



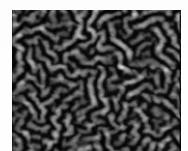
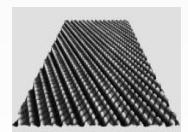
Stage pédagogique

Matériaux Polymères en Couches Minces

Procédés d'élaboration de films minces

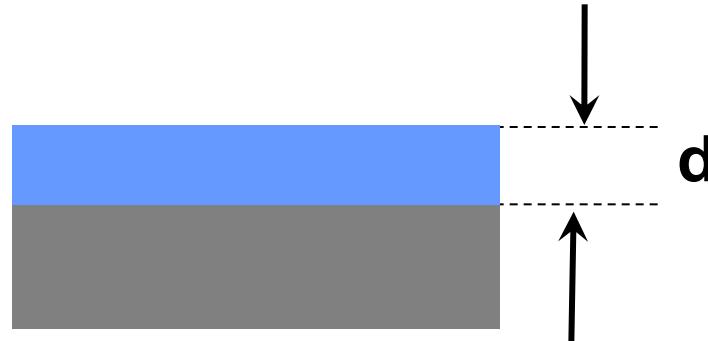
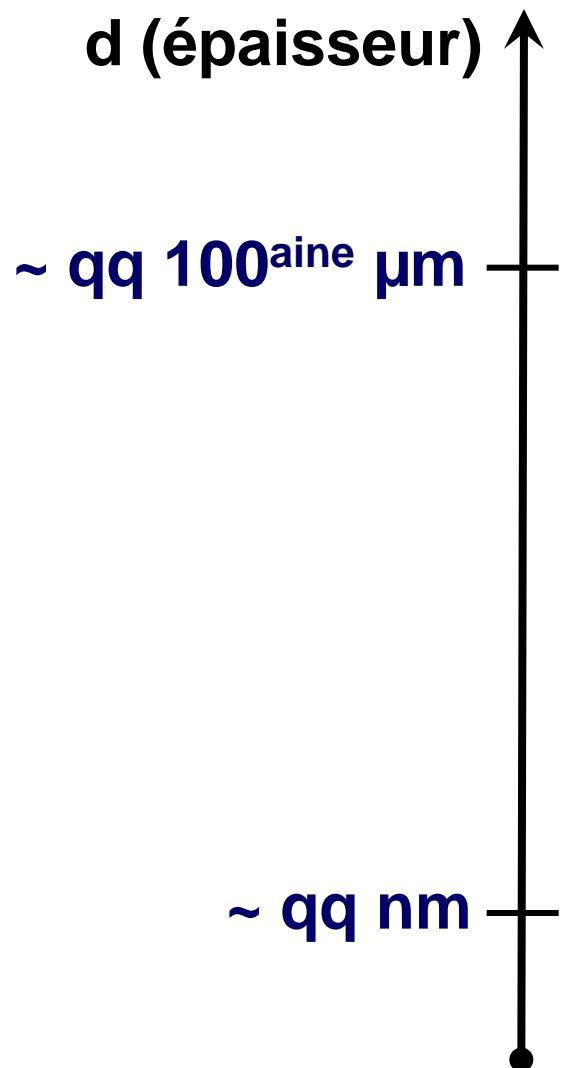
Vincent Roucoules
Maître de conférences

Université de Haute-Alsace
Institut de Science des Matériaux de Mulhouse
CNRS - LRC7228

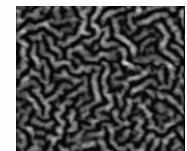
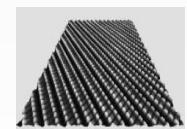


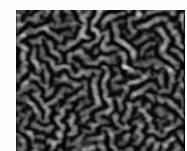
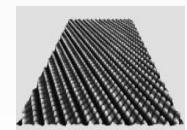
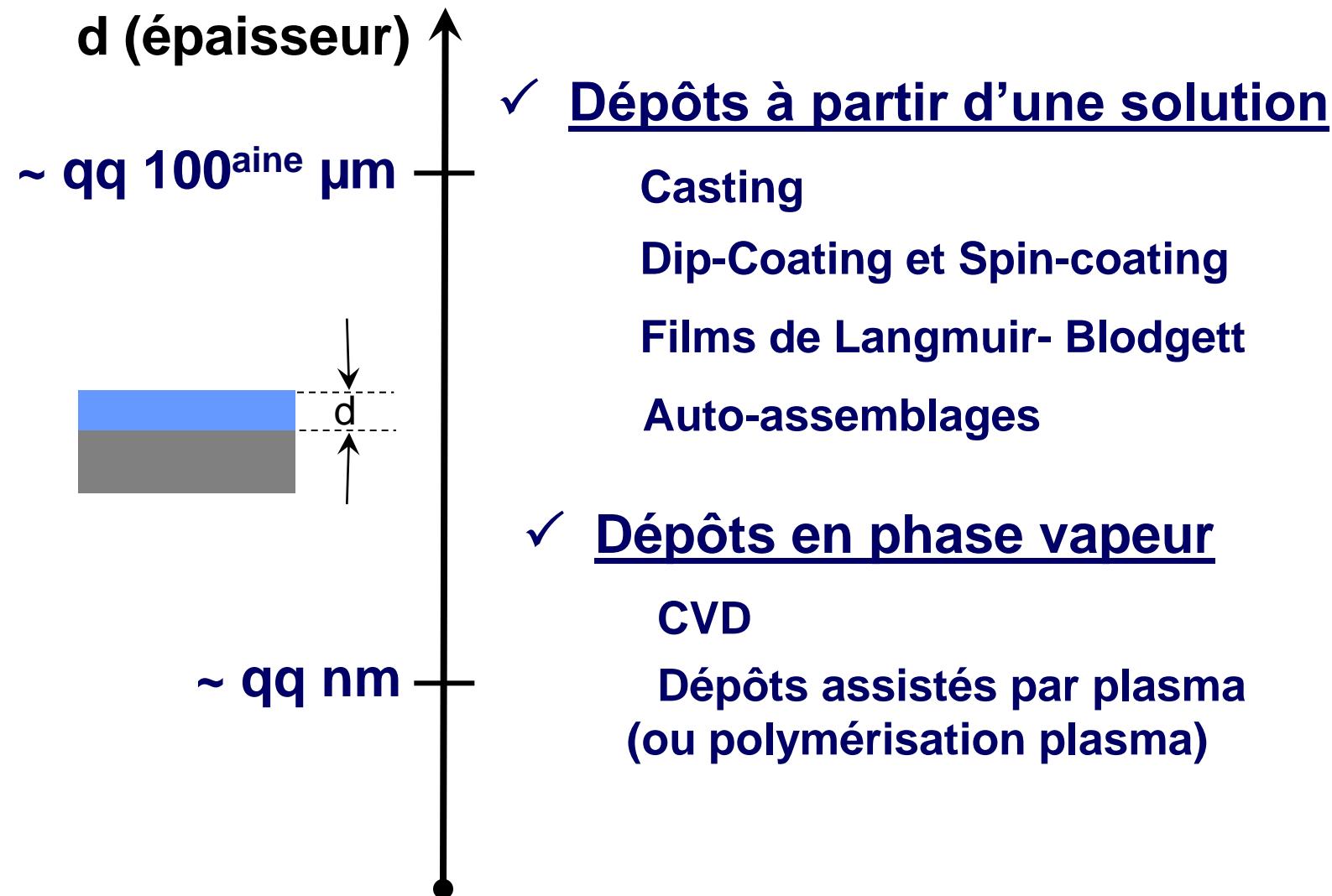


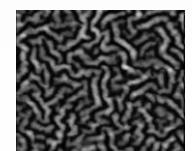
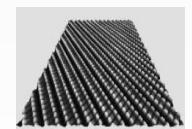
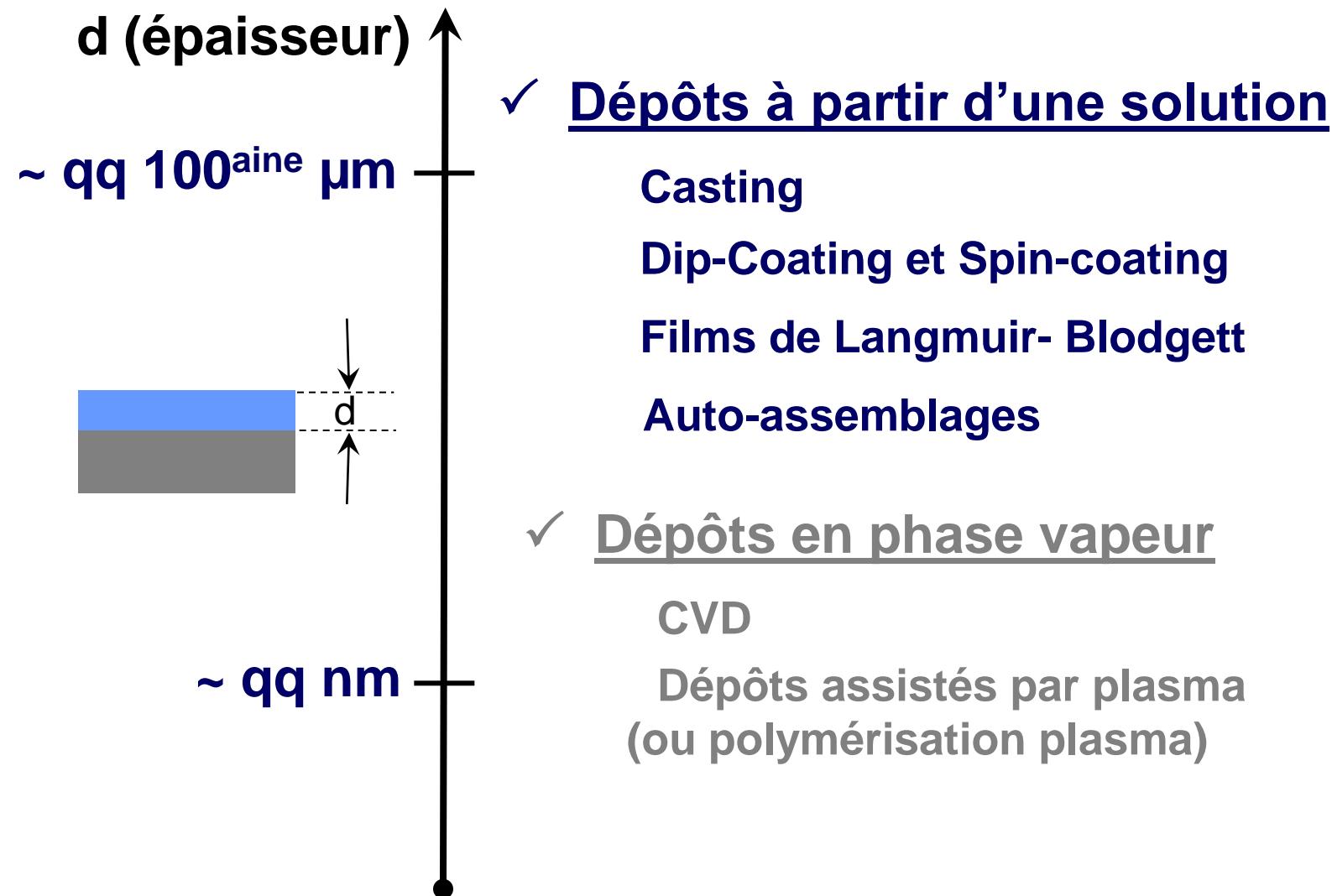
Films minces...?



- ✓ Dépôts à partir d'une solution
- ✓ Dépôts en phase vapeur

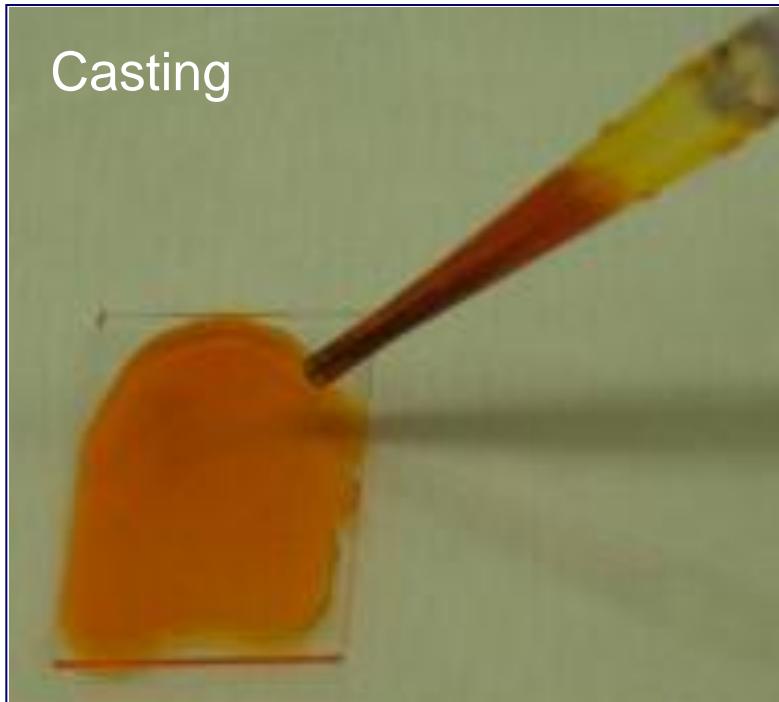




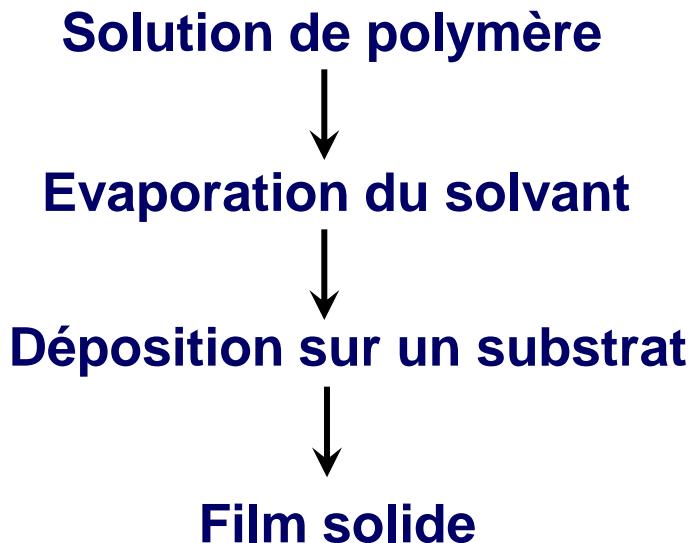




Casting



Casting



F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 394-412

- ✓ **Films de bonne qualité**
- ✓ **Aucun contrôle de l'épaisseur**
 - **Très faible reproductibilité**
 - **Films épais**

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Casting

Film homogène

Précipitation et
défauts de séchage

Séchage inhomogène

Cristallisation

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

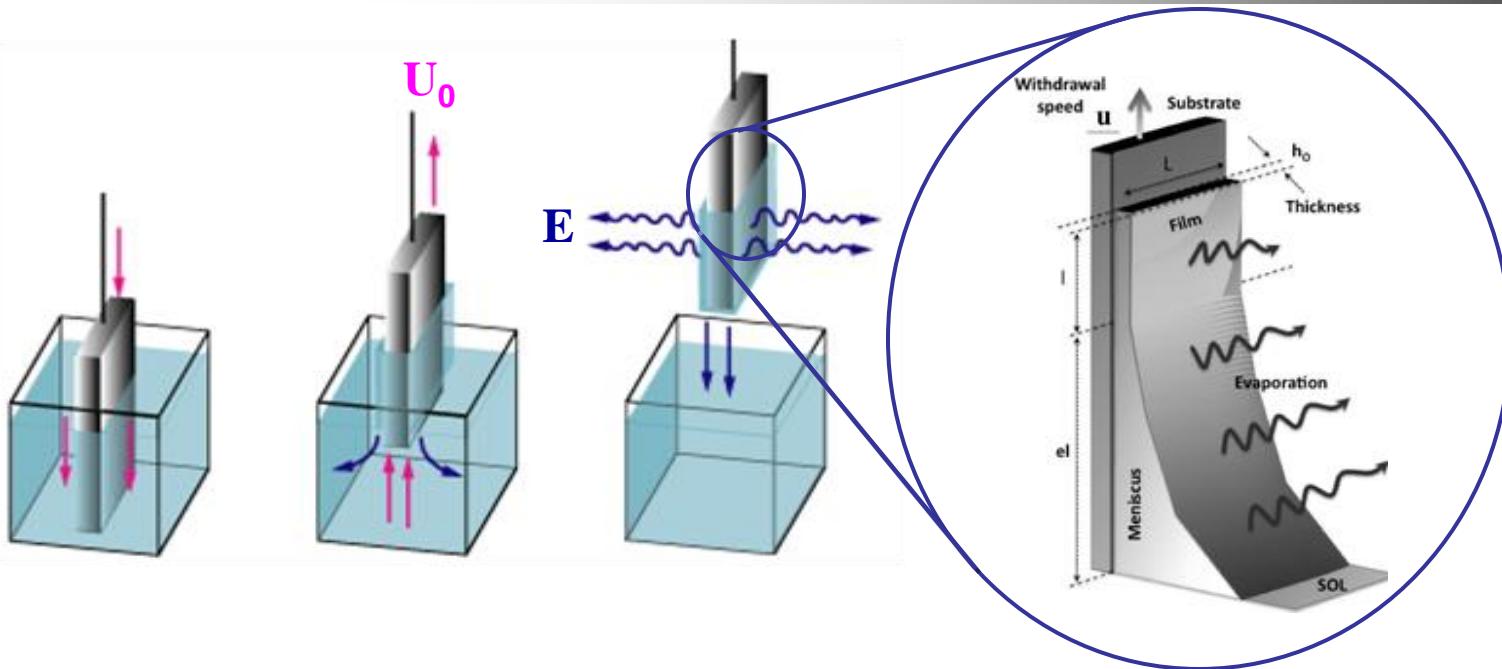
CVD

Polymérisation
Plasma

F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 394-412



Dip-coating



- ✓ Bonne reproductibilité et films homogènes
- ✓ Très bon contrôle de l'épaisseur qui dépend :
 - Forces visqueuses
 - Tension de surface
 - Vitesse de retrait
 - Vitesse d'évaporation du solvant

Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

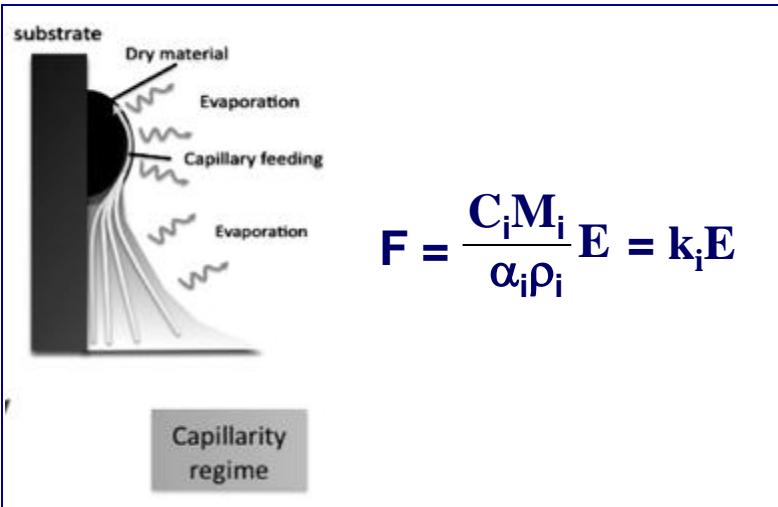
Auto-
assemblages

Phase vapeur

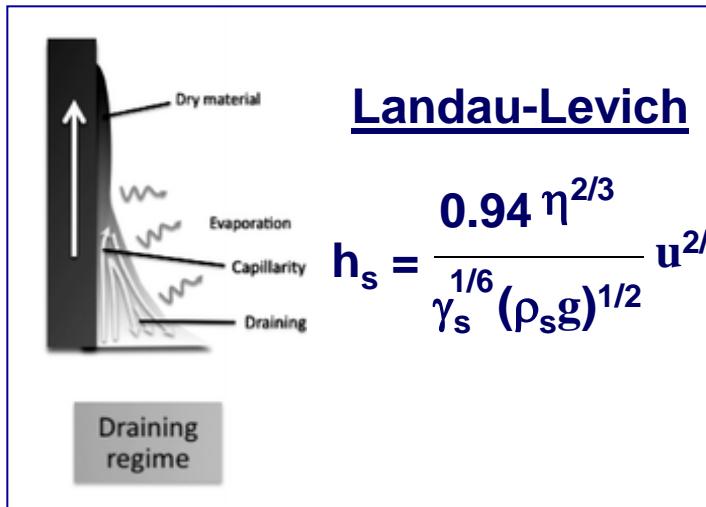
CVD
Polymérisation
Plasma



Dip-coating /Sol-Gel

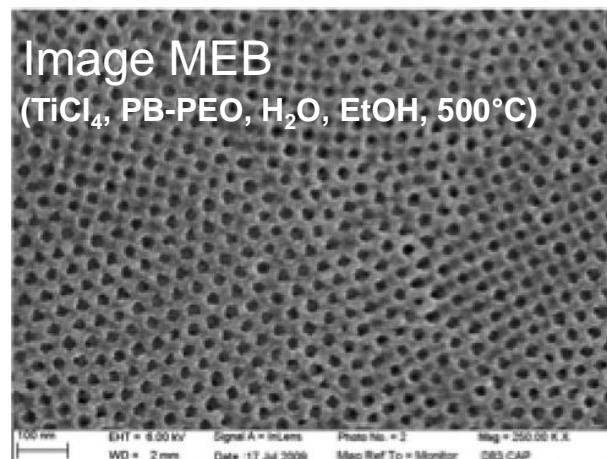
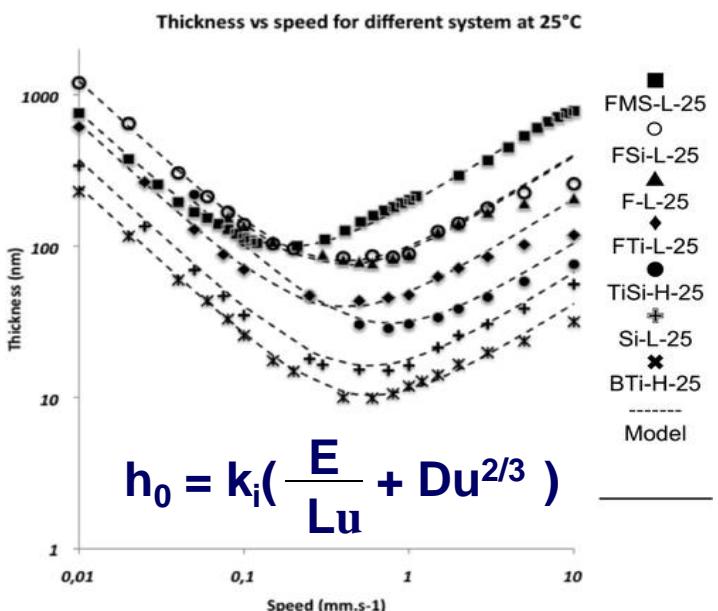


$$F = \frac{C_i M_i}{\alpha_i \rho_i} E = k_i E$$



Landau-Levich

$$h_s = \frac{0.94 \eta^{2/3}}{\gamma_s^{1/6} (\rho_s g)^{1/2}} u^{2/3}$$



Marco Faustini et al, *J. Phys. Chem. C*
114 (2010) 7637-7645

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

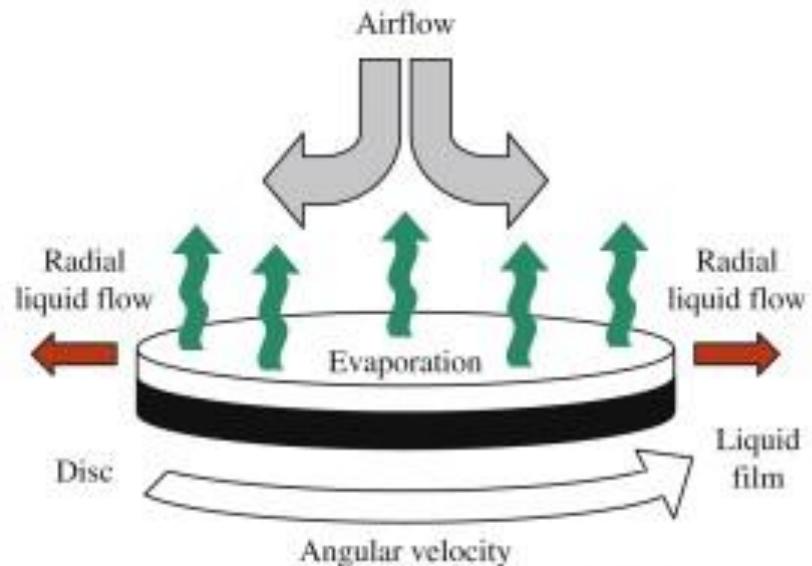
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Spincoating



F.C. Krebs, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 394-412

K.Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N.B. Larsen, *Ann. Rep. Prog. Chem. Sect. C* 101 (2005) 174-201

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma

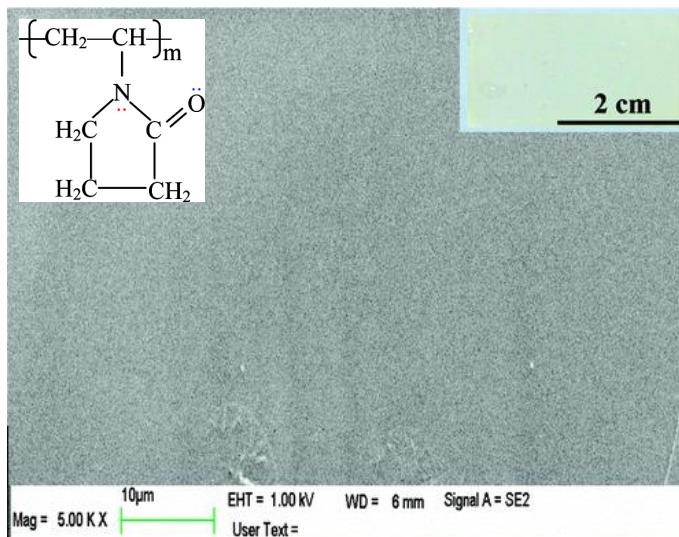


Spincoating

- ✓ Très bonne reproductibilité
- ✓ Très bonne homogénéité
- ✓ Films continus et homogènes sur de grandes surfaces
- ✓ Très bon contrôle de l'épaisseur qui dépend :
 - Vitesse de rotation
 - Température
 - Concentration
 - Poids moléculaire
- ✓ Relation empirique

$$d = k\omega^\alpha$$

K et α dépendent des propriétés du solvant, du soluté et du substrat.



A. Mishra et al, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 14067-14073

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

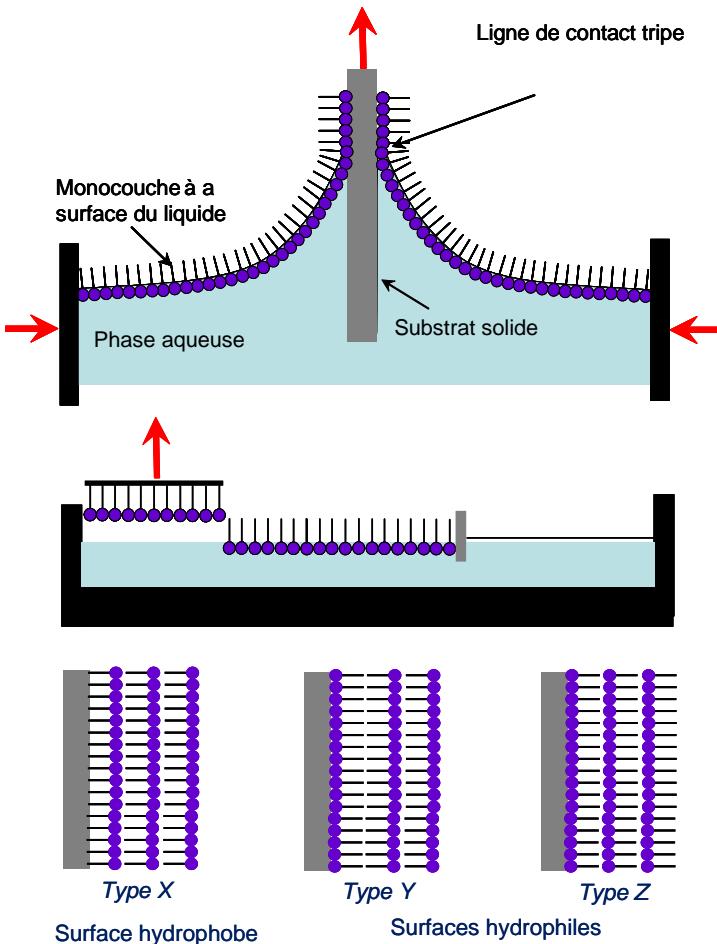
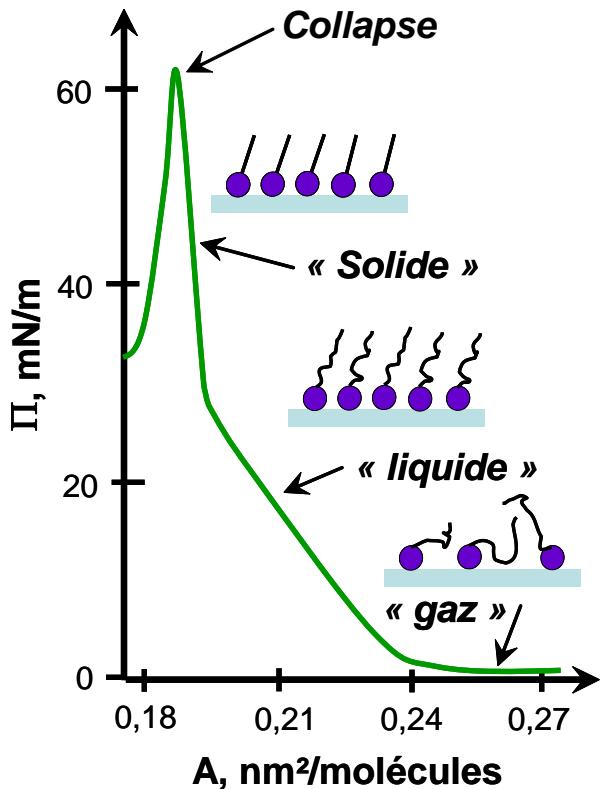
CVD

Polymérisation
Plasma



Langmuir - Blodgett

- Molécule amphiphile ou macromolécules comportant des segments amphiphiles



Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

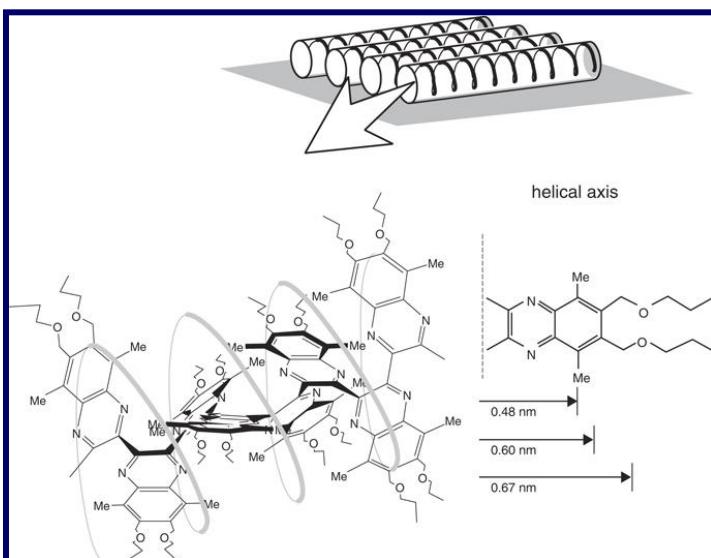
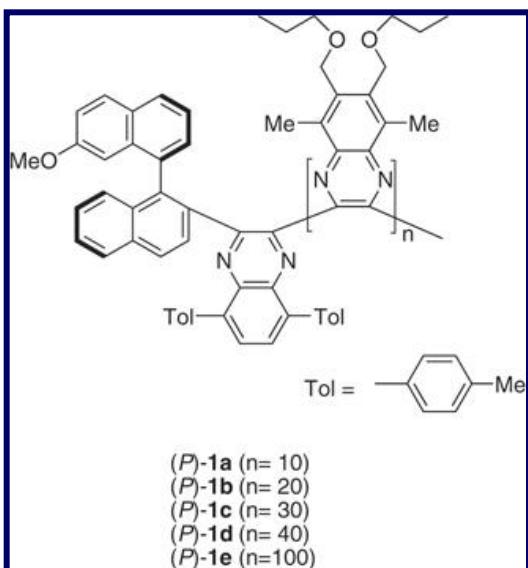
CVD

Polymérisation
Plasma



Langmuir - Blodgett

- ✓ Excellente reproductibilité
- ✓ Très bon contrôle de l'épaisseur
 - Plusieurs centaines de couches
 - Une monocouche ~ 1-5 nm
 - Faible rugosité ~ 0,3 à 3 nm
- ✓ Un exemple : la quinoxaline



Y. Ito et al, *Polymer Journal* 42 (2010) 406-410

Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Langmuir - Blodgett

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

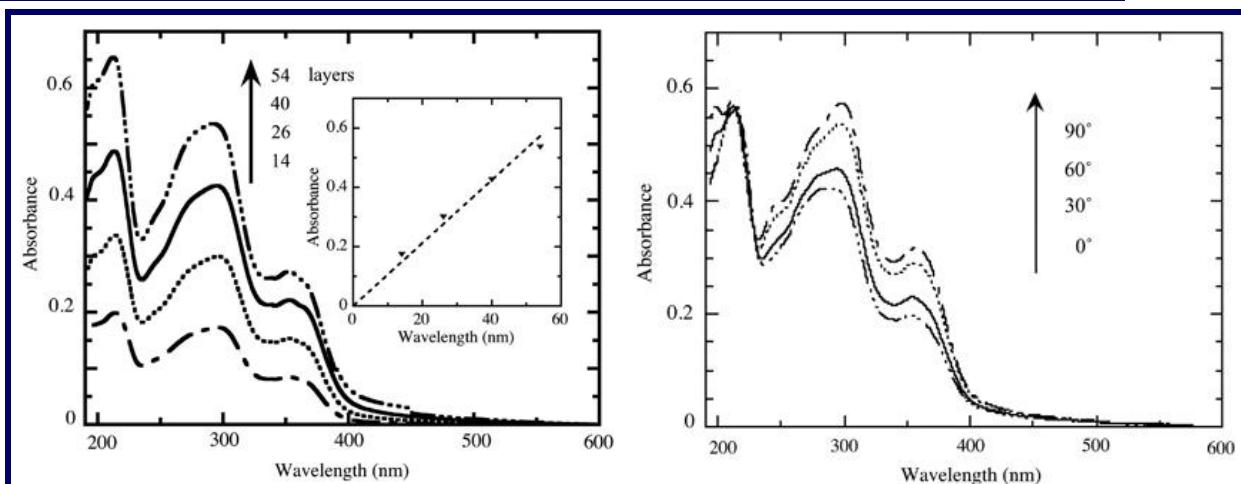
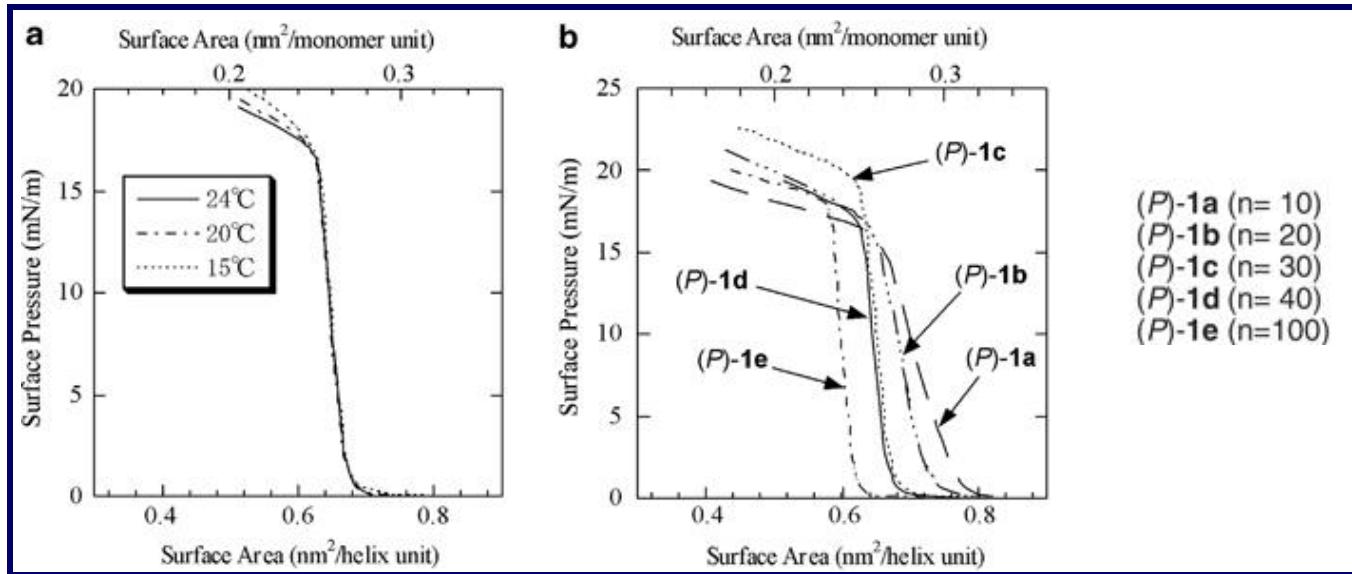
Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma

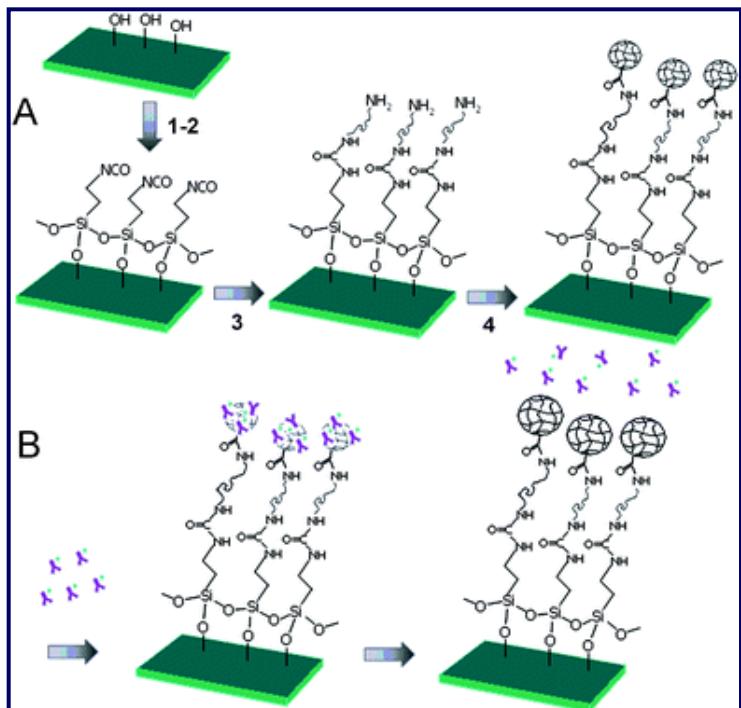


Y. Ito et al, Polymer Journal 42 (2010) 406-410

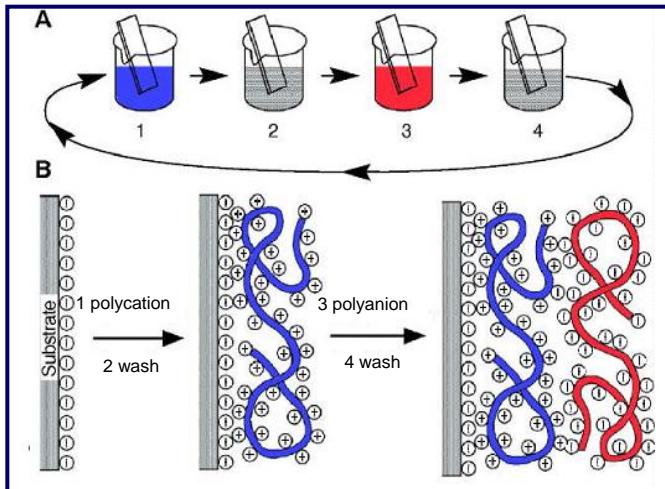


Auto-assemblage

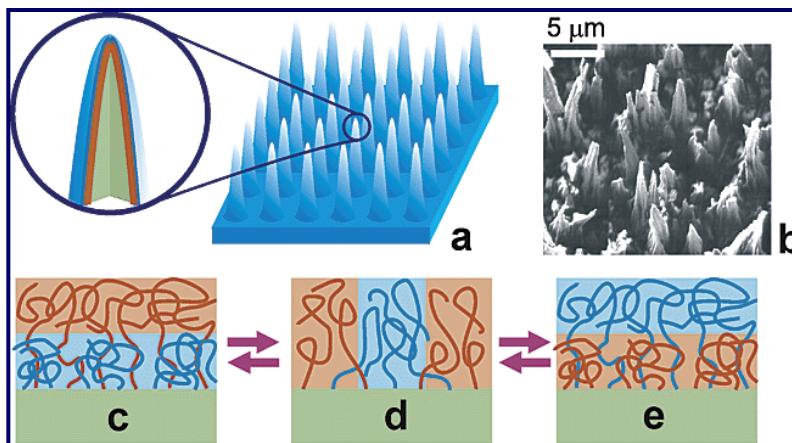
- ✓ Excellente reproductibilité
- ✓ Nécessite un contrôle strict de l'adsorption et des réactions de surface.



