



HAL
open science

Couches minces copolymères plasma anti-buée élaboration et caractérisation : élaboration et caractérisation

Thanh Hien Tran

► **To cite this version:**

Thanh Hien Tran. Couches minces copolymères plasma anti-buée élaboration et caractérisation : élaboration et caractérisation. Polymères. Le Mans Université, 2019. Français. NNT : 2019LEMA1012 . tel-02449683

HAL Id: tel-02449683

<https://theses.hal.science/tel-02449683v1>

Submitted on 22 Jan 2020

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.

THESE DE DOCTORAT DE

LE MANS UNIVERSITE
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE UBL-ED 3M
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Chimie Moléculaire et Macromoléculaire

Par

Thanh Hiên TRẦN

Couches minces copolymères plasma anti-buée, élaboration et caractérisation

Thèse présentée et soutenue à Le Mans Université, le 11 avril 2019

Unité de recherche : UMR 6283

Thèse N° : 2019LEMA1012

Composition du Jury :

Rapporteurs :	Vincent ROUCOULES Stéphanie ROUALDES BOUTEVIN	PRU - Université de Haute Alsace MCF HDR - Université de Montpellier
Examineurs :	Stéphane MARAIS Kateryna FATYEYEVA	PRU - Université de Rouen MCF HDR - Université de Rouen
Dir. de thèse :	Fabienne PONCIN-EPAILLARD	DR CNRS - Le Mans Université
Co-dir. de thèse :	Dominique DEBARNOT	MCF HDR - Le Mans Université

Invité :

Jose ORTIZ

Material Analysis Manager - VALEO Lighting Systems

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	3
Introduction	3
I. Elaboration et caractérisation d'une couche barrière	4
I.1. Notion de la propriété barrière et de la perméation	4
I.2. Elaboration et caractérisation du matériau polymère barrière	7
I.2.1. Les mélanges de polymères	7
I.2.2. Les nano-composites	7
I.2.3. Les couches minces AlO_x	9
I.2.4. Les couches minces SiO_x	11
I.2.4.a- Influence du mode d'excitation de la phase plasma	12
I.2.4.b- Influence de la puissance injectée à la phase plasma	13
I.2.4.c- Influence de la chimie du plasma	15
I.2.4.d- Influence de l'homogénéité morphologique du polymère plasma	18
I.2.5. Les revêtements multicouches minces	20
II. Elaboration et caractérisation d'une couche antibuée	20
II.1. Définition du brouillard et de la buée	20
II.2. Matériau antibuée	21
II.2.1. Surface antibuée par élimination de la condensation	21
II.2.2. Surface antibuée par contrôle de leur mouillabilité	22
II.2.2.1. Les surfaces (super)hydrophiles	23
II.2.2.2. Les surfaces hydrophiles / oléophobes	24

II.3. Elaboration et caractérisation d'un matériau antibuée	27
Conclusion.....	35
Références	36
<i>Chapitre 2 : Partie expérimentale</i>	50
Introduction	50
I. Procédures d'élaboration	50
I.1.Précurseurs et substrats	50
I.2.Description du réacteur.....	53
I.2.1.Réacteur de laboratoire	53
I.2.2.Réacteur EVA 450 Alliance Concept	54
I.3.Les paramètres plasma.....	56
I.4.Détermination de la proportion des comonomères dans la phase plasma	56
I.5.Procédure générale du dépôt.....	57
II. Techniques d'analyses	57
II.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	57
II.2. Spectroscopie de photoélectrons X	59
II.3. Microscopie à Force Atomique (AFM).....	60
II.4. Mesure des angles de contact	62
II.5. Test à la vapeur d'eau.....	63
II.6. Procédures de vieillissement	63
<i>Chapitre III : How the chemical structure of the plasma-deposited SiO_x films modifies its stability and barrier properties thanks FTIR study</i>	65

Abstract	65
I. Introduction	66
II. Experimental part	68
III. Results and discussion.....	72
III.1. Chemical structure of SiO _x and SiO _x C _y F _z (co)polymers.....	72
III.2. Influence of the plasma parameters on chemical structure of the different SiO _x - like films.....	77
III.3. Aging of SiO _x and SiO _x F _y layers.....	82
III.4. Barrier properties.....	86
IV. Conclusion	87
References	88
<i>Chapitre IV : Plasma codeposition of anti-fogging transparent thin films</i>	94
Abstract	94
I. Introduction	95
II. Experimental Section.....	97
III. Results and Discussion.....	100
III.1. Chemical structure of plasma co-deposited films	100
III.2. Anti-fogging property of hydrophilic / oleophobic plasma co-deposits	104
III.2.1. Influence of the chemical composition on coating wettability.....	104
III.2.2. Influence of the chemical composition on anti-fogging property	106
IV. Conclusion	108
References	109

<i>Chapitre V : Role of the surface chemistry of plasma-polymer layers on permanent anti-fogging behavior</i>	112
Abstract	112
I. Introduction	113
II. Experimental part	115
III. Results and discussion.....	118
III.1. Evolution of the contact angles of the polymer layers after aging.....	119
III.2. Anti-fogging properties of the aged polymer layers	121
III.3. Evolution of the surface chemistry of the polymer layers after aging	122
IV. Conclusion	127
Références	128
<i>Conclusion générale</i>	133
<i>Annexes</i>	136
Annexe 1	136
Annexe 2	137
Annexe 3	138
Annexe 4	141
Annexe 5	144

Introduction générale

Dans le domaine automobile, la condensation dans les phares provoque l'apparition de buées au sein de l'éclairage d'une voiture. L'humidité se produit lorsque la circulation d'air n'est pas suffisante dans le corps du phare et quand la température intérieure dans le phare est supérieure à celle extérieure. La buée qui apparaît sous forme de gouttes sur les phares réduit la lumière du véhicule, ce qui peut devenir dangereux. L'utilisation d'absorbants d'humidité a été l'une des solutions. Mais ils doivent être changés régulièrement. D'autre part, l'amélioration du système d'aération semble compliquée. Une autre approche, consistant à des traitements de la surface du phare pour éviter la formation de buée, même dans un milieu humide, se développe de plus en plus. Il faut aussi prendre en compte la nature des phares, à base de matières plastiques dont les additifs peuvent migrer au cours du temps vers la surface. Les propriétés physico-chimiques de la surface peuvent donc être modifiées. La présence d'une couche barrière est alors nécessaire afin de protéger la surface anti-buée à long terme.

Bien que les couches anti-buées soient bien étudiées, peu d'articles décrivent leur élaboration par plasma. Par ailleurs, la littérature décrit la polymérisation par voie plasma comme l'une des techniques les plus efficaces pour apporter une propriété barrière. Donc, cette thèse vise à élaborer les couches barrière et anti-buée par une seule technique : PE-CVD. Le manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre expose une vue globale des couches barrière et anti-buée. Tout d'abord, les notions de perméation et de propriété barrière des matériaux sont présentées. Puis les travaux décrits dans la littérature sur les matériaux barrière et anti-buée, et notamment leur élaboration et caractérisation sont détaillés. Le vieillissement de ces matériaux est aussi abordé afin de préserver leur transparence dans des conditions humides.

Le deuxième chapitre relate le détail du dispositif expérimental utilisé dans cette étude. Nous présentons d'abord la description du système d'élaboration des couches par plasma et

les procédures du vieillissement. Enfin, les différentes méthodes de caractérisation des couches avant et après vieillissement sont présentées.

Les trois chapitres suivants (sous la forme de publications) présentent l'ensemble des résultats obtenus sur l'élaboration par plasma des couches barrière et anti-buée :

Dans le troisième chapitre, la couche barrière SiO_x est élaborée en mode plasma continu à partir du mélange d'un (ou deux) précurseur(s) organosilicié(s) (hexaméthylidisiloxane (HMDSO), 2,4,6,8-tétraméthylcyclotétrasiloxane (TMCTS), triéthoxyfluorosilane (TEOFS)) avec le dioxygène. L'influence du type de monomère et des paramètres plasma (la puissance, le temps de dépôt, le ratio des monomères dans le mélange) sur la structure chimique est discutée. La stabilité de la structure chimique des couches plasma stockées sous deux conditions de pression différentes et leur propriété barrière est finalement comparée.

Les quatrième et cinquième chapitres sont consacrés à l'étude des propriétés de mouillabilité et anti-buées de couches plasma hydrophiles et oléophobes fraîches et vieilles en fonction de leur structure chimique. A la suite de travaux précédents de notre groupe sur la polymérisation plasma des couples de monomère hydrophile / hydrophobe, nous avons défini deux couples de précurseurs : acide acrylique / 1H,1H,2H-perfluoro-1-décène et 2-(diméthylamino) éthyle méthacrylate / 1H, 1H,2H-perfluoro-1-décène pour l'élaboration de la couche anti-buée. Le mécanisme anti-buée de la surface plasma est identifié. Dans le dernier chapitre de résultats, le vieillissement thermique ou en milieu aqueux des deux types de couches anti-buées est étudié en ce qui concerne leur mouillabilité, leur propriété anti-buée et leur structure chimique.

Enfin, la conclusion générale résumera les résultats principaux de ce travail et définira des perspectives à ce projet.

Chapitre I :
Etude bibliographique

Introduction

Cette revue bibliographique décrit comment lutter contre l'établissement de la buée sur un matériau polymère. La buée est issue de la condensation de molécules d'eau mais aussi de la condensation d'exsudats du substrat polymère. C'est pourquoi avant de décrire les différentes couches antibuée et leur mode d'obtention, nous abordons les notions de migration des additifs du substrat vers la surface, de perméation et, enfin le développement d'une couche barrière. L'élaboration de matériaux barrière se réfère à de multiples procédures pour divers matériaux l'on divisera en trois axes majeurs : les mélanges de polymères, les nanocomposites et les couches minces. Parmi les études sur les couches minces, les dépôts AlO_x et SiO_x sur substrats polymères sont les plus étudiés en raison de leur meilleure résistance à la perméation aux gaz et de leurs nombreuses applications.

La formation du brouillard, de la buée et leurs influences sur les propriétés optiques d'un matériau sont ensuite passées en revue. L'élimination de la condensation et le contrôle de la mouillabilité du matériau sont les deux stratégies principales pour éviter le brouillard et la buée. S'agissant d'élaborer une couche anti-buée, cette bibliographie est donc centrée sur le contrôle du mouillage. Deux mécanismes sont alors abordés relevant des notions de (super)hydrophilie et de balance hydrophilie / oléophobie. Les techniques d'élaboration afférentes sont exposées à la fin de cette partie.

I. Elaboration et caractérisation d'une couche barrière

Avant de décrire les différents modes de préparation d'une couche barrière déposée sur un substrat plastique et d'analyser leurs performances, il apparaît nécessaire de faire quelques rappels sur la perméation et la notion de barrière des matériaux.

I.1. Notion de la propriété barrière et de la perméation

La propriété barrière fait référence à la capacité d'un matériau à diminuer fortement la pénétration d'une molécule en son sein, maintenant ainsi un déséquilibre des concentrations du perméant en amont et en aval du matériau [1]. Un matériau a de bonnes propriétés barrière si celui-ci induit une pénétration aussi faible que possible de molécules gazeuses (dioxygène, diazote, dioxyde de carbone, vapeur d'eau) voire même de composés organiques. Il est donc important d'étudier les propriétés de transport de ces molécules perméantes (liquide, gaz ou vapeur) dans le matériau dit barrière. Le concept de perméabilité est associé à l'évaluation quantitative des propriétés barrière du matériau. En théorie, à une température donnée, le transport d'une molécule de gaz au travers d'un solide idéal (sans défaut, sans porosité et plan) peut être décrit sous forme d'un processus en 3 étapes [2] (Figure I- 1) :

- i) Sur la face amont du matériau, condensation et dissolution du pénétrant à la surface correspondant à la plus haute pression partielle du gaz considéré ;
- ii) Au sein du matériau, diffusion et solubilité du gaz grâce à l'établissement d'un gradient de concentration dépendant des potentiels chimiques respectifs matériau et pénétrant ;
- iii) Et sur la face aval du matériau, désorption du pénétrant.

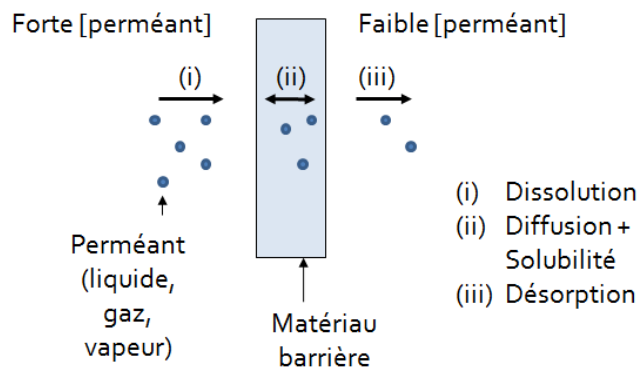


Figure I-1. Schéma illustrant le transport des molécules perméantes au travers d'un solide

La diffusion est un processus de transport d'une molécule qui dépend de la taille, de la forme, de la polarité de la molécule de perméant mais aussi de la mobilité des chaînes ou des segments de chaînes de la matrice polymère hôte et par conséquent de sa cristallinité, de son degré de réticulation, de son volume libre [2].

Aussi dans la littérature, il n'est pas rare de trouver une classification de la propriété barrière en fonction du type de matériau. A côté des matériaux barrière traditionnels comme les verres et les métaux, les matières plastiques barrière sont aussi développées en raison de leurs faible coût, flexibilité, légèreté voire transparence pour diverses applications comme l'emballage, le transport, l'énergie, etc. [3-6]. Si l'on considère la perméation aux gaz, d'après Norton [7] :

- aucun gaz rare ne traverse aucun métal. La perméation des autres gaz est quant à elle, dépendante de l'état de surface du métal (corrosion...) et de son mode de préparation (attaque acide, électrolyse ou émaillage...).

- Dans les verres, le taux de perméation dépend de la taille de la molécule de gaz et de la composition du verre.

- Tous les polymères actuellement utilisés sont perméables aux gaz avec une vitesse de pénétration directement liée à la pression en amont.

Un ensemble de critères permettant de réaliser des mesures de perméation fiables est ainsi formulé. La quantité de perméant traversant le matériau est défini par le flux de perméation normalisé par rapport à la surface J (g (ou cm^3). $\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$). Pour quantifier la perméation, la mesure du flux J consiste à fixer la pression partielle en perméant en face amont du substrat et à mesurer sa pression partielle en aval. Pour les mesures de flux d'eau ou de dioxygène, on parlera, dans ce mémoire, de taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR, $\text{g}.\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) et de dioxygène (OTR, $\text{cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$). Parfois, la perméabilité (P) est exprimée dans une autre unité, le Barrer (10^{-10} cm^3 (Standard Température Pression). $\text{cm}.\text{cm}^{-1}$

$^2 \cdot s^{-1} \cdot cmHg^{-1}$). Elle est le produit de l'épaisseur du matériau L par le flux J , d'où $P = J \cdot L$. Selon la norme ASTM F1249 [8], lors de la mesure WVTR, le côté amont de l'échantillon est balayé par un courant de diazote saturé en humidité, alors que le côté aval est exposé à un balayage de diazote sec. La fraction d'eau vapeur est détectée par un capteur du côté aval. Pour la mesure OTR (norme ASTM D3985) [8], le même principe est appliqué et consiste à fixer la pression partielle en dioxygène en amont avec en aval la détection par un capteur colorimétrique en présence d'un balayage de diazote. La figure I-2 indique les propriétés barrière à l'eau et au dioxygène des principaux polymères [9]. D'après ce graphe, il apparaît un comportement différencié selon le type de polymère et le perméant. Certains polymères comme le polychlorotrifluoroéthylène ont de faibles WTR mais de forts OTR, ou l'inverse comme le poly(éthylène alcool vinylique) couramment utilisé dans l'emballage. Peu de matériaux polymères (comme les polymères à cristaux liquides) répondent aux deux propriétés barrière, ce qui nécessite le développement de couches barrière déposées sur le matériau.

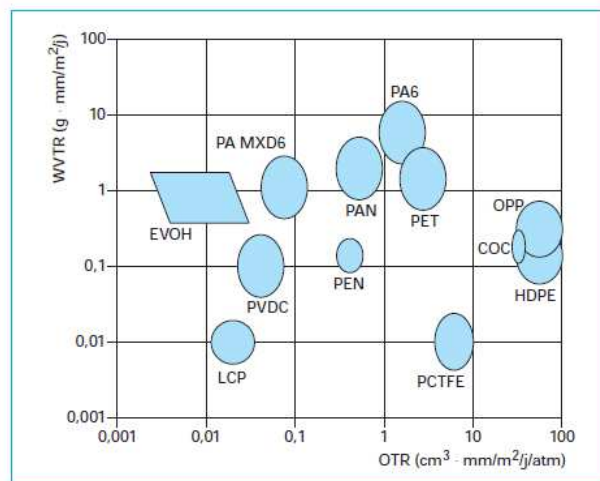


Figure I-2. OTR et WVTR des principaux polymères : Polycaprolactame (PA6), Poly(éthylène alcool vinylique) (EVOH), Polymétylène adipamide (PA MXD6), Polyacrylonitrile (PAN), Polyéthylènetéréphtalate (PET), Poly(chlorure de vinylidène) (PVDC), Poly(éthylènenaphtalate) (PEN), Polypropylène orienté (OPP), Copolymère de oléfinique cyclique (COC), Polyéthylène à haute densité (HDPE), Polymère à cristaux liquides (LCP), Polychlorotrifluoroéthylène (PCTFE) utilisé comme barrière [9].

I.2. Elaboration et caractérisation du matériau polymère barrière

Les couches barrière à fort potentiel reposent sur trois modes de préparation ou de synthèse : les mélanges de polymères, les nano-composites, les dépôts de couches minces.

I.2.1. Les mélanges de polymères

Les polymères tels que le poly(éthylène téréphtalate) (PET), le poly(propylène) (PP), le poly(éthylène) (PE), le poly(chlorure de vinylidène), le poly(éthylène naphtalate) (PEN), poly(amide) sont les principaux polymères ayant des propriétés barrière relativement bonnes. Les mélanger entre eux ou avec une autre matrice polymère permet d'améliorer la propriété barrière du matériau final tout en diminuant son coût grâce à l'introduction de quantités limitées d'un matériau plus performant. Le principe mis en jeu dans une telle opération de mélangeage vise à ralentir la diffusion du perméant en raison d'une tortuosité du chemin de diffusion plus grande [3][10]. Ainsi, l'ajout de 25 % de poly(éthylène vinyle alcool) diminue de 50 % la perméabilité au dioxygène du polycaprolactame [11] ou 15 % avec le PP [12]. De même, introduire 10 % du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) dans l'acide polylactique (PLA) [13] donne une réduction de 20 % de la perméabilité à l'hélium. Toutefois, bien que peu onéreuse cette technique reste d'usage limité en raison de l'incompatibilité des polymères entre eux induisant une démixtion avec une réglementation de plus en plus contraignante quant à leur recyclage en fin de vie du matériau.

I.2.2. Les nano-composites

L'introduction de charges minérales (SiO_2 , TiO_2 , nano-argent) dans un matériau polymère permet d'augmenter les propriétés barrière [14-16]. En effet, la présence de ces charges allonge le chemin de diffusion des molécules perméantes et réduit ainsi leur coefficient de diffusion [17]. L'ajout des nanoparticules SiO_2 , TiO_2 , d'oxyde de graphène ou

de phyllosilicates (nanoargiles) dans le PLA, le poly(amide-6-b-oxyde d'éthylène) (PEBAX), le polyuréthane (PU), le PA, renforce la propriété barrière au dioxygène du polymère pur (Tableau I-1).

Tableau I-1. Perméabilité au dioxygène des nano-composites de PLA, PEBAX, PU

<i>Nanocomposite</i>	<i>Réduction de la perméabilité</i>		<i>Ref</i>
	<i>O₂</i>		
PLA / (15%) SiO _x fonctionnalisée	80%		[18]
PEBAX/(4%) TiO ₂	60%		[19]
PLA/(1.37%) oxyde de graphène	45%		[20]
PU / (28%) nanoargiles	60%		[21]

Cet effet est directement relié non seulement à la concentration des charges dans le milieu mais aussi à leur dispersion (présence ou non d'agrégats), à leur géométrie, leur dimension et à leur orientation vis-à-vis du flux perméant [22,23] comme le montre la Figure I-3.

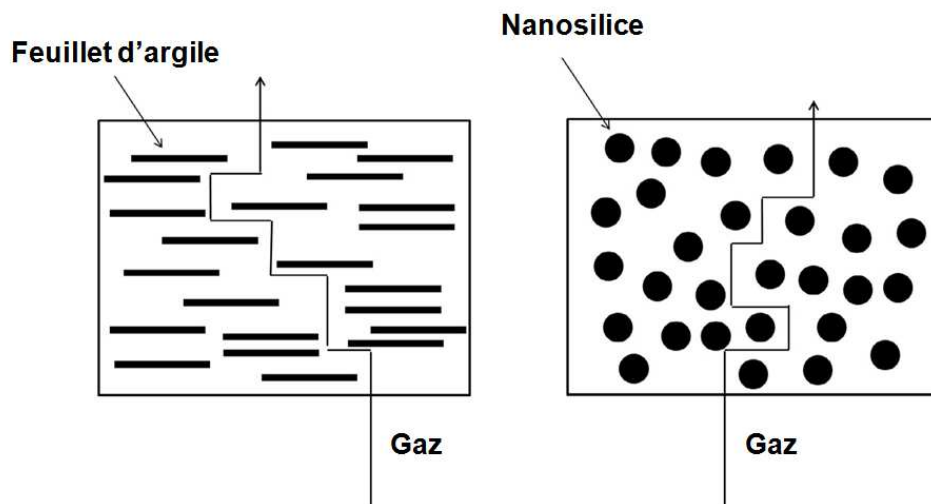


Figure I-3. Représentation schématique du chemin tortueux du gaz à travers un nanocomposite contenant des nanoparticules d'argile exfoliées (à gauche) et des nanoparticules de silice sphériques (à droite) [21]

Par ailleurs, l'incorporation de nanoparticules influence aussi la morphologie du polymère hôte. Ainsi, de petites quantités de montmorillonite (MMT) modifiée au sein du

PLA favorise la cristallisation de la matrice polymère participant aussi à la réduction de 60 % de la perméabilité au dioxygène [24].

Les procédures décrites jusqu'à maintenant reposent sur le matériau dans son volume. Or, il est possible d'améliorer les propriétés barrière d'un matériau grâce au dépôt d'un revêtement en couche mince. Parmi ceux-ci, on peut citer les couches minces organiques [25,26], métalliques [27], d'oxydes métalliques (tels que SiN_x , SnO_x) [28,29] déposées sur des substrats polymères. Dans les paragraphes suivants, nous présentons deux types de couches minces les plus étudiées à savoir les couches AlO_x et SiO_x pour conclure sur les revêtements multicouches minces.

I.2.3. Les couches minces AlO_x

Ce type de couches est principalement obtenu à partir de dépôts par voie sèche comme la pulvérisation de précurseurs tels que l'alumine (Al_2O_3) [30,31], de dépôt par couche atomique (ALD) avec généralement comme précurseur le triméthylaluminium ($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$) (TMA) en présence d' H_2O [32,33]. Actuellement, l'ALD supplante la plupart des autres techniques en raison de la qualité du dépôt réalisé (très uniforme) malgré une vitesse de dépôt très lente [33]. Toutefois, la dépendance de l'effet barrière avec l'épaisseur du film n'est pas linéaire [32][34]. Groner *et al.* [32] montrent, pour un film de seulement 10 nm, une diminution de plusieurs ordres de grandeur du WVTR par rapport au polyethersulfone (PES) non revêtu. Un film Al_2O_3 plus fin (2,5 nm) n'influence pas la valeur du WVTR du substrat de l'ordre de $\sim 1\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$ et, à l'opposé, un film plus épais (26 nm) n'engendre qu'une légère amélioration des performances de la barrière (Figure I-4) observée avec un film de 10 nm.

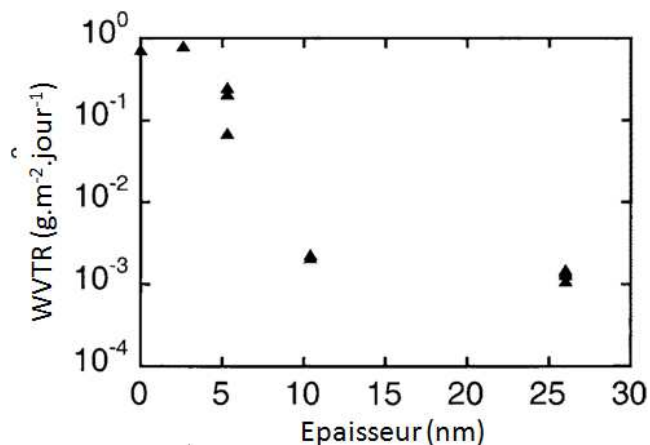


Figure I-4. WVTR d'une couche AlO_x déposée par ALD en fonction de son épaisseur [32].

L'augmentation de l'épaisseur du film mais aussi de la température du substrat permettent aussi d'améliorer les performances de la barrière (tableau I-2) [34]. Augmenter la température du substrat de 80°C à 100°C réduit le WVTR du PES revêtu Al_2O_3 de 0,409 à $0,214 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$. Selon Carcia *et al* [35], la perméation à l'eau est liée à la densité des défauts dans le volume du film AlO_x déposé sur PET par voie ALD issus de la formation de liaisons OH avec Al durant l'étape de purge. Lorsque la température augmente, la concentration des défauts et la perméation diminuent. Une densité critique de défauts pour chaque épaisseur a été déterminée au-dessous de laquelle, la perméation est facilitée.

Tableau I-2. Les propriétés barrière de substrats polyethersulfone (PES) revêtus de la couche Al_2O_3 [34]

Température du dépôt ($^\circ\text{C}$)	Epaisseur AlO_x (nm)	WVTR ($\text{g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$) à 38°C
PES	-	92,8
PES/ Al_2O_3	20	1,25
	30	0,409
	40	0,141
	50	0,102
	90	0,303
	100	0,214

Pour pallier aux faibles vitesses de dépôt, Lee *et al.* [36] proposent de coupler l'ALD à un plasma, on parle alors de PEALD (plasma enhanced ALD). Les paramètres de dépôt comme la puissance injectée dans le plasma influencent la propriété barrière, notamment la perméabilité à l'eau (WVTR). Une illustration est donnée dans la Figure 1-5. L'effet de la puissance plasma sur les performances de la barrière AlO_x , utilisant du TMA et de vapeur d'eau en tant que précurseur, a été étudié dans cet article. L'augmentation de la puissance du plasma de 100 à 300 W induit une diminution de WVTR de la couche d' AlO_x de $1,12 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ à $3,12 \cdot 10^{-3} \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ expliquée par une plus forte densité du film induisant une augmentation de l'indice de réfraction de 1,614 à 1,706 et une teneur en carbone plus faible de 8,41 % à 1,42%. Cependant, injecter des puissances plasma élevées (supérieures à 500 W) entraîne une légère remontée du WVTR due à l'incorporation de carbone supplémentaire et donc un film moins dense (Figure I-5).

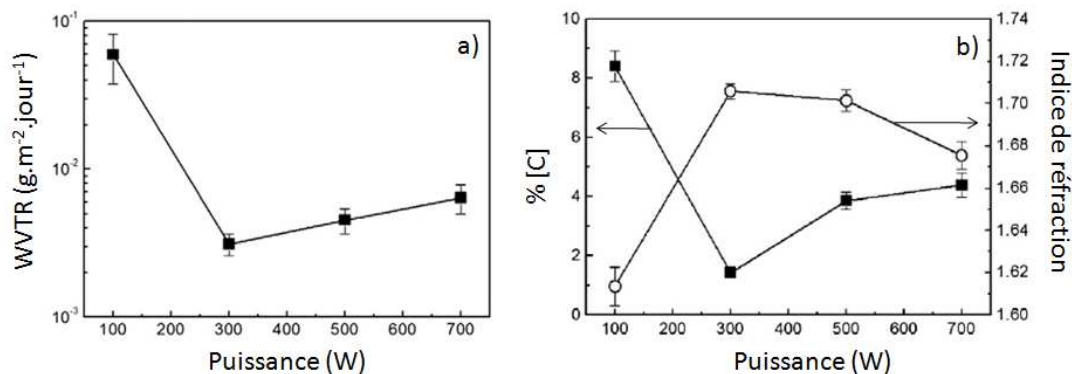


Figure I-5. WVTR (gauche) et concentration (droite) en carbone et indice de réfraction d'une couche AlO_x (24 nm) élaborée par PEALD en fonction de la puissance [36].

I.2.4. Les couches minces SiO_x

De nombreuses techniques de dépôt telles que la méthode sol-gel [37], la pulvérisation cathodique [38][39], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [40], le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [41,42] ont été explorées pour préparer des films d'oxyde de silicium sur une large variété de substrats comme le PET, le PP, le PE,

poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polycarbonate (PC) [3]. La discussion est ici centrée sur la polymérisation plasma en raison de sa grande versatilité et de la qualité des dépôts : films amorphes, plus réticulés et denses, résistant à la chaleur et à la corrosion, sans défaut morphologique et plus adhérents à la plupart des substrats et d'épaisseur modulable [43]. Les précurseurs généralement retenus sont les organo-siliciés comme le tétraméthylsilane (TMS), le tétraéthoxysilane (TEOS) et l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO), utilisés seuls ou en mélange avec le dioxygène (O₂) ou l'argon (Ar). Les caractéristiques d'un dépôt d'un polymère-plasma barrière sont dépendantes de la fréquence d'excitation de la source plasma, de la composition chimique du plasma, de la puissance injectée mais aussi des défauts évalués par la rugosité du polymère plasma. Nous allons décrire leur influence sur la propriété barrière puis nous étudierons l'influence de la structure chimique et morphologique de la couche ainsi obtenue sur la propriété barrière.

I.2.4.a- Influence du mode d'excitation de la phase plasma

Les phases plasma sont générées à différentes fréquences : radiofréquences (RF, 13,56 MHz) et micro-ondes (MW, 2,54 GHz) pour les plus usitées. Ainsi, un dépôt plasma RF de HMDSO en présence ou non de dioxygène donne lieu à un film plus dense (densité de l'ordre de 2,03 g.cm⁻³ contre 1,80 g.cm⁻³) et donc de meilleures propriétés barrière comparées au plasma MW (tableau I-3). Un mode d'excitation mixte permet lui aussi d'augmenter la densité jusqu'à 2,05 g.cm⁻³. Cette amélioration est directement reliée à l'obtention d'une couche plus compacte avec une porosité moindre. Ainsi, le PET recouvert d'un film de SiO_x préparé dans un bâti RF présente une perméabilité au dioxygène (OTR) de 0,61 cm³ m⁻² jour⁻¹ [44], proche de celle obtenue avec une procédure mixte (MW-RF) de 0,65 cm³ m⁻² jour⁻¹. Ce même dépôt élaboré avec un mode d'excitation MW est plus perméable au dioxygène que les 2 précédemment cités (OTR = 11,7 cm³ m⁻² jour⁻¹). Dans ce cas aussi, une forte puissance

(300 W) permet de diminuer encore la perméabilité au dioxygène, jusqu'à un OTR de 0,38 $\text{cm}^3 \text{m}^{-2} \text{jour}^{-1}$.

Table I-3. Caractéristiques (densité et taux de transmission de dioxygène OTR) du dépôt SiO_x en fonction du mode d'excitation, de la puissance injectée (P , W) et du rapport O_2/HMDSO (q) [44]

Mode d'excitation	P (W)	q	Densité du film [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	OTR [cm^3 (STP) $\text{m}^{-2} \text{jour}^{-1}$]
MW	1500	40	1,80	11,7
RF	200	15	2,03	0,61
Mixte RF-MW	200	15	2,05	0,65

I.2.4.b- Influence de la puissance injectée à la phase plasma

Au même titre que le mode d'excitation, la puissance injectée joue sur la densité du film et en conséquence plus la puissance est forte, plus l'effet barrière est important et plus la valeur d'OTR diminue pour les films pp-HMDSO/ O_2 (table I-4). L'injection de fortes puissances dans la phase plasma permet de faciliter la fragmentation du précurseur et en particulier de scinder toutes les liaisons hydrocarbonées au profit des liaisons Si-O. La forte fragmentation des molécules HMDSO pour une puissance importante produit une forte concentration de radicaux CO, OH, CH qui réagissant avec le dioxygène donnant lieu à des composés volatils inactifs.

Table I-4. Caractéristiques (densité D et perméabilité au dioxygène OTR) du dépôt SiO_x en fonction du mode d'excitation, de la puissance injectée (P , W) et du rapport $O_2/HMDSO$ (q) [44].

P (W)	q	Densité du film [g.cm ⁻³]	OTR [cm ³ (STP) m ⁻² jour ⁻¹]
50	15	1,49	89,9
100		1,76	1,92
200		2,03	0,61
300		2,08	0,38
200	1	-	11,8
	2	-	2,63
	5	1,85	1,16
	30	2,12	0,46

Le paramètre de Yasuda W/FM (ou W/F si un seul monomère est étudié) - qui représente l'énergie injectée par unité de masse du monomère - permet de définir les caractéristiques d'une phase plasma [45]. Plus ce facteur W/F augmente, plus le taux de carbone diminue, et plus le film est dur et par conséquent dense (table I-5). On note que l'augmentation de W/FM entraîne la formation de chaînes Si-O-Si courtes et réticulées. Cela est relié à la fragmentation des précurseurs dans le plasma et à la réticulation durant le dépôt [46].

Table I-5. Influence du facteur W/F sur la composition et la dureté de pp-HMDSO [46]

W/F (W/sccm)	Formule	Dureté (GPa)
1,1	$SiO_{0,89}C_{2,1}$	$0,25 \pm 0,01$
1,6	$SiO_{0,79}C_{1,8}$	$0,27 \pm 0,01$
3,1	$SiO_{1,25}C_{1,13}$	$0,33 \pm 0,01$
5,2	$SiO_{1,62}C_{0,73}$	$0,47 \pm 0,01$

La relation entre la densité et la propriété barrière à la vapeur d'eau d'une couche HMDSO/O₂ a été montrée dans l'étude de Bieder *et al.* [47] (Figure I-6). Avec l'augmentation de la puissance RF, le WVTR a été réduit de plus d'un facteur 150 avec une amélioration 0,6 g.cm⁻³ de la densité. L'ajout de la puissance en MW dans un mode mixte (RF + MW) n'a pas montré d'influence significative sur les performances de la barrière. Cela montre la prédominance de la décharge RF sur le WVTR [44,47].

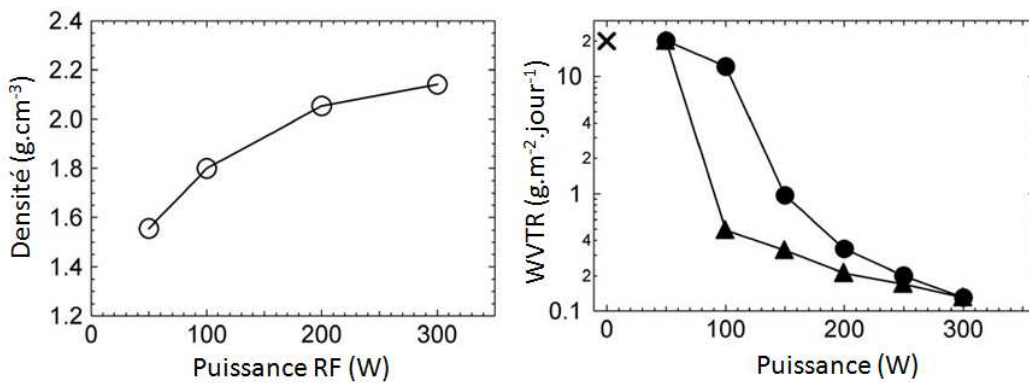


Figure I-6. Influence de la puissance d'un plasma RF sur la densité d'une couche SiO_x (gauche) et dépendance de WVTR sur la puissance injectée (mode RF : cercles, mode mixte (RF + MW) : triangles, PET non revêtu (croix) (droite). [47]

I.2.4.c- Influence de la chimie du plasma

L'ajout de dioxygène à la phase plasma HMDSO est considéré comme une solution pour améliorer la propriété barrière. En effet, l'ajout de dioxygène permet d'enrichir la phase plasma en oxygène atomique, ce dernier participant à la fragmentation du monomère gazeux et à l'activation du substrat sur lequel va croître la couche barrière. La couche obtenue est alors proche de la structure du verre [48,49].

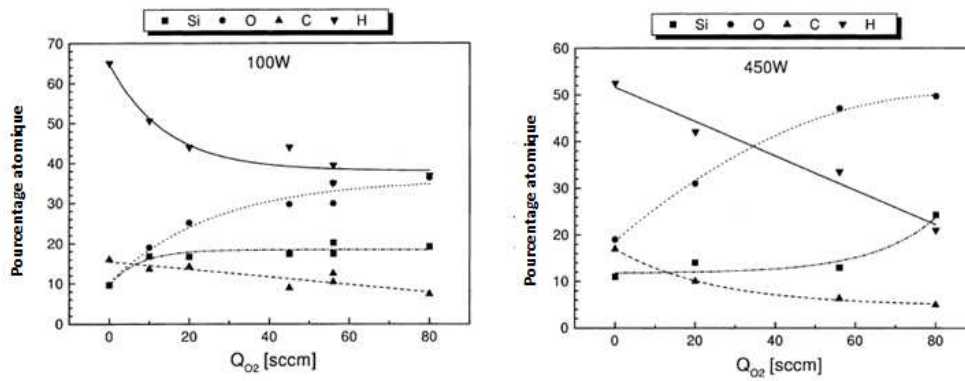
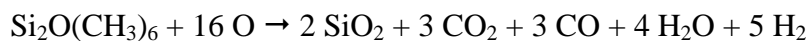


Figure I-7. Composition élémentaire d'un film SiO_x en fonction du flux de dioxygène (flux HMDSO = 4 sccm, puissance RF = 100 W (gauche) et 450 W (droite) [52]

Par exemple, Zajíčková *et al* [50] (figure I-7) montrent la modulation de la composition des films de O₂/HMDSO en fonction du flux de dioxygène. On peut observer que l'ajout du dioxygène dans la phase plasma diminue le taux de carbone et d'hydrogène dans la couche SiO_x. Ce phénomène est expliqué par la recombinaison des atomes de C, H et O donnant lieu à la formation des radicaux •CO et •OH, ces derniers s'oxydant rapidement pour engendrer alors la formation de composés volatils (CO, CO₂, H₂O), réactions prépondérantes pour une forte proportion de dioxygène et un ratio des débits O₂/HMDSO > 4 [51]. Par ailleurs, la présence d'un excès de dioxygène permet aussi d'éviter dans la phase plasma la formation de molécules de plus haut poids moléculaire comme l'acide formique (HCOOH) ou le formaldéhyde (HCHO) qui pourraient générer des défauts dans la structure de la couche barrière [51].

Cette oxydation est expliquée par ce type de réaction :



L'influence du rapport O₂/HMDSO sur la densité des films SiO_x est aussi montrée dans le tableau I-6. Aux différents ratios O₂/HMDSO dans la phase plasma, sont associés différents rapports de composition atomique O/Si et C/Si (XPS) pour chaque film, démontrant bien ainsi la possible modulation. En résumé, un rapport élevé de O₂/HMDSO et donc une forte

proportion de dioxygène sont nécessaires pour densifier le dépôt en diminuant le taux de C/Si de 0,47 à 0,26 [52].

Table I-6. Densité et formule brute proposées pour des couches plasma SiO_x (RF 400 W) [52]

Rapport O ₂ /HMDSO	Densité	Formule
3:1	1,7 ± 0,1	SiO _{1,25} C _{0,47}
5:1	1,8 ± 0,1	SiO _{1,57} C _{0,33}
6,7:1	2,0 ± 0,1	SiO _{1,77} C _{0,29}
7,5:1	1,9 ± 0,1	SiO _{1,72} C _{0,33}
15:1	2,0 ± 0,1	SiO _{1,77} C _{0,27}
18:1	1,9 ± 0,1	SiO _{1,78} C _{0,26}

Grâce à ce contrôle stœchiométrique des précurseurs, le dépôt plasma peut présenter un caractère organique marqué du type, -SiO_xC_zH_w, ou à l'inverse un caractère inorganique fort du type SiO_x avec toutes les situations intermédiaires en jouant sur la quantité de dioxygène [48]. D'après R. Charifou *et al.* (Table I-7), la barrière organique est moins performante que le dépôt inorganique pour réduire la perméabilité au dioxygène. En outre, A. Bieder et son groupe [47] ont trouvé que l'augmentation du taux de dioxygène dans le mélange avec HMDSO diminue le WVTR de la couche barrière (Figure I-8).

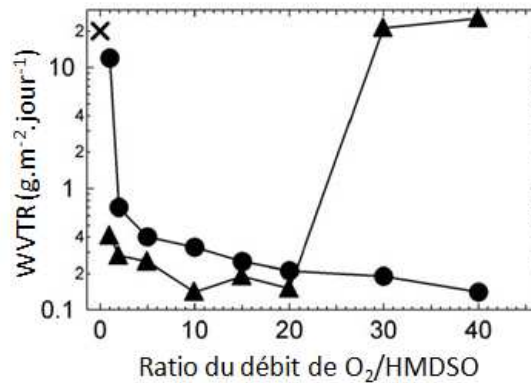


Figure I-8. Effet du rapport des débits dioxygène/HMDSO sur le WVTR. Mode RF (cercles), mixte des modes RF et MW (triangles), PET non revêtu (croix) [47]

Table I-7. Impact de différentes couches sur les propriétés barrière vis-à-vis du dioxygène et de l'eau [48]

	Type de couche	Précurseur	OTR ($\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$)	WVTR ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jour}^{-1}$)
P/I-TMS	Inorganique	TMS	0,07	0,7
P/I-HMDSO	Monocouche	HMDSO	0,20	0,88
P/O-TMS	Organique	TMS	0,94	0,86
P/O-HMDSO	Monocouche	HMDSO	1,11	1,08
P/3C	O/I/O	TMS	0,02	0,34
P/5C	O/I/O/I/O	TMS	0,02	0,33

I.2.4.d- Influence de l'homogénéité morphologique du polymère plasma

Nous venons de montrer qu'un rapport élevé des flux de O_2/HMDSO améliore la densité du film. Mais un autre paramètre lié à la structure doit être étudié, il s'agit de la rugosité du dépôt et de la présence de défauts. En effet, un défaut topographique, une porosité et une rugosité favorisent la perméabilité vis-à-vis d'une vapeur. Ce rôle privilégié des défauts dans le mécanisme de la perméation est mis en évidence lors de la mesure de l'énergie d'activation pour la diffusion ΔE_p , nécessaire à la perméation à travers les matériaux [30][53][54]. Selon Y. G. Tropsha *et al.*[55], pour une couche barrière SiO_x idéale (sans défaut) déposée sur un PET (figure I-9b), la mécanique statistique prédit un chemin des molécules de dioxygène diffusantes plus complexe que pour le PET non revêtu (figure I-9a) ; en effet le ΔE_p pour un tel système est beaucoup plus élevé (84 - 293 kJ/mol contre 29 kJ/mol pour le témoin). Or si des défauts sont introduits à la couche de SiO_x (figure I-9c), le calcul prédictif donne un ΔE_p faible et voisin du PET témoin. Le transport et la diffusion des molécules de dioxygène sont donc facilités par la présence de défauts dans la couche d'oxyde. Il a été démontré, par ailleurs [56] que la taille des défauts influençait la perméation. En effet,

une couche présentant de nombreux pores de petite taille est plus perméable qu'une couche possédant moins de défauts mais de plus grande section.

