis de l'adsorption du toluène.



Tableau 4.5 : Valeurs du facteur  $K_0$  extrapolées pour une dilution infinie pour les couches minces de poly(npMa) brut et recuit, puis valeurs comparées à celles des polymères de la littérature (PIB, PDMS)

	Poly(npMa)	Poly(npMa) recuit	PDMS	PIB
$K_0$	2170	4750	1200 [33]	2300 [32]

Le facteur  $K_0$  obtenu pour la couche mince de poly(npMa) synthétisé par iCVD (2170) est du même ordre de grandeur que celui de la couche mince de PIB (2 300, polymère référencé pour sa bonne sensibilité au toluène). Le  $K_0$  du PDMS, polymère encore largement utilisé comme couche sensible au toluène, est lui inférieur (1 200). Grâce au recuit et à l'amélioration de l'absorption,  $K_0$  pour la couche sensible de poly(npMa), est nettement supérieur aux valeurs des polymères de référence. Cette couche mince est donc plus sensible au toluène.

La couche mince de poly(npMa) est donc une couche sensible et peut servir à la détection du toluène même à des concentrations très faibles. Le recuit de la couche permet l'élimination des molécules organiques et améliore considérablement les capacités d'adsorption de la couche mince. Cette dernière est plus sensible au toluène que les polymères généralement utilisés pour la détection du toluène.

#### 4.4 Sensibilité des polyméthacrylates

Dans le but d'améliorer encore plus cette sensibilité au toluène, un autre polymère a été étudié : le poly(méthacrylate de 2-éthyl hexyle). D'après la théorie LSER (décrite dans la partie 4.2.1) et grâce à sa chaîne latérale hydrocarbonée différente de celle du poly(npMa), l'absorption du toluène dans le film mince de poly(ehMa) devrait être favorisée. La sensibilité au toluène devrait théoriquement être plus importante que celle du poly(npMa) jusqu'ici détaillé. Les paragraphes suivants sont donc dédiés à l'étude de la sensibilité du poly(ehMa) au toluène et à la comparaison de ces résultats avec ceux précédemment obtenus pour le poly(npMa).

##### 4.4.1 Le film mince de poly(méthacrylate de 2-éthyl hexyle) : une couche sensible

La Figure 4.15 décrit l'évolution de la fréquence de la microbalance à quartz fonctionnalisée avec du poly(ehMa) sur une sous-couche de poly(npMa) et soumise à des vapeurs de toluène.

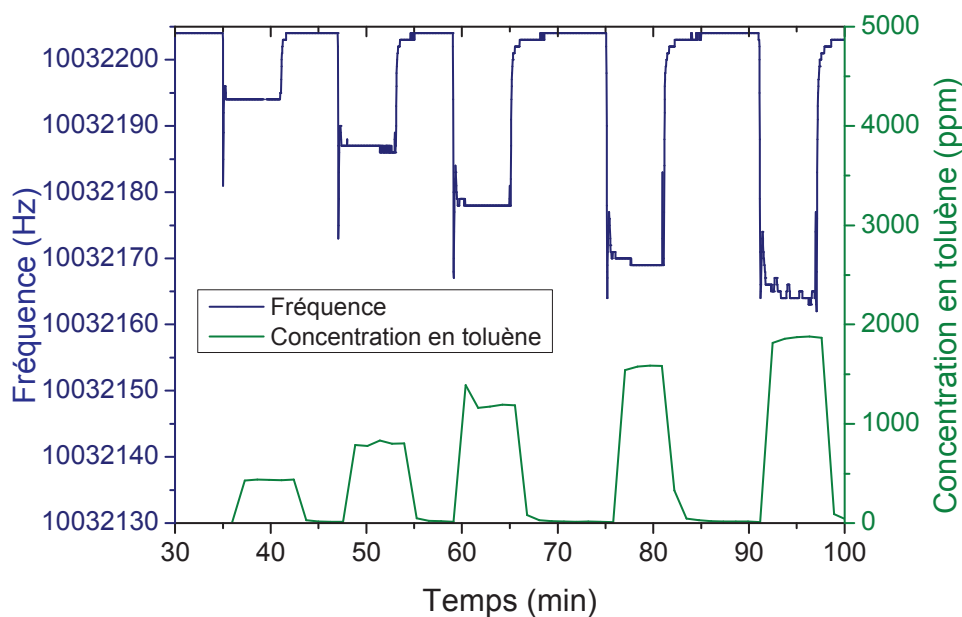


Figure 4.15 : Réponse d'une couche mince de poly(ehMa) de 130 nm synthétisée par iCVD sur une microbalance à quartz pré-fonctionnalisée d'une couche mince de poly(npMa) de 30 nm et soumise à différentes concentrations en toluène gazeux

L'évolution de la fréquence de la microbalance à quartz est identique à celle précédemment discutée pour le poly(npMa). Le poly(ehMa), tout comme le poly(npMa) peut être considéré comme une couche sensible au toluène. Une concentration élevée en toluène entraîne une variation importante de la fréquence. Dans ce cas encore, le capteur est réversible, puisque la fréquence après désorption du toluène est identique à celle avant ajout de ce dernier (Figure 4.15).

Peu de publications dans la littérature discutent le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre, ou pour revenir à la fréquence initiale après une exposition au toluène. Généralement ces temps sont de l'ordre de quelques minutes [23]. La réponse la plus rapide serait de l'ordre de la minute [35]. Dans tous les cas, le temps nécessaire pour revenir de l'état d'équilibre à la fréquence initiale (purge du toluène par de l'azote) est légèrement plus long que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre [23, 36]. Après examen de la Figure 4.5 (pour le poly(npMa)) et de la Figure 4.15 (pour le poly(ehMa)), les cinétiques d'absorption et de désorption sont proches de celles décrites dans la littérature, et de plusieurs minutes. La réponse des deux polyméthacrylates est suffisamment rapide pour faire de ces capteurs des couches sensibles intéressantes. Néanmoins, même si les temps de réponse et de désorption sont comparables à ceux des capteurs de la littérature, la capacité d'absorption du toluène reste un point important. Dans le paragraphe suivant, la sensibilité du poly(ehMa) sera comparée à celle du poly(npMa), déjà discutée dans la partie 4.3.1.

#### 4.4.2 Comparaison des sensibilités des couches minces

La Figure 4.16 montre l'évolution de la quantité de toluène absorbée, par l'intermédiaire du ratio variation en fréquence normalisée en épaisseur, en fonction de différentes concentrations injectées.

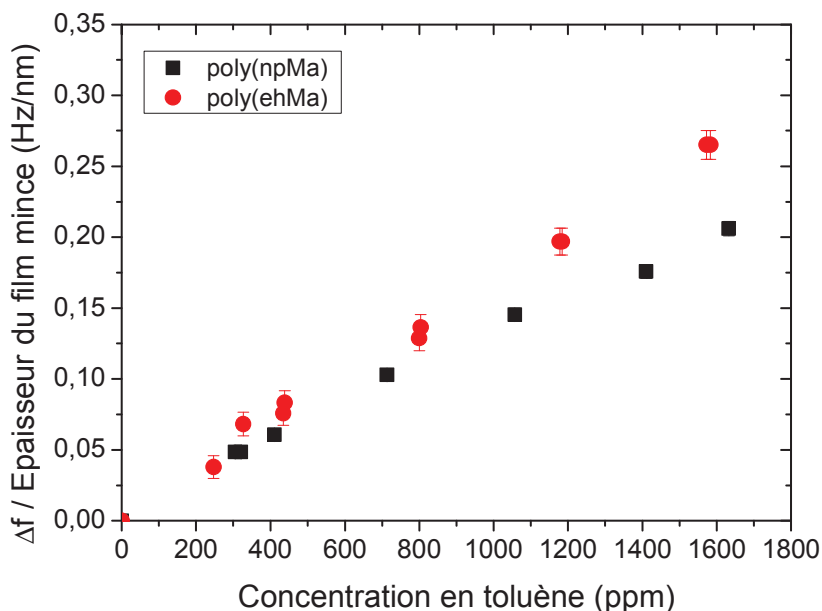


Figure 4.16 : Evolution du ratio variation en fréquence normalisée en épaisseur en fonction de la concentration en toluène pour deux films sensibles synthétisés par iCVD : le poly(npMa) et le poly(ehMa)

La quantité de toluène absorbée augmente avec la concentration en toluène pour le poly(ehMa) et le poly(npMa) (Figure 4.16). Le poly(ehMa) a une capacité d'absorption en toluène légèrement supérieure à celle du poly(npMa) (brut) sur toute la gamme de concentration étudiée (0-1800 ppm).