S. Argentière et al, *Soft Matter* (2009) 5, 4101.



G. Decher *Science* 277 (1997) 1232



S. Minko et al, *J. Am. Chem. Soc.* (2003) 125, 3896.

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Ce qu'il faut retenir...

Films épais
~ qq 100^{aine} μm

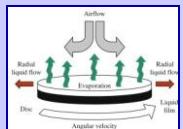
Casting



Exemples

...Peintures

Dip-coating
Spin-coating



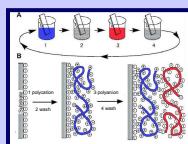
Microélectronique
Optique

Films de Langmuir
Blodgett
Auto-assemblages

Multicouches

Monocouches

~ qq nm



Biocapteurs

...

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

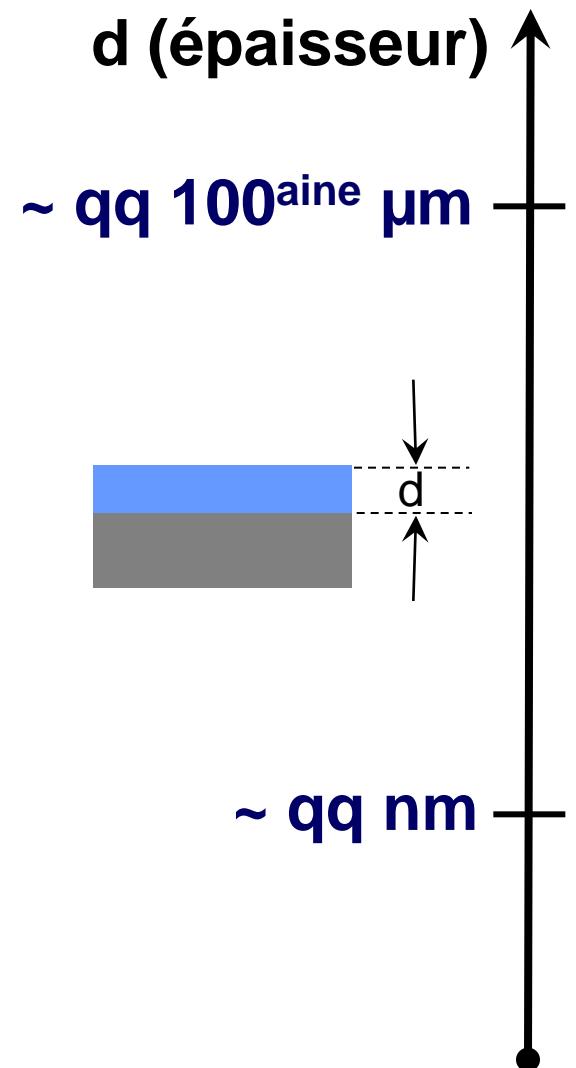
Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



✓ Dépôts à partir d'une solution

Casting

Dip-Coating et Spin-coating

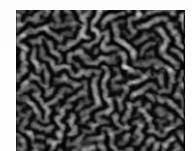
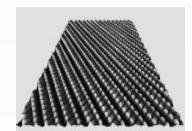
Films de Langmuir- Blodgett

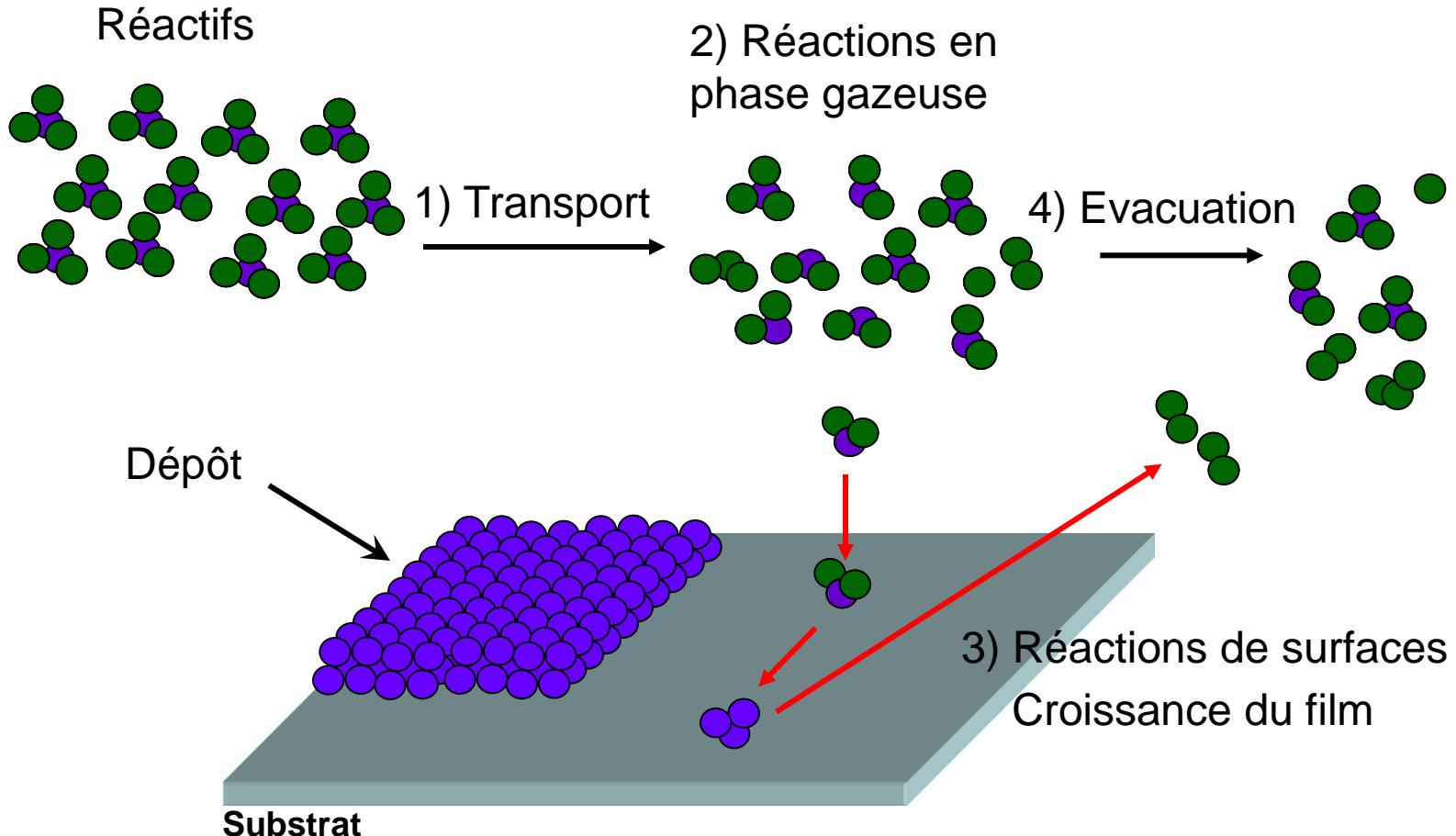
Auto-assemblages

✓ Dépôts en phase vapeur

CVD

Dépôts assistés par plasma
(ou polymérisation plasma)





Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

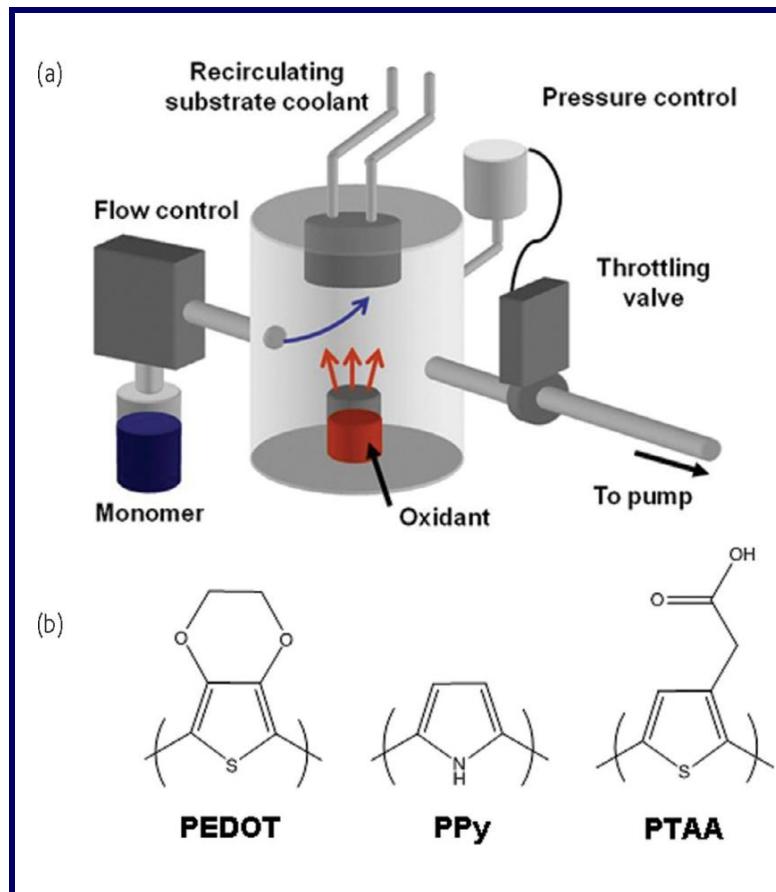
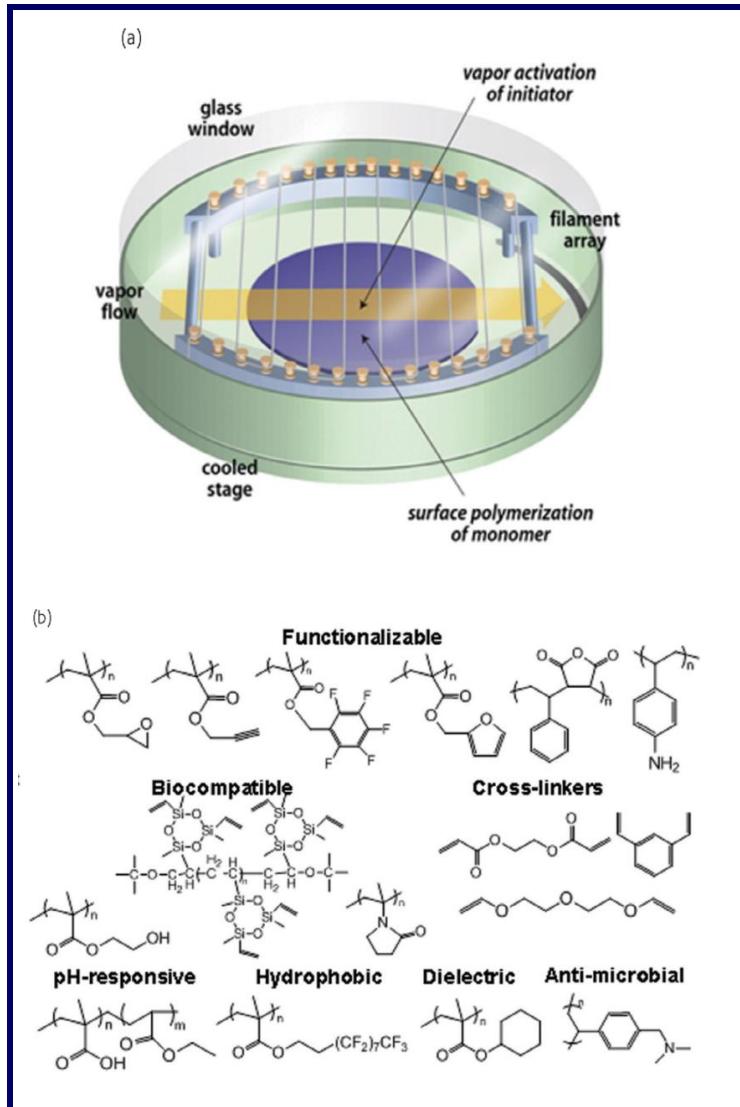
Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD
Polymérisation
Plasma



CVD



Ayse Asatekin et al, *Materialstoday* 13 (2010) 26-33

Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD
Polymérisation
Plasma

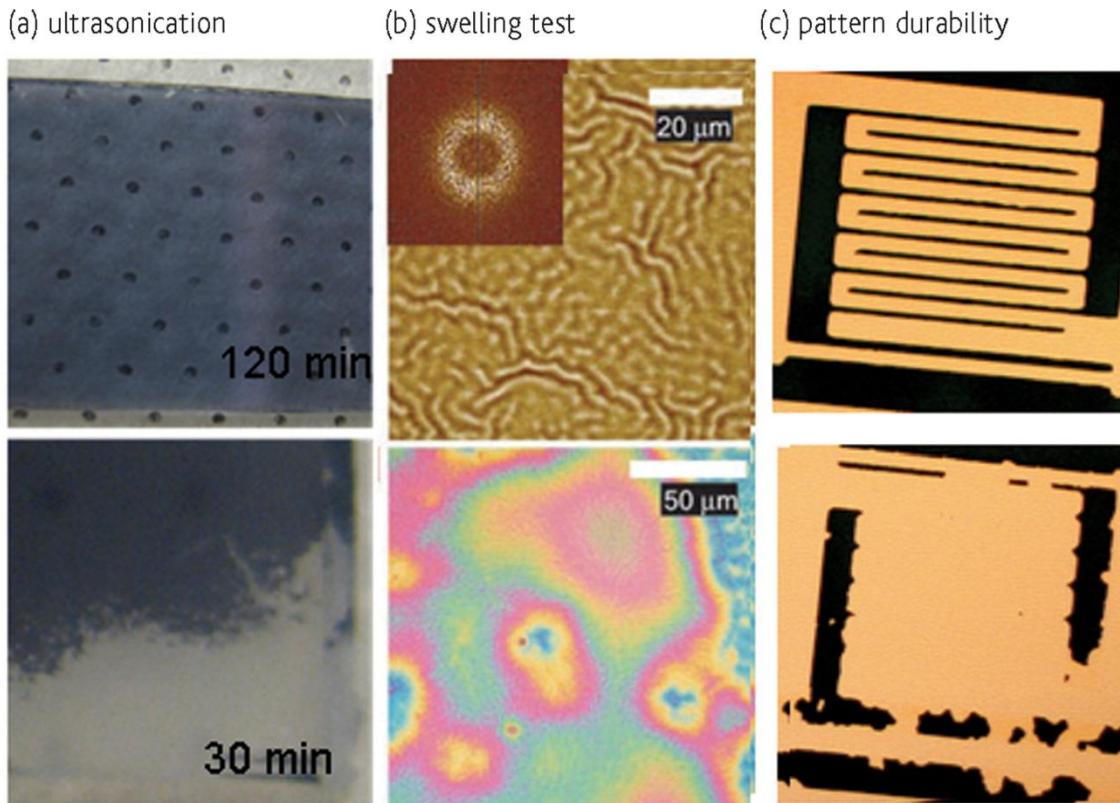


CVD

Grafted



Non-grafted



Ayse Asatekin et al, *Materials today* 13 (2010) 26-33

✓ **Importance de l'« ancrage» du dépôt sur la surface**



Synthèses de films "polymères" assistées par plasma :

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

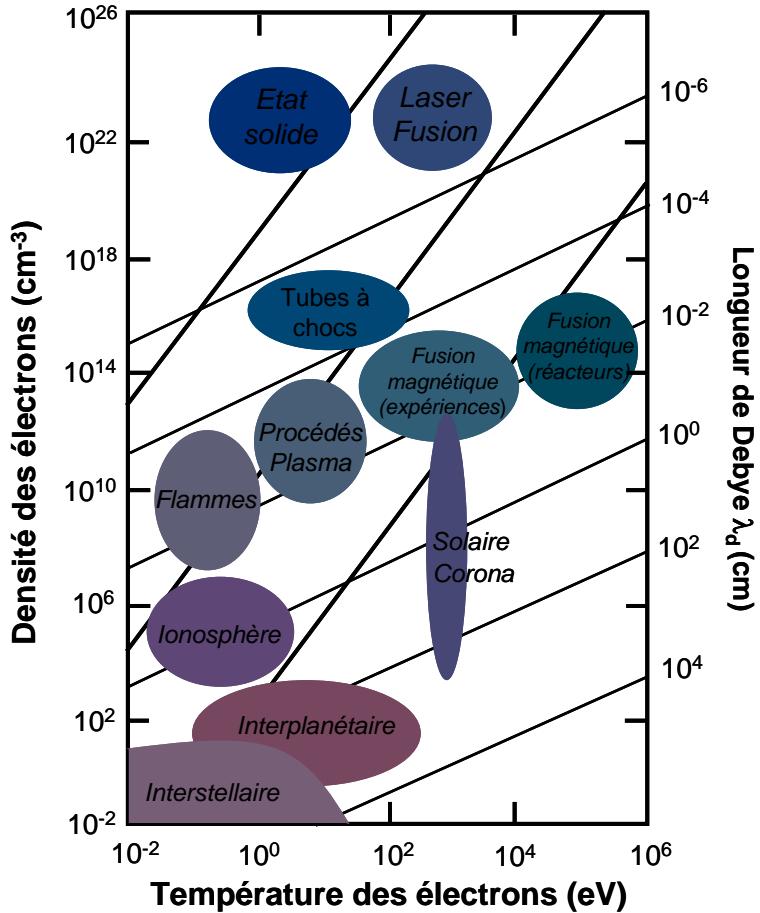
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma