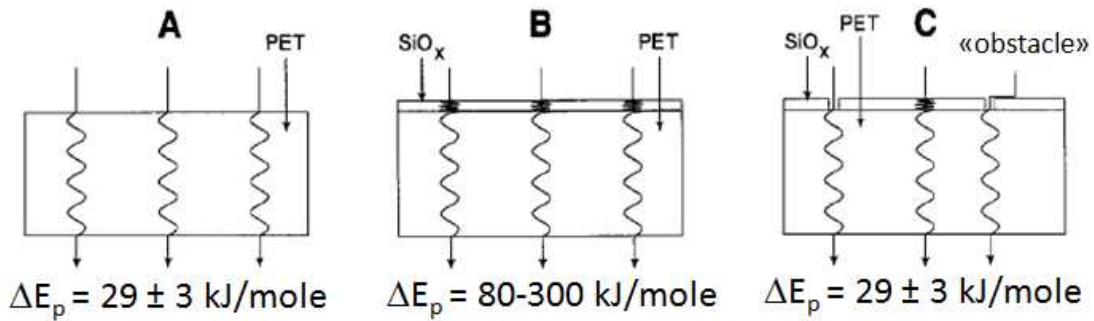


Figure I-9. Modèle empirique du transport du dioxygène à travers a) du PET non revêtu b) un film PET recouvert d'un côté d'une couche de "verre" hypothétiquement sans défaut, c) un film PET revêtu d'un côté d'une couche imparfaite et non continue de SiO_x [55]

La modulation des paramètres plasma permet d'obtenir une couche SiO_x plus ou moins granulaire (Figure I-10) [57]. Plus la couche apparaît rugueuse, plus le WVTR décroît (image a : $\text{WVTR} = 0,6 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$; image b : $\text{WVTR} = 1,6 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$; image c : $\text{WVTR} = 3,9 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$). Pour relier ces résultats à des données factuelles de rugosité, il faut se référer à la publication d'A. G. Erlat *et al.* [58]. Plus la rugosité (R_q) est faible avec une diminution de $37 \pm 10 \text{ nm}$ à $24 \pm 4 \text{ nm}$, meilleure est la barrière avec un abaissement de OTR de $7,8 \text{ cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{atm}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ à $0,48 \text{ cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{atm}^{-1}.\text{jour}^{-1}$.

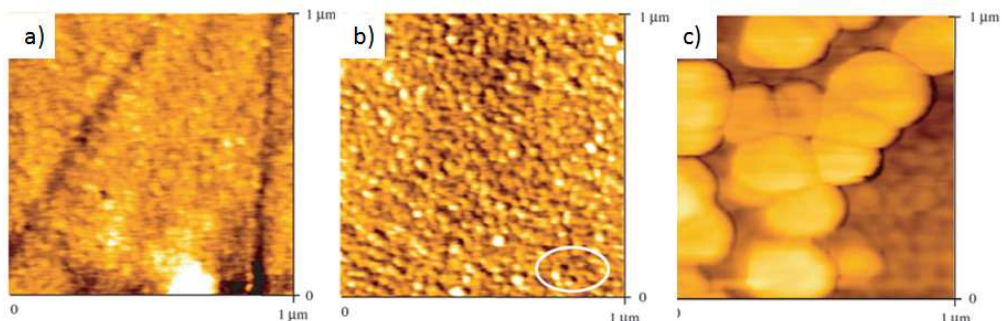


Figure I-10. Images AFM des 3 films pp- O_2 /HMDSO déposés sur PET [57]

I.2.5. Les revêtements multicouches minces

Dans les paragraphes précédents, la couche barrière est unique mais il ne faut pas exclure le dépôt de multi-couches toujours de faible épaisseur (centaines de nm) [48,59-61], les couches à gradient de composition [62,63], voire à l'inverse le simple traitement plasma sur la surface [64,65] qui n'est pas détaillé dans ce mémoire. L'empilement de couches SiO_x (inorganiques, I) et $\text{SiO}_x\text{C}_z\text{H}_w$ (organiques, O), permet de renforcer la propriété barrière avec un OTR $0,02 \text{ cm}^3 \text{ m}^{-2} \text{ jour}^{-1}$ et un WTR $0,34 \text{ g.m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ (table I-7). De même, une bicouche de AlO_x/ppAA permet d'optimiser l'OTR du polypropylène à orientation biaxiale (PPOO) de $2100 \text{ cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ jusqu'à $13,65 \text{ cm}^3.\text{m}^{-2}.\text{jour}^{-1}$ [60].

II. Elaboration et caractérisation d'une couche antibuée

Avant de découvrir ce qu'est une couche antibuée, définissons le brouillard et l'influence de la formation de buée sur les propriétés optiques d'un matériau.

II.1. Définition du brouillard et de la buée

Le brouillard considéré comme un phénomène naturel est une forme nuageuse particulière qui se constitue très près du sol au contact soit d'un courant d'air chaud et humide et d'un courant d'air plus froid, soit d'un courant d'air chaud et humide et un sol refroidi (ou de toute surface froide, on parlera alors de buée); il est donc issu d'un abaissement de température condensant la vapeur d'eau [66]. D'un point de vue de la physique, il correspond à la conversion de l'eau gaz en eau liquide en présence d'une surface solide. Cette transformation implique 2 étapes principales : i) la formation des gouttelettes et ii) leur dépôt et leur croissance. L'établissement de la buée (ou d'un brouillard) se caractérise par l'apparition d'une opacité de la surface (ou tout milieu) transparente, néfaste pour un grand nombre d'applications industrielles (agroalimentaire, photovoltaïque et bien entendu toutes

les applications de l'optique). L'opacité du matériau est lié à la taille et au rayon des gouttelettes qui dispersent la lumière incidente dans tous les sens, autrement dit l'opacité est dépendante de la courbure des gouttelettes à l'interface air/gouttelette d'eau, et donc dépendante de l'angle de contact avec l'eau (WCA) [67-69]. Plus WCA est grand, plus le matériau transparent devient opaque. D'après B. J. Briscoe *et al.*[70], il existe un WCA critique (40°) en-deçà duquel la transmittance du matériau n'est pas affectée par les gouttelettes (Figure II-1). Lorsque WCA passe de 40° à 90° , la transmittance du matériau chute de 50% et à $WCA = 90^\circ$, seulement 25 % des rayons lumineux incidents sont transmis à la surface de la gouttelette.

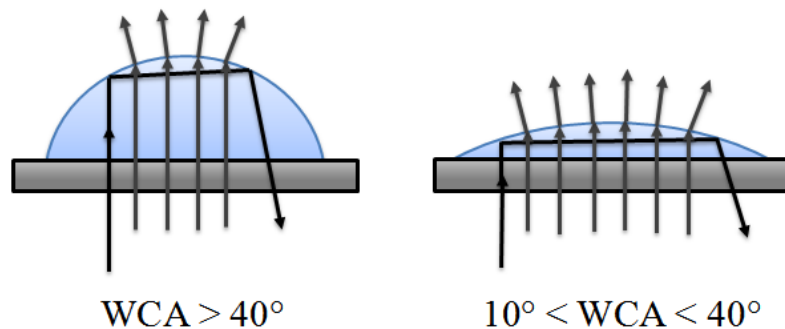


Figure II-1. Illustration schématique de la réflexion des rayons incidents à la surface des gouttelettes ayant un $\theta > 40^\circ$ et $40^\circ > \theta > 10^\circ$

II.2. Matériau antibuée

II.2.1. Surface antibuée par élimination de la condensation

Deux stratégies pour l'obtention de la propriété antibuée sont étudiées et ont prouvé leur efficacité dans un bon nombre d'applications [71]. La première approche est le changement des paramètres de l'environnement, par exemple la température, l'humidité relative et la circulation de l'air ambiant pour éviter ou éliminer la condensation de l'eau. Typiquement, on peut citer l'application de revêtements conducteurs sur les portes des réfrigérateurs reliés à une source d'alimentation. Lorsqu'un courant est établi, le revêtement chauffe donnant lieu à une surface sans condensation [72]. De nombreux articles ont été publiés sur ces couches

électrothermiques constituées de métaux (Ni, Ag et Cu) [73-75], d'oxydes métalliques ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) [76] ou bien encore d'oxyde de graphène [77,78]. Sont aussi évoqués les matériaux semi-conducteurs comme les nanotubes de carbone [79] et les graphènes [80].

L'amélioration de la circulation de l'air [81] est une des meilleures approches industrielles d'antibuée favorisant l'évaporation de l'eau et la diminution du nombre des points de condensation potentiels (ex : systèmes de dégivrage / désembuage de pare-brise). D'autres articles [82,83] préconisent l'incorporation d'absorbants, la purge à l'air sec ou avec un gaz inerte comme cela est appliqué pour la prévention de la condensation dans les fenêtres à double panneau ou à double vitrage.

II.2.2. Surface antibuée par contrôle de leur mouillabilité

La deuxième stratégie antibuée est basée sur le changement de la morphologie des gouttelettes en orientant le caractère mouillant de la surface. Le comportement d'une surface au mouillage est dépendant de ses caractéristiques physicochimiques de surface, par exemple la rugosité ou la composition chimique. La mouillabilité de la surface peut donc être adaptée soit par modification topographique, soit par dépôt d'un revêtement spécifique sur la surface. En cela, cet axe de recherche rejoint le vaste domaine de recherche autour des surfaces (super)hydrophiles. L'apport d'une rugosité aux échelles nano et micrométriques sur une surface hydrophile permet d'éviter la formation des gouttelettes par étalement complet et uniforme de l'eau. Mais pour un respect de la qualité optique du matériau (conservation de la transmittance dépendante de la taille des rugosités), les études s'orientent plus vers le dépôt de couches minces polymères [84] ou céramiques [85].

Les surfaces (super)hydrophiles permettent de lutter contre la condensation de l'eau mais pour certaines applications industrielles, le matériau est aussi environné de vapeurs organiques lesquelles peuvent elles aussi former un brouillard. Afin d'y remédier en évitant

toute contamination organique, des surfaces hydrophile / oléophobe ont été développées.

Ces deux approches expérimentales sont décrites grâce à la notion d'angle de contact. En effet, dès le contact avec une surface superhydrophile, la goutte d'eau va s'étaler complètement. Le mouillage est total et l'angle de contact avec l'eau est défini comme inférieur à 5° . Pour la seconde approche, une surface ayant à la fois l'hydrophilie et l'oléophobicité est caractérisée par un faible angle de contact avec l'eau ($WCA \leq 40^\circ$) et un angle de contact élevé avec l'hexadécane ($HCA \sim 70^\circ$).

II.2.2.1. Les surfaces (super)hydrophiles

Une surface hydrophile est antibuée quand son WCA est inférieur à 40° . Le problème de ce type de surface est la réduction de l'hydrophilie par la contamination. Lutter contre ce phénomène consiste à augmenter l'énergie libre de surface du matériau pour atteindre la superhydrophilie, propriété accessible en amplifiant la rugosité de surface [86]. Au même titre que pour la superhydrophobicité [87] et les surfaces autonettoyantes, une texturation (rugosité ou porosité) et une chimie donnant lieu à l'hydrophilie de la surface permettent d'obtenir une surface «superhydrophile».

Ainsi, le groupe de T. Fujimaa [88] a développé une couche hiérarchique nanoporeuse superhydrophile sur du verre silicate par gravure alcaline. La couche a une structure spongieuse à structure tridimensionnelle continue avec une taille de pores de quelques dizaines de nanomètres. Cette couche, stable pendant plus d'un an avec un WCA d'environ 5° présente une qualité optique moindre de 7% par rapport au verre non traité.

Certaines couches inorganiques à base d'oxydes métalliques par exemple TiO_2 en mélange avec WO_3 [89,90], ZnO [91], $ZnFe_2O_4$ [92], parfois dopées par Cu, Ag [93,94] sont elles aussi superhydrophiles. Leur rugosité peut être modulée en présence de nanofibres, de nanosphères de titane ou de silice [95-97].

Les couches polymères d'origine naturelle ou synthétique superhydrophiles ont toutes la même caractéristique à savoir la présence de groupements polaires (hydroxyles (OH), carboxyles (COOH), esters (COOR), amines (NH₂), amides (NHCOR), sulfoniques (SO₃H)) assurant le mouillage complet par l'eau [98-103]. L'incorporation d'agents porogènes, nanoparticules SiO₂, TiO₂, argiles mais aussi le PEG ou le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), associée à un traitement de calcination [104-108] mène à une augmentation de la rugosité de la surface et apporte ainsi l'état superhydrophile.

Le revêtement superhydrophile peut aussi être obtenu en deux étapes : la première apportant la rugosité avec par exemple la gravure plasma O₂ d'un substrat polycarbonate PC et la seconde étape consistant au dépôt plasma d'oxyde de silicium [109]. Ce revêtement SiO_x possède alors un WCA < 20° et est stable après 4 mois de stockage contrairement au même revêtement mais sans rugosité préalable.

II.2.2.2. Les surfaces hydrophiles / oléophobes

Une surface hydrophile avec une tension superficielle critique très grande (de l'ordre de 150 mJ/m²) comme le verre ou le silicium... est mouillée par tous les liquides polaires (mercure excepté avec $\gamma = 480 \text{ mJ/m}^2$). Celle-ci est donc facilement contaminée par une vapeur organique. Une surface hydrophobe à faible énergie de surface ($\approx 20\text{-}30 \text{ mJ/m}^2$, alcanes, polydiméthylsiloxane...) ne peut être mouillée, et donc contaminée que par les liquides apolaires (huiles). Une surface hydrophobe à très faible énergie critique ($\gamma_c < 10 \text{ mJ/m}^2$) comme les polymères (per)fluorés offre une répulsion exceptionnelle à la fois vis-à-vis des liquides polaires et non polaires, elle présente un caractère dit oléophobe. Afin de préserver la propriété d'hydrophilie (caractère antibuée) d'une surface et de résister à la contamination par l'environnement, toute surface doit aussi présenter un caractère oléophobe. Ce type de revêtement est à base de polymères hydrophiles greffés par des tensioactifs

fluorés, de copolymères hydrophiles-perfluorés et de polymères perfluoropolyéther [110-113].

Le mécanisme attribué de ce genre de couche n'est pas encore clair. Néanmoins deux théories sont décrites dans la littérature [71,114] :

- le mécanisme « flip-flop » (Figure II-2) pour lequel les groupements de surface hydrophiles ou hydrophobes / oléophobes, s'orientent de façon à minimiser l'énergie interfaciale lors du contact avec l'eau ou l'huile. A l'air, les tensioactifs fluorés (hydrophobes/oléophobes) sont orientés vers l'extérieur tandis que les segments de chaînes contenant du polyéthylène glycol ou des groupes hydroxyles (hydrophiles) sont au sein du matériau. Ces derniers sont suffisamment mobiles pour migrer vers la surface lors du contact avec un liquide polaire [115]. Une illustration en est donnée par A. Vaidya et M. K. Chaudhury [116] qui ont synthétisé des films de polyuréthane ayant des segments de chaînes polyéthylène glycol PEG, polydiméthylsiloxane PDMS et perfluoropolyéther PFPE. Les segments PFPE oléophobes sont situés à l'interface air - polymère. Lors de l'adsorption des gouttelettes d'eau, les segments PEG hydrophiles migrent vers l'interface solide / liquide et la couche se réarrange devenant hydrophile avec une diminution de WCA de 125° à 54° après 20 min. Ce type de réarrangement est aussi observé en présence d'ions (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) migrant à la surface fluorée par des groupements perfluorobutyle (C_4F_9) [117].

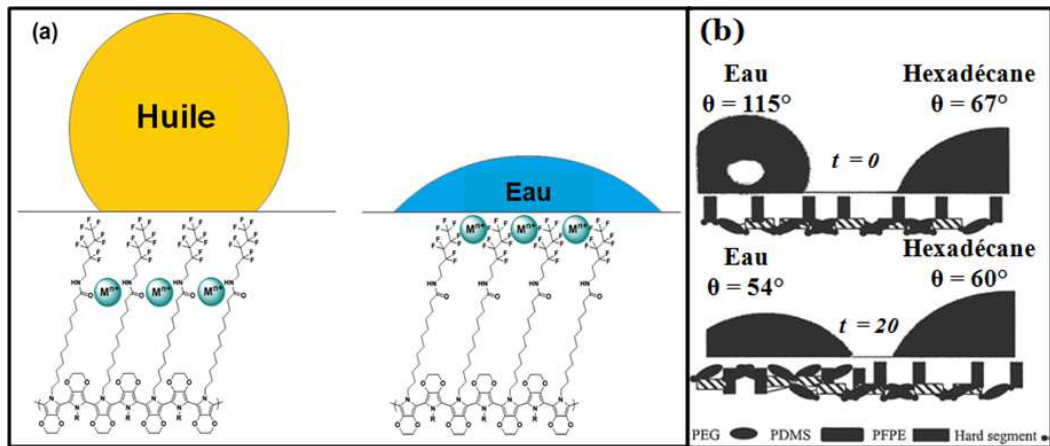


Figure II-2. Schéma du mécanisme de « flip-flop »

(a) Schéma de la migration des ions métalliques (Mn^+) lorsque la surface est en contact avec de l'eau (droite) par rapport à l'huile (gauche) [117]

(b) Gouttes d'eau (à gauche) et d'hexadécane (à droite) séparées par une distance de 2 mm sur une surface SPU-004 à $t = 0$ et après 20 minutes [116]

- La deuxième théorie repose sur les différences thermodynamique et cinétique d'absorption de l'eau ou du composé organique constitutifs de la buée (Figure II-3), pour un revêtement constitué de chaînes fluorées superficielles et de groupements hydroxyles ou acides. En raison des différences de taille entre les molécules d'eau et d'huile, après formation de la buée, l'eau s'absorbera plus rapidement que l'huile et provoquera une réorganisation du film elle aussi plus rapide [113]. Le caractère hydrophobe / oléophobe de la surface en présence d'une buée organique évoluera donc plus lentement. Wang *et al.* [118] ont démontré que l'angle de contact d'une goutte d'hexadécane déposée sur une surface d'un polytétrafluoroéthylène (Zdol, $HOCH_2CF_2O-[CF_2CF_2O]_m-[CF_2O]_n-CF_2CH_2OH$) diminue de 70° à 53° après 24 h de contact.

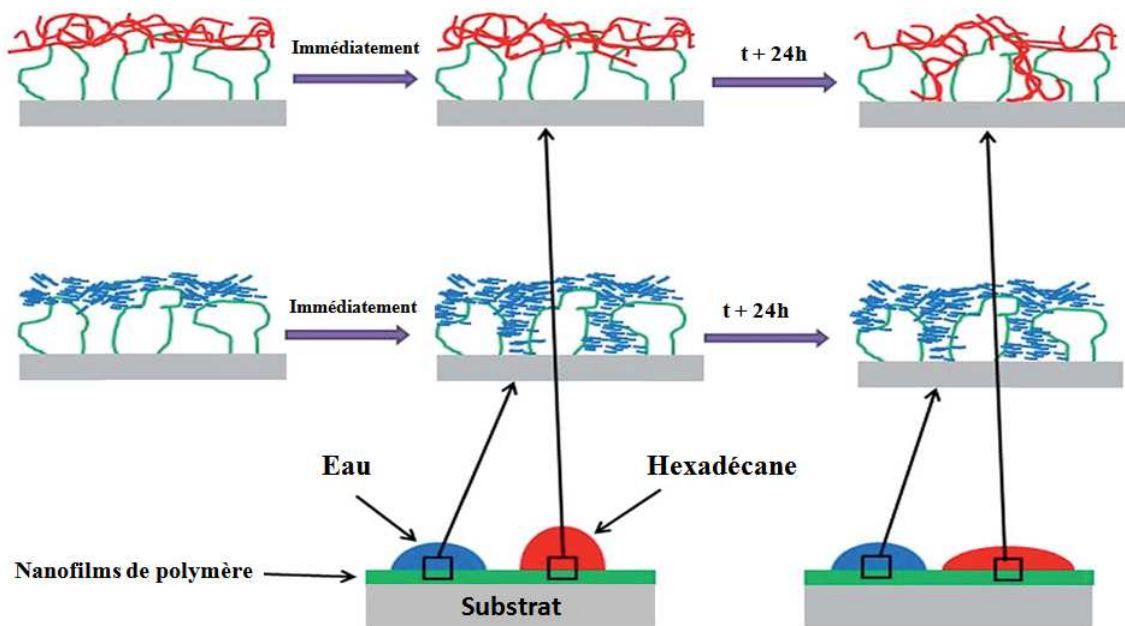


Figure II-3. Schéma du mécanisme de l'absorption de l'eau et de l'hexadécane sur une surface d'un polytétrafluoroéthylène (Zdol) [113]

II.3. Elaboration et caractérisation d'un matériau antibuée

Les surfaces antibuée (superhydrophiles ou hydrophiles/oléophobes) peuvent être préparées selon différents modes opératoires par voies chimique ou/et physique, liquide ou/et sèche à partir de polymères pré-existants ou non. On citera les traitements de gravure de la surface par les solutions liquides, le plasma ou l'électrochimie, les polymérisations radicalaires thermiques ou radiatives, les techniques de dépôt par tournette, de pulvérisation de copolymères sous forme de monocouches, de multicouches, voire même sous forme de nanocomposites. A titre d'exemples, nous citerons ici quelques études mettant en avant l'influence du protocole d'élaboration sur les propriétés physicochimiques des couches résultantes (Tableau II-1).

Tableau II-1. Protocoles d'élaboration et mouillabilité des couches (angle de contact à l'eau WCA, à l'hexadécane HDA)

Type de la surface	Méthode	WCA (°)	HCA (°)	Ref
(Super)hydrophile	Gravure par électrochimie	0		[119]
	Gravure par plasma	0		[119]
	Gravure par solution alcaline	0		[120]
	Immersion puis calcination	< 10		[94]
	Sol-gel puis tournette	< 10		[93]
	Pulvérisation	< 10		[121]
	Immersion couche par couche	38		[122]
Hydrophile/oléophile	Tournette	32 ± 4	58 ± 5	[123]
	Copolymérisation puis tournette	40	73	[124]
	Immersion puis irradiation UV	0	60,6 ± 0,6	[125]
	PECVD puis immersion	46,5 ± 0,9	70,1 ± 0,9	[111]
	Deux étapes de greffage	30	79	[126]

Elaboration de couches superhydrophiles :

Pour étudier une application en photocatalyse solaire, un gel de TiO₂ dopé au cuivre a été enduit sur du verre à la tournette puis calciné [93]. Le dopage du réseau de TiO₂ par Cu permet d'augmenter le caractère hydrophile du film de TiO₂ attesté par la diminution de l'angle de contact de l'eau (WCA) de 41° pour le film non dopé à 5° pour le film dopé au Cu. En conséquence, la surface TiO₂ dopée au Cu est transparente après 45 s de contact avec la vapeur d'eau et est donc antibuée (Figure II-4).

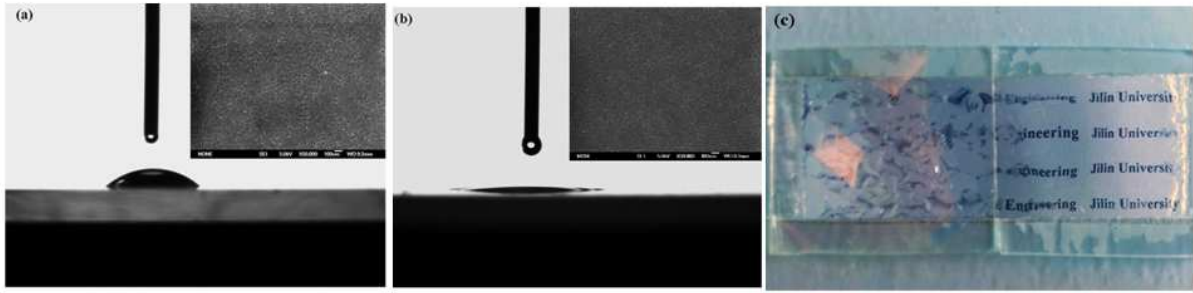
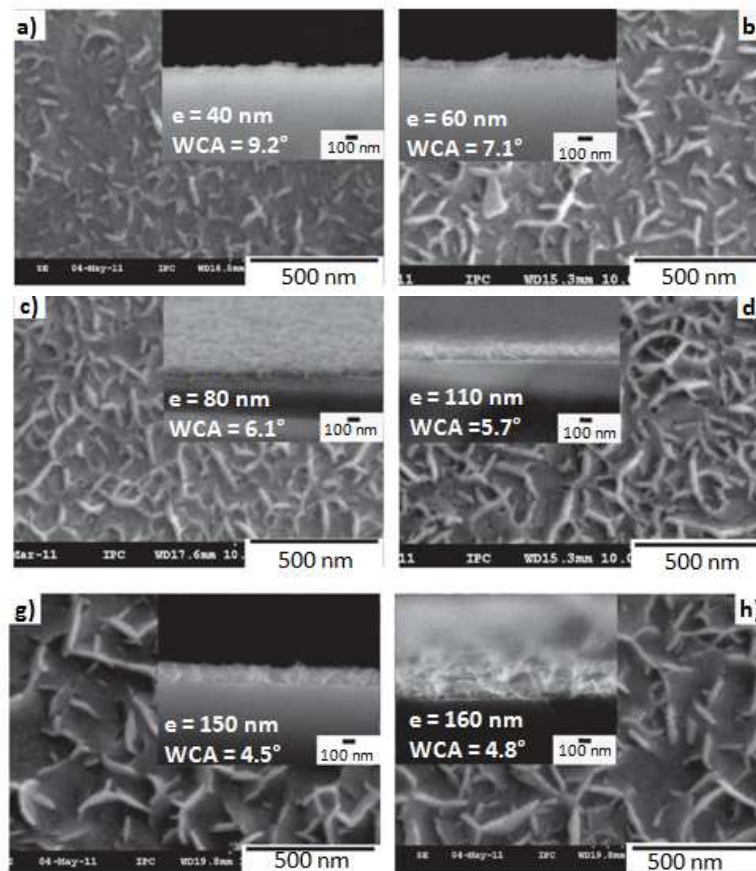


Figure II-4. Images MEB de la mouillabilité (WCA) de (a) TiO_2 et (b) TiO_2 dopé au Cu; (c) Verre revêtu TiO_2 (gauche) et TiO_2 dopée au Cu (droite) [93]

Une autre procédure consiste, avant le dépôt de TiO_2 , à graver le substrat (ici du verre) par immersion dans une solution NaOH (à diverses concentrations à 85°C pendant 2 h) [127]. Concentrer la solution gravante induit une rugosité plus conséquente sous forme d'écailles jusqu'à une valeur maximale au-delà de laquelle la densité des motifs diminue et une porosité apparaît sur une épaisseur de plus en plus prononcée (Figure II-5 (a-h)).



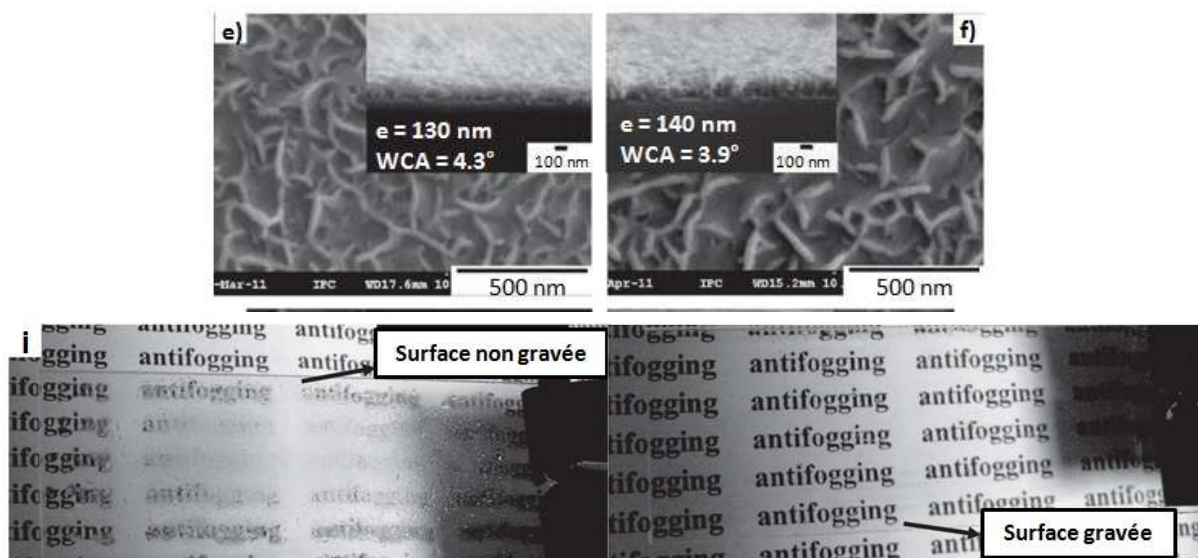


Figure II-5.[127]

Images MEB, WCA et épaisseur du revêtement obtenu par gravure pour différentes $[\text{NaOH}]$: (a) 1,25, (b) 2,5, (c) 3,125, (d) 4,375, (e) 5, (f) 6,25, (g) 7,5 et (h) 8,75 g / L. Les encarts dans (a-h) sont les images en coupe correspondantes.

(i) Comportement anti-buée des revêtements déposés sur du verre non gravé (gauche) et gravé (droite).

Les verres ainsi revêtus (non gravé et gravé pour $[\text{NaOH}] = 5 \text{ g/L}$) ont été exposés à la vapeur après avoir été refroidis à 15°C (figure II-5 (i)). Seul le dépôt sur le verre gravé montre une bonne transmittance de la lumière et donc une bonne propriété antibuée.

Parfois, la complexité d'un protocole permet de moduler les propriétés finales de la couche. Tel est le cas de la surface transparente de poly(1,1,2,2H-perfluorooctyl)-trichlorosilane (PFTS) élaborée à partir d'un protocole à 4 étapes [128]. Une lame de verre est d'abord modifiée par le 3-aminopropyle diéthoxyméthylsilane (3-ADMS) pour obtenir une surface à terminaison amine. Après une protonation avec l'acide chlorhydrique, la surface est calcinée dans un four pour enlever le noyau carbone et renforcer la tenue mécanique du film. Finalement, PFTS est déposé sur la surface par voie CVD pour obtenir une surface superhydrophobe avec un angle de contact avec l'eau de 152° . Celle-ci, selon le nombre d'étapes, peut présenter un caractère superhydrophile (avec les trois premières étapes) ou

surhydrophobe (toute la procédure). Les tests de brouillard montrent que la superhydrophilie réduit la formation du brouillard par création du film d'eau tandis que la superhydrophobicité n'empêche pas la formation du brouillard mais diminue fortement le temps d'évaporation des gouttelettes sur la surface (10 s).

Un autre exemple est donné avec le dépôt plasma de poly(hexaméthylsiloxane) sur un polycarbonate (PC) [129]. Puis le substrat est enduit par deux polymères, le poly(éthylène-anhydride maléique) (PEMA) et l'alcool poly(vinyle) (PVA) à l'aide de la tournette. Cette multi-couche présente un caractère antibuée mais cette propriété est dépendante du temps d'exposition à l'humidité avec une décroissance notable après 30 s (figure II-6).

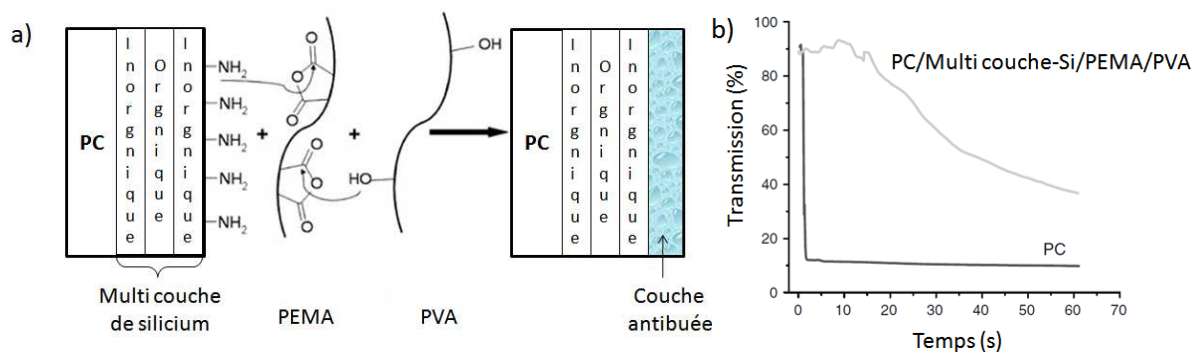


Figure II-6 [129] :

a) Schéma de la multicouche PC/multicouche-Si/PEMA/PVA.

b) Mesure de la propriété antibuée du film PC non-revêtu et du PC / multicouche-Si/PEMA/PVA.

Pour qualifier le vieillissement de la propriété antibuée, les mono- et bi-couches de poly(PEMA-PVA) ainsi préparées sont immergées dans l'eau pendant 24 h [130]. La monocouche de poly(PEMA-PVA) est aussi élaborée par pulvérisation puis testée. Après l'immersion, la transmittance optique de la bicouche se maintient à 60% de sa valeur initiale après 30 s de contact avec la vapeur d'eau tandis que celle de la monocouche de poly(PEMA-PVA) n'est que de 35% et 22%, respectivement (Figure II-7).

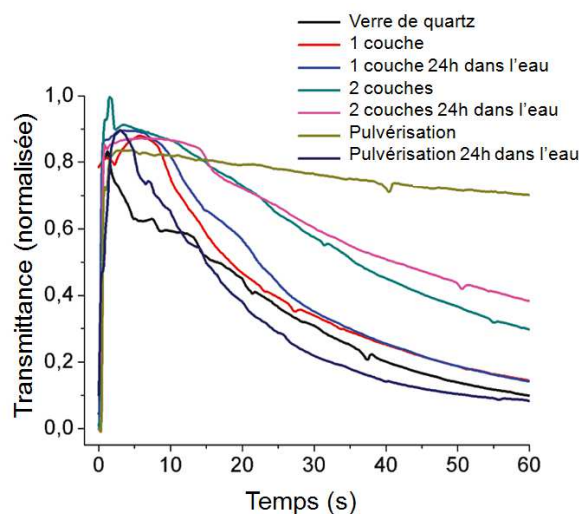


Figure II-7 [130]. Mesure la propriété antibuée du verre non-revêtu et du verre revêtu, préparés par immersion et pulvérisation, vieilliss ou non 24 h dans l'eau.

Elaboration de couches hydrophiles / oléophobes :

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses dérivés sont de bons candidats pour obtenir une couche hydrophile / oléophobe. Le caractère antibuée de trois films minces fluorés, connus commercialement sous le nom Zdol, Z-03 et Z-tetraol (figure II-8), déposés par immersion sur Si a été étudié après un vieillissement de 14 jours [113].

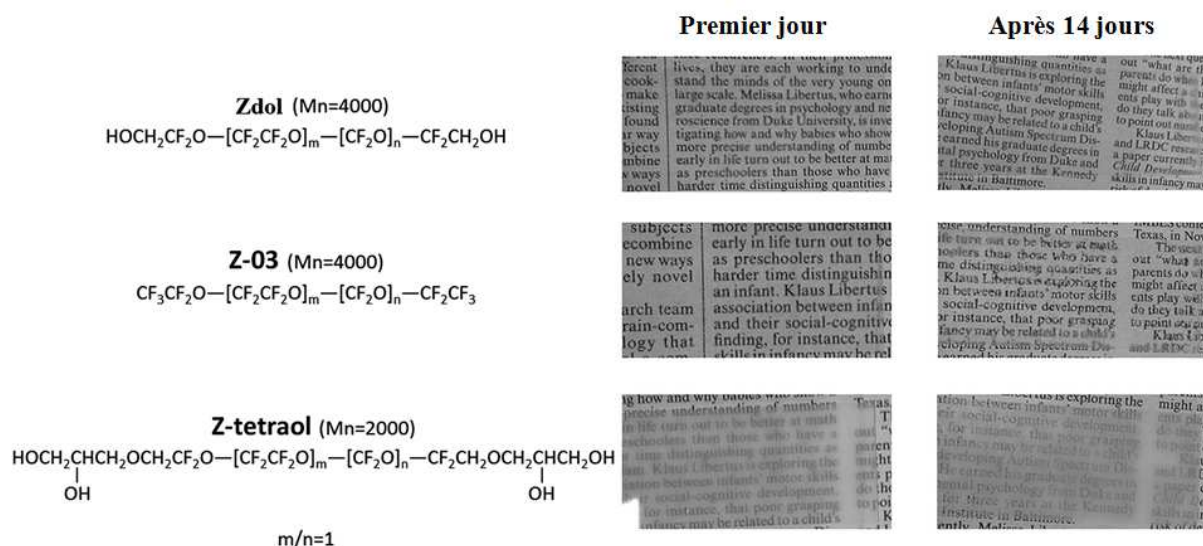


Figure II-8. Structure chimique des oligomères fluorés et image illustrant leur transmittance avant et après un vieillissement de 14 jours [113]

Table II-2. Angle de contact avec l'eau et avec l'hexadécane des oligomères fluorés déposés sur la surface silicium [113]

	WCA	HCA
Zdol / Si	46,5 ± 0,9	70,1 ± 0,9
Z-03 / Si	43,4 ± 0,8	32,6 ± 0,5
Z-tetraol / Si	66,2 ± 1,2	68,8 ± 1,2

D'après la figure II-8 et le tableau II-2, Zdol / Si aux propriétés hydrophile (WCA ~ 46,5 °) et oléophobe (~ 70,1°) conserve ses propriétés optiques même après un vieillissement de 14 jours comparativement aux deux autres formulations, ces dernières étant plus hydrophile (Z-tetraol / Si) ou plus hydrophobe (Z-03 / Si). La couche Zdol / Si hydrophile / oléophobe se révèle être plus résistante à la contamination et possède une meilleure performance antibuée.

Le coût des monomères acrylates fluorés est souvent rédhibitoire obligeant les chercheurs à mettre en place une approche plus longue, multi-étapes mais moins onéreuse. Tel est le cas décrit dans [131] où plusieurs étapes de synthèse ont été incluses avec la réaction en solution du poly(diallyldiméthylammonium) (PDDA) et du perfluorooctanoate de sodium (PFO). La couche de copolymère PDDA-PFO déposée à la tournette présente un WCA de ~92° diminuant à 52° après 10 min et oléophobe avec un OCA ~72° stable dans le temps (figure II-9b). Par ailleurs, l'ajout de nanoparticules SiO₂ dispersées dans une solution de PDDA et de perfluorooctanoate de sodium rend la couche superhydrophile et superoléophobe plus poreuse. Les propriétés physicochimiques d'une telle couche sont dépendantes de la concentration des nanoparticules ; en effet la surface devient superhydrophile (WCA = 0° après 9 min) et superoléophobe (HCA = 165°) quand la concentration des particules de SiO_x est supérieure à 50% en poids (figure II-9c). Brown *et al.* [132] ont trouvé que le revêtement devient superhydrophile avec la présence des nanoparticules de SiO₂ mais la surface est

initialement superhydrophobe : l'angle de contact avec l'eau diminue de $\sim 165^\circ$ à 0° après 9 min alors que l'angle de contact avec l'hexadécane reste constant à $\sim 155^\circ$. Pour pallier à cet inconvénient, lors de la pulvérisation, a été ajouté un tensioactif fluoré (TF) au lieu de PFO. Le comportement mouillant de cette surface finale est amélioré avec un WCA initial inférieur à 5° , alors que le HCA est de $\sim 157^\circ$.