Pour mieux représenter ce résultat, le facteur K a été calculé pour chaque concentration en toluène. Un recuit de la couche mince de poly(ehMa) a également été réalisé dans les mêmes conditions que celui du poly(npMa), c'est-à-dire pendant 10 minutes à 150°C et sous hélium. La Figure 4.17 montre l'évolution du facteur K en fonction de la concentration en toluène, pour le poly(npMa) brut et recuit (résultats déjà introduits par la Figure 4.14) ainsi que pour le poly(ehMa) brut et recuit.

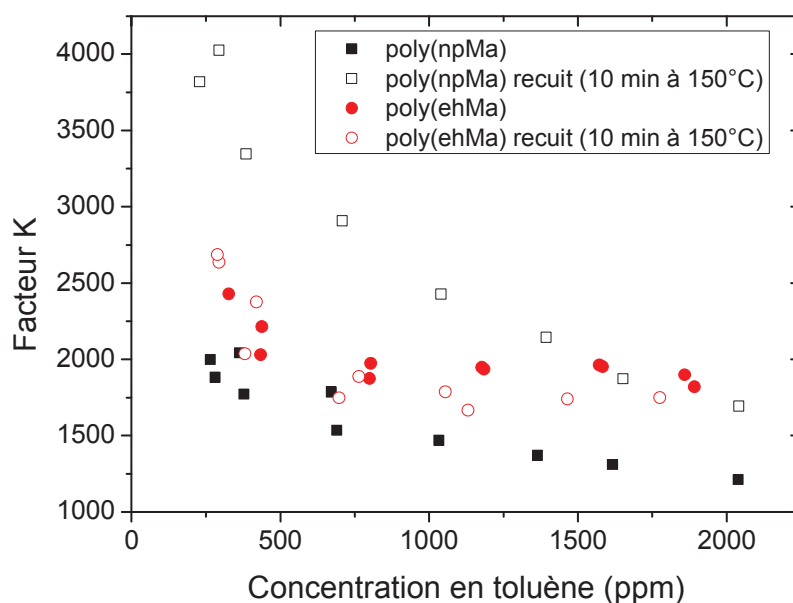


Figure 4.17 : Evolution du facteur K en fonction de la concentration en toluène pour différents polyméthacrylates (poly(npMa) et poly(ehMa)) avant et après recuit

Le facteur K de la couche mince de poly(ehMa) est supérieur à celui du poly(npMa) brut. La quantité de toluène absorbée est donc plus grande dans la couche de poly(ehMa). En revanche, le recuit d'une couche mince de poly(ehMa) ne semble avoir aucun impact sur les capacités d'absorption de la couche sensible. En effet, les facteurs K des couches minces de poly(ehMa) brut et recuit sont très proches.

Le facteur  $K_0$  (à dilution infinie) a été calculé à partir de la courbe de la Figure 4.17 pour le poly(ehMa) brut et recuit. Les valeurs pour les différentes couches sensibles sont détaillées dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Valeurs du facteur  $K_0$  extrapolées à dilution infinie

	Poly(npMa)	Poly(npMa) recuit	Poly(ehMa)	Poly(ehMa) recuit	PDMS	PIB
$K_0$	2170	4750	2280	2290	1200 [33]	2300 [32]

L'examen du Tableau 4.6 montre que le facteur  $K_0$  est assez proche pour des poly(npMa) ( $K_0 = 2170$ ) et poly(ehMa) ( $K_0 = 2280$ ) synthétisés par iCVD. Néanmoins, le poly(ehMa) dont la valeur de  $K_0$  est légèrement supérieure, absorbe un peu plus de toluène que le poly(npMa). Cette légère différence d'absorption en toluène avait été intuitée en s'appuyant sur la théorie LSER [5]. Le poly(ehMa) possède en effet une chaîne

carbonée latérale différente de celle du poly(npMa), et celle-ci favoriserait l'absorption en toluène [10]. Cette amélioration de l'absorption en toluène, en revanche, n'est pas importante et l'impact sur la sensibilité au gaz n'est pas très marqué.

Il est à souligner (Tableau 4.6) que le recuit du poly(ehMa) n'impacte pas l'absorption en toluène. En effet, les facteurs  $K_0$  sont presque identiques pour les poly(ehMa) brut et recuit. Pour expliquer que le recuit du poly(ehMa) n'améliore pas la sensibilité au toluène, contrairement à celui du poly(npMa), une RMN du poly(ehMa) est présentée sur la Figure 4.18. L'attribution des différents protons du polymère est détaillée sur la Figure 4.18. Seul, le poly(ehMa) est identifié par RMN ; aucune autre molécule organique n'est présente. Le recuit du poly(npMa) améliore la sensibilité au toluène, probablement grâce à l'élimination des molécules MBDP et TBMDP formées durant le procédé d'iCVD et piégées dans la couche mince de polymère. En s'intéressant à la RMN du poly(ehMa) synthétisé par iCVD (Figure 4.18), seul le polymère est identifié et donc synthétisé au cours du procédé iCVD.

En comparant les  $K_0$  obtenus pour les couches sensibles développées à celui d'une couche de PDMS, il en ressort que les poly(npMa) et poly(ehMa) brut et recuit possèdent des propriétés d'absorption supérieures. Concernant le PIB, polymère de référence, les  $K_0$  (et donc la sensibilité au toluène) sont du même ordre de grandeur. En revanche, la valeur de  $K_0$  obtenue pour le poly(npMa) recuit est bien meilleure (2 fois supérieure). Cette couche sensible possède donc une sensibilité au toluène intéressante par rapport aux couches sensibles de référence.

Dans la littérature, le poly(méthacrylate de *n*-butyle) a été utilisé comme couche sensible au toluène. Celui-ci possède une sensibilité de 0,21 Hz/nm pour une concentration en toluène injectée de 1500 ppm (aucune référence de la surface du QCM utilisée n'est renseignée et donc aucune comparaison directe ne peut être entreprise) [12]. Par exploitation de la Figure 4.16, le poly(npMa) possède une sensibilité de 0,19 Hz/nm et le poly(ehMa) de 0,24 Hz/nm. Les capacités d'absorption du poly(ehMa), légèrement supérieures à celles du poly(npMa) permettent d'atteindre des sensibilités au toluène intéressantes.

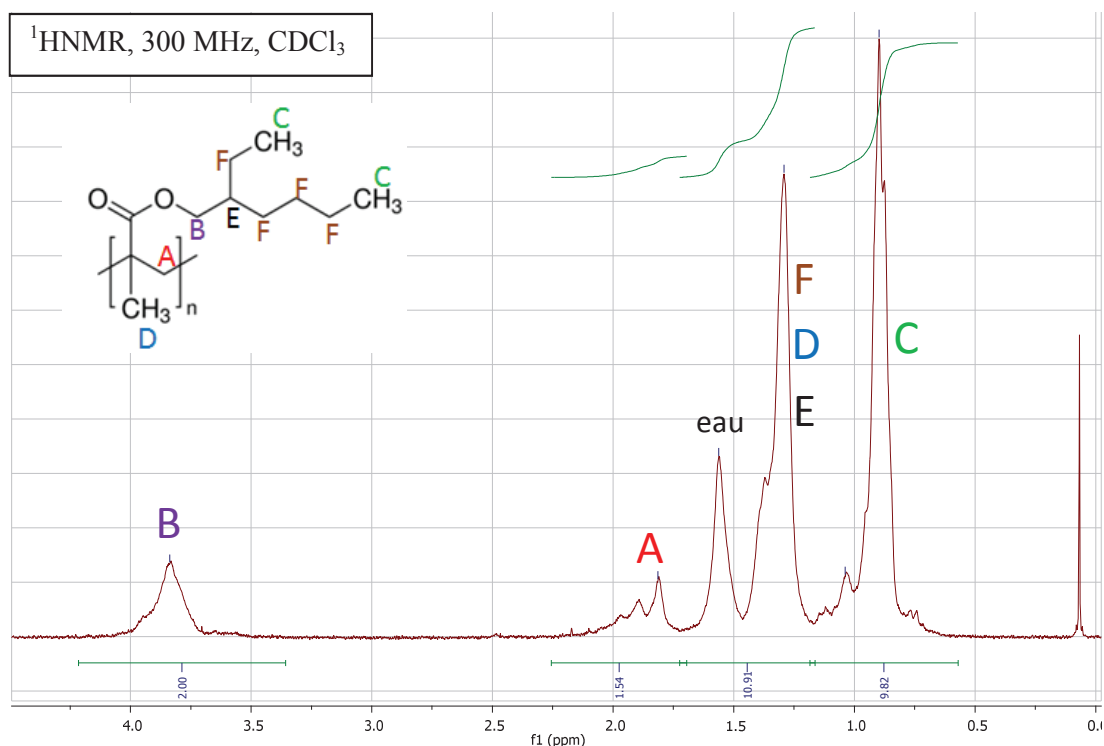


Figure 4.18 : Spectre RMN du poly(ehMa) synthétisé par iCVD. La couche mince de poly(ehMa) de 290 nm a été synthétisée sur une sous couche de poly(npMa) de 20 nm

La réactivité du monomère (ehMa) dans la phase gazeuse est probablement différente de celle du npMa et la formation d'une molécule organique n'est pas favorable. L'absence de cette molécule piégée dans la couche mince de poly(ehMa) est probablement l'origine de l'absence d'amélioration de l'absorption du toluène avec le recuit. La libération de ces molécules MBDP et TBMDf de la couche mince de poly(npMa) avec le recuit, crée certainement une surface spécifique plus importante, permettant une meilleure détection du gaz.