✓ Milieu composé d'un mélange :

- d'électrons
- d'ions positifs et négatifs
- d'espèces neutres
 - atomes
 - molécules
 - radicaux

✓ Les Procédés Plasma :

- Plasma froid, hors équilibre thermodynamique
- Gaz partiellement ionisé (10⁻⁴ % – 10 %) : électrons, ions et neutres.

$$T_e > T_i = T_n$$

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

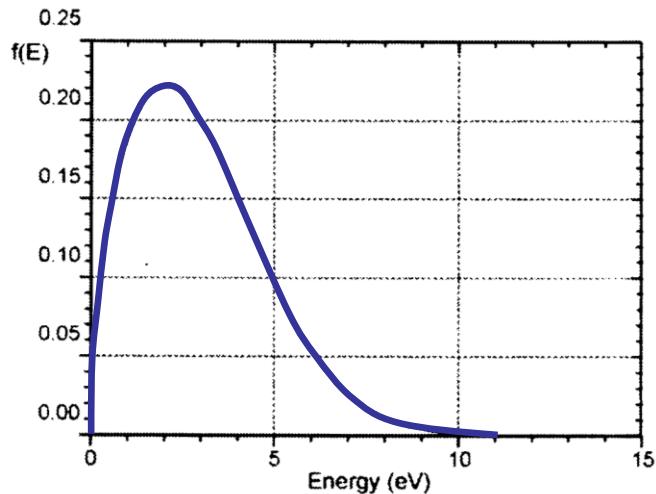
CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma

Approximation de Druyvestyn



Handbook of chemistry and physics

Bond energies and enthalpies of formation of free radicals

Bond energies		Enthalpies of formation of free radicals		
Species	Energy (eV)	Species	Energy (kJ/mol)	Energy (eV)

Diatomique molecules

C–H	3.3	·CH·	596.3	6.1
C–N	7.8	CH ₂ :	430.1	4.4
C–Cl	4.0	CH ₃ ·	146.0	1.5
C–F	5.7	HC=C·	566.1	5.8
C=O	11.2	HC=CH ₂ ·	300.0	3.1
C–C	6.3	NH:	350.0	3.6

Polyatomic molecules

C=C	7.6	NH ₂ ·	185.4	1.9
C≡C	10.0	:Si:	456.6	4.7
CH ₃ -H	4.5	·SiCl·	195.0	2.0
C ₂ H ₅ -H	4.3	SiCl ₂ :	–163.0	–1.7
CH ₂ CH-H	4.8	SiCl ₃ ·	–318.0	–3.3
CHC-H	5.7	C ₆ H ₅ ·	328.9	3.4
		C ₆ F ₅ ·	–547.7	–5.0

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

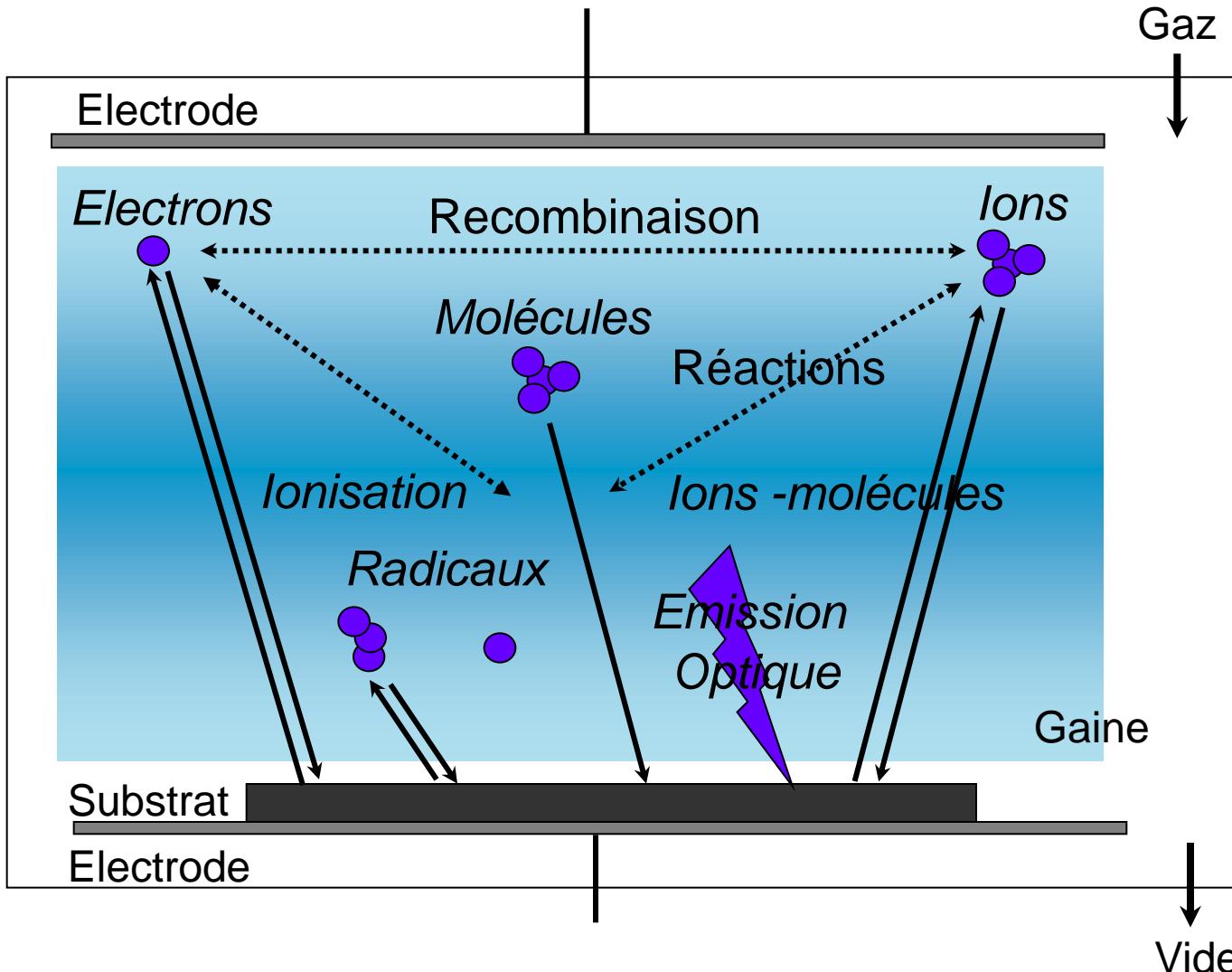
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma



Phase liquide

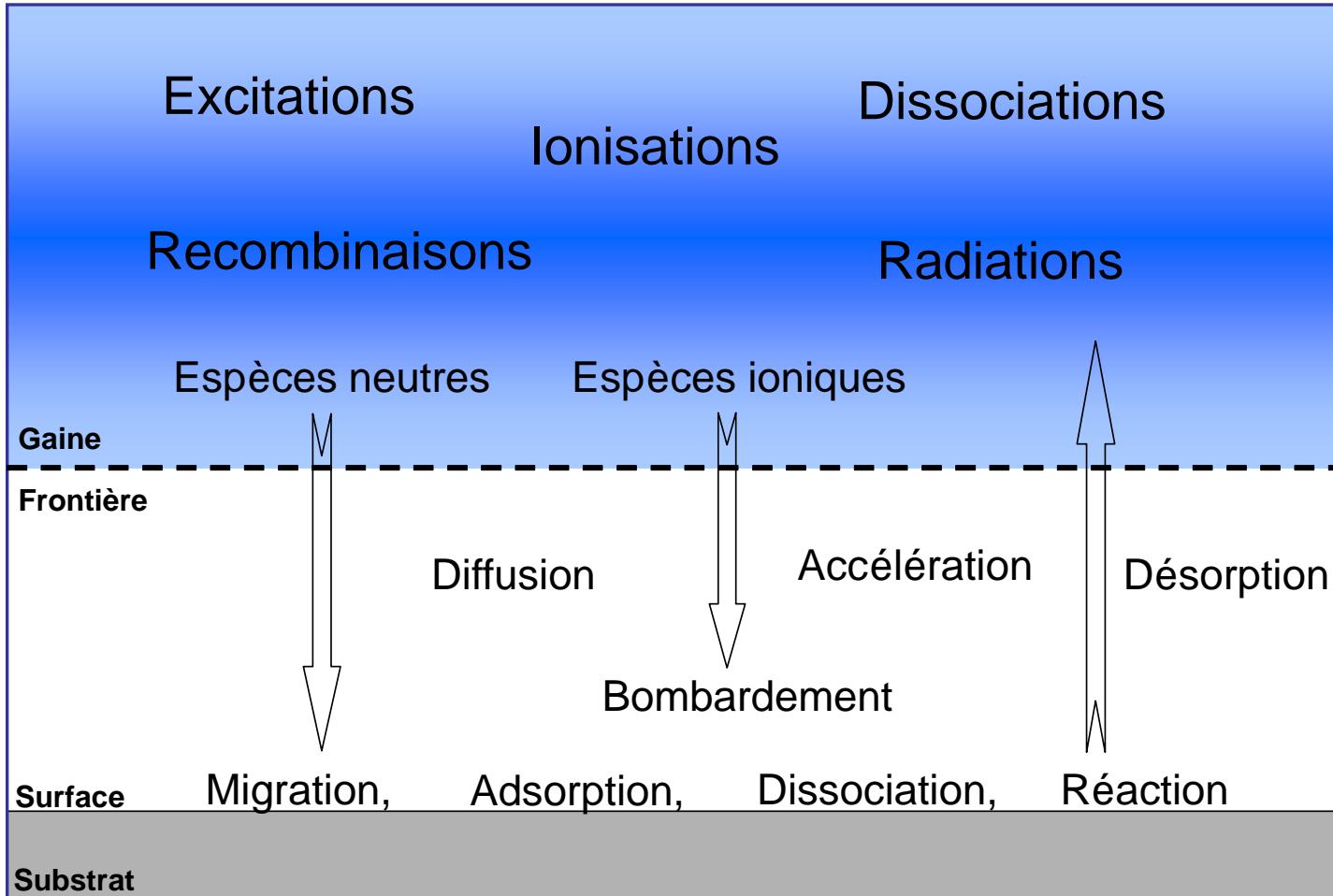
- Casting
- Dip-coating et Spin-coating
- Langmuir-Blodgett
- Auto-assemblages

Phase vapeur

- CVD
- Polymérisation Plasma



Dépôts assistés par plasma



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

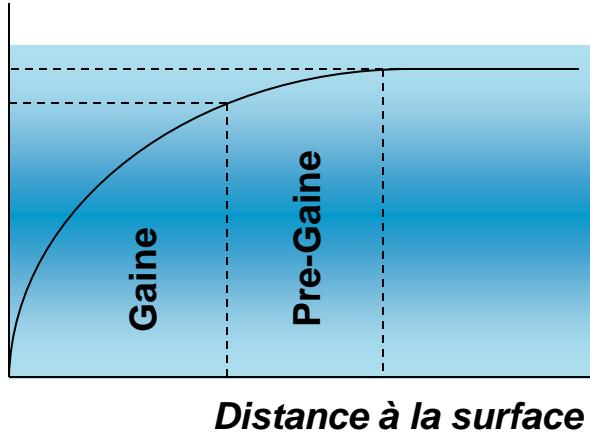
Polymérisation
Plasma



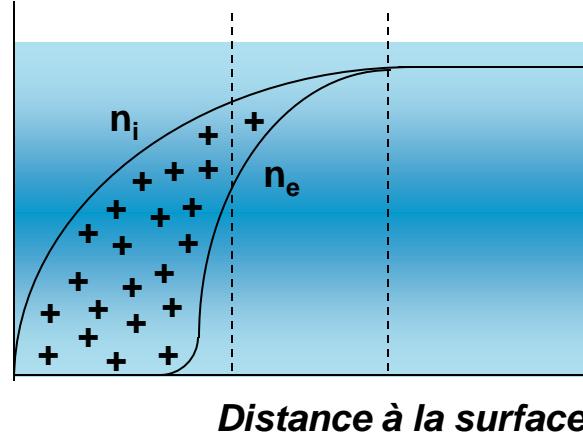
Dépôts assistés par plasma

Séparation des charges au niveau de la surface

Potentiel



Potentiel



La longueur de Debye

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 K T_e}{n_e e^2}}$$

ϵ_0 : permittivité de l'espace libre

e : charge de l'électron

k : constante de Boltzmann

T_e : température des électrons

n_e : nombre d'électrons par unité de volume

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma

Les interactions plasma-surface

- ✓ Les atomes | Ablation (en formant des composés volatiles)
Traitement
Dépôt
- ✓ Les radicaux | Dépôt
Traitement
- ✓ Les ions positifs | Activation de la surface

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma

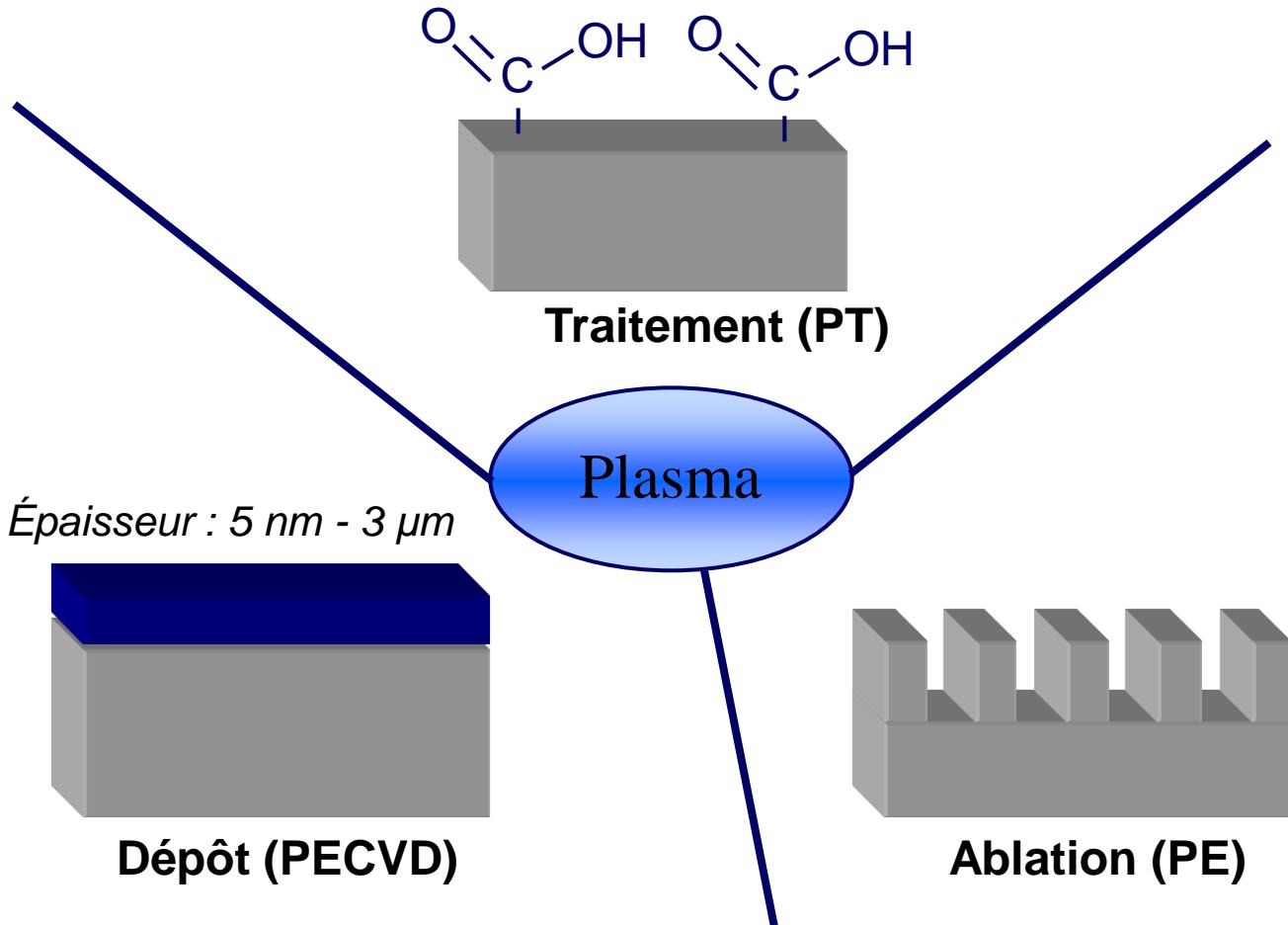
Dépôt et ablation activés par les ions

Vitesse du dépôt = K_d [radical] f (ions)

Vitesse d'ablation = K_a [atom] f' (ions)



Dépôts assistés par plasma



Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

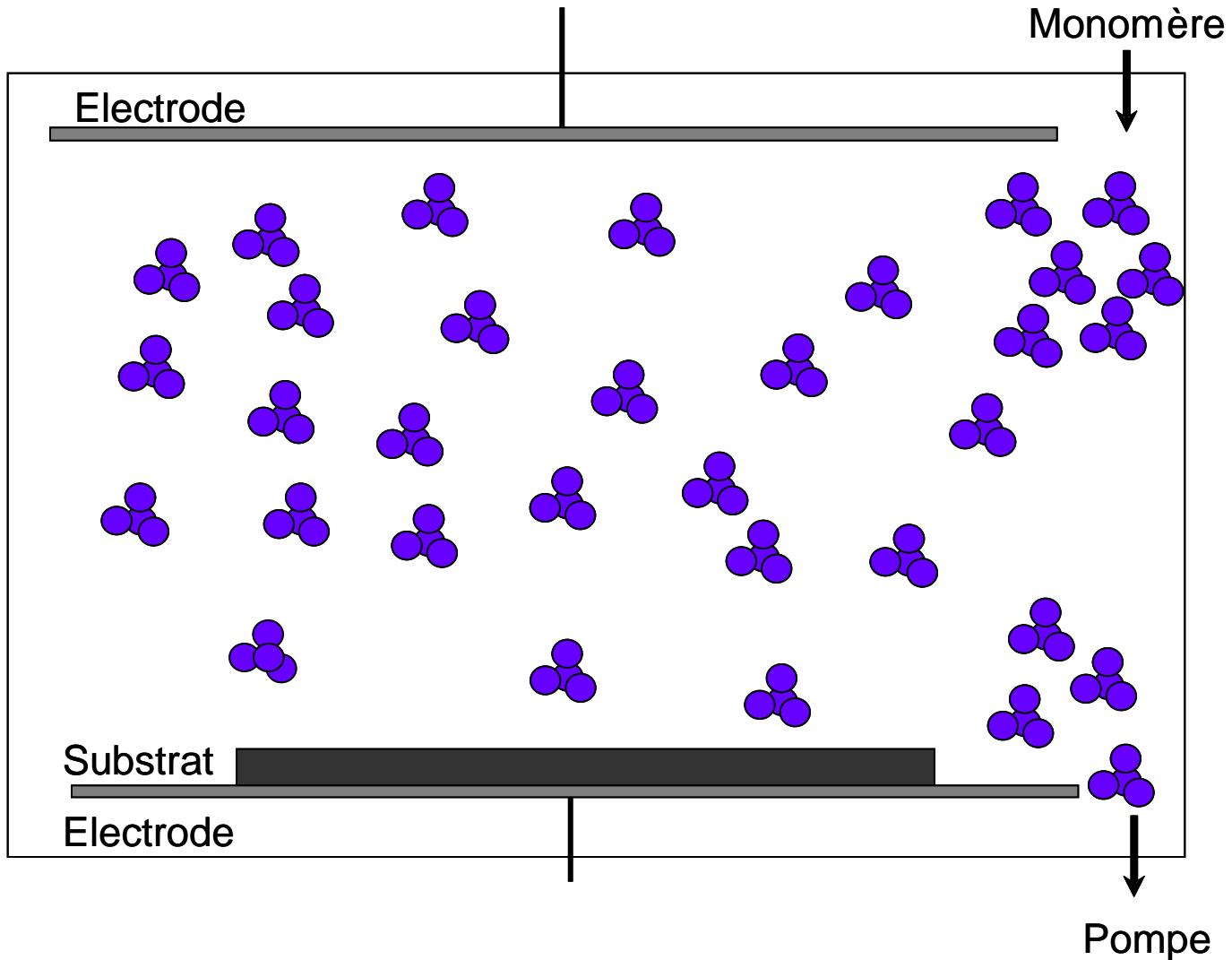
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma



Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma

Polymérisation Plasma

- ✓ Les pressions sont comprises entre 0.001 - 1 torr
- ✓ La décharge est généralement entretenue via un champ électrique RF (13.56 MHz)

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

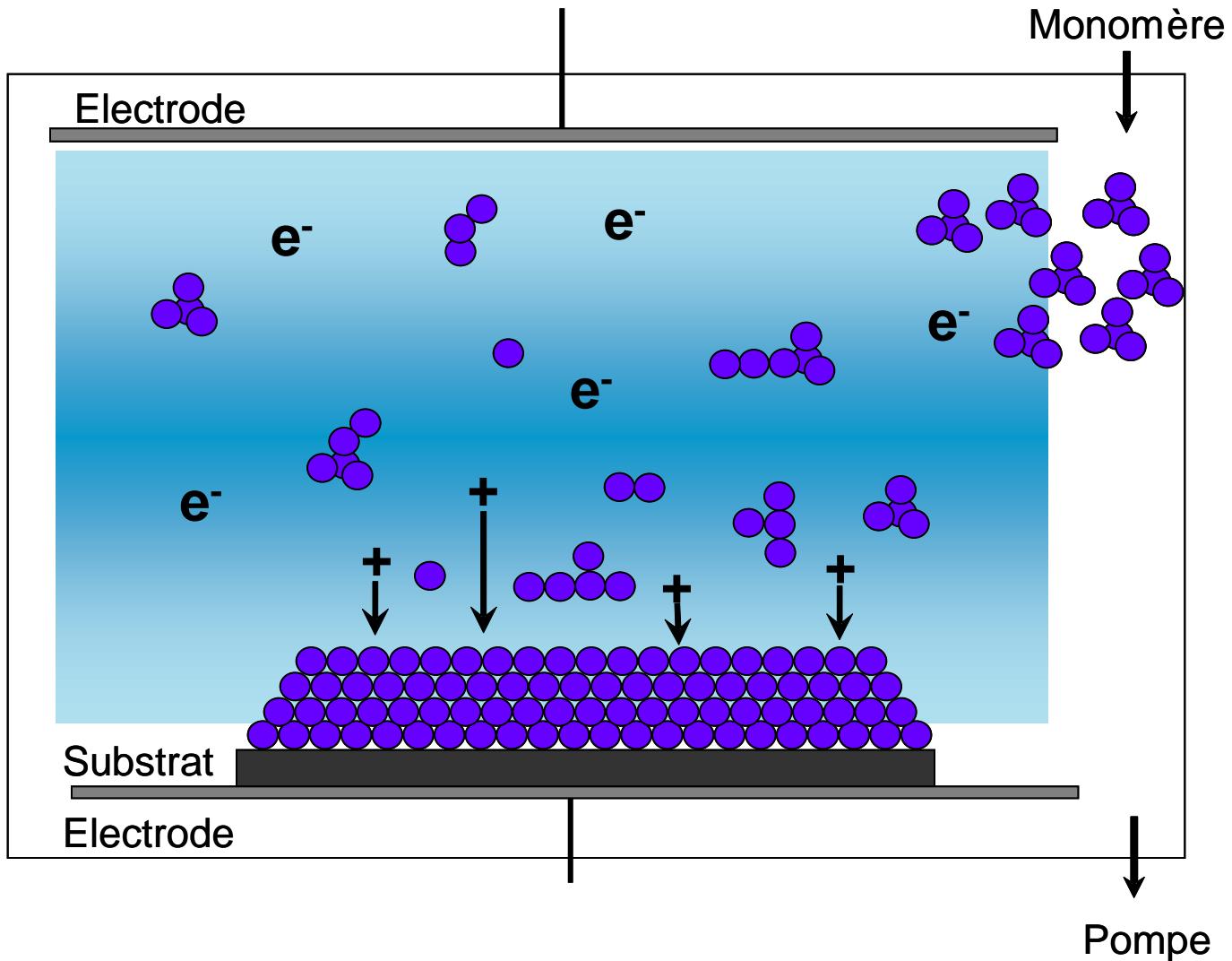
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma



Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma

Polymérisation Plasma

- ✓ La décharge est généralement entretenue via un champ électrique RF (13.56 MHz)
- ✓ Les pressions sont comprises entre 0.001 - 1 torr
- ✓ Le monomère se fragmente à l'intérieur de la décharge + particules chargées (10^{-6} molécules neutres).
- ✓ Les fragments peuvent constituer les futurs blocs pour la construction du polymère ou peuvent être accrochés à la surface
- ✓ Les ions positifs bombardent la surface

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

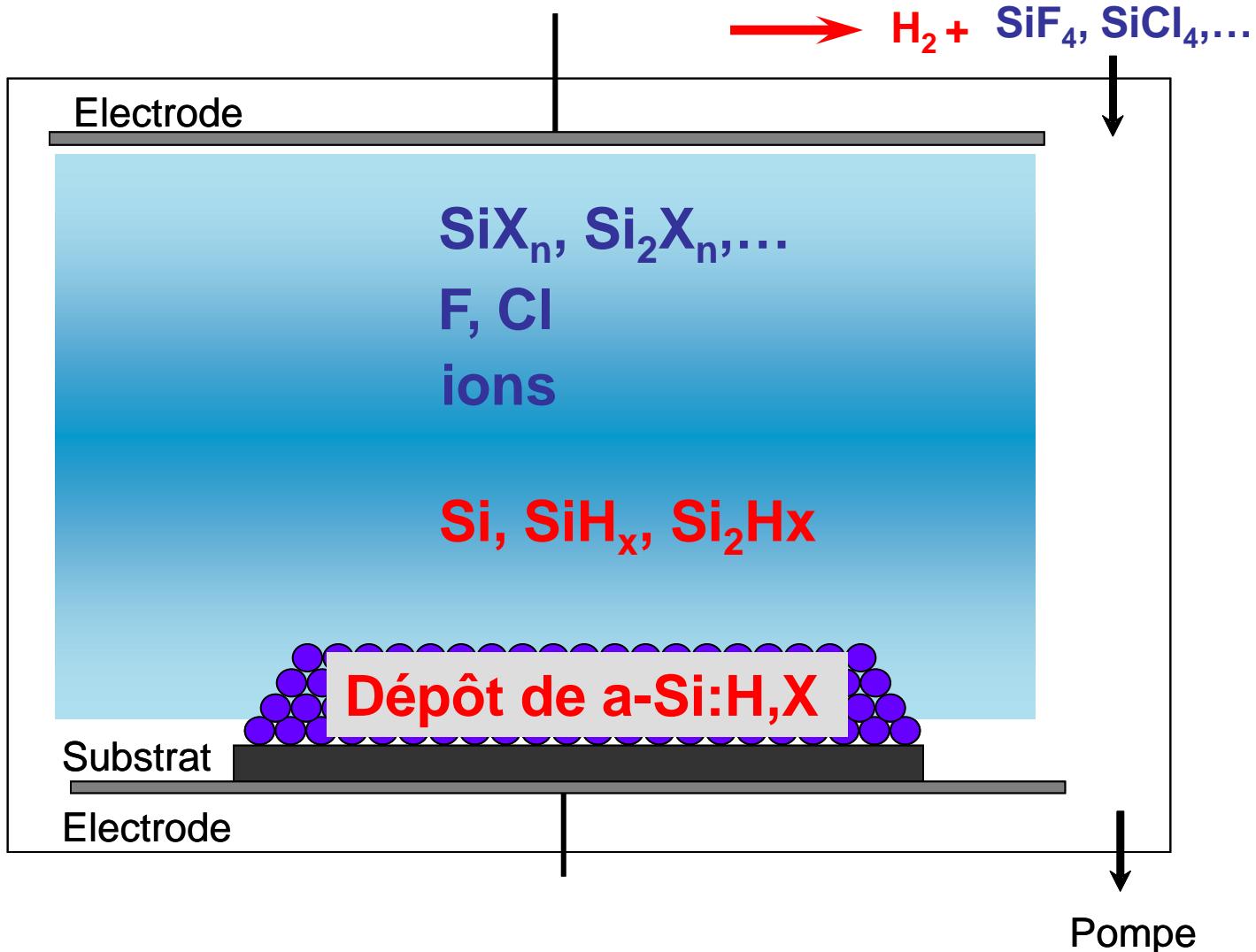
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma



Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

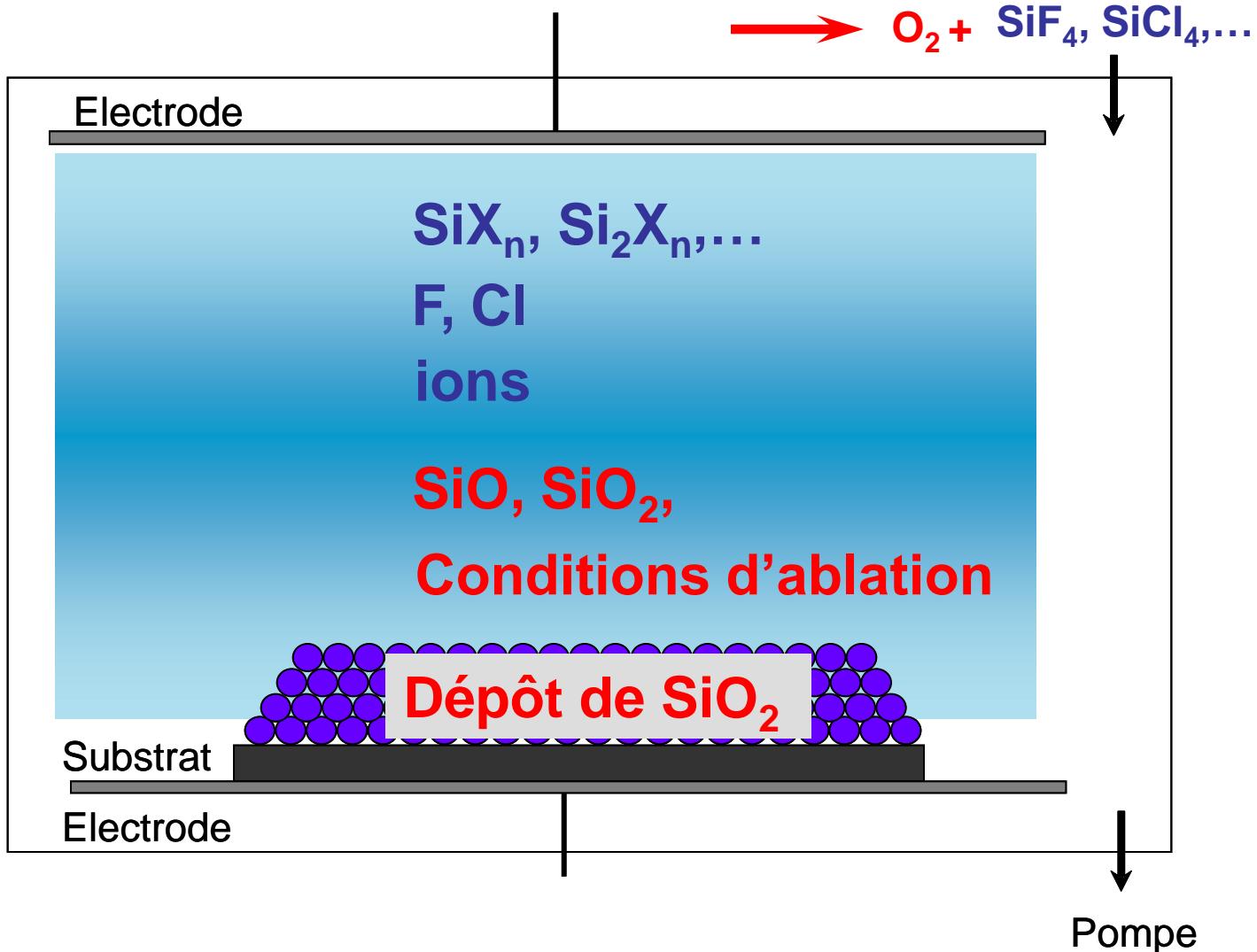
Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD
Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma



Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

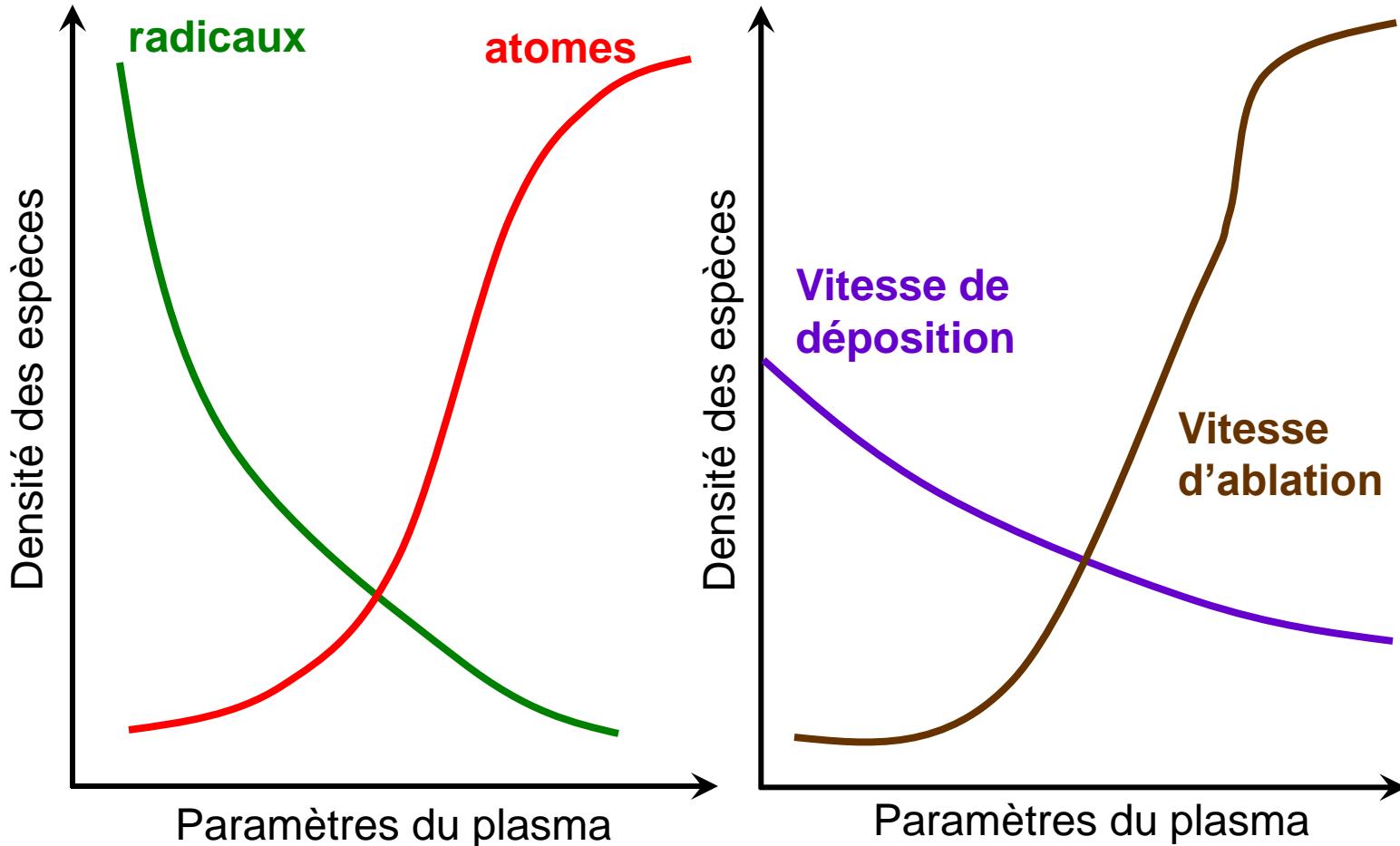
Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD
Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

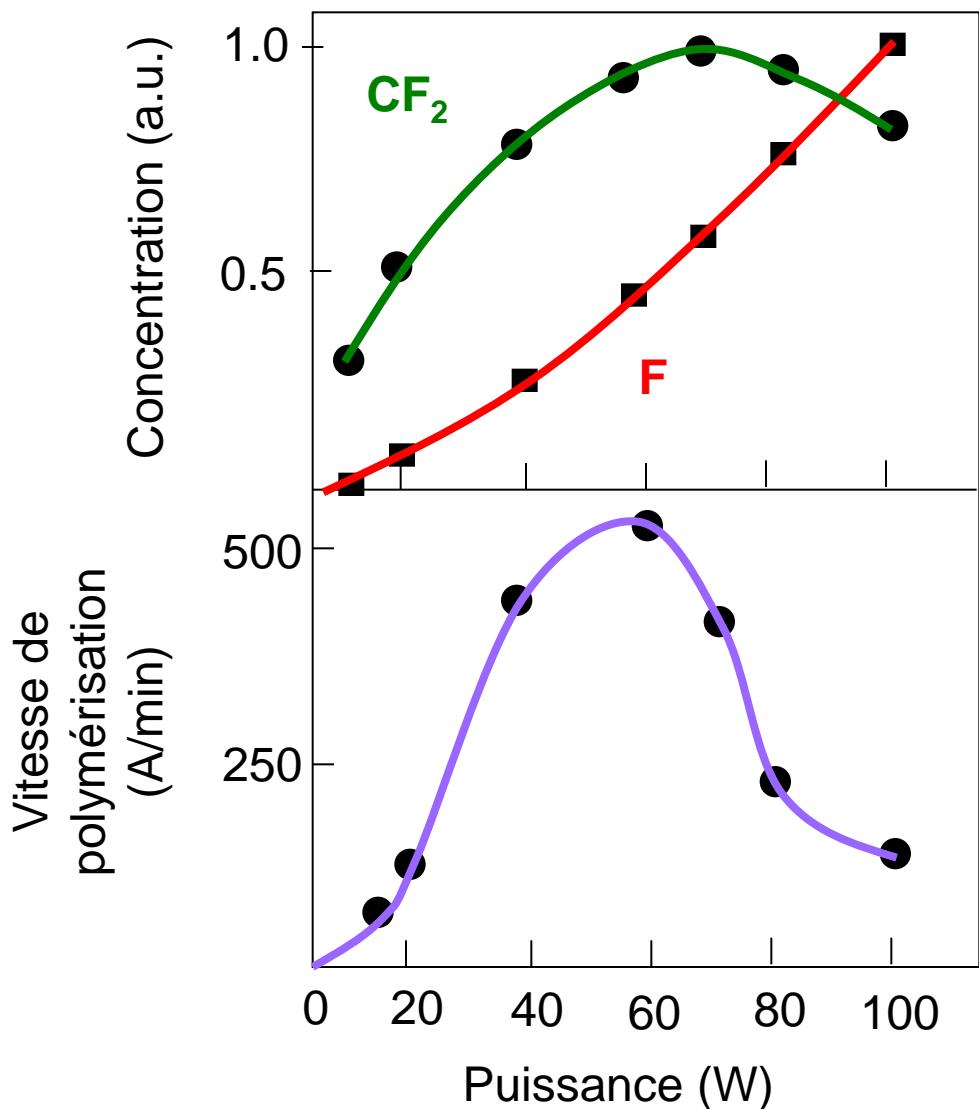
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Dépôts assistés par plasma