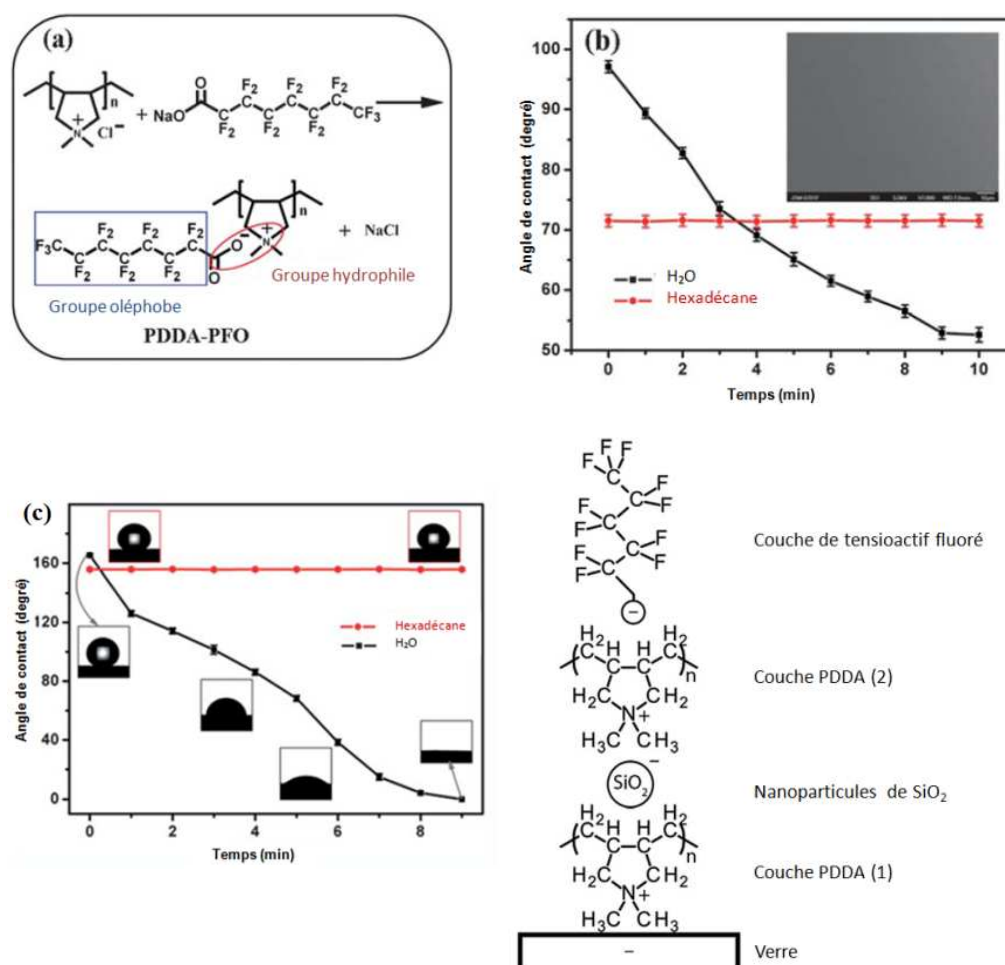


Figure II-9 :

a) Structure du copolymère PDDA-PFO [131]

b) angle de contact en fonction du temps d'immersion de la couche PDDA-PFO [131]

c) angle de contact avec l'eau et l'hexadécane sur la couche PDDA-PFO/SiO_x [131]

d) Schéma du revêtement composite couche-par-couche PDDA/SiO₂/PDDA/TF. La composition chimique et la charge de chaque couche sont également indiquées. [132]

Conclusion

De nos jours, de nombreuses études permettant d'améliorer les propriétés barrière des polymères se développent pour le marché de la consommation quotidienne. Les technologies préconisées sont diverses, avec par exemple les mélanges de polymères, les composites ou le dépôt des couches minces. Parmi ces techniques, le dépôt de SiO_x par voie plasma sur les substrats plastiques est attrayant en raison de la possibilité d'obtention de couches transparentes, flexibles et résistantes.

D'autre part, afin d'éliminer la buée sur la surface d'un matériau pour préserver ses propriétés optiques, diverses solutions de traitement de surface du matériau ont été étudiées. Elles sont multiples, allant de la modification topographique (traitements de gravure, électrochimie, plasma) à la synthèse chimique pour obtenir les surfaces polymères (super)hydrophile, hydrophile-oléophobe. En raison de leur énergie de surface élevée, les revêtements antibuée type hydrophiles se détériorent dans le temps selon les conditions environnementales (humidité, température...). Pour maintenir la stabilité du caractère antibuée et conserver la transparence optique, il faut prendre en compte l'oléophobicité de la surface, afin de résister à toute contamination. Des couches ayant à la fois les caractères hydrophile et oléophobe ont donc été développées.

A la lecture de la bibliographie et se référant aux travaux antérieurs du laboratoire sur la copolymérisation plasma pulsé [133], l'élaboration de couches polymères plasma obtenues à partir du mélange de deux monomères antagonistes (un hydrophile et l'autre hydrophobe), devrait donner lieu à une couche antibuée type hydrophile-oléophobe et fera l'objet de notre étude en y incluant une sous-couche barrière déposée elle aussi par plasma afin de protéger la couche antibuée de toute la contamination par migration des additifs ou des oligomères du substrat polycarbonate.

Références

- [1]. E. R. Sadiku, A. B. Reddy, D. Gnanasekarana, B. Oboirien, B. A. Aderibigbe, K. Varaprasad, S. M. R. Goddeti, *Chapter 12 - Nanostructured polymer blends for gas/vapor barrier and dielectric applications*, Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems, 2016, 239-259.
- [2]. V. Siracusa, *Food packaging permeability behaviour: A report*, Int. J. Polym. Sci. , 2012, 2012, 1-11.
- [3]. B. J. Lange, Y. Wyser, *Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging – a Review and Science*, Packag. Technol. Sci. , 2003, 16, 149-158.
- [4]. G. I. Hong, G. S. Song, S. H. Baek, *Multi-layered air permeation preventing layer of pneumatic tires*, 2013, US Patent 8 544 517 B2.
- [5]. X. Luo, X. Luo, Z. Lu, J. Xi, Z. Wu, W. Zhu, L. Chen, X. Qiu, *Influence of permeation of vanadium ions through PVDF-g-PSSA membranes on performances of vanadium redox flow batteries*, J. Phys. Chem. B , 2005, 109 (43), 20310-20314.
- [6]. H. W. Friesen, A. S. Windelir, *Moisture permeation and its effect on communication cable*, 15th Annual Wire and Cable Symposium, December, 1966.
- [7]. F. J. Norton, *Permeation of gases through solids*, I. Appl. Phys. 1957, 28(1), 34-39.
- [8]. L. K. Massey, *Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials*. William Andrew, 2003, 52-56.
- [9]. S. Cros, *Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage*, Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, 2007, AM3160, 1-13.
- [10]. J. G. Bonner, *Polymer blends*, 1999, US Patent 5 859 129.
- [11]. P. Laurienzo, S. D. E. Petris, P. Laurienzo, M. Malinconico, M. Pracella, M. Zendron, *Study of blends of nylon 6 with EVOH and carboxyl - modified EVOH and a preliminary*

approach to films for packaging applications Study of blends of nylon 6 with EVOH and carboxyl-modified EVOH and a preliminary, 1998, 2015, 637-648.

[12]. J. B. Faisant, A. Aït-Kadi, M. Bousmina, L. Deschênes, *Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends*, *Polymer*, 1998, 39 (3), 533-545.

[13]. M. Boufarguine, A. Guinault, G. Miquelard-Garnier, C. Sollogoub, *PLA/PHBV films with improved mechanical and gas barrier properties*, *Macromol. Mater. Eng.* , 2013, 298, (10), 1065-1073.

[14]. T. V. Duncan, *Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors*, *J. Colloid Inter. Sci.* , 2011, 363 (1), 1-24.

[15]. H. M. C. d'Azeredo, *Nanocomposites for food packaging applications*, *Food Res. Int.*, 2009, 42 (9), 1240-1253.

[16]. B. Tan, N. L. Thomas, *A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites*, *J. Memb. Sci.*, 2016, 514, 595-612.

[17]. D. Adame, G. W. Beall, *Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion*, 2009, *Appl. Clay Sci.*, 42, 545-552.

[18]. G. M. Russo, G. P. Simon, L. Incarnato, *Correlation between rheological, mechanical, and barrier properties in new copolyamide-based nanocomposite films*, *Macromolecules*, 2006, 39 (11), 3855-3864.

[19]. J. H. Kim, Y. M. Lee, *Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes*, *J. Memb. Sci.*, 2001, 193 (2), 209-225.

[20]. H. D. Huang, P. G. Ren, J. Z. Xu, L. Xu, G. J. Zhong, B. S. Hsiao, Z. M. Li, *Improved barrier properties of poly(lactic acid) with randomly dispersed graphene oxide nanosheets*, *J. Memb. Sci.* , 2014, 464, 110-118.

- [21]. J. M. Herrera-Alonso, E. Marand, J. C. Little, S. S. Cox, *Transport properties in polyurethane/clay nanocomposites as barrier materials: Effect of processing conditions*, J. Memb. Sci. , 2009, 337 (1–2), 208-214.
- [22]. R. K. Bharadwaj, *Modeling the barrier properties of polymer-layered silicate nanocomposites*, Macromolecules, 2001, 34 (26), 9189–9192.
- [23]. M. A. Ortenzi, L. Basilissi, H. Farina, G. Di Silvestro, L. Piergiovanni, E. Mascheroni, *Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via ‘in situ’ polymerization of L-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite*, Eur. Polym. J. , 2015, 66, 478-491.
- [24]. E. Picard, E. Espuche, R. Fulchiron, *Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties*, Appl. Clay Sci. , 2011, 53 (1), 58-65.
- [25]. D. G. Shaw, E. Dawson, D. Cline, M. Langlois, *Acrylate composite barrier coating process*, 1998, US Patent 5 725 909.
- [26]. S. B. Jin, J. S. Lee, Y. S. Choi, I. S. Choi, J. G. Han, M. Hori, *Improving the gas barrier properties of $a\text{-SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z$ film at low temperature using high energy and suitable nitrogen flow rate*, Curr. Appl. Phys., 2013, 13 (5), 885-889.
- [27]. E. H. H. Jamieson, A. H. Windle, *Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer film*, J. Mater. Sci. , 1983, 18 (1), 64-80.
- [28]. T. Y. Cho, W. J. Lee, S. J. Lee, J. H. Lee, J. Ryu, S.K. Cho, S. H. Choa, *Moisture barrier and bending properties of silicon nitride films prepared by roll-to-roll plasma enhanced chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, 2018, 660, 101-107.
- [29]. A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görm, T. Riedl, *Highly robust transparent and conductive gas diffusion barriers based on tin oxide*, Adv. Mater., 2015, 27 (39), 5961-5967.
- [30]. V. R. Tobin, H. Suttle, H. E. Assender, *Nanodefekt-controlled permeation in*

AlO_x/polymer gas barrier films, Thin Solid Films, 2017, 642, 142-150.

[31]. M. Henrya, F. Dinellia, K. Y. Zhaoa, C. R. M. Grovenora, O.V. Kolosova, G. A. D. Briggsa, A. P. Robertsa, R. S. Kumarb, R. P. Howson, *Microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films*, Thin Solid Films, 1999, 355, 500-505.

[32]. M. D. Groner, S. M. George, R. S. McLean, P. F. Carcia, *Gas diffusion barriers on polymers using Al₂O₃ atomic layer deposition*, Appl. Phys. Lett., 2006, 88, 051907(1- 3).

[33]. K. L. Jarvis, P. J. Evans, *Growth of thin barrier films on flexible polymer substrates by atomic layer deposition*, Thin Solid Films, 2017, 624, 111-135.

[34]. S. Hee, K. Park, J. Oh, C. S. Hwang, J. I. Lee, Y. S. Yang, H. Y. Chu, K. Y. Kang, *Ultra thin film encapsulation of organic light emitting diode on a plastic substrate*, ETRI J. , 2005, 27 (5), 545-549.

[35]. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, *Permeation measurements and modeling of highly defective Al₂O₃ thin films grown by atomic layer deposition on polymer*, Appl. Phys. Lett., 2010, 97(22), 221901(1-3).

[36]. J. G. Lee, H. G. Kim, S. S. Kim, *Enhancement of barrier properties of aluminum oxide layer by optimization of plasma-enhanced atomic layer deposition process*, Thin Solid Films, 2013, 534, 515-519.

[37]. K. Tadanaga, K. Iwashita, T. Minami, N. Tghge, *Coating and water permeation properties of SiO₂ thin films prepared by the sol-gel method on nylon-6 substrate,* J.Sol-Gel Sci.Tech,199, 6, 107-111.

[38]. P. V. Mercea, M. Bârțan, *The permeation of gases through a poly (ethylene terephthalate) membrane deposited with SiO₂*, J. Memb. Sci., 1991, 59 (3), 353-358.

[39]. C. C. Kuo, M. C. Li, S. F. Liao, C. L. Wei, H. Sen Wei, C. C. Lee, *Improving the gas barrier property of SiO_x:C thin films deposited by RF magnetron sputtering*, Surf. Coatings Technol. , 2015, 279, 161-165.

- [40]. D. Lee, L. Zhang, S. T. Oyama, S. Niu, R. F. Saraf, *Synthesis, characterization, and gas permeation properties of a hydrogen permeable silica membrane supported on porous alumina*, J. Memb. Sci. , 2004, 231 (1–2), 117-126.
- [41]. A. M. Coclite, A. Milella, R. d'Agostino, F. Palumbo, *On the relationship between the structure and the barrier performance of plasma deposited silicon dioxide-like films*, Surf. Coatings Technol. , 2010, 204 (24), 4012-4017.
- [42]. D. G. Howells, B. M. Henry, Y. Leterrier, J. A. E. Manson, J. Madocks, H. E. Assender, *Mechanical properties of SiO_x gas barrier coatings on polyester films*, Surf. Coatings Technol. , 2008, 202 (15), 3529-3537.
- [43]. H. Chatham, *Review Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates*, Surf. Coat. Tech., 1996, 78, 1-9.
- [44]. A. Grüniger, A. Bieder, A. Sonnenfeld, P. R. von Rohr, U. Müller, R. Hauert, *Influence of film structure and composition on diffusion barrier performance of SiO_x thin films deposited by PECVD*, Surf. Coatings Technol. , 2006, 200 (14–15), 4564-4571.
- [45]. M. Gazicki, H. Yasuda, *An atomic aspect of plasma polymerization: the role of elemental composition of the monomer*, J. Applied Polymer Sci.: Applied Polymer Symposium, 1984, 38, 35-44.
- [46]. D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Plasma treatment of polymers to generate stable, hydrophobic surfaces*, Plasmas Polym. , 2001, 6(4), 221-235.
- [47]. A. Bieder, A. Gruniger, P. R. von Rohr, *Deposition of SiO_x diffusion barriers on flexible packaging materials by PECVD*, Surf. Coatings Technol. , 2005, 200 (1-4), 928-931.
- [48]. R. Charifou, E. Espuche, F. Gouanvé, L. Dubost, B. Monaco, *SiO_x and SiO_xC_zH_w mono- and multi-layer deposits for improved polymer oxygen and water vapor barrier properties*, J. Membr. Sci., 2016, 500, 245-254.
- [49]. S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, *Properties of thin films deposited from*

HMDSO/O₂ induced remote plasma: Effect of oxygen fraction, Vacuum, 2008, 82(8), 742-747.

[50]. L. Zajíčková, V. Bursikova, V. Perina, A. Mackova, D. Subedi, J. Janca, S. Smirnov, *Plasma modification of polycarbonates*, Surf. Coatings Technol. , 2001, 142-144, 449-454.

[51]. M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, *OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ SiO_x deposition assisted by RF plasma*, Surf. Coatings Technol. , 2004, 188-189 (1-3), 756-761.

[52]. D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel, *Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas*, Surf. Coatings Technol., 1999, 116-119, 1033-1036.

[53]. A. P. Roberts, B. M. Henry, A. P. Sutton, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Brigg, T. Miyamoto, M. Kano, Y. Tsukahara, M. Yanak, *Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: Role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects*, J. Memb. Sci. , 2002, 208 (1-2), 75-88.

[54]. M. Hanika, H. C. Langowski, U. Moosheimer, W. Peukert, *Inorganic layers on polymer films - Influence of defects and morphology on barrier properties*, Chem. Eng. Technol., 2003, 26(5), 605-614.

[55]. Y. G. Tropsha, N. G. Harvey, *Activated Rate Theory Treatment of Oxygen and Water Transport through Silicon Oxide/Poly(ethylene terephthalate) Composite Barrier Structures* , J. Phys. Chem. B, 1997, 101(13), 2259-2266.

[56]. A. Grüniger, P. R. Von Rohr, *Influence of defects in SiO_x thin films on their barrier properties*, Thin Solid Films, 2004, 459 (1-2), 308-312.

[57]. S. Zanini, C. Riccardi, M. Orlandi, E. Grimoldi, *Characterisation of SiO_xC_yH_z thin films deposited by low-temperature PECVD*, Vacuum, 2008, 82, 290-293.

[58]. A. G. Erlat, R. J. Spontak, R. P. Clarke, T. C. Robinson, P. D. Haaland, Y. Tropsha, N. G. Harvey, E. A. Vogler, *SiO_x Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates: Morphology and Gas Transport Considerations*, J. Phys. Chem. B, 1999, 103 (29), 6047-6055.

[59]. E. G. Jeong, Y. C. Han, H. G. Im, B. S. Bae, K. C. Choi, *Highly reliable hybrid nano-*

stratified moisture barrier for encapsulating flexible OLEDs, Org. Electron. physics, Mater. Appl. , 2016, 33, 150-155.

[60]. C. F. Struller, P. J. Kelly, N. J. Copeland, V. Tobin, H. E. Assender, C. W. Holliday, S. J. Read, *Aluminium oxide barrier films on polymeric web and their conversion for packaging applications*, Thin Solid Films, 2014, 553, 153-156.

[61]. T. Ahmadzada, D. R. McKenzie, N. L. James, Y. Yin, Q. Li, *Atomic layer deposition of Al₂O₃ and Al₂O₃/TiO₂ barrier coatings to reduce the water vapour permeability of polyetheretherketone*, Thin Solid Films, 2015, 591,131-136.

[62]. F. Li, P. Biagioni, M. Finazzi, S. Tavazzi, L. Piergiovanni, *Tunable green oxygen barrier through layer-by-layer self-assembly of chitosan and cellulose nanocrystals*, Carbohydr. Polym. , 2013, 92(2), 2128-2134.

[63]. W. S. Jang, I. Rawson, J. C. Grunlan, *Layer-by-layer assembly of thin film oxygen barrier*, Thin Solid Films, 2008, 516(15), 4819-4825.

[64]. N. Tenn, N. Follain, K. Fatyeyeva, F. Poncin-Epaillard, C. Labrugère, S. Marais, *Impact of hydrophobic plasma treatments on the barrier properties of poly(lactic acid) films*, RSC Adv. , 2014, 4(11), 5626-5637.

[65]. N Tenn, N. Follain, K. Fatyeyeva, J. M. Valleton, F. Poncin-Epaillard, N. Delpouve, *Improvement of water barrier properties of Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) films by hydrophobic plasma surface treatments*, J. Phys. Chem. C, 2012, 116(23), 12599-12612.

[66]. D. Beysens, *Dew nucleation and growth*, Comptes Rendus Phys. , 2006, 7 (9-10), 1082-1100.

[67]. J. G. Pieters, J. M. Deltour, M. J. Debruyckere, *Light transmission through condensation on glass and polyethylene*, Agric. For. Meteorol., 1997, 85, 51-62.

[68]. K. Zhu, L. Pilon, *Transmittance of semitransparent windows with absorbing cap-shaped droplets condensed on their backside*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 2017, 201,

53-63.

- [69]. K. Zhu, S. Li, L. Pilon, *Light transfer through windows with external condensation*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2018, 208, 164-171.
- [70]. B. J. Briscoe, K. P. Galvin, *The Effect of Surface Fog on the transmittance of light*, *Sol. Energy*, 1991, 46(4), 191-197.
- [71]. I. Rodríguez, G. Laroche, *Water drop-surface interactions as the basis for the design of anti-fogging surfaces : Theory , practice , and applications trends*, *Adv. Colloid Interface Sci.* , 2019, 263, 68-94.
- [72]. C. R. Cording, *Anti-fog refrigeration door and method of making the same*, US Patent 8 613 179 B2, 2013.
- [73]. H. J. Kim, Y. Kim, J. H. Jeong, J. H. Choi, J. Lee, D. G. Choi, *Cupronickel-based micromesh film for use as a high-performance and low-voltage transparent heater*, *RSC Adv.*, 2015, 3 (32), 16621-16626.
- [74]. H. G. Cheong, D. W. Song, J. W. Park, *Transparent film heaters with highly enhanced thermal efficiency using silver nanowires and metal/metal-oxide blankets*, *Microelectron. Eng.* , 2015,146, 11-18.
- [75]. H. J. Kim, D. I. Kim, S. S. Kim, Y. Y. Kim, S. E. Park, G. Choi, D. W. Lee, Y. Kim, *Observation of convection phenomenon by high-performance transparent heater based on Pt-decorated Ni micromesh*, *AIP Adv.*, 2017, 7(2), 025112(1-7).
- [76]. S. W. Sperbeck, *Goggle defogging system with transparent indium-tin-oxide heating layer disposed on a lens*, US Patent 5 471 036, 1995.
- [77]. X. Hu, Y. Yu, Y. Wang, Y. Wang, J. Zhou, L. Song, *Highly transparent superhydrophilic graphene oxide coating for antifogging*, *Mater. Lett.* , 2016, 182, 372375.
- [78]. D. Sui, Y. Huang, L. Huang, J. Liang, Y. Ma, Y. Chen, *Flexible and transparent electrothermal film heaters based on graphene materials*, *Small*, 2011, 7(22), 3186-3192.

- [79]. Y. Kim, H. R. Lee, T. Saito, Y. Nishi, *Ultra-thin and high-response transparent and flexible heater based on carbon nanotube film*, Appl. Phys. Lett. , 2017, 110 (15), 153301(1-3).
- [80]. J. J. Bae , S. C. Lim , G. H. Han , Y. W. Jo , D. L. Doung , E. S. Kim , S. J. Chae , Q. H. Ta, V. L. Nguyen , Y. H. Lee, *Heat dissipation of transparent graphene defoggers*, Adv. Funct. Mater., 2012, 22(22), 4819-4826.
- [81]. M. P. Bradford, T. Perrotta, Windshield temperature control system, U.S.Patent 5 496 989, 1996.
- [82]. S. V. D. Bergh, R. Hart, B. P. Jelle, .A. Gustavsen, *Window spacers and edge seals in insulating glass units: A state-of-the-art review and future perspectives*, Energy Build. , 2013, 58, 263-280.
- [83]. E. Cuce, P. M. Cuce, *Vacuum glazing for highly insulating windows: Recent developments and future prospects*, Renew. Sustain. Energy Rev., 2016, 54, 1345-1347.
- [84]. G. Grosu, L. Andrzejewski, G. Veilleux, G. G. Ross, *Relation between the size of fog droplets and their contact angles with CR39 surfaces* Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37(23), 3350-3555.
- [85]. K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa, Y. Hirose, K. Takayama, Y. Nishi, *Misting-free diamond surface created by sheet electron beam irradiation*. J. Mat. Res., 2001, 16(2), 553-557
- [86]. R. E. Johnson, R. H. Dettre, *Contact Angle, Wettability and adhesion*, Advances in Chemistry Series, 1964, 43, 112-136.
- [87]. J. Bico, C. Tordeux, D. Quéré, *Rough wetting*, Europhysics Letters, 2001, 55(2), 214-220.
- [88]. T. Fujima, E. Futakuchi, T. Tomita, Y. Orai, T. Sunaoshi, *Hierarchical nanoporous glass with antireflectivity and superhydrophilicity by one-pot etching*, Langmuir, 2014, 30,

14494-14497.

- [89]. A. O. T. Patrocínio, L. F. Paula, R. M. Paniago, J. Freitag, D. W. Bahnemann, *Layer-by-layer TiO₂/WO₃ thin films as efficient photocatalytic self-cleaning surfaces*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6(19), 16859-16866.
- [90]. M. Miyauchi, A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe, *A highly hydrophilic thin film under 1 μW/cm² UV illumination*, Adv. Mater., 2000, 12 (24), 1923-1927.
- [91]. Y. Chen, C. Zhang, W. Huang, C. Yang, T. Huang, Y. Situ, H. Huang, *Synthesis of porous ZnO/TiO₂ thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method*, Surf. Coatings Technol., 2014, 258, 531-538.
- [92]. S. Xu, H. Huang, C. Wang, Z. Huang, C. Wang, *Synthesis, characterization and hydrophilic properties of ZnFe₂O₄-TiO₂ composite film*, Materials Research Bulletin, 2015, 65, 210-215.
- [93]. S. Wang, K. K. Meng, L. Zhao, Q. Jiang, J. S. Lian, *Superhydrophilic Cu-doped TiO₂ thin film for solar-driven photocatalysis*, Ceram. Int., 2014, 40(4), 5107-5110.
- [94]. D. D. Le, T. M. D. Dang, V. T. Chau, M. C. Dang, *The fabrication of visible light responsive Ag-SiO₂ co-doped TiO₂ thin films by the sol-gel method*, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol., 2010, 1(1), 015007(1-5).
- [95]. A. Matsuda, T. Matoda, T. Kogure, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago, *Formation and characterization of titania nanosheet-precipitated coatings via sol-gel process with hot water treatment under vibration*, Chem. Mater., 2005, 17(4), 749-757.
- [96]. X. Li, J. He, *Synthesis of raspberry-like SiO₂-TiO₂ nanoparticles toward antireflective and self-cleaning coatings*, ACS Appl. Mater. Inter., 2013, 5(11), 5282-5290.
- [97]. J. J. Wang, D. S. Wang, J. Wang, W. L. Zhao, C. W. Wang, *High transmittance and superhydrophilicity of porous TiO₂/SiO₂ bi-layer films without UV irradiation*, Surf. Coatings Technol., 2011, 205 (12), 3596-3599.

- [98]. A. A. Kruger, P. Chartier, *Anti-fogging coating composition, product coated with sad composition and method for preparation of sad product*, US Patent 5 578 378, 1996.
- [99]. M. Keller, M. Lenhard, *Substrate and polymerizable mixture, method of manufacturing of sad polymerizable mixture, and method of manufacturing of anion fogging or low fogging layer*, US Patent 5 648 441, 1997.
- [100]. Y. Oshibe, Y. Yamamoto, H. Ohmura, K. Kumazawa, *Composition of ultraviolet curing antifogging agent and process for forming antifogging coating film*, US Patent 5 244 935, 1993.
- [101]. H. Hosono, T. Taniguchi, M. Nishii, *Process for preparation of anti-fogging coating*, US Patent 5 075 133, 1991.
- [102]. S. J. Cho, J. H. Boo, J. M. Kim, D. G. Jung, S. S. Kim, *Organic plasma-polymer thin film coatings on super-hydrophilic coated surface for increasing the surface durability against scratch without changing of surface wettability*, Adv. Mater. Res., 2011, 415-417, 1879-1882.
- [103]. Y. Yuan, R. Liu, C. Wang, J. Luo, X. Liu, *Synthesis of UV-curable acrylate polymer containing sulfonic groups for anti-fog coatings*, Prog. Org. Coatings, 2014, 77 (4), 785-789.
- [104]. E. Nam, E. H. H. Wong, S. Tan, Q. Fu, A. Blencowe, G. G. Qiao, *Antifogging surface facilitated by nanoscale coatings with controllable hydrophobicity and cross-linking density*, Macromol. Mater. Eng., 2017, 302(1), 1-7.
- [105]. L. Xu, J. He, L. Yao, *Fabrication of mechanically robust films with high transmittance and durable superhydrophilicity by precursor-derived one-step growth and post-treatment*, J. Mater. Chem. A, 2014, 2(2), 402-409.
- [106]. W. Zhang, L. Zhu, H. Ye, H. Liu, W. Li, *Modifying a waterborne polyacrylate coating with a silica sol for enhancing anti-fogging performance*, RSC Adv., 2016, 6(95), 92252-92258.

- [107]. H. Dong, P. Ye, M. Zhong, J. Pietrasik, R. Drumright, K. Matyjaszewski, *Superhydrophilic surfaces via polymer–SiO₂ nanocomposites*, *Langmuir*, 2010, 26(19), 15567-15573.
- [108]. M. W. England, C. Urata, G. J. Dunderdale, A. Hozumi, *Anti-fogging/self-healing properties of clay-containing transparent nanocomposite thin films*, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2016, 8(7), 4318-4322
- [109]. R. D. Mundo, R. d'Agostino, F. Palumbo, *Long-lasting antifog plasma Modification of transparent plastics*, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2014, 6, 17059-17066.
- [110]. P. S. Brown, O. D. L. A. Atkinson, J. P. S. Badyal, *Ultra-fast oleophobic–hydrophilic switching surfaces for anti-fogging, self-cleaning, and oil– water separation*, *ACS Appl. Mat. Interf.*, 2014, 6 (10), 7504-7511.
- [111]. S. J. Hutton, J. M. Crowther, J. P. S. Badyal, *Complexation of fluorosurfactants to functionalized solid surfaces : smart behavior*, 2000, 23, 2282-2286.
- [112]. Y. Wang, Q. Dong, Y. Wang, H. Wang, G. Li, R. Bai, *Investigation on RAFT polymerization of a y-shaped amphiphilic fluorinated monomer and anti-fog and oil-repellent properties of the polymers*, *Macromol. Rapid Comm.*, 2010, 31 (20), 1816-1821.
- [113]. Y. Wang, J. Knapp, A. Legere, J. Raney, L. Li, *Effect of end-groups on simultaneous oleophobicity/hydrophilicity and anti-fogging performance of nanometer-thick perfluoropolyethers (PFPEs)*, *RSC Adv.*, 2015, 5(39), 30570-30576.
- [114]. Y. Wang, X. Gong, *Special oleophobic and hydrophilic surfaces: approaches, mechanisms, and applications*, *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5, 3759-3773.
- [115]. H. Sawada, Y. Ikematsu, T. Kawase, Y. Hayakawa, *Synthesis and surface properties of novel fluoroalkylated flip-flop-type silane coupling agents*, *Langmuir*, 1996, 12(15), 3529-3530.
- [116]. A. Vaidya, M. K. Chaudhury, *Synthesis and surface properties of environmentally*

- responsive segmented polyurethanes*, J. Colloid Inter. Sci. , 2002, 249(1), 235-245.
- [117]. T. Darmanin, F. Guittard, *Superoleophobic polymers with metal ion affinity toward materials with both oleophobic and hydrophilic properties*, J. Colloid Inter. Sci., 2013, 408(1), 101-106.
- [118]. L. Li, Y. Wang, C. Gallaschun, T. Risch, and J. Sun, *Why can a nanometer-thick polymer coated surface be more wettable to water than to oil?*, J. Mater. Chem., 2012, 22, (33), 16719-16722.
- [119]. P. Patel, C. K. Choi, D. D. Meng, *Superhydrophilic surfaces for antifogging and antifouling microfluidic devices*, J. Assoc. Lab. Autom., 2010, 15(2), 114-119.
- [120]. J. Xiong, S. N. Das, J. P. Kar, J. Choi, J. Myoung, *A multifunctional nanoporous layer created on glass through a simple alkali corrosion process*, J. Mater. Chem., 2010, 20, 10246-10252
- [121]. H. K. Park, S. W. Yoon, W. W. Chung, B. K. Min, Y. R. Do, *Fabrication and characterization of large-scale multifunctional transparent ITO nanorod films*, J. Mat. Chem. A, 2013, 1(19), 5860-5867.
- [122]. M. H. M. A. Shibraen, H. Yagoub, X. Zhang, J. Xu, S. Yang, *Anti-fogging and anti-frosting behaviors of layer-by-layer assembled cellulose derivative thin film*, Appl. Surf. Sci., 2016, 370, 1-5.
- [123]. S. Turri, R. Valsecchi, M. Viganò, M. Levi, *Hydrophilic-oleophobic behaviour in thin films from fluoromodified nanoclays and polystyrene*, Polym. Bull. =, 2009, 63 (2), 235-243.
- [124]. J. A. Howarter, K. L. Genson, J. P. Youngblood, *Wetting behavior of oleophobic polymer coatings synthesized from fluorosurfactant-macromers*, ACS Appl. Mater. Inter., 2011, 3(6), 2022-2030.
- [125]. Y. Wang, M. Dugan, B. Urbaniak, L. Li, *Fabricating nanometer-thick simultaneously oleophobic/hydrophilic polymer coatings via a photochemical approach*, Langmuir, 2016,

32(26), 6723-6729.

[126]. J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Self-cleaning and next generation anti-fog Surfaces and coatings*, Macromol. Rapid Comm., 2008, 29(6), 455-466.

[127]. X. Du, J. He, *Structurally colored surfaces with antireflective , self-cleaning , and antifogging properties*, J. Colloid Inter. Sci, 2012., 381(1), 189-197.

[128]. Y. Chen, Y. Zhang, L. Shi, J. Li, Y. Xin, T. Yang, Z. Guo, *Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging*, Appl. Phys. Lett., 2012, 101 (3), 033701(1-4).

[129]. L. Maechler, C. Sarra-Bournet, P. Chevallier, N. Gherardi, G. Laroche, *Anti-fog layer deposition onto polymer materials: A multi-step approach*, Plasma Chem. Plasma Process., 2011, 31(1), 175-187.

[130]. P. Chevallier, S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, R. Turcotte, G. Laroche, *Characterization of multilayer anti-fog coatings*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3(3), 750-758.

[131]. J. Yang, Z. Zhang, X. Xu, X. Zhu, X. Men, and X. Zhou, *Superhydrophilic-superoleophobic coatings*, J. Mater. Chem., 2012,22(7), 2834-2837,.

[132]. P. S. Brown, B. Bhushan, *Bioinspired, roughness-induced, water and oil super-philic and super-phobic coatings prepared by adaptable layer-by-layer technique*, Scientific reports, 2015, 5, 14030 (1-16).

[133]. C. Chahine, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Copolymérisation plasma: étude des mécanismes de croissance et de la structuration des couches minces coplymères*, Thèse, 2013.

Chapitre II :
Partie expérimentale

Introduction

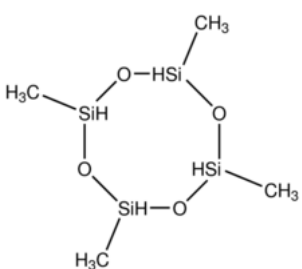
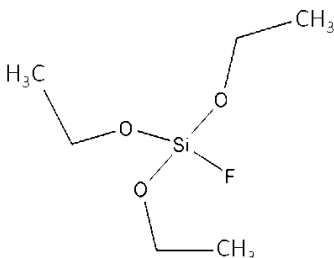
Ce chapitre a pour but de décrire le dispositif d'élaboration des films de (co)polymères plasma ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les dépôts élaborés dans ce travail de thèse.

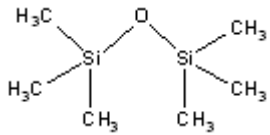
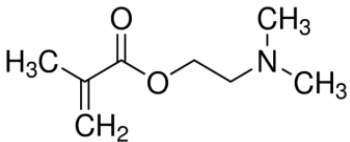
I. Procédures d'élaboration

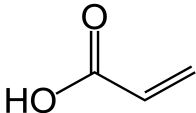
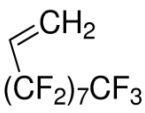
I.1. Précurseurs et substrats

Les monomères organosiliciés ont été choisis selon leur structure : cyclique (TMCTS), linéaire (HMDSO) et fluoré (TEOFS) (Tableau 1). Les deux couches anti-buées ont été élaborées par le mélange de HDFD avec l'un des deux monomères hydrophiles suivant : un acide (AA) et un amino-acrylate (DAME) (Tableau 1).

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des six produits utilisés dans l'étude

<i>Nom</i>	2, 4, 6, 8- Tétraméthylcyclotétrasiloxane	Triéthoxyfluorosilane
<i>Nom usuel</i>	TMCTS	TEOFS
<i>Formule brute</i>	(HSiCH ₃ O) ₄	C ₆ H ₁₅ FO ₃ Si
<i>Formule développée</i>		
<i>Fournisseur</i>	Sigmal Aldrich France	Alfa Aesar
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	240,51	182,27
<i>Température d'ébullition (°C)</i>	134	134-135
<i>Pression de vapeur (mmHg) (20°)</i>	7,0	7,951
<i>Densité (g/cm³)</i>	0,986	0,900
<i>Pureté (%)</i>	95	95

<i>Température d'utilisation des précurseurs (°C)</i>	Température ambiante	Température ambiante
<i>Nom</i>	<i>Hexaméthylidisiloxane</i>	<i>2-(Diméthylamino)éthyl méthacrylate</i>
<i>Nom usuel</i>	HMDSO	DAME
<i>Formule brute</i>	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	C ₈ H ₁₅ NO ₂
<i>Formule développée</i>		
<i>Fournisseur</i>	Signal Aldrich France	Acros Organics (France)
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	162,38	157,21
<i>Température d'ébullition (°C)</i>	101	182-192
<i>Pression de vapeur (mmHg) (20°)</i>	15,0012	<100
<i>Densité (g/cm³)</i>	0,764	0,933
<i>Pureté (%)</i>	98	99
<i>Température d'utilisation des précurseurs (°C)</i>	Température ambiante	Température ambiante

<i>Nom</i>	<i>Acide acrylique</i>	<i>1H,1H,2H-Perfluoro-1-décène</i>
<i>Nom usuel</i>	AA	HDFD
<i>Formule brute</i>	C ₃ H ₄ O ₂	C ₁₀ H ₃ F ₁₇
<i>Formule développée</i>		
<i>Fournisseur</i>	Signal Aldrich France	Signal Aldrich France
<i>Masse molaire (g/mol)</i>	72,06	446,11

<i>Température d'ébullition (°C)</i>	139	146-149
<i>Pression de vapeur (mmHg) (20°C)</i>	500	6.36 (25°C)
<i>Densité (g/cm³)</i>	1,051	1,677
<i>Pureté (%)</i>	99	99
<i>Température d'utilisation des précurseurs (°C)</i>	Température ambiante	Température ambiante

Les films minces plasma sont déposés sur différents types de support dont la nature dépend de la technique de caractérisation souhaitée (Tableau 2).

Tableau 2. Type et caractéristiques des substrats

<i>Analyse</i>	AFM	IR	Mouillabilité, XPS
<i>Substrat</i>	Silicium	Pastille KBr	Film polycarbonate (PC)
<i>Caractéristiques</i>	Semi conducteur Taille : 1 x 1 cm	Masse : 0,1 g Diamètre : 1 cm	Taille : 1 x 3 cm Epaisseur : 100 nm

Les substrats silicium sont coupés à la taille voulue à l'aide d'une pointe de carbone. Ils sont d'abord rincés à l'acétone, puis immergés dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 5 minutes puis dans une solution piranha (70% (v/v) H₂SO₄ + 30% (v/v) H₂O₂) pendant 5 minutes. Entre chaque étape, ils sont rincés à l'eau distillée et séchés à l'air comprimé. Enfin, les substrats sont exposés aux radiations UV pendant encore 5 minutes.

Les pastilles de KBR sont réalisées en pressant environ 100 mg de bromure de potassium (99,99%, Sigma-Aldrich) à environ 10 tonnes dans un moule en acier inoxydable.

I.2. Description du réacteur

I.2.1. Réacteur de laboratoire

Toutes les couches plasma déposées sur les films polycarbonate (PC) sont synthétisées à l'aide d'un réacteur plasma (MG300S, Plassys) RF (13,56 MHz) à couplage capacitif (Figure 1). Le bâti plasma est muni d'un sas, d'une enceinte, d'un système de pompage, d'un générateur et d'une ligne permettant d'introduire les vapeurs des précurseurs dans l'enceinte.

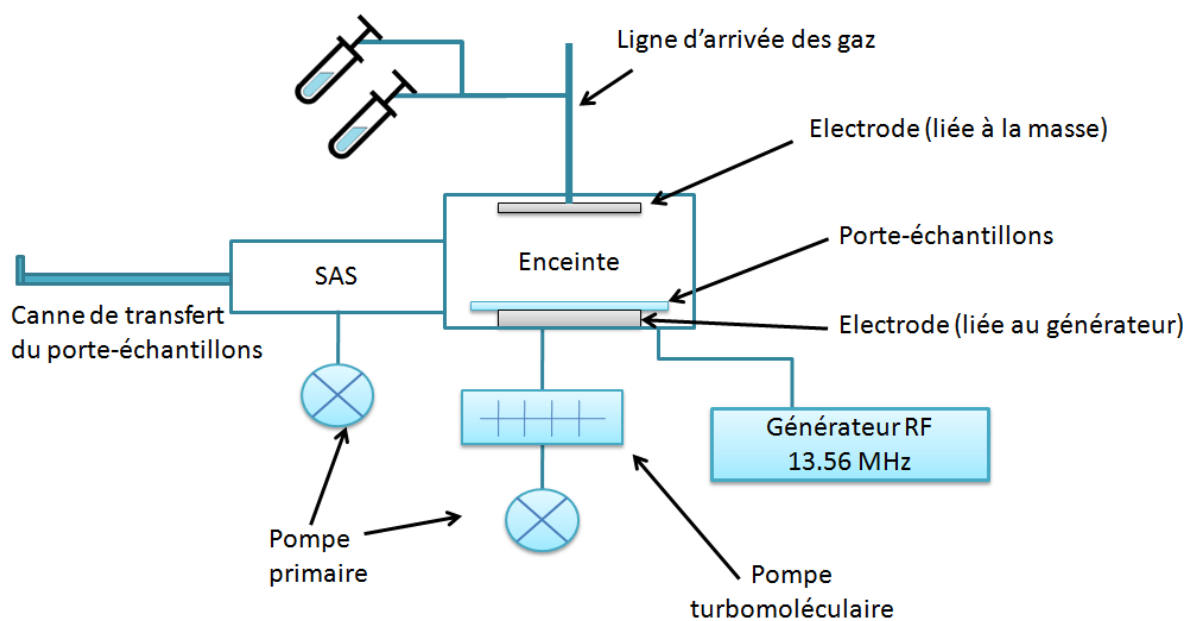


Figure 1. Représentation schématique du réacteur plasma

Les substrats (Tableau 2) sont déposés sur le porte-échantillons dans le sas, la pompe primaire reliée au sas est mise en marche. Lorsque la pression du sas est au-dessous de 10^{-2} mbar, l'échantillon peut être transféré dans l'enceinte à l'aide d'une canne de transfert. L'enceinte cylindrique (28 cm de diamètre et 6,15 L de volume) comporte deux électrodes circulaires parallèles (20 cm de diamètre) séparées de 12,8 cm, l'ensemble est en aluminium. Le porte-échantillon est posé sur l'électrode inférieure reliée au générateur RF. Après la fermeture de la vanne, le pompage turbomoléculaire est amorcé jusqu'à l'obtention d'une

pression de l'ordre de 7.10^{-6} Torr (mesuré par une jauge Pfeiffer), la ligne d'arrivée des gaz est alors ouverte. L'anneau d'injection est situé au-dessus du porte-échantillon. La pression des gaz et des précurseurs est contrôlée par une jauge (Leybold). Tous les précurseurs utilisés dans cette étude sont vaporisés à la température ambiante (Tableau 1). Une boîte d'accord en impédance est intercalée entre l'électrode et le générateur RF permettant de minimiser la puissance réfléchie. Dans le cas de la polymérisation en mode pulsé, un générateur RF (Advanced Energy, Cesar 133) est utilisé avec un réglage manuel de l'accord d'impédance.

