

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université de Constantine  
Faculté des sciences de l'ingénieur  
Département d'électronique

N° d'ordre :

Série :

Mémoire Présenté  
En vue d'obtention d'un Diplôme de Magister

Thème :

Etude du pouvoir d'absorption d'humidité de films  
minces déposés à partir de vapeurs  
d'hexamethyldisiloxane ( HMDSO )

Présenté Par:  
Guermat Noubail

Soutenu le: -- / -- / 2006

# *Remerciements*

Avec beaucoup de bonheur que je saisis cet évènement pour remercier vivement mon encadreur Mr A. BELLEL, maître de conférence au département d'Électronique, de l'Université de Constantine, qui, à aucun moment, n'a cessé de me soutenir et lui exprime ma profonde gratitude pour sa disponibilité et les efforts qu'il a déployé pour me permettre de mener à bien ce modeste travail, en espérant d'être à la hauteur.

Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de soutenance :

Mr S. SAHLI professeur au département d'Électronique, de l'université de Constantine, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du Jury. Il m'est aussi autant agréable de lui présenter mon profond respect et lui exprimer toute ma reconnaissance pour son aide et ses conseils bénéfiques.

Mme F. MANSOUR professeur au département d'Électronique, de l'Université de Constantine, pour l'intérêt qu'elle a témoigné à ce travail en acceptant de faire partie de ce Jury, et pour son assistance matérielle dans les mesures que nous avons effectuées par le pont RLC HP 4282.

Mr A. TELIA maître de conférence au département d'Électronique, de l'Université de Constantine, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de participer à ce jury.

Je réitère mes vifs remerciements à Mme S. REBIAI maître de conférence au département d'Électronique, de l'Université de Constantine, ainsi qu'à Melle Z. ZIARI

maître assistante au département d'Électronique, qui n'ont pas manqué de m'apporter leur aide tant appréciable et bénéfique.

Que M<sup>rs</sup> Y. SEGUI et P. RAYNAUD du LGE de Toulouse trouvent l'expression de mes plus vifs remerciements pour leur assistance dans la préparation des échantillons qui m'ont permis de mener cette étude.

Je ne pourrais terminer sans avoir à remercier particulièrement mes collègues du Laboratoire ainsi tous ceux ou celles qui m'ont apporté tout soutien.

# ***SOMMAIRE***

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I**

### **Généralités sur les capteurs**

<b>1.1 Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Les capteurs.....</b>	<b>3</b>
1.2.1. Définition d'un capteur.....	3
1.2.2. Constitution d'un capteur.....	4
✓ Corps d'épreuve.....	4
✓ Transducteur.....	4
✓ Transmetteur.....	4
1.2.3. Les paramètres d'un capteur.....	4
a) Sensibilité, précision et gamme de mesure.....	4
b) Fiabilité.....	5
<b>1.3 Les capteurs de surveillance de l'environnement.....</b>	<b>5</b>
<b>1.4 Capteur d'humidité.....</b>	<b>6</b>
1.4.1 Introduction.....	6
1.4.2 Définition de l'humidité relative RH (Relatif Humidity).....	7
1.4.2. Les différents types de capteurs d'humidité.....	8
• <i>Les capteurs d'humidité à base d'un électrolyte.....</i>	<i>8</i>
• <i>Les capteurs d'humidité à base de céramique.....</i>	<i>8</i>
• <i>Les capteurs d'humidité à base de polymère organique.....</i>	<i>9</i>
<b>1.5. Dépôt de couches minces par la technique PECVD (<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>).....</b>	<b>9</b>
1.5.1. Principaux types de décharges avec plasmas froids.....	10

∅	<i>La décharge continue (décharge DC)</i> .....	10
∅	<i>La décharge basse fréquence (BF)</i> .....	10
∅	<i>La décharge radiofréquence (RF)</i> .....	10
∅	<i>La décharge micro-onde (MW)</i> .....	10
1.5.2	Catégorie de décharge.....	11
1.5.3	a- Décharge luminescente.....	11
∅	L'espace sombre cathodique.....	11
∅	La lumière négative.....	12
	b- Décharge non luminescente.....	13
1.5.3	Décharge basse fréquence.....	13
•	Temps de transit $\tau_i$ des ions dans une gaine.....	13
•	Temps de transit $\tau_e$ des électrons dans une gaine.....	13
	a) Couplage électrique.....	14
✓	Le couplage inductif.....	14
✓	Le couplage capacitif.....	15
	b) Potentiel plasma, Potentiel flottant, Critère de Böhm.....	15
	c) Autopolarisation.....	16
1.5.4	Les paramètres fondamentaux pour caractériser un plasma.....	18
a)	<i>variables définies par la conception du réacteur</i> .....	18
b)	<i>variables contrôlables et modifiables lors d'une expérience</i> .....	18
c)	<i>variables internes</i> .....	18
<b>1.6</b>	<b>Dépôt d'une couche mince à partir de vapeur d'hexamethyldisiloxane pure.....</b>	<b>19</b>
1.6.1	Définition de la molécule HMDSO.....	19
1.6.2	La cinétique de croissance des films déposés par plasma PECVD (polymérisation).....	21
✓	Mécanisme de polymérisation de Bell.....	22
•	Initiation dans la phase gazeuse.....	22
•	Propagation dans la phase gazeuse.....	22
•	Terminaison.....	23

▼ Mécanisme de polymérisation de Yasuda.....	23
1.6.3 Propriétés physico-chimiques des films déposés à partir de vapeurs de HMDSO pures....	23
<b>1.7 Principe de l'adsorption moléculaire.....</b>	<b>24</b>
1.7.1 Définition de l'adsorption moléculaire.....	24
1.7.2 Les différents phénomènes d'adsorption.....	25
a. Adsorption physique (Physisorption).....	25
b. Adsorption chimique (Chimisorption).....	26
1.7.3 Isothermes d'adsorption.....	27
<b>1.8 Polarisation, permittivité et relaxation diélectrique.....</b>	<b>28</b>
1.8.1. Origine moléculaire de la polarisation.....	28
ü <i>La polarisation électronique</i> .....	29
ü <i>La polarisation ionique ou atomique</i> .....	29
ü <i>La polarisation dipolaire ou d'orientation dipolaire</i> .....	29
ü <i>La polarisation inter-faciale ou par charge d'espace</i> .....	29
<b>1.9 Conclusion.....</b>	<b>31</b>

## Chapitre II

### Dispositif expérimental

<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>32</b>
<b>2.2 Description du réacteur de dépôt par plasma.....</b>	<b>32</b>
a. Préparation des échantillons.....	34
• Nettoyage.....	34
b. Calibrage des paramètres de décharge.....	34
c. Système de pompage.....	35

<b>2.3 Procédure expérimentale pour le dépôt de couche mince.....</b>	<b>35</b>
<b>2.4 Procédure expérimentale pour l'analyse électrique.....</b>	<b>38</b>
2.4.1 Description de l'enceinte de mesure.....	38
2.4.2 Procédure expérimentale de l'analyse électrique.....	39
<b>2.5 Analyse physico-chimiques.....</b>	<b>41</b>
a) Principe.....	41
b) Les différents modes de vibrations.....	42
I. Mode de l'élongation.....	43
II. Mode de déformation.....	43
<b>2.6 Conclusion.....</b>	<b>44</b>

## **Chapitre III**

### Etude de la sensibilité des couches déposées à la présence de la vapeur d'eau

<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2 Evolution de la sensibilité du capteur pour une couche déposée à partir de vapeur HMDSO pure en fonction du RH.....</b>	<b>46</b>
<b>3.3 Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche déposée sur la sensibilité du capteur.....</b>	<b>48</b>
<b>3.4 Etude de l'effet de la puissance de décharge sur la sensibilité du capteur.....</b>	<b>51</b>

3.5 Effet de l'addition de l'oxygène avec de l'HMDSO sur la sensibilité des films déposés .....	53
3.6 Effet de la durée du stockage sur la sensibilité du film (Vieillessement).....	55
3.7 Conclusion.....	56

## Chapitre IV

### Caractérisations physico-chimiques des couches déposées

4.1 Introduction.....	57
4.2 Spectre FTIR de films déposés à partir de pures vapeurs de HMDSO.....	57
4.3 Etude de l'effet de l'épaisseur du film déposé.....	59
4.4 Etude de l'effet de la puissance de décharge.....	63
4.4 4.5 Effet de l'oxygène additif dans le mélange HMDSO/O <sub>2</sub> .....	67
4.6 Conclusion.....	70
 CONCLUSION GENERALE.....	 71

### BIBLIOGRAPHIE



Les capteurs de molécules sont devenus aujourd'hui primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très divers allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus de production. Des besoins très importants sont apparus récemment dans l'ensemble des sciences de la vie (biologie, biochimie, médecine et agroalimentaire) et de l'environnement (pollution). La détection d'une espèce chimique ainsi que l'évaluation de sa quantité ou de sa concentration peut être faite soit à l'aide d'instruments d'analyse tels que les chromatographes ou des divers spectromètres, soit à l'aide de capteurs.

Les capteurs de molécules d'eau sont largement utilisés pour la surveillance et le contrôle des processus industriels, domestiques et environnements [1-4]. Beaucoup de recherches menées dans les laboratoires et les universités du monde sont consacrées aux développements de capteurs moins chers, capables de générer une grande sensibilité, possédant un temps de réponse faible, une bonne réversibilité et une grande résistance à la température [5-8].

Les films déposés par la technique PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ont été généralement utilisés comme films de protection et d'isolation dans le domaine de la microélectronique [9]. Cependant, ils ne sont pas largement utilisés pour la fabrication des couches absorbantes. Afin qu'un film soit utilisé comme couche sensible, il doit être homogène, sans défaut même pour les faibles épaisseurs, avoir une grande stabilité thermique et chimique et adhère à de variétés de substrats. Un Film élaboré par plasma peut répondre à toutes ces exigences.

Des travaux récents rapportés dans la littérature, ont bien montré l'habilité de ces films à absorber les molécules d'eau [10-12]. La capacité de ces films à absorber la vapeur d'eau, par conséquent changer leurs propriétés diélectriques, suggère l'utilisation de ces films pour le développement d'un capteur d'humidité.

Le but de ce projet de recherche consiste à étudier l'effet des paramètres de la décharge plasma basse fréquence (temps de décharge, pression totale du gaz, puissance de la décharge et proportion de l'oxygène dans le gaz) sur la sensibilité des couches déposées à la présence de la vapeur d'eau. Les couches minces ont été déposées par la technique PECVD à partir de vapeurs de HMDSO pures ou en mélange avec de l'oxygène, sur des interdigites en aluminium évaporés sur des substrats en verre. L'étude présente des résultats concernant les propriétés électriques et physico-chimiques des couches élaborées.

Le mémoire est structuré en quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre a été consacré à des rappels sur les capteurs, en particulier les capteurs d'humidité et leurs utilisations dans l'industrie et la surveillance de l'environnement. Ainsi qu'une brève description de la technique PECVD, utilisée pour élaborer les films minces, et le principe d'absorption de ces films, a été également présentée.

Dans le second chapitre, on commence par décrire le réacteur de dépôt plasma basse fréquence utilisé pour le dépôt des couches minces. Ensuite on présente le banc de caractérisation électrique destiné pour l'évaluation du pouvoir d'absorption de la vapeur d'eau des couches déposées. La technique FTIR pour l'analyse physico-chimique a été introduite à la fin du chapitre.

Dans le troisième chapitre, les résultats concernent la réponse en impédance et en courant des capteurs élaborés à partir des couches déposées à des variations du taux d'humidité RH, en mode d'absorption et de désorption, ont été présentés. L'effet des paramètres de dépôt sur la sensibilité des capteurs, a été étudié.

Le Quatrième chapitre a été consacré à la présentation des résultats relatifs aux analyses physico-chimiques des films déposés. L'effet des paramètres de dépôt sur la composition chimique des couches sensible, a été également étudié.

En conclusion, nous mettons en évidence les approches de différentes méthodes de diagnostics pour avoir les conditions optimales de l'absorption sur nos films élaborées. Nous terminons par donner des perspectives.

## 1.1 Introduction

Pendant ces dernières années les capteurs sont devenus primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très variés allant de la recherche scientifique (fondamentale et appliquée) à l'observation des processus industriels. Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude des caractéristiques (sensibilité, réversibilité et vieillissement) d'un capteur d'humidité élaboré à partir de couches sensibles organosiliciées déposées par polymérisation plasma.

Dans un premier temps, nous présentons dans ce chapitre quelques notions sur les capteurs de surveillance de l'environnement et leurs différents types. Un intérêt particulier sera porté à l'étude des capteurs d'humidité à base de films déposés à partir de vapeur d'héxaméthylsiloxane (HMDSO). Des généralités sur les plasmas froids, la technique PECVD utilisée pour l'élaboration des couches minces en partant de vapeur HMDSO et les différents principes d'adsorption des molécules de gaz seront également présentés.

## 1.2 Les capteurs

### 1.2.1 Définition d'un capteur

La grandeur physique (déplacement, température, pression...etc.) objet de la mesure est désigné comme le mesurande. L'ensemble des opérations expérimentales aidant à la connaissance de la valeur du mesurande constitue son mesurage. Lorsque le mesurage utilise des méthodes électriques du traitement de signal, il est nécessaire de produire à partir du mesurande une grandeur électrique aussi exacte que possible. Ceci signifie que la grandeur électrique et ses variations apportent toute l'information nécessaire du mesurande.

On désigne par le terme capteur un dispositif qui transforme une grandeur physique en une grandeur exploitable, souvent de nature électrique (charge, tension, courant ou impédance)

[13].

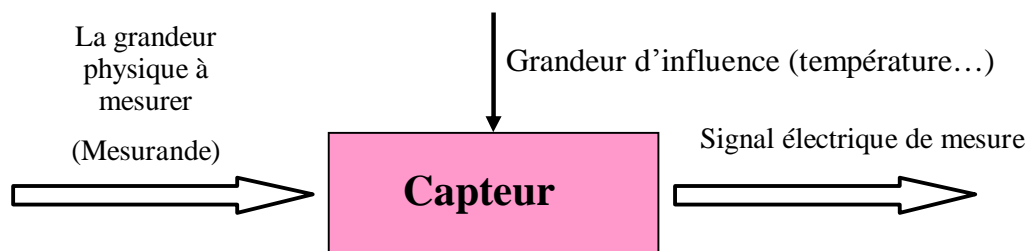
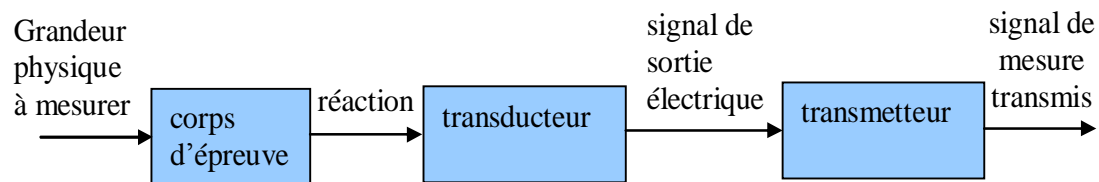


Figure I-1 : Schéma synoptique d'un capteur

### 1.2.2 Constitution d'un capteur

Les principaux éléments d'un capteur sont :

- ✓ **Corps d'épreuve** : élément mécanique qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer. Il transforme la grandeur à mesurer en une autre grandeur physique mesurable.
- ✓ **Transducteur** : il traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur électrique constituant le signal de sortie.
- ✓ **Transmetteur** : élément d'amplification, de filtrage et de mise à niveau du signal de sortie pour sa transmission à distance. Il peut être incorporé ou non au capteur.



**Figure I-2** : Constitution d'un capteur

### 1.2.3 Les paramètres d'un capteur

Il existe un certain nombre de paramètres électriques communs à tous les capteurs. Ces paramètres caractérisent les performances d'un capteur lorsque il est utilisé dans un environnement donné. Pour que le fonctionnement de l'ensemble d'une boucle de mesure soit correct, il est essentiel de s'assurer de la compatibilité de chacun des ses instruments et en particulier le capteur. Ainsi, l'information délivrée, surtout si elle est utilisée dans une régulation automatique, doit être aussi proche et fiable de la valeur vraie du paramètre mesuré [14].

#### a) Précision, sensibilité et gamme de mesure

De nombreux facteurs conditionnent l'écart entre la valeur du paramètre mesuré et l'information délivrée. Le premier facteur est la précision du capteur. Celle-ci, exprimée en pourcentage, est le quotient de l'incertitude de la valeur obtenue par l'étendue de mesure pour des conditions de mesure données. La précision du capteur est en fonction du processus de mesure et aussi des corrections apportées pendant l'opération d'étalonnage. Une bonne précision finale dépend d'une bonne corrélation entre une caractéristique d'une grandeur physique, pouvant être mesuré et le phénomène à mesurer.

Un autre facteur symbolisé par l'existence d'erreurs systématiques dues à un incorrect étalonnage du capteur. Ces erreurs accidentelles peuvent également être causées par des signaux parasites ou des absences de correction de température, de pression, etc... .

La sensibilité initiale d'un appareil de mesure est un autre facteur à prendre en compte. Celle-ci est la valeur minimale du paramètre à mesurer en dessous duquel l'appareil ne réagit pas, sachant que la sensibilité est la plus petite variation du paramètre mesuré décelable par la mesure. Elle n'est pas nécessairement constante dans toute la gamme de mesure. Dans ce cas, Il faut tenir compte de la gamme de mesure du capteur, qui correspond aux valeurs de seuils au delà desquels la précision et la sensibilité du capteur se dégradent [14].

### **b) Fiabilité**

La fiabilité est définie comme la capacité d'un capteur fonctionnant correctement, c'est-à-dire, à fournir des données avec une précision annoncée. Elle dépend, d'une part, de la qualité de conception du matériel utilisé et d'autre part de son adaptation à l'environnement dans lequel il va se trouver.

En conclusion, afin de tirer des avantages des capteurs de mesure et de l'instrumentation associée, il est indispensable d'accepter certaines contraintes comme le nettoyage des sondes de mesures et l'étalonnage régulier. Malgré ces précautions, certains facteurs peuvent encore perturber l'information délivrée par les capteurs. Il sera donc indispensable d'avoir une phase de validation de ces informations avant toute utilisation dans une boucle de régulation ou une entrée d'un modèle [14].

## **1.3 Les capteurs utilisés dans la surveillance de l'environnement**

Ils existent deux genres de capteurs, physique et l'autre chimique [15]. Les capteurs physiques représentent des éléments sensibles en détectant et convertissant les phénomènes physiques en signaux identifiables et mesurables. Selon J. Willey [16] les capteurs peuvent être classés dans deux grandes familles : capteurs auto-générés et capteurs de modulation. Prenons deux exemples pour illustrer ces deux familles de capteurs [17] :

- Un thermocouple ou une variation de température ( $\Delta T$ ) produit une différence de potentiel directement mesurable. Ce genre de capteur appartient à la famille des capteurs auto-générés car le signal capté est la source même d'énergie qui fournit le signal électrique mesuré en sortie. L'avantage majeur des capteurs auto-générés est

de ne pas dépendre d'un signal externe et d'être plus économes en énergie, ce qui peut s'avérer important dans les systèmes de surveillance.

- Une résistance de platine alimentée par un courant constant où un  $\Delta T$  produit une variation de résistance décelable par une variation de tension à ses bornes. Il appartient donc à la famille des capteurs de modulation car le signal capté module un signal fourni par le système [17].

Les différents types de capteurs pouvant être utilisés pour la mesure et le contrôle des paramètres environnementaux sont :

- Ø Capteur de pression.
- Ø Capteur de lumière.
- Ø Capteur d'humidité.
- Ø Capteur de gaz à effet de serre.
- Ø Capteur de température.

## 1.4 Capteur d'humidité

### 1.4.1 Introduction

Il est souvent nécessaire dans de nombreux domaines industriels de connaître et de réguler le taux d'humidité de l'air. En tant que premier élément d'une chaîne de régulation, le capteur d'humidité aurait donc de nombreuses applications [2, 18-20]. Par exemple, pour assurer le stockage et le transport de substances granuleuses ou farineuses, la régulation du taux d'humidité est indispensable. Tout excès provoquant la formation de condensation aurait pour conséquence l'apparition de moisissures ou encore la crise en masse des produits. Et à l'inverse, un taux d'humidité trop faible conduit à une situation explosive pour les matériaux pulvérulents où la moindre étincelle entraîne une catastrophe. Dans l'industrie pharmaceutique les médicaments présentés sous forme de gélules sont fabriqués à partir de poudres séchées puis pressées. Les tolérances sur l'humidité de ces poudres sont souvent très étroites car celles-ci influent leur comportement pendant le pressage ainsi que la tenue des enrobages. Dans l'industrie gazière le transport du gaz naturel pose des problèmes importants liés à l'humidité. En effet, lors de la détente d'un gaz à l'entrée d'une usine par exemple, l'apparition d'hydrates due à des phénomènes de condensation, peut bloquer les détendeurs et donc interrompre la distribution de gaz. Enfin dans le domaine agricole, l'humidité de l'air est évidemment un paramètre primordial pour le développement des cultures et la prévision des risques d'apparition de maladies

cryptogamiques. Lors des moissons, l'humidité de l'air est un paramètre indispensable à connaître pour garantir le bon fonctionnement des machines agricoles.

A travers de ces quelques exemples, on réalise donc l'intérêt de la connaissance du taux d'humidité relative du fait de la grande diversité des applications qui en découlent. Nous allons maintenant définir de manière précise ce qui est l'humidité en tant que phénomène physique et thermodynamique [21].

#### 1.4.2 Définition de l'humidité relative RH (Relatif Humidity)

L'humidité exprime la présence d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau dans l'air ambiant. En général, quand on parle de mesure d'humidité, on fait allusion au taux d'humidité exprimé en (%) qui est en fait l'humidité relative. La détermination de cette mesure est complexe, car elle est étroitement liée à d'autres grandeurs physiques telles que la température et la pression [21].

Considérant un volume  $V$  d'air humide à la température  $T$ . La masse  $m$  d'air humide contenu dans ce volume est la somme de la masse  $m_a$  d'air sec et celle de la vapeur d'eau  $m_v$ .

$$m = m_a + m_v \dots\dots\dots I.1$$

La pression totale  $p$  ou pression barométrique, est la somme des pressions partielles  $p_a$  de l'air sec et celles de la vapeur d'eau  $p_v$ .

$$p = p_a + p_v \dots\dots\dots I.2$$

Le rapport de mélange  $r$ , c'est le rapport de la masse  $m_v$  de vapeur d'eau à la masse  $m_a$  d'air sec à laquelle cette vapeur d'eau est mélangée.

La grandeur de référence en humidité est :

$$r = \left( \frac{m_v}{m_a} \right) \dots\dots\dots I.3$$

$P_s(T)$  (pression de vapeur saturante) est la pression de vapeur dans un état d'équilibre avec l'eau liquide à la température  $T$ . C'est la valeur maximale qui peut atteindre la pression partielle  $p_v$  de la vapeur à la température  $T$ , au-delà il y a condensation.

L'humidité relative  $U$  (%), c'est le rapport de la pression partielle de vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante à la température  $T$ .

$$U = \left( \frac{p_v}{p_s(T)} \right) 100 \dots\dots\dots I.4$$

$$p_v = p_s(T_d) \dots\dots\dots I.5$$

Où  $T_d$  c'est la température de rosée, à laquelle il faut refroidir l'air humide pour atteindre la saturation. Le rapport de mélange  $r$  restant constant pendant le refroidissement [13].

