



ECOLE TECHNOLOGIQUE DES PLASMAS FROIDS

Réseau
Plasmas
Froids

16^e JOURNEES DU RESEAU

3 - 6 octobre 2022 - Bonascre

Axe 3 : Plasmas basse-pression

Intervention 2 : Dépôts organiques/polymères

**Focus sur les dépôts organosiliciés pour applications
membranes/capteurs**

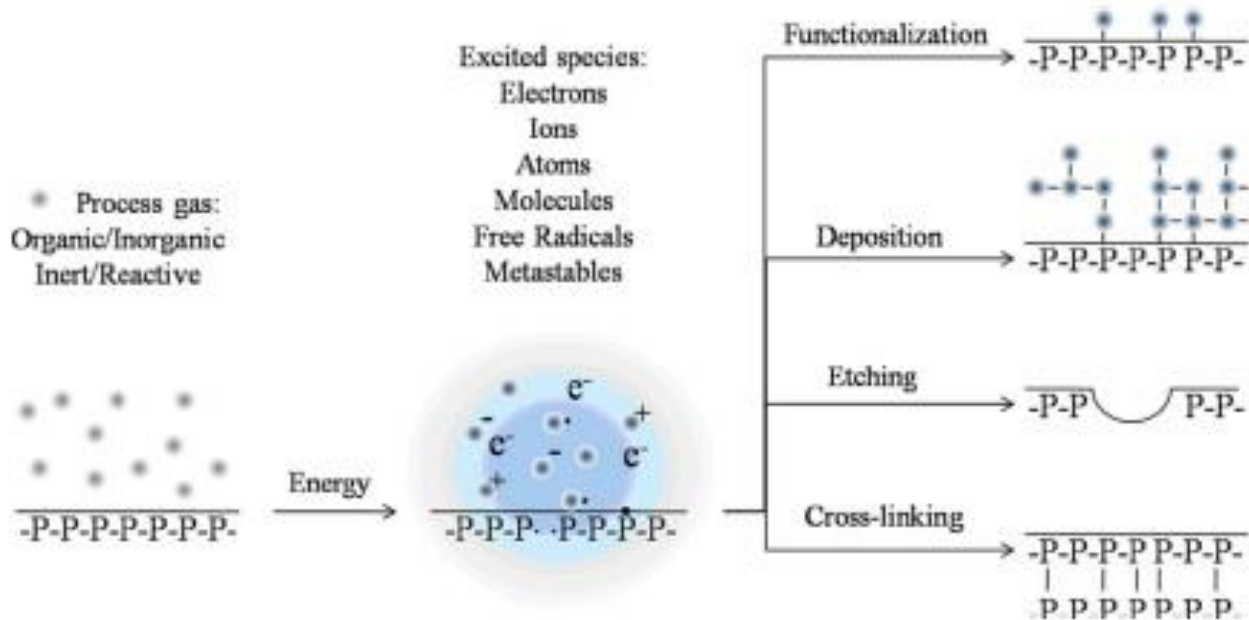
Stéphanie Roualdes, Vincent Rouessac

Institut Européen des Membranes (IEM, UMR5635)

Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France

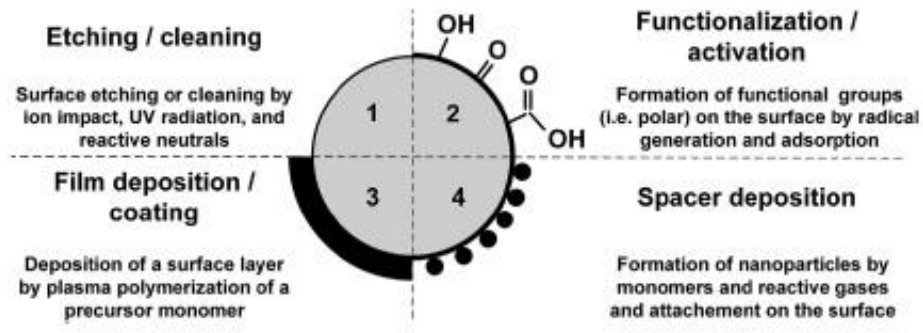
stephanie.roualdes@umontpellier.fr

Plasma et matériaux (traitements de surface vs dépôt)



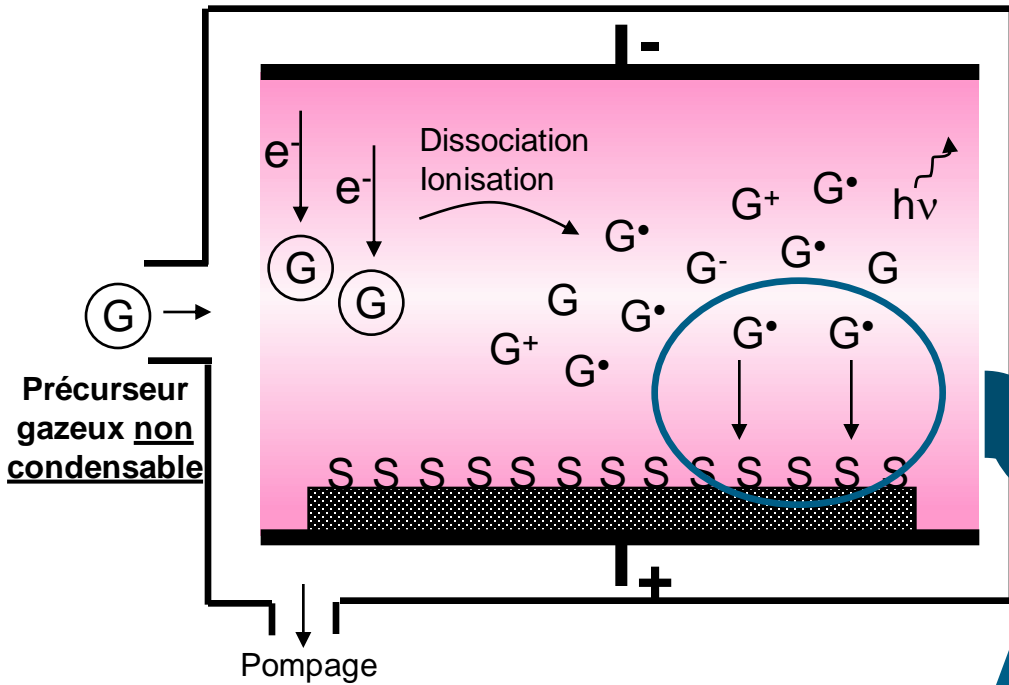
[K. Bazaka et al., Acta Biomater., 7 (2011)]

Substrats plans ou poudres



[K. D. Weltmann et al., Plasma Process Polym., 16:e1800118 (2019)]

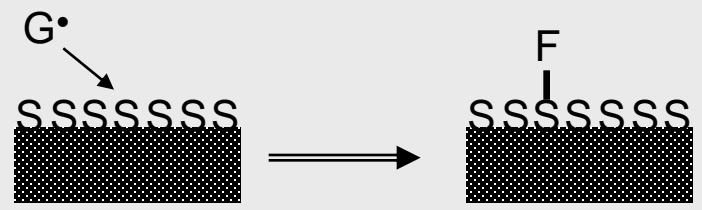
Les traitements de surface par plasma



G = gaz inerte (Ar, He...)
 ⇒ **Gravure** de la surface du substrat

G quelconque
 ⇒ **Réticulation** de la surface du substrat

G = gaz réactif (O₂, H₂O, N₂, NH₃, CF₄...)
 ⇒ **Fonctionnalisation** de la surface du substrat



- **N₂, NH₃** ⇒ Greffage de fonctions amines et amides
- **O₂, H₂O** ⇒ Greffage de fonctions hydroxydes et peroxydes
- **CF₄** ⇒ Greffage de fonctions fluorocarbonées

Les traitements de surface par plasma - Effets sur les supports polymères -

Gravure

⇒ Nettoyage, accentuation de la rugosité

Préparation de surface avant dépôt

Fonctionnalisation

⇒ Modification du caractère hydrophile/hydrophobe

- Préparation de surface avant dépôt

- Biocompatibilité

- Optimisation des propriétés de sorption/perméation
(textile, emballage, membranes permselectives, capteurs)

Réticulation

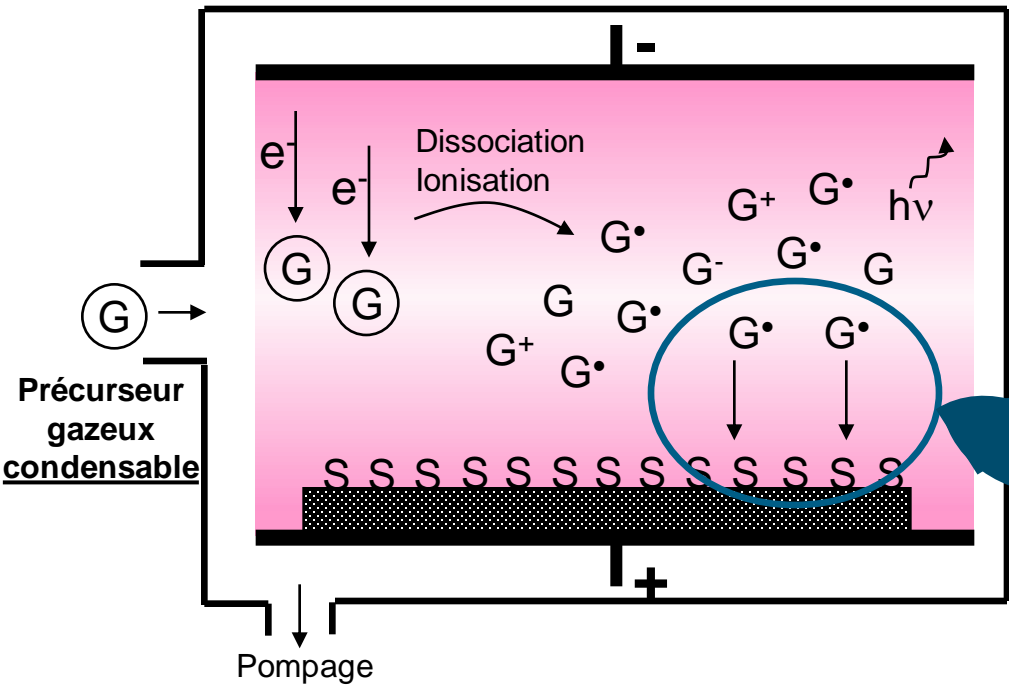
⇒ Augmentation des stabilités chimique, thermique
et mécanique

Toutes applications

⇒ Diminution de la capacité diffusionnelle

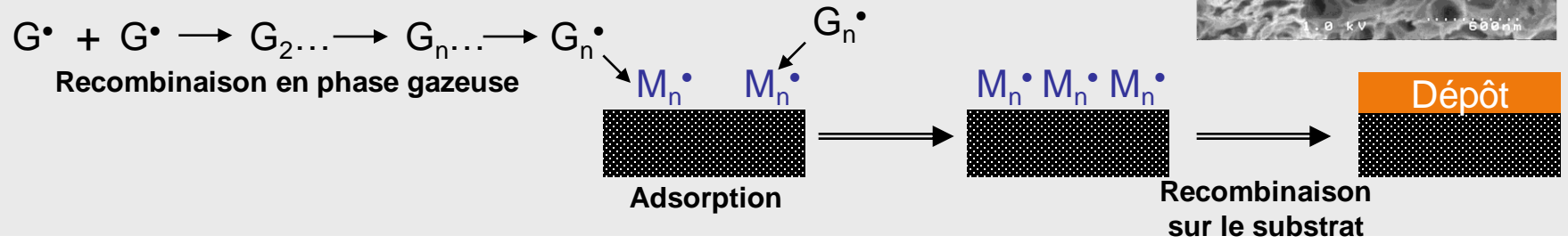
Optimisation des propriétés barrières
(emballage)

Le dépôt de couches minces par PECVD



- Gravure
 - Fonctionnalisation
 - Réticulation
- ⇒ Phénomènes mineurs

Phénomène majeur: Formation d'un dépôt solide 3D



La polymérisation plasma

- Un cas particulier de la PECVD. Mise en jeu de précurseurs organiques -

Variation des paramètres du procédé PECVD \Rightarrow Taux de fragmentation du **précurseur organique**

Plasma doux

Taux de fragmentation \nearrow

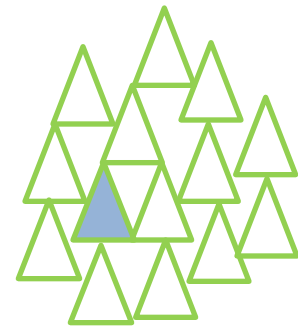
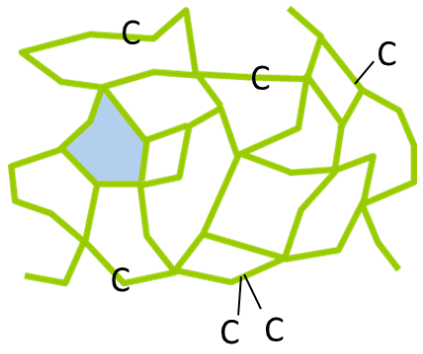
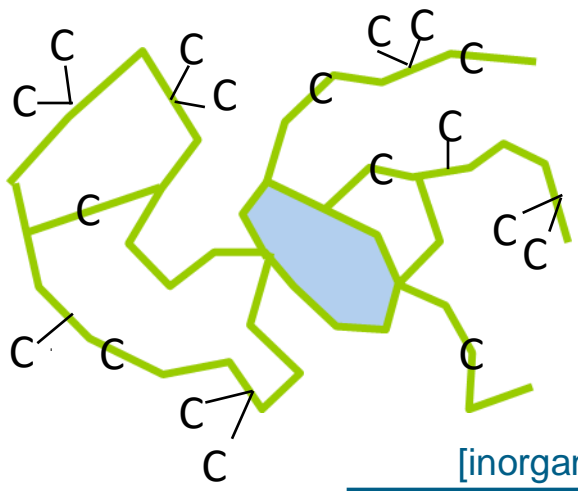
Plasma drastique

Préservation de la structure du précurseur
 \Rightarrow **Dépôt de type "polymère"**