I.2.2. Réacteur EVA 450 Alliance Concept

Le réacteur plasma EVA 450 à couplage capacitif utilisé pour le dépôt sur les phares est présenté sur la Figure 2. Il est composé d'un système de pompage, d'un bâti de contrôle et d'une enceinte. Le vide dans le réacteur est assuré par : une pompe primaire (Alcatel 2063 CP), une pompe turbo moléculaire (Alcatel CFV 900) surmontée d'une vanne papillon (Meivac VQ-SM) servant de contrôle de la pression dans le réacteur. Le bâti de contrôle contient le contrôleur associé à la vanne papillon, un contrôleur de vide (vanne papillon Meivac VQ-SM), un contrôleur de débit (MKS 247), le contrôleur associé à la pompe secondaire (Alcatel CFV 900 Turbo) et un générateur Huttinger RF CPG 600 RF qui produit une puissance électrique continue. Afin de générer une puissance en mode pulsé, un générateur Advanced Energy CAESAR 133 300W 13,56 MHz est utilisé pour l'élaboration des couches barrière et antibuée. L'enceinte du réacteur comporte deux électrodes verticales séparées de 25 cm, un porte-échantillon en téflon qui peut tourner sur lui-même verticalement durant le dépôt (Figure 3). Deux jauges sont montées sur le réacteur. Une première jauge combinée travaillant dans la gamme $10^3 - 10^{-7}$ mbar (MPC 401) est utilisée comme signal pour effectuer le processus de pompage vide primaire et secondaire. Une seconde jauge capacitive travaillant dans la gamme $10^{-2} - 10^{-9}$ mbar (CMR 361) est utilisée pour mesurer les

pressions partielles des gaz et des vapeurs des monomères dans l'enceinte. Les procédures plasma peuvent être lancées une fois que la pression dans l'enceinte est à 10^{-5} mbar.



Figure 2. Représentation du réacteur plasma EVA 450 (Alliance concept)

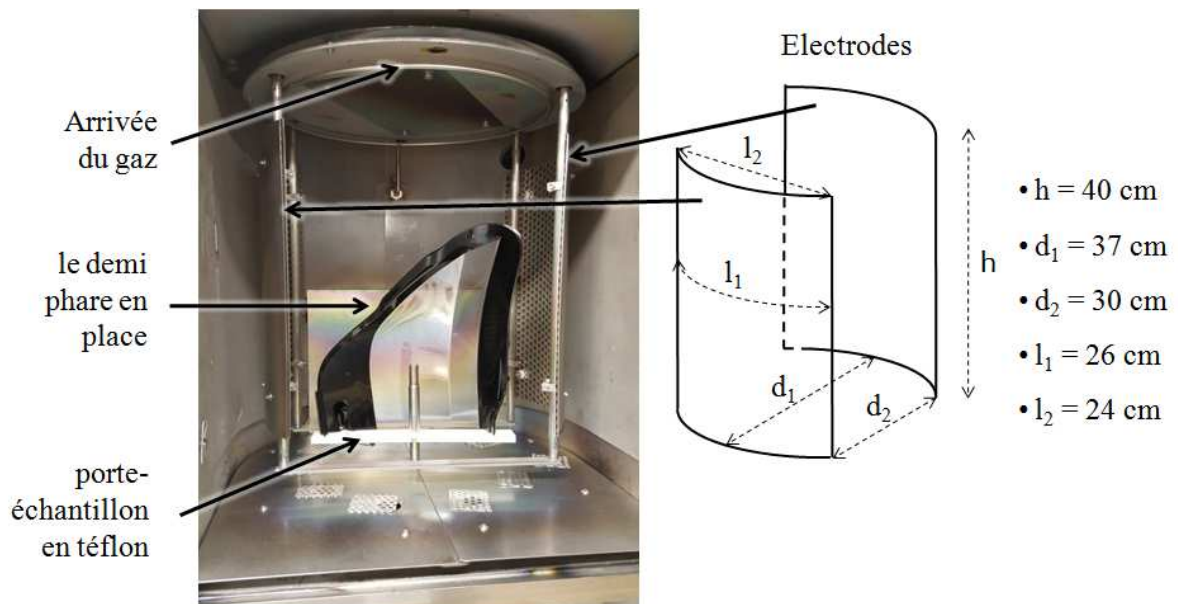


Figure 3. Représentation de l'enceinte du réacteur plasma EVA 450

1.3. Les paramètres plasma

L'élaboration des couches minces plasma dans ce travail est effectuée en mode continu pour les couches barrières ou en mode pulsé pour les couches antibuée. Les paramètres expérimentaux communs à ces deux modes sont la puissance de décharge (P , W) et le temps du dépôt (t , min). Dans le mode pulsé, il est possible de varier le temps de décharge (plasma allumé) et de post-décharge (plasma éteint) de la microseconde ($17 \mu\text{s}$ est le minimum de notre réacteur) à plusieurs secondes. Dans la phase d'allumage du plasma (time on ou temps de décharge, t_{on}), il y a création d'espèces réactives alors que pendant la phase d'extinction du plasma (time off ou temps de post-décharge, t_{off}), seules sont présentes les espèces ayant une durée de vie suffisamment longue (radicaux). La croissance des chaînes du polymère plasma s'apparente alors une polymérisation radicalaire conventionnelle. La décharge plasma en mode pulsé est alors caractérisée par le rapport cyclique ou duty cycle ($d.c.$, %) qui est le rapport entre time on (t_{on}) et la période d'un pulse ($t_{on} + t_{off}$) ainsi que par la fréquence (f , Hz) qui est l'inverse de la somme du time on et time off.

1.4. Détermination de la proportion des comonomères dans la phase plasma

Dans le cas de la copolymérisation, le premier précurseur est injecté jusqu'à la pression désirée, puis, le deuxième précurseur est introduit. La pression partielle de chaque gaz a été déterminée comme étant la différence de pression totale avant et après l'introduction. Le pourcentage du comonomère A dans la phase plasma (A / B) est obtenue par la relation suivante :

$$\%A = \frac{p_A}{p_A + p_B} \times 100$$

(p_A : pression partielle du précurseur A ; p_B : pression partielle du précurseur B)

1.5. Procédure générale du dépôt

Les gaz (Ar et O₂, Air Liquide) et les vapeurs des précurseurs (HMDSO, TMCTS, TEOFS, DAME, AA, HDFD) ont été injectés à travers une douche à électrode intégrée, au-dessus de la chambre de réaction. Pour une meilleure adhésion, les surfaces de PC ont été activées par un plasma d'argon à $P = 100$ W, $p = 0,02$ Torr et $3 \cdot 10^{-3}$ mbar pour le réacteur laboratoire et AC respectivement, pendant 30 s.

Pour tous les dépôts, la pression totale est fixée à 0,02 Torr.

Après chaque (co)polymérisation plasma, l'enceinte en présence du porte-échantillon est nettoyée avec un plasma d'argon, puis un plasma de dioxygène à $P = 100$ W, $p = 0,02$ Torr et $3 \cdot 10^{-3}$ mbar pour le réacteur laboratoire et AC, respectivement, pendant 15-20 min.

II. Techniques d'analyses

II.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur les ondes infrarouges qui s'étendent de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ($2,5 \text{ }\mu\text{m}$ à $25 \text{ }\mu\text{m}$). Quand une onde infrarouge est envoyée sur une molécule, cette dernière absorbe une partie de l'onde selon les liaisons présentes dans la molécule. L'absorption du rayonnement infrarouge ne peut avoir lieu que si sa longueur d'onde correspond à l'énergie associée à un mode particulier de vibration de la molécule. C'est entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} que la majorité des composés organiques produisent un spectre d'absorption unique. La spectroscopie FTIR est donc une technique qui donne une idée des groupements chimiques d'un échantillon, mais ne peut pas déterminer à elle seule la constitution exacte de celui-ci. Il existe différents modes de FTIR : transmission, réflectance diffuse (DRIFTS), réflectance spéculaire et réflectance totale atténuée (ATR).

Les (co)polymères plasma dans notre cas ont été déposés directement sur des pastilles de KBr (bromure de potassium, 99,99%, Sigma-Aldrich) préalablement réalisées. Les spectres IRTF ont été réalisés en mode transmission avec un spectromètre VERTEX 70V (Bruker). Les mesures ont été effectuées entre 4000 et 400 cm^{-1} sur 32 scans avec une résolution moyenne de 2 cm^{-1} . Les spectres ont été traités avec le logiciel Opus pour la correction de la ligne de base et la soustraction $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$.

Dans ce type d'appareillage, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson (Figure 4). Dans l'interféromètre, le faisceau arrive sur la séparatrice qui le divise en deux faisceaux (Beamsplitter en quartz). Un des faisceaux parcourt un chemin optique fixe, l'autre un chemin optique de longueur variable à cause d'un miroir mobile, avant d'être recombinaisonnés, de traverser l'échantillon et de frapper le détecteur. Quand la différence de chemin optique entre les faisceaux correspond à un multiple entier de la longueur d'ondes d'une bande, on obtient une interférence constructive. Une interférence négative est obtenue lorsque la différence correspond à un multiple entier impair du quart de la longueur d'onde. L'ensemble de ces interférences positives et négatives transmises à travers un signal complexe produit un interférogramme à partir duquel le spectre est calculé par transformée de Fourier. Connaissant l'identité spectrale des liaisons chimiques (cétone, cycle aromatique...), on est capable de déterminer les liaisons chimiques présentes dans l'échantillon étudié. En effet, chaque type de liaison existe à une certaine longueur d'onde, il suffira de lire le spectre et ainsi d'identifier les liaisons existantes.

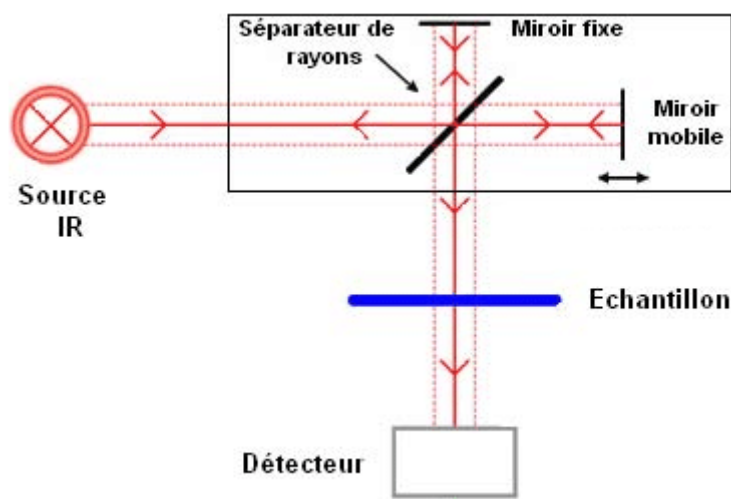


Figure 4. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode transmission

II.2. Spectroscopie de photoélectrons X

La Spectroscopie photoélectronique par rayons X (analyse XPS, abréviation de « *X-ray Photoelectron Spectroscopy* »), également appelée Spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA, abréviation de « *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis* ») sert à déterminer la composition atomique quantitative et la composition chimique. C'est une technique analytique des surfaces avec une profondeur d'échantillonnage allant de la surface jusqu'à 1 à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. La nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques sont obtenus par traitement des données. Cette technique d'analyse est non destructive.

La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques (Figure 5). Ces photons X sont absorbés par la matière, l'énergie transférée $h\nu$ sert, entre autres, à exciter les électrons de cœur des atomes présents:

$$h\nu = E_i + E_c$$

avec E_l et E_c , énergie de liaison et énergie cinétique de l'électron excité, respectivement. E_l est caractéristique d'une couche électronique donnée pour un élément donné. En fixant $h\nu$ et en mesurant E_c , il est possible de remonter à E_l donc à la nature de l'atome excité.

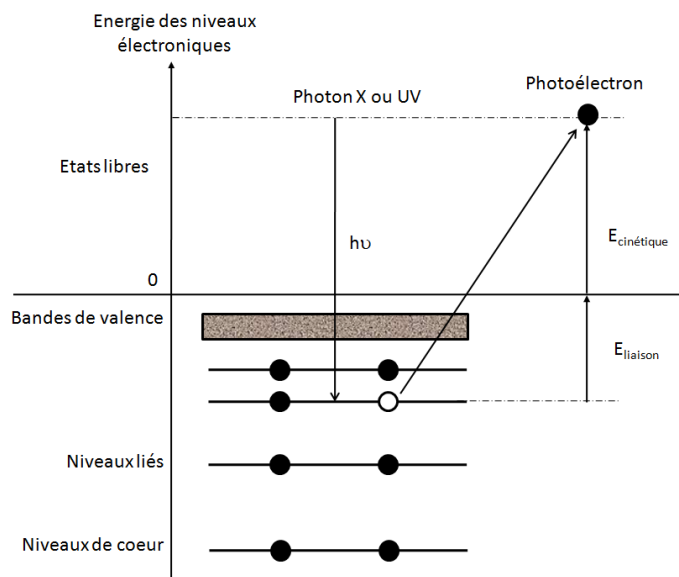


Figure 5. Principe de la mesure de photoélectrons par émission de rayons X

Les différents films plasma déposés sur des substrats PC ont été analysés par XPS (Kratos Axis Nova, Royaume-Uni) à l'Institut des Matériaux de Nantes, en France. La photoémission est excitée par un faisceau monochromatique de Al $K\alpha$. Les spectres ont été enregistrés avec l'angle d'émission d'électrons à 90° par rapport à la surface de l'échantillon. Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour le traitement des spectres : la décomposition et la quantification des pics. Pour la décomposition des spectres des atomes, la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) pour les pics gaussiens a été maintenue constante pour toutes les composantes d'un spectre donné. La précision de la quantification élémentaire est de 5%.

II.3. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le principe de fonctionnement de l'AFM repose sur les mesures des différentes forces d'interaction (forces de répulsion ionique, forces de Van der Waals, forces électrostatiques,

etc...) entre les atomes de la surface à étudier et les atomes constituant la pointe sonde nanométrique, fixée au micro-levier (Figure 6). Une fois la pointe à proximité d'une surface, le laser est réfléchi sur la lame et vient rencontrer un des quatre cadrans de la photodiode. La déviation sur cette photodiode est proportionnelle à l'intensité des forces entre la surface et la pointe.

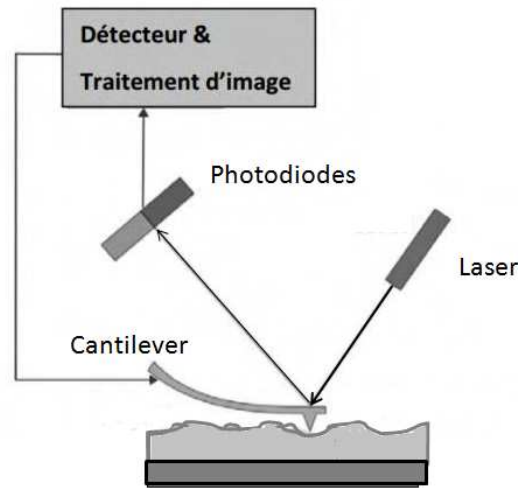


Figure 6. Principe de la mesure de microscopie à la force atomique

Les microscopes à force atomique peuvent être utilisés selon différents modes : le mode contact, le mode contact intermittent et le mode non contact. Le mode contact intermittent ou « tapping », que nous avons utilisé, consiste à faire vibrer le levier à sa fréquence propre de résonance (de l'ordre de 50-100 kHz), avec une certaine amplitude. Lorsque la pointe interagit avec la surface, l'amplitude d'oscillation du levier diminue. L'appareil mesure cette différence d'amplitude, ce qui permet d'obtenir des informations sur l'échantillon à analyser comme sa rugosité ou sa hauteur par exemple. Un rétrocontrôle est ensuite effectué pour ajuster la hauteur de l'échantillon et poursuivre les mesures afin de minimiser l'usure de la pointe. Une image topographique tridimensionnelle peut ainsi être obtenue.

La mesure d'épaisseur des différentes couches déposées sur Si / SiO₂ a été réalisée grâce à la machine AFM (Bruker Innova). Avant le dépôt, le substrat est partiellement masqué par

le scotch. Après le traitement au plasma, le scotch a été retiré et la différence de niveaux correspond à l'épaisseur du dépôt. Une zone de 50 x 50 μm^2 a été balayée à l'air ambiant. L'épaisseur du film a été déterminée à l'aide du logiciel Gwyddion.

II.4. Mesure des angles de contact

Des gouttes d'eau reposant sur une surface solide peuvent montrer un effet de mouillabilité ou non. En considérant une goutte sessile sur une surface idéale, solide et homogène (Figure 7), trois interfaces différentes existent et sont décrites par les énergies libres de surfaces (J/m^2 ou N/m) correspondantes : γ^{sl} est l'énergie libre d'interface solide-liquide, γ^{lv} est l'énergie libre d'interface liquide-vapeur, γ^{sv} est l'énergie libre d'interface solide-vapeur. Le liquide repose sur la surface solide à un angle de contact d'équilibre, θ .

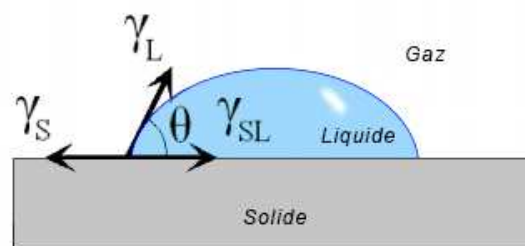


Figure 7. Principe de mesure de l'angle de contact

Chacune des interfaces décrit la ligne de contact d'une manière à ce que l'aire correspondante d'interface soit minimisée. En observant l'équilibre des forces, on obtient l'équation de Young suivante :

$$\gamma^{\text{lv}} \cos \theta = \gamma^{\text{sv}} - \gamma^{\text{sl}}$$

L'équation de Young montre une relation entre l'angle de contact d'équilibre avec les énergies libres de surface. En général, les surfaces avec une énergie libre de surface faible sont hydrophobes, et les surfaces avec une énergie libre de surface grande sont hydrophiles.

Le dispositif utilisé pour la mesure des angles de contact dans notre travail est un goniomètre Ramé-Hart modèle 100-00-230. Nous avons utilisé l'eau ultrapure pour suivre l'influence du vieillissement sur la nature des couches barrières. Les propriétés hydrophile et oléophobe de la surface ont été mesurées par deux liquides, l'eau ultrapure et l'hexadécane. Le volume de la goutte liquide est de 3 μ L. Chaque résultat est la moyenne de 10 mesures sur deux côtés de 5 gouttes.

II.5. Test à la vapeur d'eau

Les propriétés anti-buée des films minces ont été vérifiées à l'aide d'un protocole dérivé de la norme ISO EN 168. Les échantillons ont été maintenus 5 cm au-dessus de l'eau chaude à 60°C pendant 1 min, puis la transmittance (T) du film a été mesurée à $\lambda = 550$ nm en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible (Varian Cary 100 Scan). La nature de la condensation de l'eau a été observée et classée selon : «buée» ou «légère buée» ou «anti-buée».

II.6. Procédures de vieillissement

Les couches barrière déposées sur les pastilles de KBr et les substrats de PC ont été stockés dans deux conditions différentes : atmosphère ambiante et pression réduite à 740 mmHg (0,09 MPa) pendant 30 jours. L'évolution de la structure chimique et la mouillabilité du film mince ont été suivies par spectroscopie FTIR et mesure de l'angle de contact avec l'eau.

Les films PC revêtus antibuée sont vieillis selon deux procédures :

- Vieillissement 5CF : Les films PC revêtus sont déposés dans une enceinte climatique pour effectuer le cycle suivant : [16 h à 85°C et 95% d'humidité] - [3 h à -20°C et 75%

d'humidité] - [6 h à 85°C et 5% d'humidité]. Ce cycle est répété 5 fois. Le temps est de 1h45 entre chaque température.

- Vieillessement 10 jours dans l'eau distillée à 60°C : Les films PC revêtus sont mis dans un cristallisateur contenant de l'eau distillée et déposés dans une étuve à 60°C pendant 10 jours.

Après les deux procédures de vieillissement, les PC revêtus ont été stockés dans un environnement ambiant pendant 24 h, puis la propriété anti-buée a été évaluée par mesures de mouillabilité et par le test à la vapeur d'eau.

Chapitre III :

***How the chemical structure of the
plasma-deposited SiO_x films
modifies its stability and barrier
properties thanks FTIR study***

How the chemical structure of the plasma-deposited SiO_x films modifies its stability and barrier properties thanks FTIR study

T. H. Tran^{a)}, D. B. Au^{a)}, B. Diawara^{b)}, K. Fatyeyeva^{b)}, S. Marais^{b)}, J. Ortiz^{c)}, D. Debarnot^{a)}, F. Poncin-Epaillard^{a,*}

- a) Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) - UMR 6283 CNRS, Le Mans Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France
- b) Normandie Univ., Unirouen, INSA Rouen, CNRS, PBS, 76000 Rouen, France
- c) VIS - Lighting Headquarters - 34 rue Saint André, 93000 Bobigny, France

**Corresponding author:* Fabienne.Poncin-Epaillard@univ-lemans.fr

Abstract

Organosilicon thin films issued from the gas mixture of dioxygen and hexamethyldisiloxane (HMDSO), 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS), or fluorotriethoxysilane (FTEOS) deposited on polycarbonate (PC) substrate were obtained thanks to a RF plasma source. The chemical structure of the two types of inorganic SiO_x (HMDSO/O₂, TMCTS/O₂) and fluorinated SiO_xC_yF_z (FTEOS/O₂, FTEOS/O₂/TMCTS) coatings have been investigated by FTIR, XPS spectroscopies and wettability measurement. Network structure and density of SiO_x and SiO_xC_yF_z thin films were discussed as function of the νSiOSi band shifting observed in their respective FTIR spectra. The influence of the various plasma parameters such as discharge power, precursor/O₂ ratio, duration was carried out in order to optimize the growth of both inorganic and fluorinated thin films. The ageing of such layers either at ambient atmosphere or even at reduced pressure showed a chemical

alteration of the thin films surface and bulk, which stabilizes after 15 days. Such phenomenon was explained by the hydrophobicity recovery that may induce the observed network alteration. Permeation of water, dioxygen and their consequent barrier behaviors of treated PC films were interpreted in terms of coating structure and composition; then TMCTS was identified as the most efficient precursor for enhancing water barrier property.

Key-words: inorganic silicon; fluorinated silicon; PECVD; density; permeation.

I. Introduction

Over the last few years, there has been a lot of development in area of new barrier coating technologies. The innovations were developed in three major axes: (a) thin coatings; (b) new barrier polymers, (c) nanocomposite materials [1,2]. Among these, the deposition of organosilicon thin film onto plastic substrates focused more and more attention because of the high barrier property towards to the dioxygen gas (or other permeant molecules) but also because of the optical property of the synthesized layer [3,4]. The barrier thin film can be produced either by physical vapor deposition (PVD) [5,6], such as the sputtering or the evaporation assisted by an electron beam of a solid precursor, or by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of gaseous organosilane and dioxygen mixture [4,7,8].

The literature reported that inorganic SiO_x layer deposited by PECVD is considered as one of the best barrier coatings thanks to its dense structure. Different natures of transparent (inorganic SiO_x and organic $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$) deposits from different precursors (silane or siloxane compound) have been investigated [3,4,7,8]. The improvement in barrier properties depends on the deposition process, i.e. the plasma parameters for the plasma technology. A. Grüniger *et al* [3] demonstrated that the HMDSO/ O_2 RF (Radio Frequency) plasma is more efficient than MW (Microwave) source in terms of resistance to the dioxygen transmission rate (OTR) which respectively varied from 0.61 to 11.7 cm^3 (STP) m^{-2} day^{-1} . Such resistance was related

to the density which is higher for RF (2.03 g.cm^{-3}) compared to MW (1.80 g.cm^{-3}) [3]. The OTR value is also decreased with the increase of RF power and dioxygen addition. Indeed, a high proportion of dioxygen in HMDSO/O₂ mixture, from 1/3 to 1/18, is needed for increasing the density [3,9] since the oxygen atoms in the plasma phase ablate the carbon moieties and therefore reduce the carbon/silica ratio in the film from 0.47 to 0.26 [9]. However, the diffusion through the thin film seems to be governed by pinholes defects. These pinholes were related to the presence of carbon and hydrogen atoms in the bulk structure [10,11]. Indeed, pure inorganic SiO_x type coating showed a gas barrier effect higher than for their organic SiO_xC_yH_z type. In the same way, Charifou *et al.* [7] showed that the OTR values of thin films from trimethylsilane (TMS) and hexamethyldisiloxane (HMDSO) precursors were lower with inorganic coating type (0.07 and $0.2 \text{ cm}^3 \text{ (STP) m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) compared with their equivalent organic coating type (0.94 and $1.11 \text{ cm}^3 \text{ (STP) m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) and for which films were elaborated with a dioxygen partial pressure lower 10 times in the mixture.

Besides the influence of the inorganic character of the barrier layer, the fluorination of the polymer surface can improve the barrier property of the plastic substrate. Indeed, the influence of hydrophobic plasma-treatment (CF₄, CF₄ / H₂, CF₄ / C₂H₂, or SF₆) onto the polylactic acid (PLA) or the poly(ethylene-co-vinyl alcohol) (EVOH) films surface were investigated for such a purpose [12-13]. Such a simple fluorine atom grafting induces the increase of the hydrophobicity of plastic films surface that leads to the decrease of their water permeability. N. Tenn *et al* found that the hydrophobicity was significantly improved after plasma treatment and the water permeability of some of these PLA plasma-treated films was decreased down to 28 % [13]. Furthermore, the *ab initio* MO method described an improving water resistance of SiOF film [14]. Consequently, carbon and fluorine-doped silicon oxide (SiO₂:C,F) films have been deposited from mixture of tetraethoxysilane (TEOS), C₄F₈ and Ar thanks plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) [15]. Such a study showed that

the film containing more SiF bonds than SiF₂ ones had excellent resistance to water and thermal stability. As an illustration, plasmas rich in fluorine atoms, by adding CF₄ to SiH₄/N₂O, led rather to the formation of Si-F bond than Si-F₂ and also competed the Si-OH appearance. As a consequence, the prepared films presented a lower water absorption of the film [16].

The aim of this work is to study the influence of the two types of organosilicon thin film, the inorganic SiO_x one and the fluorinated silicon SiO_xC_yF_z as function of their density and their hydrophobic character. The density characterized by the Si-O-Si conformation will be determined by varying the plasma parameters and the chemical structure of the precursors. Two precursors were selected: the linear hexamethyldisiloxane (HMDSO) and the cyclic 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS), the latter having a lower carbon proportion. The hydrophobic character of SiO_xC_yF_z layer will be modulated thanks the homopolymerization of fluorotriethoxysilane (FTEOS) or its copolymerization with TMCTS. Their resulting water and dioxygen permeation properties will be described. Furthermore, the discussion will also be focused on the long-term stability of such layers and how the ageing run in different atmospheres could modify either the network structure or the hydrophobicity behavior.

II. Experimental part

II.1. Elaboration of SiO_x and SiO_xF_y thin layers

Hexamethyldisiloxane (HMDSO, (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃, Sigma Aldrich France, ≥ 98% purity), 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS, (HSiCH₃O)₄, Sigma Aldrich France, ≥ 99.5 % purity), fluorotriethoxysilane (FTEOS, (CH₃CH₂O)₃SiF, Alfa Aesar France, ≥ 95 % purity), O₂ (99.99 % purity, Air Liquid), Ar (99.99% purity, Air Liquid) were used as received.

Coatings were directly deposited on PC substrates for wettability measurement, on Si/SiO₂ wafer for XPS spectroscopy and on pressed KBr pellets for FTIR spectroscopy.

Plasma was excited with a radio-frequency (RF-power 13.56 MHz) capacitive coupling plasma reactor (MG300S, Plassys) consisting in a cylindrical aluminum chamber (28 cm in diameter and 6.15 L volume) with two parallel circular electrodes (20 cm in diameter and are separated by 12.8 cm). The substrates were positioned on the cathode (lower electrode) during the film formation process. In order to ensure good adhesion of the deposit, the polymer substrate surface was pre-activated by plasma Ar (flow: $F_{Ar} = 10$ sccm, discharge power $P = 100$ W, duration $t = 30$ s). Then, the evaporated precursor (HMDSO, TMCTS, FTEOS) and dioxygen were simultaneously but independently injected at the top of the chamber thanks to an electrode-integrated shower. Chamber pressure was detected by a gauge. Precursor gas was injected and detected his pressure, then O₂ gas was added as follows a desired ratio. Dioxygen partial pressure was calculated as the difference between total pressure and precursor pressure. In case of copolymer FTEOS/O₂/TMCTS, TMCTS gas was injected after FTEOS gas introduce and before O₂ addition. Thus, pressure partial of each gas was determined as the difference of total pressure before and after his introduce in mixture. The chamber pressure was maintained constant at 0.02 Torr during the plasma polymerization process. The following plasma parameters were varied: pressure ratio of precursor to O₂ (r , from 1:1 to 1:7.5), discharge power (P from 50 to 150 W), deposition time (t from 1 to 5 min).

Organosilicon deposited onto KBr pellets and PC substrates were storage under two different condition: room atmosphere and at reduced pressure at 740mm of Hg (0.09MPa) during 30 days. Chemical and wettability evolution of thin film were followed by FTIR spectroscopy and water contact angle measurement.

II.2. Film characterization

FTIR spectroscopy

Information on structure and compositional properties of the SiO_x and $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ onto transparent KBr pellets was obtained from Bruker Vertex 70v spectrometer with 2 cm^{-1} resolution in the range $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, 20 scans were averaged. The FTIR measurements were done approximately 10 min after removing the sample from the reactor. Spectra were treated with Opus software for baseline correction and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ subtraction. All the spectra were normalized by the thickness of the thin film.

Water contact angle measurements

Wettability of the thin films on PC substrate was carried out by using a goniometer with $3\mu\text{l}$ high purity water drops (MilliQ Water System, resistivity $18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$). Measurements were made on both sides of the drop and were averaged. Each result is the average of five experiments.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

The different films plasma deposited onto Si/SiO₂ wafers were analysed by XPS (Kratos Axis Nova, UK) at the Institut des Matériaux de Nantes, France. The photoemission was excited by a monochromatic Al K α beam. The spectra were recorded with the electron emission angle at 90° relative to the sample surface. All binding energies (BEs) were referenced to the C1s hydrocarbon peak of C-C at 285 eV. In curve fitting, the line width (full width at half-maximum, FWHM) for the Gaussian peaks was maintained constant for all components in a particular spectrum. The elemental quantification accuracy was 5%.

Atomic force microscopy (AFM)

The thickness of the coating layer was determined on Si/SiO₂ wafer deposited organosilicon thin film from AFM (Bruker Innova). A mask was placed on a part of the substrate before the deposition. Once the deposition was finished, the mask was removed and

the top level corresponds to the thickness of the organosilicon film. Areas of $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ of the coated Si/SiO₂ substrate were scanned in tapping mode at ambient air. The film thickness was determined using Gwyddion software.

Water permeation measurements

Water permeation kinetics through the PC film before and after deposited SiO_x and SiO_xC_yF_z were measured at 25°C using the permeadiffusiometer at PBS laboratory, Rouen, France [17]. After a drying step with a dry dinitrogen, the upstream compartment of the permeation cell containing the film was filled with the liquid water (MilliQ water system, resistivity 18 MΩ cm⁻¹). The water transfer through the PC film was measured as a function of the time by controlling the variation of the dew-point temperature remains constant for a long time, which corresponds to the steady state of the water permeation flux. The permeability coefficient P (expressed in Barrer unit : 10⁻¹⁰ cm³(STP).cm.cm⁻².s⁻¹.cmHg⁻¹) was then determined from the product of the stationary flux by the film thickness and divided by the difference in water activity on both sides of the film (liquid water in upper side and nitrogen gas in downside, so $\Delta a=1$).

Dioxygen permeation measurements

The PC film was firstly dried for 17 h under vacuum then placed between the upstream and the downstream part of the permeation cell. Dioxygen gas was introduced into the cell upstream compartment until the steady state is measured by a pressure sensor at the downstream part. The dioxygen permeability P determined the gas quantity passing through the film was calculated by “Time-lag” method.

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.1. Chemical structure of SiO_x and $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ (co)polymers

The influence of the plasma parameters was studied in order to obtain a low carbon and hydrogen contents and in the case of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ layer to preserve the fluorine concentration. In a first approach, the chemical structure of deposited films (HMDSO/ O_2 , TMCTS/ O_2 , FTEOS/ O_2 , FTEOS/ O_2 /TMCTS) at fixed plasma parameters ($P = 100\text{W}$, $t = 2$ min) with $r = 1/5$, $1/5$, $1/1$, $4/4/1$ respectively is given in Fig. 1, thanks to FTIR spectroscopy. In Table 1, all vibration bands are assigned. Spectra (Fig. 1, left) and Table 1 show three modes of Si-O-Si vibration bond at about 1060 , 800 and 460 cm^{-1} corresponding respectively to the stretching, bending, and rocking vibration modes. The Si-OH (stretch), Si-H (stretch), C=C (stretch), CH_3 (bend) groups are also identified on $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ type spectra thanks to the vibration peaks at around $3500 - 3750$, 2250 , $1623 - 1619$, 1383 cm^{-1} band, respectively. Apparently, the hydrocarbon proportion associated to the intensity of 2925 and 1383 cm^{-1} FTIR bands in the fluorinated copolymer seems to be lower as the CH_3 band is lower compared to that one of FETOS/ O_2 . The main effect of the fluorine incorporation is the appearance of the vibration band ranging from about 900 to 1000 cm^{-1} on FTEOS/ O_2 and FTEOS/ O_2 /TMCTS spectra ; assigned to the contribution of stretching vibration of Si-F_x groups.

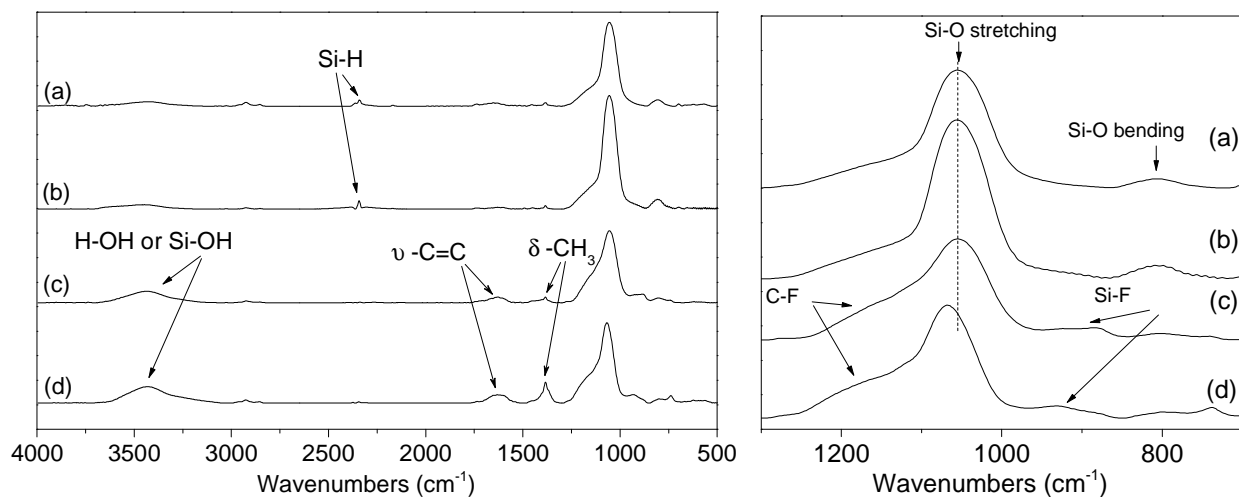


Fig. 1 FTIR spectra (left) and its zoom between 1300 - 700 cm^{-1} (right) of films deposited from (a) HMDSO/ O_2 (1/5), (b) TMCTS/ O_2 (1/5), (c) TMCTS/ O_2 /FTEOS (1/4/4) and (d) FTEOS/ O_2 (1/1) ($P = 100\text{W}$, $p = 0.02$ torr, $t = 2$ min)

Table 1 FTIR band assignment of SiO_x and SiO_xF_y plasma films ($P = 100\text{ W}$, $p = 0.02$ torr, $t = 2$ min)

Assignment	IR absorption (cm^{-1})			
	HMDSO/ O_2	TMCTS/ O_2	FTEOS/ O_2 /TMCTS	FTEOS/ O_2
OH stretch	3440 (w)	3440 (w)	3440 (s)	3440 (s)
CH_3 stretch	2925 (w)	2925 (w)	2925 (w)	2925 (w)
SiH stretch	2343 (w)	2343 (w)	-	-
C=C stretch	1623 (w)	1619 (w)	1623 (s)	1623 (s)
CH_3 bend	1383 (w)	1383 (w)	1383 (w)	1383 (s)
SiOSi stretch	1055 (vs)	1055 (vs)	1055 (vs)	1068 (vs)
SiF stretch	-	-	922 (w)	922 (w)
SiOSi bend	800 (w)	800 (w)	800 (w)	800 (w)
SiC bend	-	-	740 (w)	740 (w)

w: weak intensity, s; strong intensity, vs : very strong intensity

This detailed FTIR study highlights two features : the shift of ν_{SiO} wavenumber maximum to higher or lower wavenumbers compared to the peak position of purely SiO_2 structure (1060 cm^{-1}) [4,18] and the broadening of this main band.

As stated above, the fluorine and carbon attachment in FTEOS/ O_2 deposit modifies the Si-O-Si band position to higher position (1068 cm^{-1}) while the Si-O-Si stretching band is centered at 1055 cm^{-1} (lower value) for TMCTS/ O_2 and HMDSO/ O_2 , TMCTS/ O_2 /FTEOS (Fig. 1, right). Such a Si-O stretching frequency shift is related to the alteration of the bonding properties of inorganic structure, such as the bond angle and the bond length [4,19,20]. The predictive model [21] based on the local atomic structure, in particular the bond angle 2θ , at the intertetrahedral bridging oxygen atom sites, showed that the average or central frequency of the SiOSi-stretching vibration is expressed as :

$$\nu = \nu_0 \sin\theta, \text{ (Eq. 1)}$$

where $\nu_0 = 1116.5 \text{ cm}^{-1}$ (experimentally obtained for $\theta = 75^\circ$ in thermal silica films) [21]. From Eq. (1), as ν increases, θ also increases and indicates that the network structure is more relaxed. Furthermore, Y. Kim *et al* [22] introduced the “bonding structure model” based on the atomic “electro-negativity”. The fluorine attachment will lead to a different polarization and will distort the Si-O-Si bond and will induce the shift of Si-O-Si stretching band to a higher wavenumber [23,24]. The opposite effect is observed with the presence of carbon or hydrogen atoms (such as Si-H bond whose vibration mode is centered at 2343 cm^{-1}) because of their lower electron-negativity than oxygen and fluorine ones [4,22,25].

The second feature is associated to the Si-O-Si band broadening which is bigger for the fluorinated layers. According to P.G. Pai *et al* [26], this has to be related to a statistical distribution of different bonding arrangements at each silicon atom site induced by the presence of carbon and fluorine atoms and leading to the formation of defects in the SiO_x

network. Higher the proportion of F or C and O atoms is, broader the Si-O-Si band is. So, these layers should be considered organic rather than inorganic and dense.

The chemical structure of the surface of the four deposits was acquired by X-ray photoelectron spectroscopy analysis. The elemental composition from the broad XPS spectra is given in Table 2. In such selected plasma parameters, the layers respectively have these stoichiometries: $\text{SiO}_{1.5}\text{C}_{0.1}$ for TMCTS/ O_2 , $\text{SiO}_{1.3}\text{C}_{0.1}$ for HMDSO/ O_2 , $\text{SiO}_{1.4}\text{C}_{0.8}\text{F}_{0.1}$ for FTEOS/ O_2 /TMCTS and $\text{SiO}_{1.5}\text{C}_{1.4}\text{F}_{0.1}$ for FTEOS/ O_2 . Higher carbon concentration is found in the case of fluorinated $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ type, around 24.3 for the fluorinated homopolymer and 36.5% for the copolymer, compared to SiO_x type, lower than 5%. Such a behavior for all cases could be explained by an insufficient proportion of dioxygen in the plasma phase to remove the carbon part. Indeed, pure silica (SiO_2) would provide an O/Si ratio of 2 while the ratio of two inorganic and unfluorinated SiO_x layers, is lower around 1.3 - 1.5. These results confirm the presence of CH_3 and Si-H vibration bands observed on FTIR spectra (Fig. 1 and Table 1). In case of fluorinated $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ type, the plasma copolymerization of TMCTS and FTEOS reduces carbon content (36.5% for the homopolymer and 24.3% for the copolymer) and therefore enhances the silica proportion compared to the plasma homopolymerization of FTEOS. Thin film issued from the cyclic monomer was found as the most inorganic structure thanks to a higher O/Si and a lower C/Si ratio. This might be explained by the elemental composition of both precursors, the cyclic one bearing less carbon atoms and more oxygen ones. As a conclusion and since the film density is related to the stoichiometry [27], the lower C/Si ratio indicates a more and more dense network than with silicon oxide (FTEOS/ O_2 < FTEOS/ O_2 /TMCTS < HMDSO/ O_2 < TMCTS/ O_2 respectively) films.

Table 2 Atomic concentration and ratio of films deposited from HMDSO/O₂ (1/5), TMCTS/O₂ (1/5), TMCTS/O₂/FTEOS (1/4/4) and FTEOS/O₂ (1/1) ($P = 100\text{W}$, $p = 0.02\text{ torr}$, $t = 2\text{ min}$)

	Atomic concentration (%)				C/Si	O/Si	F/Si
	C _{1s}	O _{2s}	Si _{1s}	F _{1s}			
HMDSO/O ₂	4.5 ± 0.2	54.3 ± 2.7	41.3 ± 2.1	–	0.1	1.3	–
TMCTS/O ₂	3.4 ± 0.2	57.8 ± 2.9	38.9 ± 1.9	–	0.1	1.5	–
FTEOS/O ₂ /TMCTS	24.3 ± 1.2	42.8 ± 1.7	30.8 ± 1.5	2.0 ± 0.1	0.8	1.4	0.1
FTEOS/O ₂	36.5 ± 1.8	36.9 ± 1.8	24.9 ± 1.2	1.7 ± 0.1	1.5	1.5	0.1

To obtain a better insight into the chemical bonds of the organosilicon surfaces, high resolution O_{1s} and Si_{2p} spectra were performed and results reported in Table 3. The decomposed O_{1s} peak presents two substructures whose bond energy is respectively 532.2-532.7 eV and 533.2 - 533.9 eV. The highest one is assigned to SiO₄ structure as reported in [28-30]. It also appears that all of the four layers contain a quite similar content of X-SiO₃ bond (X = CH_nF_m in fluorinated type or H in non-fluorinated type) (80 - 90 %), which is greater than the proportion of SiO₄ bond (10 - 20 %). In case of silicon oxide type, higher SiO₄ content in TMCTS/O₂ thin film suggests a more inorganic structure than HMDSO/O₂ one. In the other hand, even if the SiO_xC_yF_z thin film bear carbon and fluorine pendant groups, such layers present high SiO₄ proportion, bigger than HMDSO deposited layer.