Ces définitions concernent l'air humide. Pour d'autre gaz, les définitions précédentes restent valables en utilisant les masses molaires et les concentrations des différents éléments composant le mélange.

### 1.4.3 Les différents types de capteurs d'humidité

Depuis 1938, les capteurs d'humidité ont été améliorés et devenus importants en offrant multiples avantages dans des différents domaines [22]. Les sondes d'humidité utilisées pour la mesure et le contrôle du contenu relatif de la vapeur d'eau dans un environnement gazeux sont importantes. Non seulement pour le confort domestique, mais aussi pour beaucoup de processus physiques, chimiques, industriels, médicaux et agricoles [18, 23]. En effet, les travaux de recherches menés jusqu'à présent, s'intéressent au développement de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration de ce type de capteur. Le principe de fonctionnement de ce genre de capteur est basé sur la variation de l'impédance électrique (résistance ou capacité) due à l'absorption des molécules d'eau par la couche sensible [19].

Selon le matériau utilisé comme matière de base pour la fabrication du capteur d'humidité, on peut distinguer trois types de capteurs :

- ***Les capteurs d'humidité à base d'un électrolyte***

Les solutions électrolytes sont des conducteurs ayant la propriété de conduire le courant électrique par transport simultané vers les électrodes. Leur application est dans les batteries de haut-énergie, des dispositifs d'affichage électrochromique et des cellules de carburant [24]. Rappelons que les acides, les bases et les sels, à l'état fondu ou en solution, ainsi que certains cristaux appartiennent à ce groupe.

- ***Les capteurs d'humidité à base de céramique***

La plupart des travaux de recherche concernant la détection d'humidité se sont concentrés sur l'utilisation de céramique comme matériau de base [25]. Le faible coût, la résistance élevée à l'attaque chimique et à la contrainte mécanique, la stabilité thermique, la réponse rapide et la résistance à la corrosion rendent les céramiques fortement prometteuses pour être utilisés comme sondes d'humidité [19]. Néanmoins, ce type de sonde présente l'inconvénient de la faible sensibilité et le manque de la réversibilité dus à la sorption chimique des molécules d'eau [25].



- **Les capteurs d'humidité à base de polymère organique**

Ce type de capteur possède une sensibilité faible à la contamination pouvant être ainsi actionnée même en impure atmosphère [20]. Les sondes polymères sont classifiées en deux types : la sonde capacitive, qui utilise le polymère comme une couche mince hydrophile est maintenant largement répandu sur le marché. Cependant, elle exige des circuits électriques très compliqués puisque la variation de la capacité est très faible [20]. Bien que pour les autres types de capteurs qui sont les sondes polymères résistives, le circuit électrique est simple et de faible coût de fabrication, mais ce genre de capteur (résistif) possède quelques inconvénients tels que le manque de fiabilité et le mauvais hystérésis due à la nature du polymère et son mécanisme de conduction ionique [20].

### **1.5 Dépôt de couches minces par la technique PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)**

La polymérisation plasma permet de déposer un film mince sans altérer le volume du substrat. Nombreuses techniques existent permettent d'élaborer des couches minces sur une grande variété de substrats. Certaines comme la technique CVD (Chemical Vapor Deposition), nécessitent des hautes températures de ce dernier. Pour ne pas confronter à ce problème, on a recours à un autre principe de dépôt, qui est la technique PECVD (Dépôt par Voie Chimique assistée par Plasma). Le principe de cette technique repose sur l'augmentation de la réactivité des gaz utilisés dans le procédé avant qu'ils n'atteignent le substrat. Cela peut être accompli en fournissant de l'énergie aux réactifs par excitation en phase gazeuse, c'est-à-dire en créant une décharge.

D'autre part, les couches minces élaborées regroupent plusieurs avantages [26] :

- ü Elaboration facile pour des épaisseurs allant de quelques angströms (Å) à quelques micromètres ( $\mu\text{m}$ ).
- ü Grande cohérence et bonne adhérence sur une grande variété de substrats comme le verre, les polymères, les semi-conducteurs et les surfaces métalliques.
- ü Exempt de trous et fortement réticulés.
- ü Grande résistance aux agents chimiques et une bonne stabilité thermique.

### 1.5.1 Principaux types de décharges avec plasmas froids

Un plasma est un milieu, macroscopiquement neutre, composé d'électrons, d'ions, d'atomes (ou molécules), de radicaux et de photons, qui sont tous libres de se mouvoir. Un cas particulier de plasma est celui des plasmas froids. Ils sont caractérisés par un faible degré d'ionisation ( $\alpha_i < 10^{-4}$ ), un équilibre thermodynamique partiel (pas d'équilibre thermique entre les particules d'espèces différentes) et une agitation thermique faible. De plus, les plasmas froids sont, en général, créés et entretenus par l'énergie électrique appliquée au gaz, soit en courant continu (CC), en radiofréquence (RF), en basse fréquence ou en micro-ondes (MW) [27].

Une classification a été faite en plusieurs catégories selon la fréquence excitatrice  $f$ . On a d'une part, la décharge continue et d'autre part les décharges alternatives. Le fonctionnement des décharges en mode alternatif dépend de la valeur de la fréquence  $f$  de l'excitation électrique par rapport à les deux fréquences plasmas qui sont : la fréquence plasma électronique  $f_{pe}$  et la fréquence plasma ionique  $f_{pi}$ .

#### Ø *La décharge continue (décharge DC)*

Comme son nom l'indique, ce type de décharge est créé à l'aide d'un générateur de tension continu. Les espèces chargées suivent le champ électrique inter électrode selon leurs polarités. C'est un système adéquat pour traiter un substrat conducteur, mais délicat lorsque celui-ci est isolant.

#### Ø *La décharge basse fréquence (BF)*

La décharge basse fréquence (BF), aussi appelée audiofréquence, correspond au cas où :  $f < f_{pi} < f_{pe}$  ce qui délimite un domaine de fréquence variant de quelques centaines de Hz à quelques centaines de kHz. Dans ce cas, les ions suivent le signal et pourront en général traverser les gaines résistives.

#### Ø *La décharge radiofréquence (RF)*

La décharge RF (haute fréquence HF), correspond au cas où  $f_{pi} < f < f_{pe}$ , ce qui définit un domaine de fréquences supérieures à 1 MHz. La fréquence la plus utilisée, notamment dans l'industrie, est 13,56 MHz. A de telles fréquences, les ions ne peuvent pas suivre le champ électrique appliqué contrairement aux électrons qui oscillent à la fréquence d'excitation.

#### Ø *La décharge micro-onde (MW)*

Ce type de décharge correspond à une fréquence d'excitation allant de quelques centaines de MHz à quelques GHz. Son comportement est équivalent à celui des décharges continues. Les ions sont soumis au champ moyen et ne répondent pratiquement pas aux variations instantanées

du champ. Les décharges micro-ondes permettent, en général, d'obtenir des plasmas de densité plus élevée que dans les décharges BF ou RF ( $n_e \cong 10^{11} \text{cm}^{-3}$ ). Il existe différents systèmes de production de plasmas micro-ondes. Parmi ceux-ci, le système à résonance cyclotronique électronique répartie (RCER). Le plasma se produit en présence d'un champ magnétique statique  $B$  superposé au champ électrique de l'onde incidente.

### 1.5.2 Catégorie de décharge

Lorsqu'une tension suffisante est appliquée aux bornes de deux électrodes planes et parallèles d'un tube cylindrique renfermant un gaz à basse pression (quelques centaines de pascals en général), il y aura naissance à un courant électrique et donc une décharge électrique. Suivant la tension appliquée et la nature du gaz, on classe la décharge électrique en deux catégories :

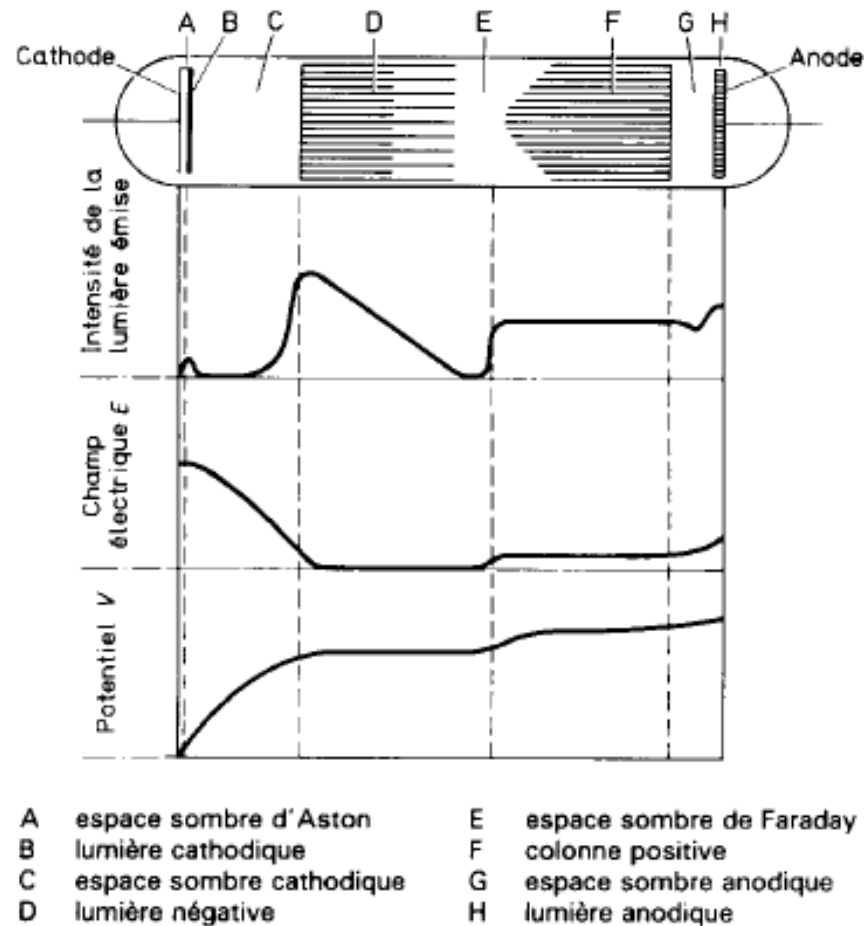
#### a- Décharge luminescente

La neutralisation des ions et l'excitation des atomes génèrent une lumière. La figure I-3 représente les différentes zones d'émission (zone cathodique, zone de lumière négative, zone anodique,...) répertoriées entre les électrodes d'un tube à une décharge amorcée, ainsi que leurs appellations communément employées. On a fait figurer, de plus, la répartition spatiale de l'intensité lumineuse, du potentiel et du champ électrique. Comme on peut l'observer, le potentiel varie très fortement au voisinage de la cathode ; par voie de conséquence, le champ électrique qui lui est associé prend des valeurs extrêmement élevées dans cette zone. Dans le cas de cette décharge, il existent deux zones :

**ØL'espace sombre cathodique :** est la zone dans laquelle les électrons présents sont accélérés en direction de l'anode et acquièrent une énergie suffisante pour qu'ils deviennent capables, à la suite de chocs, d'ioniser des atomes du gaz. De même, les ions positifs formés à l'issue de tels chocs sont accélérés vers la cathode où ils sont à l'origine de deux effets. Le premier consiste, compte tenu de l'énergie acquise par ces particules sous le fort champ électrique qui règne dans cette zone, à provoquer la pulvérisation ionique de la cathode, ce qui a pour conséquence l'éjection d'atomes ou d'agrégats (clusters) de celle-ci. L'acuité de ce phénomène se traduit par la vitesse d'érosion de la cible ; elle est d'autant plus importante que la tension et l'intensité du courant qui circule dans la décharge sont élevées. Le second est l'émission d'électrons secondaires par la cathode sous impact ionique. Ce sont ces derniers qui vont à leur tour être accélérés dans la gaine cathodique et induire par collisions (en nombre

d'autant plus important que la pression soit élevée) la formation de nouveaux ions, eux-mêmes accélérés vers la cathode et ainsi de suite. La décharge atteint rapidement un équilibre qui correspond au fait que le nombre de particules chargées créées par unité de temps est égal au nombre de celles qui disparaissent dans le circuit électrique ou se neutralisent dans le plasma. Dans un tel processus, le taux d'ionisation moyen des particules du gaz plasmagène est faible et reste inférieur au pour-cent [28].

Ø **La lumière négative** : est la zone au sein de laquelle les collisions ou interactions entre particules se traduisent par l'excitation des atomes ou des ions qui émettent un photon caractéristique en retombant à leur niveau fondamental [28].



**Figure I-3** : Répartition des zones lumineuses dans un tube à décharge lumineuse [28]

### b- Décharge non luminescente

Cette décharge est non autonome, donc elle ne peut être réalisée qu'en présence d'un agent d'ionisation. Elle est sombre, et caractérise par une densité ionique très faible.

#### 1.5.3 Décharge basse fréquence

C'est le type de décharge utilisé dans ce projet de recherche, pour l'élaboration de couches minces. Dans ce cas, le générateur d'excitation fonctionne à une fréquence fixe de 19 kHz, ce qui correspond à une période  $T$  de 52  $\mu$ s. Nous allons d'abord introduire le temps de transit  $\tau$  ( $\tau$  : c'est le temps moyen entre deux collisions) des ions et des électrons dans une gaine dans le cas de ce type de décharge.

- **Temps de transit  $\tau_i$  des ions dans une gaine**

Si l'on considère une gaine ionique non collisionnelle, où le libre parcours moyen  $\lambda_i$  ( $\lambda_i$  : c'est la distance parcourue par une particule entre de collisions successives avec une autre particule), des ions positifs est supérieur à l'épaisseur de la gaine. Le temps de transit moyen d'un ion à travers la gaine est [29] :

$$t_i = \frac{3}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{e_0 \cdot m_i}{n_i \cdot q_e^2}} \cdot \sqrt[4]{\frac{q_e \cdot V_s}{K \cdot T_e}} \dots\dots\dots I.6$$

Avec :  $V_s$  : tension aux bornes de la gaine.

- **Temps de transit  $\tau_e$  des électrons dans une gaine**

De même, on a en ce qui concerne les électrons [29] :

$$t_e = \sqrt{\frac{p}{8}} \cdot \sqrt{\frac{e_0 \cdot m_e}{n_e \cdot q_e^2}} \left( \frac{q_e \cdot V_s}{K \cdot T_e} \right)^{\frac{3}{4}} \dots\dots\dots I.7$$

Dans un plasma de gaz réactif, on se trouve, à fréquence d'excitation égale, en présence d'ion de masses, et donc de fréquences propres très variées. De ce fait, Donnelly et col [30], en étudiant les effets de la fréquence sur différentes caractéristiques d'un plasma radiofréquence de chlorure, ont défini deux domaines de fréquence.

- Le premier nommé fréquence inférieure de transit des ions (Lower Ion Transit Frequency – *LITF*), où la majorité des ions traversent la gaine en un temps inférieur à un vingtième de la période du signal appliqué :  $t_i < \frac{p}{10w} = \frac{T}{20}$ , ( $\omega = 2\pi f$ ).

$$LITF \text{ est défini comme : } LITF = \frac{1}{20} f_{p_i} = \frac{1}{20t_i} \dots\dots\dots I.8$$

Ainsi, pour une fréquence  $f$  inférieure à *LITF*, les ions répondent aux variations de  $V_s(t)$ . L'épaisseur de la gaine non collisionnelle sera pulsée à la fréquence d'excitation. Le régime est considéré comme quasi continu.

- Le deuxième domaine s'appelle fréquence supérieure de transit des ions (Upper Ion Transit Frequency – *UITF*).

$$\text{Il est défini par : } UITF = \frac{1}{2} f_{p_i} = \frac{1}{2t_i} \dots\dots\dots I.9$$

Dans le cas où  $LITF < f < UITF$ , ce qui correspond à  $\frac{T}{20} < t_i < \frac{T}{2}$ , les ions traversent la gaine en moins d'une demi-période, mais la réponse ne peut plus être considérée comme instantanée [29].

### a) Couplage électrique

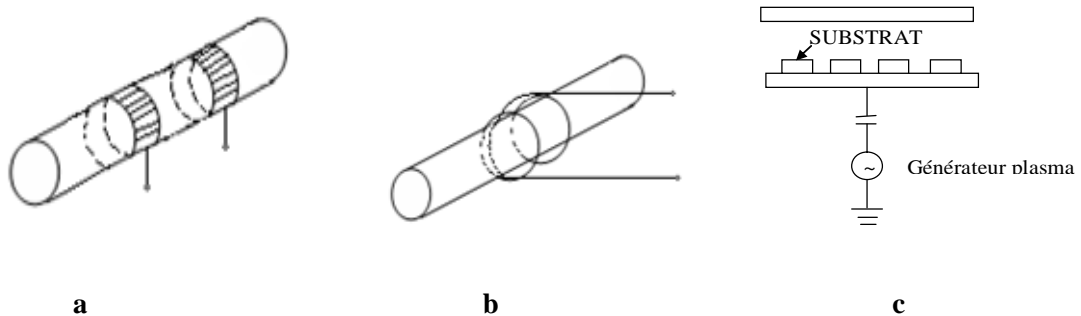
Deux méthodes utilisées pour coupler un générateur électrique à un réacteur plasma sont les suivantes (figure I-4) :

#### ▼ Le couplage inductif

Généralement le réacteur est un tube de verre ou de quartz, il est entouré par un solénoïde. L'énergie est communiquée au plasma, d'une part par le champ électrique azimuthal créé par les variations alternatives du courant dans la bobine et d'autre part, par le champ électrique axial dû à la tension aux bornes du solénoïde. La décharge de type inductif était rarement mise en œuvre pour le traitement de surface il y a quelques années. Ce n'est plus vrai maintenant avec l'utilisation des systèmes ICP (Inductively Coupled plasma) en microélectronique [29].

**v Le couplage capacitif**

Cette configuration est beaucoup plus courante. En général, elle consiste en deux électrodes internes qui sont planes et parallèles (système diode). Le générateur excite l'électrode par l'intermédiaire d'une capacité de blocage, l'autre électrode est connectée à la masse. Le champ électrique alternatif est normal à la surface des électrodes. Cette capacité n'est pas indispensable, il est possible d'obtenir un plasma sans celle-ci dont le couplage est alors direct. Mais dans ce cas on perd le bénéfice de la tension d'autopolarisation. Il existe aussi un couplage capacitif par anneaux externes [29].



**Figure I-4 :** Différentes méthodes de couplage électrique :  
**a)** couplage inductif – **b)** couplage capacitif (anneaux) – **c)** couplage capacitif (diode)

**b) Potentiel plasma, Potentiel flottant, Critère de Böhm**

Le plasma est un milieu macroscopiquement neutre, il y règne un champ électrique nul et un potentiel constant, c'est le potentiel plasma noté  $V_p$ . Il est positif par rapport aux parois et sert souvent de référence. Une surface portée à ce potentiel ne perturbe pas le plasma, et reçoit un flux aléatoire électronique  $\frac{1}{4} n_e \bar{V}_e$  ( $\bar{V}_e$  : vitesse moyenne électronique).

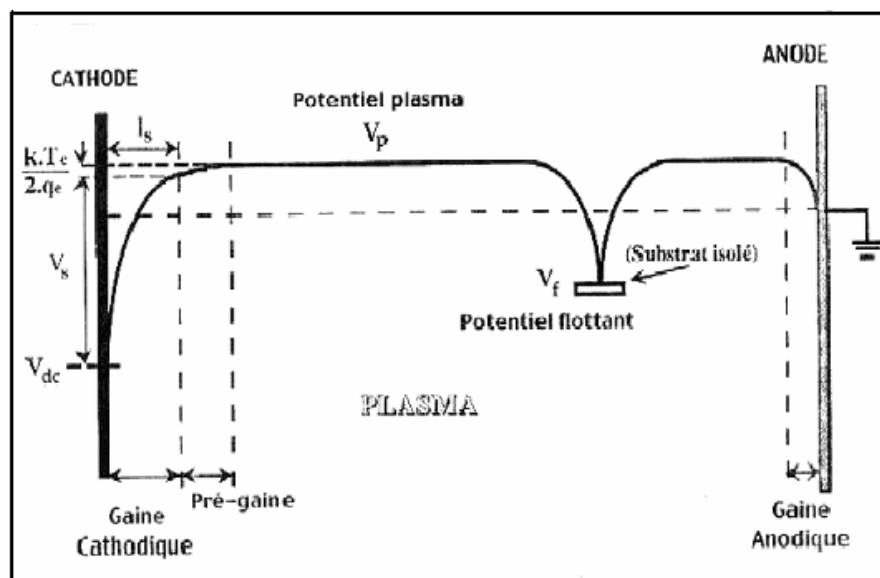
Le potentiel flottant  $V_f$  est, quant à lui, le potentiel auquel se fixe un corps isolé plongé dans un plasma. Son existence est due au fait que ce corps se charge d'abord négativement à cause de la plus grande mobilité des électrons. Le corps se stabilise à  $V_f$  lorsque l'équilibre entre le flux électronique et le flux ionique est atteint. Il est entouré d'une zone de charge d'espace appelée gaine et en général positive. La valeur de  $V_f$  est généralement donnée par rapport à  $V_p$  :

$$V_f = V_p - \frac{K.T_e}{2.q_e} \ln\left(\frac{m_i}{2,25.m_e}\right) \dots\dots\dots I.10$$

Böhm a avancé l'hypothèse de l'existence d'une zone de transition entre une gaine d'épaisseur  $l_s$  et le plasma, appelée pré-gaine (figure I-5). C'est une zone de quasi-neutralité électrique dans laquelle le potentiel passe lentement de  $V_s$  à  $V_p$ . D'après le critère de Böhm, montrant que la vitesse des ions à la lisière de la gaine doit être supérieure ou égale à leur vitesse thermique  $(K.T_e/m_i)^{1/2}$  afin qu'ils puissent "sortir" du plasma, le potentiel en lisière de gaine noté  $V(x = 0)$  (l'abscisse  $x$  est prise nulle à la limite entre la gaine et la pré-gaine) est :

$$V(0) = V_p - V_s \approx \frac{K.T_e}{2.q_e} \dots\dots\dots I.11$$

Ces différentes grandeurs électriques sont représentées sur la figure I-5.



**Figure I-5 :** Répartition moyenne du potentiel électronique dans une décharge établie dans un système muni de deux électrodes planes parallèles [29]

**c) Autopolarisation**

La tension d'autopolarisation  $V_{dc}$  prend naissance avec l'introduction d'une capacité de blocage entre le générateur et la cathode lorsque les aires effectives des deux électrodes sont dissemblables. Elle est due à la forte mobilité des électrons face à celle des ions. En effet, lors de l'alternance positive, des électrons vont être attirés à la cathode, provoquant une variation du potentiel de celle-ci ; on obtient de même, avec une variation de sens opposé lors de l'alternance négative pour les ions. Du fait de la différence de mobilité, cette variation est plus importante lors de l'alternance positive. Ainsi, au bout de quelques périodes, un équilibre sera atteint entre



le courant électronique et le courant ionique et la tension au niveau de la cathode va se stabiliser à la valeur continue  $V_{dc}$ .