Il est à noter que la cyclisation permettant la formation du TBMDf est possible seulement à partir du monomère npMa. La présence d'une chaîne carbonée plus encombrée (ehMa) rend la cyclisation plus difficile, voire impossible. Cette cyclisation semblerait donc spécifique lors de la polymérisation du npMa. Il serait intéressant de confirmer ces résultats en synthétisant des polyméthacrylates ayant des chaînes latérales de différentes longueurs.

De même, il serait intéressant d'étudier la réponse au toluène d'un copolymère formé à partir des deux monomères npMa et ehMa, avant et après recuit pour évaluer ses capacités d'absorption.

## 4.5 Conclusion et intégration d'une couche sensible de poly(npMa) sur NEMS

La synthèse de polymères par iCVD a permis leur intégration dans des capteurs de gaz grâce à des conditions de synthèses douces (faibles températures), permettant une bonne uniformité et un contrôle de l'épaisseur. Ces microbalances à quartz fonctionnalisées donnent une réponse rapide et comparable des couches sensibles testées. Ainsi, les propriétés d'absorption du poly(npMa) et du poly(ehMa) synthétisés par iCVD ont pu être évaluées pour des gammes de concentrations en toluène très faibles (150 -1 800 ppm). Ces polymères ont été choisis en se basant sur la théorie LSER, permettant de déterminer les fonctions chimiques ou la nature des polymères à employer en fonction du gaz ciblé. Ces deux polymères (poly(npMa) et poly(ehMa)), de par des chaînes carbonées latérales différentes, étaient de bons candidats pour la détection du toluène. Les résultats ont montré des sensibilités similaires au toluène, le poly(ehMa) répondant légèrement mieux.

La couche mince de poly(npMa) recuite à 150°C montrent des qualités d'absorption au toluène exceptionnelles par rapport aux couches sensibles de la littérature (PIB et PDMS). Cette amélioration n'est en revanche pas visible sur le poly(ehMa) recuit, qui montre la même sensibilité au toluène que le poly(ehMa). Cette augmentation de la quantité de toluène absorbée pourrait être liée à la désorption, sous recuit, de molécules de faibles masses molaires piégées dans la couche mince, celle-ci favoriserait la création d'une surface spécifique plus grande avec son élimination de la couche mince.

Les essais réalisés sur les microbalances à quartz donnent des résultats intéressants. L'intérêt de diminuer les dimensions du capteur de gaz est de favoriser par la même occasion la capture du gaz. Plus le système est miniaturisé, plus le dispositif est sensible [37]. Le capteur aura de plus l'avantage d'être plus facilement transportable ou intégrable dans les environnements étudiés. La couche sensible de poly(npMa) a donc été intégrée dans des dispositifs de capteur de gaz nanométriques de type NEMS (système électro-mécanique nanométrique). La Figure 4.19 montre les premiers essais réalisés en synthétisant une couche mince de poly(npMa) par iCVD sur la poutre nanométrique du dispositif NEMS après recuit. Le fonctionnement du dispositif complet n'est pas détaillé ici [37]. Cependant, tout le challenge avec ce type de dispositif miniature est d'arriver à déposer un polymère conforme sur la poutre nanométrique. Le substrat en silicium plan est donc remplacé par un substrat structuré.

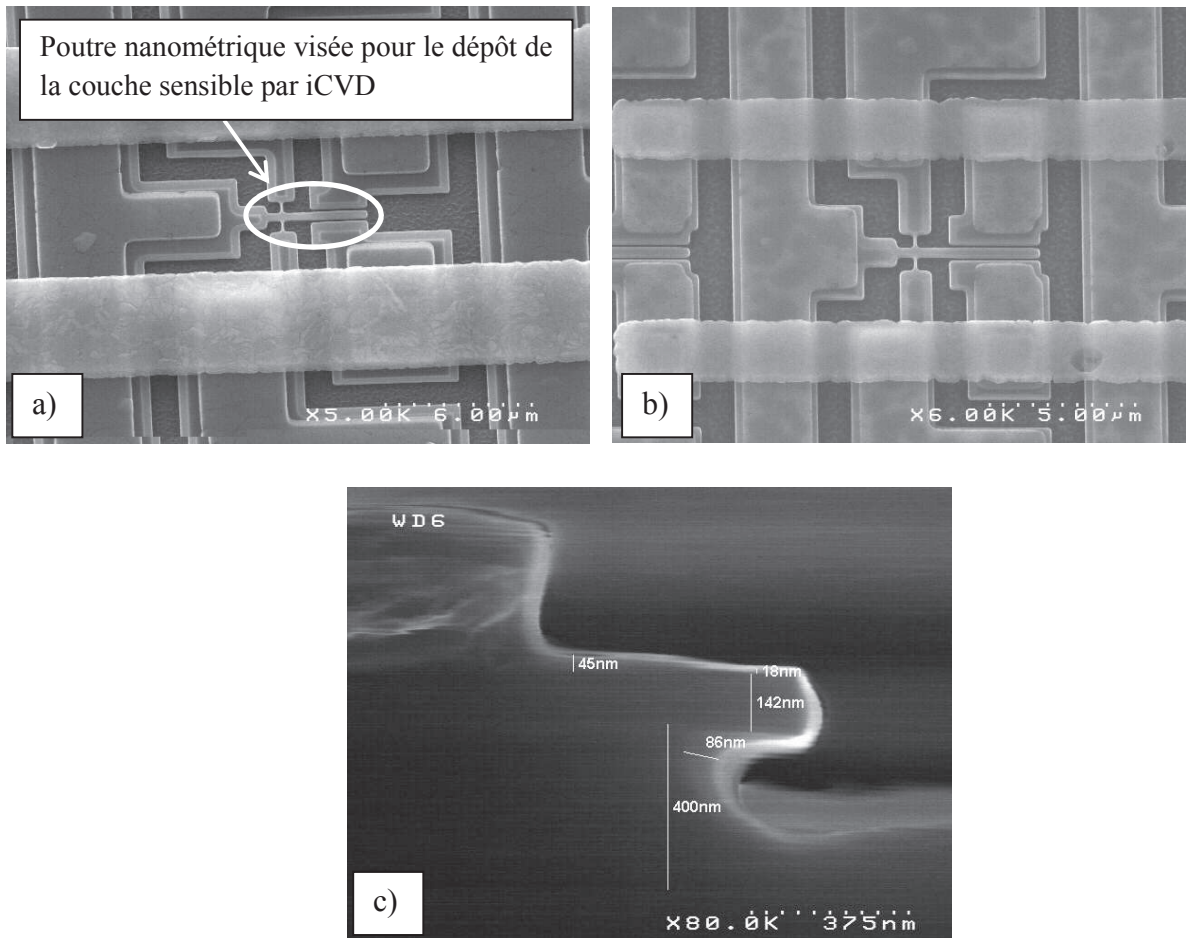


Figure 4.19 : Image MEB du dispositif NEMS a) brut avant dépôt b) recouvert de poly(npMa) recuit et c) épaisseur de poly(npMa) recuite déposée sur la nano-poutre

La technique d'iCVD est une technique de choix pour la synthèse de couche mince sur des dispositifs nanométriques. En effet, elle permet un dépôt uniforme du polymère, non directif comme peuvent l'être certains dépôts par des techniques de type CVD par exemple. De plus, cette conformité permet la formation d'une couche mince de polymère sur toutes les faces de la poutre augmentant ainsi les volumes du polymère permettant la détection du gaz.