The high resolution Si 2p peak allows discriminating the different substitutions of Si atom : Si(-O)₁, Si(-O)₂, Si(-O)₃, Si(-O)₄ with increased bond energy in respect to the oxidation level [31]. Therefore, substructures at low BE values 101.1 - 101.7 eV were assigned to X₃-SiO, X₂-SiO₂ but only formed during the homo and copolymerization of fluorinated precursors while the other substructures noted in all cases were respectively attributed to X-SiO₃ and SiO₄. The -SiF group also contributed to the substructure at around 103.3 eV for the plasma deposition of fluorinated precursor. Silica concentration of SiO_x thin film (HMDSO/O₂ and TMCTS/O₂), higher than the fluorinated SiO_xC_yF_z one, is explained by its

lower C/Si ratio. Furthermore, the higher silicon $X_3\text{-SiO}$ and $X_2\text{-SiO}_2$ bond content was observed in the FTEOS/ O_2 thin film, higher than the copolymer FTEOS/ O_2 /TMCTS one. This is in agreement with the higher carbon concentration in the fluorinated homopolymer than in its copolymer.

Table 3 Percentages and assignments of the different components present in high resolution O_{1s} and Si_{2p} peaks of films deposited from HMDSO/ O_2 (1/5), TMCTS/ O_2 (1/5), TMCTS/ O_2 /FTEOS (1/4/4) and FTEOS/ O_2 (1/1) ($P = 100W$, $p = 0.02$ torr, $t = 2$ min)

	O 1s			
	X-SiO ₃		SiO ₄	
	BE (eV)	%	BE (eV)	%
HMDSO/ O_2	532.2	90.0	533.3	10.0
TMCTS/ O_2	532.7	82.8	533.8	17.2
FTEOS/ O_2 /TMCTS	532.4	86.0	533.2	14.1
FTEOS/ O_2	532.4	80.6	533.9	19.4

	Si 2p					
	X ₃ -SiO, X ₂ -SiO ₂		X-SiO ₃		SiO ₄ , -SiF	
	BE (eV)	%	BE (eV)	%	BE (eV)	%
HMDSO/ O_2			102.6	70.4	103.3	29.6
TMCTS/ O_2			102.7	69.2	103.4	30.8
FTEOS/ O_2 /TMCTS	101.0	12.4	102.2	71.4	103.4	16.2
FTEOS/ O_2	101.7	82.5	102.5	14.5	103.3	2.6

III.2. Influence of the plasma parameters on chemical structure of the different SiO_x-like films

The chemical structure of organosilicon homopolymer deposited from HMDSO, TMCTS and FTEOS plasmas with the addition of O_2 was characterized by FTIR spectra and wettability measurements when varying the discharge power, the dioxygen proportion and the duration. SiO_x and SiO_xC_yF_z density will be qualified by the shifting of $\nu\text{Si-O}$ vibration in order to observe the effects of discharge power, oxygen addition and duration deposition on film structure alterations and the transition from organic to inorganic nature. From there,

copolymer condition was selected by TMCTS homopolymer condition contained low carbon content and FTEOS homopolymer condition preserved SiF bond.

Discharge power

This parameter is representative of the energy supplied to the system and the number of electrons injected in order to dissociate and to ionize the precursor molecules. In order to study the influence of discharge power on the structure of deposited layers, the HMDSO/O₂ (1/5), TMCTS/O₂ (1/5), FTEOS/O₂ (1/1) normalized IRTF spectra were recorded for different injected power.

Since the increase of the discharge power did not induce the appearance of new bands in the FTIR spectra of the different deposits, the study is only focused on the dependence of the SiO_x structure versus the discharge power thanks to the evolution of the stretching band position (from 1035 - 1068 cm⁻¹) [4,19,20] (Fig. 2).

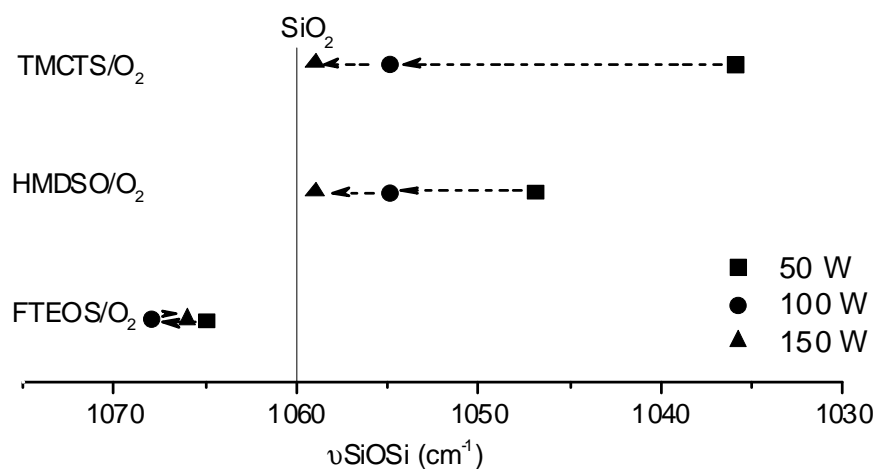


Fig. 2 Influence of discharge power on the chemical structure of HMDSO/O₂ (1/5), TMCTS/O₂ (1/5), FTEOS/O₂ (1/1) films at P = 100W, t = 2 min

According to the literature [19,27], by increasing the power, the hydrocarbon bonds of the organosilicon layers split to form the SiO_x layers. Therefore, the increase in the injected power should have a significant effect on νSiO bond. Indeed, for the two precursors of SiO_x

layer, the increase in power from 50 W to 150 W makes possible the growth of a denser SiO_x layer since the SiO stretching peak position of HMDSO/ O_2 (1/5) and TMCTS / O_2 (1/5) thin film shifts from 1047 cm^{-1} and 1036 cm^{-1} , respectively, to 1059 cm^{-1} . The dependence of the cyclic precursor on discharge power lower than 100W is more pronounced. It might be explained by the need of high energy (better than 100W in our case) for disintegrate cyclic structure, to form random structure of SiO_2 -like network.

In the case of FTEOS/ O_2 , the peak position seems to be less altered with the increase of discharge power. This means that in the studied power domain, the network structure of the fluorinated $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ is independent to discharge power. This can be explained by the bond energy of Si-F which is higher than Si-O, O-C and C-C respectively in FTOES molecule [14]. Thus, Si-F bond is less degraded and the network of FTEOS/ O_2 film remains in a more relaxed state.

Oxygen addition

In Fig. 3, with the increase of dioxygen proportion, the SiO stretching band position of HMDSO/ O_2 and TMCTS/ O_2 shifts from around 1040 cm^{-1} to 1057 cm^{-1} and 1060 cm^{-1} , leading to the conclusion that SiO_x structure network becomes more and more inorganic. Once again, the effect is emphasized with a cyclic structure. We suggest that the reason is higher SiO/SiC ratio in monomer structure of cyclic one (8/4) than linear one (2/6). So HMDSO monomer needs more oxygen quantity for oxidizing hydrocarbon groups than TMCTS in order to approach inorganic network. In an opposite manner, increasing the dioxygen proportion in the plasma phase do not influence the network structure of $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ layer since SiO stretching band position remains located around $1067\text{-}1070\text{ cm}^{-1}$ whatever the O_2 proportion. This is also explained by the stability and the high Si-F energy bond. Due to the stable SiF bond, fluorinated FTEOS/ O_2 layer network is less influenced so the network is always the most relaxed.

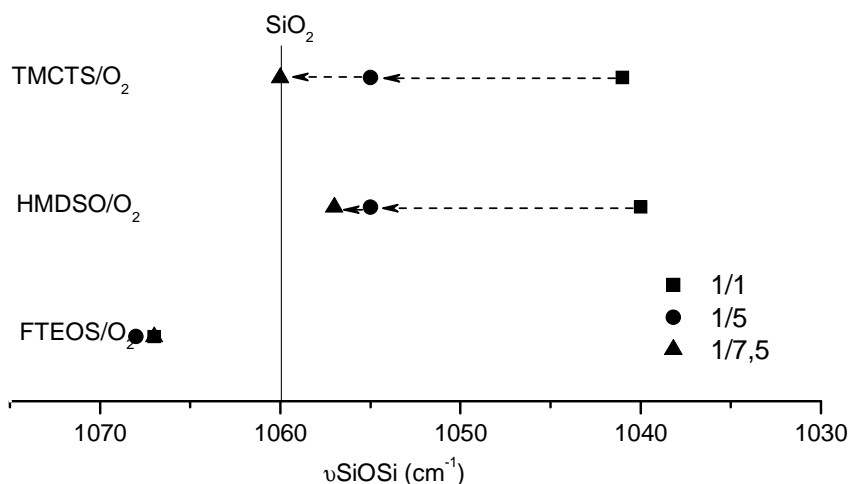


Fig. 3 Influence of precursor/O₂ ratio on the chemical structure of HMDSO/O₂, TMCTS/O₂, FTEOS/O₂ films at P = 100W, t = 2 min

The addition of dioxygen as a reactive gas in the process of plasma polymerization allows to easily reduce hydrocarbon elements in the deposit, and to contribute to the increase in crosslinking [7, 33-35]. Indeed, molecular oxygen dissociates to form atomic oxygen, known as a polymer degradation agent.

The increase in the oxygen concentration in the plasma phase also induces an oxidation of the growing layer and therefore an increase in the hydrophilicity of the surface of the films marked by a decrease in the water contact angle (WCA), from 51 ° to 35 ° with the HMDSO/O₂, from 74 ° to 33 ° with the TMCTS/O₂, and from 53 ° at 13 ° for FTEOS/O₂ (Fig. 4).

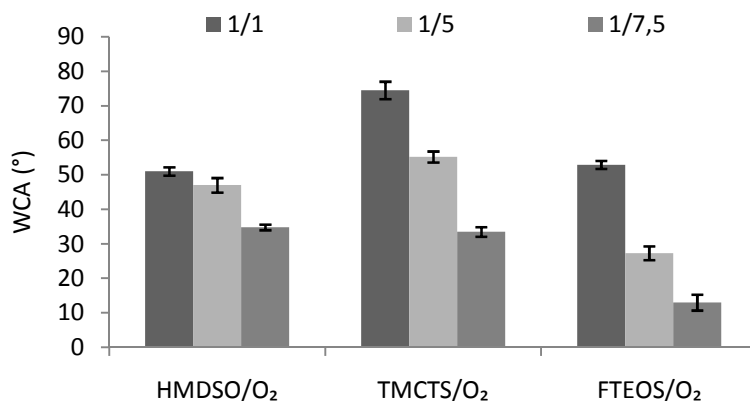


Fig. 4 Influence of precursor/O₂ ratio on the wettability of HMDSO/O₂, TMCTS/O₂, FTEOS/O₂ films at P = 100W, 2 min

With increasing the dioxygen concentration in the gas mixture, fragmented oxygen species started interacting with organosilicon molecules in plasma phase. Fragmented species were further oxidized by oxygen species interaction with carbon species on the surface. Oxidation of carbonated species resulted in removal of methyl groups and formation of volatile products, such as CO, CO₂ and H₂O, which helps in elimination hydrophobic species on the surface. So with increasing oxygen concentration in the gas mixture, organosilicon thin film becomes more inorganic in nature and more hydrophilic on surface. The FTEOS /O₂ layers are even more hydrophilic than that of HMDSO/O₂ and TMCTS/O₂. This could be explained by the presence of -OH bond detected in FTIR (at 3440 cm⁻¹).

Duration deposition

For the 2 non-fluorinated homopolymers, increasing the deposition time induces a slight shift of the SiOSi peak position to higher wavenumber (from 1055 cm⁻¹ to 1059 cm⁻¹ and from 1051 cm⁻¹ to 1057 cm⁻¹, for TMCTS/O₂ and HMDSO/O₂, respectively) (Fig. 5).

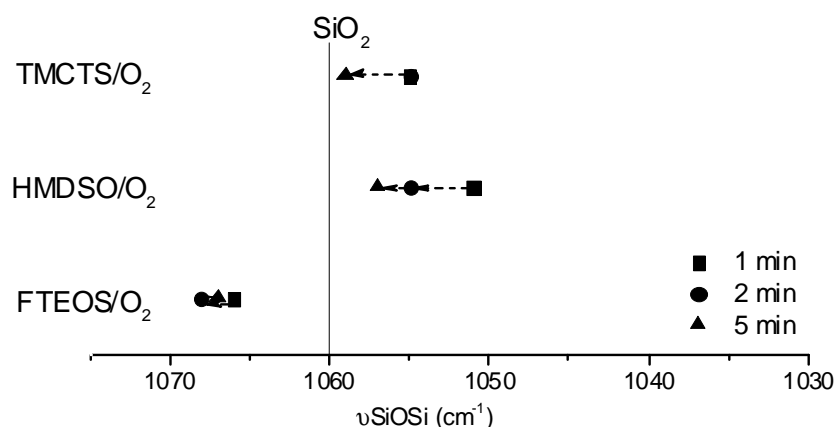


Fig. 5 Influence of deposition duration on the chemical structure of HMDSO/O₂ (1/5), TMCTS/O₂ (1/5), FTEOS/O₂ (1/5) films at P = 100W

νSiO position of FTEOS/ O_2 moves around 1066 cm^{-1} and 1068 cm^{-1} when duration deposition increases from 1 min to 5 min. This means that such a parameter, as expected, do not alter too much the chemical structure of the layers.

Thus, the hydrophilicity of SiO_x surfaces remains almost constant as noticed in Fig. 6. Surface nature of non fluorinated films seems do not changes with increasing of duration deposition, probably because of polar surface group saturation. Dealing with the FTEOS/ O_2 film deposition, when the deposition time varies from 1 min to 5 min, the WCA is decreased from 59° to 38° . The FTEOS/ O_2 polymer surface becomes more hydrophilic.

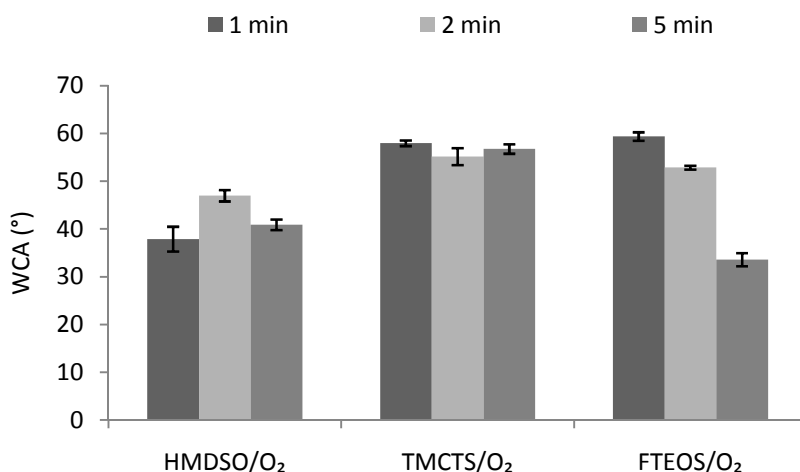


Fig. 6 Influence of duration deposition on the wettability of HMDSO/ O_2 (1/5), TMCTS/ O_2 (1/5), FTEOS/ O_2 (1/5) films at $P = 100\text{W}$

III.3. Aging of SiO_x and SiO_xF_y layers

Stabilization of silicon thin film was studied by following the evolution of wettability on surface and structure changes on polymer bulk in regarding their own water barrier property. Films were aged at reduced or atmospheric pressure and were analyzed from FTIR and WCA measurements.

Wettability

After the plasma deposition, films surface are less hydrophobic than neat PC whose WCA is $82^\circ \pm 2^\circ$ and more hydrophobic than Ar plasma-pretreated PC whose WCA is

around $38^\circ \pm 1^\circ$ (Fig. 7). During the aging process, all types of silicon dioxide and fluorinated silicon dioxide plasma-films stored at reduced or at atmospheric pressure showed the same increasing of the contact angle with water and one illustration is given in Fig. 7 with TMCTS/O₂ film ageing on PC plastic and glass slide. Under reduced pressure, its contact angle presents a fast increase from $55^\circ \pm 2^\circ$ to $83^\circ \pm 1^\circ$ and from $55^\circ \pm 1^\circ$ to $84^\circ \pm 2^\circ$ on PC and glass slide coated surface, respectively. At atmospheric pressure, the maximum value of its contact angle is about $65^\circ \pm 1^\circ$ and $68^\circ \pm 1^\circ$, in case of PC and glass slide substrate, respectively. After 15 days, in all cases a plateau is observed. The same value of plateau of TMCTS/O₂ thin film deposited on PC and glass slide substrate stored in two aging condition demonstrated that WCA change is not due to the migration of additives from plastic substrate into organosilicon thin film.

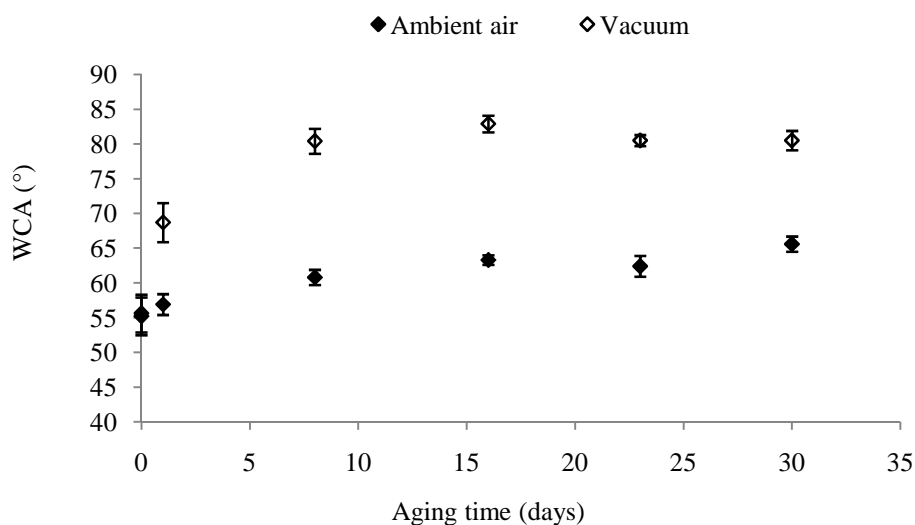


Fig. 7 Influence of the ageing duration on the contact angle with water for TMCTS/O₂ plasma deposited ($P = 100$ W, $t = 2$ min, $r = 1/5$) stored under reduced or atmospheric pressure

WCA measurements for all films were also measured after 30 days of aging, those data are given in Table 4 as the difference between the final contact angle, i.e. the plateau value ($t = 30$ j) - the initial one ($t = 0$ j).

Table 4 Differential wettability between 0 and 30 days of aging for films deposited from HMDSO/O₂ (1/5), TMCTS/O₂ (1/5), TMCTS/O₂/FTEOS (1/4/4) and FTEOS/O₂ (1/1) ($P = 100\text{W}$, $p = 0,02$ torr, $t = 2$ min)

ΔWCA	HMDSO/O ₂	TMCTS/O ₂	FTEOS/O ₂	FTEOS /O ₂ / TMCTS
Atmospheric pressure	13.7	10.4	8.0	13.2
Reduced pressure	30.1	27.6	24.2	20.0

For all plasma-treated films, the ΔWCA is positive meaning that the surfaces become more and more hydrophobic and this ΔWCA is always higher for samples stored at reduced than in atmospheric pressure. Such a decreasing of the hydrophilicity is known as the hydrophobic recovery. This phenomenon is assigned to a variety of physical and chemical processes, including: re-arrangement of chemical groups of the surface exposed to plasma treatment; oxidation and degradation reactions at the plasma surface ; diffusion of low molecular weight products from the outer layers into the bulk of the polymer ; plasma-treatment induced diffusion of additives introduced into the polymer from its bulk toward its surfaces [36,37]. Samples stored in atmospheric pressure are less hydrophobic than those aged under reduced pressure, phenomenon even more pronounced with the initially hydrophobic FETOS deposit. Such a behavior may be promoted by the absorption of water molecules present in the atmospheric air, the so-called plasticizing effect leading to an increase of the free volume and swelling of the polymeric layer enhancing the chain mobility. These hydrophobic chains turn over towards the air that reduces the aging rate [38-40].

Influence of the ageing on the chemical structure of the deposited layers

The comparison of the FTIR spectra (not shown here) of as-deposited and aged films after 15 days in air shows some alterations summarized as followed : shift of the Si-O-Si band position from 1055 cm^{-1} (for TMCTS/O₂, HMDSO/O₂, FTEOS/O₂/ TMCTS films) and 1068 cm^{-1} (FTEOS/O₂) to around 1060 cm^{-1} , increase of its intensity, appearance of the 935 cm^{-1} band assigned to silanol Si-OH bending vibration band, evolution of the intensity of the

hydroxyl-bonded Si-OH groups at 3350 cm^{-1} . Therefore, one may conclude that these layers are ageing. These bulk analysis results are inconsistent with those described with the surface analysis (wettability measurement) since silanol groups are hydrophilic. The only explanation that may support these experimental results should be the plastification effect in the overall film thickness. The overall composition becomes more polar thanks to the silanol formation while the surface remains or becomes more hydrophobic due to the increase of the free volume and the turnover of any formed polar groups. Such hypothesis should be verified with a more relaxed network after ageing.

Therefore, the ageing of the different layers was also followed with the displacement of the maximum of the band according to the chemical nature of the aged layer (Fig. 8).

After 5 days of aging, for the non-fluorinated organosilicon homopolymer, the wavenumber of the SiO vibration band increases from 1055 cm^{-1} to 1064 cm^{-1} while it decreases to 1058 cm^{-1} for the fluorinated homopolymer.

It is observed that the maximum of the νSiO vibration and the maximum of the vibration band of the fluorinated layer tend towards 1060 cm^{-1} , which value according to [4,25] corresponds to SiO_2 -like structure. It could be explained by intrinsic surface restructuring via reorientation of polar functional part to surface, observed by hydrophobic recovery phenomenon, which introduces hydrophilic polar functional groups into polymer bulk leading to the formation of SiO_2 network.

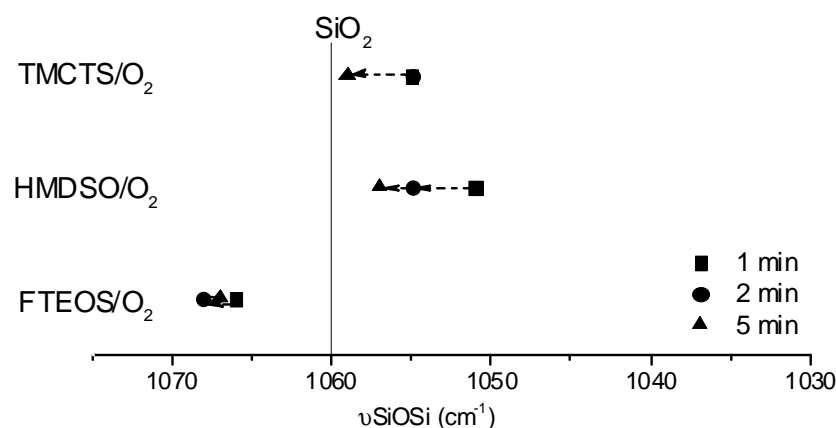


Fig. 8 Shifting of SiOSi peak position of as-deposited (square) and 5th days (circle) for HMDSO/O₂ (1/5) (filled symbol), TMCTS/O₂ (1/5) (hollowed symbol), FTEOS/O₂/TMCTS (1/4/4) (| center symbol) and FTEOS/O₂ (1/1) (- center symbol) deposited at P = 100W, t = 2 min stored in atmospheric pressure.

III.4. Barrier properties

Water permeation kinetics were measured on neat and plasma treated PC. The impact of the different coatings was analyzed through the barrier improvement values which were calculated by ratio between permeability measured on the coated PC substrate and permeability measured on the neat PC substrate (Table 5).

Table 5 Stoichiometry, WCA, water and dioxygen transport properties through the untreated and plasma coated PC film

	Permeability (Barrer)		Barrier improvement (%)		Stoichiometry	WCA (°)
	H ₂ O	O ₂	H ₂ O	O ₂		
PC	1036 ± 32	0.93	-	-		82 ± 2
+ TMCTS/O ₂ (1/5)	856 ± 63	0.38	18	80	SiO _{1.5} C _{0.1}	55 ± 2
+ HMDSO/O ₂ (1/5)	888 ± 73	0.67	14	65	SiO _{1.3} C _{0.1}	47 ± 1
+ FTEOS/O ₂ /TMCTS (1/4/4)	993 ± 20	0.64	5	67	SiO _{1.4} C _{0.8} F _{0.1}	59 ± 1
+ FTEOS/O ₂ (1/1)	1159 ± 69	0.81	-	58	SiO _{1.5} C _{1.5} F _{0.1}	53 ± 1

Water barrier of PC substrate was improved by the plasma-silicon coating, except FTEOS/O₂ film. Barrier improvement increases slightly 5 % in case of FTEOS/O₂/TMCTS film and significantly with TMCTS/O₂ and HMDSO/O₂ films, 18 % and 14 %, respectively. Fluorinated homopolymer which has the high value of C/Si, near O/Si ratio (= 1.5) does not present barrier effect to liquid water. On the other hand, all of four silicon thin film improved dioxygen gas barrier of PC substrate. Highest improvement factor of O₂ (g) is 80 % in case of TMCTS/O₂. HMDSO/O₂ and FTEOS/O₂/TMCTS coating show a similar O₂ (g) barrier improvement at 65 - 67 %. Fluorinated silicon thin film is the least effective to O₂ (g) permeation with 58 % improvement. The inorganic SiO_x coating are much more efficient than the organic ones to increase water liquid barrier property. Indeed, TMCTS/O₂ coating which has high inorganic and dense SiO_x structure was identified as the most efficient for barrier property improvement. Fluorinated SiO_xC_yF_z copolymer even with a moderate hydrophobic character and the lowest density resists against the permeation of liquid water.

In packaging industry, the deposition of silicon oxide on polymer thin film is of increasing interest to prevent the permeation through the material of gas like dioxygen, carbon dioxide, or water (vapour). Hedenqvist and Johansson [7,41,42] studied the oxygen transport properties of the SiO_x coating from mixture of HMDSO/O₂ on PET, LDPE, HDPE and PP films obtained by using cold plasma technology. They found that SiO_x coating can enhance oxygen barrier property of the packaging films more than 13% compared to uncoated films. These data are similar, even if more recent work reported higher values [43].

IV. Conclusion

In this study, SiO_x and SiO_xC_yF_z layers were deposited on PC substrate from TMCTS, HMDSO and FTOES in presence of dioxygen by plasma enhanced chemical vapor deposition. The inorganic SiO_x type demonstrates higher density in comparison with SiO_xC_yF_z

type by Si-O-Si angle less relaxed, high O/Si ratio and low carbon concentration in film structure. The influence of the plasma parameters (dioxygen addition, discharge power, deposition duration) is studied in order to control the SiO structure and the hydrophobic-hydrophilic balance of the surface of the homopolymers and copolymer. Inorganic nature of SiO_x enhanced with increasing of proportion O₂ in mixture gas and discharge power while carbon concentration in SiO_xC_yF_z film can be reduced with a longer duration deposition. The aging of the organosilicon layers have been undertaken. The mechanism is based on the "hydrophobic coating" on the larger surface under reduced pressure than in air. We have assumed that the water absorption that induces deformation on the structure of the layer. TMCTS/O₂ was found as the better coating for enhance water barrier property of PC substrate.

Acknowledgment

The authors thank BPI France and FUI project for their financial support

References

- [1] J. Lange, Y. Wyser, *Recent Innovations in Barrier Technologies for plastic Packaging- a Review*, Packag. Technol. Sci. 16 (2003) 149-158.
- [2] V. Siracusa, *Food Packaging Permeability Behaviour: A report*, Int. J. Polym. Sci. 2012 (2012) 1-11.
- [3] A. Grüniger, A. Bieder, A. Sonnenfeld, Ph. R. von Rohr, U. Müller, R. Hauert, *Influence of film structure and composition on diffusion barrier performance of SiO_x thin films deposited by PECVD*, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 4564 - 4571.

- [4] P. Dave, N. Chandwani, S. K. Nema, S. Mukherji, *Enhancement in gas diffusion barrier property of polyethylene by plasma deposited SiO_x films for food packaging applications*, Trends and Applications in Advanced Polymeric Materials (2017) 255 - 273.
- [5] F. Boke, I. Giner, A. Keller, G. Grundmeier, H. Fischer, *Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD) yields better hydrolytical stability of biocompatible SiO_x thin films on implant alumina ceramics compared to rapid thermal evaporation physical vapor deposition (PVD)*, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 17805 - 17816.
- [6] L. Schumann, A. Lehmann, H. Sobotta, V. Riede, U. Teschner, K. Hübner, *Infrared studies of reactively sputtered SiO_x films in the composition range $0.2 \leq x \leq 1.9$* , Phys. Stat. Sol. 110 (1982) K69 - K73.
- [7] R. Charifou, E. Espuche, F. Gouanvé, L. Dubost, B. Monaco, *SiO_x and SiO_xC_zH_w mono- and multi-layer deposits for improved polymer oxygen and water vapor barrier properties*, J. Membr. Sci. 500 (2016) 245 - 254.
- [8] C. Vallée, A. Goulet, A. Granier, A. van der Lee, J. Durand, C. Marlière, *Inorganic to organic crossover in thin films deposited from O₂/TEOS plasma*, J. Non-Crystalline Solids 272 (2000) 163 - 173.
- [9] D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, R. Riedel, *Deposition of SiO_x films from O₂/HMDSO plasmas*, Surf. Coat. Technol. 116 - 119 (1999) 1033 - 1036.
- [10] L. Sagres, Y. Segui, R. Delsol, P. Raynaud, *Oxygen Barrier Efficiency of Hexamethyldisiloxane/Oxygen Plasma-Deposited Coating*, J. Appl. Pol. Sci. 61 (1996) 2015 - 2022.
- [11] A.S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuskin, M. Latrèche, G. Dennler, M.R. Wertheimer, *A study of defects in ultra-thin transparent coatings on polymers*, Surf. Coat. Technol. (1999) 1204 - 1210.

- [12] C. Chaiwong, P. Rachtanapun, P. Wongchaiya, R. Auras, D. Boonyawan, *Effect of plasma treatment on hydrophobicity and barrier property of polylactic acid*, Surf. Coat. Technol. 204 (2010) 2933 - 2939.
- [13] N. Tenn, N. Follain, K. Fatyeyeva, J. Valleton, F. Poncin-Epaillard, N. Delpouve, S. Marais, *Improvement of water barrier properties of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) films by hydrophobic plasma surface treatments*, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 12599 - 12612.
- [14] Y. Nakasaki, H. Miyajima, R. Katsumata, N. Hayasaka, *Ab initio Molecular orbital study of water absorption and hydrolysis of chemical vapor deposited SiOF film I*, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 2533 - 2544.
- [15] S. Ding, L. Chen, X. Wan, P. Wang, J. Zhang, D. W. Zhang, J. Wang, *Structure characterization of carbon and fluorine-doped silicon oxide films with low dielectric constant*, Mat. Chem. Phys. 71 (2001) 125 - 130.
- [16] S. W. Lim, Y. Shimogaki, Y. Nakano, K. Tada, H. Komiyama, *Changes in orientational polarization and structure of silicon dioxide film by fluorine addition*, J. Electrochem. Soc., 146(11) (1999) 4196 - 4202.
- [17] N. Tenn, N. Follain, K. Fatyeyeva, F. Poncin-Epaillard, C. Labrugère, S. Marais, *Impact of hydrophobic plasma treatments on the barrier properties of poly(lactid acid) films*, RCS Adv. 4 (2014) 5626 - 5637.
- [18] M. D. Barankin, T. S. Williams, E. Gonzalez II, R. Hicks, *Properties of fluorinated silica glass deposited at low temperature by atmospheric plasma-enhanced chemical vapor deposition*, Thin Solid Films 519 (2010) 1307 - 1313.
- [19] J. Zhang, D. S. Wavhal, E. R. Fisher, J. Zhang, D. S. Wavhal, E. R. Fisher, *Mechanisms of SiO₂ film deposition from tetramethylcyclotetrasiloxane, dimethyldimethoxysilane and trimethylsilane plasmas* Mechanisms of SiO₂ film deposition from tetramethylcyclotetrasiloxane , dimethyldimethoxysilane , and trimethylsilane plasmas, J.

Vac. Sci. Technol. A 22 (2004) 201-213.

[20] R. D. Mundo, R. Agostino, F. Palumbo, *Long-lasting antifog plasma modification of transparent plastics*, Appl. Mater. Interfaces 6 (2014) 17059 - 17066.

[21] J. T. Fitch, G. Lucovsky, E. Kibeda, E. A. Irene, *Effects of thermal history on stress related properties of very thin films of thermally grown silicon dioxide*, J. Vac. Sci. Technol. B7 (1989) 153 - 162.

[22] Y. H. Kim, M. S. Hwang, H. J. Kim, J. Y. Kim, Y. Lee, *Infrared spectroscopy study of low-dielectric-constant fluorine-incorporated and carbon-incorporated silicon oxide films*, J. Appl. Phys. 90(7) (2001) 3367 - 3370.

[23] H. Kitoh, M. Muroyama, M. Sasaki, M. Iwasawa, H. Kimura, *Formation of SiOF films by plasma-enhanced chemical vapor deposition using $C_2H_5O)_3SiF$* , Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1464 - 1467.

[24] V. Pankov, J. C. Alonso, A. Ortiz, *Analysis of structural changes in plasma-deposited fluorinated silicon dioxide films caused by fluorine incorporation using ring-statistics based mechanism*, J. Appl. Phys. 86 (1999) 275 - 280.

[25] D. V. Tsu, G. Lucovsky, B. N. Davidson, *Effects of the nearest neighbors and the alloy matrix on SiH stretching vibrations in the amorphous SiO:H ($0 < r < 2$) alloy system*, Phys. Rev. B 40 (1989) 1795 - 1805.

[26] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, *Infrared spectroscopic study of SiO_x films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition*, J. Vac. Sci. Technol. A 4(3) (1986) 689 - 694.

[27] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, *Plasma treatment of polymers to generate stable, hydrophobic surfaces*, Plasm. Polym. 6(4) (2001) 221 - 235.

- [28] S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, P. Pai, R. C. Custer, J. E. Tyler, J. E. Keem, *Chemical states study of Si in SiO_x films grown by PECVD*, Appl. Sur. Sci. 26 (1986) 575 - 583.
- [29] J. R. Pit'ts, T. M. Thomas, A. W. Czanderna, *XPS and ISS of submonolayer coverage of Ag on SiO₂*, Appl. Sur. Sci. 26 (1986) 107 - 120.
- [30] S. Armyanov, N. E. Stankova, P. A. Atanasov, E. Valova, K. Kolev, J. Georgieva, O. Steenhaut, K. Baert, A. Hubin, *XPS and μ -Raman study of nanosecond-laser processing of poly(dimethylsiloxane) (PDMS)*, Nuc. Inst. Meth. Phys. Res. B 360 (2015) 30 - 35.
- [31] M. R. Alexander, R. D. Short, F. R. Jones, M. Stollenwerk, J. Zabold, W. Michaeli, J. Mater, *An X-Ray photoelectron spectroscopic investigation into the chemical structure of deposits formed from hexamethyldisiloxane/oxygen plasma*, J. Mat. Sci. 31 (1996) 1879 - 1885.
- [32] R. Alfonsetti, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci, *XPS studies on SiO_x thin film*, Appl. Surf. Sci. 70/71 (1993) 222 - 225.
- [33] S. Saloum, M. Naddaf, B. Alkhaled, *Properties of thin films deposited from HMDSO/O₂ induced remote plasma. Effect of oxygen fraction*, Vacuum 82 (2008) 742 - 747.
- [34] L. Zajickovaa, V. Bursikovaa, V. Perinab, A. Mackovab, D. Subedia, J. Jancaa, S. Smirnov, *Plasma modification of polycarbonates*, Surf. Coat. Tech. 142 - 144 (2001) 449 - 454.
- [35] M. Goujon, T. Belmonte, G. Henrion, *OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O₂ gas mixtures for SiO_x deposition assisted by RF plasma*, Surf. Coat. Technol. 188 - 189 (2004) 756 - 761.
- [36] I. Novak, V. Pollak, I. Chodak, *Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma*, Plasma Process. Polym. 3 (2006) 355 - 364.

- [37] E. Bormashenko, G. Chaniel, R. Grynyov, *Towards understanding hydrophobic recovery of plasma treated polymers: Storing in high polarity liquids suppresses hydrophobic recovery*, Appl. Surf. Sci. 273 (2013) 549 - 553.
- [38] N. De Geyter, R. Morent, C. Leys, *Influence of ambient conditions on the ageing behavior of plasma-treated PET surfaces*, Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B266 (2008) 3086 - 3090.
- [39] O. Mrad, J. Saunier, C. Aymes-Chodur, V. Mazel, V. Rosilio, F. Agnely, J. Vigneron, A. Etcheberry, N. Yagoubi, *Aging of a medical device surface following cold plasma treatment : Influence of low molecular weight compounds on surface recovery*, Eur. Polym. J. 47 (2011) 2403 - 2413.
- [40] Y. Park, J. K. Lee, I. Jung, S. Heo, J. Lee, *Evolution of residual stress in plasma-enhanced chemical-vapor-deposited silicon dioxide film exposed to room air*, Appl. Phys. Lett. 75 (1999) 3811 - 3813.
- [41] M. S. Hedenqvist, K. S. Johansson, *Barrier properties of SiO-coated polymers: multi-layer modelling and effects of mechanical folding*, Surf. Coat. Technol. 172 (2003) 7 - 12.
- [42] B. Singh, J. Bouchet, G. Rochat, Y. Leterrier, J. A. E Manson, P. Fayet, *Ultra-thin hybrid organic/inorganic gas barrier coatings on polymers*, Surf. Coat. Technol. 201 (2007) 7107 - 7114.
- [43] S. Plog, J. Schneider, M. Walker, A. Schulz, U. Stroth, *Investigations of plasma polymerized SiO_x barrier films for polymer food packaging*, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) S165 - S170.

Chapitre IV :

Plasma codeposition of anti-fogging transparent thin films

Plasma codeposition of anti-fogging transparent thin films

T. H. Tran ^{a)}, D. Debarnot ^{a)}, J. Ortiz ^{b)}, F. Poncin-Epaillard ^{a)*}

^{a)} Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) - UMR 6283 CNRS, Le Mans Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

^{b)} VIS - Lighting Headquarters - 34 rue Saint André, 93000 Bobigny, France

**Corresponding author: Fabienne.Poncin-Epaillard@univ-lemans.fr*

Abstract

Anti-fogging coatings are deposited on polycarbonate substrates thanks to the low pressure pulsed plasma. Two precursors are simultaneously polymerized: one of them contains hydrophilic groups (2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, DAME or acrylic acid, AA), the other one hydrophobic ones (1H,1H,2H-perfluoro-1-decene, HDFD). Several HDFD proportions in the plasma mixture are applied in order to prepare films (p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD) with high hexadecane ($\approx 70^\circ$) and low water ($\leq 20^\circ$) contact angles. Their chemical structures are characterized using FTIR and XPS spectroscopies. Evidence of their hydrophilic and oleophobic properties is given by wettability and anti-fogging measurements. It appears that all the p-AA-co-HDFD films with higher hexadecane contact angle is more oleophobic than the plasma layers elaborated from DAME/HDFD mixture irrespective of the HDFD proportion. Such behavior is explained by the presence of longer perfluorinated chains. The results show also the anti-fogging properties of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD when the proportion of HDFD in the plasma mixture is lower than 70% or 60% respectively.

Key words: plasma deposition; hydrophilic / oleophobic coating; anti-fogging; wetting.

I. Introduction

Anti-fogging coating on polymeric substrate has been extensively investigated in the last few years since fogging observed on eyeglasses, goggles, camera lens, and automobile windows damages the optical properties (i.e. transparency) of many products.^[1-3] The fog occurs when the water vapor condenses onto the surface and forms discrete dispersed water particles large enough to scatter the light, thereby restricting the light transmission and the optical efficiency. For preventing the fog appearance, the water contact angle (WCA) onto the solid surface must not exceed a critical value ($WCA \approx 40^\circ$), associated to the transition of uniform water film to water droplets.^[4,5] Generally, hydrophilic properties and the consequent water monolayer formation are reached thanks to polymers bearing either hydroxyl (OH), carboxyl (COOH, COOR), amino (NH_x) or sulfonic (SO_3H) groups elaborated often by dip-coating or spin-coating methods.^[3,6-10] Another anti-fogging method involves nanostructured coatings prepared by the etching in solution of oxide films such as silica and titanium oxide or by the plasma treatment of polymer films.^[11-14]

Such a hydrophilic surface may age at ambient atmosphere followed by the reduction of its anti-fogging property. The aging of hydrophilic surfaces was assigned to the adsorption of organic air-borne contaminants.^[15,16] Thus, in order to reduce the hydrocarbon contamination, the combination of hydrophilic - oleophobic properties appears to be a promising approach to elaborate a long-term anti-fogging surface. In addition to a $WCA \leq 40^\circ$, such a surface must then present a hexadecane contact angle (HCA) of 70° . The high HCA is expected to repel any oil or organic contaminant and thus, to preserve the anti-fogging property. Therefore, such a surface must be composed of hydrophilic dangling groups or chain segments and hydrophobic / oleophobic counterpart. Indeed, Wang *et al.* demonstrated that, after 14 days, a perfluoropolyether ($HOCH_2CF_2O-[CF_2CF_2O]_m-[CF_2O]_n-CF_2CH_2OH$) coating showing a $WCA = 46.5 \pm 0.9^\circ$ and a $HCA 70.1 \pm 0.9^\circ$ presents improved anti-fogging performance

compared to the corresponding coating ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{O}-[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_m-[\text{CF}_2\text{O}]_n-\text{CF}_2\text{CF}_3$) with WCA = $43.4 \pm 0.8^\circ$ and HCA = $32.6 \pm 0.5^\circ$.^[17]

Two possible anti-fogging mechanisms of hydrophilic - oleophobic surface behavior have been proposed.^[4,17-19] The first one, so-called “penetration” mechanism relies on the difference in the kinetics of absorption between diffusing molecules (water or hexadecane) depending on its size, through a rearrangement of hydrophobic chains on top layer. The higher the molecule size is, the lower the penetration is and the higher the contact angle value is.^[17,20] Thus a HCA higher than WCA is expected. The second mechanism, so-called “flip-flop” mechanism proposed by H. Sawada *et al.*^[19] is based on the turn-over of the hydrophobic or hydrophilic segments inside the material and in an opposite manner, the reorientation at the surface of the hydrophilic or hydrophobic chains respectively according to the liquid nature (hexadecane or water).