Large gamme de matériaux hybrides

Formation de nombreux et petits radicaux (essentiellement inorganiques)
 \Rightarrow **Dépôt de type céramique**

Polymère plasma (PP)

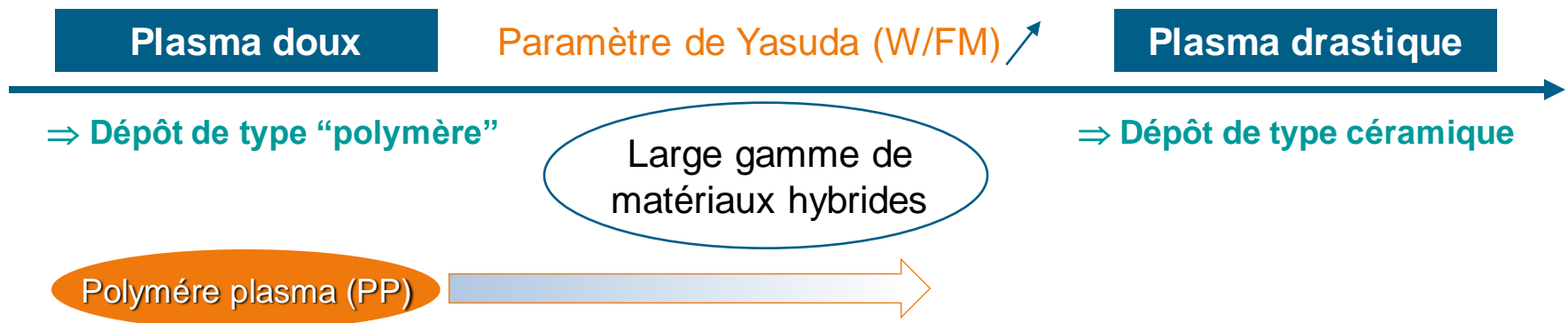


[inorganique] / [organique], ordre structural et densité \nearrow



Paramètres majeurs en polymérisation plasma

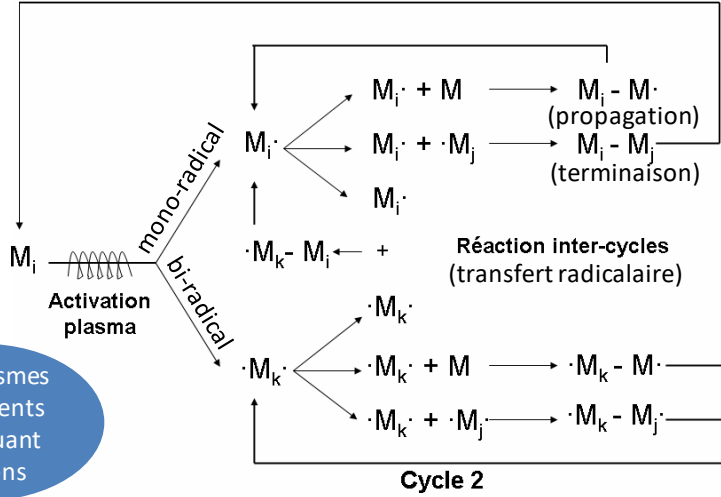
- Geometry of the reactor ⇒ Diffusional transport of species
- Nature and frequency of the discharge ⇒ Density of species, ionic bombardment
- Temperature of the substrate ⇒ Diffusion of species on the substrate surface
- Nature (**molar mass M**) of the precursor(s) ⇒ Nature / composition of the plasma phase
- **Flow rates of precursors (F)** / Pressure ⇒ Residence time, mean energy and free mean path of species
- **Power of the electric discharge (W)** ⇒ Ionization and dissociation degrees



Polymérisation plasma vs polymérisation conventionnelle



Cycle 1

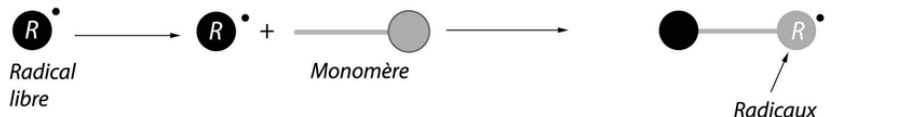


Mécanismes équivalents impliquant des ions

[H. Yasuda et al, J. Polym. Sci. A : Polym. Chem. Ed., 23, 87 (1985)]



(1) Initiation



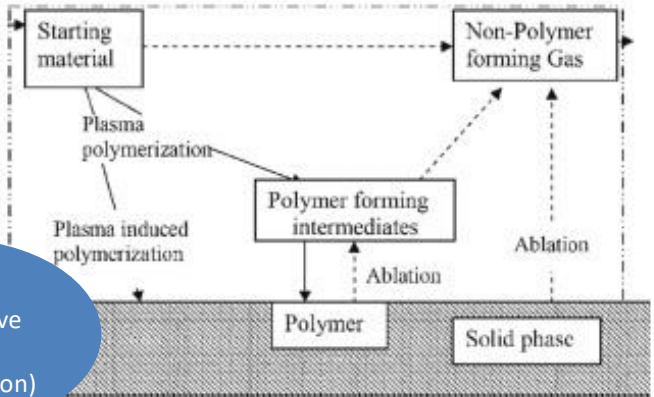
(2) Propagation



(3) Terminaison



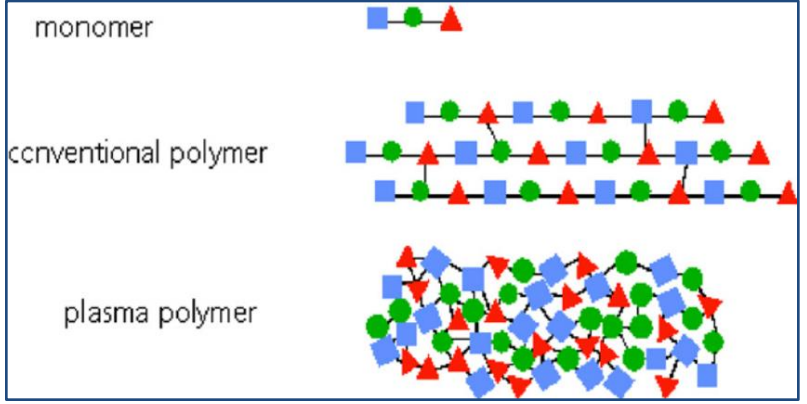
[Auto-assemblage et polymérisation 2D de molécules organiques en surface, Rémy Pawlak, Thèse de l'Université d'Aix-Marseille 3, 2009]



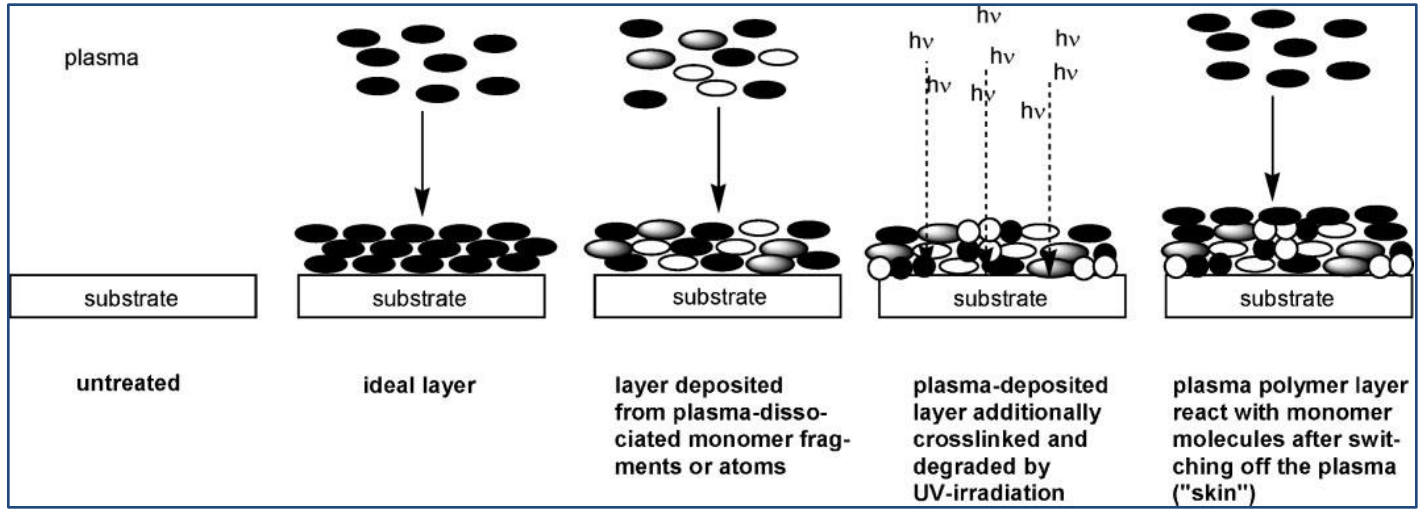
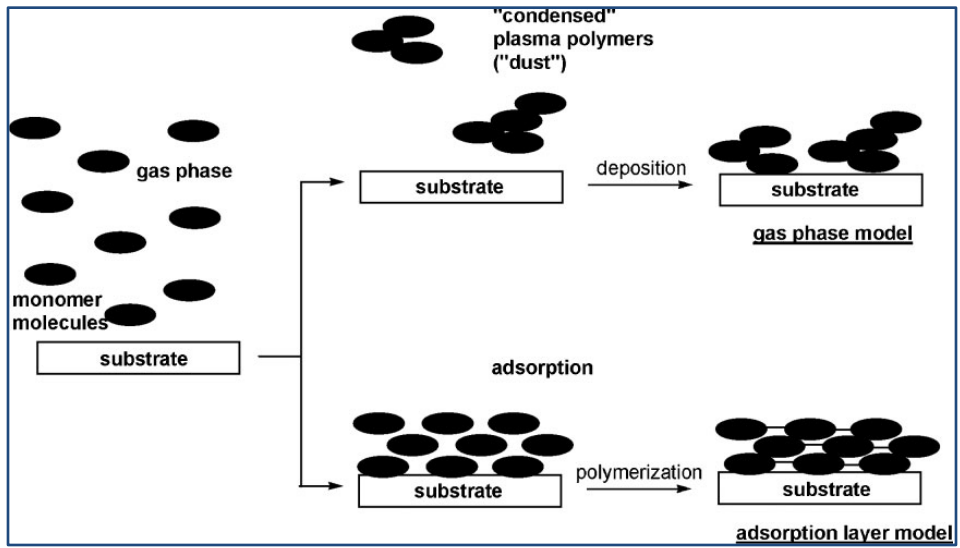
CAP (Competitive Ablation Polymerization)

[H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, 1985]

[N. Inagaki, Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization, Technomic, Lancaster, Basel 1996]



Imperfections morphologiques/structurales des polymères plasma



[J. Friedrich, Plasma Process Polym., 8, 783 (2011)]

Par comparaison aux polymères conventionnels,
les polymères plasma sont :

◆ Plus fins



- ⇒ mieux adaptés à la miniaturisation
- ⇒ d'une meilleure aptitude au transport d'espèces

Effets
compensatoires ↑↓

◆ Plus réticulés



- ⇒ moins perméables / plus sélectifs aux gaz et liquides
- ⇒ plus stables chimiquement et thermiquement

◆ Plus adhérents sur tous types de substrats

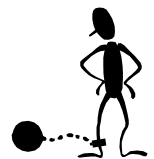


- ⇒ mieux adaptés à l'intégration dans un assemblage multi-couches

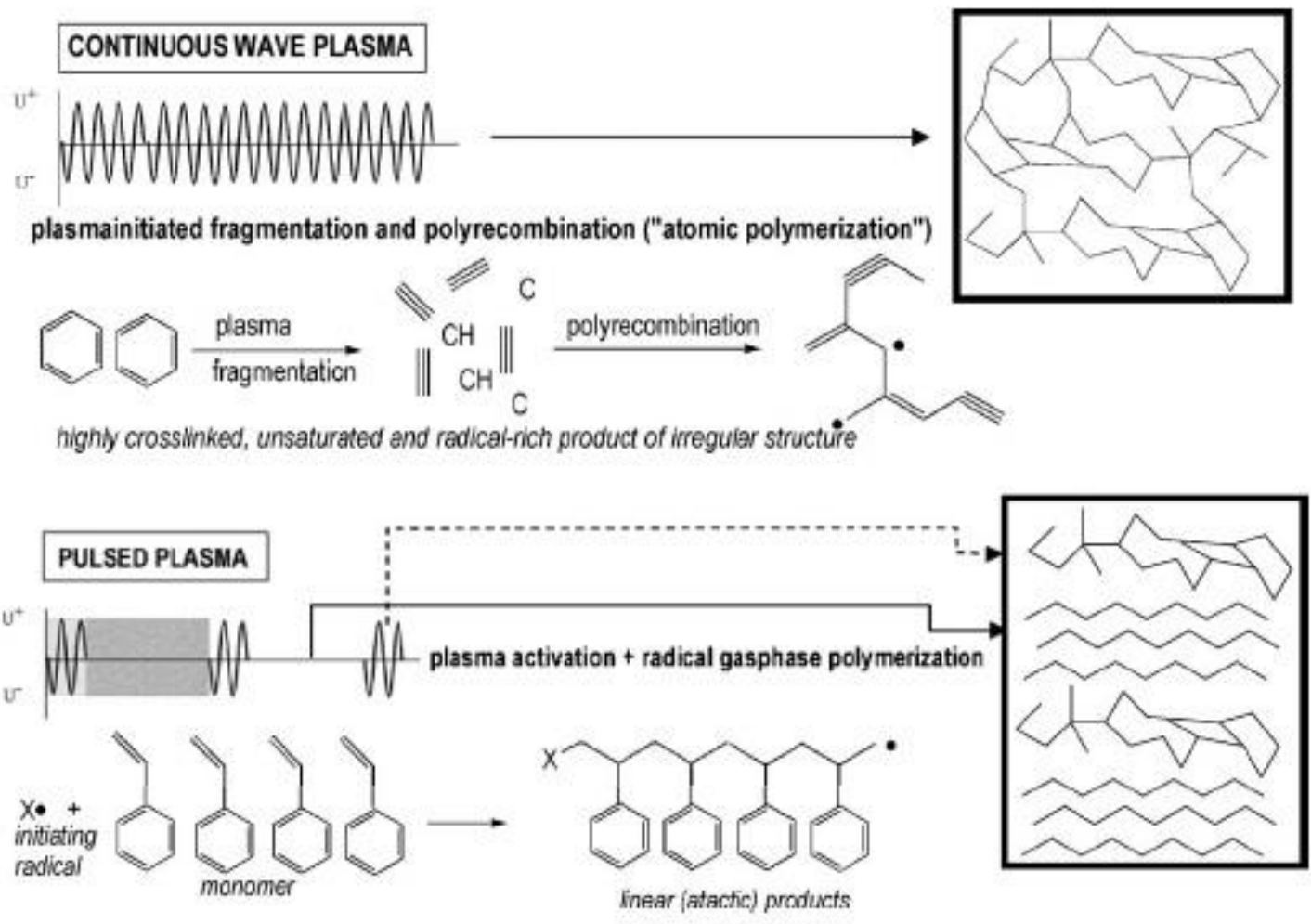
◆ Plus modulables en terme de nature (organiques – hybrides – inorganiques) mais moins en terme de structure (spécifiquement denses et amorphes)