Issue de la loi des aires,  $V_{dc}$  est donnée par Turban [31] comme suit :

$$V_{dc} = \left[ 1 - \left( \frac{A_a}{A_c} \right)^n \right] \bar{V}_p \dots\dots\dots I.12$$

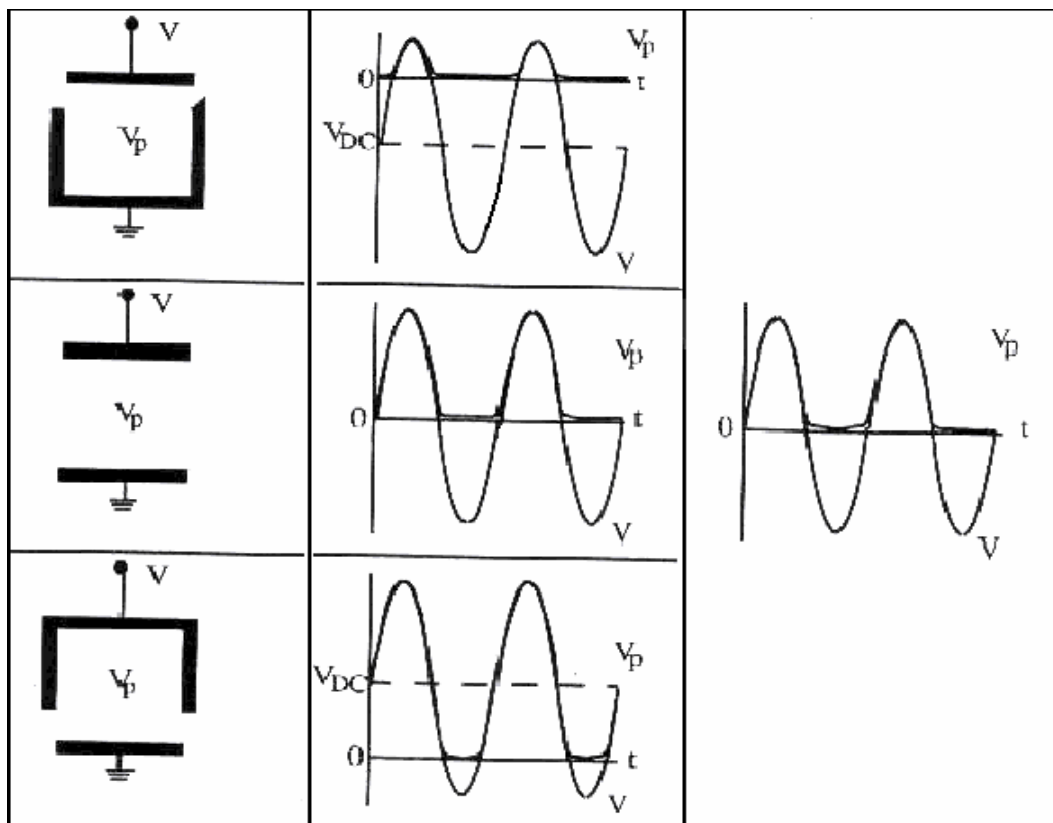
Avec :

$A_a$  : aire de l'anode,  $A_c$  : aire de la cathode,  $\bar{V}_p$  : potentiel plasma moyen et  $n$  exposant dépendant de la pression.

Pour un signal RF appliqué du type  $V(t) = V_M \cdot \sin(\omega t)$ ,  $\bar{V}_p$  est donné par :

$$\bar{V}_p = \left( \frac{V_M + V_{dc}}{2} \right), \text{ pour des gains supposés purement capacitifs.}$$

On voit bien d'après (I.12) que suivant les valeurs des deux aires,  $V_{dc}$  sera négative, positive ou nulle (figure I-6).



**Figure I-6 :** Allure du potentiel plasma  $V_p(t)$  et du signal d'excitation  $V(t)$  pour différentes géométries d'électrodes et différents couplages en BF [32]

### 1.5.3 Les paramètres fondamentaux caractérisant un plasma

On peut classer les différents paramètres qui caractérisent une décharge (figure I-7) selon :

#### *a) variables définies par la conception du réacteur*

- ✓ La géométrie du réacteur,
- ✓ la dimension  $L$  inter électrode,
- ✓ la nature et les caractéristiques des matériaux,
- ✓ le type d'électrodes et le porte-substrat,
- ✓ la distribution des gaz et le pompage.

#### *b) variables contrôlables et modifiables lors d'une expérience*

- ✓ la pression  $p$  dans l'enceinte,
- ✓ le type du gaz précurseur,
- ✓ le débit des gaz précurseurs,
- ✓ la puissance de décharge  $P$ ,
- ✓ la température du substrat  $T_s$ ,
- ✓ la polarisation du substrat  $V_b$ ,
- ✓ la fréquence d'excitation  $f$ .

#### *c) variables internes*

La décharge dans l'enceinte présente certaines caractéristiques, telles que :

- ✓ la densité des diverses espèces  $n_j$  ( $j = i, e, n$ ),
- ✓ la température des espèces  $T_j$  ( $j = i, e, n$ ),
- ✓ la fonction de distribution en énergie des espèces.

Où les indices  $i$ ,  $e$  et  $n$  représentent, respectivement les ions, les électrons et les particules neutres [27].

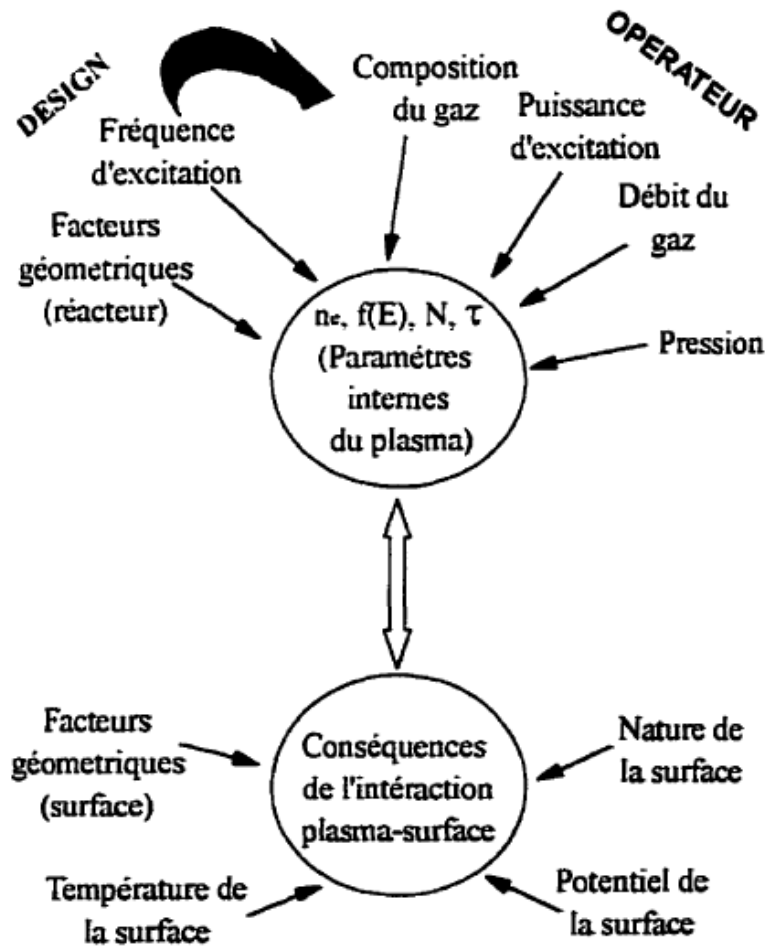
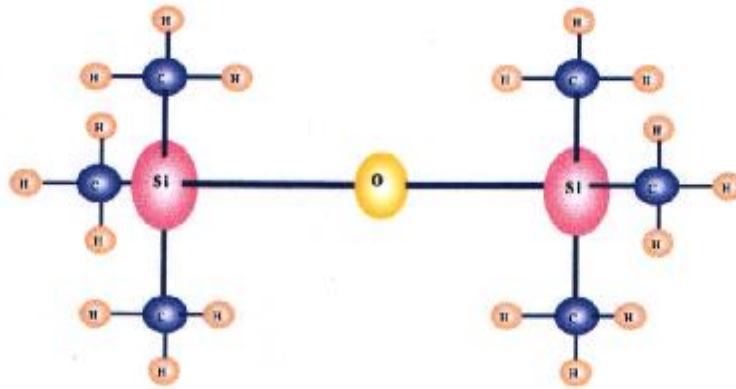


Figure I-7 : Variables importantes caractérisant une décharge (d'après Kay, 1980) [27]

## 1.6 Dépôt d'une couche mince à partir de vapeur d'hexamethyldisiloxane pure

### 1.6.1 Définition de la molécule HMDSO

Le produit de synthèse utilisé pour le dépôt des couches minces employé dans notre étude est un monomère de la famille des organosiliciés, il s'agit de l'hexamethyldisiloxane (HMDSO). Sa formule chimique semi-développée est représentée sur la figure suivante :



**Figure I-8 :** Formule chimique développée de la molécule de l'hexaméthylédisiloxane (HMDSO)

Le HMDSO est un monomère liquide à pression atmosphérique, il est caractérisé par sa stabilité, son faible coût et sa facilité d'emploi. Les films élaborés à partir de ce monomère possèdent des propriétés intéressantes, une bonne transparence, une bonne adhérence sur divers substrats ainsi qu'une bonne propriété thermique [33].

Comme la plupart des organosiliciés, le HMDSO n'est ni toxique ni explosif, il se présente sous la forme gazeuse aux pressions de travail (0.1 à 1 mbar), ce qui permet d'éviter l'utilisation d'un gaz vecteur [34, 35]. Sa masse molaire est de 162.38 g/mol, sa densité égale à 0.764 g.cm<sup>-3</sup> (à la température ambiante), sa pureté est supérieure à 99% et sa température à 1 atmosphère est de 99°C.

Le tableau suivant montre les énergies de liaisons de la molécule HMDSO [33] :

<i>Liaisons</i>	<i>Energie des liaisons (eV)</i>
<b>H-C</b>	<b>3.5</b>
<b>Si-O</b>	<b>8.3</b>
<b>Si-CH<sub>3</sub></b>	<b>4.7</b>

**Tableau I-1 :** Energies des liaisons constituant la molécule HMDSO

### 1.6.2 La cinétique de croissance des films déposés par plasma PECVD (polymérisation)

La polymérisation plasma est analogue au dépôt PECVD où les éléments chimiques à déposer sont entièrement apportés sous forme de molécules gazeuses. Les mécanismes de polymérisation plasma, par analogie avec la polymérisation classique, impliquent :

- un amorçage par dissociation par impact électronique de la molécule initiale en radicaux précurseurs,
- une propagation par réaction en chaîne (oligomérisation) des précurseurs avec le monomère,
- une terminaison par condensation et réaction à la surface [29].

La croissance des films déposés par plasma PECVD est essentiellement de nature radicale. Ces espèces se trouvent en quantité relativement importante dans le plasma ( $10^3$  à  $10^5$  fois plus que les électrons). La fragmentation dans la phase gazeuse, génératrice de radicaux, est donc déterminante dans la conception du dépôt. Toutefois, les réactions développées entre la surface et le plasma ne se résument pas à une adsorption de radicaux. L'élaboration de la couche est assez complexe. Les réactions sont principalement d'ordre chimique. Les éléments qu'elles utilisent sont les ions, les électrons, les radicaux et les photons issus de la phase gazeuse et la couche en croissance. Il faut également tenir compte des espèces désorbées par le substrat, de la température de celui-ci et du flux d'arrivée des espèces à la surface. Ces processus sont résumés sur la figure (I-9). Ces considérations ont amené certains auteurs à proposer des modèles de croissance [32]. On retiendra ceux énoncés par Bell et Yasuda [29, 32].

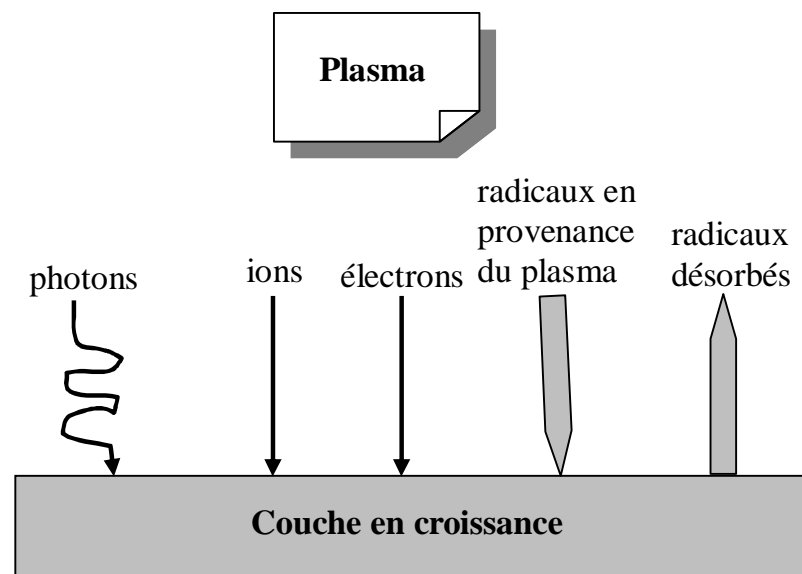


Figure I-9 : Espèces mises en jeu dans les réactions plasma surface

### ▼ Mécanisme de polymérisation de Bell [29, 32]

Ce modèle distingue les espèces de la première génération formées dans la phase gazeuse lors de collisions électrons-molécules. Ces réactions produisent des ions ou plus généralement des radicaux qui vont à leur tour réagir dans les espèces de la deuxième génération. Ces réactions font partie des phases d'initiation et de propagation du phénomène.

Le signe ° désigne un radical.

Les indices  $_g$  sont attribués aux molécules présentes dans la phase gazeuse.

$n+x$  représente le degré de polymérisation.

S : substrat.

R : radical.

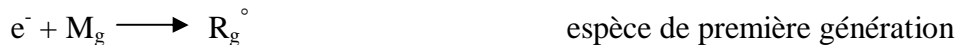
M : monomère.

P : chaîne polymère.

$e^-$  : électron.

- **Initiation dans la phase gazeuse :**

Constitution de centres réactifs (radicaux).

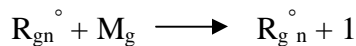


- **Propagation dans la phase gazeuse :**

Formation du polymère par additions successives des motifs le constituant. Cette addition consiste en une réaction d'une molécule avec le polymère en cours de formation (conservation d'un centre actif).

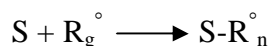
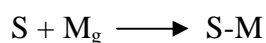
La propagation peut se développer selon deux voies :

Ø Soit dans la phase gazeuse :

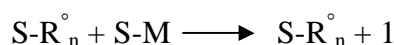
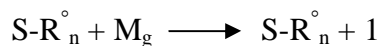


Ø Soit à la surface du substrat après absorption de radicaux ou de monomères issus de la phase gazeuse :

\* Absorption à la surface du substrat :



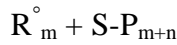
\* Propagation à la surface du substrat :



Ces phases sont suivies par la terminaison et la ré-initiation du procédé

- **Terminaison :**

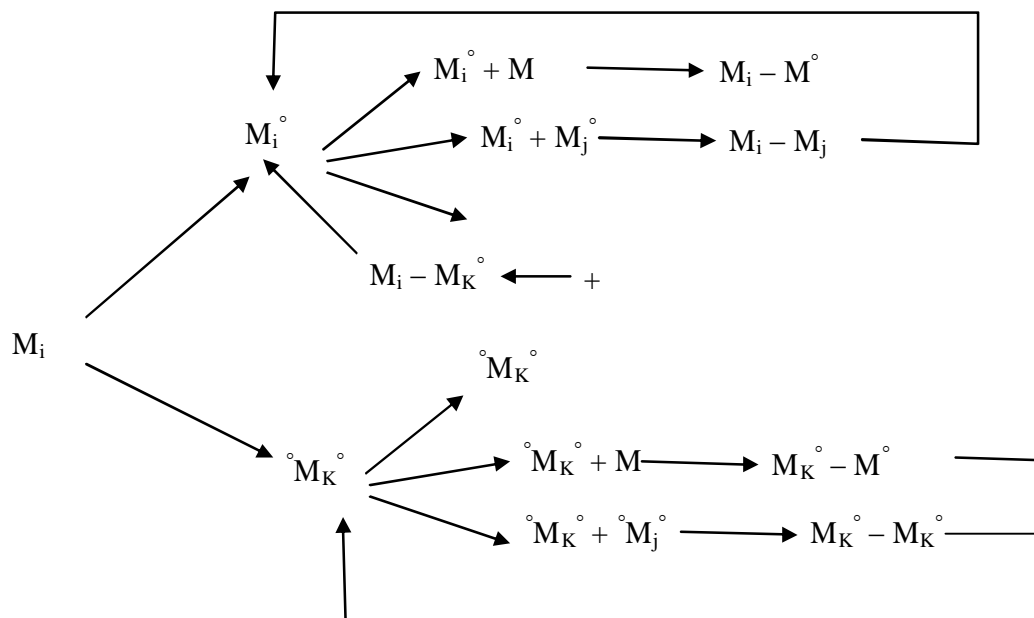
Destruction des centres réactifs.



▼ **Mécanisme de polymérisation de Yasuda [36]**

Le schéma au-dessous retrace les diverses réactions possibles à partir d'un monomère et des radicaux. Les indices **i**, **j** et **k** traduisent le degré de polymérisation. Les espèces responsables de la polymérisation sont ici des radicaux comprenant un ou deux sites actifs ce qui est figuré par les signes °. Le phénomène a tout comme dans le modèle de Bell, recours à un processus d'activation des espèces. Il est plus complet puisqu'il tient compte des éventuelles désactivations (recombinaisons) survenant en cours de polymérisation, ces deux mécanismes se déroulant simultanément.

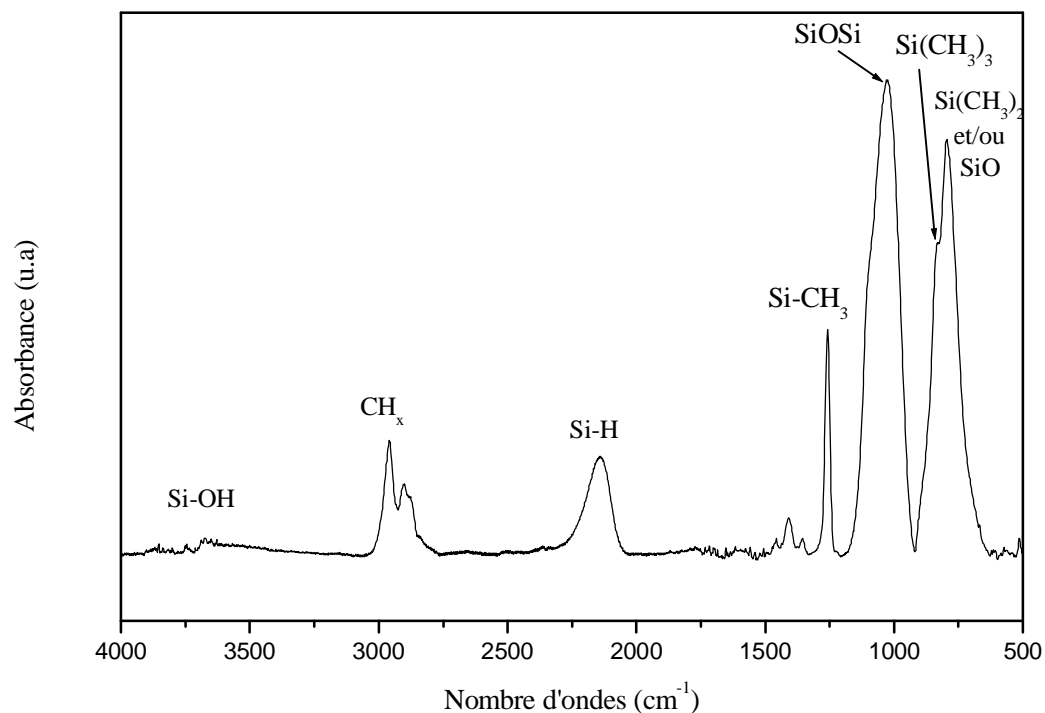
Une importante densité de radicaux reste piégée lors de l'élaboration ( $10^{17}$  à  $10^{20}$ ). Ces radicaux auront tendance à se recombinaison avec l'oxygène présent dans le plasma s'il y a lieu. Dans le cas contraire, c'est avec l'oxygène de l'air ambiante que se produit cette recombinaison.



**1.6.3 Propriétés physico-chimiques des films déposés à partir de vapeurs de HMDSO pures**

L'étude des propriétés physico-chimiques des films déposés en partant de vapeurs de HMDSO pures, par la méthode de caractérisation FTIR (spectroscopie infrarouge), ont montré

que le dépôt possède un caractère organique de type polysiloxane  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$  [29]. Le spectre FTIR (figure I-10) montre que le pic d'absorption le plus intense, autour de  $1049\text{ cm}^{-1}$ , est un pic d'élongation asymétrique correspondant aux liaisons Si-O-Si. Cependant, le pic le plus faible se trouve vers  $800\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ . De plus, le pic à  $840\text{ cm}^{-1}$  est dû à la rotation du  $\text{CH}_3$  dans la liaison  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ . Autour de  $1261\text{ cm}^{-1}$  apparaît le pic de déformation de la liaison  $\text{CH}_3$ . Finalement entre  $2432$  et  $2689\text{ cm}^{-1}$  se situe une large bande d'absorption caractéristique de groupements -OH présents dans les groupements Si-OH ou dans l'eau absorbée.



**Figure I-10** : Spectre infrarouge d'un dépôt élaboré à partir d'un plasma créé dans 100% HMDSO à une puissance de 400 Watts et une pression de 1mTorr

## 1.7 Principe de l'adsorption moléculaire

### 1.7.1 Définition de l'adsorption moléculaire

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'un atome libre d'un gaz (adsorbât) avec une surface d'un solide (adsorbant) [29, 37] suite à une augmentation de la densité du gaz à l'interface des deux phases [38].



### 1.7.2 Différents phénomènes d'adsorption

Selon l'énergie d'adsorption, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés soit chimiquement ou physiquement.

#### a. Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (entre atomes ou groupement d'atome du solide et les molécules de gaz). L'énergie d'interaction mise en jeu est faible (jusqu'à 50 KJ) [37]. Le phénomène d'adsorption contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Néanmoins, il peut se prolonger sur des temps très longs [29] selon la dimension des pores.

L'adsorption physique est caractérisée par l'énergie potentielle  $U(r)$  entre deux particules, identiques ou non, reliées aux forces intermoléculaires  $F(r)$  par :

$$U(r) = -\int_{\infty}^r F(r)dr \dots\dots\dots I.14$$

Ces forces mises en jeu se résument-en :

- Ø forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en  $1/r^6$ .
- Ø forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en  $1/r^6$ .
- Ø forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécules possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en  $1/r^6$ .
- Ø forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent un ensemble de molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre deux dipôles soit attractive [38].

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre les molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel

d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe).

Ces forces d'interaction entre molécules (ou atomes) sont le plus souvent trop complexes pour être décrites par un modèle de potentiel simple. Toutefois, dans le cas des molécules simple, il existe une représentation de l'énergie appelée le potentiel de Lennard-Jones [38].

Ce potentiel, appelé aussi potentiel « 6-12 », qui combine les contributions attractives et répulsives d'un système adsorbât/adsorbant donné par [37] :

$$U(r) = 4e \left[ \left( \frac{s}{r} \right)^{12} - \left( \frac{s}{r} \right)^6 \right] \dots\dots\dots I.15$$

Il s'agit de la combinaison d'un terme global attractif ( $1/r^6$ ), dominant aux distances relativement grandes, et d'un terme répulsif ( $1/r^{12}$ ) devenant important aux faibles distances [38].