Les premiers tests réalisés sont prometteurs, mais une optimisation du procédé est encore nécessaire. En effet, les films déposés sont pour le moment trop fins et ne permettent pas de détecter le gaz en assez grande quantité. Certains films, trop épais, aboutissent à des dispositifs non fonctionnels car la poutre est inutilisable (elle ne peut plus rentrer en résonance car elle est collée aux parois environnantes). Tout le challenge sera donc d'optimiser le procédé pour cette application et permettre la synthèse du film de poly(npMa) sur la nano-poutre et donc un capteur de gaz fonctionnel.



Dans ce chapitre, des capteurs de gaz, plus particulièrement des capteurs de vapeurs de toluène ont été réalisés. Ils sont composés d'une couche sensible synthétisée par la technique d'iCVD sur une microbalance à quartz. Deux polymères de la famille des polyméthacrylates ont été testés, le poly(npMa) et le poly(ehMa). Ces polymères ont été choisis pour étudier l'impact d'un groupement latéral différent. Le poly(ehMa) répond légèrement mieux au toluène que le poly(npMa). De plus, l'élimination par un recuit des molécules organiques formées durant un procédé iCVD et piégées dans la couche mince de poly(npMa), permet d'améliorer considérablement la capture du toluène. Les capacités de détection de cette couche sont au-dessus de celles des polymères actuellement utilisés pour la détection du toluène (PIB et PDMS). Les premières études sur des capteurs nanométriques ont été réalisées. Des développements pour rendre ces capteurs miniatures fonctionnels sont actuellement en cours.

## 4.6 Bibliographie

- [1] [http://www.cchst.com/oshanswers/chemicals/chem\\_profiles/toluene.html](http://www.cchst.com/oshanswers/chemicals/chem_profiles/toluene.html).
- [2] W.F. Von Oettingen, P. Neal, and D.D. Donahue. *J. Am. Med. Assoc.* **1942**, *118*, 579–584.
- [3] INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité). *Aide-mémoire technique*. **2012**, ED 984.
- [4] N.-H. Kwok, S.-C. Lee, H. Guo, and W.-T. Hung. *Build. Environ.* **2003**, *38*, 1019–1026.
- [5] J. W. Grate *et al.* *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 869–875.
- [6] M. H. Abraham, A. Ibrahim, and A. M. Zissimos. *J. Chromatogr. A.* **2004**, *1037*, 29–47.
- [7] J. W. Grate, S. J. Patrash, S. N. Kaganove, and B. M. Wise. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1033–1040.
- [8] C. F. Poole and S. K. Poole. *J. Chromatogr. A.* **2008**, *1184*, 254–280.
- [9] R. A. McGill, M. H. Abraham, and J. W. Grate. *Chemtech.* **1994**, *24*, 27–37.
- [10] J. W. Grate. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2627–2648.
- [11] M. Ávila, M. Zougagh, Á. Ríos, and A. Escarpa. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2008**, *27*, 54–65.
- [12] Z. I. K. I A Koshets. *Quantum Electron. Amp Optoelectron.* **2003**, *6*, 505–507.
- [13] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 3688–3694.
- [14] K. K. S. Lau and K. K. Gleason. *Macromolecules.* **2006**, *39*, 3695–3703.
- [15] K. Nakanishi and P. H. Solomon. *Infrared Absorption Spectroscopy*. **1997**.
- [16] J. E. Mark. *Physical Properties of Polymers Handbook*. **2007**.
- [17] G. Sauerbrey. *Z. Phys.* **1959**, *155*, 206–222..
- [18] J. W. Grate and E. T. Zellers. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 2861–2868.
- [19] D. S. B. Jr *et al.* *Acoustic Wave Sensors: Theory, Design, & Physico-Chemical Applications*. **1996**.
- [20] P. Si, J. Mortensen, A. Komolov, J. Denborg, and P. J. Møller. *Anal. Chim. Acta.* **2007**, *597*, 223–230.
- [21] H. P. Lang *et al.* *Appl. Phys. A.* **1998**, *66*, S61–S64.
- [22] N. Shiraishi, M. Kimura, and Y. Ando. *Microelectron. Eng.* **2014**, *119*, 115–121.
- [23] R. Das, S. Biswas, R. Bandyopadhyay, and P. Pramanik. *Sens. Actuators B Chem.* **2013**, *185*, 293–300.
- [24] A. Hierlemann, E. T. Zellers, and A. J. Ricco. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3458–3466.
- [25] C. Ton-That, A. G. Shard, D. O. H. Teare, and R. H. Bradley. *Polymer.* **2001**, *42*, 1121–1129 .
- [26] K. Chan and K. K. Gleason. *Chem. Vap. Depos.* **2005**, *11*, 437–443.
- [27] A. K. Rashi Nathawat. *Surf. Coat. Technol.* **2009**, *203*, 2600–2604.
- [28] I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221–2295.
- [29] J. El Sabahy *et al.* *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *202*, 941–948.
- [30] M. Matsuguchi, T. Uno, T. Aoki, and M. Yoshida. *Sens. Actuators B Chem.* **2008**, *131*, 652–659.
- [31] H. Y. Yoo and S. Bruckenstein. *Anal. Chim. Acta.* **2013**, *785*, 98–103.
- [32] J. W. Grate, S. N. Kaganove, and V. R. Bhethanabotla. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 199–203.
- [33] A. Hierlemann, A. J. Ricco, K. Bodenhofer, A. Dominik, and W. Göpel. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 3696–3708.
- [34] J. W. Grate and M. H. Abraham. *Sens. Actuators B Chem.* **1991**, *3*, 85–111.
- [35] H. O. Finklea, M. A. Phillippi, E. Lompert, and J. W. Grate. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 1268–1276.
- [36] X. Xu, H. Cang, C. Li, Z. K. Zhao, and H. Li. *Talanta.* **2009**, *78*, 711–716.
- [37] O. Martin *et al.* *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *194*, 220–228.



# Conclusions et perspectives

---

Ces travaux de thèse ont porté sur la synthèse de polymères par un procédé iCVD (dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ* ou initiated Chemical Vapor Deposition). Après avoir décrit brièvement les différentes méthodes de synthèse de polymères en phase gazeuse, l'intérêt pour cette technique novatrice a été discuté. Celle-ci peut être utilisée dans des domaines variés (pharmaceutique, micro-nano technologie, automobile, ou microfluidique) où l'utilisation d'un film de polymère peut avoir une réelle valeur ajoutée sur les propriétés des produits finis. Là où les techniques conventionnelles ((PE)CVD, VDP, spin coating) présentent des limites telles que la température ou la diversité des polymères synthétisables, la technique d'iCVD répond aux différentes attentes. Dans ce contexte, un intérêt de plus en plus marqué dans le domaine de la microélectronique est observé, notamment pour les faibles températures mises en jeu ( $< 150$  °C) tout en permettant une conformité proche de 100 %. Ainsi, de nombreuses applications peuvent être envisagées dans ce domaine. Les polymères synthétisés en couche mince peuvent notamment servir de couches diélectriques pour permettre la bonne isolation électrique d'une tranchée, ou encore de matériau actif comme c'est le cas dans cette étude concernant la détection de gaz.

Pour mieux maîtriser le procédé de synthèse du matériau sensible dans le capteur de gaz, les études ont porté sur des couches minces de poly(méthacrylate de néopentyle) allant d'une dizaine de nanomètre à plusieurs centaines de nanomètres. La compréhension du mécanisme de croissance des couches minces de polymère a donc été entreprise. Dans un premier temps, l'impact des paramètres du procédé sur les propriétés du film mince obtenu a été évalué. Comme documenté dans la littérature, l'importance du facteur  $P_m/P_{sat}$  a pu être mise en évidence. Ainsi, la température du substrat, le débit en monomère et la pression dans la chambre font partie des paramètres du procédé ayant le plus d'influence (notamment sur  $P_m/P_{sat}$ ) sur la vitesse de croissance du film mince. De plus, les polymères iCVD sont chimiquement similaires à ceux synthétisés par polymérisation radicalaire classique.