◆ Moins ordonnés

- ⇒ moins aptes à une structuration contrôlée



Intérêt des décharges pulsées

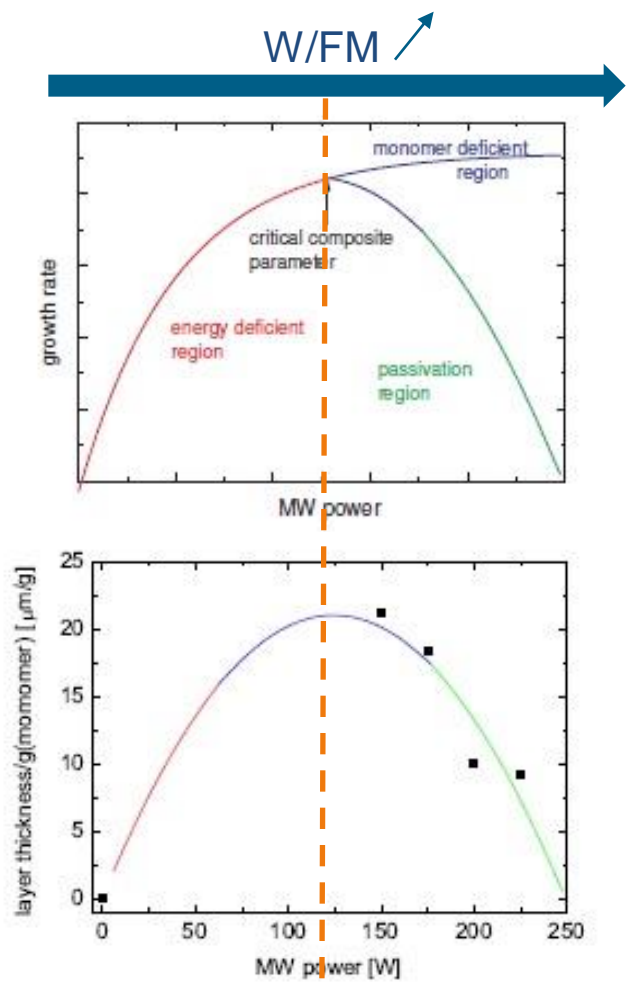


Rétention monomère : 50 – 90 %

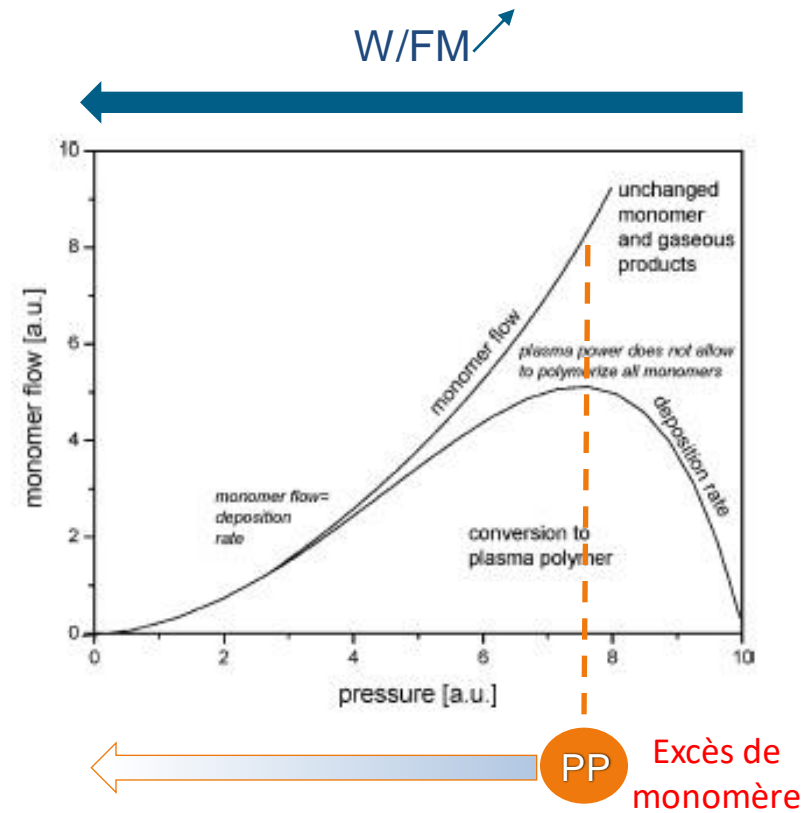
Contrôle de la structuration accru

Rétention monomère : jusqu'à 95%

Intérêt des conditions d'optimum énergétique



Excès de monomère **PP** →



[G. Franz, Processes, 9, 980 (2021)]

[J. Friedrich, Plasma Process Polym., 8, 783 (2011)]

Les polymères plasma sont partout !

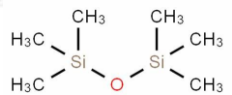
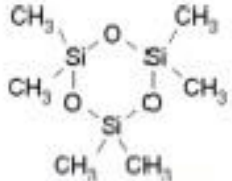
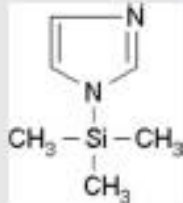
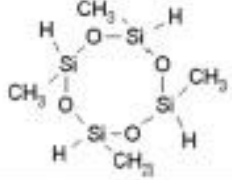


[K. D. Weltmann et al., Plasma Process Polym., 16:e1800118 (2019)]

Familles de polymères plasma vs propriétés/applications

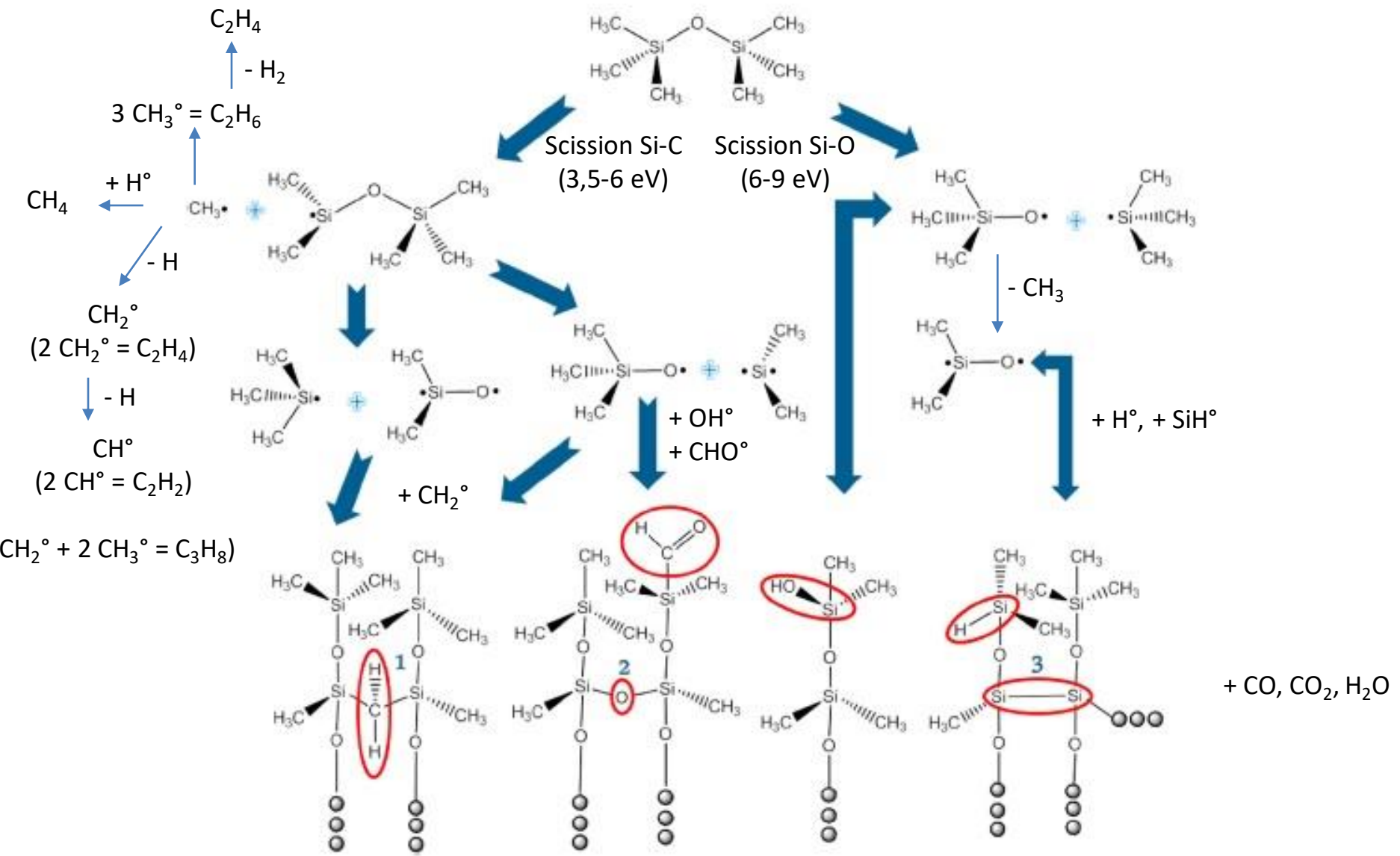
	Hydrophobie	Hydrophilie	Bio-compatibilité	Textile/plastiques	Bio Anti colmatage	Bio Anti microbes (PP + NP)	Bio Adhésion protéines	Bio Délivrance médicam.	Optique/verres	Membra-nes/ capteurs de gaz
Fluoro carbonés	😊		😊	😊	😊	😊				
Hydro carbonés	😊		😊	😊	😊	😊		😊	😊	
Organo siliciés	😊		😊	😊	😊	😊		😊	😊	😊
Ether oxydes		😊	😊			😊	😊			
Allyl amines		😊	😊	😊		😊	😊	😊		
Acide acrylique		😊	😊	😊		😊	😊	😊		

Nature des précurseurs/monomères

Monomer	Chemical formula	Application	Ref
Hexamethyldisiloxane - Forte tension de vapeur (20 mbar @ 20°C) - Grande accessibilité, absence de toxicité - Faible coût	$[(CH_3)_3Si]_2O$ 	Platelet adhesion studies Ex vivo baboon shunt Ex vivo dog shunt In vivo mouse model	[38] [39] [40]
Hexamethyldisilazane	$[(CH_3)_3Si]_2NH$	Neurological electrode	[41]
Hexamethylcyclotrisiloxane		Ex vivo dog shunt Platelet adhesion studies	[42] [43]
Methyltrimethoxysilane	$CH_3-Si(OCH_3)_3$	Platelet adhesion studies	[43]
Phenyltrimethoxysilane	$C_6H_5-Si(OCH_3)_3$	Platelet adhesion studies	[43]
N-Trimethylsilylimidazole		Platelet adhesion studies	[43]
Tetramethylhydrocyclo-tetra-siloxane		In vivo sheep model	[44]
Tetramethylorthosilicate	$Si(OCH_3)_4$	Platelet adhesion studies	[43]
Tetraethylorthosilicate	$CH-Si(OC_2H_4)_3$	Platelet adhesion studies	[43]

Polymères plasma organosiliciés

Mécanisme de polymérisation plasma du HMDSO



[N. M. Santos et al., Surf. Coat. Technol., 311 (2017)]

Structure chimique et propriétés des a-SiO_xC_y:H

Plasma doux

Paramètre de Yasuda (W/FM) ↗

Plasma drastique

[SiO₂C₂] prédominant

Densité ↗

SiO₂ (C,H) amorphe

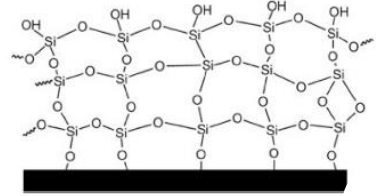
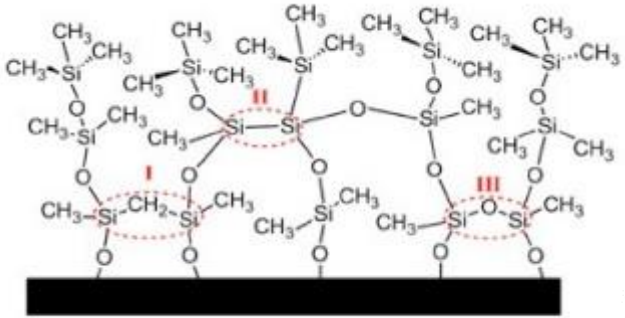
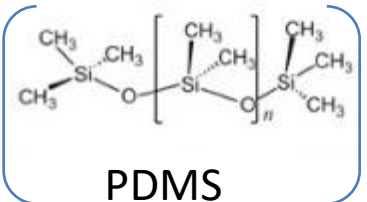
[Si-C]/[Si-O] maximum