Effet de la puissance dans un plasma $\text{C}_2\text{F}_6\text{-H}_2$

Phase liquide

Casting

Dip-coating et Spin-coating

Langmuir-Blodgett

Auto-assemblages

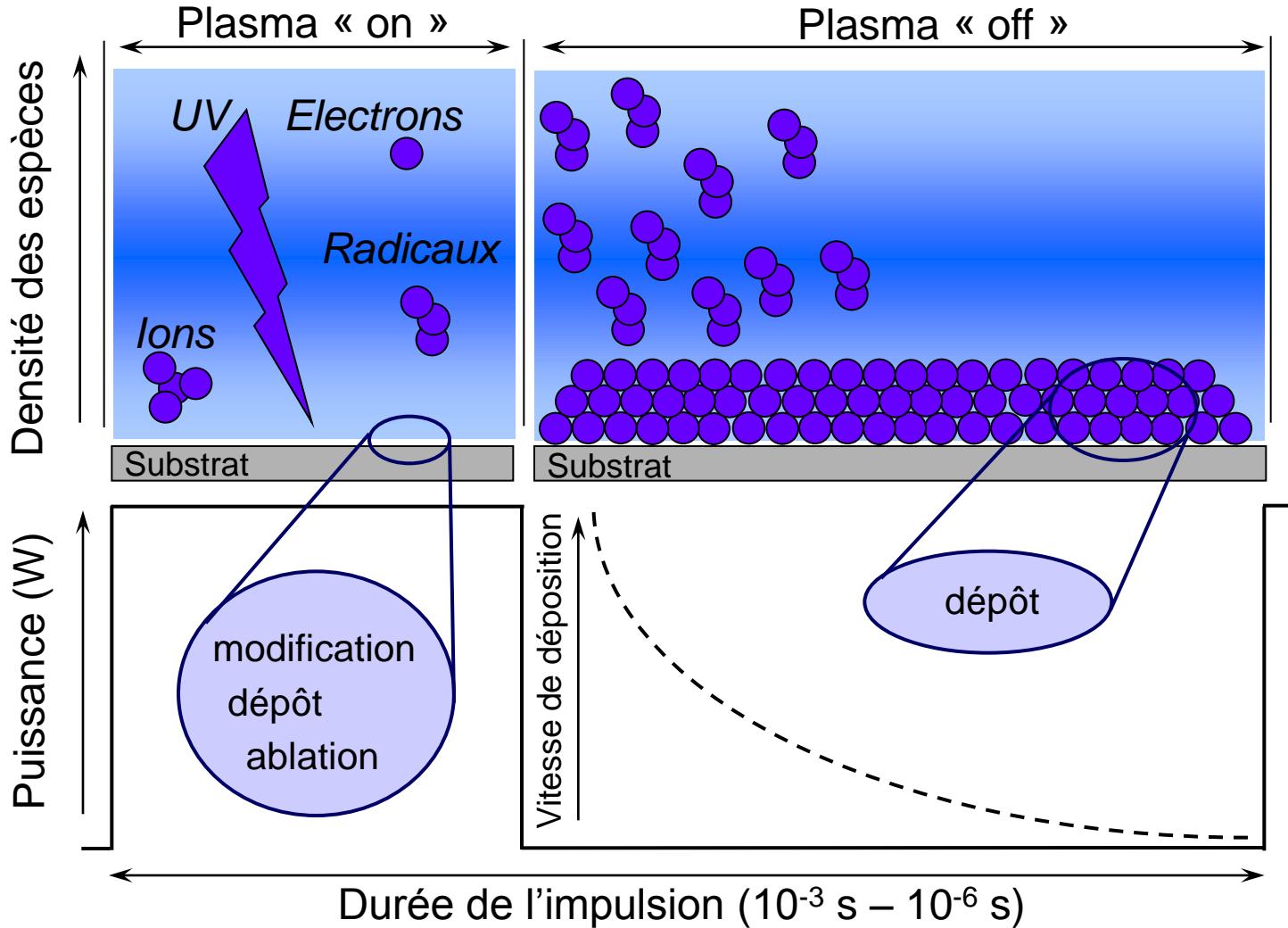
Phase vapeur

CVD

Polymérisation Plasma



Dépôts assistés par plasma





Dépôts assistés par plasma

Quelques applications

Adhésion métal/polymère

Adhésion peinture/polymère

Film transparent à effet barrière pour l'emballage

Habillement et fibres naturelles

Revêtements super-hydrophobes

Revêtements anticorrosifs pour métaux et alliages

Revêtements anti-thrombotiques prothèses vasculaires

Revêtements anti-bactériens (emballage et appareils médicaux)

Ingénierie tissulaire

Micro-détecteurs

Systèmes diélectriques en microélectroniques

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



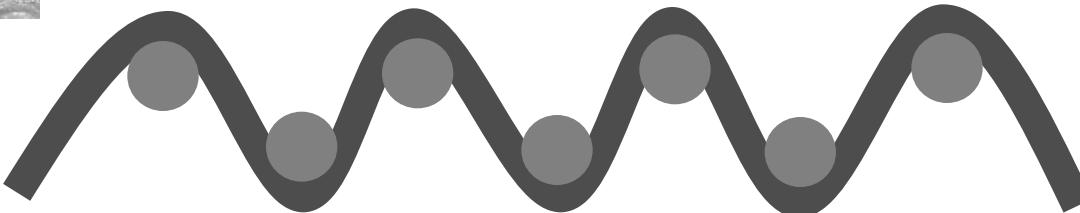
Un exemple

Revêtement textile (décor)

- Energie de surface très faible
- Fort pouvoir adhésif
- Issu d'un procédé " vert "



Hydrophobe ou Superhydrophobe



Hydrophile et réactive

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

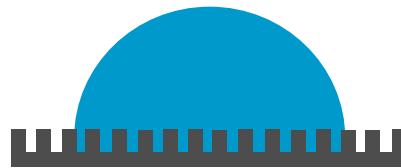
Polymérisation
Plasma



Un exemple

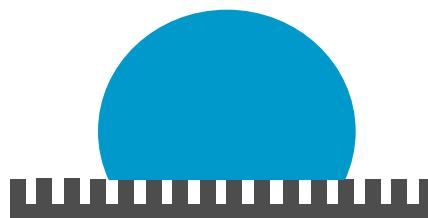
Équation de Wenzel

$$\cos \theta_W = r \cos \theta_E \quad r \geq 1$$



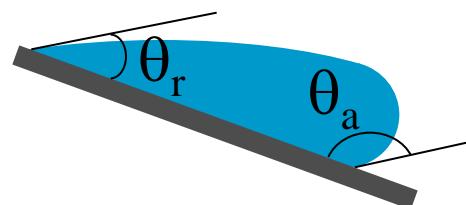
Régime de Cassie-Baxter

$$\cos \theta_{CB} = -1 + \varphi_S (1 + \cos \theta_E)$$



Force d'adhésion

$$F = \gamma_{lg} (\cos \theta_r - \cos \theta_a)$$



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

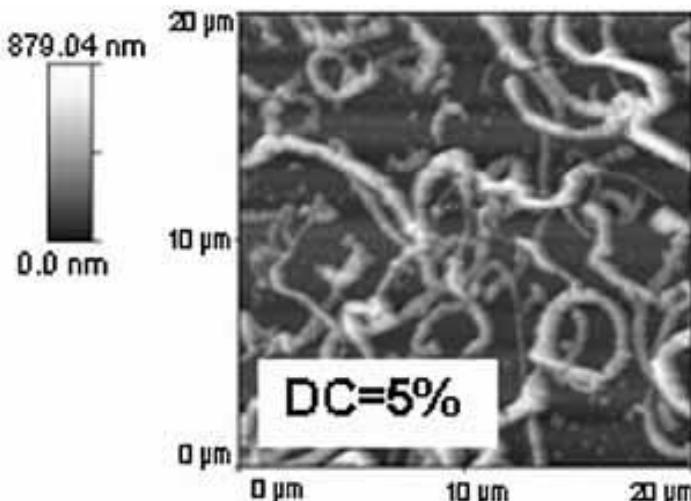
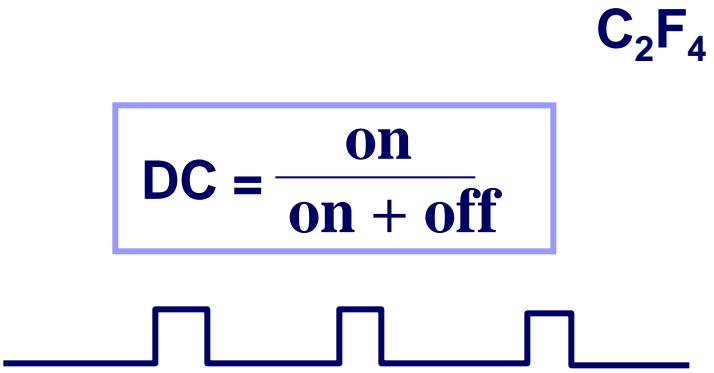
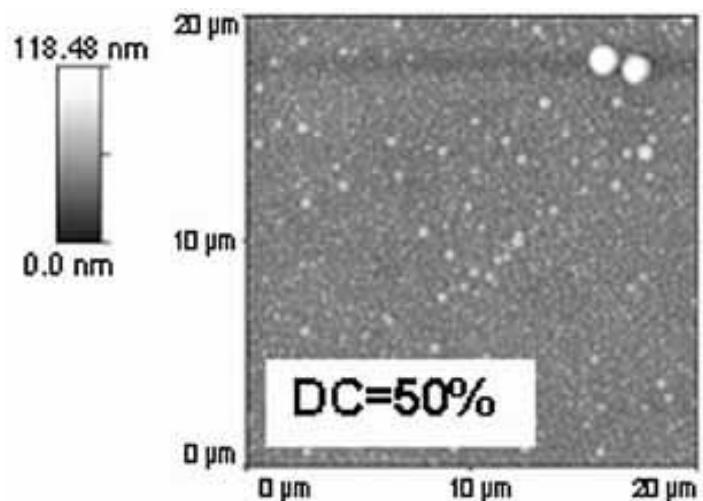
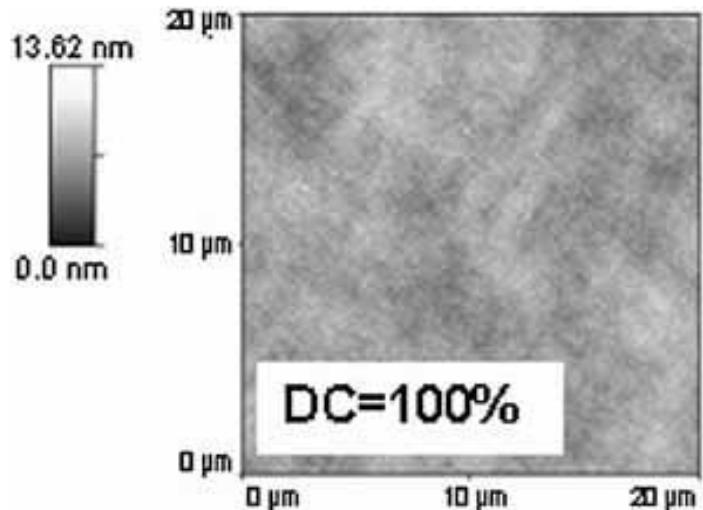
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

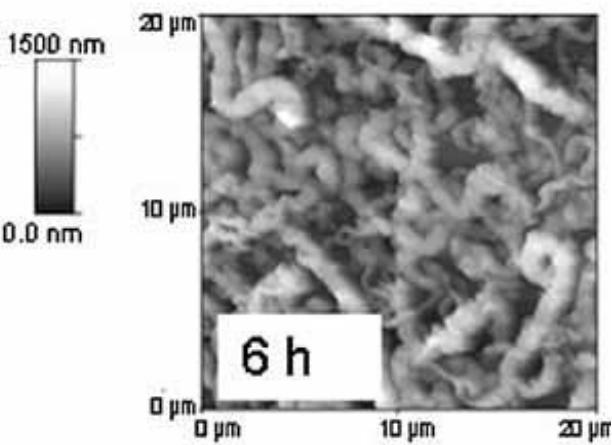
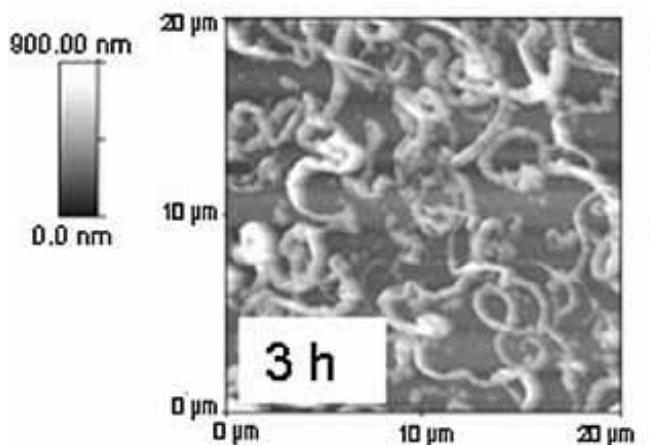
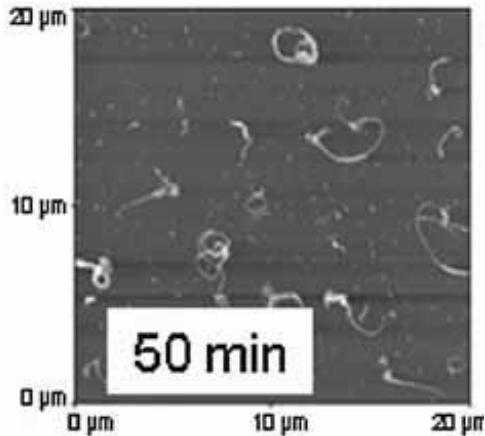
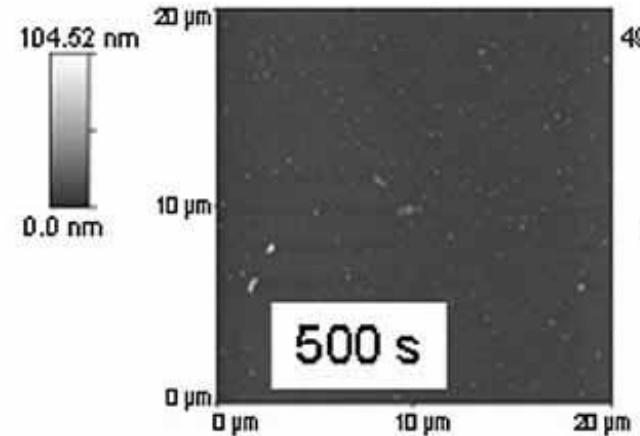
Polymérisation
Plasma