Several methods were proposed for preparing such hydrophilic - oleophobic surfaces such as dip-coating^[21], spin-coating^[4], spraying^[22]. A hydrophilic and oleophobic surface can be prepared by dip-coating a plasma polymerized (pp) acrylic acid substrate into ionic amphiphilic fluoro-surfactant.^[21] Another illustration is given with a silica substrate modified by the isocyanate-silane then covalently grafted with perfluorinated polyethylene glycol oligomers leading to HCA = 67° higher than WCA (30°).^[4]

In this work, we explore the plasma polymerization, a more environmental friendly technique for preparing such hydrophilic - oleophobic surfaces. Two types of precursors are chosen in function of their hydrophilicity, such as 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DAME) or acrylic acid (AA), and their hydrophobicity such as 1H,1H,2H-perfluoro-1-decene (HDFD) in order to prepare two plasma co-deposited films: p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD. The influence of the HDFD proportion on the bulk and surface chemical structure, the wettability of the obtained layer are studied. The anti-fogging property of such

co-deposits is demonstrated thanks to water vapor contact test and transmittance measures. The hydrophilic and hydrophobic segments proportions and the perfluorocarbon chains rearrangement for each plasma co-deposited film are discussed in function of the anti-fogging performance.

II. Experimental Section

II.1. Elaboration of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD thin layers

2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DAME, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, Acros Organics, France, 99 % purity), acrylic acid (AA, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, Sigma Aldrich France, 99 % purity) and 1H,1H,2H-perfluoro-1-decene (HDFD, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$, Sigma Aldrich France, 99 % purity) were used as received.

Coatings were directly deposited on polycarbonate (PC) substrates for wettability measurements, on Si/SiO₂ wafer for XPS spectroscopy and on pressed KBr pellets for FTIR spectroscopy.

The used RF (13.56 MHz) plasma reactor corresponds to a capacitive coupling system (MG300S, Plassys) made of cylindrical aluminum chamber (28 cm diameter and 6.15 L volume) with two parallel circular electrodes (20 cm diameter with a 12.8 cm gap). The substrates were located on the lower cathode. Before any deposition, the PC surface was pre-treated by Ar plasma for a higher adhesion (flow: $F_{\text{Ar}} = 10$ sccm, discharge power: $P = 100$ W, duration: $t = 30$ s). Then, the precursor vapors (DAME or AA and HDFD) were together injected through an electrode-integrated shower. The pressure was measured by a gauge. In the case of co-deposition, the first precursor was injected until its required partial pressure, then the second one was added to attain the desired ratio. Partial pressure of each gas was determined as the difference of total pressure before and after introduction. The total pressure was maintained constant at 0.02 Torr during the overall polymerization process.

p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD were deposited, with different HDFD concentrations in the mixture, using pulsed plasma technique with the following plasma parameters: discharge power $P = 10$ W, deposition time $t = 10$ min, pulse on-time (t_{on}) = 17 μ s, pulse off-time (t_{off}) = 150 μ s, leading to an applied frequency $f = 6$ kHz for a duty cycle *d.c.* (defined as the ratio of pulse on-time to period) = 10 %.

II.2. Film characterization

FTIR spectroscopy

Chemical composition of the p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD onto transparent KBr pellets was determined from Bruker Vertex 70v spectrometer with 2 cm^{-1} resolution in the range $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, 20 scans were recorded. The FTIR spectra were done 10 min after the sample deposition. Spectral data were treated with Opus software for baseline correction and $\text{CO}_2 / \text{H}_2\text{O}$ subtraction. All the spectra intensities were normalized by the thickness of each co-deposited layer.

Wettability

Wettability of the plasma layers onto PC substrate was carried out thanks a goniometer with $3\mu\text{L}$ high purity water drops (MilliQ Water System, resistivity $18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$) and n-hexadecane drops ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$, Sigma-Aldrich France, $\geq 99\%$). Measurements were run on both sides of the drop and were averaged on five experiments.

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

The plasma co-deposits onto PC film were analyzed by XPS instrument (Kratos Axis Nova, UK) located at the Institut des Matériaux de Nantes, (France) with a monochromatic Al $\text{K}\alpha$ beam with the electron emission angle at 90° relative to the sample surface. The full width

at half-maximum (FWHM) for the Gaussian peaks was maintained constant for all atomic components. The elemental quantification accuracy was 5 %.

Layer thickness measurement

The thickness measure of the different layers deposited on Si/SiO₂ wafer was performed thanks to AFM machine (Bruker Innova). Before the deposition, the substrate is partially masked. After the plasma process, the mask was removed and the levels difference corresponds to the thickness of the deposit. 50 x 50 μm² areas were scanned in tapping mode at ambient air. The film thicknesses were determined using Gwyddion software and were presented in Table 1 for all the synthesized films.

Table 1. Film thickness of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD at different HDFD %

% HDFD	Film thickness (nm)	
	p-DAME-co-HDFD	p-AA-co-HDFD
0	27.9 ± 1.8	101.9 ± 20.7
10	58.2 ± 10.9	68.4 ± 13.0
20	37.7 ± 5.8	38.6 ± 6.7
50	14.2 ± 2.6	15.6 ± 2.3
100	13.8 ± 2.4	13.8 ± 2.4

Anti-fogging procedure

The anti-fogging properties of thin films were checked from a protocol derived from the ISO standard EN 168. The sample was exposed to water vapor during 1 min at 5 cm from the liquid phase heated at 60°C; then the transmittance (T) of the film was followed at λ = 550 nm by using UV-Visible spectrophotometer (Varian Cary 100 Scan).

III. Results and Discussion

III.1. Chemical structure of plasma co-deposited films

Our approach for the elaboration of anti-fogging coatings is based on the synthesis of hydrophilic - oleophobic films on PC substrates by plasma co-deposition. Therefore, the plasma phase is composed of a mixture of two antagonist monomers: hydrophilic and hydrophobic. AA and DAME are chosen as hydrophilic monomers due to their hydroxyl (-OH, carboxyl -COOH) and tertiary amino (-CH₂N(CH₃)₂) groups. Perfluorocarbon chains of HDFD monomer will contribute to the oleophobic property of the anti-fogging surface.

The composition and hydrophilic / hydrophobic properties of the coatings are linked to the proportion of monomers in the plasma mixture. Different p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD are deposited at fixed plasma parameters ($P = 10\text{W}$, $f = 6\text{ kHz}$, $d.c. = 10\%$, $t = 10\text{ min}$) while varying the HDFD proportion. Figure 1 shows the FTIR spectra of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD with different HDFD concentrations in the plasma mixture. Note that the value of 0 % corresponds to DAME or AA homopolymers whereas the value of 100 % is associated to pp-HDFD. Co-deposited coatings present a strong absorption band at 1370 - 1150 cm⁻¹ which is assigned to νCF_3 and $\nu\text{C-C}$ of HDFD monomer. In the case of p-DAME-co-HDFD layers, two other weak peaks at 1263 and 1153 cm⁻¹ are assigned to $\nu\text{C-N}$ of tertiary aliphatic amines. Moreover, νCH_x vibration is represented by several bands at 2700-3000 cm⁻¹. Besides, the FTIR spectra of the p-AA-co-HDFD film show bands at 1726 cm⁻¹ and 3500 - 3200 cm⁻¹ respectively assigned to $\nu\text{C=O}$ and νOH vibrations produced by precursor fragmentation during plasma deposition or post-oxidation after film elaboration. This FTIR study has then shown that the two kinds of coatings present the characteristic bands of the two monomers in the mixture.

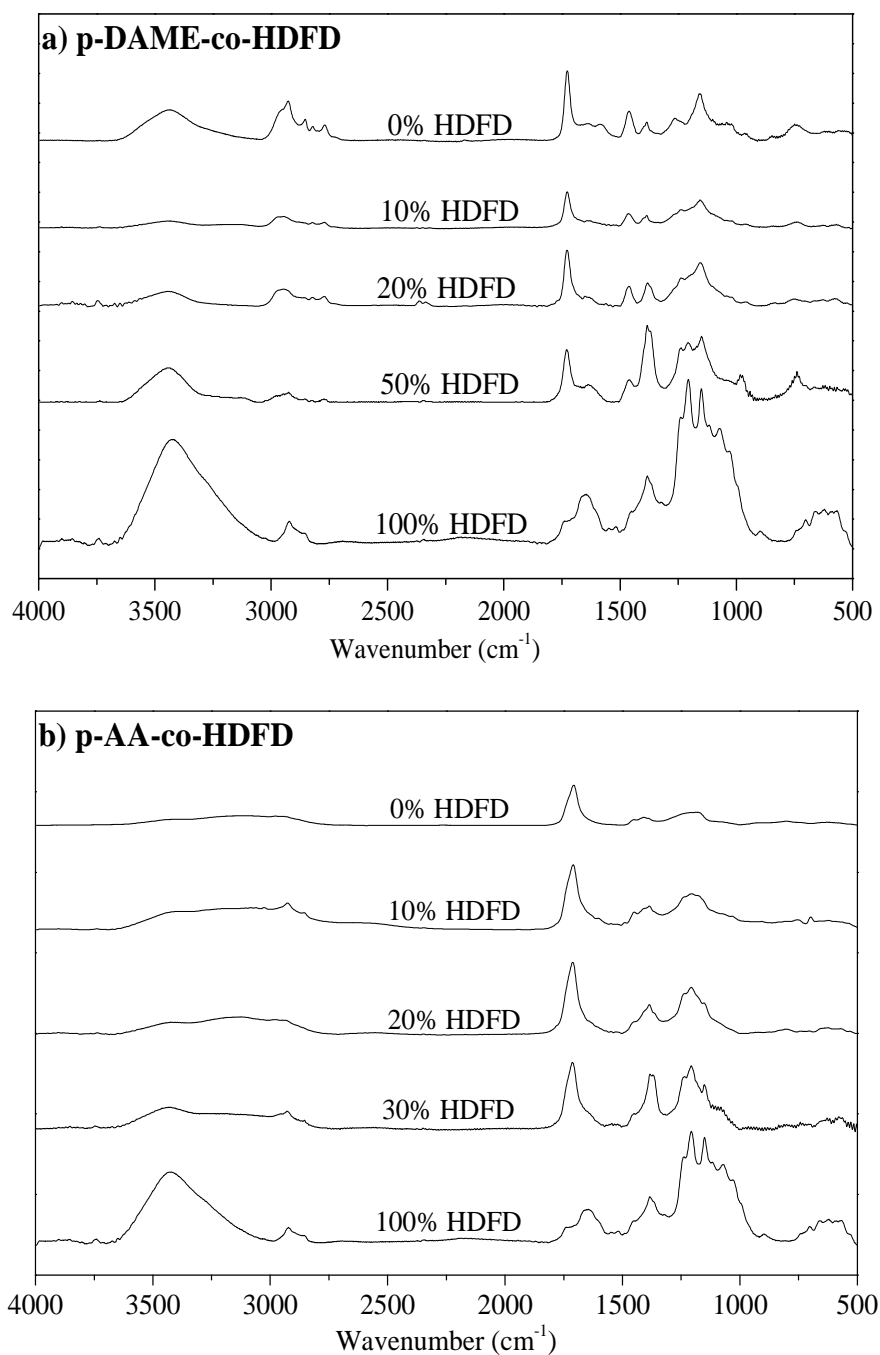


Figure 1. FTIR spectra of a) p-DAME-co-HDFD and b) p-AA-co-HDFD films with different HDFD proportions ($P = 10\text{W}$, $f = 6\text{ kHz}$, $d.c. = 10\%$, $t = 10\text{ min}$).

To investigate the changes in surface composition as a function of HDFD proportion, XPS was performed on PC films coated with p-DAME-co-HDFD or p-AA-co-HDFD (Figure 2). The different co-deposits contain the elements of each homopolymer. The detected oxygen (12%) in pp-HDFD surface can be due to the post-oxidation or to the recombination between

trapped free radicals in pp-HDFD and PC substrate fragments created in the plasma phase after its Ar plasma pretreatment. Nitrogen is present in a low concentration in the different p-DAME-co-HDFD coatings and also in pp-DAME (4.4 to 5.4 % and 6.5 % respectively). When HDFD percentage increases in the mixture, the amount of fluorine in p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD coatings increases where at the same time, the amount of O and/or N decreases meaning that the layers tend to be more hydrophobic. This observation is confirmed by the rise of the $F/(O+N)$ ratio ($N = 0\%$ in the case of p-AA-co-HDFD) with HDFD proportion increase (Table 2).

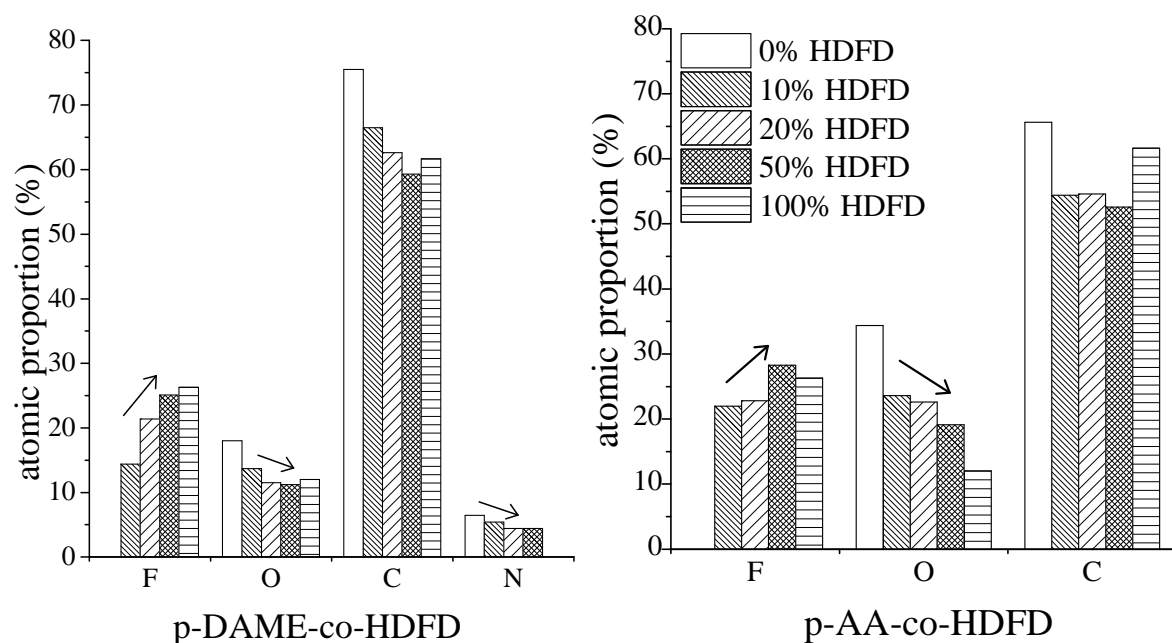


Figure 2. Dependence of the atomic F, C, O, N percentages (XPS data) in (co)polymers on the HDFD concentration in the plasma phase ($P = 10\text{ W}$, $f = 6\text{ kHz}$, $d.c. = 10\%$, $t = 10\text{ min}$).

To further investigate the alterations in the surface chemistry with the HDFD proportion, high resolution C1s XPS spectra were also recorded and illustrated with 20 % of HDFD in the plasma phase (Figure 3 and Table 2).

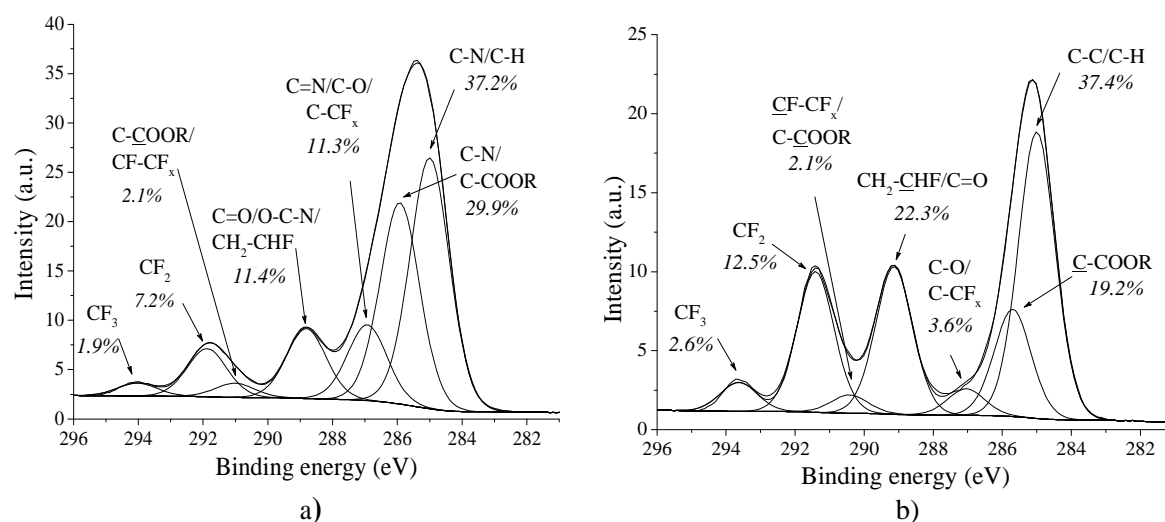


Figure 3. High resolution C1s spectra of a) p-DAME-co-HDFD, and b) p-AA-co-HDFD ([HDFD] = 20 %, $P = 10$ W, $f = 6$ kHz, $d.c. = 10$ %, $t = 10$ min).

Table 2. Proportion of CF_2 , CF_3 , (C-COOR + C-N) groups and $F / (O + N)$, CF_2 / CF_3 , $(CF_2 + CF_3) / (C-COOR + C-N)$ groups ratio from XPS data in plasma co-deposits as a function of different [HDFD] ($P = 10$ W, $f = 6$ kHz, $d.c. = 10$ %, $t = 10$ min)

	% HDFD	$F / (O+N)$	CF_2	CF_3	C-COOR, C-N	CF_2 / CF_3	$(CF_2 + CF_3) / (C-COOR + C-N)$
p-DAME-co-HDFD	0				29.9		
	10	0.75	3.8	0.9	31.3	4.22	0.15
	20	1.34	7.2	1.9	29.9	3.79	0.30
	50	1.61	11.2	2.7	27.3	4.15	0.51
	100	2.18	13.9	2.7		5.15	
p-AA-co-HDFD	0				9.7		
	10	0.93	11.4	2.3	16.7	4.96	0.82
	20	1.01	12.5	2.6	19.2	4.81	0.79
	50	1.48	18.7	3.8	14.2	4.92	1.58
	100	2.18	13.9	2.7		5.15	

The C1s XPS spectra of the two co-deposits are decomposed with seven peaks as shown in Figure 3. The percentage of each component varies according to the relative proportion of each monomer. The increase of HDFD concentration in the gas mixture leads to the rise of CF_3 and CF_2 groups when at the same time, C-COOR or CN species decrease. From Table 2, the $(CF_2+CF_3) / (C-COOH+CN)$ calculated ratio which is representative of the

hydrophobic-hydrophilic balance, increases with increasing the HDFD proportion in each mixture. Whatever the HDFD proportion, the hydrophobic part in this balance is more consequent for p-AA-co-HDFD film than in p-DAME-co-HDFD one. Moreover, since each hydrophobic chain contains only one terminal trifluorocarbon, the length of the fluorinated chain can be accessed from the ratio of difluorocarbon to trifluorocarbon.^[21] This ratio for all co-deposits and for pp-HDFD (< 5.15) is lower than that of HDFD monomer (7) indicating the presence of scission, fragmentation of the precursor molecule. For each HDFD proportion, the CF_2 / CF_3 ratios are more important in the acrylic-based co-deposits (4.81 - 4.96) than in the amino-based co-deposits (3.79 - 4.15), meaning that the perfluorocarbon chains are more preserved and longer in the former than in the latter material.

In conclusion, the increase of the hydrophobic component in p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD with the raise of HDFD proportion in the mixture has been demonstrated by the increase of $F/(O+N)$ and $(CF_2 + CF_3)/(C-COOR + C-N)$ ratios from XPS data. Moreover, whatever the plasma conditions of co-deposits, fluorinated chain length of p-AA-co-HDFD film seems not to change and longer than that of p-DAME-co-HDFD.

III.2. Anti-fogging property of hydrophilic / oleophobic plasma co-deposits

In this part, the wetting behavior with water and hexadecane and the anti-fogging property of the various plasma-co-deposits are examined in connection with their chemical composition.

III.2.1. Influence of the chemical composition on coating wettability

Surface properties of the different co-deposits elaborated with various HDFD concentrations from 10 to 80 % at $P = 10$ W, $d.c. = 10$ %, $f = 6$ kHz, $t = 10$ min can also arise from wettability or contact angles measures (Figure 4). pp-HDFD has a hydrophobic /

oleophobic surface with $WCA = 107.0 \pm 1.7^\circ$ and $HCA = 70.0 \pm 0.6^\circ$ while pp-DAME and pp-AA are superhydrophilic since the water drop completely spreads on the deposit. Their respective co-deposition with HDFD in a proportion $\leq 70\%$ in the plasma phase leads to films showing the properties of the two homopolymers: hydrophilicity with low $WCA < 20^\circ$ and oleophobicity with HCA around 70° . More precisely, the WCA of p-AA-co-HDFD whatever the HDFD concentration ($WCA < 5^\circ$) is lower than that of p-DAME-co-HDFD ($WCA \leq 20^\circ$). Hydrophilic property of both co-deposits decreases significantly if the HDFD concentration in the mixture is equal to 80%; in such a plasma composition, the WCA are $59 \pm 1.6^\circ$ and $76.6 \pm 1.3^\circ$ for p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD respectively. It must also be noticed that the oleophobic properties of p-DAME-co-HDFD measured by HCA are always ($57.5^\circ - 64.7^\circ$) lower than those of p-AA-co-HDFD ($69.7^\circ - 72^\circ$). This has to be related to smaller length of the perfluorocarbon chain with DAME as co-precursor. Compared to WCA , the HCA of both co-deposits is less dependent on the HDFD proportion in the plasma phase.

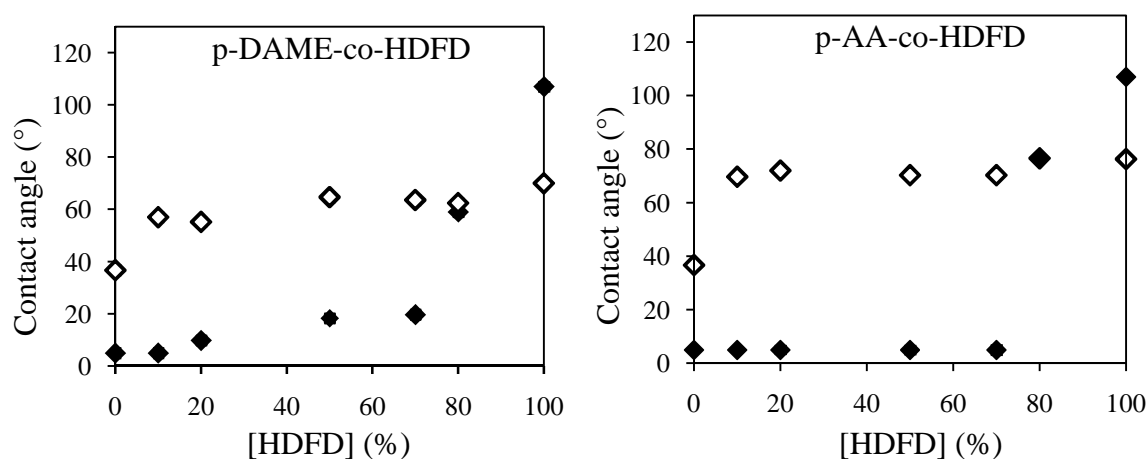


Figure 4. Dependence of the water (\blacklozenge) and hexadecane (\diamond) contact angles deposited on the different plasma-codeposits on HDFD proportion in the plasma phase ($P = 10$ W, $f = 6$ kHz, $d.c. = 10\%$, $t = 10$ min).

In order to explain the anti-fogging surface properties, the literature proposed two mechanisms for hydrophilic / oleophobic surface: the first one, so-called flip-flop, is based on

the rearrangement of hydrophilic segments and perfluorocarbon chains at the liquid - solid interface while the other one focuses on the water or hexadecane penetration through intermolecular holes of the oleophobic top-layer. Dealing with the latter mechanism, the hexadecane penetration should be enhanced with a low surface fluorinated groups' density and disfavoured with a high surface fluorinated groups' density. As a consequence, the HCA should increase with the increase of grafted perfluorochains density. However, for both co-deposits, the HCA and the perfluorochains' length are almost constant while the surface fluorine concentration increases with the HDFD proportion (Figure 4). One may conclude that such a penetration mechanism could not be applied here and these anti-fogging surfaces may act as described by the former mechanism. Thus, p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD are flip-flop type anti-fogging coatings.

III.2.2. Influence of the chemical composition on anti-fogging property

Figures 5 and 6 present the evolution of transmittance of the different polymeric substrates after water vapor exposition. The dry pristine PC represents the reference. After being exposed to the water vapor, the wet pristine PC loses its transmittance because of the fog formation that scatters the light and reduces the optical efficiency. Such phenomenon is reversible and the substrate recovers its initial transmittance after 3 min thanks to the water evaporation. All the synthesized layers are tested. Only p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD synthesized with HDFD proportion $\leq 70\%$ and 60% , respectively, present such a hydrophilic / oleophobic property which allows the water adsorption due to their hydrophilicity and which reduces the hydrocarbon contamination due to their oleophobicity. These wet PC coated with hydrophilic / oleophobic p-DAME-co-HDFD or p-AA-co-HDFD remain transparent without any fog formation. After more than 3 min, the adsorbed water begins to evaporate and the transmittance of the different coated PC tends to the value of the

dry pristine substrate. So the prepared layers are anti-fogging and anti-airborne hydrocarbon contamination materials.

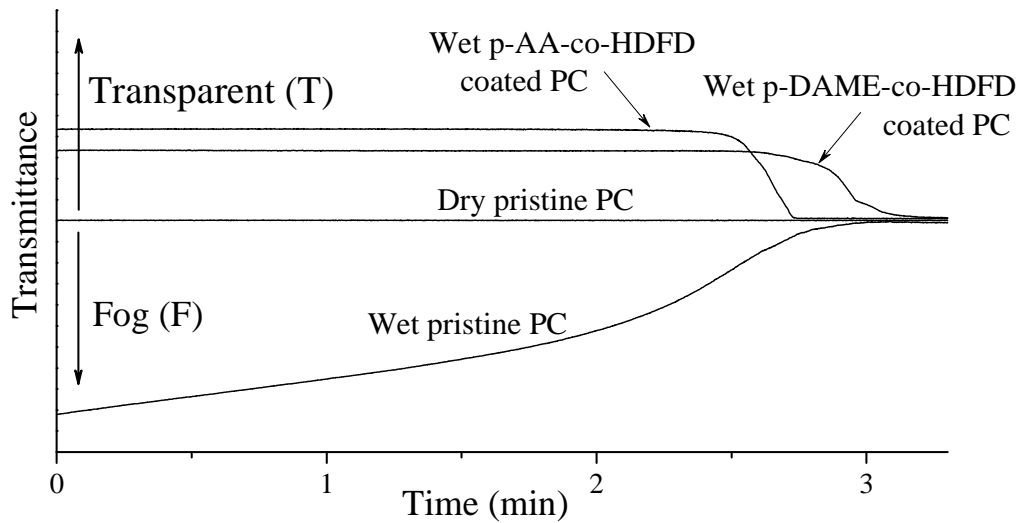


Figure 5. Light transmission ($\lambda = 550$ nm) over time through the dry, wet pristine and coated PC: p-DAME-co-HDFD, p-AA-co-HDFD exposed 1 min to water vapor ([HDFD] = 20%, $P = 10$ W, $f = 6$ kHz, $d.c. = 10$ %, $t = 10$ min).

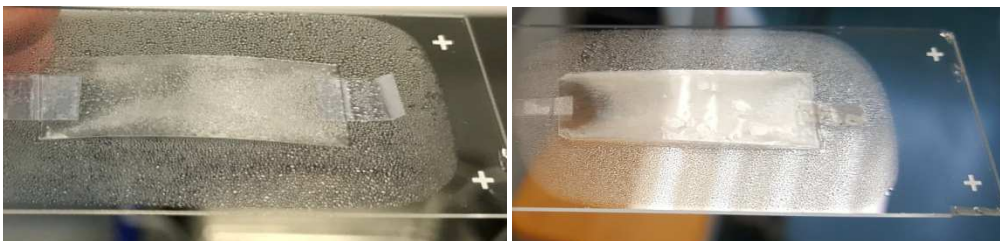


Figure 6. Illustration of antifogging results of wet pristine (left) and wet coated PC (p-AA-co-HDFD ([HDFD] = 20 %, $P = 10$ W, $f = 6$ kHz, $d.c. = 10$ %) (right) exposed 1 min to water vapor.

The chemical composition, the wettability and the anti-fogging property of the different synthesized layers are summarized in Table 3. Due to their hydrophilicity, pp-DAME and pp-AA show anti-fogging properties. On the contrary, pp-HDFD leads to fog formation due to its hydrophobicity. When HDFD proportion is comprised between 10% to 70% in DAME/HDFD mixture or 10% to 60% in AA/HDFD mixture, the obtained co-deposits are hydrophilic and oleophobic and also anti-fogging. If the HDFD concentration in the plasma phase is equal to

80%, the anti-fogging properties of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD are lost since the films are no more hydrophilic. Surprisingly, the anti-fogging property of p-AA-co-HDFD is lost when the HDFD proportion is 70% even if the contact angle criteria are respected (i.e. WCA < 20° and HCA close to 70°). Such unexpected result could be explained by the difference of the contact area between the water drop used for contact angle measurements and that one developed during the water vapor test, the latter one being much smaller and able to detect hydrophobic area hidden (or underestimated) within the wettability measurements.

Table 3. Properties of the different plasma co-deposits

<i>p-DAME-co-HDFD</i>			
	Anti-fogging		Fogging
	hydrophilic	hydrophilic- oleophobic	hydrophobic
[HDFD] (%)*	0	10 – 70	≥ 80
WCA (°)	< 5	< 20	> 59
HCA (°)	≈ 37	from ≈ 57 to ≈ 64	from ≈ 64 to ≈ 70

<i>p-AA-co-HDFD</i>				
	Anti-fogging		Fogging	
	hydrophilic	hydrophilic- oleophobic	hydrophobic	
[HDFD] (%)*	0	10 - 60	70	≥ 80
WCA (°)	< 5	≈ 5	≈ 5	> 75
HCA (°)	≈ 37	from ≈ 64 to ≈ 72	≈ 77	≈ 77

* proportion in the plasma phase

IV. Conclusion

Simultaneously hydrophilic / oleophobic p-DAME-co-HDFD or p-AA-co-HDFD were deposited on PC substrates by using pulsed cold plasma technique. Increasing the HDFD proportion in gas mixture enhances the hydrophobicity but does not alter the oleophobicity of the surface. We assumed that p-AA-co-HDFD is more oleophobic than p-DAME-co-HDFD due to their longer fluorocarbon chains whatever HDFD proportion. These layers synthesized with a HDFD proportion ≤ 70% exhibit hydrophilic - oleophobic property with low WCA

(around or less than 20°) and HCA (around 52° - 70°) values but just the surfaces prepared with a percentage of HDFD \leq 70% for p-DAME-co-HDFD and \leq 60% for p-AA-co-HDFD gave a positive answer to the anti-fogging test.

Acknowledgements

The authors thank BPI France and FUI project for their financial support.

References

- [1] S. J. Dain, A. K. Hoskin, C. Winder, D. P. Dingsdag, *Assessment of fogging resistance of antifog personal eye protection*, *Ophthal. Physiol. Opt.*, 1999, 19, 357-361.
- [2] J. M. Crebolder, R. B. Sloan, *Determining the effects of eyewear fogging on visual task performance*, *Appl. Ergonomics*, 2004, 35, 371-381.
- [3] T. H. Margrain, C. Owen, *The misting characteristics of spectacle lenses*, *Ophthal Physiol. Opt.*, 1996, 16, 108-114.
- [4] J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Self-cleaning and next generation anti-fog : surfaces and coatings*, *Macromol. Rapid Commun*, 2008, 29, 455-466.
- [5] B. J. Briscoe, K. P. Galvin, *The effect of surface fog on the transmittance of light*, *Solar Energy*, 1991, 46, 191-197.
- [6] D. Radloff, C. Boeffel, H. W. Spiess, *Cellulose and cellulose / poly(vinyl alcohol) blends. 2. Water organization revealed by solid-state NMR spectroscopy*, *Macromolecules*, 1996, 29, 1528-1534.
- [7] M. Keller, M. Lenhard, *Substrate and polymerizable mixture, method of manufacturing of said polymerizable mixture, and method of manufacturing of a nonfogging or low fogging layer*, U.S. Patent 5,648,441, 1997.

- [8] Y. Oshibe, Y. Yamamoto, H. Ohmura, K. Kumazawa, *Composition of ultraviolet curing antifogging agent and process for forming antifogging coating film*, U.S. Patent 5,244,935, 1993.
- [9] Y. Yuan, R. Liu, C. Wang, J. Luo, X. Liu, *Synthesis of UV-curable acrylate polymer containing sulfonic groups for anti-fog coatings*, Prog. Org. Coat., 2014, 77, 785-789.
- [10] P. Chevallier, S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, R. Turcotte, G. Laroche, *Characterization of multilayer anti-fog coatings*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 750-758.
- [11] X. Du, J. He, *Structurally colored surfaces with antireflective, self-cleaning, and antifogging properties*, J. Colloid Inter. Sci., 2012, 381(1), 189-197.
- [12] Q. Shang, Y. Zhou, *Fabrication of transparent superhydrophobic porous silica coating for self-cleaning and anti-fogging*, Ceramics Internat., 2016, 42, 8706-8712.
- [13] S. Xu, H. Huang, C. Wang, Z. Huang, C. Wang, *Synthesis, characterization and hydrophilic properties of ZnFe₂O₄-TiO₂ composite film*, Mat. Res. Bul., 2015, 65 210–215.
- [14] R. Di Mundo, R. d'Agostino, F. Palumbo, *Long-lasting antifog plasma modification of transparent plastics*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2014, 6, 17059–17066.
- [15] G. Grosu, L. Andrzejewski, G. Veilleux, G. G. Ross, *Relation between the size of fog droplets and their contact angles with CR39 surfaces*, J. Phys. D. Appl. Phys. , 2004, 37(23), 3350–3355.
- [16] R.-D. Sun, A. Nakajima, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Photoinduced surface wettability conversion of ZnO and TiO₂ thin films*, J. Phys. Chem. B, 2001, 105(10), 1984–1990.
- [17] Y. Wang, J. Knapp, A. Legere, J. Raney, L. Li, *Effect of end-groups on simultaneous oleophobicity/hydrophilicity and anti-fogging performance of nanometer-thick perfluoropolyethers (PFPEs)*, RSC Adv., 2015, 5(39), 30570-30576.

- [18] A. Vaidya and M. K. Chaudhury, *Synthesis and surface properties of environmentally responsive segmented polyurethanes*, J. Colloid Inter. Sci., 2002, 249(1), 235–245.
- [19] H. Sawada, Y. Ikematsu, T. Kawase, and Y. Hayakawa, *Synthesis and surface properties of novel fluoroalkylated flip-flop-type silane coupling agents*, Langmuir, 1996, 12(15), 3529–3530.
- [20] L. Li, Y. Wang, C. Gallaschun, T. Risch, and J. Sun, *Why can a nanometer-thick polymer coated surface be more wettable to water than to oil?*, J. Mater. Chem. , 2012, 22(33), 16719–16722.
- [21] J. A. Howarter, K. L. Genson, J. P. Youngblood, *Wetting behavior of oleophobic polymer coatings synthesized from fluorosurfactant-macromers*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2011, 3, 2022-2030.
- [22] J. Yang, Z. Zhang, X. Xu, X. Zhu, X. Men, X. Zhou, *Superhydrophilic–superoleophobic coatings*, J. Mater. Chem., 2012, 22, 2834-2837.

Chapitre V :
***Role of the surface chemistry of
plasma-polymer layers on
permanent anti-fogging behavior***

Role of the surface chemistry of plasma-polymer layers on permanent anti-fogging behavior

T. H. Tran ^{a)}, D. Debarnot ^{a)}, J. Ortiz ^{b)}, F. Poncin-Epaillard ^{a)*}

^{a)} Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) - UMR 6283 CNRS, Le Mans Université, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

^{b)} VIS - Lighting Headquarters - 34 rue Saint André, 93000 Bobigny, France

**Corresponding author: Fabienne.Poncin-Epaillard@univ-lemans.fr*

Abstract

The long-term anti-fogging capability of plasma-coatings obtained from the mixture of one hydrophilic precursor, such as the 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DAME) or the acrylic acid (AA), and one hydrophobic monomer, the 1H,1H,2H-perfluoro-1-decene (HDFD) and deposited on polycarbonate (PC) substrate is studied in function of two different aging environments. These thin films (p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD) when freshly prepared show simultaneous hydrophilicity / oleophobicity for the studied HDFD concentrations (< 50%) in the plasma phase. Therefore, they have proved capable of fulfilling the anti-fogging criteria: low water contact angle (WCA < 20°), hexadecane contact angle (HCA) around 70° and preservation of optical transparency after water vapor contact. However, depending on their chemical structure, only p-AA-co-HDFD with 20-40% of HDFD proportion in plasma mixture retain their anti-fogging properties after a thermal aging procedure while all of them are altered when dipped in hot water. It also appears that p-AA-co-HDFD is more efficient than p-DAME-co-HDFD within the goal of reducing the airborne hydrocarbon contamination and therefore improving the long-term anti-fogging performance.

Contact angle measures and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) are used to investigate the influence of aging process on anti-fogging properties.

Key words: plasma copolymer; hydrophilic / oleophobic; anti-fogging; wetting; aging.

I. Introduction

Anti-fogging property is defined as the ability to avoid the condensation of the water vapor onto material surface in ambient atmosphere saturated of humidity, so-called fog that restricts the light transmission [1-3]. Elaboration of anti-fogging surfaces which induce the growth of a uniform water thin film rather than droplets' condensation was studied for various applications [4-7]. The prevention of the fog formation by controlling the surface wettability can be reached with hydrophilic surface since such a surface has high surface free energy and therefore is able to promote the droplets' spreading. However, this type of anti-fogging surface can be easily contaminated by the airborne hydrocarbon present in ambient air leading to the loss of its hydrophilicity [8-9]. In order to improve the long-term anti-fogging properties, two main solutions are proposed.

The first one involves superhydrophilic coatings which can be organic or inorganic ones [10-13]. However, inorganic superhydrophilic coatings have shown better long-term anti-fogging property than organic ones. Indeed, poly(ethyleneterephthalate) (PET) treated by oxygen plasma and indium tin oxide ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)-coated glasses (ITO glasses) treated by an electrochemical method were prepared as organic and inorganic superhydrophilic surfaces, respectively, with WCA near-zero. After 7 days, an increase of WCA to 40° on PET surface and to only 18° on ITO one was observed [12]. One of the best long-time superhydrophilic inorganic surfaces is a hierarchical nanoporous layer of silicate glass etched by an alkaline solution which can keep its WCA at about 5° for more than 1 year [14]. In the case of

superhydrophilic organic thin coating, polydiethylene glycol bis(allyl carbonate) treated by the implantation of Ar ions under an oxygen partial pressure can retain its anti-fogging property during only the first 2000 h to attain a WCA $\cong 40^\circ$ [8].

On the other hand, in order to preserve the hydrophilicity of the surface from organic contamination, oil-repellent or oleophobic properties are requested. Thus, the second type of long-term anti-fogging surface is based on coatings with simultaneous hydrophilic / oleophobic properties. Such a surface is generally grafted by hydrophilic polymers and fluorinated surfactants, thus hydrophilic-perfluorinated copolymers and perfluoropolyether polymers are good candidates for this type of surface [15-17]. But until now, it is rare to find a report which shows the long time anti-fogging capability of this type of surface. Just one study on perfluoropolyether (PFTE) showed that anti-fogging properties are retained after 14 aging days with (HOCH₂CF₂O-[CF₂CF₂O]_m-[CF₂O]_n-CF₂CH₂OH) coating whose hexadecane contact angle (HCA) = $70.1 \pm 0.9^\circ$, whereas the other type of PFTE (CH₃CF₂O-[CF₂CF₂O]_m-[CF₂O]_n-CF₂CF₃) with lower oleophobicity (HCA = $32.6 \pm 0.5^\circ$) is not anti-fogging [17].

This work focuses on the long-term anti-fogging properties of hydrophilic / oleophobic coatings, deposited using pulsed-plasma polymerization technique. These coatings are elaborated from the mixture of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DAME) or acrylic acid (AA) used as the hydrophilic monomer and 1H,1H,2H-perfluoro-1-decene (HDFD) as hydrophobic monomer [18]. Plasma-deposited fluorocarbon films are known to rearrange and to be oxidized after elaboration. Surface rearrangement of polymer chains is frequently investigated by air/water contact angles measurement [19,20] whereas post-oxidation due to free radicals in the plasma coatings, by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [21-23]. Thus, in this study, the thermal stability and wet surrounding resistance of hydrophilic / oleophobic plasma films deposited on polycarbonate (PC) substrates are carried out by

wettability measurements and XPS analysis. The anti-fogging properties of aged surfaces are also examined by water vapor contact test.