[Si-O] / [Si-C] ↗

[Si-C]/[Si-O] → 0

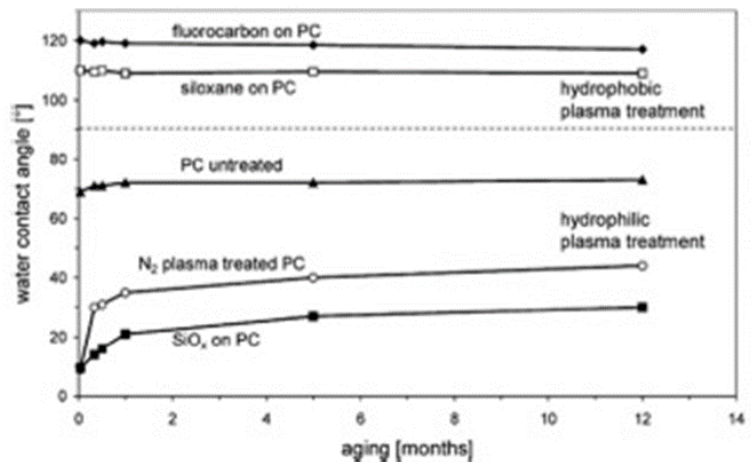
densité = 1.1

densité = 2.2



PP

- Hydrophobie (Si-CH₃)
- Bio-compatibilité
- Transparence (liaisons sp²)
- Flexibilité (Si-O)
- Propriétés modulables



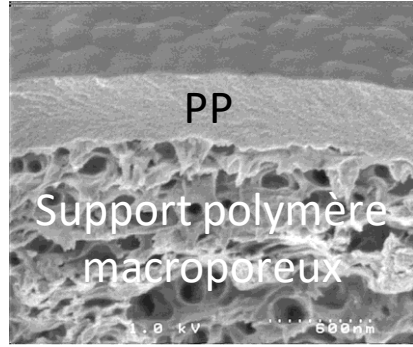
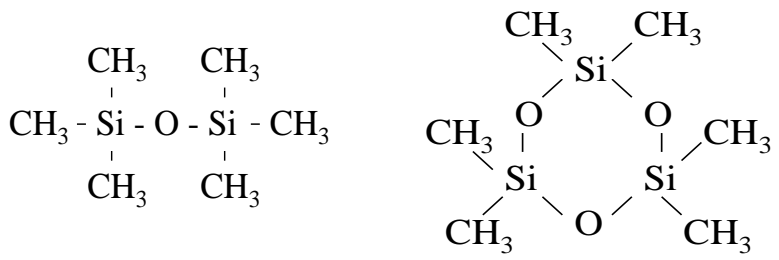
Polymères plasma organosiliciés



Membranes pour la séparation de gaz (H₂, O₂, CO₂, CH₄) (purification de H₂, traitement de l'air)

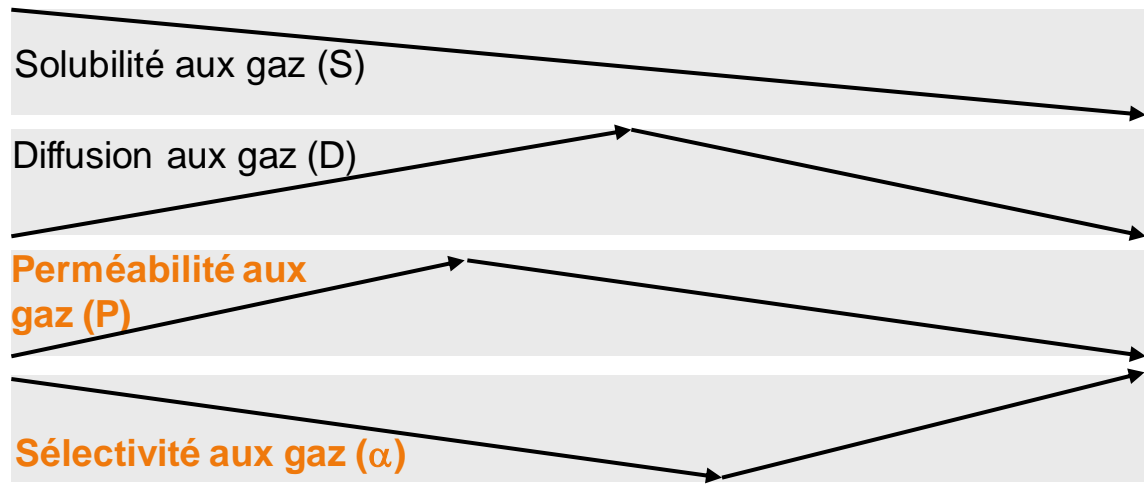
Réacteur à couplage capacitif RF

Précurseurs organosiliciés (HMDSO, HMCTSO)



a-SiO₂C₂:H (proche PDMS) a-SiO_{x>2}C_{y<2}:H (hybride)

[Si-O] / [Si-C] ↗ ⇒ flexibilité des chaînes ↗
Densité des chaînes ↗



vitreux < **P** << élastomères

Faible épaisseur des PP

vitreux << **Flux** ≅ élastomères

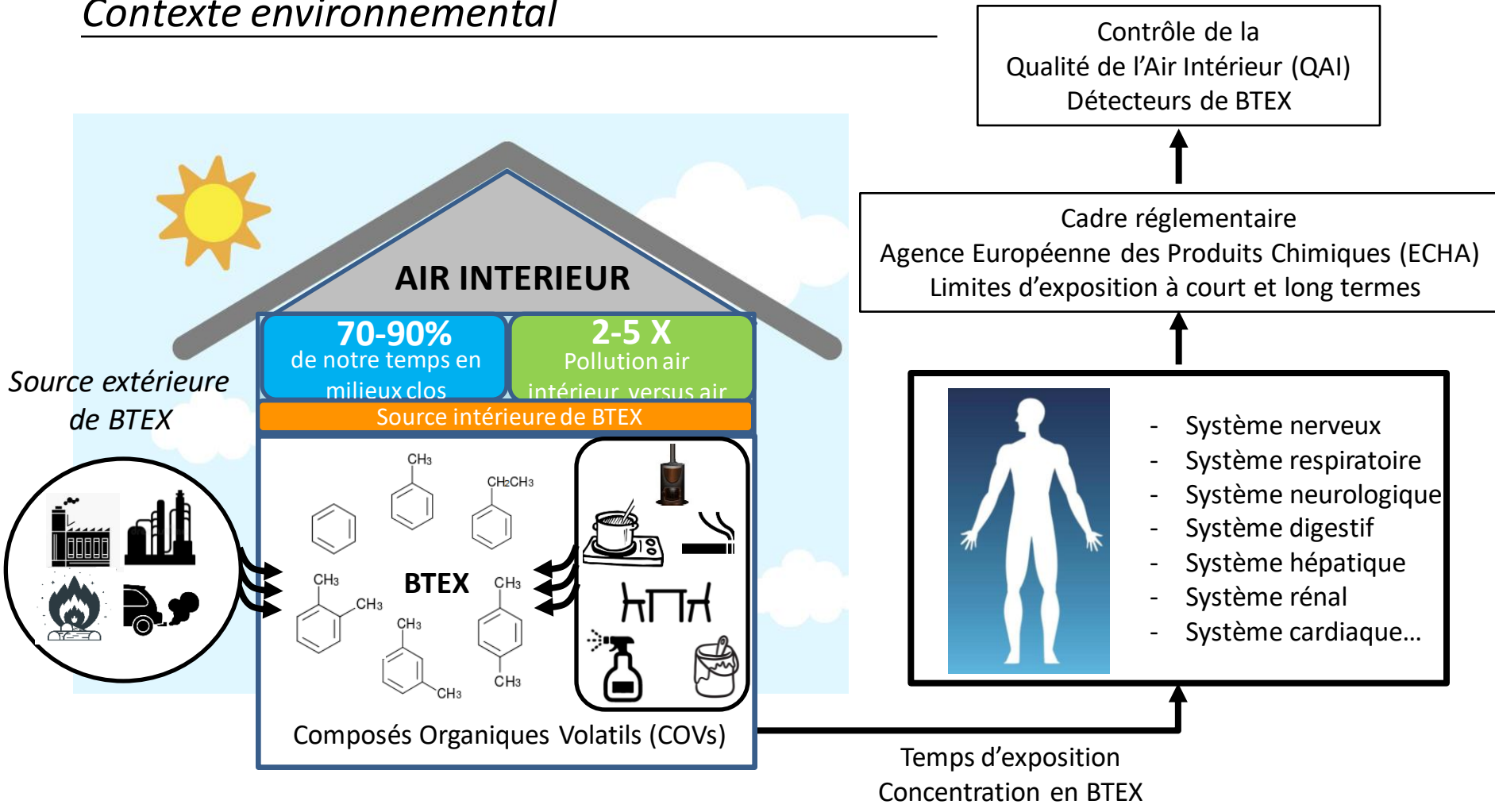
élastomères < **α** < vitreux

Ajout d'un précurseur porogène ⇒ P et flux ↗

[S. Rouldès, thèse de l'Université Montpellier 2, 2000]

Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Contexte environnemental



Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

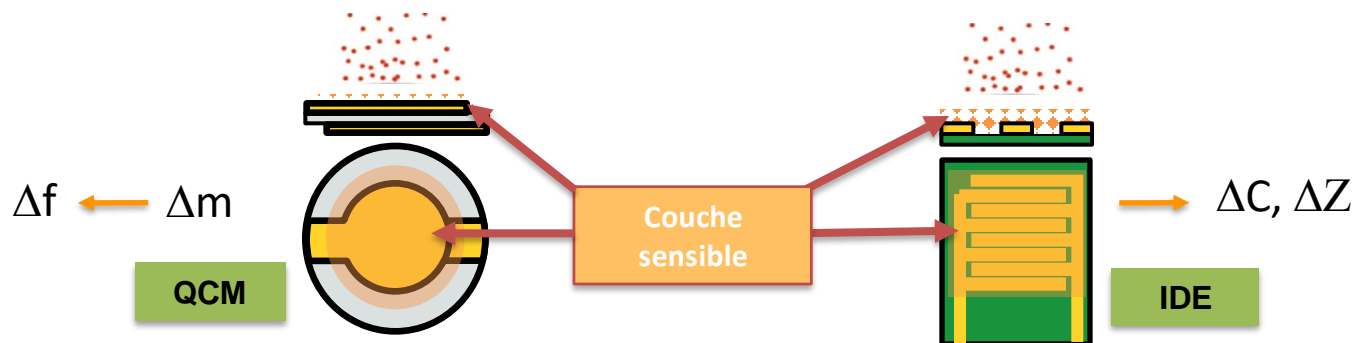
Détection de BTEX : Défi en termes de sélectivité (co-polluants) et de sensibilité (traces [1 ppb - 10 ppm])

Techniques analytiques conventionnelles externes

- Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)
 - Chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée
 - à la spectrométrie de masse (SM)
 - à la détection par photoionisation (PID)...
- Précision, sélectivité ✓
 - Délais dans la chaîne d'analyse, prélèvements ✗

Techniques de détection en direct

- CPG ou IRTF portables
 - Précision, sélectivité ✓
 - Encombrant, cher, délai > 1 minute ✗
 - Capteurs chimiques : Quartz Crystal Microbalance (QCM) et InterDigitated Electrodes (IDE)
 - Mesure instantanée, sensibilité, miniaturisation, faible coût ✓
 - Sélectivité ✗
- **Dépôt d'une couche active (adsorbant)**



Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Autre défi majeur : Sélection de l'adsorbant

Critères liés aux propriétés d'adsorption des BTEX à l'état de traces

- Affinité optimale \Rightarrow sensibilité et réversibilité élevées
- Sélectivité vis-à-vis des co-contaminants (eau, alcools...) \Rightarrow Couche active hydrophobe

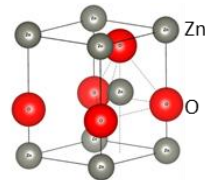
Critères liés aux propriétés physicochimiques du matériau

- Stabilités thermique et chimique (humidité)
- Caractère filmogène (mise en forme)
- Mode de synthèse vert et économique

Adsorbants de BTEX : Charbons actifs, zéolites, Metal-Organic Frameworks, Oxydes métalliques... \rightarrow cahier des charges partiellement validé

Oxydes métalliques

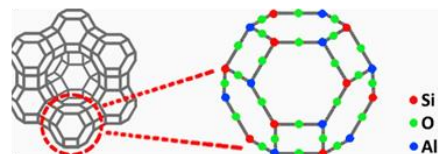
ZnO, Fe₂O₃, CuO



[Ding, Meng, et al, *Crystals* 8,5 (2018): 223]

- Sensibilité élevée
- **Faible hydrophobie :**
Faible performance en présence d'humidité

Zéolites

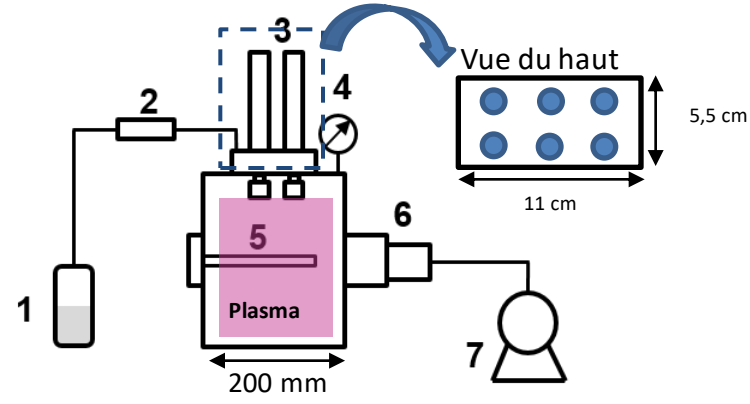
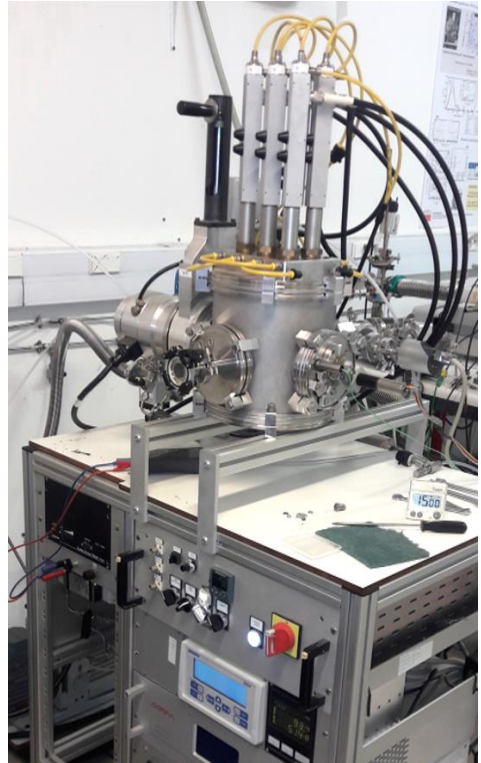