D'Agostino et al. *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, 460



Un exemple

C_2F_4



Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

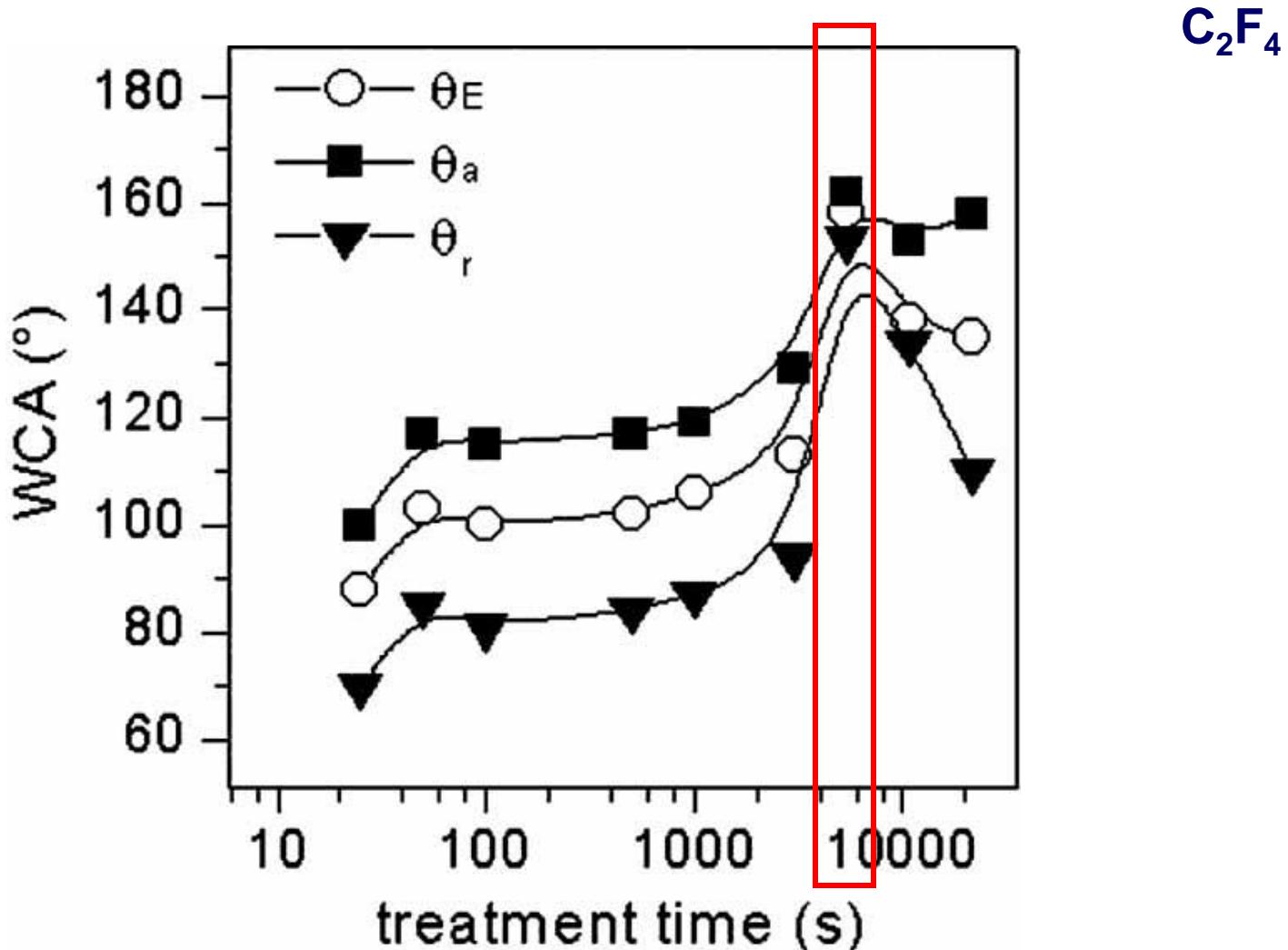
Phase vapeur

CVD
Polymérisation
Plasma

D'Agostino et al. *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, 460



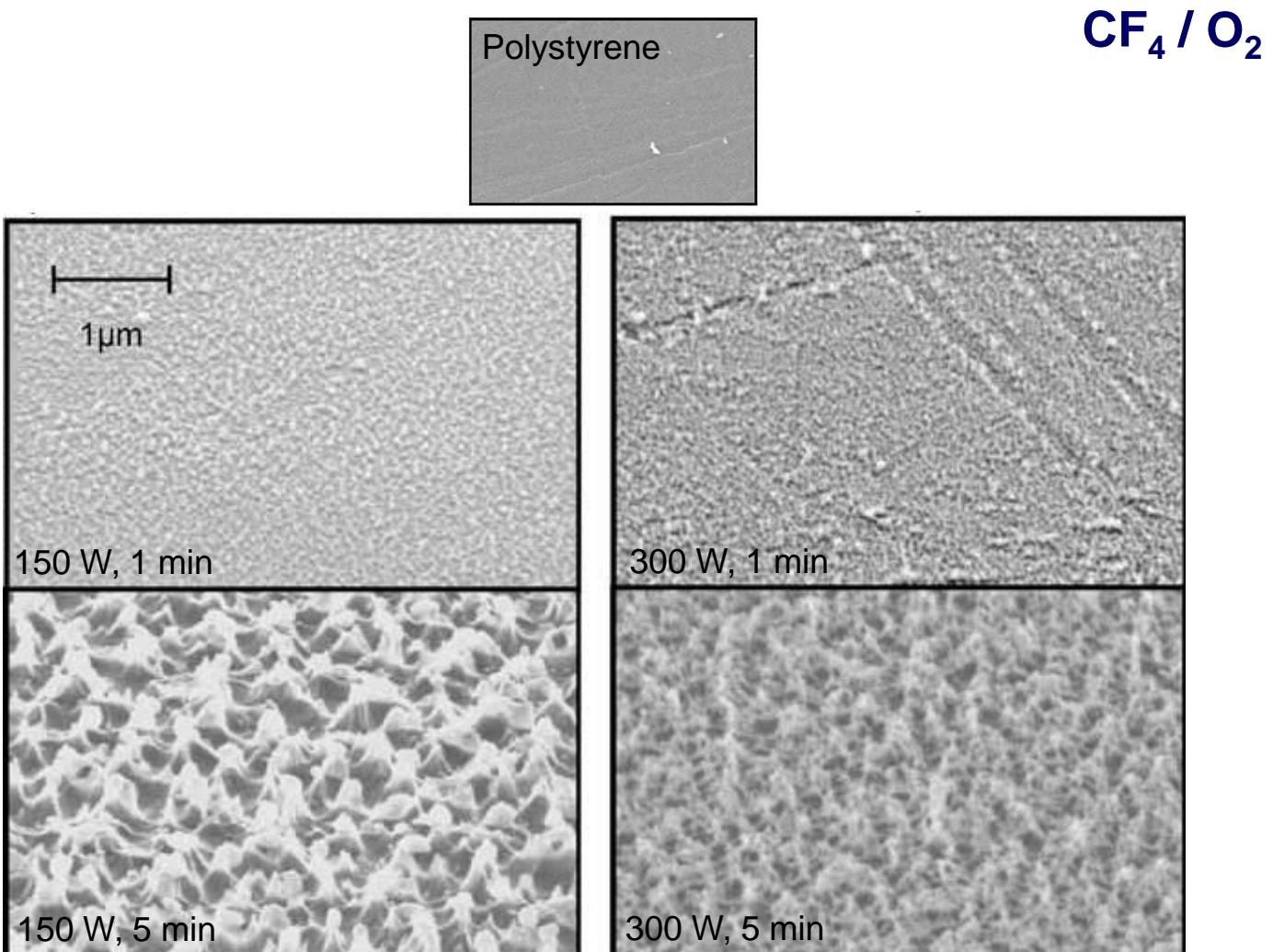
Un exemple



D'Agostino et al. *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, 460



Un exemple



D'Agostino et al. *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, 460

Phase liquide

Casting
Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

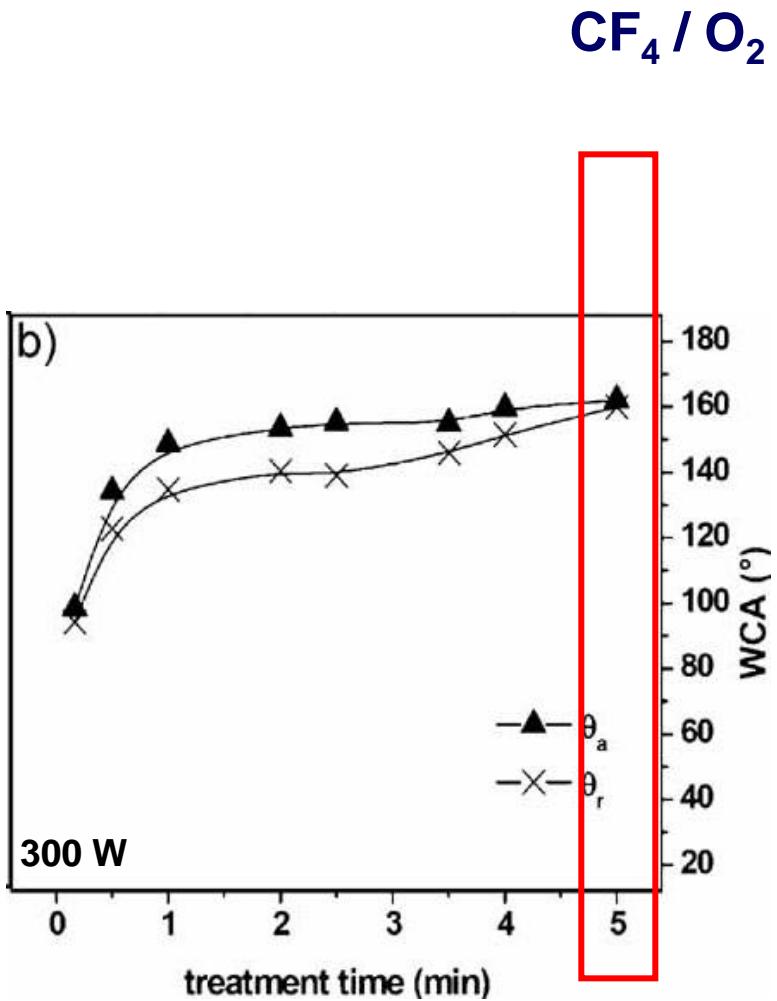
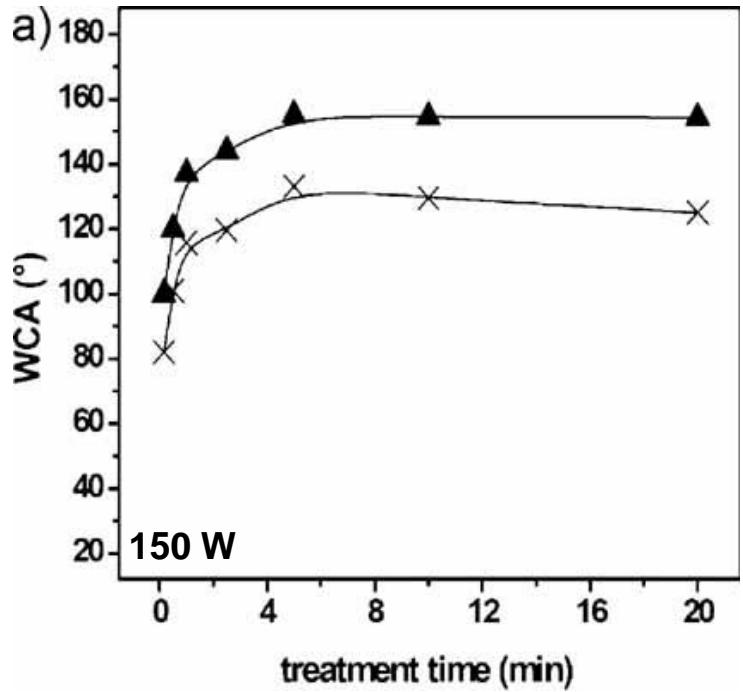
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



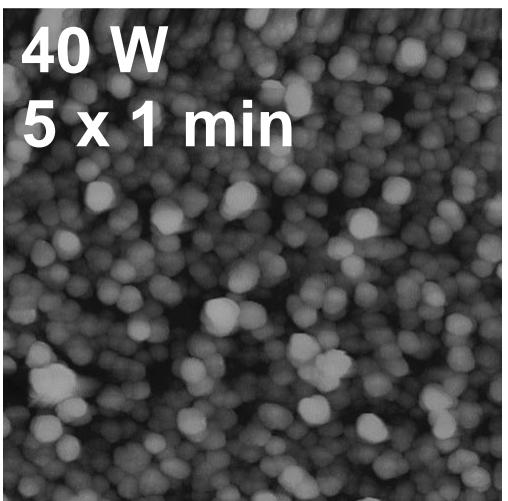
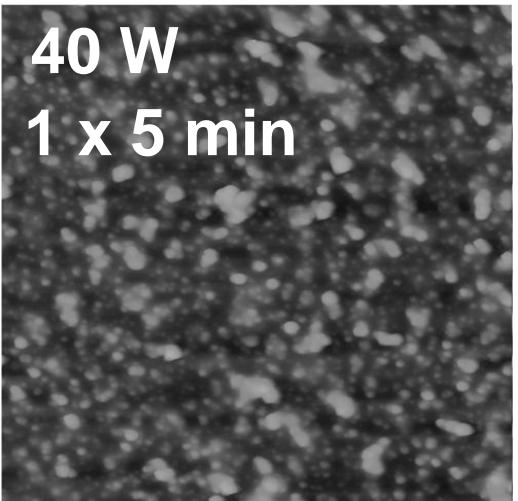
Un exemple



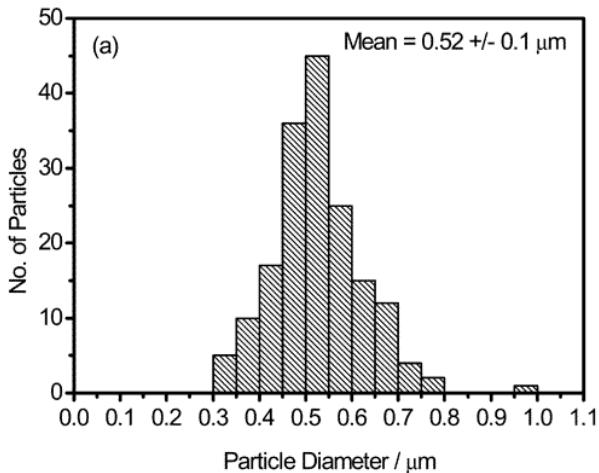
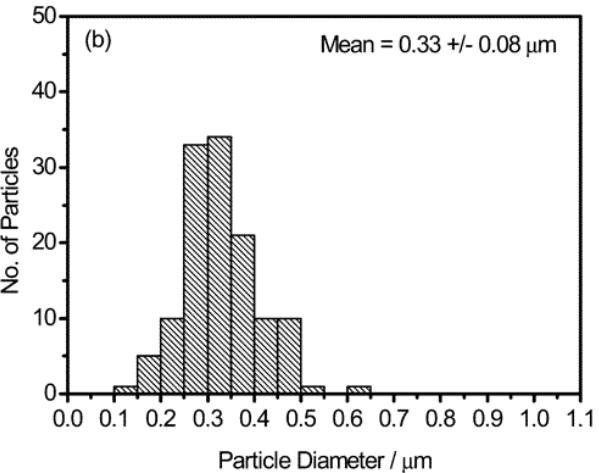
D'Agostino et al. *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, 460



Un exemple



Perfluoroacrylate



V.Roucoules et al *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4566

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

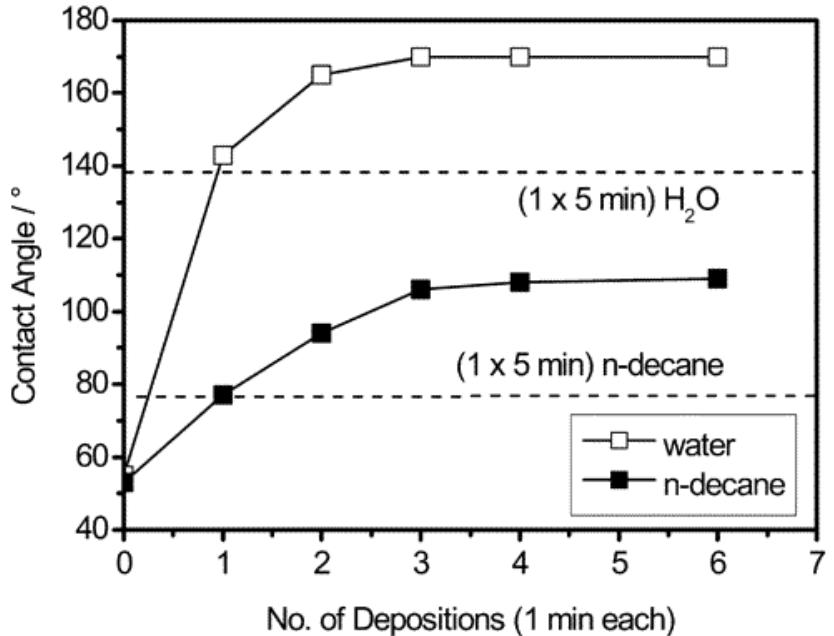
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple



Perfluoroacrylate

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma

deposition	contact angle/deg			
	water		<i>n</i> -decane	
	advancing	receding	advancing	receding
5 × 1 min	168 ± 0.8	165 ± 1.2	105 ± 1.0	42 ± 1.7
1 × 5 min	145 ± 1.2	47 ± 1.5	80 ± 1.4	32 ± 1.3

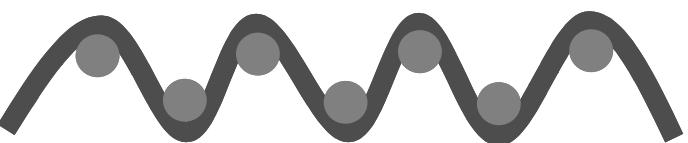
V.Roucoules et al Chem. Mater. 2002, 14, 4566



Un exemple



Hydrophobe ou superhydrophobe ?



Hydrophile et réactive ?

Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

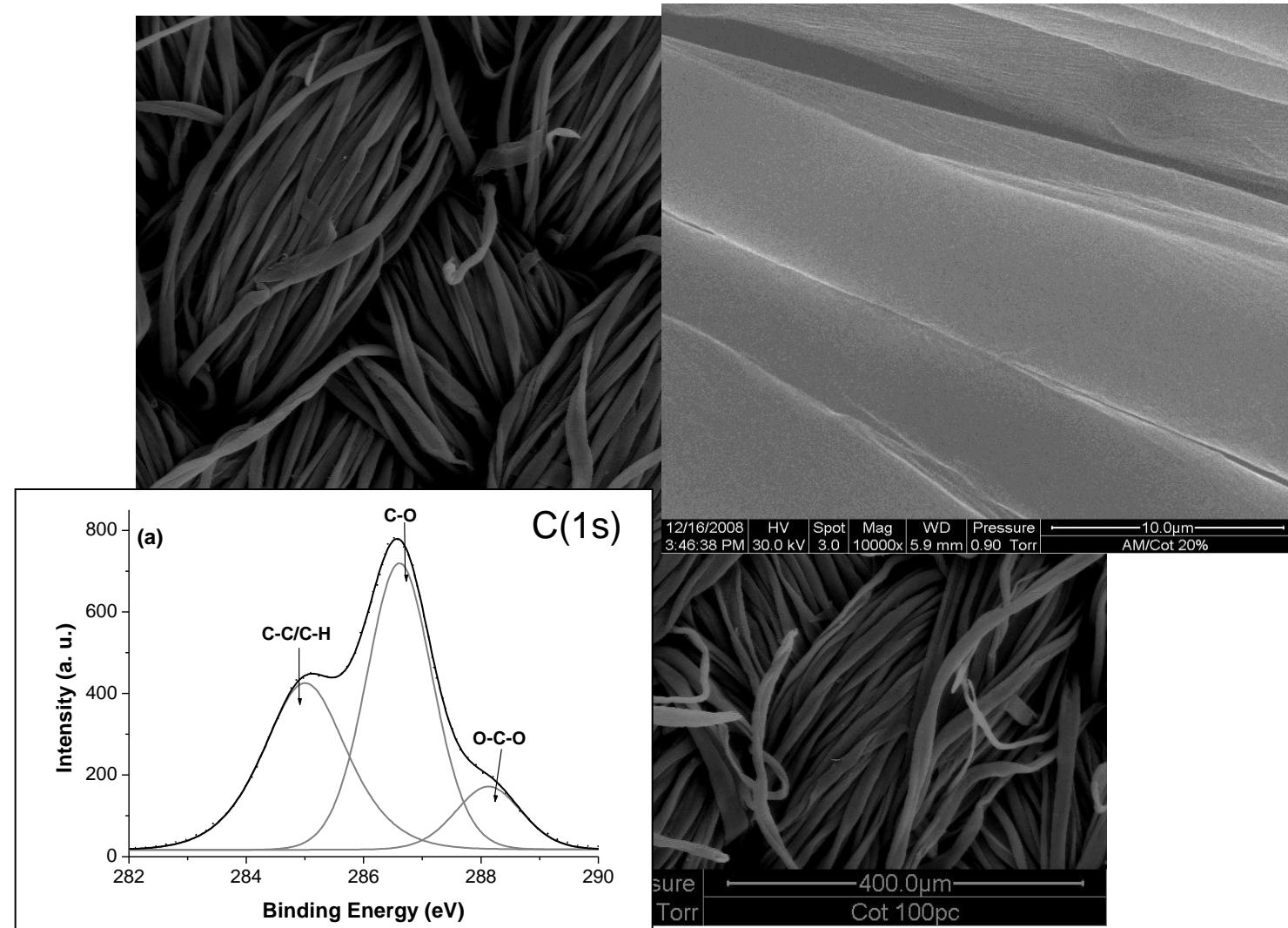
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

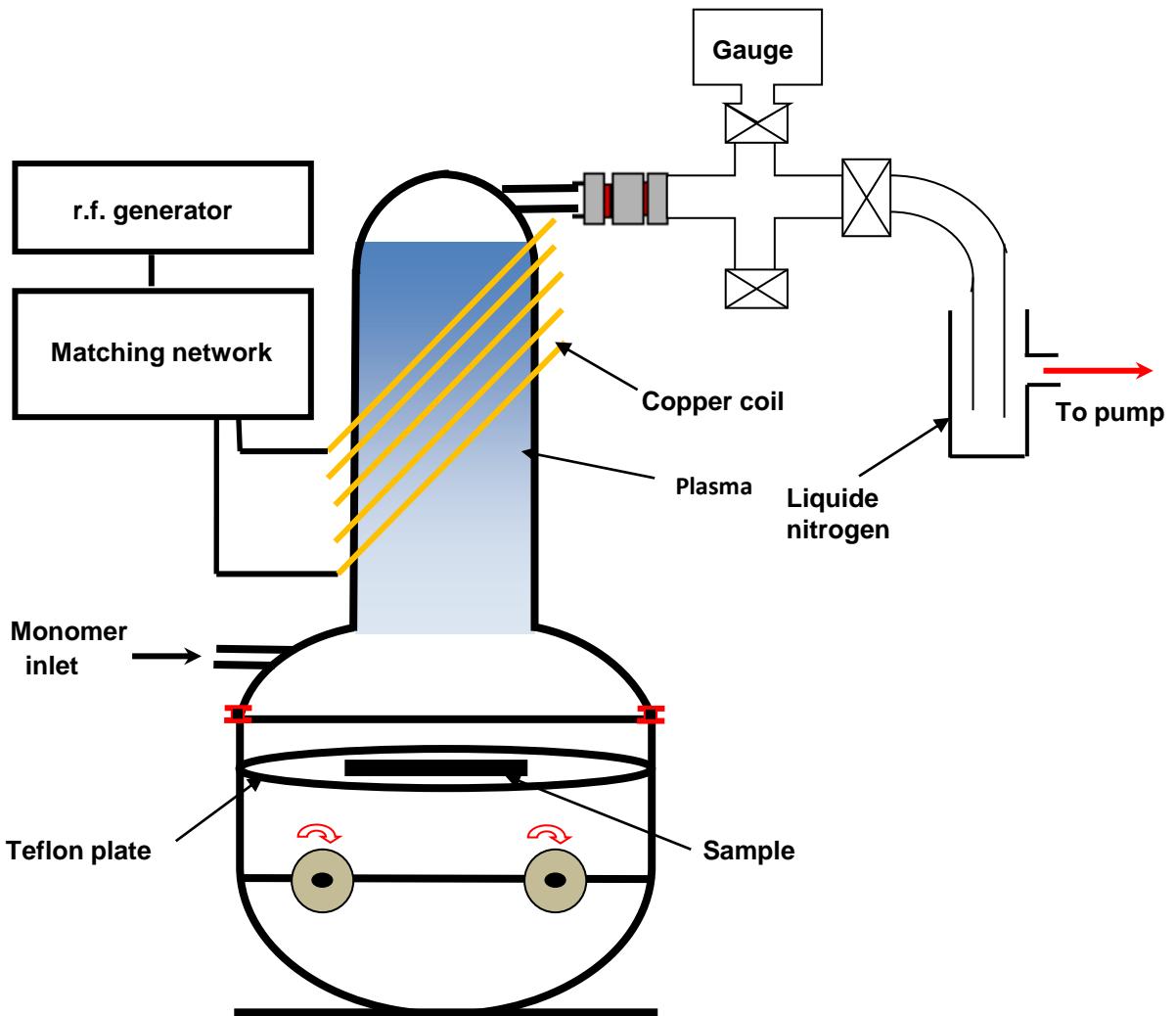
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