Une étude à l'échelle microscopique et macroscopique a dans un second temps été réalisée. Deux régimes de croissance ont pour la première fois été décrits. Ceux-ci ont pu être mis en évidence en mettant en place des conditions de procédé conduisant à une croissance de la couche mince relativement lente. Le premier régime, ainsi visible pour de faibles temps de dépôt, est caractérisé par une vitesse de croissance faible. Le second régime apparaît à des temps de dépôt plus importants et se traduit par une vitesse de croissance plus élevée avec une évolution de l'épaisseur de façon linéaire dans le temps. Une épaisseur appelée épaisseur critique

(30 – 50 nm) semble distinguer les deux régimes. Un modèle a été proposé pour expliquer une croissance en deux étapes du film mince de polymère. Aux premiers instants de la polymérisation, les unités de monomère sont adsorbées à la surface du substrat de silicium. Ces derniers se répartissent uniformément sur tout le substrat et la polymérisation est amorcée par un radical formé à partir de l'amorceur à la traversée du filament. Le polymère synthétisé est de faible masse molaire et le film formé très mince. Une fois que l'épaisseur de la couche mince est suffisamment importante, celle-ci sert de « réservoir » en monomère. Le polymère est en effet gonflé par son monomère. La concentration locale en monomère dans la couche mince reste alors constante. Dès qu'une unité de monomère est consommée, une nouvelle est absorbée. Une vitesse de croissance constante est ainsi observée. Ce modèle a été décrit pour la polymérisation du méthacrylate de néopentyle, il serait toutefois intéressant de l'étudier lors de la polymérisation de plusieurs monomères pour voir s'il peut être généralisé à d'autres croissances par iCVD. Néanmoins, une bonne affinité entre le polymère et son monomère est nécessaire.

Pour des raisons environnementales, de plus en plus de gaz ont besoin d'être détectés. Certains à des concentrations très faibles. Des capteurs de gaz, utilisant des technologies de la microélectronique voient donc le jour. Différents polyméthacrylates déposés en couche mince par iCVD ont été testés comme couche sensible. Ces films ont permis la détection du toluène en très faible quantité (ppm) et ont l'avantage de conduire à des capteurs réversibles (adsorption et désorption du gaz). Par comparaison avec les couches sensibles de polymères actuellement décrites dans la littérature comme étant performantes, il a été mis en évidence que la couche mince de poly(méthacrylate de néopentyle) après avoir été recuite à 150°C pendant 10 minutes possède des propriétés de capture équivalentes voire supérieures.

La faisabilité de la réalisation de capteur de gaz utilisant des polymères synthétisés en couche mince par un procédé iCVD a donc été démontrée. La poursuite de ces travaux passe par une intégration complète et des tests en situation réelle des capteurs de gaz. Concernant le modèle décrit pour expliquer la croissance du film mince en deux étapes, il serait intéressant de compléter les études sur les couches minces de très faibles épaisseurs (< 10 nm). Pour cela, des conditions de synthèse seraient choisies de sorte à avoir une vitesse de croissance du film très lente et permettre l'accès à un maximum de données tout au long de la synthèse. De plus, pour limiter la décomposition de l'amorceur en acétone et la formation des radicaux méthyle à l'origine de la formation des molécules organiques présentes dans la couche mince de polymère, une étude est à mener sur la température du filament pour pouvoir la diminuer au maximum tout en conservant un dépôt. La faisabilité de synthèse par iCVD d'une polymérisation d'un monomère non soluble dans son polymère est à démontrer. Le gonflement du polymère serait inexistant et le mécanisme de croissance probablement différent de celui discuté dans ces travaux de thèse. De plus, des études sur le vieillissement du film mince au cours du temps seraient à mener, notamment pour évaluer l'impact de ce dernier sur la capture au gaz. Il sera enfin intéressant de compléter l'étude de la détection au toluène avec d'autres familles de polymères.

# Annexes

---

## ANNEXE A : L'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique de caractérisation optique non destructive. Elle permet de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'une couche mince. Dans notre cas, les études ont été réalisées directement sur le substrat recouvert d'une couche mince du polymère synthétisé par iCVD.

L'ellipsométrie spectroscopique est basée sur un changement de polarisation d'une onde électromagnétique après réflexion de celle-ci sur une surface (Figure A.1).

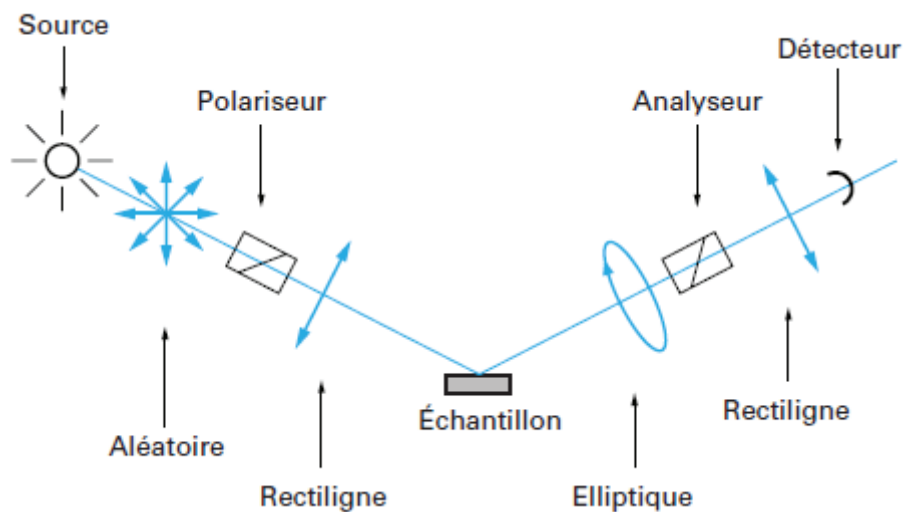


Figure A.1 : Principe de l'ellipsométrie [1]

Une onde incidente polarisée linéairement (par l'utilisation d'un polariseur) devient généralement polarisée elliptiquement après réflexion sur un échantillon.

Les champs électriques de l'onde incidente et réfléchi sont notés respectivement  $\vec{E}$  et  $\vec{E}'$ . Ces deux ondes peuvent être décomposées selon deux directions propres dont l'une est perpendiculaire au plan d'incidence (onde s) et l'autre parallèle à ce plan (onde p). On définit alors les coefficients de réflexion  $r_p$  et  $r_s$  par :

$$r_p = \frac{E'_p}{E_p} \quad r_s = \frac{E'_s}{E_s} \quad (\text{A.1})$$

Le rapport de ces deux coefficients ( $r_p / r_s$ ) est directement relié aux déphasages des composantes p et s de la lumière incidente et induit par la réflexion :

$$\rho(\theta, \lambda) \equiv \frac{r_p}{r_s} \equiv \tan \psi e^{i\Delta} \quad (\text{A.2})$$

Les paramètres  $\tan \psi$  et  $\Delta$  sont respectivement le rapport des amplitudes et le déphasage entre les composantes p et s du champ électrique. Grâce à des mesures d'intensité, l'ellipsométrie permet la mesure de  $\rho(\theta, \lambda)$  (dépendant de l'angle d'incidence  $\theta$  et de la longueur d'onde  $\lambda$ ).

Un modèle mathématique permet, grâce à l'utilisation des valeurs  $\tan \psi$  et  $\Delta$ , de déterminer l'épaisseur de la couche mince, son indice de réfraction et également son coefficient d'extinction. Pour les matériaux étudiés, le modèle utilisé est de type Cauchy. Ainsi, l'indice de réfraction est décrit par :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^3} \quad (\text{A.3})$$

Pour les travaux réalisés, les valeurs d'indice de réfraction présentées ont été mesurées à une longueur d'onde de 632,8 nm. L'équipement utilisé est un MC<sub>2000</sub> (Woolam) pour une mesure en un seul point. Différents angles d'incidence ont été utilisés (55, 65 et 75°) sur une gamme de longueurs d'onde de 170 nm à 1700 nm. Pour permettre une moyenne de 49 mesures faites sur un même substrat de 200 mm, l'équipement utilisé est un Aleyris et l'étude réalisée sur la même gamme de longueur d'onde. Celui-ci, majoritairement utilisé pour les travaux, permet d'obtenir une épaisseur et un indice de réfraction moyen pour des mesures faites à différents endroits sur le substrat contenant le polymère à analyser.

## **ANNEXE B : L'ellipsométrie porosimétrie (EP)**

L'ellipsométrie porosimétrie est une analyse permettant une mesure de l'épaisseur et de l'indice de réfraction d'une couche mince déposée sur un substrat et soumise à un solvant gazeux (toluène, éthanol, eau...). Des cycles dits d'adsorption (injection du solvant) et de désorption (élimination du solvant) d'un solvant sont réalisés.