[Image issue de <https://www.rotamining.com>]

- Surface spécifique élevée
- Stabilité chimique et thermique
- **Sorption irréversible :**
Désorption nécessite une température élevée

Conditions de dépôt PECVD

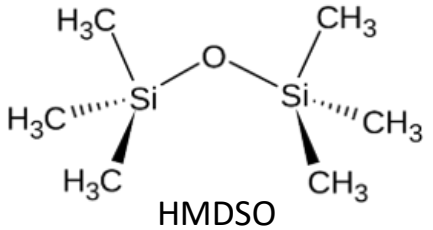
Micro ondes PECVD



- | | |
|-------------------------|--------------------------------|
| 1. Récipient HMDSO | 5. Porte substrat (à la masse) |
| 2. Régulateur Flux (F) | 6. Pompe secondaire |
| 3. Antennes Micro Ondes | 7. Pompe primaire |
| 4. Jauge de pression | |

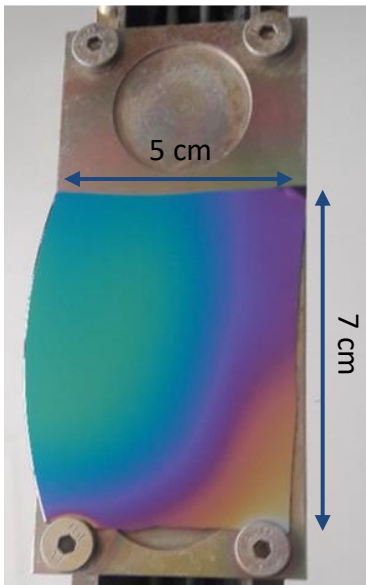
Paramètres de dépôt :

- Fréquence MO (ω) = 2,45 GHz
- $P_{limit} \approx 10^{-6}$ mbar
- $P_{travail} = 6,7 - 15,5 \times 10^{-3}$ mbar
- Température ambiante
- **Puissance (W)** : de 20 W jusqu'à 140 W
- **Flux HMDSO (F)** : 1 – 8 sccm (sans autre gaz)



Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Conditions de dépôt PECVD

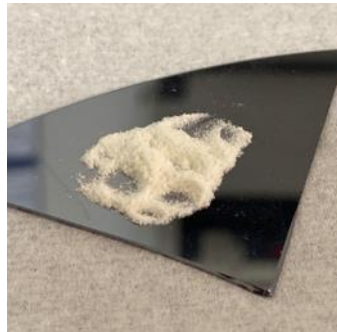
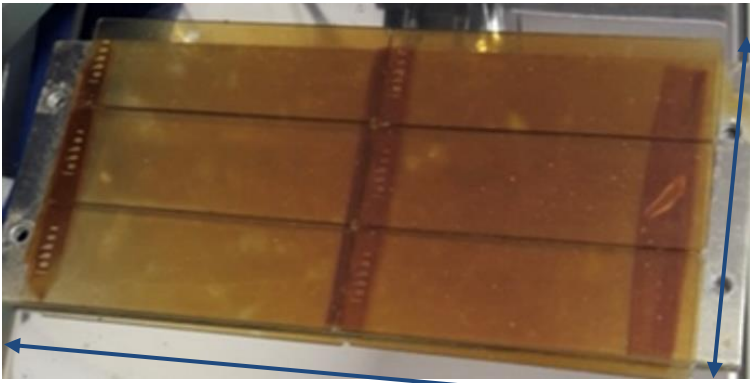


Large gamme de matériaux :

Condition douces
(optimum énergétique)

Conditions dures

	W/F 2.5	W/F 5	W/F 10	W/F 20	W/F 40	W/F 70	W/F 140
W	20	20	20	20	40	70	140
F	8	4	2	1	1	1	1
W/F	2,5	5	10	20	40	70	140
Épaisseur (nm) ±3	308	337	351	242	395	314	257
Taux de croissance (nm/min)	154	109	58	30	33	31	29



Pour les besoins de l'analyse RMN du solide quantitative (²⁹Si) :

- Dépôt sur lames de verre
- Décollement du film à la spatule

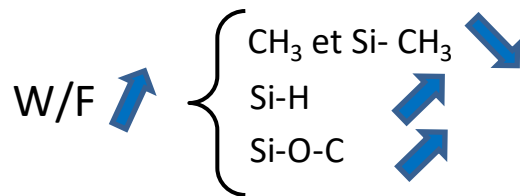
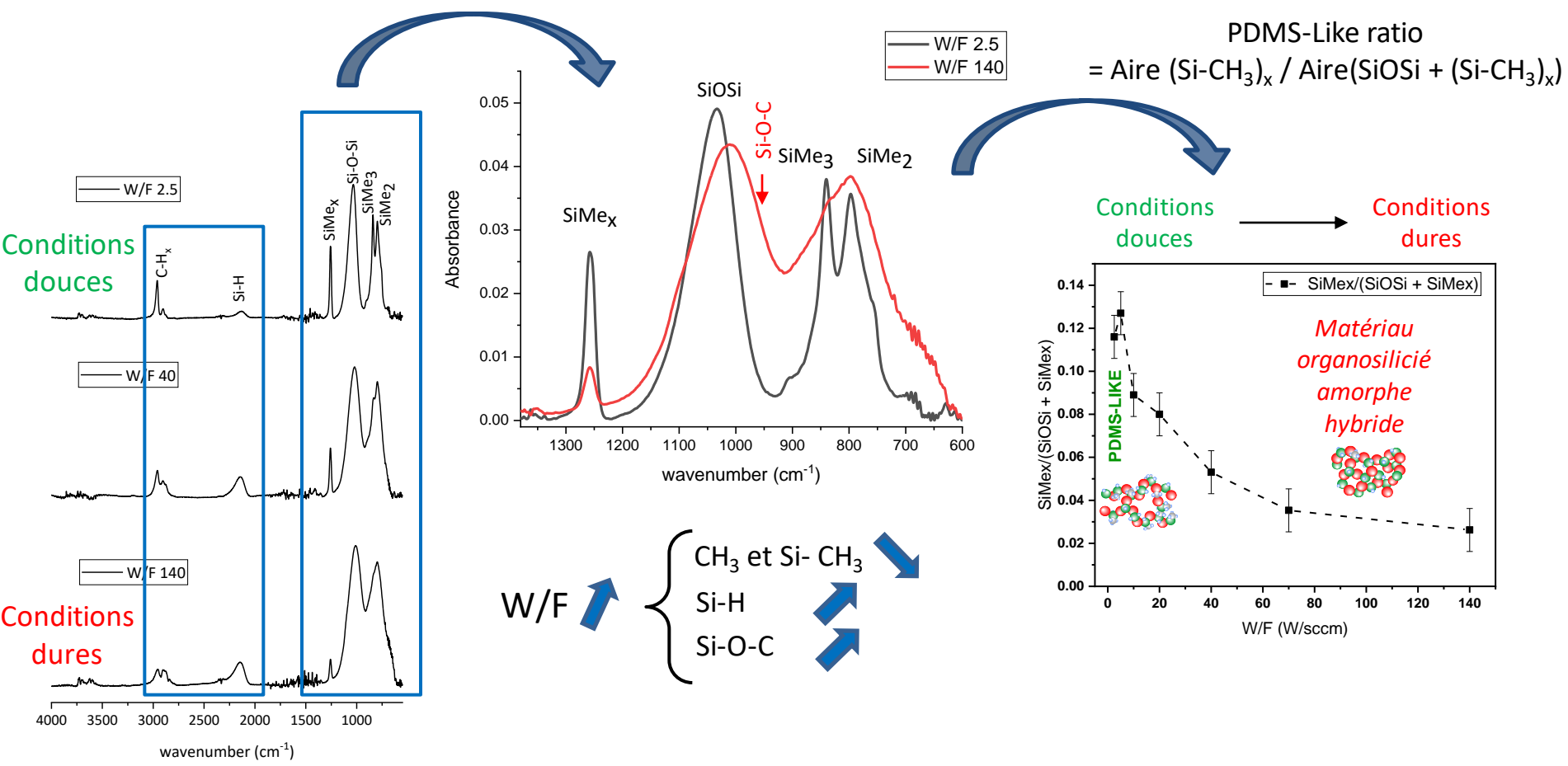
≈ 400 mg de poudre

16 cm

6 cm

Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Analyse IRTF

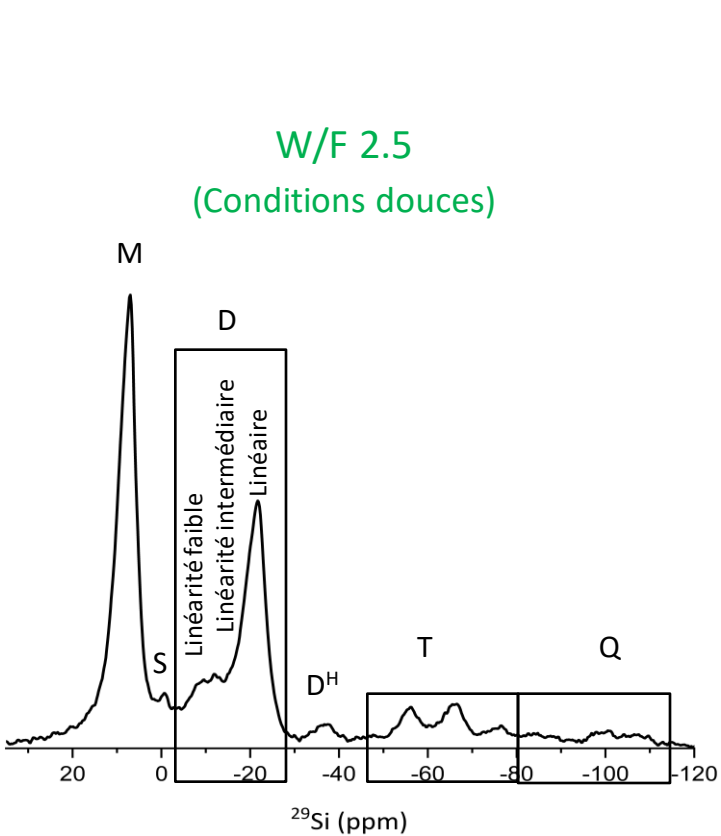


Perte du caractère PDMS et formation d'un matériau organosilicié hybride en durcissant les conditions plasma

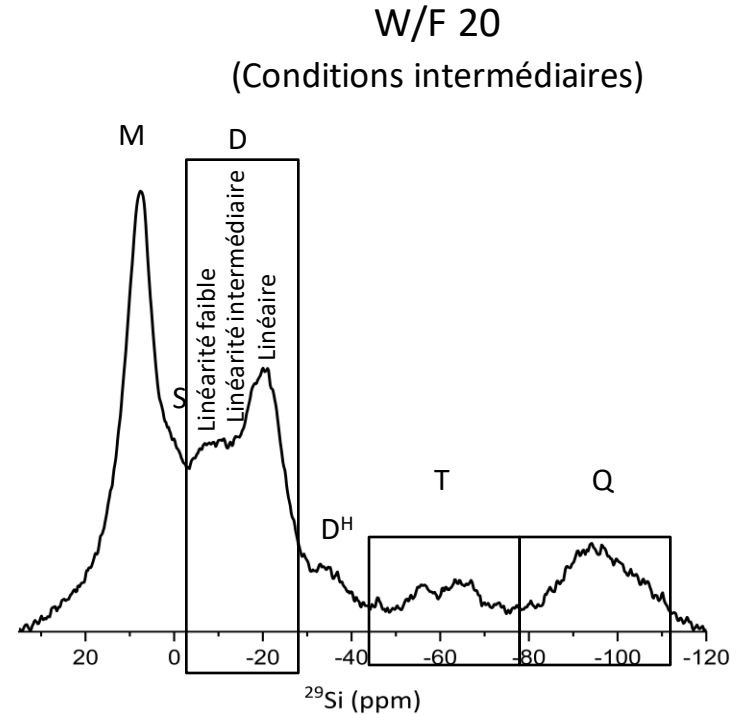


Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Analyse RMN ^{29}Si du solide