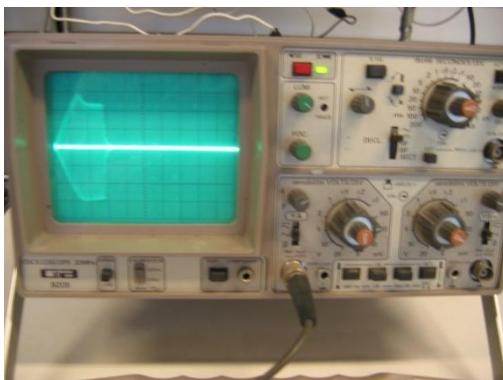
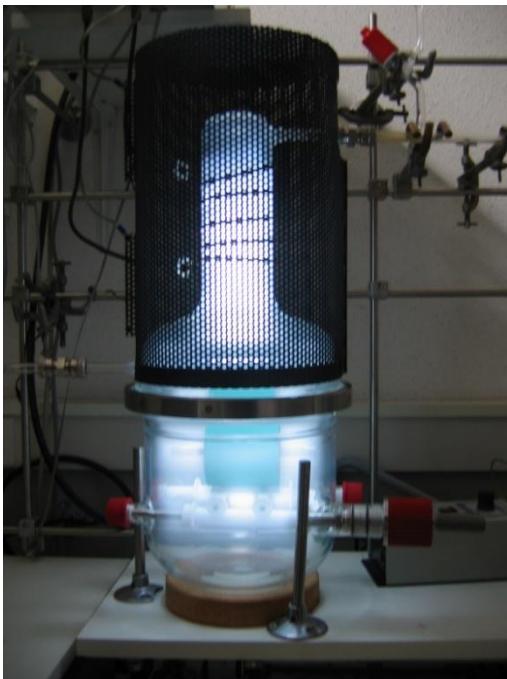
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

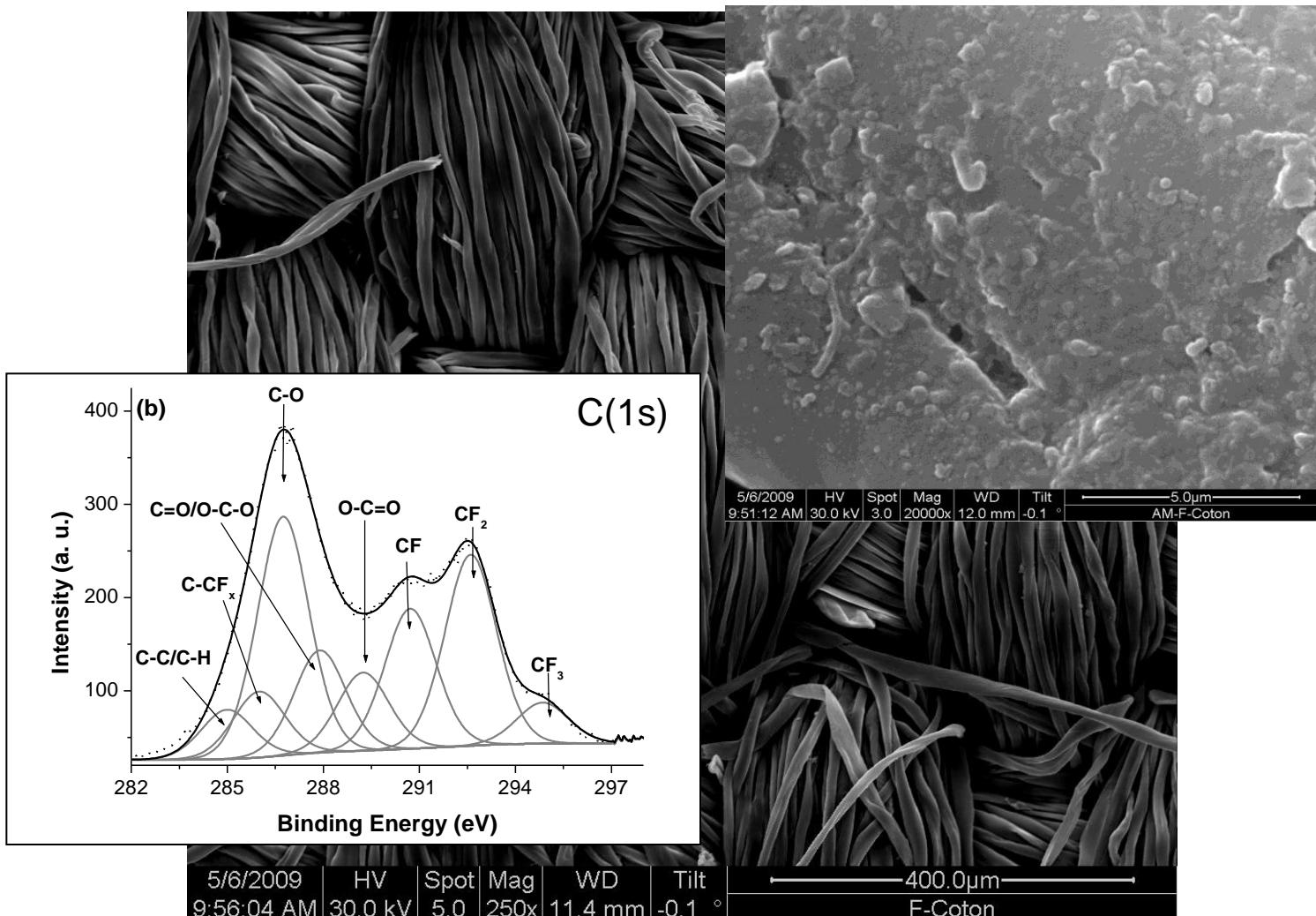
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

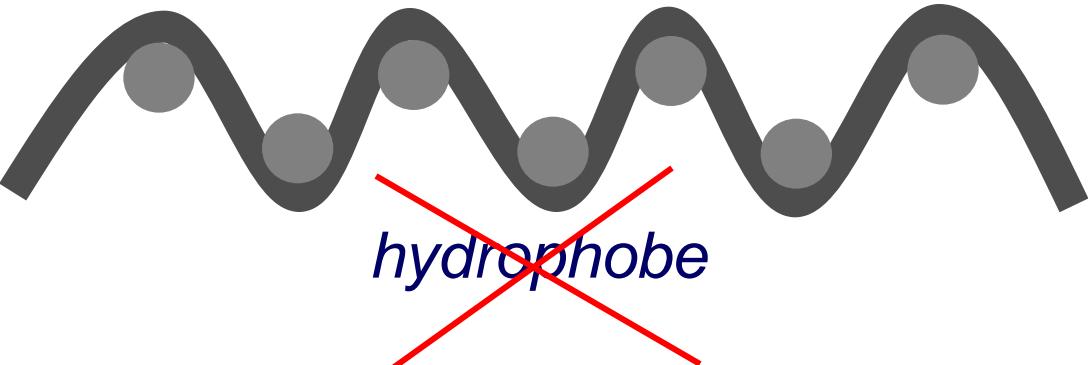
Polymérisation
Plasma



Un exemple

		Water static contact angle [°]			Hexadecane static contact angle [°]		
Sample	Side	5 µl	10 µl	15 µl	5 µl	10 µl	15 µl
C_{PA}	No exposed plasma surface	171 ± 1	169 ± 2	170 ± 3	159 ± 2	159 ± 2	159 ± 3
	Exposed plasma surface	169 ± 2	167 ± 3	167 ± 4	157 ± 3	158 ± 2	154 ± 3

hydrophobe



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

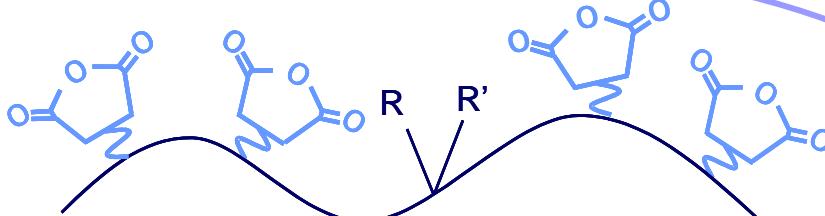
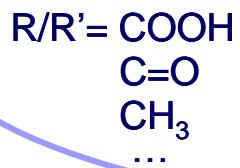
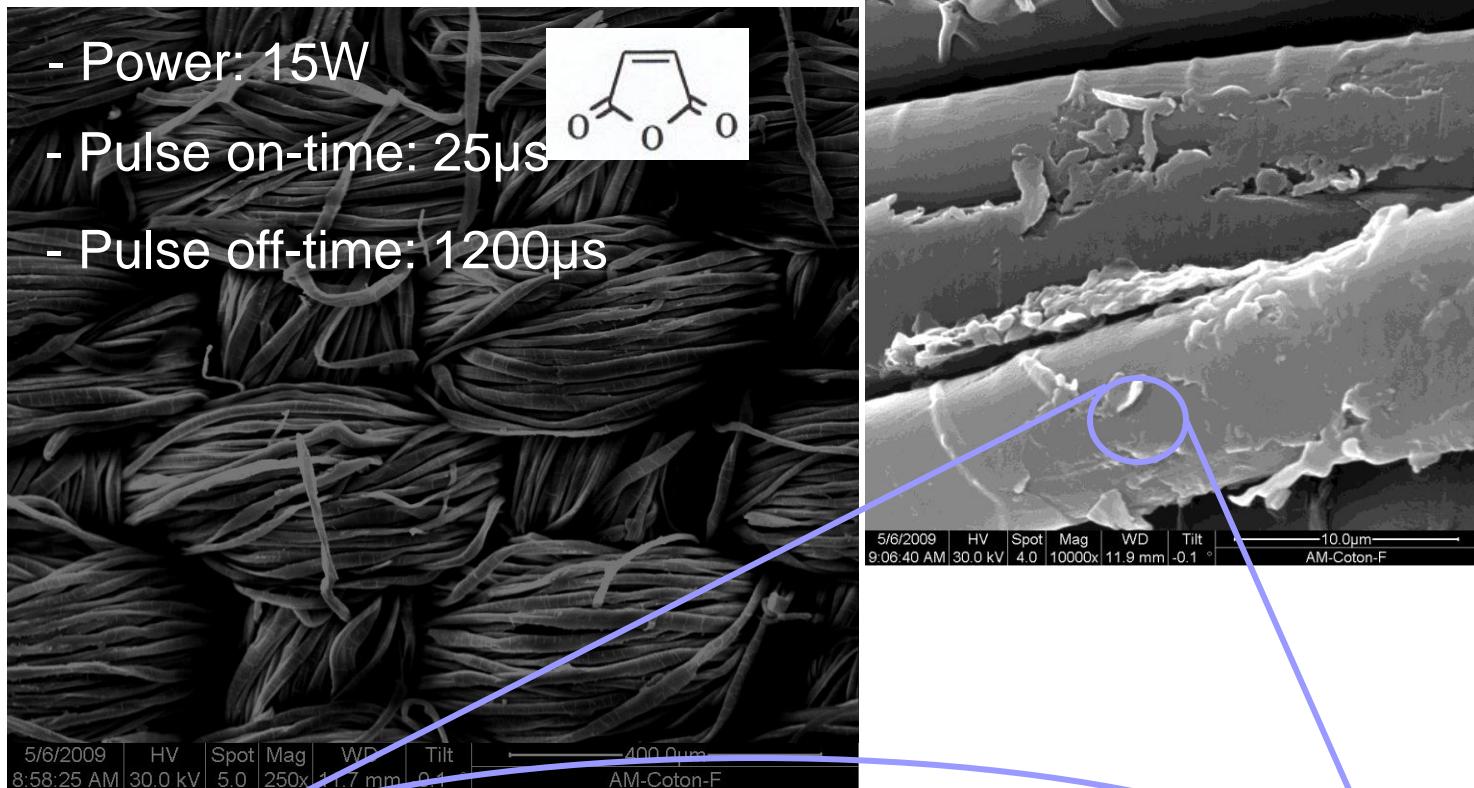
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

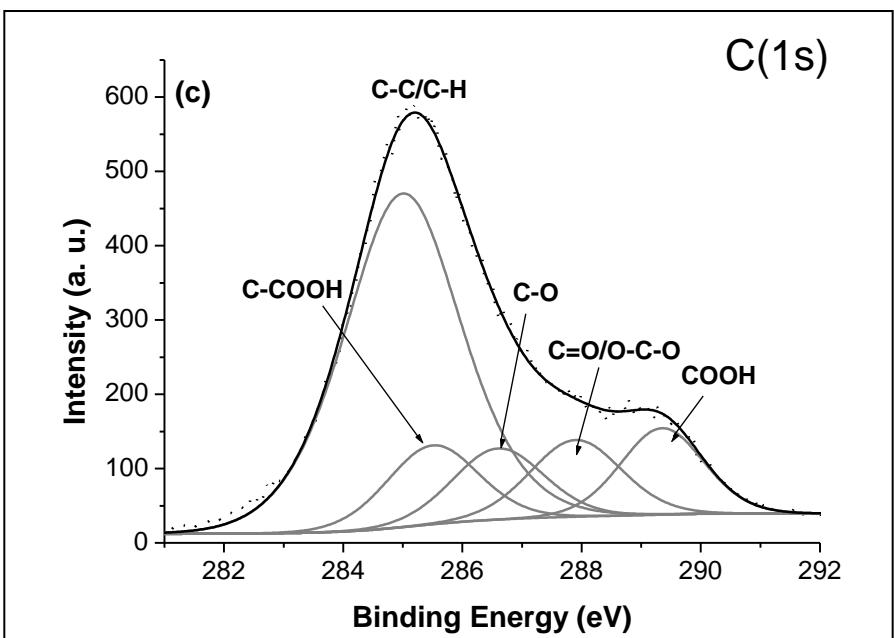
CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple

		Water static contact angle [°]			Hexadecane static contact angle [°]		
Sample	Side	5 µl	10 µl	15 µl	5 µl	10 µl	15 µl
C_{PAMA}	PA treated surface	169 ± 4	162 ± 3	162 ± 3	162 ± 2	157 ± 2	155 ± 2
	MA treated surface	0	0	0	0	0	0



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

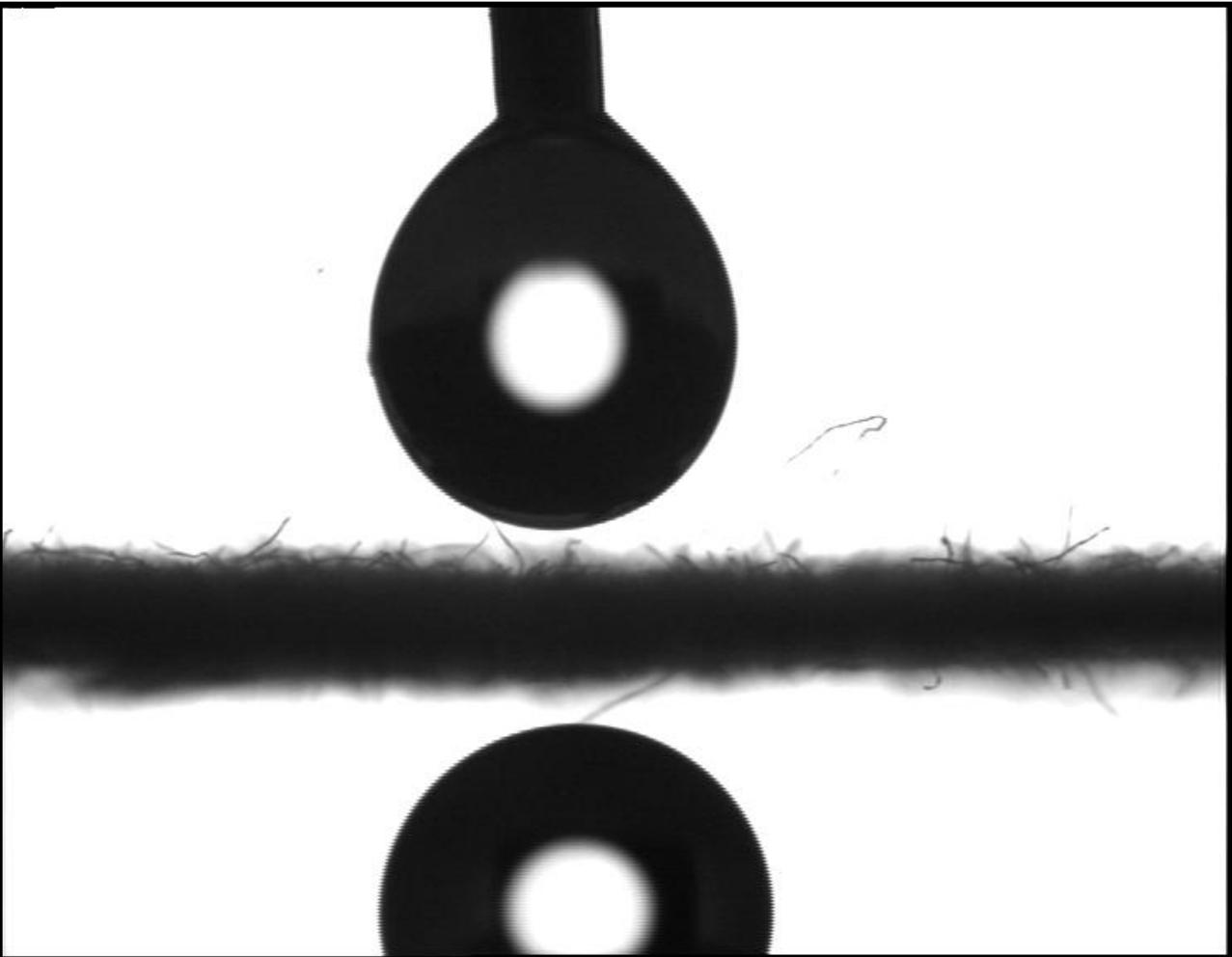
Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Un exemple



Phase liquide

Casting

Dip-coating
et Spin-coating

Langmuir-
Blodgett

Auto-
assemblages

Phase vapeur

CVD

Polymérisation
Plasma



Ce qu'il faut retenir...

- Procédé unique
 - Diffère des polymérisations conventionnelles
 - Utilise de faibles niveaux d'énergie
-
- Méthode indépendante du substrat
 - Une seule étape de traitement
 - Voie sèche – absence de pollution, COV, ...
-
- Très bonne adhésion polymère plasma – substrat
 - La densité des groupes fonctionnels peut être contrôlée par la puissance utilisée, la fréquence des impulsions...
 - Propriétés multifonctionnelles...



Questions.....