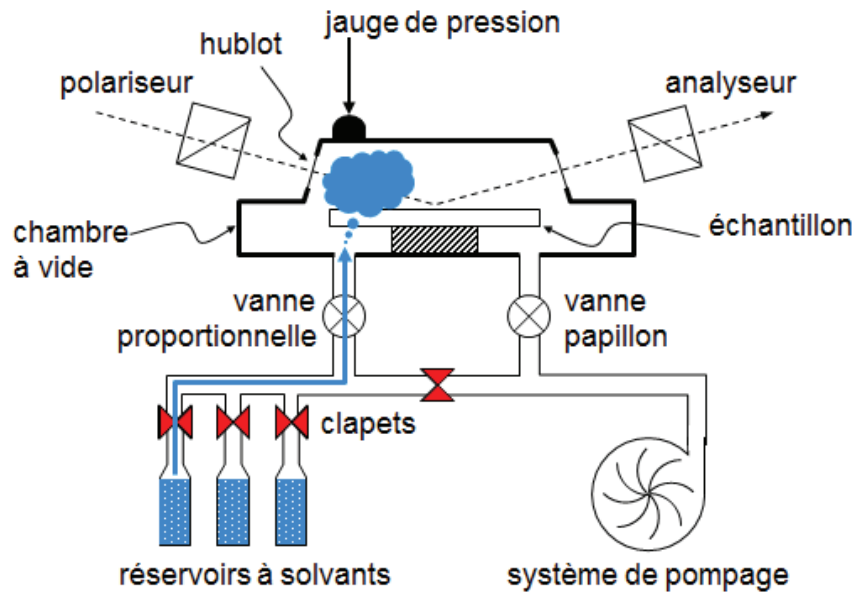


Figure A.2 : Schéma d'un montage permettant des analyses d'ellipsométrie porosimétrie

Habituellement, cette technique est utilisée pour mesurer la quantité de solvant gazeux absorbé dans la couche mince analysée (quantité liée au changement de l'indice de réfraction) par l'intermédiaire des pores du matériau. Ainsi, une information sur la présence et la taille des pores dans un matériau est obtenue.

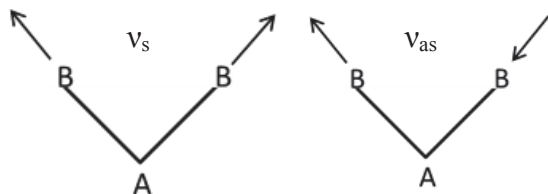
Dans notre cas, cette technique est utilisée pour étudier le comportement de la couche mince de polymère soumise à un solvant gazeux. La pression relative de ce solvant peut être contrôlée. En pratique, l'appareil utilisé est l'EP12 (SOPRA). Les mesures sont réalisées pour des longueurs d'onde comprises entre 275 et 700 nm. Un cycle d'adsorption et de désorption d'une durée de 7 heures (nécessaire pour atteindre un état d'équilibre) est réalisé pour chaque échantillon. Ce dernier est composé du polymère à analyser synthétisé sur un substrat de silicium. La mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur est réalisée en un point. Le solvant étudié est le toluène et sa pression relative varie entre 0 et 1.

### **ANNEXE C : La spectroscopie infrarouge**

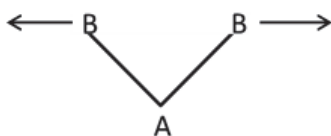
La spectroscopie infrarouge permet de caractériser les liaisons dans la structure d'un film. Elle étudie les vibrations des molécules soumises à un faisceau infrarouge (onde électromagnétique dont la fréquence est comprise dans le domaine de l'infrarouge). Différents types de vibrations sont possibles :



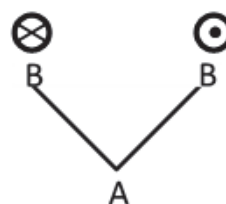
- élongation symétrique ( $v_s$ ) ou asymétrique ( $v_{as}$ )



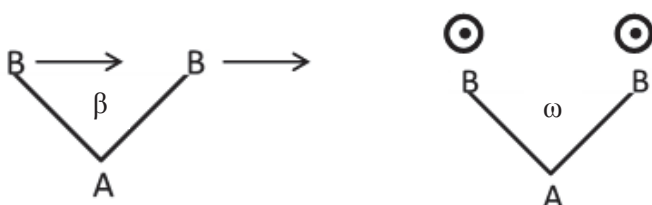
- cisaillement  $\delta$



- torsion  $\tau$



- balancement dans le plan ( $\beta$ ) et hors du plan ( $\omega$ )



Des analyses infrarouges en transmission (FTIR) et en réflexion (ATR) ont été réalisées.

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) repose sur de l'interférométrie. A partir d'un interférogramme, la transformée de Fourier permet une conversion en un signal résolu en fréquence. Une analyse à blanc du substrat de silicium seul est préalablement nécessaire pour pouvoir soustraire le signal de ce dernier à celui de l'échantillon (matériau étudié + même substrat de silicium) analysé par la suite. Les analyses sont effectuées sur l'équipement Biorad QS 3300. La mesure est réalisée au centre de l'échantillon, par une succession de 32 balayages, et avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

Le ratio  $\text{CH}_x/\text{CO}$  est utilisé dans les travaux de thèse pour comparer entre eux plusieurs spectres infrarouges. Ce ratio a été obtenu en divisant l'aire des pics à  $2960$  et  $1732 \text{ cm}^{-1}$ . Pour que cette comparaison puisse être réalisée de façon précise, l'aire des pics précédemment cités a été calculée sur le même intervalle de longueur d'onde pour les différents échantillons analysés. C'est-à-dire entre  $2820$  et  $3070 \text{ cm}^{-1}$  pour le pic correspondant aux liaisons  $\text{CH}_x$  et entre  $1660$  et  $1800 \text{ cm}^{-1}$  pour les liaisons CO.

Les spectres infrarouges présentés dans le manuscrit auront fait l'objet d'une correction de la ligne de base. Les valeurs de l'intensité des pics données est quand à elle calculée sur le spectre brut sans ligne de base pour éviter d'introduire une erreur sur cette valeur.

La spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée (ATR) a également permis d'analyser certains échantillons. Le principe de cette analyse est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal (d'indice de réfraction élevé). Le fabricant du modèle utilisé est Thermofisher. Le logiciel est OMNIC. L'expérience est réalisée sous azote. Le polymère synthétisé sur un substrat de silicium a été détaché de celui-ci, en le grattant à l'aide d'un scalpel. Une poudre du polymère à analyser est ainsi récupérée. Le nombre de scans réalisés par échantillon est 32, et la résolution est de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **ANNEXE D : La chromatographie d'exclusion stérique (SEC)**

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC pour size exclusion chromatography) est une technique chromatographique qui permet de séparer des macromolécules suivant leurs tailles. Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ), les masses molaires moyennes en masse ( $M_w$ ) ainsi que les indices de dispersité ( $D = M_w/M_n$ ) ont été déterminés par cette technique. L'instrument utilisé est de chez Malvern Instrument. Le jeu de colonnes utilisé comprend une pré-colonne et trois colonnes (PLgel 5  $\mu\text{m}$  mixtes C (7.5x300mm)) de chez Polymer Laboratories, montées en série et thermostatées à  $50^\circ\text{C}$ . L'échantillon à analyser est injecté par une boucle de 200  $\mu\text{L}$  et filtré en ligne avant la séparation sur les colonnes. Le solvant utilisé est le tétrahydrofurane (THF) à un débit de 1 mL/min. Les colonnes, constituées de pores de quelques nanomètres, retiennent plus ou moins bien les macromolécules suivant leurs tailles. Ainsi, les macromolécules de plus petites tailles vont être plus facilement piégées dans les pores des colonnes et donc sortir de celles-ci en dernier. Inversement, les macromolécules avec les plus grosses chaînes, auront un diamètre hydrodynamique trop important pour rentrer dans les pores, et donc elles sortiront plus rapidement des colonnes. Un réfractomètre de chez Viscotek est utilisé pour la détection. Les masses molaires sont obtenues grâce à une calibration conventionnelle basée sur un étalonnage réalisé avec des standards (des polystyrènes de différentes masses molaires). Le logiciel utilisé pour piloter l'ensemble et pour le traitement des résultats est OmniSEC (version 5.2).