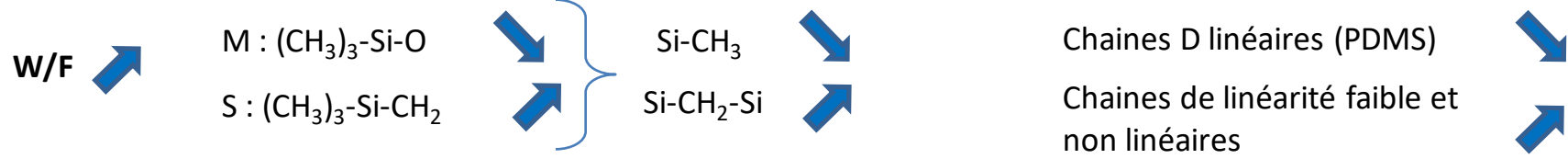
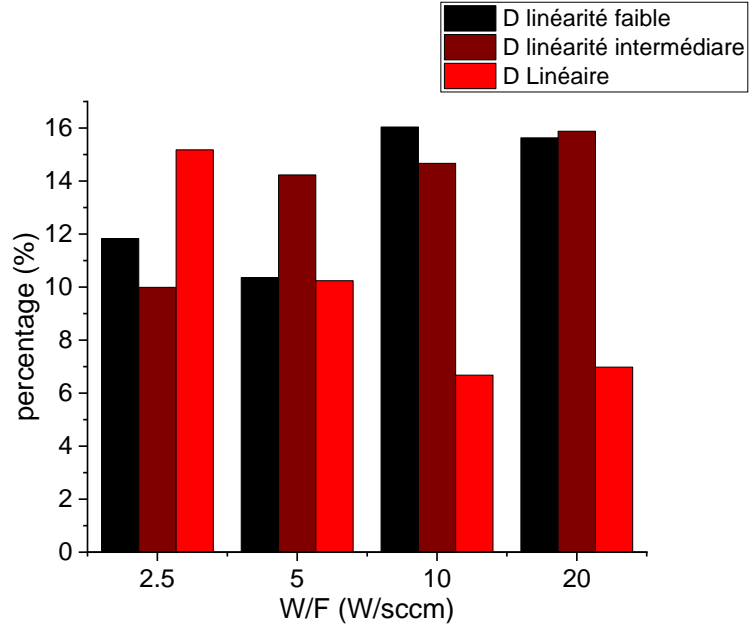
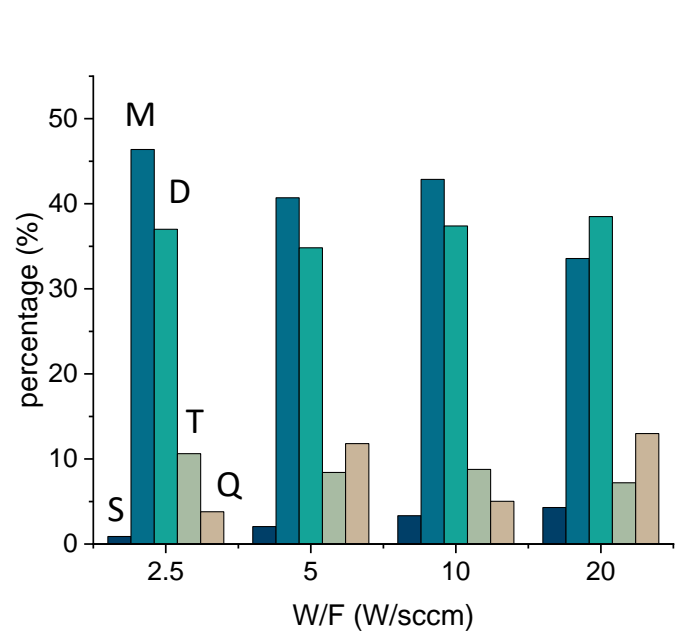


- S : $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-CH}_2$
- M : $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O}$
- D : $(\text{CH}_3)_2\text{-Si-O}_2$ (PDMS)
- D^H : $(\text{CH}_3)\text{H-Si-O}_2$
- T : $(\text{CH}_3)\text{-Si-O}_3$
- Q : Si-O_4



Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Analyse RMN du solide (^{29}Si)

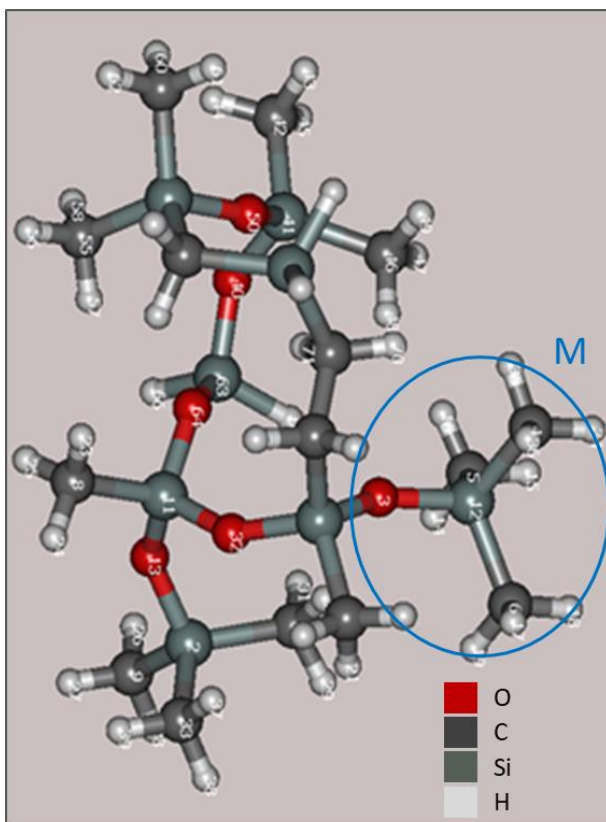


Les résultats de la ^{29}Si RMN sont en accord avec les résultats de la FTIR
 Ils montrent la diminution du caractère PDMS en augmentant W/F

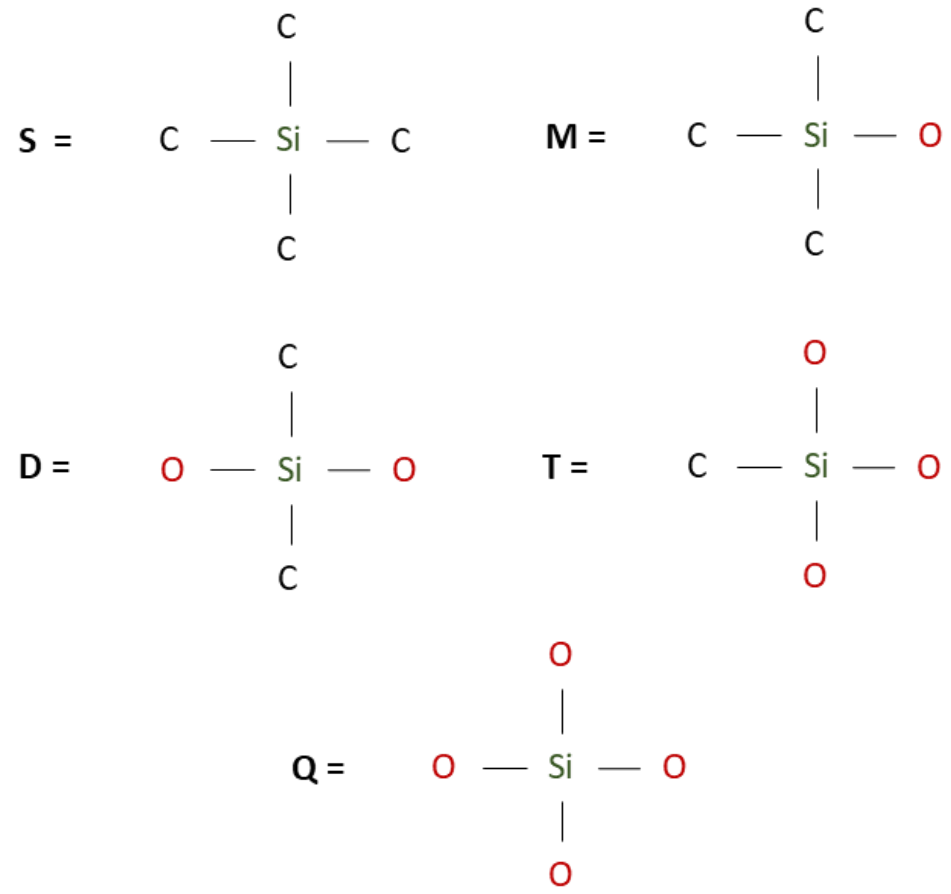
Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Modèle DFT pour la simulation de l'analyse XPS (Si 2p)

Calcul ΔBE DFT : Modèle : 5 molécules contenant les environnements présents à la surface des PP-HMDSO (S, M, D, T et Q)



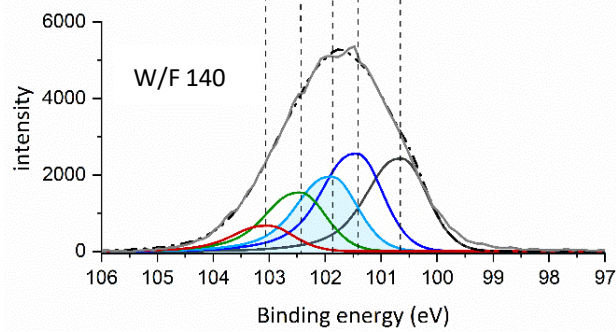
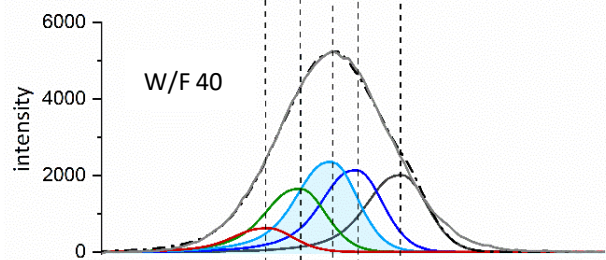
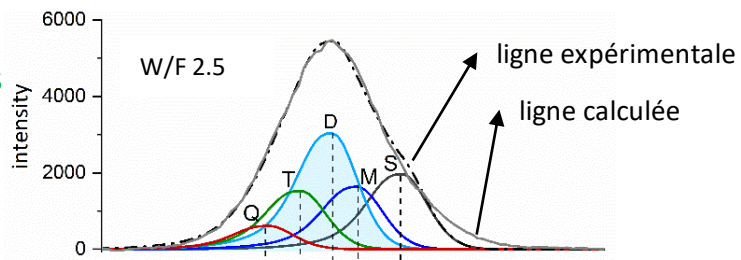
Exemple d'une molécule PP-HMDSO



Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Analyse XPS (Si 2p)

Conditions douces



Conditions dures

Environnement	Energie de liaison (eV)	ΔBE calculée
S (SiC_4)	100,63	-
M ($SiOC_3$)	101,43	M-S = 0,8
D (SiO_2C_2)	101,88	D-M = 0,45
T (SiO_3C)	102,44	T-D = 0,56
Q (SiO_4)	103,02	Q-T = 0,58

Les ΔBE s calculées indiquent que l'augmentation des BEs est non-linéaire quand un oxygène remplace un méthyl

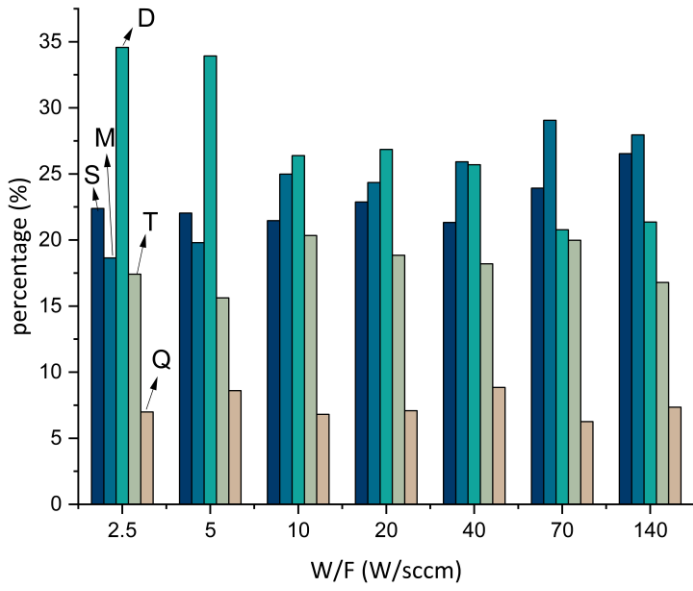
Table 3. Binding energies for various siloxy units in the Si 2p core level

Siloxy unit	Binding energy (eV) for Si 2p	
M [(CH_3) ₃ SiO _{1/2}]	101.63 ± 0.1	$\Delta M - D = 0.36$ $\Delta D - T = 0.68$ $\Delta T - Q = 0.80$
D [(CH_3) ₂ SiO _{2/2}]	101.99 ± 0.1	
T [CH_3 SiO _{3/2}]	102.67 ± 0.1	
Q [SiO _{4/2}]	103.47 ± 0.1	

O. Hare et al., Surf. Interface Anal., 36 (2004) 1427

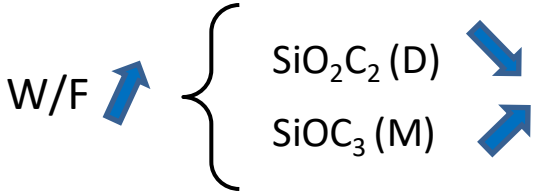
Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Analyse XPS (Si 2p)



W/F (W/sccm)	Si 2p	FWHM	
		C 1s	O 1s
2,5	2,18	1,52	1,51
5	2,20	1,56	1,52
10	2,29	1,70	1,61
20	2,31	1,80	1,60
40	2,31	1,83	1,68
70	2,35	1,90	1,64
140	2,43	1,97	1,65

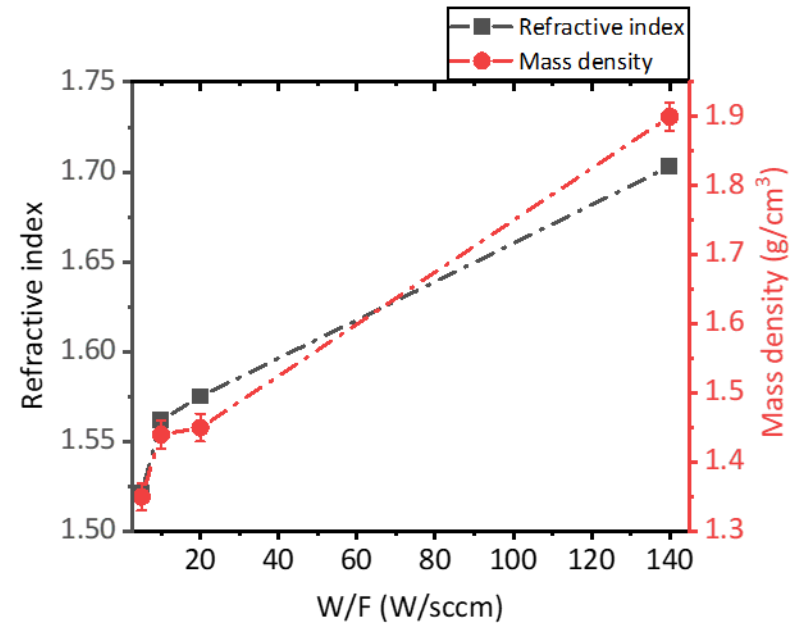
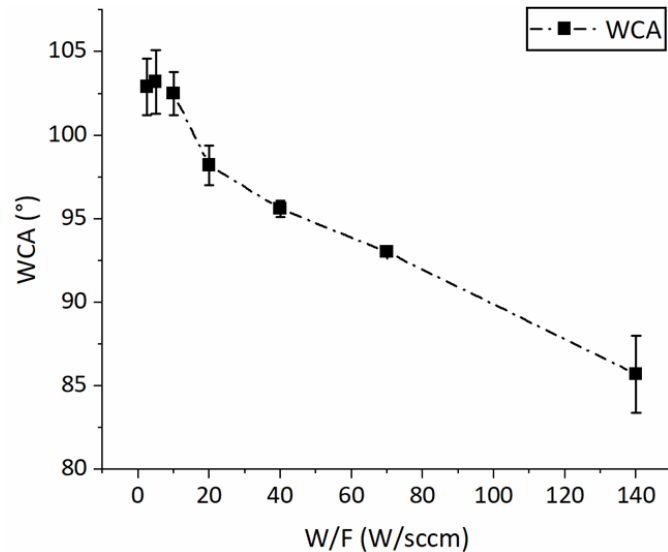
Augmentation