Les grandeurs  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  et  $r_0$  étant des valeurs particulières, avec [38] :

$\varepsilon$  : Minimum de l'énergie potentielle (pour certains auteurs  $\varepsilon_0$ )

$\sigma$  : Distance de contact des molécules définie par :  $s = \frac{r_0}{1.12}$

$r_0$  : Distance intermoléculaire correspondant à  $\varepsilon$  (ou  $\varepsilon_0$ ).

### b. Adsorption chimique (Chimisorption)

Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption [38]. Dans le cas de l'adsorption chimique, les énergie d'interaction sont élevées peuvent être de plusieurs dizaines de kilocalories par mole (de 40 KJ à 400 KJ) par rapport à quelque kilocalories par mole pour la physisorption [29, 37]. Ces énergies s'accompagnent par la formation des liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbât. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des fortes liaisons avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât [37].

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- Ø liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons,

Ø liaison covalente.

### 1.7.3 Isothermes d'adsorption

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide [37]. L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T, de la pression p de la vapeur et de la nature du gaz et du solide [37].

$$N_a = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide}) \dots\dots\dots \text{I.16}$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$N_a = f(p)_{T, \text{gaz}, \text{solide}} \dots\dots\dots \text{I.17}$$

Selon le couple adsorbât-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon les allures suivantes :

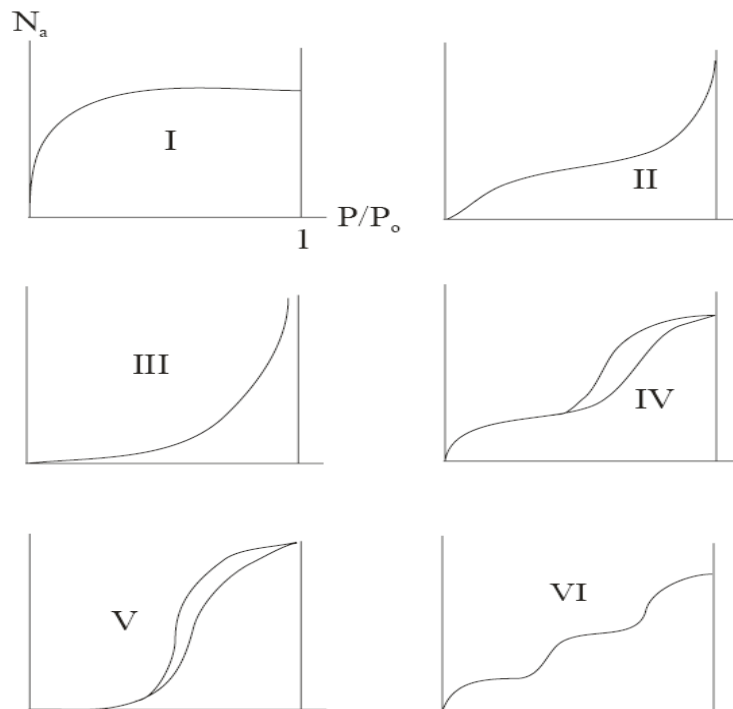


Figure I-11 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [37]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et les adsorbants [37].

- ⊣ Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en mono couche correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes [37].
- ⊣ Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).
- ⊣ Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbât et l'adsorbant et des interactions adsorbât-adsorbant relativement faibles. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène) [37].
- ⊣ Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [37].
- ⊣ Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure [37].
- ⊣ Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène [37].

### 1.8 Polarisation, permittivité et relaxation diélectrique

La permittivité totale  $\epsilon_t$  d'un diélectrique se manifeste par l'augmentation de la capacité d'un condensateur que l'on constate lorsque l'espace inter-électrode, initialement vide, est rempli d'un isolant condensé. Cette augmentation est liée à l'aptitude du matériau à se polariser dans un champ, à cause des déplacements en sens opposés des charges positives et négatives.

$$\epsilon_t = \frac{C}{C_o} \epsilon_o \dots\dots\dots I.18$$

Où : C est la capacité du condensateur rempli d'un matériau diélectrique,  $C_o$  est la capacité géométrique (capacité du condensateur vide) et  $\epsilon_o$  est la permittivité du vide. Du point de vue macroscopique, la polarisation  $\vec{P}$  d'un matériau isotrope est reliée au champ électrique extérieur

appliqué  $\vec{E}$  et au déplacement électrique  $\vec{D}$ . Dans le cas de faibles champs appliqués, les équations de  $\vec{E}$  et  $\vec{D}$  sont :

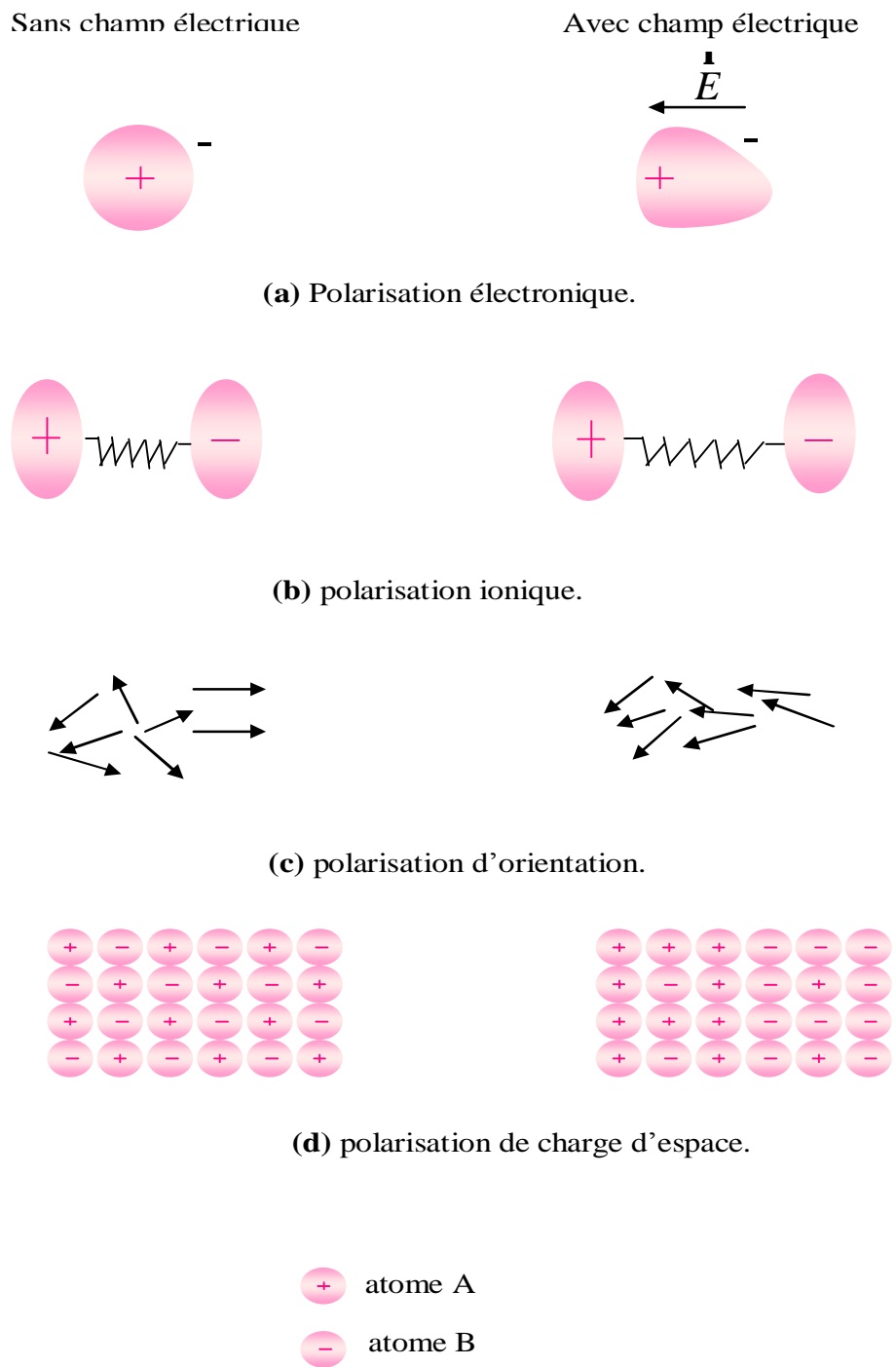
$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \dots\dots\dots \text{I.19}$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} = \vec{P} + \epsilon_0 \vec{E} \dots\dots\dots \text{I.20}$$

Où  $\epsilon_r$  est la permittivité relative (constante diélectrique) du matériau et  $\chi$  la susceptibilité diélectrique du matériau ( $\epsilon_r = 1 + \chi$ ).

Ces équations montrent que le déplacement naît de la contribution du vide ou de la contribution géométrique ( $\epsilon_0 \vec{E}$ ) et de la contribution de la polarisation du matériau  $\vec{P}$ . Cette polarisation peut provenir de quatre types de mécanismes de polarisation : électronique, ionique (atomique), dipolaire et inter-faciale (charge d'espace) [21].

- **La polarisation électronique** : elle est due à la déformation du nuage électronique entourant chaque atome. Cet effet relativement peu intense et a un temps d'établissement très court (environ  $10^{-15}$ s).
- **La polarisation ionique ou atomique** : elle est due à la distorsion par le champ électrique de l'arrangement atomique d'une molécule. L'inertie des masses mises en jeu augmente le temps de manifestation d'un facteur de  $10^3$  à  $10^4$  par rapport à la polarisation électronique.
- **La polarisation dipolaire ou d'orientation dipolaire** : si les molécules soumises au champ électrique possèdent un moment dipolaire permanent, elles ont tendance à s'orienter suivant le sens de ce champ. Le temps d'établissement est beaucoup plus important que lors du phénomène de polarisation précédemment cité et varie entre  $10^{-9}$  et  $10^5$ s en raison de la grande diversité des dipôles impliqués et de leurs environnements moléculaires.
- **La polarisation inter-faciale ou par charge d'espace** : elle est due à la présence dans le matériau de porteurs de charges (électronique ou ionique) en excès. Ces charges peuvent être intrinsèques au matériau ou injectées par les électrodes au cours de l'application du champ. Cette polarisation provient de l'accumulation de ces charges aux interfaces entre deux phases qui ont des permittivités et des conductivités différentes. Ce mécanisme induit un moment dipolaire macroscopique dont le temps d'établissement est long ( $>10^3$ s).



**Figure I-12 :** Représentation schématique des différents types de polarisation

Lorsqu'on soumet le matériau à un champ électrique dynamique, les différents types de polarisation apparaissent successivement. Pour les temps courts les entités les plus légères

arrivent à suivre le champ. En fonction du temps, les entités les plus lourdes auront le temps de réagir à la présence du champ électrique.

### **1.9 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté des généralités sur les capteurs, en particulier les capteurs d'humidité. Leur utilisation dans la surveillance de l'environnement ainsi que leurs différents types ont été également décrit. Des notions générales sur les méthodes de dépôt par plasma froid ainsi qu'une description du précurseur utilisé (HMDSO) et les propriétés physico-chimiques des films élaborés ont été présentées. En fin de ce chapitre, le phénomène d'adsorption de molécule de gaz par une surface solide a été brièvement introduit.

## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour l'élaboration des couches sensibles à la présence de vapeur d'eau et la caractérisation de la réponse du capteur élaboré à partir de ces sensibles couches. En premier lieu, nous présentons le dispositif expérimental utilisé pour déposer des films par la polymérisation d'un plasma stable à partir de la vapeur HMDSO pure ou en mélange avec de l'oxygène. En suite nous présentons le dispositif expérimental mis au point dans le cadre de ce projet de recherche, utilisé pour évaluer la réponse du capteur élaboré pour différentes variations du taux d'humidité relative (RH).

Les dispositifs expérimentaux utilisés sont constitués de :

- un réacteur plasma basse fréquence afin d'élaborer des couches minces ;
- une enceinte adaptée pour la mesure de la réponse du capteur sous une atmosphère contrôlée (pression, température et humidité relative) ;
- les mesures de la réponse en impédance et en courant à des variations de RH% ont été réalisées à l'aide d'un pont RLC de type HP 4280A et un multimètre de type Keithley 6512, respectivement ;
- la caractérisation physico-chimique a été faite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type Nicolet Avatar 360 fonctionnant dans la gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous présentons également les étapes suivies pour la manipulation du réacteur de dépôt en donnant des informations sur la gamme de variations de chaque paramètre influant sur les propriétés des films élaborés.

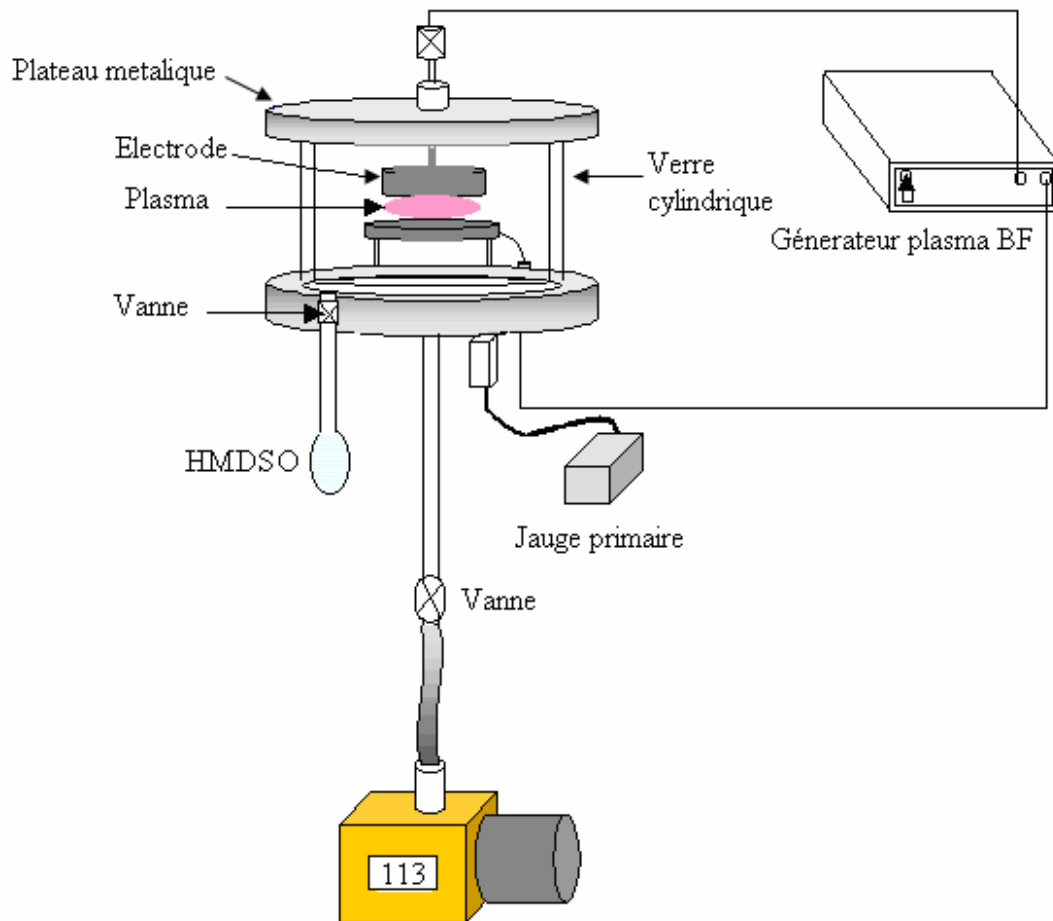
## 2.2 Description du réacteur de dépôt par plasma

La figure II-1 montre l'ensemble du dispositif expérimental permettant d'élaborer un plasma stable et de contrôler les paramètres externes de la décharge qui sont la pression, la puissance et le temps de décharge. Le dispositif est constitué d'une enceinte en verre de forme cylindrique de 260mm de hauteur et de 310mm de diamètre. Le cylindre est déposé sur un plateau métallique en aluminium de 340mm de diamètre et couvert par un autre plateau métallique de 320mm de diamètre. Les deux plateaux sont percés de divers trous afin d'établir des connexions électriques et d'introduire des gaz dans l'enceinte de façon contrôlée. Les



mesures de la pression et celles du vide dans l'enceinte, ont été effectuées par une Jauge Pirani et une pompe primaire à palettes séries 2010 CP, respectivement.

La décharge électrique est réalisée entre deux électrodes circulaires parallèles à l'aide d'un générateur plasma BF (de fréquence 19 kHz). La distance inter électrode a été maintenue fixe et égale à 25mm durant toute l'étude. Les échantillons ont été placés sur la cathode connectée au générateur basse fréquence. Cette cathode a été isolée du plateau inférieur à l'aide de téflon de diamètre inférieur. Une électrode supérieure en cuivre (anode), de 78mm de diamètre est fixée sur le plateau supérieur. Le signal délivré par le générateur plasma BF est un signal sinusoïdal de fréquence d'oscillation 19 kHz et d'une amplitude maximale de 18 Volts.



Pompe primaire à palettes série 2010 CP de l'huile ALCATEL 113

**Figure II-1** : Schéma du dispositif expérimental de dépôt par plasma

## a. Préparation des échantillons

### • Nettoyage

La propreté de la surface du substrat est une condition nécessaire préalable à toute étude de surface. Le nettoyage varie d'un type de substrat à un autre. Dans notre cas on procède au nettoyage de l'échantillon en deux étapes :

La première étape consiste à un nettoyage chimique ex-situ pour les plaquettes de verres qui permet de minimiser le nombre d'impuretés présentes sur la surface. L'échantillon est ainsi plongé successivement dans des bains trichloréthylène pour le dégraissage pendant 5 min, de l'eau distillée pendant 10 min pour le rinçage, de l'acétone pour le lavage pendant 10 min, de l'eau distillée pendant 5 min pour le rinçage, le tout sous une agitation par ultrasons. Enfin on fait sécher et stocker les plaquettes de verre [34] dans des boîtes. La même procédure de nettoyage à suivre pour les substrats de silicium, mais en remplaçant le trichloréthylène par le méthanol. Pour les substrats avec interdigite, on utilise seulement l'acétone, pour enlever les contaminants organiques et éliminer toute pollution (oxyde natif, pollution atmosphérique, impuretés de surface) qui peut s'accumuler à la surface [33].

La deuxième étape du nettoyage est faite in situ, après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte grâce à un système de pompage.

Nous avons pris soins également de bien nettoyer et de désoxyder nos substrats avant leurs utilisations dans les méthodes d'analyses.

## b. Calibrage des paramètres de décharge

La structure des films élaborés par plasma est compliquée et dépend de nombreux facteurs. Parmi ceux-ci, on compte la géométrie du réacteur, la puissance transmise au plasma, la fréquence de l'excitation électrique, la température du substrat, la pression dans l'enceinte ainsi que la nature et le débit du monomère. Dans notre cas, on s'intéresse aux paramètres extérieurs (puissance de décharge, temps de dépôt, pression totale et proportion de l'oxygène dans le mélange) afin d'évaluer leurs directes influences sur la sensibilité des couches élaborées. Au début de notre étude, nous sommes donc obligés de connaître la plage de variations de chaque paramètre de dépôt afin d'obtenir des conditions optimales permettant d'avoir un plasma stable sans étincelle. Le choix de ces variables a été justifié par une étude bibliographique mettant en évidence leur importance.

Le calibrage de chaque plage des variations a été fixé pour des raisons diverses tel que :

- Ø le temps de décharge : c'est la gamme qui permet d'avoir des épaisseurs mesurables ;
- Ø la puissance de décharge : c'est la plage où l'on pouvait facilement amorcer la décharge et l'entretenir, elle nous permet de ne pas avoir des amorçages qui détériorent les films et la poudres [34];
- Ø la pression de décharge : ce sont les valeurs qui donnent une décharge plus homogène et plus stable [34].

Les gammes de variations de ces paramètres adaptés dans notre étude sont :

- ü Le temps de décharge de 3min à 20min ;
- ü La puissance injectée entre 2 et 16 Watts ;
- ü La pression totale de 0.2 jusqu'à 1 mbar.

### c. Système de pompage

La qualité de nos films élaborés sur des différents substrats est importante. Alors il est indispensable d'avoir un bon vide avant toute opération portant sur la surface des échantillons ou plus généralement sur des matériaux sensibles à la quantité d'impuretés. Le niveau du vide a, en effet, de nombreuses répercussions sur la qualité des films. Deux pompes à palettes série 2010 CP de l'huile ALCATEL 113 et ALCATEL 110 ont été utilisées pour l'élaboration de dépôt et la mesure de la réponse du capteur sous une atmosphère contrôlée, respectivement (Figure II-1 et II-3). Pour concevoir un système de pompage adapté, il faut tenir compte des gammes de pressions voulues et de l'importance du flux gazeux.

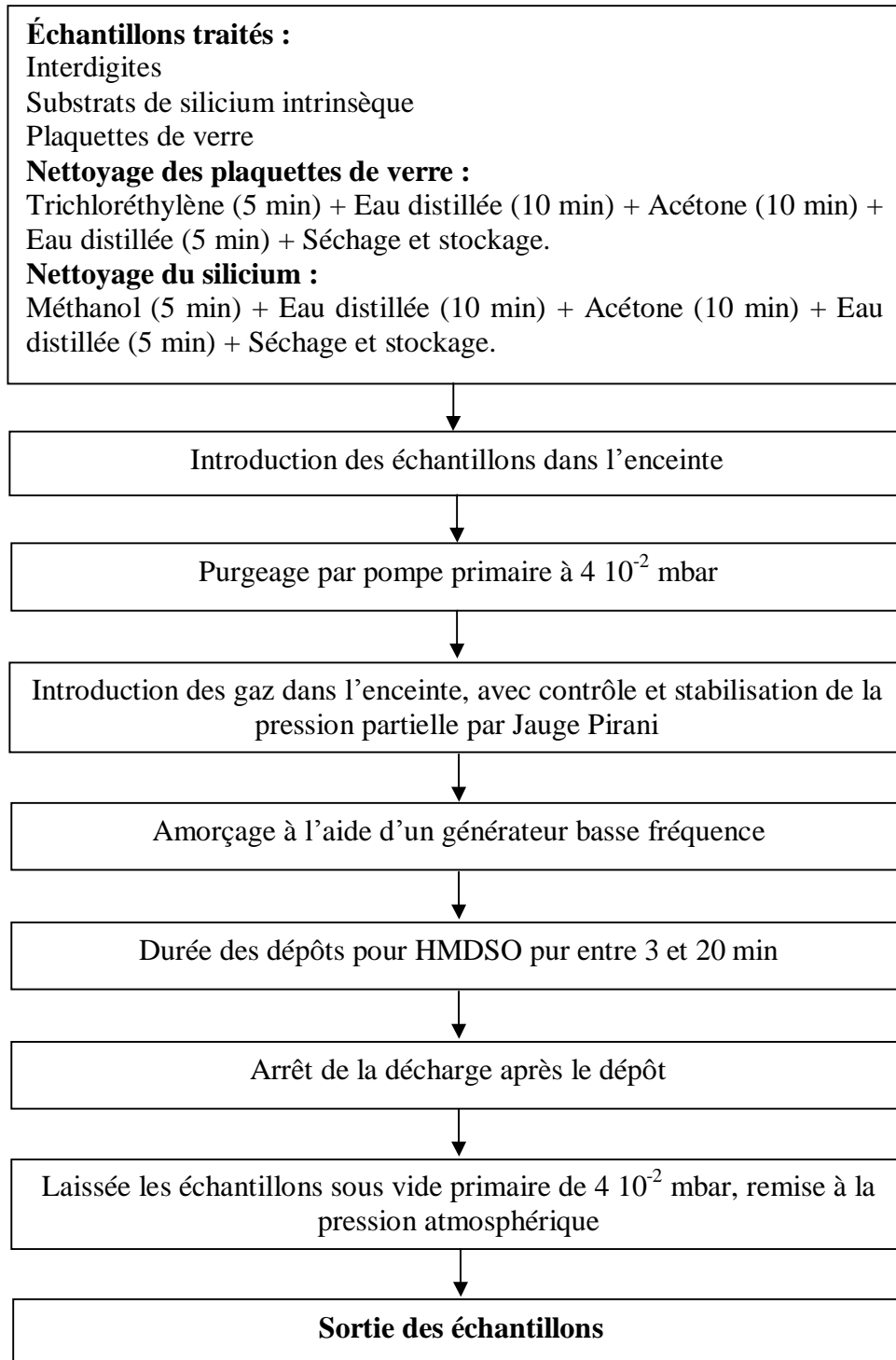
## 2.3 Procédure expérimentale pour le dépôt de couches minces

Avant chaque dépôt, le nettoyage du réacteur est nécessaire. On place les interdigite, des substrats en silicium et des plaquettes de verre nettoyées sur le porte échantillon (électrode inférieure). En suite, on réalise un vide primaire de l'ordre de  $10^{-2}$  mbar puis on injecte le gaz par le bas (HMDSO ou un mélange de HMDSO/O<sub>2</sub>). Le gaz monomère est introduit à l'aide d'une vanne micrométrique manuelle fixée au plateau métallique inférieure, tant dis que on utilise deux vannes de même type pour obtenir un mélange à une pression partielle désirée. Après la stabilisation de cette pression, on réalise de nouveau un vide à la même pression partielle désirée afin de minimiser le taux d'impureté dans l'enceinte. Cette opération est appelée opération de purgeage. Après deux opérations de purgeage, on réintroduit le monomère (HMDSO) à l'aide d'une vanne micrométrique dont la pression varie entre  $2 \cdot 10^{-1}$  et 1 mbar. On fixe la puissance de

décharge à l'aide d'un potentiomètre afin d'avoir une décharge luminescente homogène sans étincelle entre les deux électrodes. L'opération de décharge commence par l'application d'un champ électrique alternatif aux bornes des électrodes. La tension d'entretien du plasma est de l'ordre de 300 V crête à crête.