II. Experimental part

II.1. Elaboration of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD coatings

All the chemical products were used without any purification. 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DAME, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 99 % purity) was purchased from Acros Organics (France) while acrylic acid (AA, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, 99 % purity) and 1H,1H,2H-perfluoro-1-decene (HDFD, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$, 99 % purity) were purchased from Sigma Aldrich (France).

The plasma polymerization process was carried out with a capacitively coupled RF (13.56 MHz) reactor (MG300S, Plassys). The substrates were located on the lower cathode in the cylindrical aluminum chamber (28 cm diameter and 6.15 L volume) with two parallel circular electrodes (20 cm diameter with 12.8 cm gap). The Ar gas and precursor vapors (DAME, AA, HDFD) were injected through an electrode-integrated shower above the reaction chamber. To improve adhesion of the polymer layers on the substrates, the latter were pre-treated by Ar plasma ($P = 100 \text{ W}$, $F = 10 \text{ sccm}$, $t = 30 \text{ s}$). The first precursor was then injected until the required partial pressure was attained. The second one was then added to obtain the total pressure of 0.02 Torr. The pressure was controlled by a Baratron gauge. p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD coatings with different % of HDFD and deposition times (Table 1) were deposited using pulsed plasma technique with discharge power $P = 10 \text{ W}$. Pulse on-time (t_{on}) and pulse off-time (t_{off}) were 17 μs and 150 μs , respectively, which corresponds to an applied frequency $f = 6 \text{ kHz}$ and a duty cycle $d.c.$ (defined as the ratio of pulse on-time to period) = 10%.

Table 1. p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD at different HDFD % and deposition times with %F and F / C , O / C ratios of the fresh coatings determined by XPS analyses.

	<i>%HDFD</i>	<i>Deposition time (min)</i>	<i>Sample</i>	<i>F/C</i>	<i>O/C</i>	<i>%F</i>	<i>Film thickness (nm)</i>
p-DAME-co-HDFD	10	10	D1	0.22	0.21	14.4	58.2
	20		D2	0.34	0.18	21.4	37.7
	30		D3	0.34	0.19	21.3	nm
	40		D4	0.36	0.22	21.7	nm
	50		D5	0.42	0.19	25.1	14.2
	20	20	D6	0.33	0.19	20.8	55.4
		30	D7	0.38	0.17	23.5	72.2
p-AA-co-HDFD	10	10	A1	0.40	0.43	22.0	68.4
	20		A2	0.42	0.41	22.8	38.6
	30		A3	0.54	0.34	28.5	nm
	40		A4	0.54	0.36	28.4	nm
	50		A5	0.54	0.36	28.3	15.6
	50	30	A6	0.67	0.28	34.3	103.3

nm : not measured

II.2. Film characterization

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

The plasma codeposits onto PC films were analyzed by XPS instrument (Kratos Axis Nova, UK at the Institut des Matériaux de Nantes, France) with a monochromatic Al K α beam. The core-level signals were obtained at electron emission take-off angle of 90° relative to the sample surface. The curve fitting was achieved using CasaXPS software with a constant value of the full width at half-maximum (FWHM) for the Gaussian peaks for all atomic components. The elemental quantification was determined from peak area ratios and was reliable to ± 5 %.

Layer thickness measurement

The thickness measurement of the different layers deposited on Si/SiO₂ wafers was done thanks to Atomic Force Microscopy (AFM, Bruker Innova). Before the deposition, the substrate was partially masked. After the deposition, the mask was removed and the created step was representative of the deposit thickness. Images (50 x 50 μm²) were scanned in tapping mode at ambient air. The film thickness was determined using Gwyddion software.

Wettability measurement

Static contact angle measurements of high water purity (MilliQ Water System, resistivity 18 MΩ cm⁻¹) and n-hexadecane droplets (CH₃(CH₂)₁₄CH₃, Sigma-Aldrich France, ≥ 99 %) on the plasma layers were carried out thanks a goniometer with 3 μL of liquid. For each contact angle reported, ten values taken on both sides of five drops were averaged.

II.3. Anti-fogging test

The anti-fogging properties of thin films were measured as described in the ISO standard EN 168 protocol [19]. The sample was maintained 5 cm over the hot water at 60°C for 1 min then the type of water condensation was observed as “fogging” or “slightly fogging” or “anti-fogging” (Figure 1).

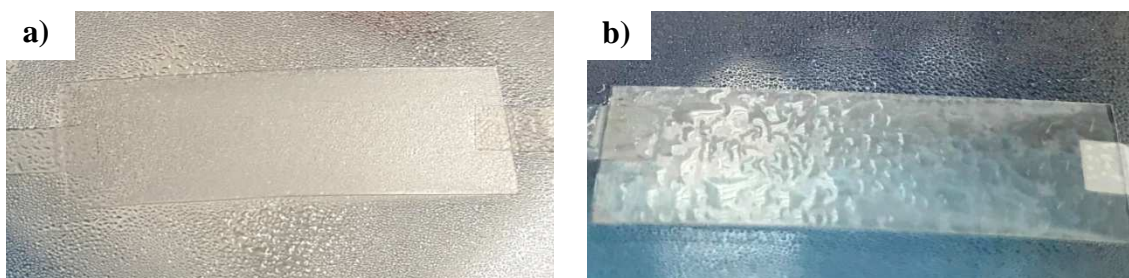




Fig. 1. Illustration of a) “fogging” or b) “slightly fogging” or c) “anti-fogging” surface exposed 1 min to water vapor.

II.4. Anti-fogging plasma polymers aging

The coated PC was aged by two different processes. The first one (so-called 5CF) was based on a thermal effect while the second was associated to the wet surrounding (so-called WS) in order to study the stability of the anti-fogging property as well as the film transmittance. Concerning the 5CF aging, the sample was exposed to 5 cycles of different durations, temperatures and relative humidity [(16 h at 85°C and 95% of humidity) - (3 h at – 20°C and 75% of humidity) - (6 h at 85°C and 5% of humidity)]. For the WS aging, the films were immersed in water at 60°C during 10 days.

After such an aging, the coated PC was stored in ambient environment for 24 h then the anti-fogging property was measured as described in the previous paragraph.

III. RESULTS AND DISCUSSION

p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD thin films are deposited by low pressure plasma method with different HDFD proportions in the plasma phase (10 - 50%) and thicknesses. Whatever plasma conditions are, fresh coatings show hydrophilic - oleophobic properties with low WCA (around or less than 20°) and HCA value in the range of 52° to 70°. These coatings show then anti-fogging properties where the substrate (PC) transparency is preserved through the formation of a continuous water film after water vapor contact (Figure 1c).

In order to study the stability and the durability of the anti-fogging properties of the different synthesized layers, all samples are aged according to two processes: 5CF (thermal effect) and WS (wet surrounding) then their anti-fogging properties are analyzed by wettability and transmittance measurements.

III.1. Evolution of the contact angles of the polymer layers after aging

After 5CF aging, the water contact angle (WCA) of aged p-DAME-co-HDFD increases slightly (except D6) and reaches almost the same value of around $25.7^\circ - 29.7^\circ$ (Figure 2) whatever the initial chemistry of the layer surface. In a different manner, the hydrophilicity of aged p-AA-co-HDFD appears to be less altered since the WCA is only increased for samples bearing high amount of fluorinated groups. The obtained value of WCA around 26.9° for aged p-AA-co-HDFD is close to that of aged p-DAME-co-HDFD. Beside this hydrophilicity alteration, for both aged polymers, their HCA value does not significantly change whatever their surface chemistry; their oleophobic character is then preserved after such a thermal aging. Since WCA remain lower than 40° and HCA are around $60^\circ - 70^\circ$, all these aged surfaces are still hydrophilic / oleophobic even if they are less hydrophilic compared to fresh layers. The small hydrophobicity increase could be due to the rearrangement of hydrophobic segments (called “hydrophobic recovery”) in the film [25,26], cross-linking of radicals remained in fresh plasma films, contamination of airborne hydrocarbon or exudation of additives from the PC substrate. Previous studies on poly(perfluorocarbon) reported that perfluoroalkyl groups with a low surface free energy could move to the surface during aging at room temperature [27,28]. Moreover, Li *et al.* [29] showed that the heating of polymer layers promotes the motion of fluorinated chains towards air - polymer interface in order to minimize the surface free energy of the layer. In the aging process of our films, the temperature raises to 85°C enhancing the chain mobility and increasing the disorder of the

bulk polymer. This phenomenon is exacerbated by plasticizing effect of absorbed water due to humid surrounding atmosphere (relative humidity of 20%) and the hydrophilic character of the layer [12]. Indeed, the absorbed water molecules in the polymer film may increase its free volume and thus may favor the chain turn-over. As a result, the perfluorocarbon groups may easily move towards the material surface, leading to the observed aging effect. This mobility is all the more favored that the plasma polymers are known as amorphous films. However, the plasticization due to absorbed water is controversial as described in [30], where the motion of polyurethane segments of fluorinated poly(amide urethane) is less important than that of fluorinated chains.

Besides, the hydrophilicity decrease of p-DAME-co-HDFD samples is independent on the fluorinated segments proportion in the plasma phase whereas the p-AA-co-HDFD layers only age at a threshold concentration of HDFD in the plasma phase (around 50%). Their different behavior towards thermal aging could be explained either by the flexibility of hydrophilic segment or by contamination resistance of the fluorinated chains (which will be discussed in XPS part). As described in [31,32], the introduction of a polar group, such as amine one in DAME monomer, induces the formation of intermolecular hydrogen bonds that strongly reinforce the interactions between the side chains and makes DAME main chains more rigid than AA main ones. Thus, any local or long distance motion towards the surface will be mostly promoted by fluorinated segments in p-DAME-co-HDFD even in low concentrations [33]. Furthermore, the observed threshold of 50% of HDFD in the plasma phase, from which p-AA-co-HDFD become more hydrophobic could be attributed to a higher extreme surface fluorine concentration after reorientation of perfluorocarbon chains during aging.

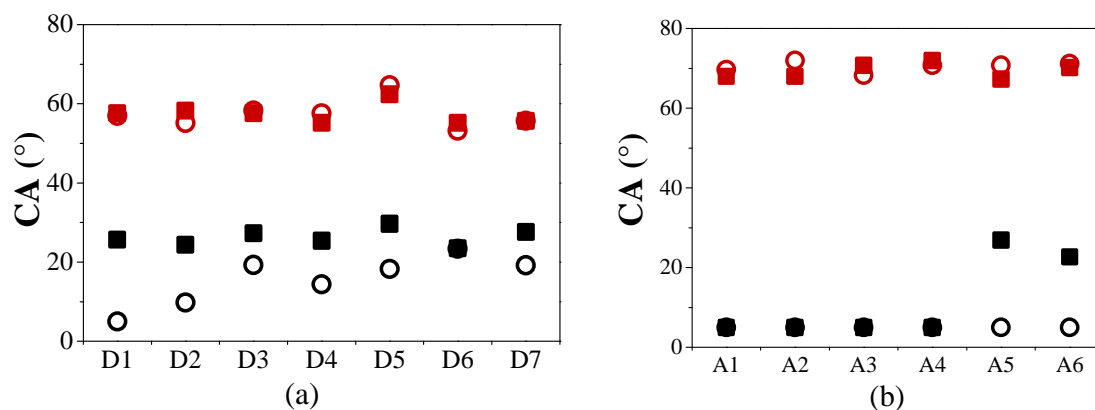


Fig. 2. Water (black) and hexadecane (red) contact angles of fresh (circle) and 5CF aged (square) of p-DAME-co-HDFD (a) and p-AA-co-HDFD (b) films

Concerning the WS aging where the layers are immersed during 10 days in water at 60°C, all p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD coatings become more hydrophobic since WCA increases from less than 20° to 44.7° - 59.0°. Besides, hexadecane drops completely wet on almost all aged plasma polymer surfaces. Such behavior may be explained by either the reorganization of hydrophilic / hydrophobic chains, the exudation of additives from the PC substrate or the delamination of thin film in aqueous environment.

III.2. Anti-fogging properties of the aged polymer layers

The 5CF aged films are exposed to water vapor in order to determine their anti-fogging properties (Table 2). Although all these aged p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD layers meet anti-fogging standards, i.e. WCA lower than 40° preserving their transparency [34] and HCA around 70°, only four aged coatings (A2, A3, A4, A6) remain transparent and a partial condensation is observed for A1, D6 and D7. The same phenomenon is observed with a copolymer of hydroxyethyl metacrylate and perfluorosurfactants which was prone to fogging, even if its WCA < 10° and HCA around 60-70° [35]. This illustrates the scale difference between a fog droplet, much smaller than that one recommended for the wettability measurement (around 1.7 mm of diameter) and, as a consequence, the fog droplet, as a liquid

probe for wettability measurements is more sensitive than the conventional one and could be able to detect few hydrophobic chains while the other measure averages over a higher area.

As observed with contact angle measurements, the hydrophobic recovery phenomenon can be a reason which leads to the fog appearance. The WCA increase is less pronounced with p-AA-co-HDFD coatings than with p-DAME-co-HDFD ones. After the thermal aging, and above the threshold HDFD concentration of 20%, p-AA-co-HDFD is hydrophilic / oleophobic and anti-fogging (except A5) while no p-DAME-co-HDFD is transparent. The less efficiency of p-AA-co-HDFD (10%) could be explained by a too low proportion of the oleophobic monomer.

Table 2. Influence of the thermal aging on the anti-fogging properties of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD coatings after 5CF aging

<i>Sample</i>	<i>Anti-fogging test</i>	<i>Sample</i>	<i>Anti-fogging test</i>
D1	Fogging	A1	Slightly fogging
D2	Fogging	A2	Anti-fogging
D3	Fogging	A3	Anti-fogging
D4	Fogging	A4	Anti-fogging
D5	Fogging	A5	Fogging
D6	Slightly fogging	A6	Anti-fogging
D7	Slightly fogging		

Concerning the WS aging, all aged samples of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD, whose WCA value is higher than 40°, show fog formation after being exposed to water vapor.

III.3. Evolution of the surface chemistry of the polymer layers after aging

XPS analyzes are performed in order to investigate surface modification during the aging (Figure 3). F/C ratio tends to increase with increasing HDFD in the plasma mixture and is more important in the case of p-AA-co-HDFD than p-DAME-co-HDFD. O/C ratio of p-

DAME-co-HDFD seems not to be influenced by the amount of HDFD and is lower than that of p-AA-co-HDFD for which it decreases when HDFD proportion rises. F/C ratios of aged p-DAME-co-HDFD are found random around 0.21 - 0.42 and are lower than those of the fresh layers (except D1) whereas the O/C ratios are higher (0.21 - 0.23 against 0.17 - 0.21 for fresh layers). However, we have shown previously that WCA increase after 5CF treatment. These contradictory observations could be explained by the different depth of analysis of the two methods. When contact angle measures the extreme surface, XPS analyzes around 10 nm. Therefore, the movement of the fluorocarbon chains during aging does not change the total amount of fluorine analyzed by XPS but makes the surface more hydrophobic. However, the decrease of F/C ratio for aged p-DAME-co-HDFD could be due to contamination that increases the C content. The increase of O/C ratio can be associated to post-oxidation during aging that seems to be more important than contamination [21,36,37]. Concerning acrylic acid-based co-deposits, no significant change of F/C and O/C ratios is observed between fresh and aged coatings which are from 0.33 to 0.67 and from 0.24 to 0.43, respectively. These observations indicate that aging effect is less marked for p-AA-co-HDFD than p-DAME-co-HDFD; in other words, p-AA-co-HDFD resist to hydrocarbon contamination more efficiently than p-DAME-co-HDFD.

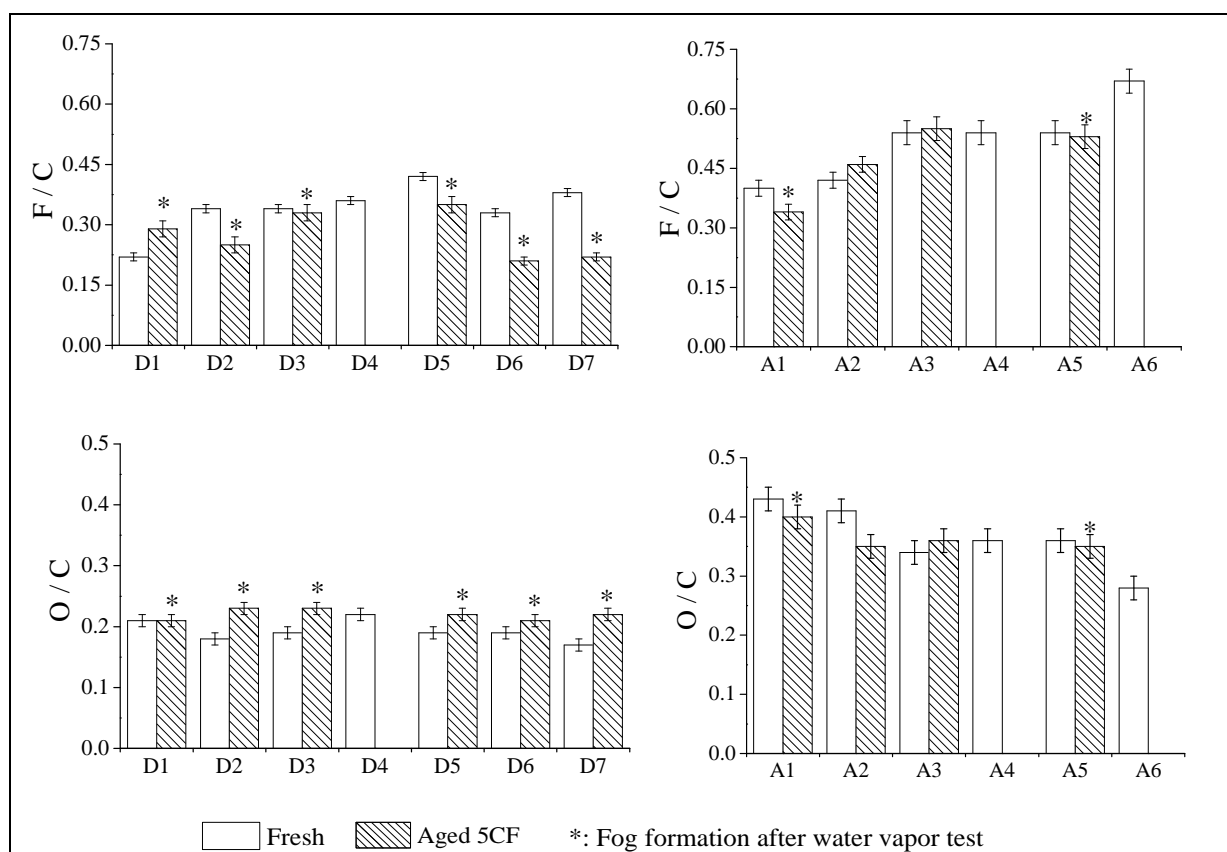


Fig. 3. F/C (top) and O/C (bottom) ratios for p-DAME-co-HDFD (left) and p-AA-co-HDFD (right) fresh and thermal aged

To uncover the underlying mechanisms governing the chemical composition alteration of p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD coatings before and after thermal aging, their C 1s high resolution XPS spectra are decomposed and exhibit seven bands as shown in Figure 4 with their attribution. Only C1s XPS spectra of fresh and 5CF aged A5 and D5 are shown here (Fig. 4). As an oleophobic layer is expected to resist to contamination in order to keep its hydrophilicity, we suggest to study the long-term anti-fogging property by (i) the sum of CF_2 and CF_3 C1s XPS components (CF_2+CF_3) to evaluate the amount of fluorocarbonyl groups and (ii) the ratio of CF_2 / CF_3 to estimate the length of fluorocarbonyl chains for p-DAME-co-HDFD and p-AA-co-HDFD coatings (Fig. 5).

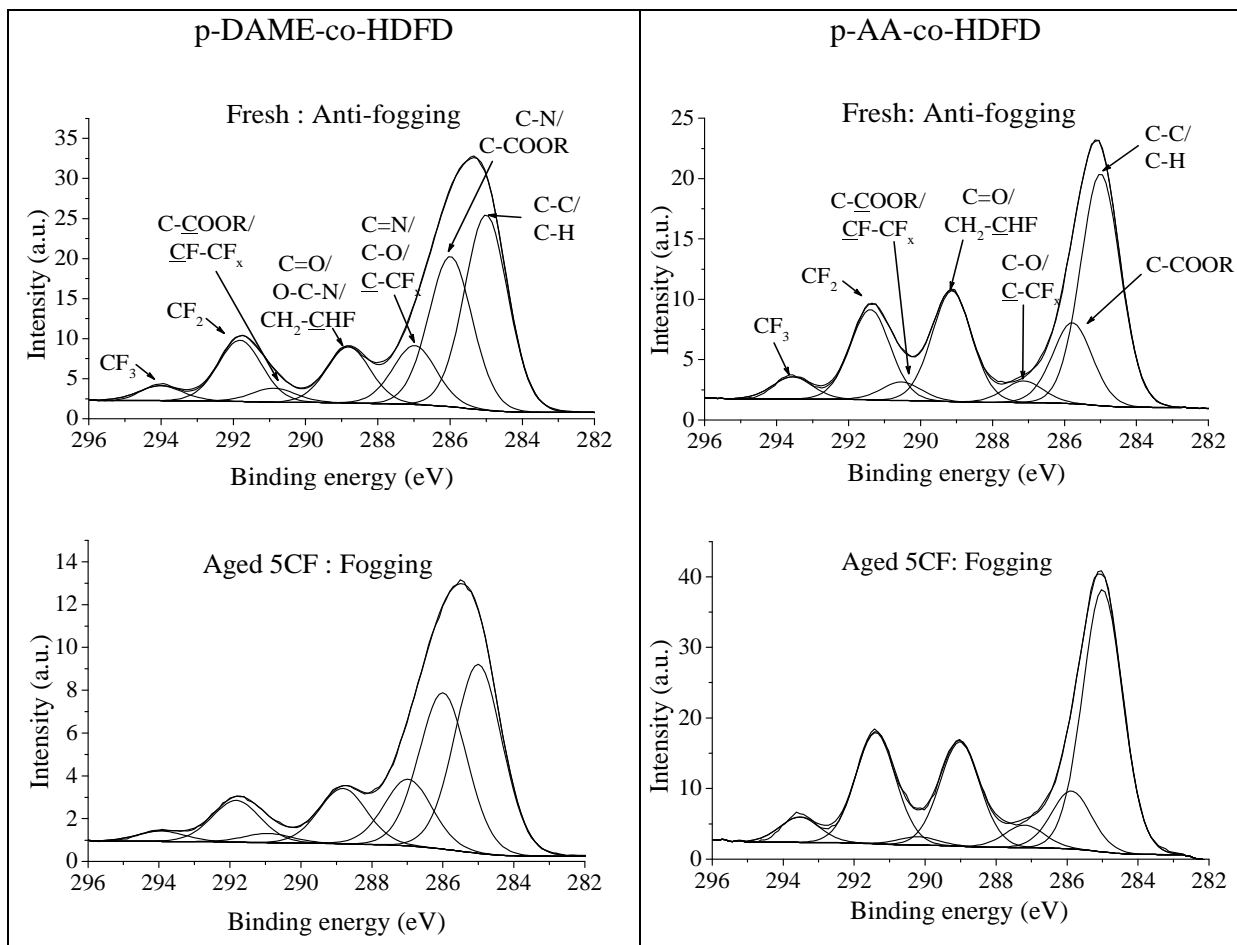


Fig. 4. C1s high resolution XPS spectra of D5 and A5 before and after thermal aging

For each HDFD proportion in plasma mixture, the sum of CF_2 and CF_3 of p-DAME-co-HDFD coating is lower than that of p-AA-co-HDFD when the fluorocarbon chains of the two types of co-deposits have about the same length (CF_2/CF_3 between 4 and 5). This could mean that the density of fluorocarbon chains in p-AA-co-HDFD is higher than that in p-DAME-co-HDFD. A higher $[CF_2+CF_3]$ amount in A2, A3, A4 and A6 samples (15.2%, 23.3%, 22.3% and 30.2% in fresh coatings respectively) than in A1 (13.7% in fresh coating) and p-DAME-co-HDFD coatings (4.7%-13.9% in fresh coating) improves long-term anti-fogging property of plasma coating, as expected. But 5CF aged A5 forms fog after water vapor contact whereas the fresh coating contains a high $[CF_2+CF_3]$ amount (22.5%). It implies that high density of

fluorocarbonyl groups is not the only factor which can improve long-term anti-fogging properties. Moreover, A2, A3, A4 and A6 coatings keep their anti-fogging properties after thermal aging although their fluorocarbon chains length is in the range of the other p-AA-co-HDFD coatings (3.2 to 5.0), close to that of p-DAME-co-HDFD (3.7 to 4.7). Therefore, long-term anti-fogging improvement of p-AA-co-HDFD compared to p-DAME-co-HDFD is not due to fluorocarbon chains length.

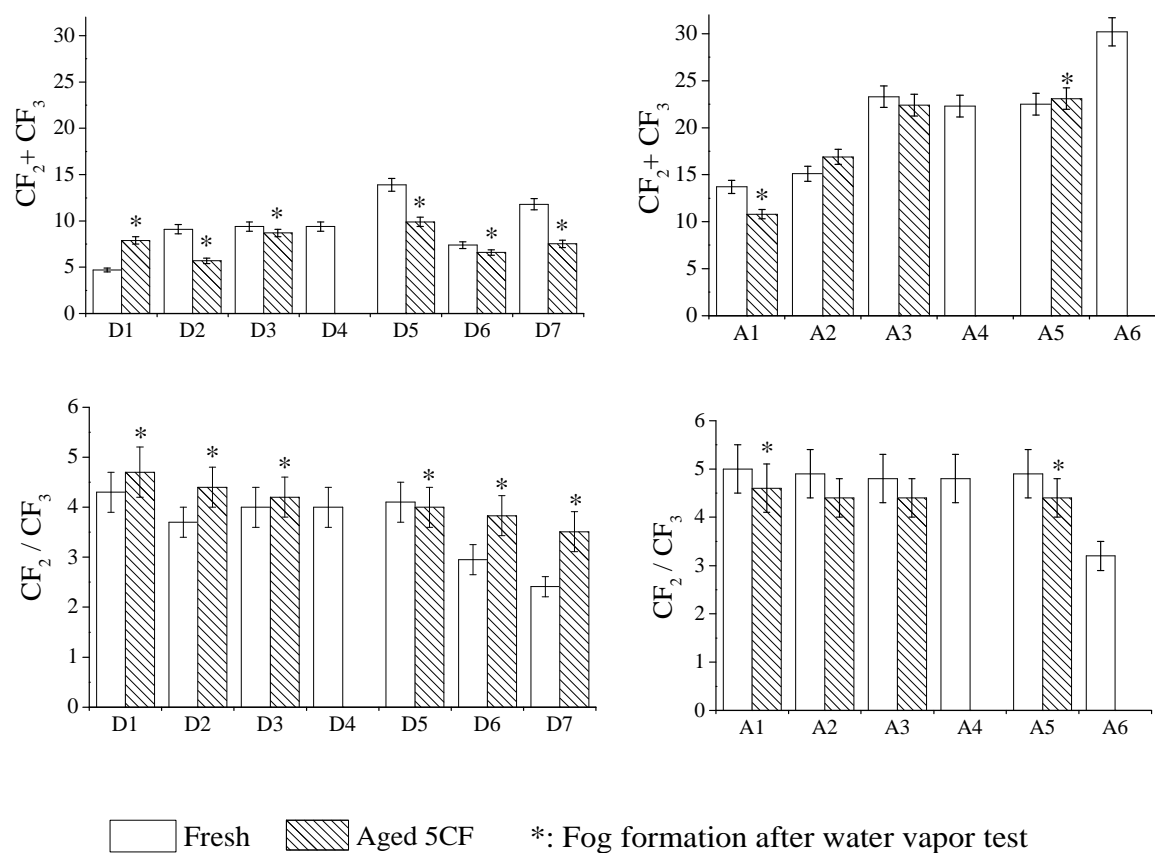


Fig. 5. ($CF_2 + CF_3$) sum and CF_2/CF_3 ratio of p-DAME-co-HDFD (left) and p-AA-co-HDFD (right) fresh and thermal aged

In conclusion, no significant change in the chemical composition after 5CF aging is observed by XPS analyses. Moreover, all plasma co-deposited surfaces are still hydrophilic / oleophobic as shown by contact angle measurements but only A2, A3, A4 and A6 aged surface retain their anti-fogging properties. From there, we can conclude that an anti-fogging

surface is defined not only by the two wettability criteria: low WCA ($\leq 40^\circ$) and HCA $\approx 70^\circ$ but it has to preserve also its transmittance after water vapor contact.

As all the aged coatings show about the same wettability properties, we present only XPS data of aged WS D2 and A2. Wide XPS spectra of p-DAME-co-HDFD (20%) after 10 days of immersion in water show a low fluorine proportion (0.4 %). Carbon concentrations increase from 62.6% to 81.9% and from 54.6% to 79.5% for WS aged amino-acrylate-based or acrylic acid-based plasma films while the oxygen percentages go from 11.5% to 17.7% and from 22.6% to 19.4%, respectively. These XPS data are close to those obtained for pristine polycarbonate showing 81.6% of C and 18.4% of O. It means that delamination of films from PC substrate occurs after wet surrounding aging.

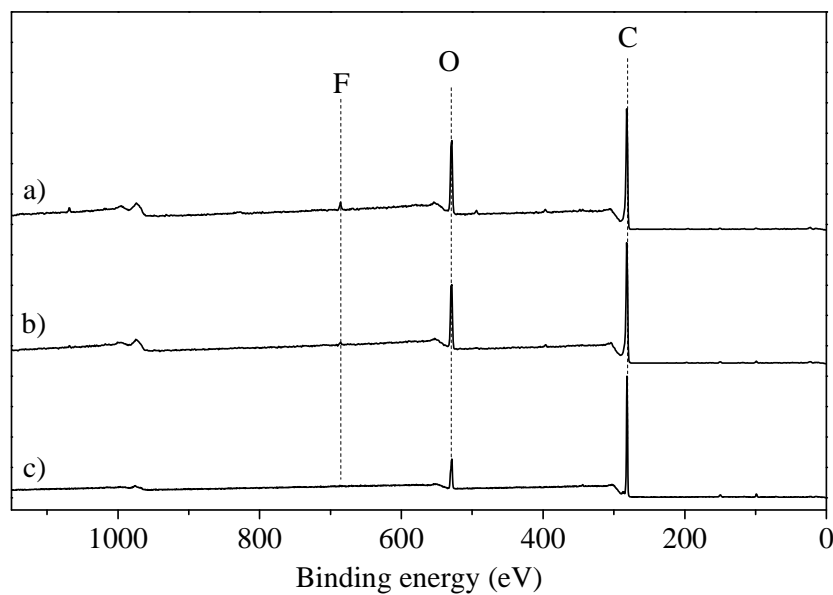


Fig. 6. XPS survey spectra of a) D2 and b) A2 WS aged and coated on PC; c) pristine PC.

IV. Conclusion

The long-term anti-fogging properties of plasma coatings synthesized from DAME / HDFD or AA / HDFD precursors were examined for two types of aging; the first one corresponds to a thermal effect while the second is focused on aqueous immersion.

Although the copolymer surfaces are still hydrophilic / oleophobic after the thermal aging with low WCA ($< 30^\circ$) and HCA $\sim 60^\circ - 70^\circ$, only few p-AA-co-HDFD retain their good anti-fogging performances. Such a behavior is interpreted as a consequence of the higher flexibility of the hydrophilic segments in p-AA-co-HDFD compared to p-DAME-co-HDFD. This promotes hydrophilic / hydrophobic rearrangement in air - polymer interface allowing the formation of a uniform water layer after vapor water contact. We also demonstrated that with a HDFD concentration of 10%, p-AA-co-HDFD does not retain its anti-fogging properties after aging. Post-oxidation and airborne contaminations which lead to fog formation on all aged p-DAME-co-HDFD are detected by XPS analyses through the decrease of F/C and the increase of O/C ratios after 5CF treatment. Thermal stability of p-AA-co-HDFD with 20-40% of HDFD in plasma phase was proved to not be influenced by fluorocarbon chains length but by the density of fluorocarbonyl groups even if it is not the only factor that can improve long-term anti-fogging properties.

After 10 days of immersion in water, all coatings lose their hydrophilic character by an increase of WCA to $47^\circ - 59^\circ$ and therefore their optical properties are altered with the fog formation. The contact angle and XPS results indicate that plasma coatings delaminate from the substrate.

Acknowledgment

The authors thank BPI France and FUI project for their financial support

References

- [1] J. G. Pieters, J. M. Deltour, M. J. Debruyckere, *Light transmission through condensation on glass and polyethylene*, Agric. For. Meteorol., 1997, 85, 51-62.
- [2] K. Zhu, L. Pilon, *Transmittance of semitransparent windows with absorbing cap-*

shaped droplets condensed on their backside, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 2017, 201, 53-63.

[3] K. Zhu, S. Li, L. Pilon, *Light transfer through windows with external condensation*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 2018, 208, 164-171.

[4] I. Rodríguez, G. Laroche, *Water drop-surface interactions as the basis for the design of anti-fogging surfaces : theory , practice , and applications trends*, Adv. Colloid Inter. Sci. , 2019, 263, 68-94.

[5] C. R. Cording, *Anti-fog refrigeration door and method of making the same*, US Patent 8 613 179 B2, 2013.

[6] M. P. Bradford, T. Perrotta, *Windshield temperature control system*, U.S.Patent 5 496 989, 1996.

[7] S. V. D. Bergh, R. Hart, B. P. Jelle, .A. Gustavsen, *Window spacers and edge seals in insulating glass units: A state-of-the-art review and future perspectives*, Energy Build. , 2013, 58, 263-280.

[8] G. Grosu, L. Andrzejewski, G. Veilleux, G. G. Ross, *Relation between the size of fog droplets and their contact angles with CR39 surfaces* J. Phys. D: Appl. Phys., 2004, 37(23), 3350-3555.

[9] K. Oguri, N. Iwataka, A. Tonegawa, Y. Hirose, K. Takayama, Y. Nishi, *Misting-free diamond surface created by sheet electron beam irradiation*. J. Mat. Res., 2001, 16(2), 553-557.

[10] S. Wang, K. K. Meng, L. Zhao, Q. Jiang, J. S. Lian, *Superhydrophilic Cu-doped TiO₂ thin film for solar-driven photocatalysis*, Ceram. Int. , 2014, 40(4), 5107-5110.

[11] A. A. Kruger, P. Chartier, *Anti-fogging coating composition, product coated with sad composition and method for preparation of sad product*, US Patent 5 578 378, 1996.

[12] P. Patel, C. K. Choi, D. D. Meng, *Superhydrophilic surfaces for antifogging and*

antifouling microfluidic devices, J. Assoc. Lab. Autom., 2010, 15(2), 114-119.

[13] X. Du, J. He, *Structurally colored surfaces with antireflective, self-cleaning, and antifogging properties*, J. Colloid Inter Sci, 2012., 381(1), 189-197.

[14] T. Fujima, E. Futakuchi, T. Tomita, Y. Orai, T. Sunaoshi, *Hierarchical nanoporous glass with antireflectivity and superhydrophilicity by one-pot etching*, Langmuir, 2014, 30, 14494-14497.

[15] P. S. Brown, O. D. L. A. Atkinson, J. P. S. Badyal, *Ultra-fast oleophobic–hydrophilic switching surfaces for anti-fogging, self-cleaning, and oil– water separation*, ACS Appl. Mat. Interf., 2014, 6(10), 7504-7511.

[16] S. J. Hutton, J. M. Crowther, J. P. S. Badyal, *Complexation of fluorosurfactants to functionalized solid surfaces : smart behavior*, Chem. Mater., 2000, 23, 2282-2286.

[17] Y. Wang, J. Knapp, A. Legere, J. Raney, L. Li, *Effect of end-groups on simultaneous oleophobicity/hydrophilicity and anti-fogging performance of nanometer-thick perfluoropolyethers (PFPEs)*, RSC Adv., 2015, 5(39), 30570-30576.

[18] C. Chahine, D. Debarnot, F. Poncin-Epaillard, *Plasma copolymerization of fluorinated and acrylate monomers: kinetics and chemical structure study*, Plasma Proc. Polym., 2015, 12(5), 493-501.

[19] David T. Eddington, John P. Puccinelli, David J. Beebe, *Thermal aging and reduced hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane*, Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 114(1), 170-172

[20] D. Hegemann, E. Lorusso, M. Butron-Garcia, N. E. Blanchard, P. Rupper, P. Favia, M. Heuberger, M. Vandenbossche, *Suppression of Hydrophobic Recovery by Plasma Polymer Films with Vertical Chemical Gradients*, Langmuir, 2016, 32 (3), 651-654

[21] T. R. Gengenbach, H. J. Griesser, *Compositional changes in plasma-deposited fluorocarbon films during ageing*, Surf. Interface Anal., 1998, 26, 498-511.

- [22] N. D. Tran, N. K. Dutta, N. Roy. Choudhury, *Weatherability and wear resistance characteristics of plasma fluoropolymer coatings deposited on an elastomer substrate*, Pol. degradation and stability, 2006, 91(5), 1052-1063.
- [23] M. Horie, *Plasma-structure dependence of the growth mechanism of plasma-polymerized fluorocarbon films with residual radicals*, J. Vac. Sci. & Tech. A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1995, 13(5), 2490-2497.
- [24] P. Chevallier, S. Turgeon, C. Sarra-Bournet, R. Turcotte, G. Laroche, *Characterization of multilayer anti-fog coatings*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 750–758.
- [25] I. Novak, V. Pollak, I. Chodak, *Study of surface properties of polyolefins modified by corona discharge plasma*, Plasma Process. Polym., 2006, 3, 355-364.
- [26] E. Bormashenko, G. Chaniel, R. Grynyov, *Towards understanding hydrophobic recovery of plasma treated polymers: Storing in high polarity liquids suppresses hydrophobic recovery*, Appl. Surf. Sci. 2013, 273, 549-553.
- [27] Q. Zhang, Q. Wang, J. Jiang, X. Zhan, F. Chen, *Microphase Structure, Crystallization behavior, and wettability acrylate-co-stearyl acrylate) containing short perfluorohexyl chains properties of novel fluorinated copolymers poly(perfluoroalkyl acrylate-co-stearyl acrylate) containing short perfluorohexyl chains*, Langmuir, 2015, 31, 4752-4760.
- [28] Q. Zhang, Q. Wang, J. Jiang, X. Zhan, F. Chen, *Structure and surface properties of polyacrylates with short fluorocarbon side chain: role of the main chain and spacer group*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2010, 48(12), 2584-2593.
- [29] K. Li, P. Wu, Z. Han, *Preparation and surface properties of fluorine-containing diblock copolymers*, Polym., 2002, 43, 4079-4086.
- [30] T. M. Chapman, R. Benrashid, K. G. Marra, J. P. Keener, *Determination of Low Critical Surface Tensions of Novel Fluorinated Poly(amide urethane) Block Copolymers. I. Fluorinated Side Chains*, Macromolecules, 1995, 28, 331—335.

- [31] H. Yasuda, A. K. Sharma, *Effect of orientation and mobility of polymer molecules at surfaces on contact angle and its hysteresis*, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edit., 1981, 19, 1285-1291.
- [32] V. V. Volkov, N. A. Plate, A. Takahara, T. Kajiyama, N. Amaya, Y. Murata, *Aggregation state and mesophase structure of comb-shaped polymers with fluorocarbon side groups*, Polym., 1992, 33(6), 1316-1320.
- [33] J. N. Roitman, A. G. Pittman, W. H. Ward, *Fabric oil repellency and as related to the critical surface tension stiffness of coating material*, Text. Res. J., 1974, 500-503.
- [34] B. J. Briscoe, K. P. Galvin, *The effect of surface fog on the transmittance of light*, Sol. Energy, 1991, 46(4), 191-197.
- [35] J.A. Howarter, K.L. Genson, J. P. Yuongblood, *Wetting behavior of oleophobic polymer coating synthesized from fluorosurfactant-macromers*, ACS. Appl. Mater. Interfaces 2011, 3, 2022-2030.
- [36] R. V. Tanikella, S. Agraharam, S. A. B. Allen, D. W. Hess, P. A. Kohl, *Moisture absorption studies of fluorocarbon films deposited from pentafluoroethane and octafluorocyclobutane plasmas*, J. Electronique Materials, 2002, 31(10), 1096-1103.
- [37] M. Touzin, P. Chevallier, F. Lewis, S. Turgeon, S. Holvoet, G. Laroche, D. Mantovani, *Study on the stability of plasma-polymerized fluorocarbon ultra-thin coatings on stainless steel in water*, Surf. Coat. Tech., 2008, 202 4884–4891

Conclusion générale

L'objectif de ce travail a été d'étudier un revêtement multicouches avec une couche supérieure anti-buée de type hydrophile / oléophobe obtenue grâce à la polymérisation plasma d'un mélange de couple de monomères hydrophile et hydrophobe et une sous-couche dite barrière, elle aussi obtenue par plasma. Le revêtement plasma déposé sur des substrats plastiques doit préserver les performances optiques du substrat au contact de la vapeur d'eau sur le long terme.

Dans l'étude de la couche barrière, des couches de SiO_x et de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ ont été déposées sur un substrat de PC à partir de TMCTS, HMDSO et FTOES en présence de dioxygène par voie plasma. La structure chimique des couches a été étudiée par l'angle des liaisons Si-O-Si représenté par leur bande de vibration d'élongation en spectroscopie IR. Le type inorganique SiO_x présente une densité plus élevée en comparaison avec le type $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ en raison d'un angle Si-O-Si moins grand, un rapport O / Si élevé et une faible concentration en carbone dans la structure du film. L'influence des paramètres plasma (addition de dioxygène, puissance de décharge, durée de dépôt) est étudiée afin de contrôler la structure des couches siliciées. La nature inorganique de SiO_x augmente avec l'augmentation de la proportion de dioxygène dans le mélange gazeux et la puissance de décharge, tandis que la concentration en carbone dans le film de $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{F}_z$ peut être réduite avec un dépôt de plus longue durée. L'étude du vieillissement des couches organosiliciées a été entreprise. Elle montre une augmentation du caractère hydrophobe, plus marquée lorsque le vieillissement est effectué sous pression réduite par rapport à la pression atmosphérique. Nous avons supposé que l'absorption d'humidité induit des déformations sur la structure de la couche. Le TMCTS / O_2 s'est avéré le meilleur revêtement pour améliorer les propriétés barrière à l'eau et au dioxygène du substrat de PC.