- La surface des PP-HMDSO est proche du PDMS pour des conditions plasma douces
- La formation de nouvelles liaisons à la surface (Si-O-C, Si-CH₂-Si et Si-OH) indique un matériau organosilicié hybride pour des conditions plasma plus dures

Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Angle de goutte, densité, indice de réfraction

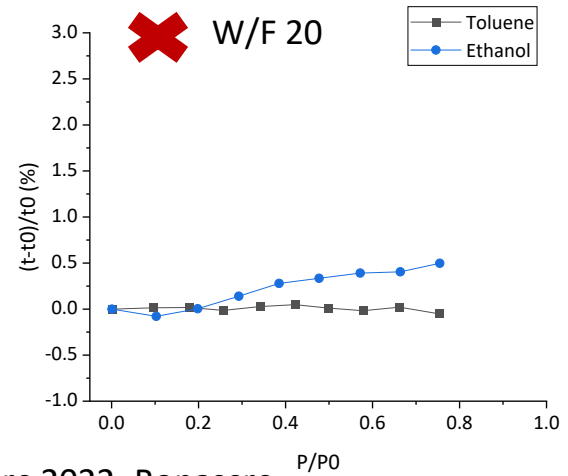
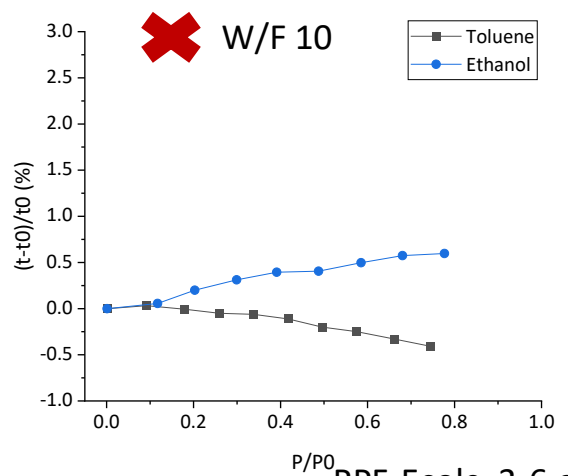
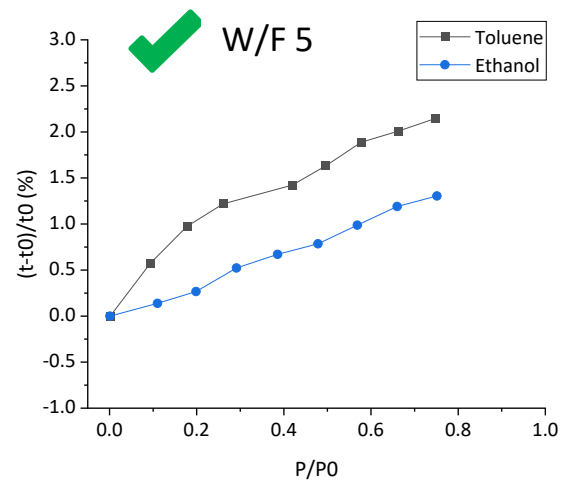


Avec le durcissement des conditions plasma :

- Le caractère inorganique augmente (notamment en surface)
⇒ l'hydrophobie diminue
- La formation des liaisons Si-CH₂-Si et Si-O-C réduit la taille des volumes libres
⇒ la densité augmente
- La formation des liaisons Si-CH₂-Si et Si-O-C augmente la polarisation électronique
⇒ l'indice de réfraction augmente

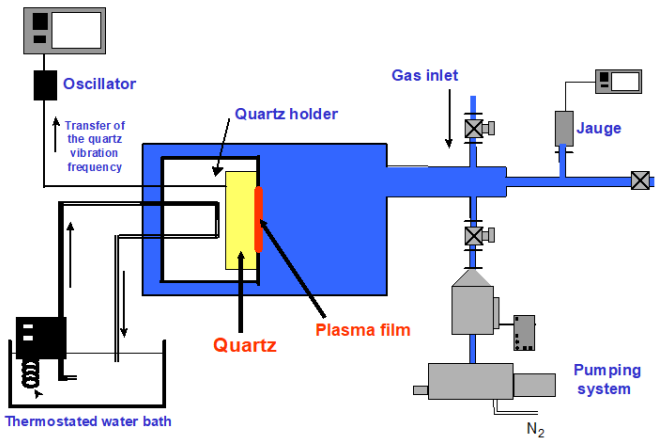
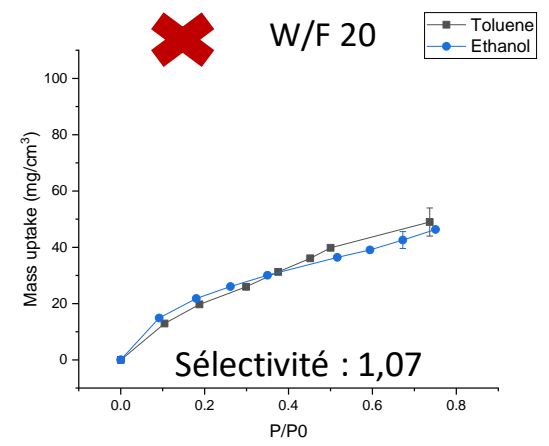
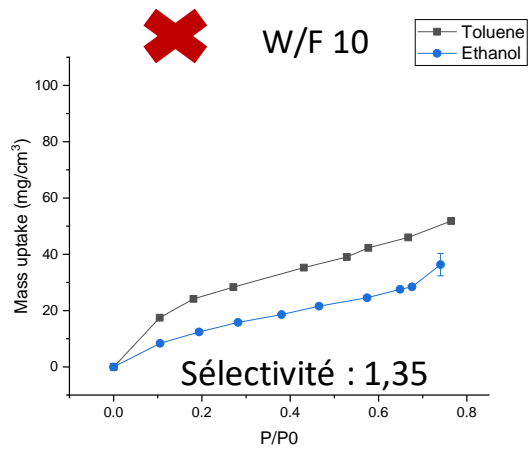
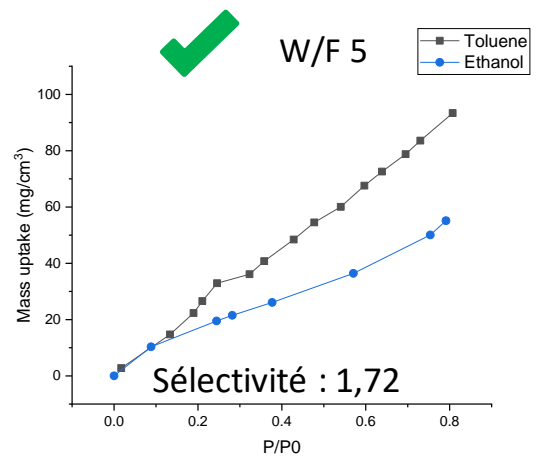
Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Ellipsométrie couplée à la sorption



Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Microbalance à quartz

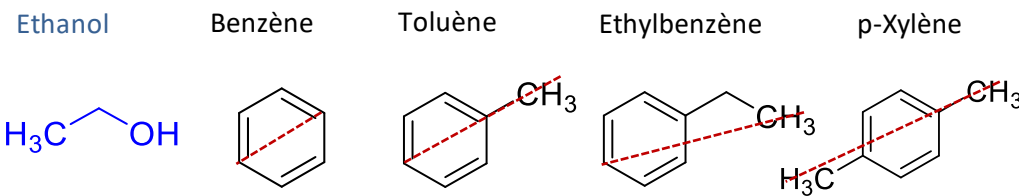
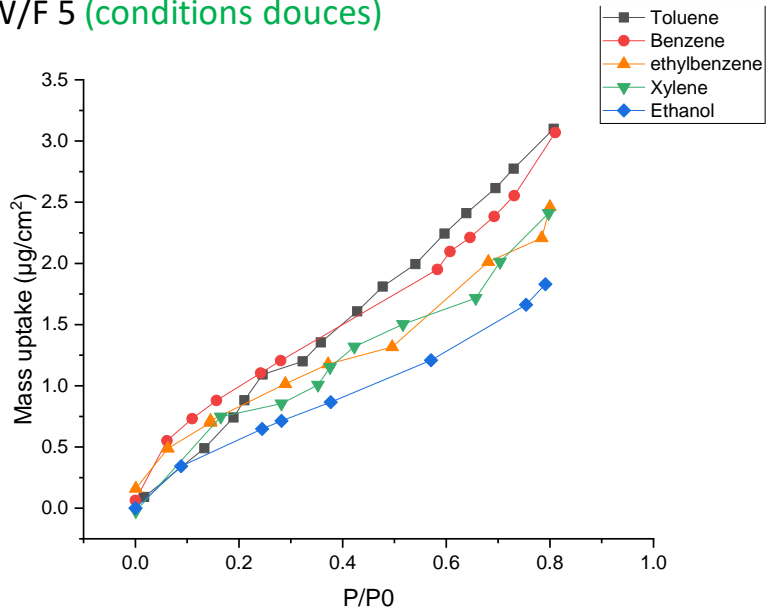


$$\Delta f/f = \Delta M_s / (\rho_q \cdot A_q \cdot e_q)$$

Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Microbalance à quartz

W/F 5 (conditions douces)



Calculées par DFT

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-Xylene
Molecule size (Å)	≈ 4,95	≈ 5,89	≈ 7,21	≈ 6,95

- Meilleur film en termes de sensibilité pour tous les BTEX, plus spécifiquement pour le toluène et le benzène (probablement de manière corrélée avec la taille des molécules)
- Meilleur film en termes de sensibilité pour tous les BTEX par rapport à l'éthanol

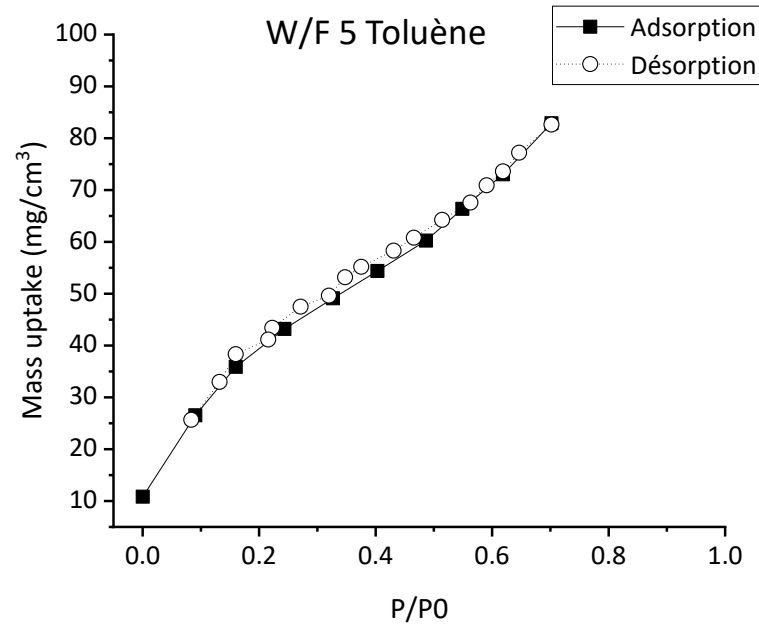
G. Dakroub et al., Surfaces and Interfaces, 2021, 25, 101256

Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Microbalance à quartz

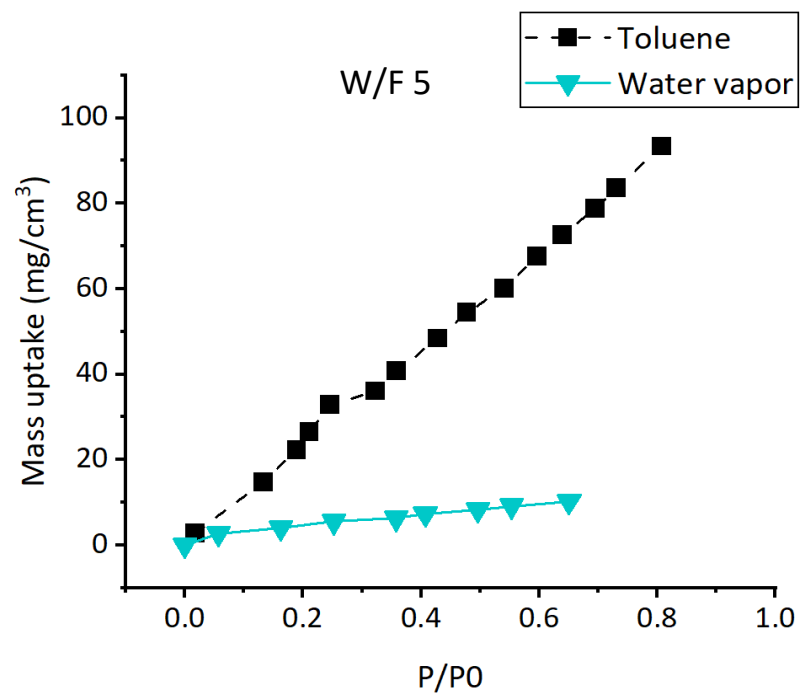
W/F 5 (conditions douces)