La puissance de décharge est considérée comme le produit des valeurs efficaces de la tension aux bornes des électrodes et le courant traversant la décharge (le déphasage entre la tension et le courant étant très faible dans une décharge de HMDSO). Le courant est mesuré à l'aide d'un multimètre connecté aux bornes d'une résistance de faible valeur (100  $\Omega$ ) et la tension est mesurée directement à l'aide d'un multimètre connecté aux bornes des électrodes.

Le diagramme suivant résume la procédure expérimentale de dépôt suivie pour l'élaboration de couches minces.



**Figure II-2 :** Organigramme de la procédure de manipulation pour un dépôt d'un film

Les couches sensibles ont été élaborées sur trois types de substrats.

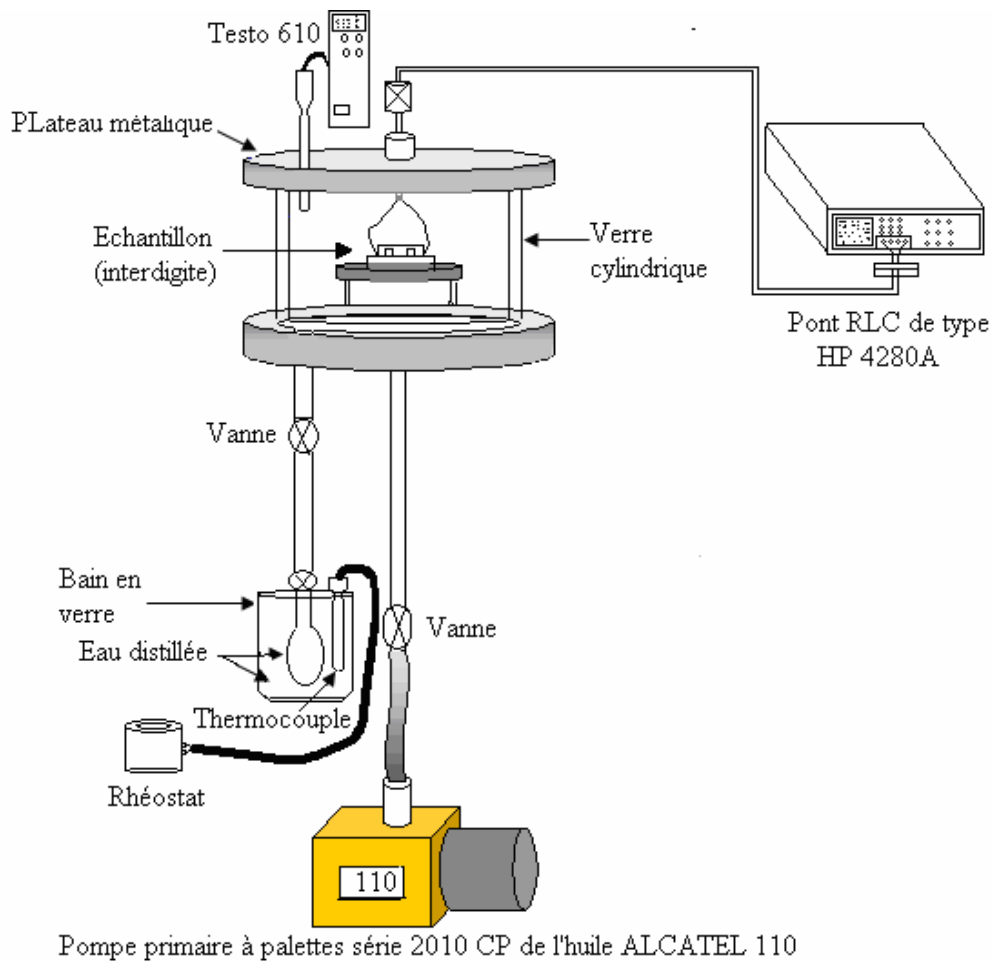
- des substrats en silicium intrinsèque pour les mesures physico-chimiques (FTIR) ;
- des plaquettes en verre pour les mesures d'épaisseur ;
- interdigite pour l'évaluation de la réponse en impédance et en courant en fonction du taux d'humidité relative.

## **2.4 Procédure expérimentale pour l'analyse électrique**

### **2.4.1 Description de l'enceinte de mesure**

La figure II-3 schématise le dispositif de caractérisation électrique mis au point dans le cadre de ce projet de recherche, servant à évaluer la réponse du capteur d'humidité fabriqué à base de film en HMDSO. Le dispositif est constitué de :

- Ü Une enceinte en verre de forme cylindrique de diamètre 160mm et de 158mm de hauteur dans le quel on a effectué nos mesures sous une atmosphère contrôlée.
- Ü Deux plateaux métalliques cylindriques en aluminium de même diamètre (200mm). A travers un trou situé sur le plateau supérieur est adaptée une sonde de mesure de l'humidité relative (RH). La sonde est reliée à un appareil de mesure de RH et de température de type Testo 610. La vapeur d'eau est introduite via un autre trou situé sur le plateau inférieur après évaporation de l'eau distillée contenue dans une bouteille chauffée à une température de 50°C. La vapeur d'eau est introduite dans l'enceinte de mesure par l'intermédiaire d'une vanne micrométrique afin de bien contrôler le taux d'humidité relative. Toute la canalisation traversée par la vapeur d'eau a été également chauffée à 40°C afin d'éviter toute possibilité de condensation de la vapeur d'eau.
- Ü Les mesures de la réponse du capteur en impédance et en courant à des variations de RH ont été réalisées à l'aide d'un pont RLC modèle HP4280A et un multimètre de type Keithley 6512, respectivement. Toutes les mesures ont été effectuées en mode d'absorption et de désorption afin d'évaluer la réversibilité (hystérésis) du capteur élaboré à base de film en HMDSO.
- Ü Une pompe primaire « série CP 2010 à l'huile ALCATEL 110 » utilisée pour le contrôle de l'humidité relative en mode d'absorption et de désorption.



**Figure II-3** : Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les mesures électriques

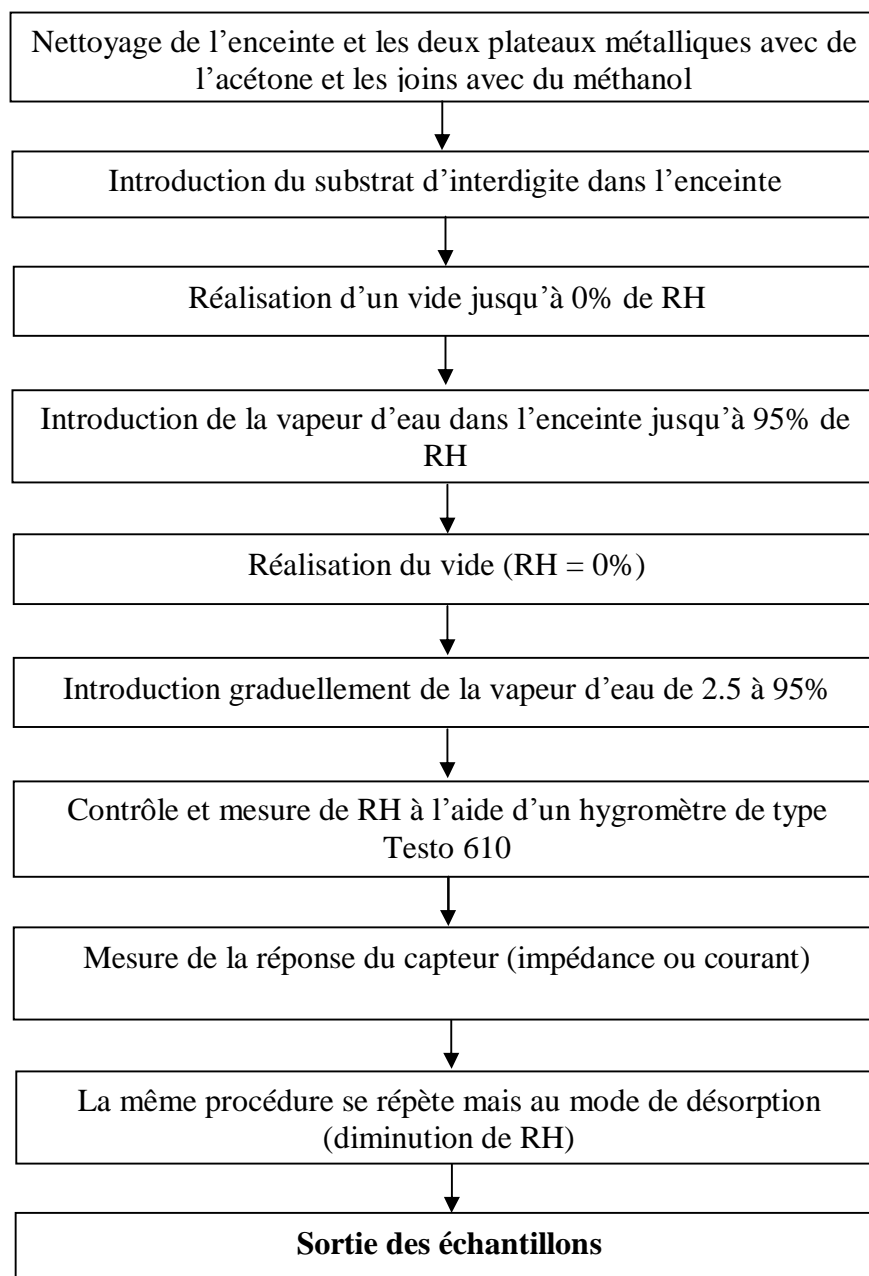
#### 2.4.2 Procédure expérimentale de l'analyse de la réponse électrique

Avant l'opération de mesure, on procède d'abord au nettoyage des deux plateaux et le cylindre de verre avec de l'acétone et les joints avec du méthanol. Après l'introduction de l'échantillon dans l'enceinte de mesure, on réalise un vide jusqu'à atteindre une valeur de RH égale à 0%. Puis on enclenche le chauffage entre 32 et 40°C de l'enceinte et la canalisation à l'aide d'un ruban chauffant alimenté par un rhéostat en évitant toute condensation. Ainsi que la bouteille, contenant de l'eau distillée, est chauffée entre 40 et 54°C avec un autre rhéostat. Avant l'opération de mesure, on introduit la vapeur d'eau dans l'enceinte jusqu'à atteindre un pourcentage de 95%, puis on réalise de nouveau le vide dans l'enceinte. Les mesures de l'impédance ont été réalisées avec une tension et une fréquence d'excitation fixées à 3 Volts et 1 kHz, respectivement. Les variations de l'impédance ont été mesurées en fonction du taux

d'humidité relative allant de 2.5 à 95 %. Pour atteindre un taux d'humidité voulu, on augmente graduellement le pourcentage avec un pas de 5 % grâce à une vanne micrométrique.

Concernant les mesures du courant électrique, nous avons utilisé un circuit série comprenant un multimètre pour la mesure du courant et une alimentation extérieure pour la polarisation de l'échantillon. Les variations du courant ont été enregistrées avec des taux de RH allant de 2.5 à 95 % et une tension d'alimentation fixe à 5 Volts. Avant le relevé de chaque mesure, on laisse le système se stabilise pendant 1 minute afin d'atteindre le régime permanent.

La procédure expérimentale suivie pour l'évaluation de la réponse du capteur à des variations de RH est représentée sur l'organigramme suivant :



**Figure II-4 :** Organigramme de la procédure de l'analyse électrique

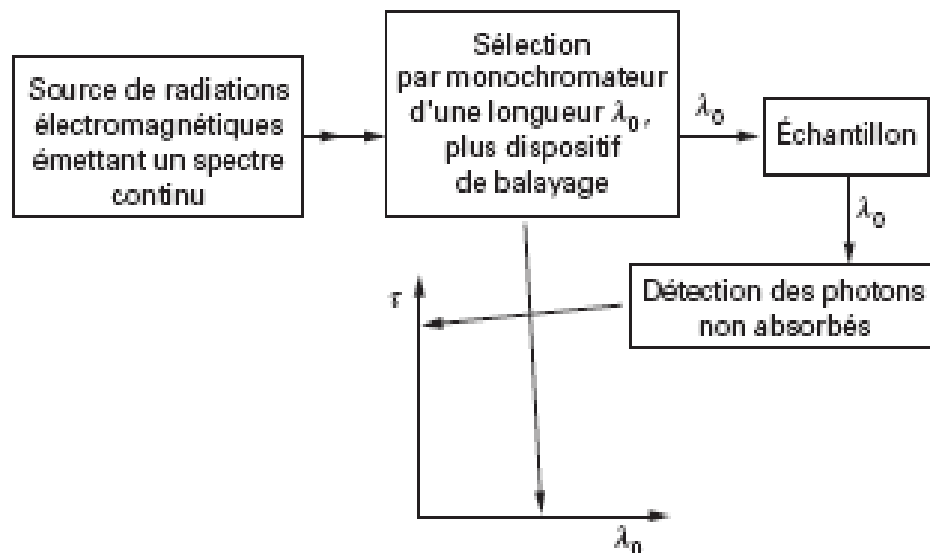


## 2.5 Analyse physico-chimiques

Pour évaluer l'effet de chaque paramètre de décharge sur la sensibilité des couches déposées à la présence de vapeur d'eau, nous avons procédé à une analyse physico-chimique des films déposés afin d'établir des corrélations possibles entre la composition chimique de ces couches déposées et leurs réponse en impédance et en courant à des variation de RH. L'analyse physico-chimique a été réalisée à laide de la technique d'analyse FTIR (Fourier Transform Infrarouge).

### a) Principe

Le principe d'un spectrophotomètre classique peut être décrit par le montage optique suivant : un corps solide incandescent émet un spectre continu de radiations infrarouges séparées par un système dispersif (prisme ou réseau) et détectées par un récepteur thermique. Le signal est, après amplification, enregistré en fonction de la fréquence du rayonnement incident. L'échantillon à analyser peut être placé avant ou après le système dispersif, selon le type de spectrophotomètre. Le schéma correspondant à ce montage est donné en figure II-5.



**Figure II-5** : Schéma simplifié d'un spectromètre infrarouge [39]

Le rapport  $T$  de la puissance radiante  $P$  mesurée en présence de l'échantillon à la puissance radiante  $P_0$  mesurée sans substance à analyser, est le facteur de transmission (transmittance) de l'échantillon.

Les analyses physico-chimiques des films élaborés par plasma basse fréquence à partir de vapeurs de HMDSO pures et en mélange avec de l'oxygène, ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FTIR du type Nicolet Avatar 360 travaillant dans une gamme de nombre d'ondes s'étendant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , caractérisé par un simple faisceau à transformée de Fourier et une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectromètre infrarouge composé de [39] :

- une source infrarouge ;
- un emplacement échantillon ;
- un monochromateur avec réseaux et filtres passe-bande ;
- un détecteur ;
- une unité électronique ;
- un enregistreur.

L'enregistrement du spectre a été effectué dans la région spectrale située entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont placés entre la source et le monochromateur de façon que l'émission propre de l'échantillon soit éliminée. Avec un tel instrument, l'obtention du spectre de transmission d'un échantillon nécessite trois étapes :

- Ü l'enregistrement du spectre de référence du silicium intrinsèque connue sous le nom de « background » ;
- Ü l'enregistrement du spectre du silicium intrinsèque avec dépôt ;
- Ü le calcul, point par point, du rapport de ces deux courbes précédentes.

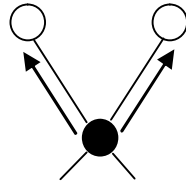
### **b) Les différents modes de vibrations**

Les atomes formant les molécules sont reliés entre eux par des liaisons chimiques. Celles-ci peuvent être étirées, fléchies, subies une torsion axiale ou encore vibrées latéralement. Tous ces déplacements satisfont l'approximation qui consiste à considérer la molécule comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques. Ces oscillateurs peuvent être mis en résonance par une perturbation de leur état d'équilibre. La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet d'étudier et de caractériser ce type de vibrations.

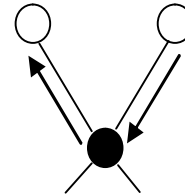
L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde excitatrice appartient au domaine infrarouge ( $\lambda$  entre 2.5 et 15  $\mu\text{m}$ ) [21].

*i. Mode de l'élongation*

Le mode de vibration de valence correspond à un déplacement des atomes suivant l'axe de la liaison. Les élongations sont de type symétriques et antisymétriques



**Symétrique**



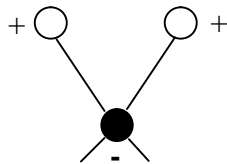
**Antisymétrique**

**Figure IV-6-a : Mode d'élongation**

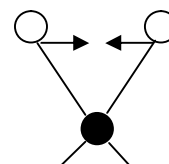
*ii. Mode de déformation*

Il existe quatre types de modes de déformation :

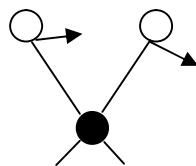
- deux déformation dans le plan : - Cisaillement  
- Rotation
- deux déformation hors du plan : - Torsion  
- Balancement



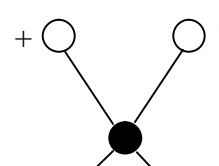
**Rotation (hors du plan)**



**Cisaillement (dans le plan)**



**Torsion (hors du plan)**



**Balancement (dans le plan)**

**Figure IV-6-b : Mode de déformation**

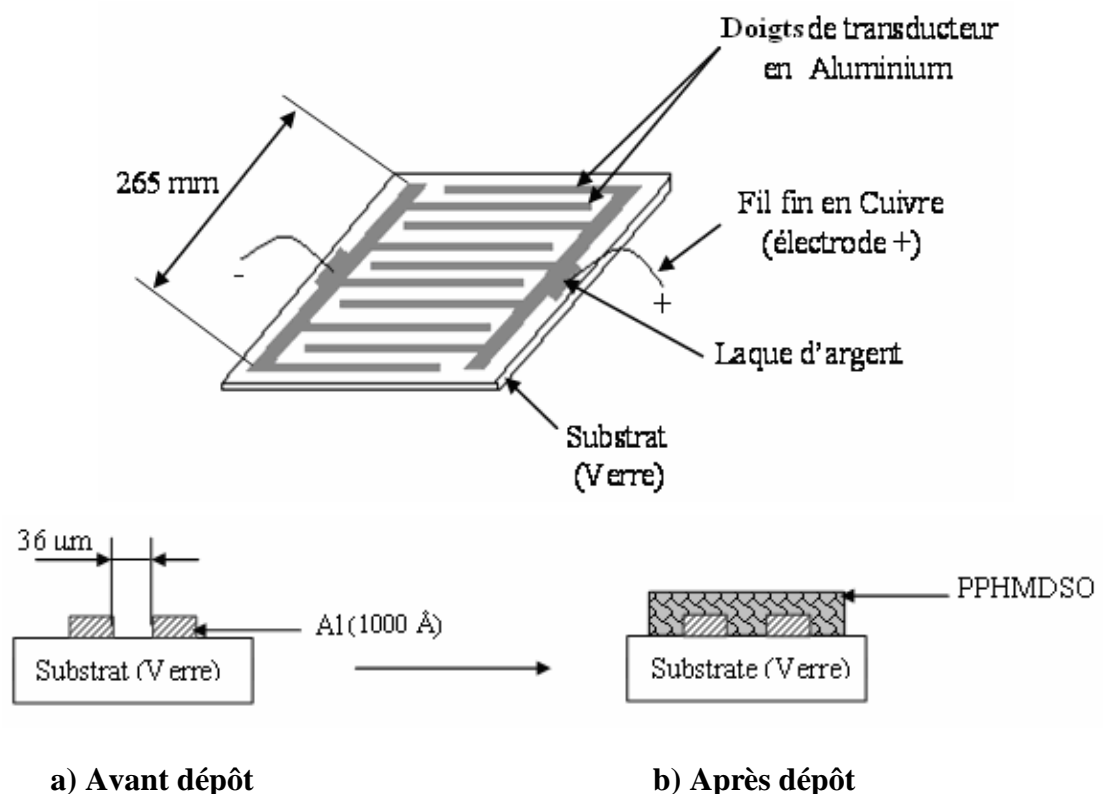
## **2.6 Conclusion**

La procédure de dépôt de couches sensibles à la présence de vapeurs d'eau, utilisant la technique PECVD, a été décrite en détails. La procédure d'analyse électrique permettant d'évaluer la réponse du capteur élaboré à base de film en HMDSO à des variations de RH, a été également introduite. Enfin, la technique FTIR utilisée pour l'analyse physico-chimique des films déposés a été brièvement présentée.

### 3.1 Introduction

Afin d'obtenir des conditions optimales qui permettent de vérifier les caractéristiques principales d'un capteur d'humidité (le temps de réponse, l'hystérésis, la linéarité, la sélectivité, le vieillissement et la stabilité), nous nous sommes intéressés dans cette partie à étudier en détail l'influence des paramètres de décharge plasma (l'épaisseur de la couche sensible, la puissance de décharge, proportion de l'oxygène dans le mélange et la pression totale du gaz) sur les propriétés du capteur d'humidité élaboré à base des films HMDSO. La sensibilité ainsi que le pouvoir d'absorption des couches élaborées par plasma ont été évalués pour une gamme d'humidité relative (RH) allant de 2.5 jusqu'à 95 %.