Des co-dépôts simultanément hydrophiles / oléophobes de p-DAME-co-HDFD et de p-AA-co-HDFD ont été réalisés sur un substrat de PC par voie plasma pulsé. L'augmentation de

la proportion de HDFD dans le mélange gazeux diminue l'hydrophilie montré par l'augmentation de WCA et des ratios $F/(O+N)$ et $(CF_2 + CF_3)/(C-COOR + CN)$ mais n'altèrent pas l'oléophobicité d'où une variation négligeable de HCA et CF_2/CF_3 . Les couches p-AA-co-HDFD avec un HCA et un ratio CF_2/CF_3 plus important sont plus oléophobes que les couches p-DAME-co-HDFD quelle que soit la proportion de HDFD. Les revêtements anti-buées obtenus à partir d'une concentration de HDFD dans le mélange avec DAME ou AA inférieure ou égale à 70% présentent une propriété hydrophile - oléophobe avec une faible valeur de WCA (environ 20°) et une valeur de HCA autour de 52° à 70° . Avec surprise, seules les couches p-DAME-co-HDFD ($\leq 70\%$ HDFD) et p-AA-co-HDFD ($\leq 60\%$ HDFD) ont donné une réponse positive au test anti-buée. Ces résultats nous amènent à conclure que les critères de l'angle de contact (faible WCA et $HCA \approx 70^\circ$) ne sont pas suffisants pour qualifier une couche anti-buée mais que la préservation de la transmittance après le test anti-buée est le critère le plus important.

Les propriétés anti-buées à long terme des couches p-DAME-co-HDFD et p-AA-co-HDFD ont été examinées pour deux types de vieillissement : le premier correspond à un effet thermique tandis que le second est axé sur l'immersion aqueuse. Bien que les surfaces du copolymère soient toujours hydrophiles / oléophobes après le vieillissement thermique avec une faible valeur pour WCA ($< 30^\circ$) et $HCA \approx 60^\circ - 70^\circ$, seuls quelques p-AA-co-HDFD conservent leur bonne performance anti-buée. Ceci confirme la conclusion des trois critères nécessaires pour déterminer une couche antibuée : faible WCA ($\leq 40^\circ$), $HCA \approx 70^\circ$ et transparent après le contact avec la vapeur d'eau. Les meilleurs résultats anti-buée des couches p-AA-co-HDFD par rapport à p-DAME-co-HDFD après le vieillissement thermique sont interprétés par la plus grande flexibilité des chaînes hydrophiles obtenues à partir du monomère AA que DAME. Ceci favorise le réarrangement hydrophile / hydrophobe à l'interface air-polymère pour devenir une couche hydrophile après le contact avec de la vapeur

d'eau. Nous avons également montré que l'addition de seulement 10% de HDFD dans le mélange AA/HDFD ne permettait pas à p-AA-co-HDFD de conserver ses propriétés anti-buées après vieillissement. Après une immersion de 10 jours dans l'eau à 60°C, tous les substrats PC traités perdent leur caractère hydrophile par une augmentation de WCA jusqu'à 47° - 59° et, par conséquent, leurs propriétés optiques sont altérées par la formation de brouillard. Selon l'analyse XPS, les revêtements sont délaminés du substrat PC durant l'immersion dans l'eau.

Les perspectives à ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, les mécanismes du dépôt plasma des couches barrière organosiliciées seraient à étudier afin de mieux comprendre la dépendance de la composition chimique et de la densité des couches barrière avec la nature des différents types de monomères (linéaire, cyclique, fluoré). Concernant la couche anti-buée, il serait intéressant d'étudier la morphologie de la surface et la distribution des éléments en surface pour mieux comprendre le mécanisme anti-buée. Un autre axe de recherche concerne le vieillissement thermique de la couche anti-buée en étudiant plus particulièrement l'effet de la réorganisation des chaînes polymères, de la contamination par l'environnement, de la post-oxydation et de la réticulation par les radicaux résiduels. Il serait aussi intéressant d'améliorer l'adhésion des couches anti-buées sur le substrat PC pour éviter leur délamination dans l'eau.

Annexes

Annexe 1

Suite aux discussions sur la structure chimique de 4 couches barrière, le tableau 1 présente le déplacement du maximum de la bande de vibration d'élongation SiOSi par rapport à celui de la couche SiO₂ (1060 cm⁻¹) et la grandeur de l'élargissement de cette bande (vers 1250-1150 cm⁻¹). Le déplacement du maximum de la bande SiOSi ($\Delta\nu_{\text{SiOSi}} = \nu_{\text{SiOSi}_{\text{film}}} - 1060$ (cm⁻¹)) de deux films d'oxyde de silicium et de copolymère fluoré (-5 cm⁻¹) est inférieur à celui de l'homopolymère fluoré (+8 cm⁻¹). Ceci signifie que le réseau Si-O-Si de FTEOS/O₂ est plus déformé que les autres films. La deuxième caractéristique est associée à l'élargissement de la bande Si-O-Si qui est plus grande pour les couches fluorées (Figure 1). Le rapport des aires de l'épaulement sur le pic principal plus grand indique plus de porosité ou d'espace vide dans la structure du film ^[1,2]. D'après le tableau 1, le rapport de la surface de l'élargissement sur la bande principale SiOSi du film FTEOS/O₂ (0,6) est légèrement inférieur à FTEOS/O₂/TMCTS (0,7) mais supérieur à deux films de type SiO_x (0,2), ces couches donc sont considérées comme organiques et poreuses plutôt qu'inorganiques et denses.

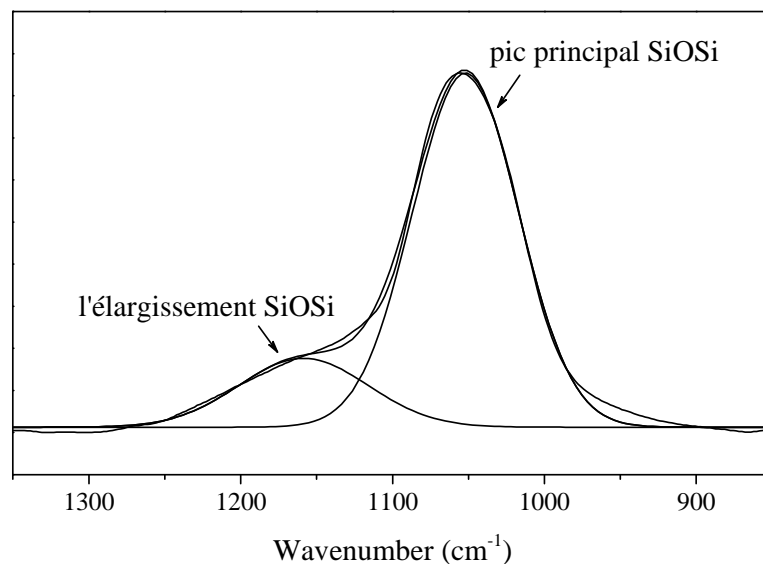


Figure 1 Evolution of FTIR spectra of ν_{SiOSi} band (1350-850 cm⁻¹) of HMDSO/O₂ films (1/5, $P = 100\text{W}$, $p = 0.02$ torr, $t = 2$ min)

Table 1 νSiOSi position shifting and the ratio of broadening νSiOSi peak area (A_B) on main νSiOSi peak area (A_M) of SiO_x and SiO_xF_y plasma films ($P = 100 \text{ W}$, $p = 0.02 \text{ torr}$, $t = 2 \text{ min}$)

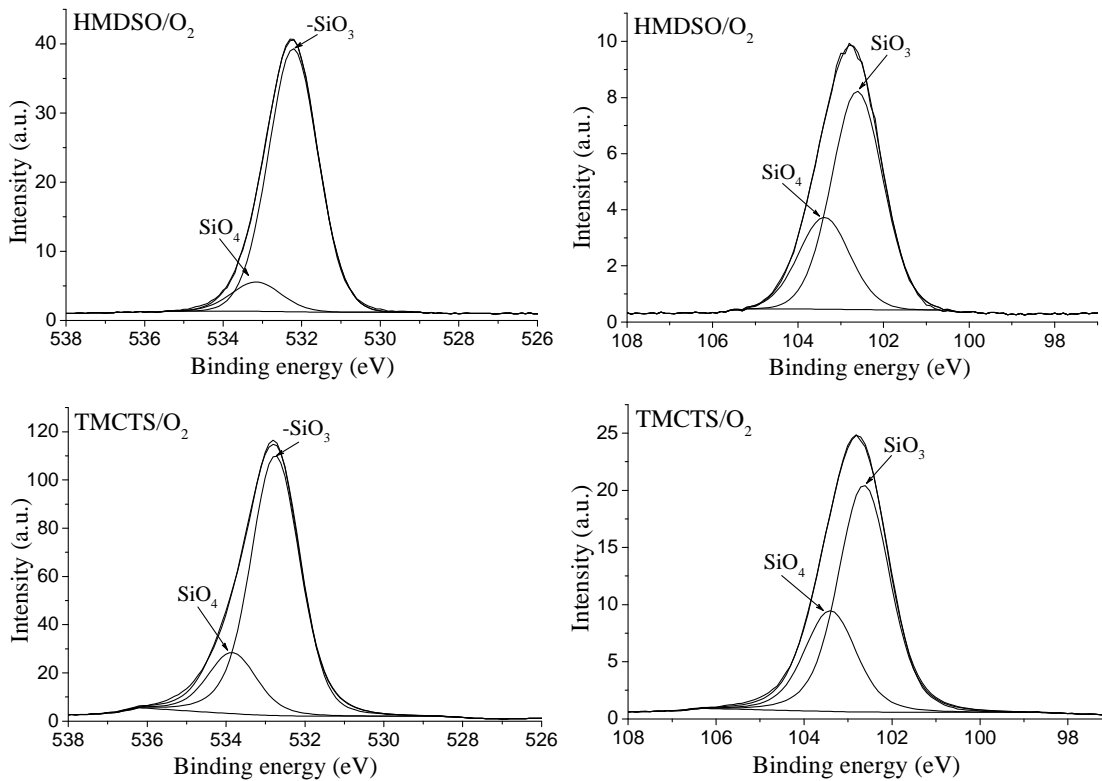
	HMDSO/ O_2	TMCTS/ O_2	FTEOS/ O_2 /TMCTS	FTEOS/ O_2
$\Delta \nu\text{SiOSi} (\text{cm}^{-1})$	-5	-5	-5	+ 8
A_B/A_M	0.2	0.2	0.7	0.6

Référence

- [1] J. S. Chou, S. C. Lee, *Effect of porosity on infrared absorption spectra of silicon dioxide*, J. Appl. Phys., 1995(77), 1805-1807.
- [2] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, A. Schütze, V. J. Tu, M. Moravej, G. S. Selwyn, R. F. Hicks, *Deposition of silicon dioxide films with a non-equilibrium atmospheric-pressure plasma jet*, Plasma Sources Sci. Technol. ,2001(10), 573–578

Annexe 2

La figure 2 présente les spectres XPS haute résolution de O1s et Si2p afin de mieux illustrer les résultats des surfaces des couches barrières.



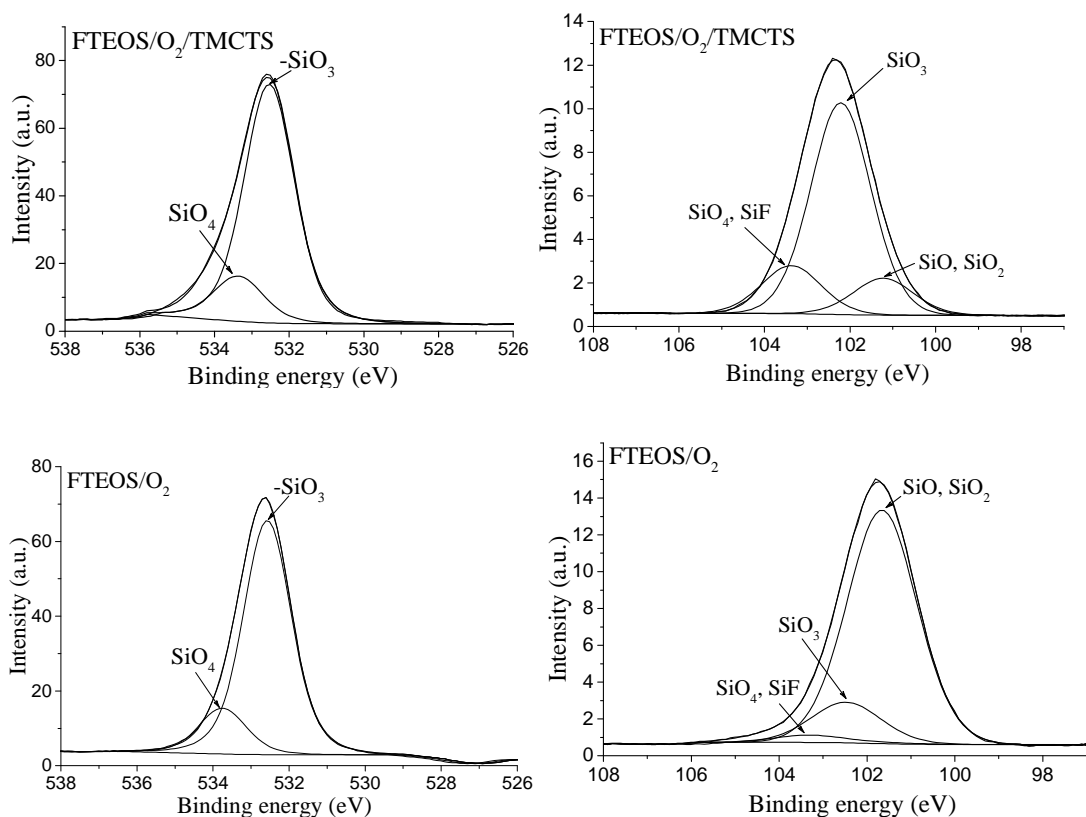


Figure 2 Spectres XPS O_{1s} (à gauche) and Si_{2p} (à droite) haute résolution des films déposés à partir de HMDSO/O₂ (1/5), TMCTS/O₂ (1/5), TMCTS/O₂/FTEOS (1/4/4) and FTEOS/O₂ (1/1) ($P = 100\text{W}$, $p = 0.02$ torr, $t = 2$ min)

Annexe 3

Afin d'examiner l'influence de la durée de dépôt sur la structure et les modifications hydrophiles-oléophobes, des dépôts plasma de pp-DAME, pp-AA, pp-HDFD, p-DAME-co-HDFD et p-AA-co-HDFD ont été déposés à des conditions plasma fixées ($[\text{HDFD}] = 20\%$ pour les co-dépôts, $P = 10\text{W}$, $f = 6$ kHz, $dc = 10\%$) pour différentes durées : 10 - 20 - 30 min. D'après la détermination de l'épaisseur des (co)dépôts plasma en fonction de la durée (Figure 3a), il apparaît que la plupart des courbes sont linéaires (sauf pp-HDFD) et la vitesse du dépôt a donc été calculée (Tableau 3a). La polymérisation de l'AA est la plus rapide ($v = 9,4 \pm 0,1$ nm.min⁻¹) parmi les dépôts plasma. pp-HDFD qui présente la vitesse de polymérisation la plus faible à 10 min semble s'accélérer après une durée supérieure à 20 min ($v = 3,3 \pm 0,6$ nm.min⁻¹)

¹) et croît plus vite que le revêtement pp-DAME ($v = 1,8 \pm 0,2 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). La vitesse de polymérisation de p-DAME-co-HDFD est plus lente que celui du p-AA-co-HDFD, cela peut être dû à la combinaison de la vitesse de polymérisation de chaque monomère dans le mélange.

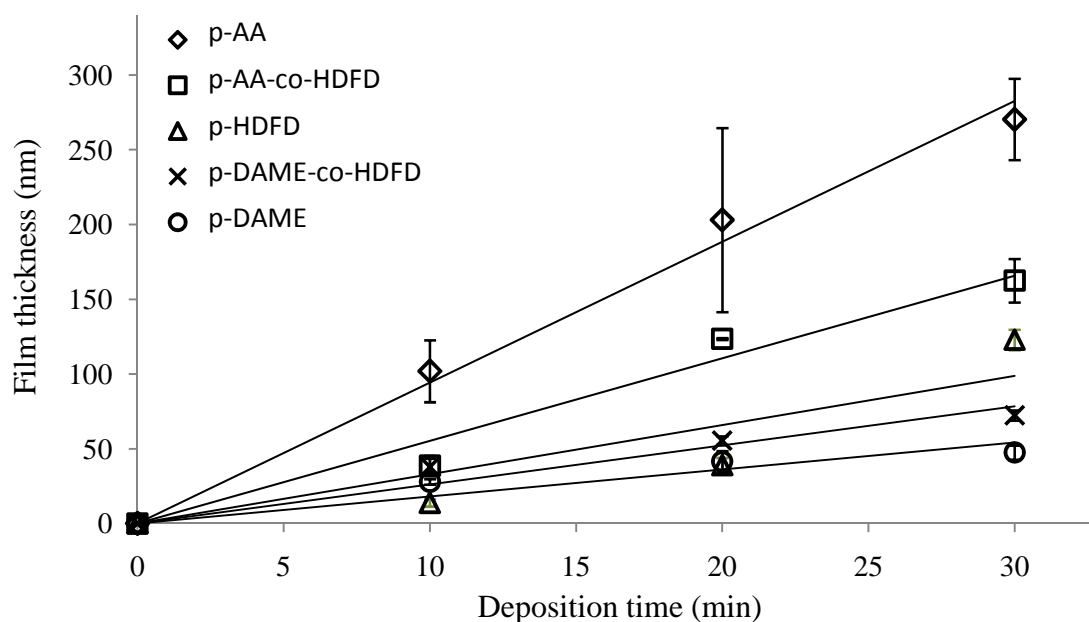


Figure 3a. Dépendance de l'épaisseur des homopolymères et des copolymères de plasma ([HDFD] = 20%) selon le temps du dépôt ($P = 10 \text{ W}$, $f = 6 \text{ kHz}$, d.c. = 10%).

Table 3a. Vitesse de la polymérisation des couches plasma p-DAME, p-AA, p-HDFD, p-DMAE-co-HDFD et p-AA-co-HDFD ([HDFD] = 20% au cas des codépôts, $P = 10 \text{ W}$, $f = 6 \text{ kHz}$, d.c. = 10%).

	pp-DAME	p-DAME-co-HDFD	pp-HDFD	p-AA-co-HDFD	pp-AA
Vitesse de la polymérisation ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$)	1.8 ± 0.2	2.6 ± 0.2	3.3 ± 0.6	5.5 ± 0.2	9.4 ± 0.1

Dans le tableau 3b, la part d'hydrophobie dans les couches p-DAME-co-HDFD, présentée sous la forme de rapports $F/(O + N)$ et $(CF_2 + CF_3)/(C-COOR + CN)$ diminue légèrement puis augmente lorsque la durée de dépôt passe de 10 min à 30 min. Dans le cas de p-AA-co-HDFD, ces rapports augmentent avec la durée de dépôt. Cela signifie que la surface est devenue plus hydrophobe en fonction du temps de dépôt. Outre ces variations, le rapport

CF_2/CF_3 de p-DAME-co-HDFD diminue avec l'augmentation de la durée, tandis que le rapport correspondant pour le couple p-AA-co-HDFD est plus important et reste presque constant. Ce rapport autour de 4,68 à 4,85 montre que les chaînes fluorocarbonées des co-dépôts à base d'acide acrylique sont plus longues que pour l'autre co-dépôt et n'est pas influencée par la durée de dépôt.

Tableau 3b. Proportion de CF_2 , CF_3 , groupes (C-COOR + CN) et rapports $F/(O + N)$, CF_2/CF_3 , $(CF_2 + CF_3)/(C-COOR + CN)$ dans le copolymère de plasma en fonction de durée de dépôt (t) ([HDFD] = 20%, P = 10W, f = 6 kHz, dc = 10%).

	<i>Temps (min)</i>	<i>F / (O+N)</i>	<i>CF₂</i>	<i>CF₃</i>	<i>C-COOR, C-N</i>	<i>CF₂/ CF₃</i>	<i>(CF₂, CF₃)/ (C-COOR, C-N)</i>
DAME/HDFD	10	1.34	7.2	1.9	29.9	3.79	0.30
	20	1.25	5.5	1.9	30.3	2.95	0.24
	30	1.54	8.3	3.5	21.8	2.41	0.54
AA/HDFD	10	1.01	12.5	2.6	19.2	4.81	0.79
	20	1.30	14.6	3.1	12.6	4.68	1.40
	30	1.34	16.3	3,2	12.3	4.85	1.51

L'angle de contact ne semble pas être influencé par la durée du dépôt (Figure 3b). La surface des p-DAME-co-HDFD et p-AA-co-HDFD préparée à [HDFD] = 20%, P = 10 W, dc = 10%, f = 6 kHz pendant différents t = 10 - 20 - 30 min est toujours hydrophile - oléophile avec WCA < 20° et HCA autour de 52,3° - 55,5° et 66,7° - 72° dans le cas de p-DAME-co-HDFD et p-AA-co-HDFD, respectivement. La surface des p-AA-co-HDFD est plus oléophile que celle des p-DAME-co-HDFD, ce qui peut être dû à la longueur de la chaîne perfluorocarbonée.

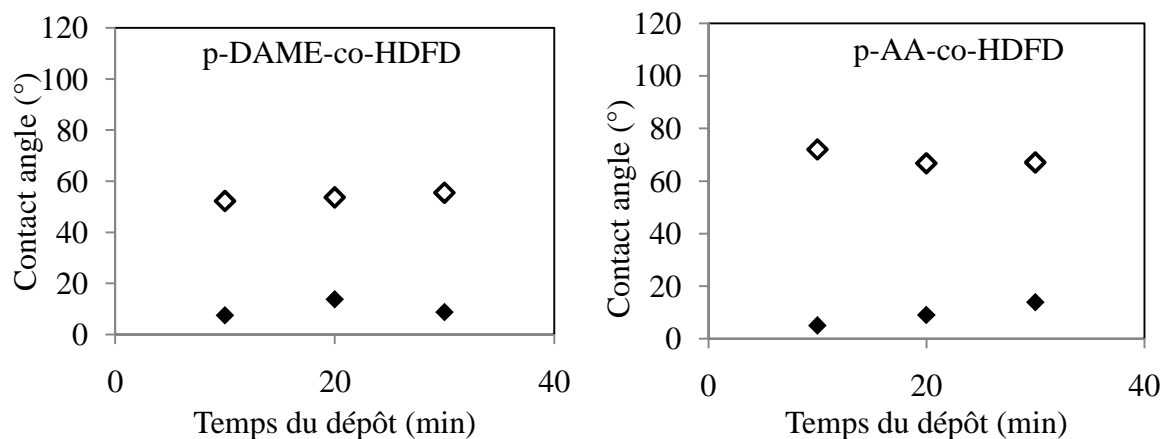


Figure 3b. Dépendance des angles de contact eau et hexane déposés sur les différents (co) polymères selon le temps du dépôt ([HDFD] = 20%, P = 10W, f = 6 kHz, d.c. = 10%).

Annexe 4

Nous avons étudié l'élaboration et la caractérisation de chaque couche barrière (Chapitre III) et anti-buée (IV et V) déposée par le technique plasma. Suite aux résultats obtenus dans les chapitres résultats, cette partie est consacrée à l'élaboration d'une bicouche (barrière + anti-buée) par la technique du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PE-CVD). Plusieurs conditions de plasma ont été étudiées, mais les meilleures de chaque revêtement ont été sélectionnées et sont résumées dans le tableau 4a. De plus, un revêtement intermédiaire à partir du mélange de DAME (ou AA) avec Ar a été introduit entre le dépôt barrière et le dépôt anti-buée qu'on suppose améliorer l'adhérence de la couche supérieure anti-buée lors du vieillissement de type WS. La structure chimique, la mouillabilité et les propriétés anti-buée du dépôt multicouche ont été caractérisées par FTIR, mesures d'angles de contact et test à la vapeur d'eau.

Tableau 4a. Condition des dépôts plasma

	Couche barrière SiO _x <i>HMDSO/O₂</i>	Couche intermédiaire <i>p-DAME-co-Ar</i> (or <i>p-AA-co-Ar</i>)	Couche antibuée <i>p-DAME-co-HDFD</i> (or <i>p-AA-co-HDFD</i>)
Pression partielle	1/5	1/1	8/2
Temps du dépôt (<i>t</i> , min)	2	1	30
Mode de plasma	Continue	Continue	Pulsé
Puissance (<i>P</i> , W)	100	10	10
Fréquence (<i>f</i> , Hz)			6000
Ducty cycle (<i>d.c.</i> , %)			10

Le FTIR a été utilisé pour caractériser les différents revêtements nécessaires à l'élaboration des couches anti-buées. La figure 4a montre le spectre FTIR de quatre multicouches (SiO_x + p-DAME-co-HDFD), (SiO_x + p-DAME-co-Ar + p-DAME-co-HDFD), (SiO_x + p-AA-co-HDFD), (SiO_x + p-AA-co-Ar + p-AA-co-HDFD). Tous les spectres présentent trois bandes caractéristiques fortes à 1726 cm⁻¹, 1370 - 1150 cm⁻¹ et 1158 cm⁻¹, correspondant respectivement aux vibrations du groupe fonctionnel C = O, de (νCF₃ + chaîne aliphatique C-C) et de Si-O de la bande principale de l'oxyde de silicium. Le FTIR des multicouches avec la couche supérieure p-AA-co-HDFD montre des bandes comprises entre 3 500 et 3 200 cm⁻¹ attribuées à -OH. Lorsque la couche supérieure est p-DAME-co-HDFD, deux autres pics faibles à 1263 et 1153 cm⁻¹ sont attribués aux amines aliphatiques tertiaires νC-N. En outre, les liaisons νCH_x saturées sont représentées par plusieurs bandes à 2700-3000 cm⁻¹.

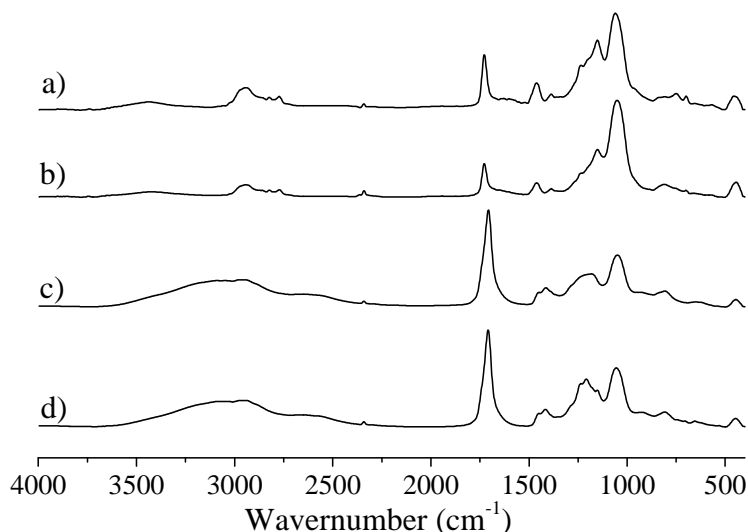


Figure 4a. Spectres IRTF des dépôts plasma

- a) SiO_x + p-DAME-co-Ar;
- b) SiO_x + p-DAME-co-Ar + p-DAME-co-HDFD;
- c) SiO_x + p-AA-co-Ar;
- d) SiO_x + p-AA-co-Ar + p-AA-co-HDFD

Le tableau 4b montre que toutes les surfaces présentent simultanément les propriétés hydrophile / oléophobe avec une valeur de WCA inférieure à 20° et des valeurs de HCA comprises entre $54,5^\circ$ et 67° . Les multicouches avec la couche supérieure p-AA-co-HDFD (HCA = $63,7^\circ$ et $67,0^\circ$) sont plus oléophobes que celles avec la couche supérieure p-DAME-co-HDFD (HCA = $54,5^\circ$ et $55,5^\circ$).

Tableau 4b. L'angle de contact et l'épaisseur des multicouches antibuées fraîches

	WCA($^\circ$)	HCA ($^\circ$)	Epaisseur (nm)
SiO_x + p-DAME-co-Ar	8.7 ± 1.5	55.5 ± 0.8	148 ± 19
SiO_x + p-DAME-co-Ar + p-DAME-co-HDFD	11.5 ± 1.0	54.5 ± 1.0	156 ± 5
SiO_x + p-AA-co-Ar	13.8 ± 1.7	67.0 ± 0.6	256 ± 47
SiO_x + p-AA-co-Ar + p-AA-co-HDFD	< 5	63.7 ± 0.5	328 ± 37

Des multicouches anti-buées plasma fraîches et vieilles ont confirmé leurs propriétés par le test à la vapeur d'eau (Tableau 4c). Comme les multicouches fraîches ont de faibles angles de contact avec l'eau, elles sont toutes anti-buées après contact avec la vapeur d'eau.

Les multicouches anti-buées avec couche supérieure p-DAME-co-HDFD vieilles 5CF sont légèrement buées tandis que celles avec couche supérieure p-AA-co-HDFD étalent des gouttelettes pour former des films d'eau continus et préservent la transmittance optique du matériau. L'addition des couches barrières et intermédiaires n'améliore pas l'adhérence de la couche anti-buée comme attendu. Tous les échantillons ne sont plus anti-buées après 10 jours d'immersion dans de l'eau à 60°C.

Tableau 4c. Propriétés anti-buées des multicouches fraîches et vieilles

	Fraîche	Procédure de vieillissement	
		5CF	10 jours dans l'eau
SiO _x + p-DAME-co-Ar	A	LB	B
SiO _x + p-DAME-co-Ar + p-DAME-co-HDFD	A	LB	B
SiO _x + p-AA-co-Ar	A	A	B
SiO _x + p-AA-co-Ar + p-AA-co-HDFD	A	A	B

A : Antibuée, LB : Légèrement buée, B : Buée

Annexe 5

Cette partie rassemble les conditions plasma optimisées définies par l'étude de la propriété barrière et anti-buée des couches plasma élaborées sur les films PC par le réacteur laboratoire afin de mettre en œuvre l'élaboration des dépôts plasma barrière-antibuée sur les phares par le réacteur industriel (EVA). En raison du volume plasma de EVA plus important que celui du réacteur laboratoire (Figure 5a), nous avons étudié l'influence de la pression totale sur la structure chimique de la couche SiO_x et l'homogénéité de ce dépôt plasma sur le demi-phare afin d'avoir une référence pour la reproduction des conditions du réacteur laboratoire.

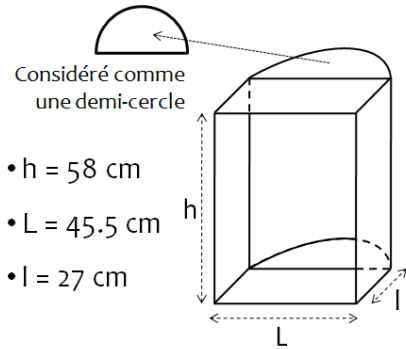
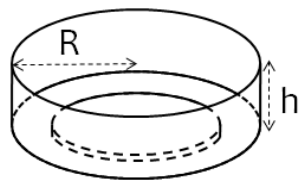
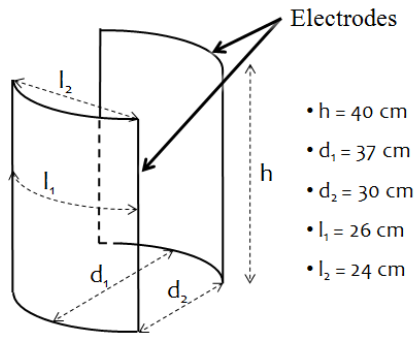
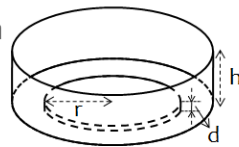
<i>Réacteur industriel</i>	<i>Réacteur laboratoire</i>
 <p>Considéré comme une demi-cercle</p> <ul style="list-style-type: none"> • h = 58 cm • L = 45.5 cm • l = 27 cm <p>$V_{\text{Enceinte}} \approx 73\,450 \text{ cm}^3$</p>	 <ul style="list-style-type: none"> • h = 12,8 cm • R = 14 cm <p>$V_{\text{Enceinte}} \approx 6\,150 \text{ cm}^3$</p>
 <p>Electrodes</p> <ul style="list-style-type: none"> • h = 40 cm • d₁ = 37 cm • d₂ = 30 cm • l₁ = 26 cm • l₂ = 24 cm <p>$V_{\text{plasma}} \approx 33\,500 \text{ cm}^3$</p>	 <ul style="list-style-type: none"> • h = 12,8 cm • d = 0,5 cm • r = 9,5 cm <p>$V_{\text{plasma}} \approx 2\,700 \text{ cm}^3$</p>

Figure 5a. Le volume de l'enceinte et du plasma de deux réacteurs

La figure 5b montre qu'en diminuant la pression totale du mélange de gaz ($\text{O}_2 + \text{HMDSO}$), la couche siliciée devient plus inorganique. En effet, lorsque la pression totale diminue, la quantité de précurseur injectée diminue, la décharge fragmente plus efficacement le précurseur et en particulier, les liaisons hydrocarbonées au profit des liaisons Si-O. Plus le taux de carbone diminue, et plus le film devient inorganique.

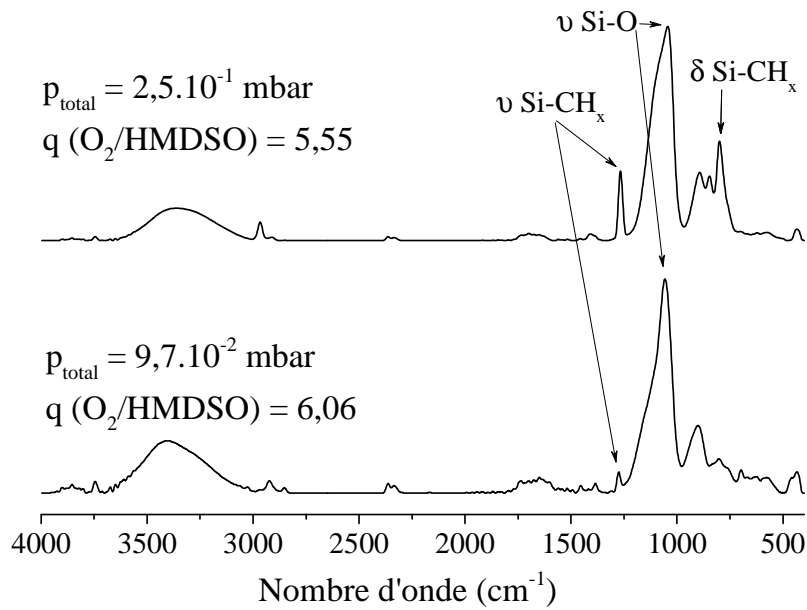


Figure 5b. Spectres FTIR des dépôts du mélange de HMDSO avec le dioxygène ($P = 100\text{W}$, $t = 10\text{ min}$)

L'étude de l'homogénéité des dépôts plasma dans l'enceinte EVA a été réalisée par l'élaboration de la couche SiO_x à partir du mélange de O_2 et HMDSO ($q \approx 4,57$; $P = 100\text{ W}$; $t = 10\text{ min}$; $p_{\text{total}} = 1,1 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$). L'intensité relative (la valeur 1 a été donnée pour la position la plus haute) de la bande caractéristique SiOSi (vers $1055\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$) à différentes positions sur le demi-phare est présentée sur la figure 5b. Ces valeurs qui varient dans une large gamme (de 0.87 à 2.52) sont considérées comme représentant l'épaisseur des couches aux positions correspondantes. Cette observation nous permet de conclure que le dépôt sur le demi-phare n'est pas homogène. Ceci peut être expliqué par la forme complexe du demi-phare ou par l'hétérogénéité de la distribution des gaz de haut en bas dans l'enceinte du réacteur.

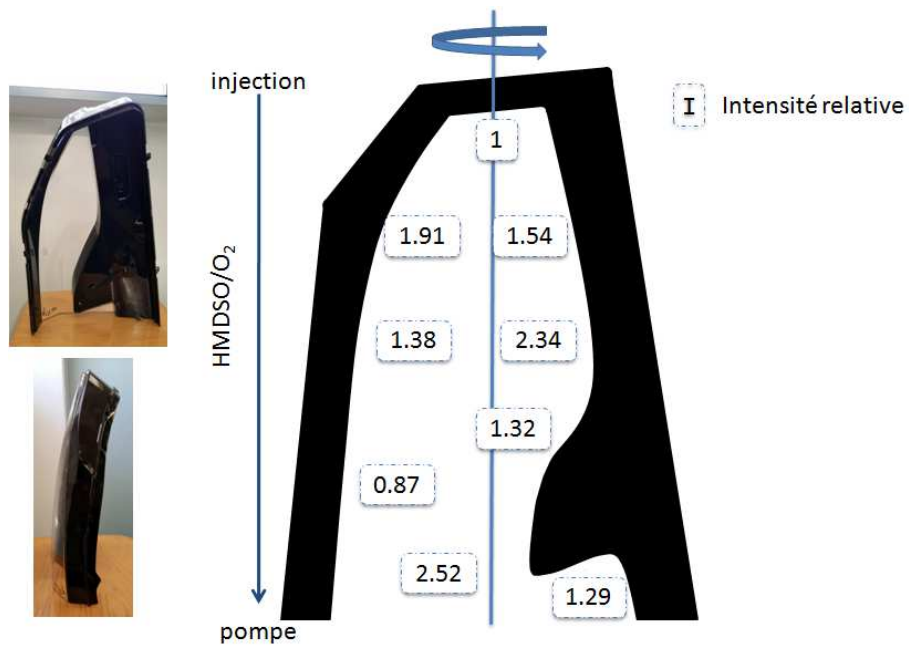


Figure 5b. Cartographie de l'intensité relative de la bande SiOSi du dépôt SiO_x sur le demi-phare

Titre : Couches minces copolymères plasma anti-buée, élaboration et caractérisation

Mots clés : (Co)polymère plasma, plasma pulsé, couche organosilicié, Couche organosilicié fluorée, hydrophile/oléophile

Résumé : Le travail de la thèse est focalisé sur l'élaboration d'un revêtement multicouche avec une couche supérieure anti-brouillard obtenue grâce à la copolymérisation plasma de monomères hydrophile et hydrophobe et une couche inférieure dite barrière issue d'un simple dépôt plasma sur un substrat polycarbonate. L'ensemble des travaux est divisé en 3 parties: élaborations indépendantes des deux monocouches barrière ou antibuée puis dépôt de la multicouche barrière - antibuée. La polymérisation plasma de la couche barrière est effectuée à partir d'un mélange de dioxygène et d'un précurseur organosilicié : l'hexaméthylédisiloxane (HMDSO) ou le 2,4,6,8-tétraméthylcyclotétrasiloxane (TMCTS) ou bien encore le triéthoxyfluorosilane (TEOFS). La caractérisation des couches minces obtenues repose sur la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et la microscopie à force atomique (AFM). L'influence des conditions de dépôt plasma comme la puissance, la proportion monomère/dioxygène, le temps du dépôt sur la structure chimique et l'hydrophobicité de la surface des différents types de

couches organosiliciées est étudiée. Les résultats de la perméation avec l'eau liquide ou le dioxygène montrent que la propriété barrière des couches organosiliciées non fluorées est meilleure que pour la couche fluorée. L'élaboration de copolymères anti-buée repose sur l'utilisation de combinaisons entre deux précurseurs hydrophile et hydrophobe en voie plasma pulsé. Les précurseurs tels que le 2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate (DAME) ou l'acide acrylique (AA) sont choisis pour leur hydrophile alors que le 1H,1H,2H-perfluoro-1-décène (HDFD) représente la partie oléophile. La propriété anti-brouillard et sa stabilité à long terme après un vieillissement thermique ou en milieu humide est dépendante de la structure chimique et de la morphologie des couches antibuée, en particulier en fonction du temps du dépôt et de la répartition hydrophile/oléophile. Le couple AA/HDFD semble être mieux adapté que le couple DAME/HDFD. Finalement, les propriétés barrière et antibuée des multicouches élaborées dans les conditions optimisées sont comparées avec leur correspondante monocouche.

Title : Plasma deposition of anti-fogging thin film, elaboration and characterization

Keywords : Plasma (co)deposit, pulsed plasma, organosilicon layer, fluorinated organosilicon layer, hydrophilic/oleophilic

Abstract : The PhD work is focused on the deposition of a multilayer coating with an anti-fog top layer obtained thanks to the plasma copolymerization of hydrophilic and hydrophobic monomers and an intermediate barrier layer, also obtained by plasma deposition on polycarbonate substrate. The work is divided into 3 parts: the independently preparations of the two monolayers, barrier and anti-fogging ones, then the barrier-antifog multilayer deposition. The characterization of the thin films obtained is based on Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The barrier plasma-layer is issued from by the mixture of dioxygen and one of these three organosilicon precursors : hexamethyldisiloxane (HMDSO) ; 2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (TMCTS) ; triethoxyfluorosilane (FTEOS). The influence of the plasma conditions such as discharge power, monomer/dioxygen ratio, deposition duration on the chemical structure and the hydrophobicity of the different types of the organosilicon layers was

studied. The results of permeation with liquid water or dioxygen show that the barrier property of the organosilicon layer is more efficient than that of the fluorinated layer. Anti-fog plasma-copolymer is synthesized from two hydrophilic and hydrophobic precursors deposited by pulsed plasma mode. The precursors such as 2-(dimethylamino) ethyl methacrylate (DAME) and acrylic acid (AA) were selected for the hydrophilic part while the 1H, 1H, 2H-perfluoro-1-decene (HDFD) will be associated to the oleophobic part. The dependence of the chemical structure and the morphology of the anti-fog layers is studied according to the hydrophilic/oleophobic distribution and the deposition time in order to optimize the anti-fog property and their long-term stability after thermal or relative humidity effect. The couple AA/HDFD gives the best results compared to the couple DAME/HDFD. Finally, the barrier and anti-fog properties of the multilayers deposited under optimized conditions were compared to that of each monolayer.