Réversibilité



- Physisorption
- Flexibilité des chaînes

Effet de l'humidité

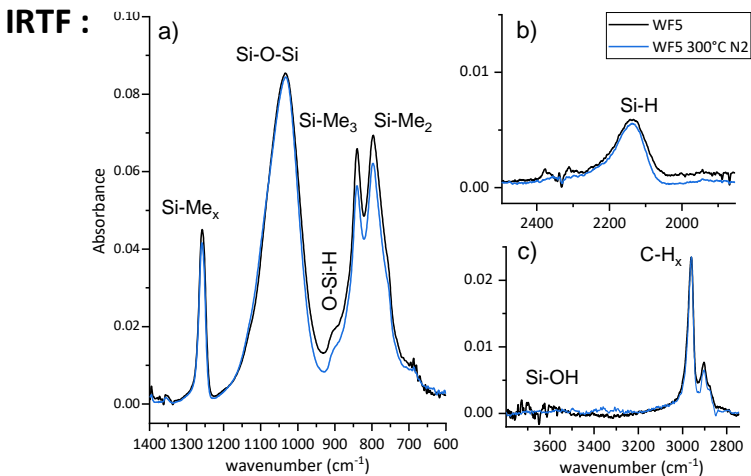


Sensibilité faible vis-à-vis de la vapeur d'eau



Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

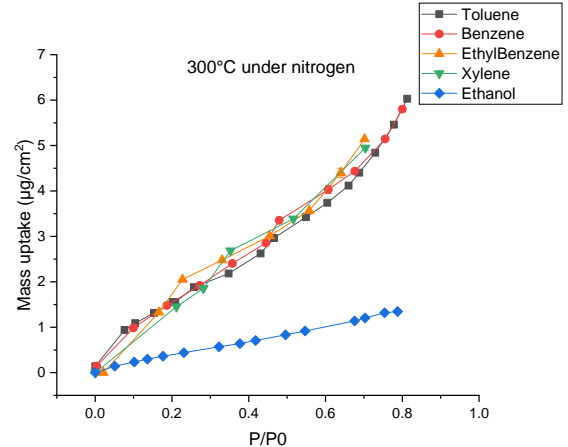
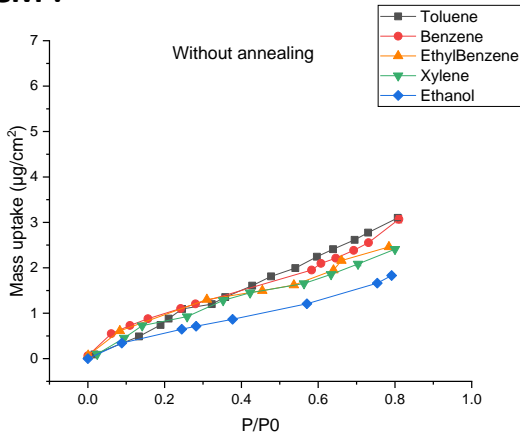
Effet d'un recuit à 300°C sous azote (*conditions plasma douces*)



	Refractive Index	Density	Chimie
WF5	1.53	1.35	
WF5 300°C N ₂	1.50	≈ 1.3	Si-Me _x , C-H _x et Si-H Si-OH

- Caractère inorganique renforcé
- Volumes libres de plus grandes tailles

QCM :



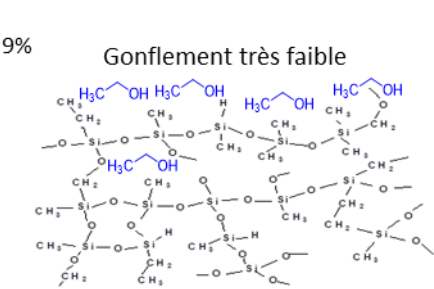
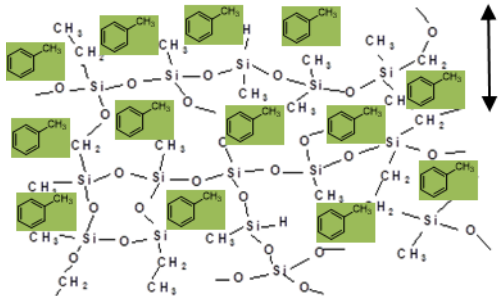
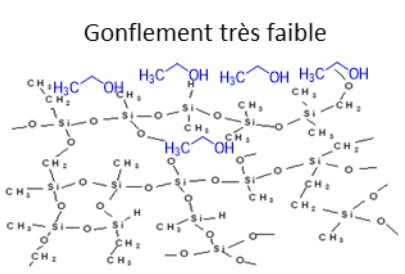
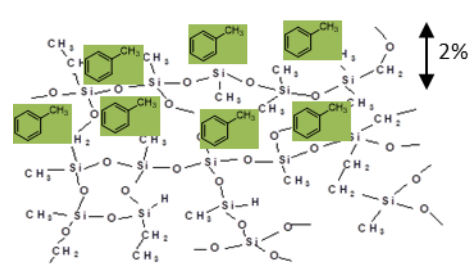
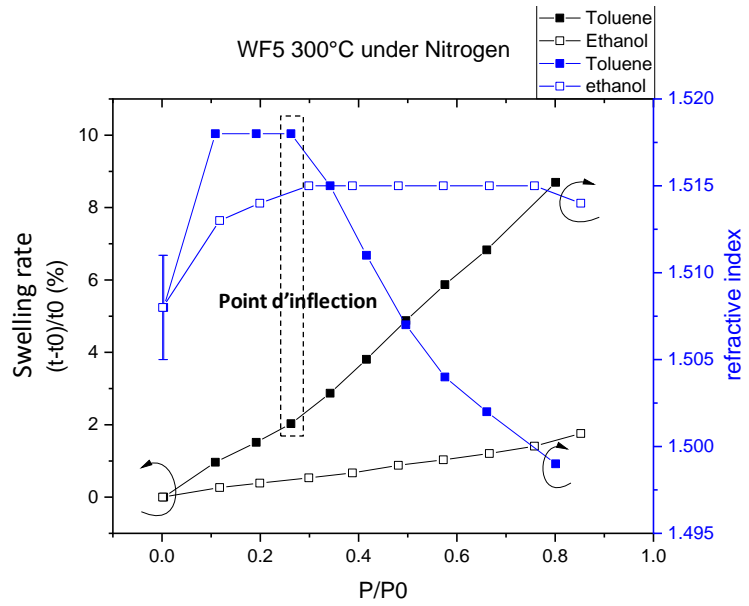
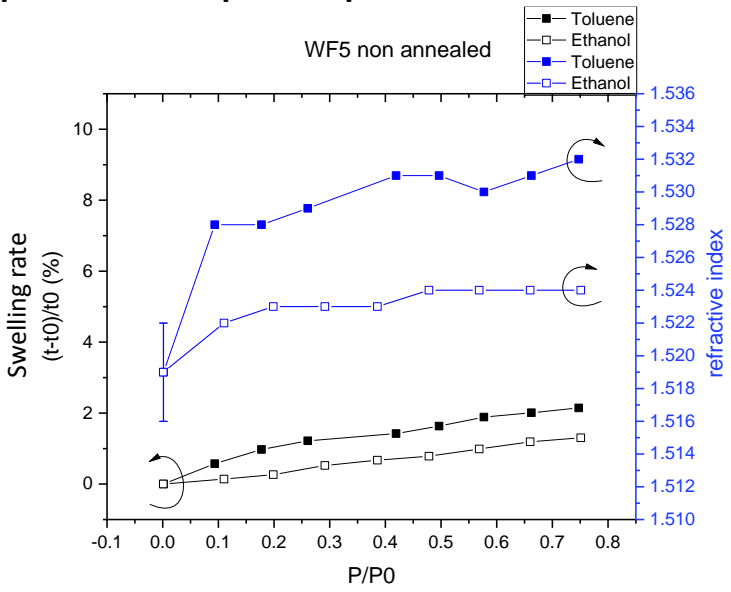
	$\frac{\Delta M_{(Toluene)}}{\Delta M_{(ethanol)}}$ @ P/P ₀ = 0,70	$\frac{\Delta M_{(Ethylbenzene)}}{\Delta M_{(Ethanol)}}$ @ P/P ₀ = 0,70
WF5	1,7	1,4
WF5 300°C N ₂	3,8	4,1

Amélioration des sensibilité et sélectivité

Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Effet d'un recuit à 300°C sous azote (*conditions plasma douces*)

Ellipsométrie couplée sorption :



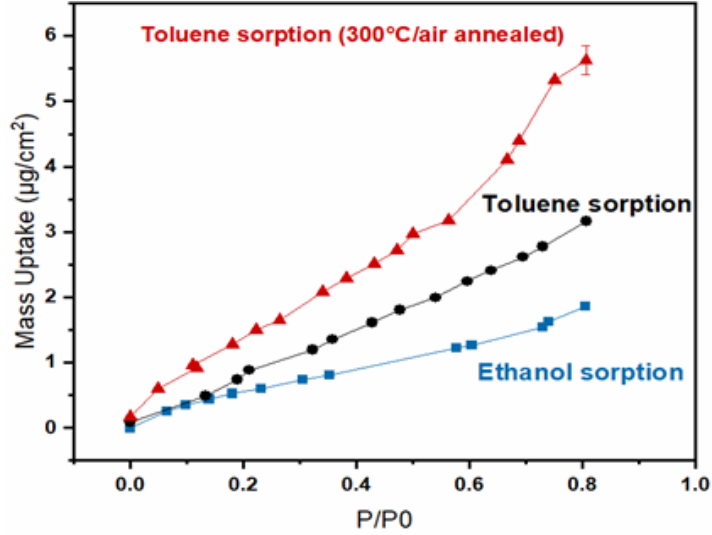
G. Dakroub et al., submitted to Surfaces and Interfaces, 2022

Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Perspectives en collaboration avec l'ICGM

IEM / DM3

PP – HMDSO caractérisé par QCM
(contaminant unique, 1500-25000 ppm)

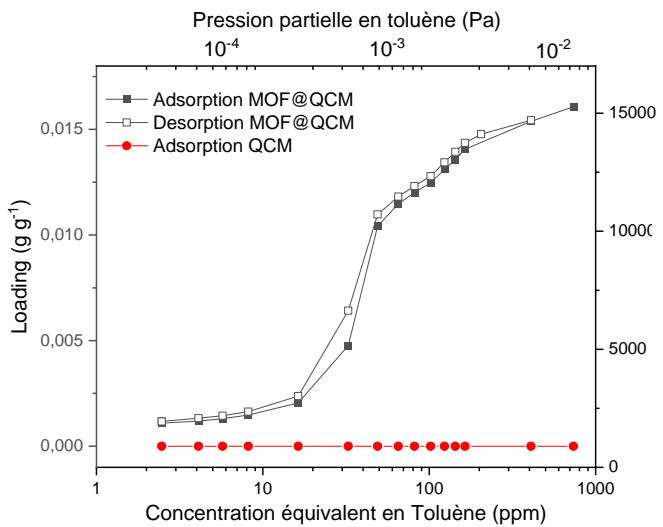


G. Dakroub et al., *Surfaces and Interfaces*, 2021, 25, 101256
V. Rouessac et al., submitted to *Surfaces and Interfaces*, 2022

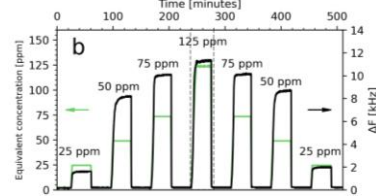
**Synthèse PECVD
+ propriétés de sorption par
QCM/ellipsométrie-porosimétrie**

ICGM / D3

Isotherme électrique de sorption du toluène sur un MOF@QCM
(Toluène/Air et Toluène, $C_{\text{toluène}} = 0.02-700$ ppm et 10-50000 ppm)



P. Iacomini et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, 14, 17531
E. Gulcay et al., submitted to *ACS Appl. Mater. Interfaces*



Temps de réponse < 10 s

**Appareil de sorption (DVS) + bancs d'essais dédiés à l'étude de
capteurs de COVs sur supports QCM/IDE
⇒ traces, co-adsorption**

Couches sélectives pour capteurs de COV (BTEX)

Perspectives en collaboration avec l'ICGM

WP1 (IEM) – Préparation et caractérisation physico-chimique des polymères plasma

Volet préparation

- Deux types de plasmas μ -ondes (modulé ou non)
- Précurseurs siloxane linéaire (HMDSO) et cycliques (D3 à D5)
- Ajout d'un agent porogène (cinène, époxycyclohexane ou cyclohexène oxide)
- Traitement thermique vs UV

Volet caractérisation

- Chimie de cœur : IRTF, RMN solide
- Chimie de surface : XPS
- Morphologie : MEB
- Texture : RRX
- Hydrophobie : angle de contact

⇒ Sélection des matériaux présentant les propriétés physico-chimiques adéquates

WP2 (IEM & ICGM) – Propriétés de sorption par QCM/ellipsométrie-porosimétrie/IDE

Cycles de sorption/désorption sur l'ensemble des matériaux issus du WP1 avec BTEX (toluène, éthylbenzène, xylène) et co-contaminants (eau, éthanol) considérés individuellement et à fortes concentrations.

⇒ Sélection des matériaux présentant les meilleures performances en sensibilité/sélectivité

WP3 (ICGM) – Performances de détection de traces de BTEX sur supports QCM et IDE

Performances des capteurs constitués des matériaux issus du WP2 : réversibilité, limite de détection, sensibilité, sélectivité, temps de réponse...

- Traces de BTEX
- Co-adsorption (eau, éthanol)
- Variation de température \rightarrow Qst

⇒ Identification des matériaux compétitifs pour la détection des BTEX (conditions réelles)

Rationalisation \rightarrow Relations entre les conditions de synthèse, les caractéristiques texturales, structurales, de composition chimique des films et leurs propriétés de sorption et détection sélectives de l'éthylbenzène, toluène et xylène.