La structure permettant de détecter la présence des molécules de vapeur d'eau est schématisée sur la figure III-1. Les couches sensibles ont été déposées sur des interdigites en aluminium évaporé sur des substrats en verre. Avant le dépôt des couches sensibles, les deux extrémités des doigts sont reliées à des fils en cuivre au moyen d'une colle conductrice afin de polariser le capteur après le dépôt.



**Figure III-1:** Structure du capteur de molécules d'eau

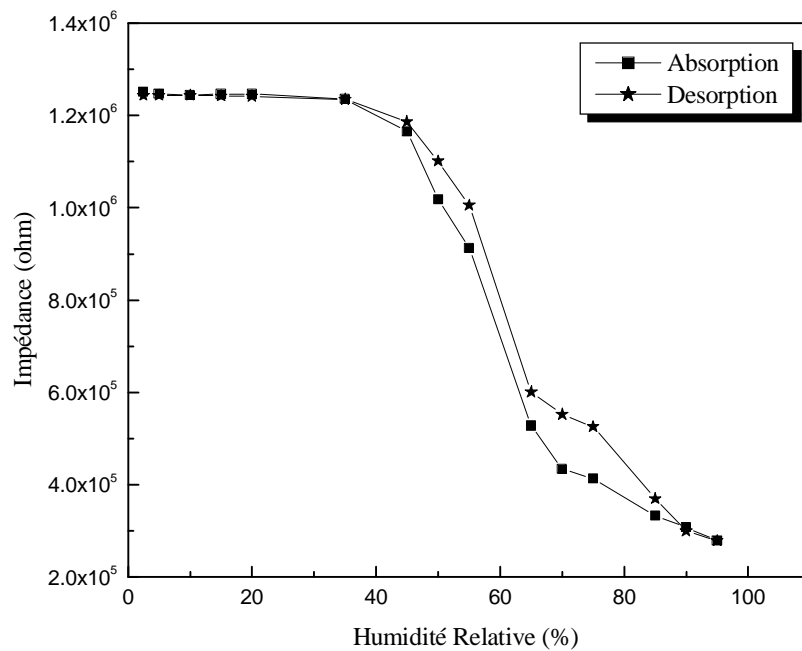
Après l'élaboration de la couche sensible par la polymérisation plasma à partir du monomère HMDSO, la structure obtenue correspond à un capteur d'humidité du type résistive. Dans le cas de ce type de capteur, généralement la détection électrique est basée sur les changements de l'impédance due à l'absorption des molécules de gaz. La sensibilité a été évaluée par la mesure de l'intensité du courant traversant la structure et l'impédance électrique correspondante.

### **3.2 Evolution de la sensibilité du capteur pour une couche déposée à partir de vapeur de HMDSO pur en fonction du RH**

La figure III-2 représente l'évolution de la réponse en impédance du capteur d'humidité élaboré à base d'une couche mince de 215 nm d'épaisseur, déposée par plasma basse fréquence à partir de vapeur de HMDSO pur, une pression totale de 0.4 mbar et une puissance de décharge de 8Watts en fonction du taux d'humidité relative (RH). La mesure a été effectuée à une température de 25°C, sous une tension de 3 V et une fréquence de 1 KHz et une humidité relative (RH) variant de 2.5 à 95 %. Entre 2.5 et 20% de RH, les mesures montrent que la couche déposée était peu sensible à la présence des molécules d'eau. Le capteur élaboré à base de pure vapeur HMDSO ne montre aucun changement visible de l'impédance électrique, dont la valeur de cette dernière est aux environs de  $10^6 \Omega$ . Le comportement d'insensibilité observé pour les faibles taux d'humidité RH, peut être dû à la présence des groupements polaires à caractère hydrophile qui empêchent la pénétration des molécules d'eau dans le volume du film à travers les pores présents à la surface, donc le coefficient de diffusion prend des petites valeurs pour les faibles concentrations des molécules d'eau [20]. Cependant lorsque le taux d'humidité augmente au delà de 40%, la valeur de l'impédance électrique décroît significativement jusqu'à atteindre une valeur minimale de  $10^4 \Omega$ . Ce comportement a été également observé sur des capteurs basés sur des films mince de silica aerogel [40]. L'interprétation de la réponse en impédance du capteur est basée sur le processus de diffusion des molécules d'eau à travers la présence possible des pores dans le film déposé. L'application d'un champ électrique provoque la dissociation de la molécule d'eau. Par conséquent, la diminution de l'impédance du capteur avec l'augmentation du taux d'humidité relative est due à la dissociation de la molécule d'eau en ions mobiles  $H^+$  et  $OH^-$ . Ces ions pénètrent à l'intérieur du volume du film déposé par phénomène de diffusion avec une vitesse plus grande pour les  $H^+$  à cause de leurs concentrations et leurs faibles poids qui introduit une mobilité plus grande que d'autres ions mobiles [20]. Donc la forte présence des ions  $H^+$  peut contribuer à la décroissance de la résistance du film au taux d'humidité relative

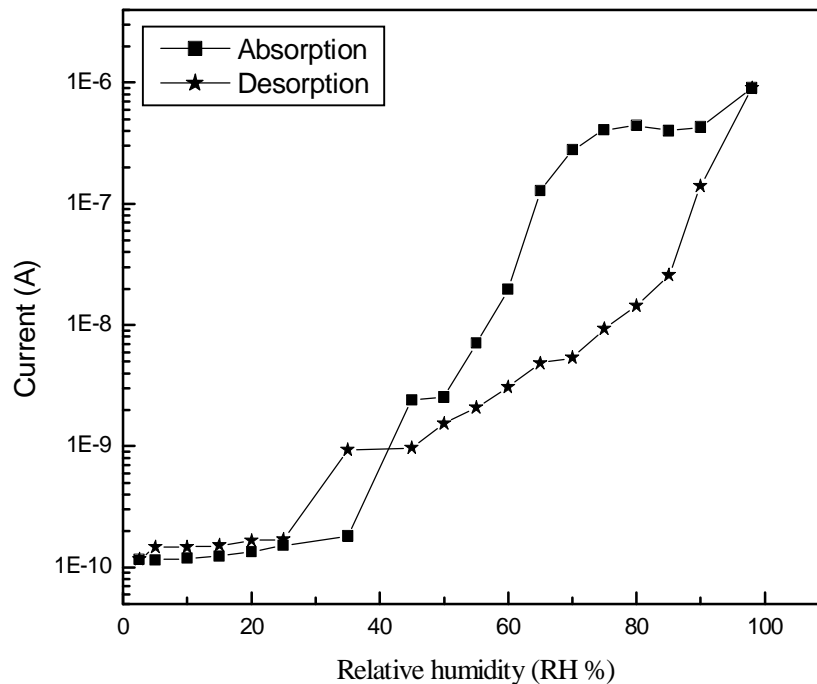
élevé. Lorsque les chaînes des films deviennent suffisamment hydratées (mouillées), on obtient une saturation dans les valeurs de l'impédance [3].

La figure III-2 présente l'évolution de la réponse en impédance du capteur d'humidité en une absorption et de désorption mode en fonction de RH. On remarque que le détecteur possède une faible hystérésis inférieure à 6%, cela montre que la réversibilité (absorption/désorption) peut être rapidement atteinte avec ce type de capteur. Cette valeur d'hystérésis peut être considérée comme acceptable en comparant avec celle des capteurs d'humidité commerciaux, qui varie de 1.2 à 5% [18]. Ce phénomène d'hystérésis est dû à l'existence de deux processus d'absorption, qui sont la chimisorption et la physisorption. Pendant la phase d'absorption, la conduction ionique est due à la contribution des deux processus, où une très petite fraction de molécules d'eau est chimisorbée à la surface du film par mécanisme de dissociation et l'autre proportion de molécules d'eau est physisorbée à travers les pores présents à la surface du film par phénomène de diffusion [18]. Par contre, pendant la phase de désorption, la physisorption de molécules d'eau est seulement responsable de la conduction ionique [18].



**Figure III-2:** Evolution de la réponse en impédance du capteur en fonction de RH

La réponse en courant à des variations du taux d'humidité (RH) du capteur élaboré par la polymérisation plasma à partir de vapeur de HMDSO pur est représentée en mode d'absorption et de désorption sur la figure III-3. Pour les faibles taux de RH, la réponse en courant ne montre aucun changement visible. Ce comportement peut être expliqué par la faible proportion des protons qui peuvent être transférés vers des molécules d'eau adjacentes afin d'initier une conduction ionique [41]. Cependant, pour des taux d'humidité élevés (35-90%), une croissance abrupte du courant a été détectée. L'intensité du courant change de  $10^{-10}$  A à  $10^{-6}$  A dans le domaine exploré de RH. Ces résultats indiquent que le capteur d'humidité basé sur les films d'HMDSO exhibe une meilleure sensibilité à la présence des molécules d'eau en comparaison avec celle des capteurs basés sur le poly(p-diéthynylbenzène) et le poly(monosubstitué)acétylène [22, 41].



**Figure III-3:** Réponse en courant à des variations de RH

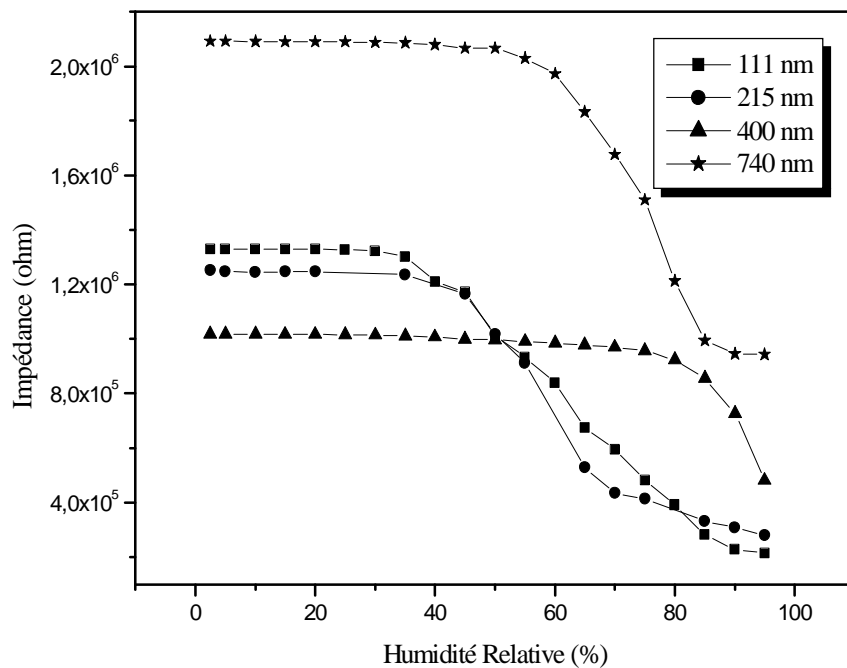
### 3.3 Etude de l'effet de l'épaisseur de la couche déposée sur la sensibilité du capteur

Sur la figure III-4 sont reportées les variations de la réponse en impédance des films élaborés à partir de 100% HMDSO en fonction d'humidité relative pour différentes valeurs de l'épaisseur en gardant les autres paramètres constants (une puissance de décharge de 8 Watts et une pression totale de 0.4 mbar). Nous remarquons d'une part que l'impédance augmente avec



l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible et d'autre part la valeur de l'impédance pour chaque épaisseur varie dans une gamme de  $10^6$  à  $10^4 \Omega$  dans toute la plage de RH explorée (de 2.5 jusqu'à 95%). Nous remarquons également, que pour les faibles taux d'humidité, l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible augmente le domaine d'insensibilité du capteur et mène vers une valeur élevée de l'impédance du capteur (de l'ordre de  $10^6 \Omega$ ). Tandis que, pour les RH élevés, l'impédance décroît significativement avec l'augmentation de RH jusqu'à atteindre une saturation pour les taux d'humidité relative supérieur à 80%. De plus, une augmentation de la pente de décroissance de l'impédance avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible a été clairement observée.

L'augmentation de l'impédance du capteur avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible peut être attribuée à la densification du film déposé due à la diminution de la proportion et/ou la section des pores à travers les quelles les molécules d'eau peuvent diffuser. Suite à l'empêchement de la pénétration des molécules d'eau et l'interaction entre ces molécules et les groupements polaires à caractère hydrophile existant à la surface des films élaborés, le coefficient de diffusion aura une faible valeur pour les basses concentrations de molécules d'eau.

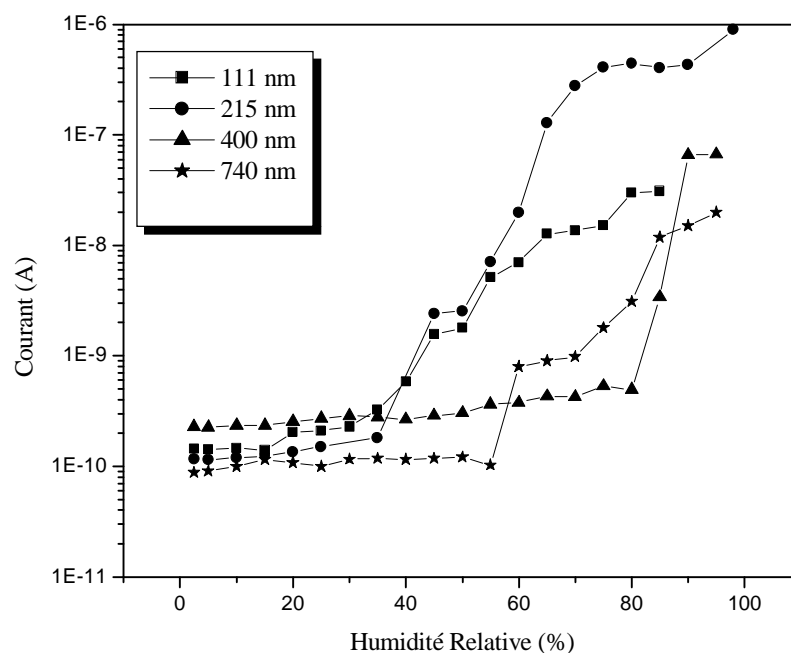


**Figure III-4:** Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse en impédance du capteur

La figure III-5 représente l'effet de l'épaisseur de couche sensible sur la réponse en courant du détecteur d'humidité pour une gamme de RH allant de 2.5 à 90%. Les films ont été

élaborés à partir de pure vapeur HMDSO, une pression constante de 0.4mbar, une puissance de 8W et un temps de décharge différent. Les résultats montrent que les réponses en courant des capteurs élaborés avec différentes épaisseurs de la couche sensible suivent pratiquement la même allure. On remarque que le courant augmente avec l'augmentation du taux de l'humidité relative pour les différentes structures. Cette augmentation est due à l'amélioration de la conductivité du film avec l'élévation du taux d'humidité relative RH. Signalons que l'amélioration de la conductivité est attribuée à la conduction ionique induit par l'humidité [2]. Cependant, les résultats montrent également que lorsque l'épaisseur augmente, le courant décroît. Par exemple, pour un même taux d'humidité, l'intensité du courant diminue de  $10^{-6}$ A pour un capteur élaboré avec une couche d'épaisseur 215 nm à  $10^{-9}$ A pour une autre couche d'épaisseur 740 nm. La diminution de la sensibilité du capteur est due fort probablement à la diminution de la perméabilité du film avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche déposée. Ce résultat est en bon accord avec ceux reportés par plusieurs auteurs dans la littérature [42]. L'évolution de la réponse en impédance du capteur en fonction des variations de RH montre une bonne corrélation avec l'évolution de la réponse en courant.

De ces résultats, on peut conclure que la sensibilité du capteur diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible. Cette observation permet de déduire que l'augmentation de l'épaisseur provoque une densification du film par conséquent une diminution du nombre ou de section des pores dans les films déposés.

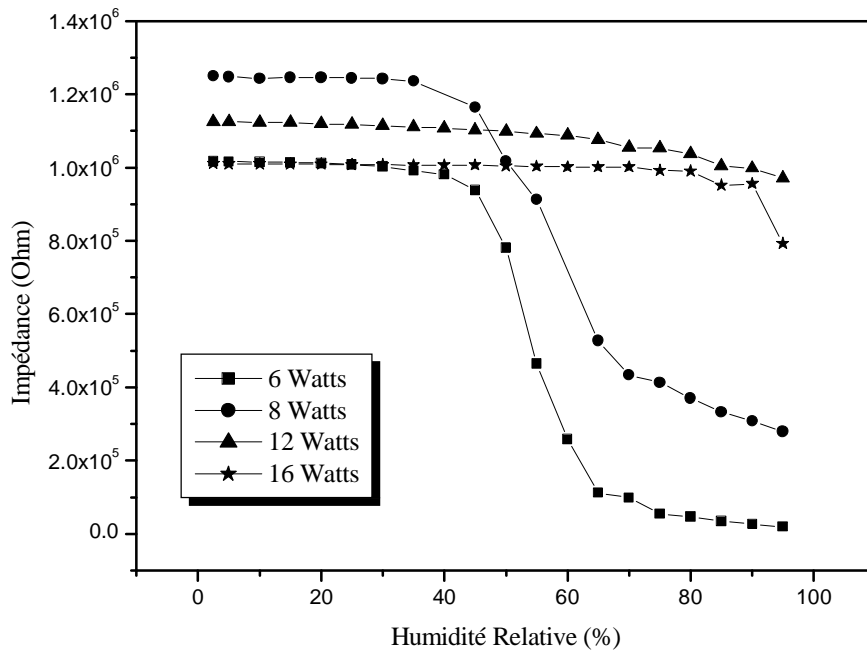


**Figure III.5:** Effet de l'épaisseur de la couche sensible sur la réponse en courant du capteur

### 3.4. Etude de l'effet de la puissance de décharge sur la sensibilité du capteur

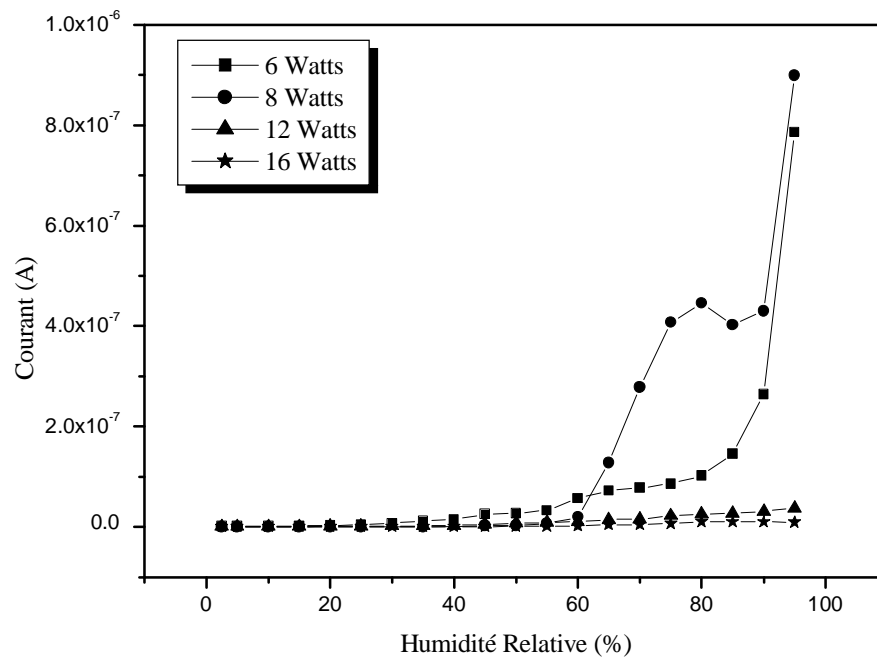
Dans cette étude la pression totale et le temps de décharge ont été maintenus fixe à 0.4 mbar et 5 min respectivement. La figure III-6 représente les variations de la réponse en impédance du capteur en fonction du taux d'humidité pour des puissances de décharge variant de 6 à 16 W. A partir de la figure III.6, on observe clairement que l'augmentation de la puissance de décharge diminue le pouvoir d'absorption des couches déposées. Pour une puissance de décharge de 6 W, une augmentation du pouvoir d'adsorption de molécules d'eau a été clairement détectée. Cette augmentation est fort probablement due à la nature chimique de la surface notamment à la présence des sites hydrophiles [43]. Concernant la décroissance de l'impédance du capteur en fonction du taux d'humidité relative, on peut expliquer ce comportement par la diminution de la résistivité de la couche sensible avec l'augmentation du nombre des ions mobiles [20]. Cependant, lorsqu'on augmente la puissance de la décharge plasma, le domaine d'insensibilité du capteur augmente significativement. Cette diminution du pouvoir d'absorption des films déposés avec l'augmentation de la puissance de décharge est due fort probablement à la densification des couches déposées. Ce dernier comportement peut être expliqué par le fait que, l'augmentation de la puissance de décharge se traduit par une augmentation du degré de dissociation de la molécule du monomère pendant la croissance du film. L'augmentation du degré de dissociation produit des groupements plus petits pour former un film dense à partir de la formation des groupements organiques tels que SiH et SiCH<sub>3</sub> et la diminution des groupements SiOH (voir chapitre suivant). Ces groupements sont fortement condensables en raison de leurs structures fortement polaires [44]. Ce comportement est en bon accord avec les travaux reportés dans la littérature concernant l'élaboration des couches minces à partir de vapeur HMDSO. Ces travaux montrent bien que l'augmentation de la puissance de décharge mène des films hautement réticulés (cross linking) [43]. Kraus et al [1] ont développé un capteur d'humidité du type capacitive à base de films élaboré à partir de vapeur HMDSN. Leurs travaux ont montré qu'une grande proportion des groupements polaires sur la surface du film et un faible degré de réticulation améliore nettement la sensibilité du capteur.

Pour une puissance de décharge supérieure à 12 W, les couches élaborées deviennent pratiquement insensible à la présence de vapeur d'eau.



**Figure III-6:** Effet de la puissance de décharge plasma sur la réponse en impédance du capteur

La figure III-7 représente l'évolution de la réponse en courant du capteur élaboré à partir de couches minces déposées par plasma avec différentes puissances de décharge. Les autres paramètres de décharge ont été maintenus constants (une pression totale de 0.4 mbar et un temps de décharge de 5 min). Ces résultats sont en bonne corrélation avec celle de la réponse en impédance. Ils montrent clairement que le pouvoir d'absorption des molécules d'eau des couches déposées est sévèrement affecté par l'augmentation de la puissance de décharge.