Les polymères synthétisés par la technique de dépôt iCVD ont préalablement dus être mis en solution pour pouvoir être analysés par SEC. En effet, ces derniers sont synthétisés en couche mince sur des substrats de silicium et il est donc nécessaire de pouvoir les décrocher pour l'analyse. Cette opération est possible grâce à un moule fermé permettant le positionnement d'un substrat de 200 mm de diamètre et l'injection d'un solvant par l'intermédiaire d'une seringue. Le polymère dissout dans le solvant peut alors être récupéré. En pratique, et pour pouvoir dissoudre une majorité de polymère, trois injections du solvant tétrahydrofurane (2

mL) ont lieu successivement. Les quantités de polymère récoltées de cette façon restent relativement faibles. En supposant, dans le cas idéal, que tout le polymère (d'une densité de 1) est mis en solution et une épaisseur de dépôt de 200 nm, la masse de polymère correspondante est de 6 mg. En pratique, une perte de 30% de cette masse est observée lors de la mise en solution du polymère.

Les chromatogrammes des poly(npMa) présentés dans ces travaux mettent en évidence, pour certains, la présence d'une population de faible masse molaire ( $\log M = 2.25$ ). Lors du calcul de la masse molaire du polymère, cette population n'est pas prise en compte.

### **ANNEXE E : Conversion d'un débit en sccm en g.min<sup>-1</sup>**

Dans le domaine de la microélectronique, et en particulier pour les équipements industriels de CVD, les débits des précurseurs sont donnés en sccm « standart cubic centimeters per minute » ou centimètre cube par minute dans les conditions standards de pression ( $10^5$  Pa) et de température (273K), soit noté cm<sup>3</sup>/min. Pour convertir cette unité en g.min<sup>-1</sup>, cela revient à convertir des cm<sup>3</sup> en g, et l'équation des gaz parfaits est utilisée :

(A.4)

$$P \times V = n \times R \times T$$

Avec P la pression (Pa), V le volume (m<sup>3</sup>), n la quantité de matière (mol), R la constante des gaz parfaits (J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>) et T la température (K).

Or la quantité de matière est égale à :

$$n = \frac{m}{M} \quad (A.5)$$

Avec m la masse (g) et M la masse molaire en (g.mol<sup>-1</sup>).

En réarrangeant l'équation (A.4) et (A.5), on obtient :

$$m = \frac{V \times P \times M}{R \times T} \times 10^{-6} \quad (A.6)$$

Avec dans ce cas, m (g) et V (cm<sup>3</sup>).

### **ANNEXE F : La microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage noté également MEB permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface d'un échantillon. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires (électrons de faible énergie). Ces électrons sont ensuite amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. C'est alors qu'une suite de valeurs est obtenue, et une cartographie point par point de l'échantillon est alors reconstruite. Lors de nos analyses, le microscope électronique à balayage utilisé est un modèle de chez ZEISS à effet de champ dont la tension d'accélération était de 2 keV. L'échantillon a été utilisé sans préparation particulière, et n'a donc pas été métallisé.

### **ANNEXE G : La microscopie à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscopy)**

La rugosité et la continuité des échantillons ont été évaluées par microscopie à force atomique. Le principe repose sur la détection des forces interatomiques qui s'exercent entre une pointe et la surface de l'échantillon. La pointe est portée par un levier rigide et se déplace au voisinage de la surface. Dans notre cas, les études ont été réalisées en mode « tapping » ; mode dans lequel la pointe vient toucher ou frôler la surface d'un échantillon par intermittence. L'équipement utilisé est un AFM dimension ICON contenant une boîte à gant. La largeur de scan était fixée à 1  $\mu\text{m}$ . L'AFM utilise un petit laser venant frapper l'extrémité du levier sur la face opposée à la pointe. La réflexion du laser est dirigée sur une photodiode. Au cours du balayage de la pointe, l'amplitude détectée par la différence d'éclairement des photodiodes, est maintenue constante par l'intermédiaire d'une boucle d'asservissement. Les déplacements verticaux du levier sont alors enregistrés et servent à la reconstitution du relief de l'échantillon.

### **ANNEXE H : Le ToF-SIMS**

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique destructive permettant de décrire l'extrême surface d'un échantillon en donnant des informations sur sa composition élémentaire et moléculaire. Pour cela, des ions primaires provenant du canon d'analyse (exemple :  $\text{Bi}_n^+$ ) et possédant une énergie de quelques centaines d'eV à une dizaine de keV bombardent la surface de l'échantillon à analyser. Des ions secondaires sont alors créés par ionisation des atomes pulvérisés de l'extrême surface de l'échantillon. Ces derniers sont focalisés dans le tube d'analyse. Le temps de parcours des ions secondaires émis pour traverser l'analyseur est proportionnel à leur masse. Un spectre de masse est alors obtenu, reliant l'intensité à la masse.

Un deuxième faisceau d'ions primaires peut être couplé au premier. Celui-ci est utilisé pour abraser progressivement la surface de l'échantillon. Ainsi, la composition en profondeur peut être déterminée avec une résolution qui peut atteindre le nm. Ces ions primaires sont créés à partir du canon d'abrasion (exemple :  $\text{O}_2^+$ ). Un spectre en profondeur reliant l'intensité des ions à l'épaisseur d'abrasion est ainsi obtenu.

Les ions primaires peuvent être produits à partir d'une source monoatomique, ainsi qu'à partir d'un cluster. Ce dernier permet d'améliorer la résolution en masse et de diminuer les dégâts sur la surface étudiée. Lors d'une analyse, la zone étudiée sur un échantillon est de 150\*150  $\mu\text{m}$ . L'abrasion aura lieu sur une zone de 300\*300  $\mu\text{m}$ .

Lors de l'analyse de nos échantillons, le ToF-SIMS V de chez IONTOF a été utilisé dont le canon d'analyse était  $\text{Bi}_3^+$  à une vitesse de 15 keV. Son courant variait entre 0,41 et 0,48 pA. Le canon d'abrasion ( $\text{Ar}_{2000}^+$  ou  $\text{Ar}_{750}^+$ ) possédait une vitesse de 15 keV et son intensité variait entre 0,40 et 0,82 nA [2].

### **ANNEXE I : La résonance magnétique nucléaire (RMN)**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de déterminer la structure des différents composés synthétisés. Lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, certains noyaux (exemple proton  $^1\text{H}$ ) peuvent absorber l'énergie du rayonnement électromagnétique. Lors de l'arrêt du champ radiofréquence, les noyaux reviennent dans leur état énergétique favorable.

Les expériences de RMN du proton sont enregistrées à la fréquence de 300 MHz grâce à l'utilisation d'un modèle BRUKER. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré, et le nombre de scan de 16. Le polymère synthétisé en couche mince a été séparé de son substrat de silicium grâce à l'utilisation d'un scalpel et analysé directement par RMN.

### **ANNEXE J : MALDI-TOF**

Le spectromètre de masse MALDI-TOF utilise une source d'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI = Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation) et un analyseur à temps de vol (TOF = Time-Of-Flight). L'échantillon (le polymère) est mélangé à la matrice (DCTB :  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$ ), puis placé sur une lame. Le spot est séché pour permettre l'évaporation du solvant. Il ne reste ainsi plus que la matrice cristallisée et le polymère à analyser. Une source laser est dirigée sur l'ensemble échantillon + matrice, et entraîne une ionisation des molécules de la matrice. Celle-ci transmet une partie de sa charge au polymère et la chaîne de polymère s'ionise à son tour. L'iodure de sodium est utilisé et réagit avec la chaîne ionisée.

Le temps que mettent ensuite les molécules à atteindre le détecteur est mesuré. Cette vitesse dépend du rapport masse/charge. Les molécules plus grandes mettront plus de temps à atteindre le détecteur, tandis que les molécules plus petites arriveront plus vite. Une fois arrivée au détecteur, le signal est amplifié et envoyé à un ordinateur qui traite les données et donne les résultats sous forme de spectre donnant l'intensité en fonction de la masse ( $m/z$ ).

Un spectromètre de masse Voyager-DE Pro MALDI-TOF (Sciex) équipé d'un laser UV ( $\lambda=337$  nm, 3 ns pulse). L'équipement a été opéré en mode réflectron ou linéaire avec un potentiel d'accélération de 20 kV. En pratique, le spectre de masse a été obtenu suite à une accumulation de 1 200 impulsions laser pour chaque analyse et traité par le logiciel Data Explorer 4.0 (Sciex).

### ANNEXE K : Le banc gaz

Le banc gaz est constitué d'une chambre de test, dans laquelle se trouve la microbalance à quartz fonctionnalisée par le matériau sensible. Le solvant testé, le toluène, est stocké dans un bulleur ; une ampoule de verre contenant le toluène liquide, en équilibre avec sa phase vapeur. De l'azote est envoyé dans ce bulleur, et permet ainsi d'extraire du toluène gazeux mélangé à de l'azote. La concentration en toluène est assez élevée (Figure A.3). La concentration en toluène injectée dans la chambre de test est contrôlée notamment grâce à un système de débitmètre et d'électrovanne, permettant une dilution par de l'azote de la concentration en toluène élevée. Ainsi, une concentration en toluène plus faible est obtenue, et sa valeur peut être choisie et contrôlée par une dilution plus ou moins grande à l'azote. Des concentrations allant de 150 à 2000 ppm peuvent ainsi être générées et injectées dans la chambre de test. La génération de toluène est automatisée et contrôlée par le logiciel Labview© [3].

Lors d'une analyse, la température est suivie et est d'environ 25°C et le taux d'humidité est contrôlé (proche de 1%). Deux phases de fonctionnement se succèdent lors d'un test : une phase de purge de l'échantillon et des lignes par de l'azote suivi d'une phase d'exposition au toluène gazeux à la concentration désirée.

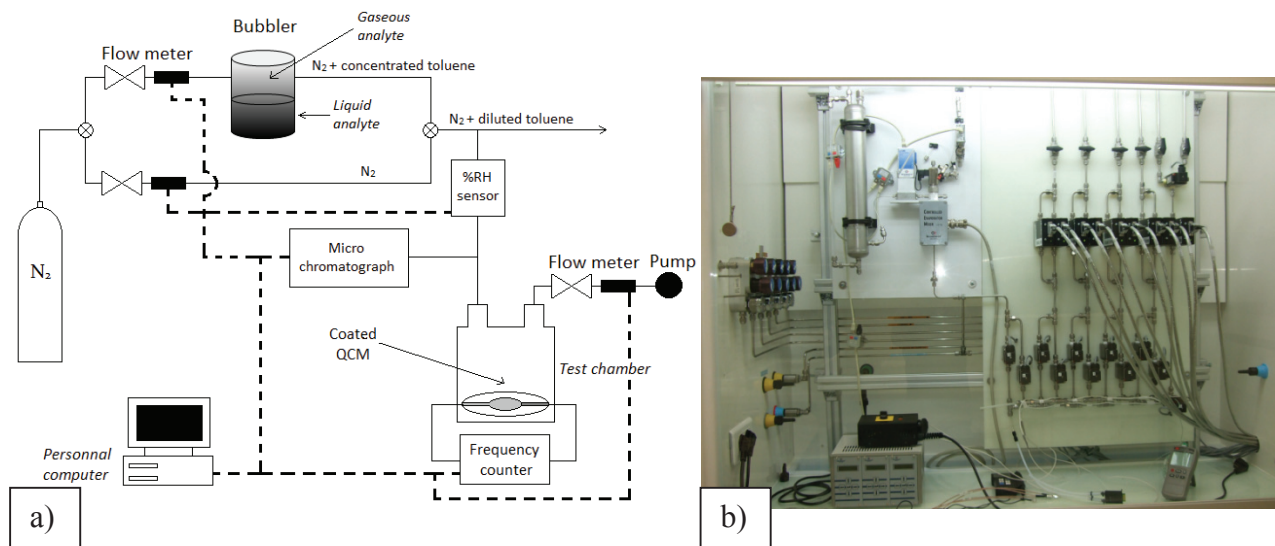


Figure A.3 : Banc gaz utilisé pour les tests a) schéma et b) photo du banc [3]

**ANNEXE L : XPS**

La spectroscopie des photoélectrons X est une technique d'analyse de surface. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau de rayons X et les électrons du matériau à analyser. Seul l'extrême surface de cet échantillon est analysé (quelques nanomètres). Des photoélectrons sont alors émis et détectés. L'énergie cinétique de ces photoélectrons détectés vaut :  $E_{\text{cinétique}} = hv - E_{\text{liaison}}$  avec  $hv$  l'énergie des photons X incidents et  $E_{\text{liaison}}$  l'énergie de liaison des photoélectrons émis. Le calcul de l'énergie de liaison des électrons détectés permet ensuite de connaître la nature de l'atome émetteur du photoélectron, ainsi que l'orbitale d'où provient cet électron. La mesure des aires des pics détectés permet de déterminer les concentrations relatives des espèces présentes. Un spectromètre S-Probe de chez Surface Science Instruments équipé d'une source monochromatique AlK $\alpha$  ( $h\nu = 1486.6$  eV) a été utilisé.

Dans notre cas, l'échantillon analysé est le substrat de silicium sur lequel a été synthétisée la couche mince de polymère. La décomposition des spectres du carbone C1s et de l'oxygène O1s a été étudiée.

- [1] C.Defranoux et al. Technique de l'ingénieur. **2003**, R6490
- [2] R. Scarazzini, Thèse de doctorat " ToF-SIMS characterisation of fragile materials used in microelectronic and microsystem devices: validation and enhancement of the chemical information". **2016**
- [3] J. El-Sabahy, Thèse de doctorat "Couches minces organo-siliciées déposées par PECVD pour la fonctionnalisation de capteurs de gaz". **2015**

## Résumé

---

La miniaturisation des composants microélectroniques est nécessaire pour des gains de coûts, de place ou de performance. Des capteurs de gaz, faciles d'utilisation (transportables et non encombrants) peuvent alors être envisagés et ouvrir la possibilité à la détection de certains gaz toxiques en très faible quantité (tels que les COV, composés organiques volatils) qui ne sont que trop peu détectés actuellement. Les performances d'un capteur de gaz sont en premier lieu liées à sa couche mince sensible qui permet la détection par interaction avec le gaz cible. Ces travaux se focalisent sur le développement de couches sensibles de polymères réalisées par une technique de synthèse novatrice de dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ* (iCVD). Cette technique possède de nombreux avantages pour la réalisation de composants nanométriques comme par exemple l'absence de solvant dans son procédé ou les faibles températures mises en jeu. L'impact des paramètres du procédé iCVD sur les propriétés du film mince est dans un premier temps discuté, et le mécanisme de croissance du film mince de polymère est par la suite étudié. Pour la première fois, deux régimes de croissance sont décrits. Le premier régime, ainsi visible pour de faibles temps de dépôt, est caractérisé par une vitesse de croissance faible. Le second régime apparaît à des temps de dépôt plus importants et se traduit par une vitesse de croissance plus élevée et constante dans le temps. Grâce à de nombreuses caractérisations macroscopiques et microscopiques des couches minces de poly(méthacrylate de néopentyle), un modèle pour le mécanisme de croissance de film mince de polymère est proposé. Ce régime en deux temps semble être corrélé à l'épaisseur du film mince et une épaisseur critique est identifiée. De plus, pour comprendre cette croissance, un facteur primordial est mis en évidence. En effet, la concentration en monomère sur le lieu de la polymérisation est déterminante pour la croissance et permet la réalisation des films minces maîtrisés et reproductibles, nécessaires dans le domaine des capteurs de gaz. Différents polyméthacrylates déposés en couche mince par iCVD sont testés comme couche sensible. Ces films ont permis la détection du toluène en très faible quantité (ppm) et ont l'avantage de conduire à des capteurs réversibles.

---

Mots-clés : iCVD, polymère, couche mince, croissance, polyméthacrylate, synthèse, capteur de gaz, QCM, COV

---

## Abstract

---

Miniaturization of microelectronic devices is mandatory for cost, space and performance benefits. Easy-to-use gas sensors can then be designed and detection of low level of toxic gases can be achieved. The sensor performances are closely dependent on the sensitivity of the thin film towards the targeted gas. This study focuses on sensitive polymer thin films deposited by initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD). This innovative deposition method has the advantage to be solvent-free and does not require high reaction temperatures, which allows its use in many fields, including nanocomponent fabrication. The iCVD process parameters are investigated and their influence on the thin film properties discussed. The study of the growth mechanism reveals an unexpected two-regime growth of the deposited films. The first regime, in the early stage of the deposition process, is characterized by a relatively slow growth. In the second regime, the growth rate slightly increases and the film thickness increases linearly with the deposition time. Based on microscopic and macroscopic data gained on poly(neopentyl methacrylate) thin films, a model for the growth mechanism of the polymer thin film is proposed. The change of regime appears to be correlated to the thin film thickness. This study shows the presence of a critical thickness. Moreover, the monomer concentration building up where the polymerization takes place is the most significant parameter to understand the film growth. It is also the key parameter to enable the deposition of reproducible and thickness controlled films, which is required for gas sensor applications. Finally, polymethacrylate films, obtained by iCVD, are tested as sensitive layers and low toluene gas concentration (ppm) can be detected, while the gas sensors are reversible.

---

Keywords: iCVD, polymer, thin film, growth, polymethacrylate, synthesis, gas sensor, QCM, VOC

---