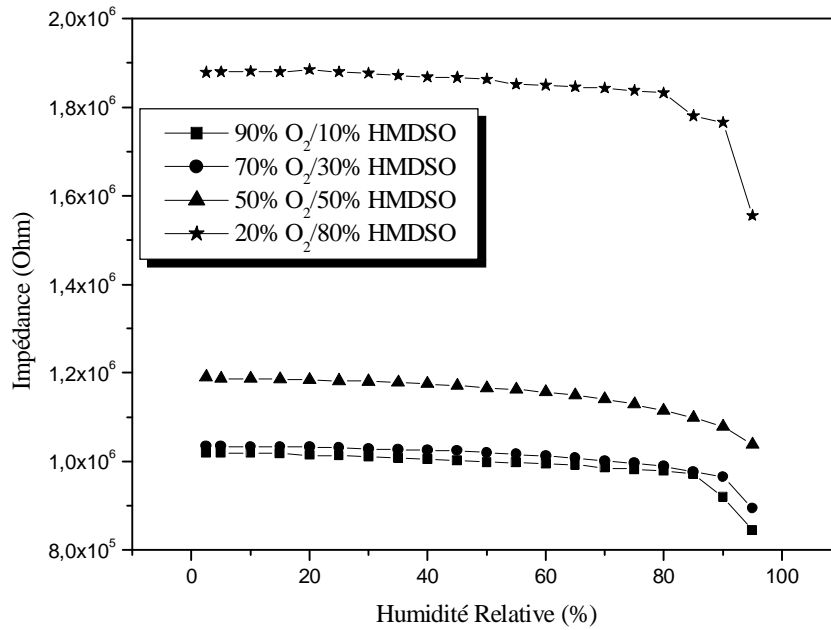


**Figure III-7:** Effet de la puissance de décharge plasma sur la réponse en courant du capteur

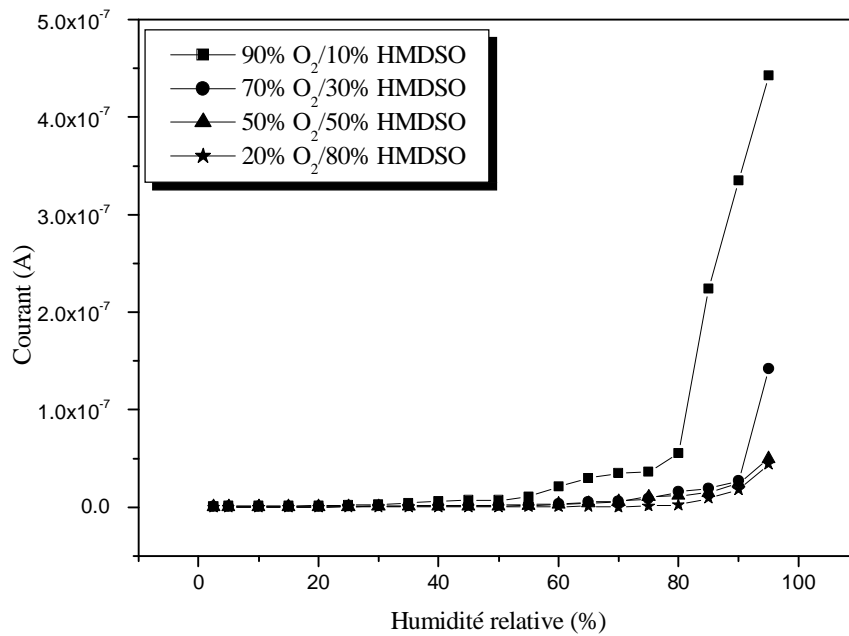
### 3.5 Effet de l'addition de l'oxygène avec de l'HMDSO sur la sensibilité des films déposés

Notre intérêt dans ce projet de recherche consiste à trouver des conditions de décharge optimale afin d'élaborer une couche sensible à la présence de vapeur d'eau pour une large gamme de RH et avec une faible hystérésis. Pour cela, l'effet de l'addition de l'oxygène avec le monomère HMDSO pendant la polymérisation plasma sur le pouvoir d'absorption des couches déposées a été également envisagé dans cette partie. Les films ont été élaborés avec une pression totale de 0.4 mbar, une puissance de 10 W et un temps de décharge de 10min. Le taux d'oxygène a été varié de 20 à 90%. La mixture du monomère avec un pourcentage de l'oxygène mène vers une amélioration très nette de la réponse en impédance du capteur. La figure III-8 montre que lorsque le taux d'oxygène dans le mélange augmente, la valeur de l'impédance diminue jusqu'à atteindre la valeur de  $8 \cdot 10^5 \Omega$ . La diminution de l'impédance entraîne une augmentation du courant dans le capteur avec le taux d'oxygène dans le mélange, comme le montre la figure III-9. Cette amélioration de la sensibilité du capteur est probablement due à la présence des groupements polaires à caractère hydrophile à la surface de la couche déposée. Ces groupements polaires rendent le matériau plus mouillable et par conséquent augmentent le pouvoir

d'absorption des films déposés. Ces résultats sont en bon accord avec celle publiés dans la littérature concernant le capteur d'humidité à base de HMDSN [1].



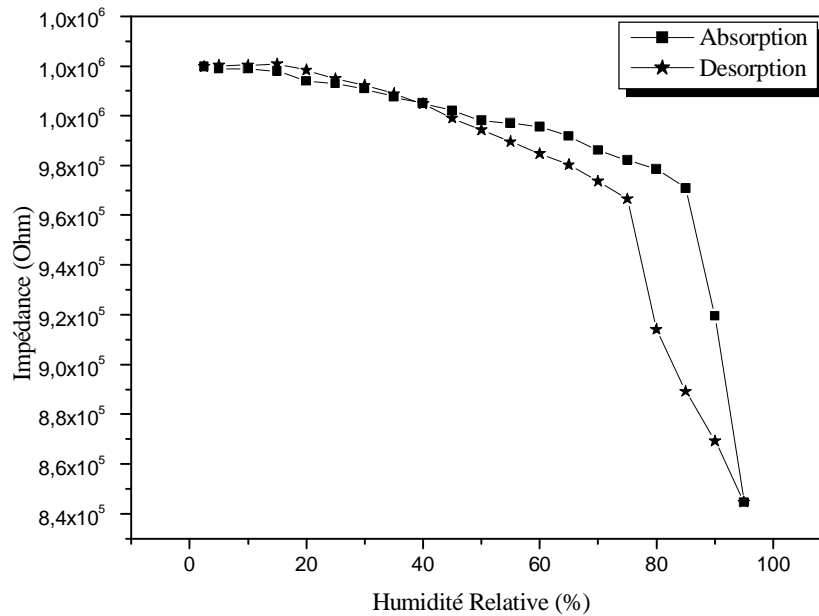
**Figure III-8:** Effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse en impédance du capteur



**Figure III-9:** Effet de l'addition de l'oxygène sur la réponse en courant du capteur

En plus de l'amélioration de la sensibilité du capteur, la figure III-10 montre clairement que l'allure de la réponse en impédance à des variations de RH en mode absorption diffère

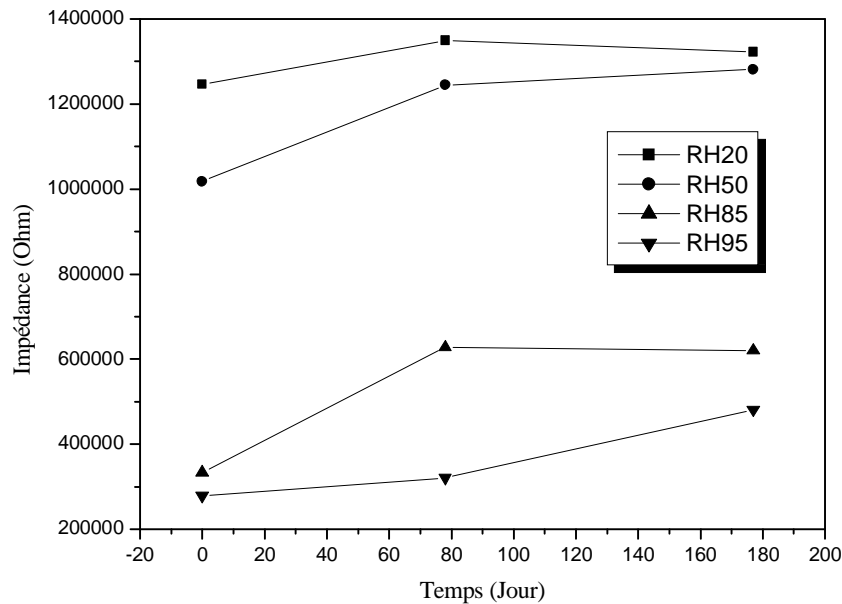
légèrement avec celle du mode de désorption ce qui veut dire que la réversibilité absorption/désorption est facilement atteinte. Donc l'ajout de l'oxygène avec le monomère améliore l'hystérésis du capteur à base de film HMDSO.



**Figure III-10:** Variation de l'impédance d'un capteur élaboré avec une mixture O<sub>2</sub>/HMDSO (90% O<sub>2</sub>, 10% HMDSO) en absorption et désorption

### 3.6 Effet de la durée du stockage sur la sensibilité des couches élaborées (Vieillessement)

Afin d'évaluer l'effet du vieillissement sur la sensibilité des capteurs élaborés à base des films HMDSO, les échantillons ont été stockés dans des boîtes à pression atmosphérique et une température ambiante, pour des durées allant jusqu'à 180 jours. La figure III-11 illustre l'effet de la durée du stockage sur la variation de la réponse en impédance pour un film élaboré à partir de vapeurs de HMDSO seules à une puissance de décharge de 8 watts, une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 215 nm en fonction du taux d'humidité relative variant entre 20 et 95%.



**Figure III-11:** Effet de la durée du stockage sur la variation de la réponse en impédance pour un film élaboré à partir de HMDSO pur à une puissance de décharge de 8 watts, une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 215 nm en fonction du temps de stockage

Les résultats montrent que la valeur de l'impédance augmente légèrement avec la durée de stockage pour toute la gamme de RH explorée. De cette observation on peut conclure que le phénomène de vieillissement affecte très largement le pouvoir d'absorption des couches déposées et par conséquent, les films déposés peuvent être considérés comme chimiquement stables.

### 3.7 Conclusion

De ces résultats, on peut conclure que la sensibilité du capteur diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche sensible. L'augmentation de l'épaisseur provoque une diminution du nombre de pores dans les films déposés. L'augmentation de la puissance de décharge provoque également une diminution de la sensibilité du capteur due à une densification des films déposés. Cependant, l'addition de l'oxygène avec de l'HMDSO pendant la décharge augmente sensiblement le pouvoir d'absorption des couches élaborées.



#### 4.1 Introduction

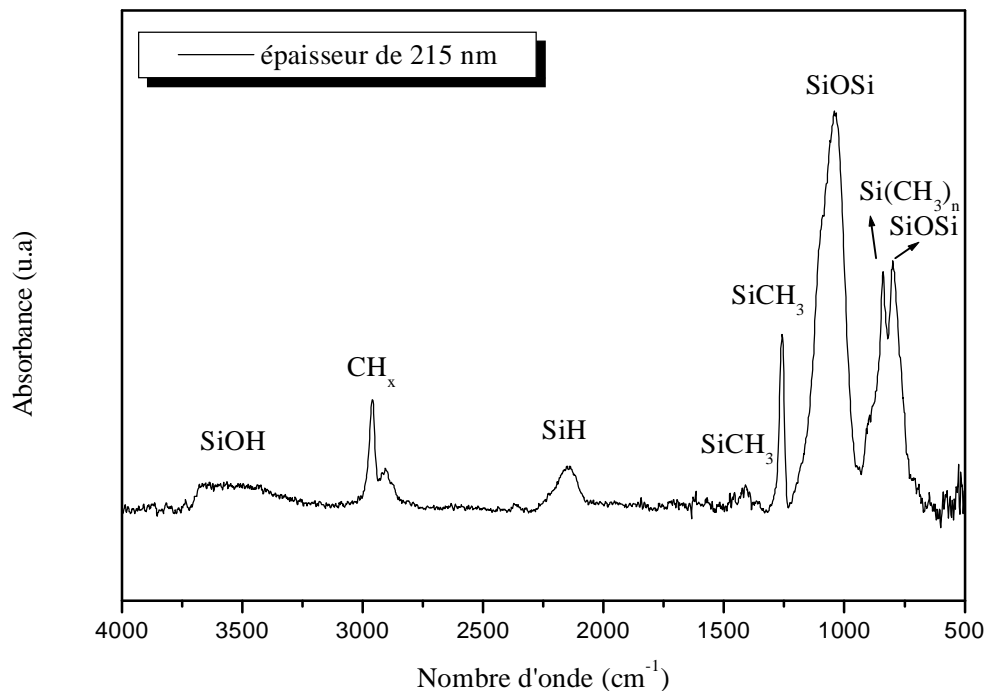
Ce chapitre a pour but d'étudier l'effet de certains paramètres de décharge sur les propriétés physico-chimiques des films élaborés par la polymérisation plasma des couches sensibles aux vapeurs d'eau. Nous nous intéresserons dans cette étude à l'analyse des spectres FTIR obtenus pour des films élaborés par plasma pour différents paramètres de décharge, afin d'identifier les groupements affectant directement le pouvoir d'absorption d'humidité des couches déposées.

La spectroscopie infrarouge met en jeu des échanges d'énergie entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. L'analyse par cette technique permet la détection des liaisons chimiques moléculaires existants entre les différents éléments composant le film ainsi que l'identification des nouvelles entités qui peuvent se présenter. Par conséquent, on obtient un spectre représentant l'intensité d'absorption (ou de transmission) des pics de vibration des liaisons chimiques présentes dans le film en fonction du nombre d'ondes de la vibration.

L'intérêt de l'étude du plasma réside dans l'identification des espèces atomiques et moléculaires résultant de la fragmentation et de l'interaction des précurseurs gazeux et qui sont à l'origine de la formation et la croissance du film élaboré qui réside d'un long processus.

#### 4.2 Spectre FTIR de films déposés à partir de vapeurs de HMDSO pures

La figure IV-1 montre le spectre d'absorption infrarouge d'un film élaboré à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane pures dans un réacteur plasma basse fréquence. La puissance de décharge, la pression totale du gaz et l'épaisseur du film ont pour valeurs, respectivement, 8 Watts, 0.4 mbar et 215 nm.



**Figure IV-1:** Spectre d'absorption infrarouge d'un film élaboré à partir d'un plasma créé dans de HMDSO pur, avec une puissance de 8 Watts, une pression de 0.4 mbar et une épaisseur de 215 nm

Nous remarquons sur le spectre d'absorption infrarouge du film élaboré à partir de HMDSO pur ; la présence du pic d'absorption le plus intense autour de  $1026\text{ cm}^{-1}$ . Ce pic est un mode d'élongation asymétrique correspondant à la liaison Si-O-Si. Un autre pic, de plus faible intensité associé à l'élongation symétrique de la même liaison Si-O-Si apparaît aux environs de  $796\text{ cm}^{-1}$ . Cependant cette fréquence peut correspondre au mode de rotation de  $\text{CH}_3$  et/ou d'élongation de la liaison Si-C dans le groupement  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ . Par ailleurs des pics d'absorption, de différentes intensités, associés à différentes vibrations des liaisons  $\text{Si}(\text{CH}_3)_x$  ( $x=2-3$ ) apparaissent vers  $838\text{ cm}^{-1}$ ,  $1259\text{ cm}^{-1}$ ,  $1406\text{ cm}^{-1}$ ,  $2930\text{ cm}^{-1}$  et  $2960\text{ cm}^{-1}$ . De même, nous observons un pic de faible intensité situé vers  $2149\text{ cm}^{-1}$ , ce dernier correspond à l'élongation de la liaison Si-H. Une large bande d'absorption apparaît entre  $3200$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration des OH présents dans les groupements Si-OH ou dans de l'eau absorbée.

Signalons que les liaisons Si-H et Si-OH identifiées dans le film élaboré, n'existent pas dans la composition chimique de base du monomère utilisé.

Les différents pics d'absorption qui peuvent apparaissent dans le spectre FTIR de films élaborés à partir de vapeurs de HMDSO pures, sont reportés dans le tableau IV-1.

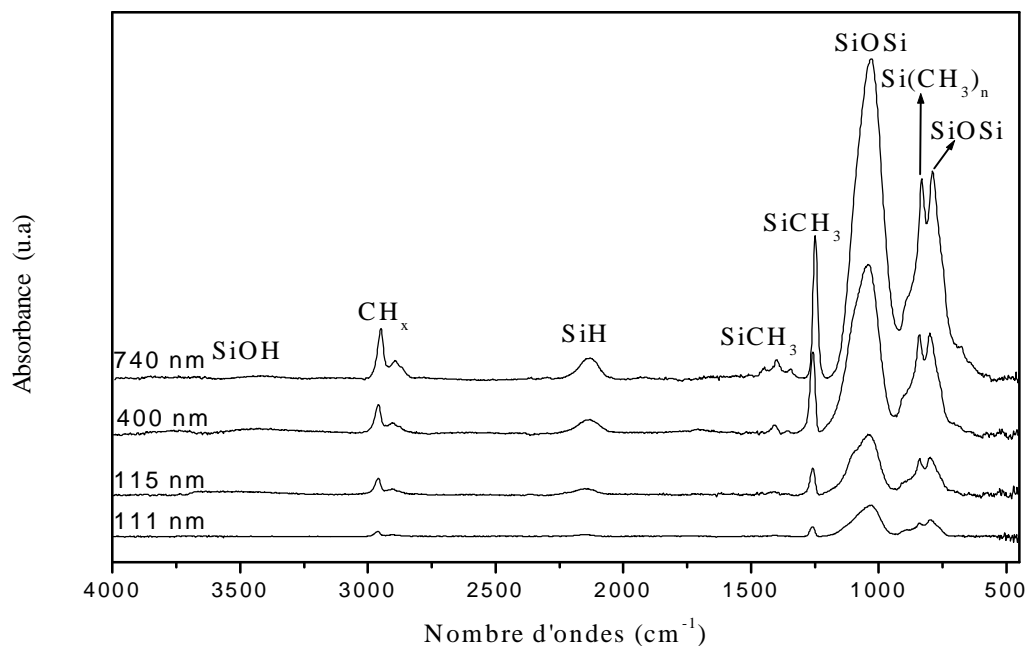
<i>Mode de vibration / Liaison et groupement attribués</i>	<i>Nombre d'ondes (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Références</i>
v OH	3700-3200	[29]
v <sub>a</sub> CH dans CH <sub>3</sub>	2960	[29, 33, 35]
v <sub>a</sub> CH dans CH <sub>2</sub>	2930	[29]
v <sub>s</sub> CH dans CH <sub>3</sub>	2900	[29, 33]
v <sub>s</sub> CH <sub>3</sub> dans SiOCH <sub>3</sub>	2820	[29]
v Si-H	2250-2100	[29, 33, 35]
δ CH <sub>3</sub> dans Si-CH <sub>3</sub>	1440	[29]
δ <sub>a</sub> CH <sub>3</sub> dans Si-CH <sub>3</sub>	1410	[29]
δ CH <sub>2</sub> dans Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si	1400	[29]
δ <sub>sym.</sub> CH <sub>3</sub> dans Si-CH <sub>3</sub>	1280-1250	[29, 35]
v <sub>a</sub> Si-O-Si	1150-1000	[29, 33]
δ Si-H	950-800	[29]
δ Si-H dans Si <sub>2</sub> SiH <sub>2</sub>	880	[29, 35]
v Si-C dans Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	800	[29]
δ <sub>r</sub> CH <sub>3</sub> dans Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	800	[29]
δ Si-O-Si / v <sub>s</sub> Si-O-Si	810-800	[29]
v Si-C dans Si-CH <sub>3</sub>	775	[29, 35]
δ <sub>r</sub> CH <sub>3</sub> dans Si-CH <sub>3</sub>	775-765	[29]
δ <sub>r</sub> CH <sub>3</sub> dans Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	765-760	[29]
v Si-C dans Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	760	[29]
δ <sub>r</sub> Si-O-Si	450	[29]

**Tableau IV-1:** Identification des bandes de vibrations infrarouges observées sur les spectres de films élaborés à partir de vapeurs de HMDSO

Avec : v : vibration d'élongation, δ : vibration de déformation et que les indices a, s et r signifient, respectivement, asymétrique, symétrique et rocking

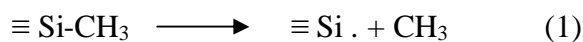
### 4.3 Etude de l'effet de l'épaisseur du film déposé

Pour mieux cerner l'influence de l'épaisseur du film élaboré sur la composition du matériau déposé, nous avons reporté sur la figure IV-2 les spectres FTIR des films élaborés dans un plasma de vapeurs de HMDSO pures en possédant différentes épaisseurs (111 nm, 215 nm, 400 nm et 740 nm). La puissance de décharge injectée, la pression totale ainsi que la température sont maintenues constantes et égales à 8 Watts, 0.4 mbar et 25°C, respectivement.

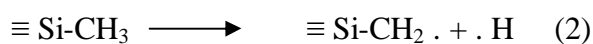


**Figure IV-2 :** Spectres infrarouges des films élaborés à partir d'un plasma créé dans des vapeurs de HMDSO pures, pour différentes épaisseurs

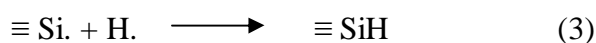
Nous remarquons que l'augmentation de l'épaisseur du film entraîne, d'une part, une variation de l'intensité de la bande d'absorption attribuée aux groupements Si-OH ( $3560\text{ cm}^{-1}$ ) et d'autre part, une augmentation de l'intensité des pics situés à  $2141\text{ cm}^{-1}$  (Si-H) et  $2966\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_3$ ). Ce comportement peut être dû à un processus d'activation des réactions chimiques au niveau de la surface avec l'augmentation du temps de décharge. Ce processus peut favoriser la formation des éléments SiH et  $\text{CH}_3$  ou la diminution des groupements SiOH à travers les réactions chimiques suivantes [29, 35, 40, 45] :



Et/ou



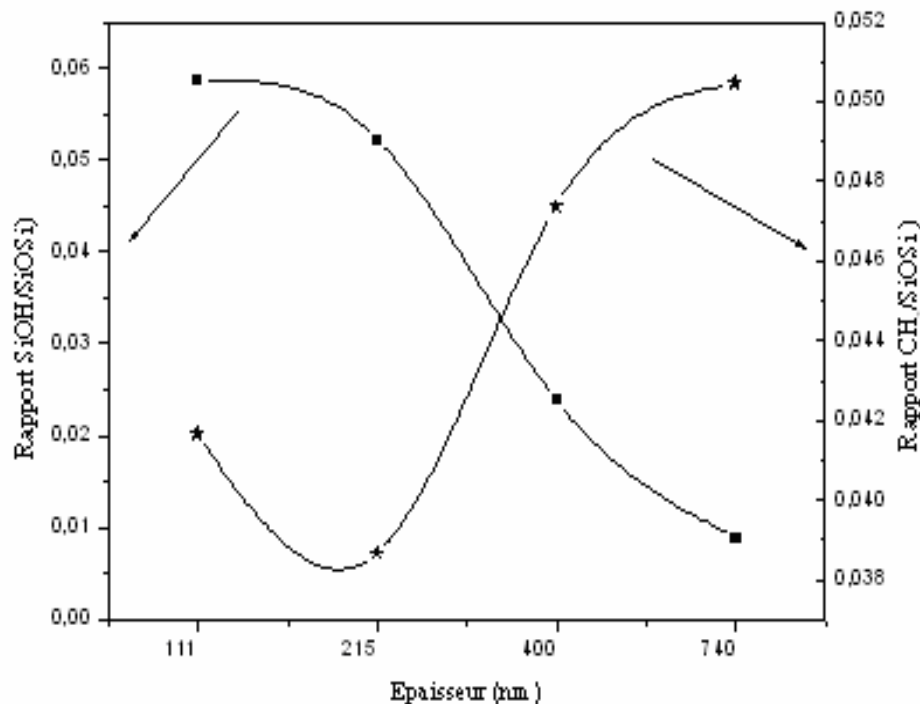
Les réactions (1) et (2) donnent :



Et/ou



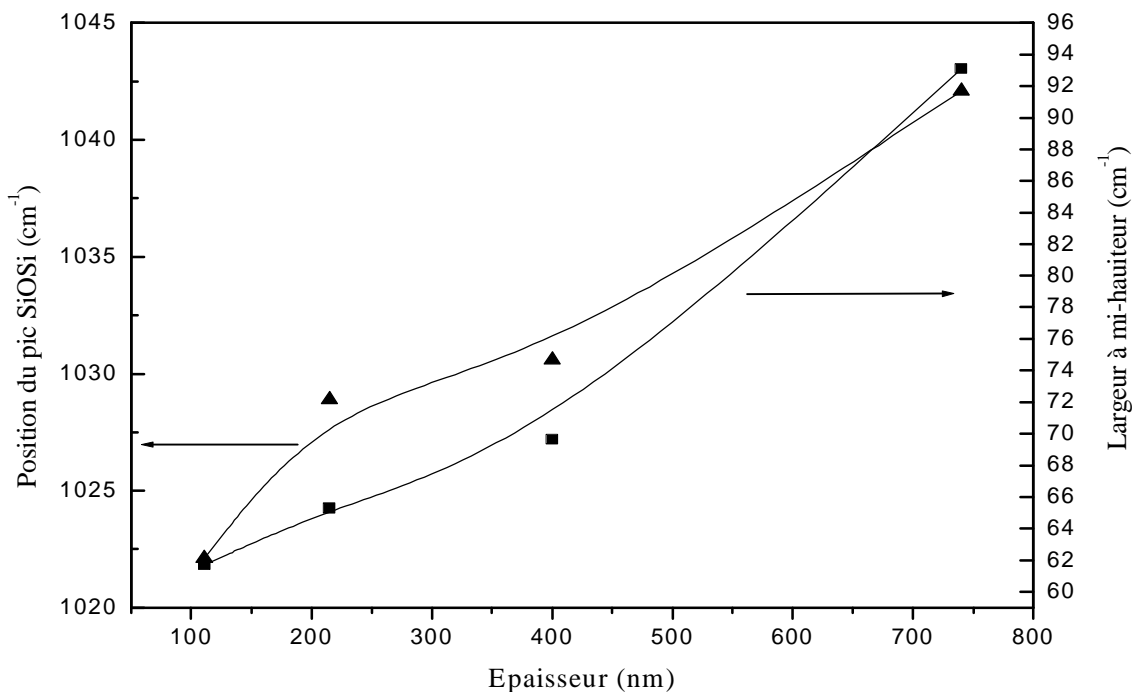
Pour déterminer les différentes entités qui sont responsables de la variation de l'épaisseur, nous avons étudié les rapports des intensités des pics  $\text{CH}_3/\text{Si-O-Si}$  et  $\text{Si-OH}/\text{Si-O-Si}$  et ce, en faisant varier l'épaisseur. Les courbes obtenues sont illustrées sur la figure IV-3.



**Figure IV-3** : Variation du rapport d'intensité des pics  $\text{CH}_3/\text{Si-O-Si}$  et  $\text{Si-OH}/\text{Si-O-Si}$  des films élaborés à partir d'un plasma de vapeurs de HMDSO pures, en fonction du temps de décharge pour une puissance de 8 W et une pression de 0.4 mbar

Nous constatons une diminution du rapport  $\text{SiOH}/\text{SiOSi}$  en fonction de l'épaisseur suivant une allure quasi-linéaire qui mène à sa disparition pour une épaisseur de 740 nm. Par contre, si on augmente l'épaisseur du film, le rapport  $\text{CH}_3/\text{Si-O-Si}$  augmente. La diminution de l'intensité du pic  $\text{SiOH}$  et l'augmentation du rapport  $\text{CH}_3/\text{SiOSi}$  en fonction de l'épaisseur sont probablement causées par la fragmentation de la molécule HMDSO en favorisant la création des groupements méthyles ( $\text{CH}_3$ ) et le remplacement des bandes  $\text{Si-OH}$  (hydroxyle) par  $\text{Si-H}$  et peut être par  $\text{Si-Si}$  [46]. La diminution des groupements hydroxyles en cours de croissance du film a été retenue pour confirmer la densification du film élaboré [47]. En plus la présence des groupes carbonyles donne un caractère hydrophobe à la surface des films déposés [20].

L'évolution de la position du pic d'élongation  $\text{Si-O-Si}$  et sa largeur à mi-hauteur des films élaborés en fonction de l'épaisseur est reportée sur la figure IV-4.



**Figure IV-4:** Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic d'élongation SiOSi de films élaborés en partant d'un plasma créé dans 100% HMDSO en fonction de l'épaisseur à une puissance de 8 Watts et une pression de 0.4 mbar

On remarque que la position du pic Si-O-Si tend vers les hautes fréquences à mesure que l'épaisseur du film augmente. En effet, on peut assister à un décalage de ce pic de 1022 à 1042 quand l'épaisseur augmente de 111 à 740 nm, soit un déplacement de  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Ce déplacement s'accompagne par un élargissement de l'angle Si-O-Si qui passe de  $132^\circ$  à  $137^\circ$ . Devine [48] a démontré clairement que ce décalage ne peut être induit, dans les premières monocouches, que par un effet de l'onde infrarouge, mais principalement par un changement de la nature du film. Cependant, les travaux de Martinet [49] ont montré que ce déplacement peut être induit par un phénomène de multireflexion à l'interface, ce qui peut expliquer le changement structural chimique des films élaborés, de nature hydrophile, à une nature hydrophobe par la diminution des groupes hydroxyles avec la croissance des épaisseurs.

Par ailleurs, nous remarquons que la largeur à mi-hauteur du pic SiOSi augmente en fonction de l'épaisseur de la même manière que celle de sa position. Cet élargissement correspond à une modification de la densité du film et un réarrangement du réseau [33].

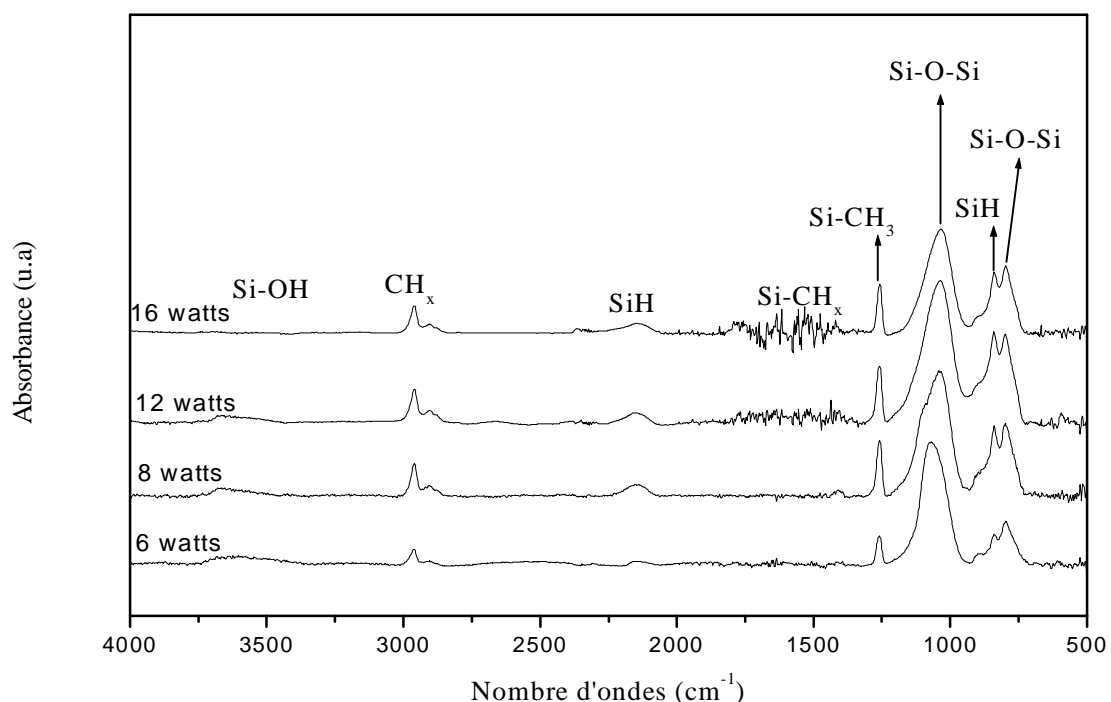
Rappelons que l'angle ( $\theta$ ) formé par le pont siloxane est donné par l'équation suivante [33]:

$$n = n_0 \sin q$$

Où  $n_0$  est une valeur empirique fixée à  $1117 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.4 Etude de l'effet de la puissance de décharge

Sur la figure IV-5 nous avons présenté l'effet de la puissance de décharge sur l'évolution des spectres FTIR de films déposés avec une pression totale de 0.4 mbar à partir de vapeurs pures de HMDSO. La décharge est créée avec une puissance variant de 6 jusqu'à 16 Watts. Le temps de décharge est maintenu constant durant le processus de dépôt et égale à 5 minutes.



**Figure IV-5 :** Effet de la puissance de décharge sur les spectres IR des films élaborés à partir d'un plasma de HMDSO pur avec une pression de 0.4 mbar et un temps de décharge de 5 min

L'ensemble des pics associés aux liaisons Si-OH, Si-H, Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> et Si-O-Si présentes dans les spectres IR des films déposés à partir de HMDSO pur décrit précédemment. Ces spectres montrent que l'intensité des pics attribuées aux liaisons Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>x</sub>, Si-H et Si-O-Si augmente avec la puissance de décharge. En effet, l'augmentation de la puissance de décharge améliore le degré de dissociation du monomère, induisant ainsi un changement des propriétés chimiques et physiques des films élaborés [46]. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation de la

puissance de décharge induisant l'augmentation de la densité d'électrons avec la puissance qui entraîne une dissociation plus efficace du monomère dans la phase gazeuse [46].

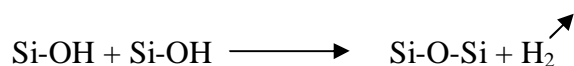
Par ailleurs, on constate que l'augmentation de la puissance de décharge n'induit pas de variations significatives sur la présence et la nature des liaisons présentes dans les films élaborés.

Sur les figures IV-6 et IV-7, nous avons reporté la variation des rapports d'intensité des pics Si-OH/SiOSi et SiH/SiOSi et celle des rapports d'intensité des pics Si-OH/SiOSi et CH<sub>3</sub>/SiOSi, en fonction de la puissance de décharge pour une pression de 0.4 mbar et un temps de décharge de 5 minutes.

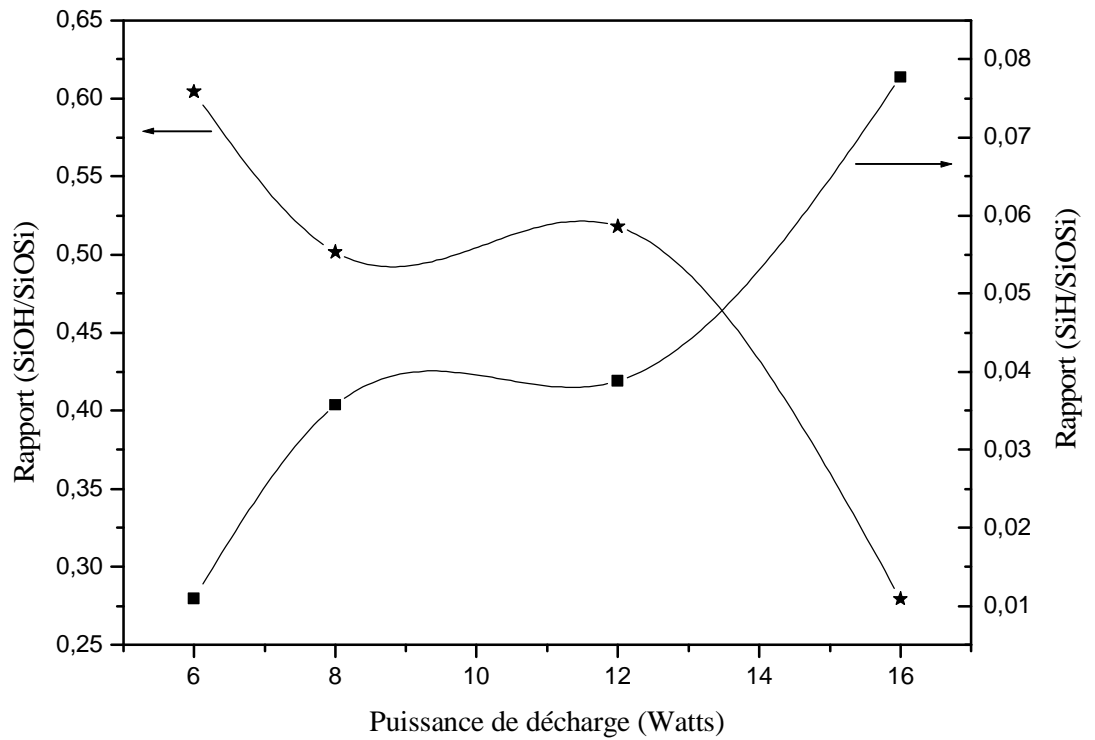
Nous remarquons une légère diminution du rapport de l'intensité de Si-OH/SiOSi et une augmentation de celle de SiH/SiOSi et SiCH<sub>3</sub>/ SiOSi en fonction de l'accroissement de la puissance de décharge.

L'augmentation de la puissance de décharge provoque la diminution des liaisons Si-OH, ceci est dû probablement à une désorption de l'hydrogène ou à une densification plus prononcée du film élaboré. Delfino et al [50], ont montré que la formation de la bande Si-H empêche l'incorporation de l'eau dans les couches, ce qui peut expliquer la diminution des liaisons SiOH en fonction de la puissance de décharge. Cette diminution suggère une diminution de la porosité des films [46].

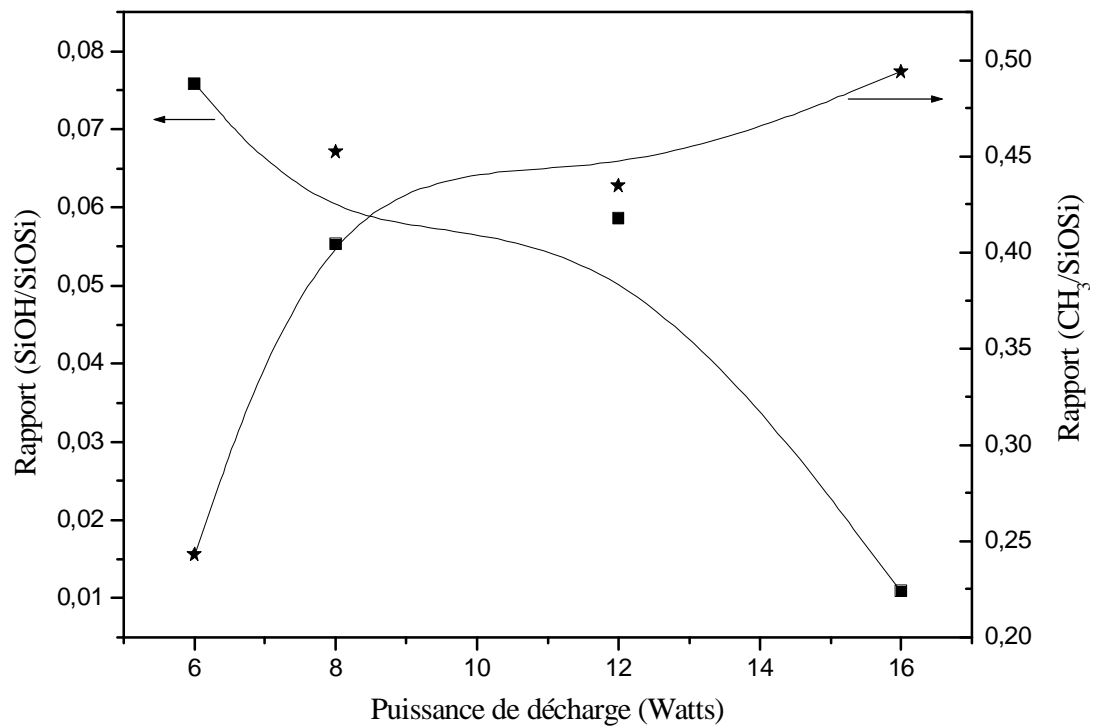
Au-delà d'une puissance de 12 Watts (figure IV-6), on remarque que l'intensité des groupements SiOH dans la couche s'affaiblie. L'absorbance normalisée du pic SiOH qui diminue avec la puissance de décharge indique la formation de la liaison Si-O-Si à travers la réaction chimique suivante [33] :





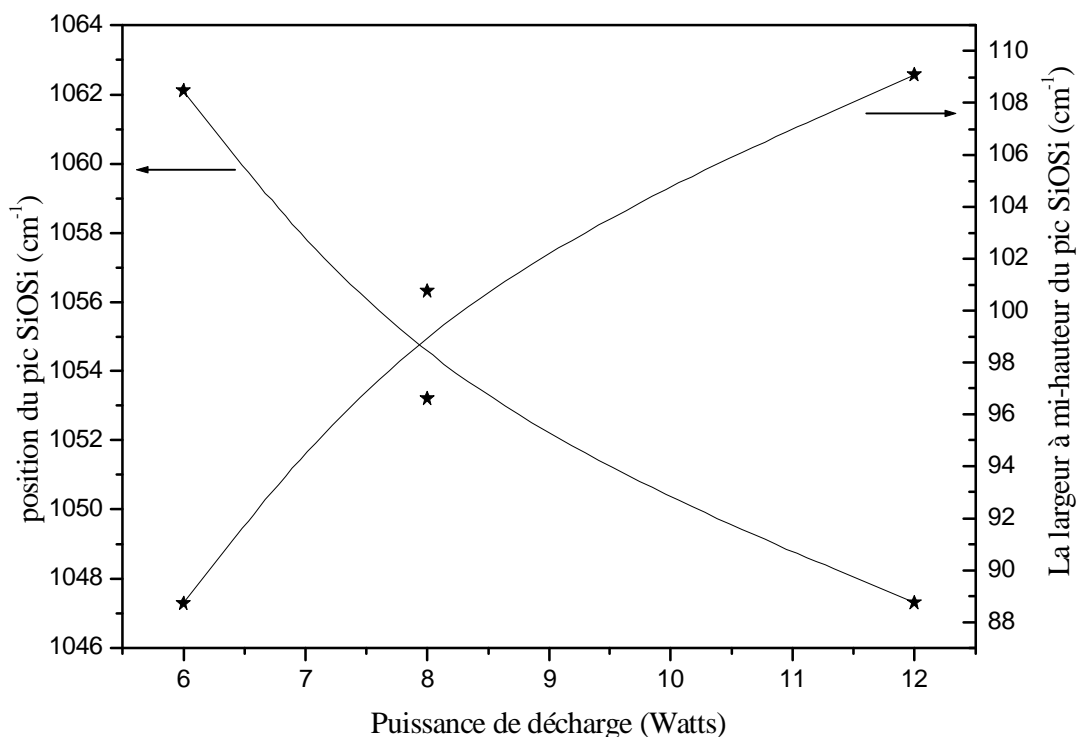


**Figure IV-6 :** Evolution du rapport d'intensité des pics Si-OH/SiOSi et SiH/SiOSi en fonction de la puissance de décharge pour une pression de 0.4mar et un temps de décharge de 5 min



**Figure IV-7:** Evolution du rapport d'intensité des pics Si-OH/SiOSi et CH<sub>3</sub>/SiOSi en fonction de la puissance de décharge pour une pression de 0.4mar et un temps de décharge de 5 min

Afin de vérifier la densification du film, nous avons tracé sur la figure IV-8 l'évolution de la position du pic SiOSi et sa largeur à mi-hauteur en fonction de la puissance de décharge pour une pression de 0.4mbar et un temps de décharge de 5 minutes.



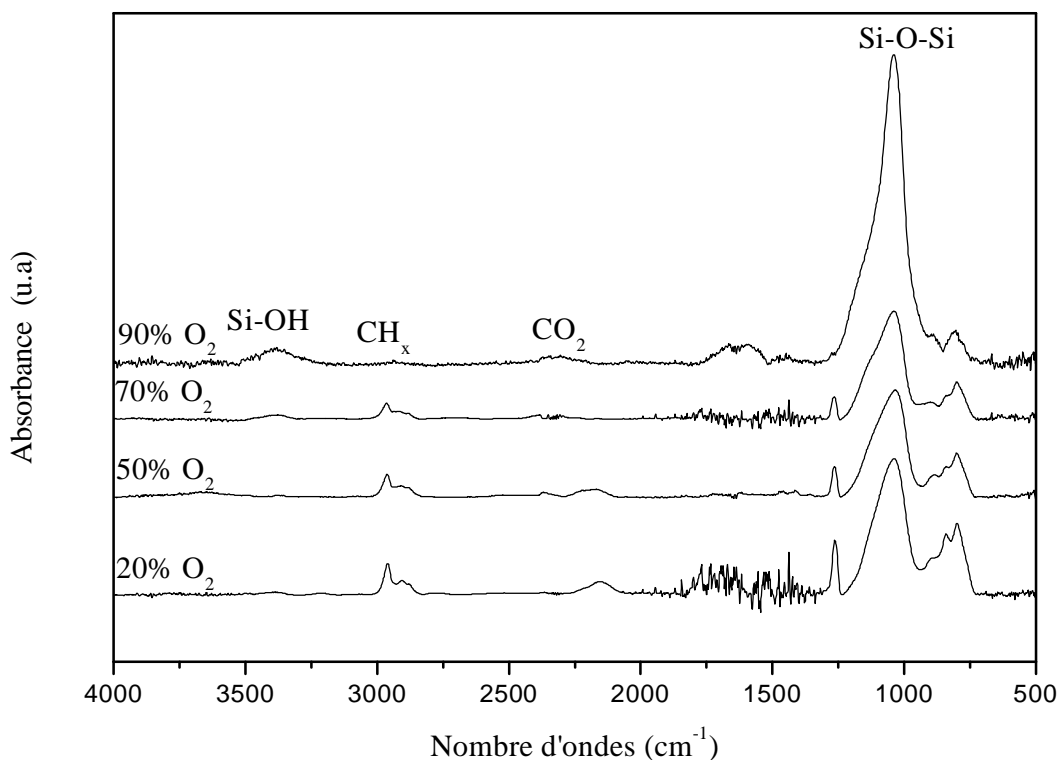
**Figure IV-8 :** Evolution de la position et de la largeur à mi-hauteur du pic SiOSi des films élaborés à partir de HMDSO pur, en fonction de la puissance de décharge, pour une pression de 0.4 mbar et une durée de décharge de 5 min

Nous constatons que, lorsque la puissance de décharge augmente, la position du pic Si-O-Si se décale vers les faibles nombres d'ondes. En effet, il se décale de 14 cm<sup>-1</sup> d'une position de 1062 cm<sup>-1</sup> pour une puissance de 6 watts à 1048 cm<sup>-1</sup> pour une puissance de 12 watts. Alors que, l'association de la largeur à mi-hauteur de ce pic, qui augmente de 88 cm<sup>-1</sup> à 110 cm<sup>-1</sup>, s'accompagne par une réduction de l'angle de la liaison SiOSi passant de 143° à 139°. Le décalage du pic Si-O-Si vers les faibles nombre d'ondes et l'augmentation de sa largeur à mi-hauteur avec la réduction de l'angle de cette liaison ont été confirmés par les travaux de Kihong et al [51], dans l'étude de films diélectriques élaborés à partir de mélanges CF<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et N<sub>2</sub>O. De plus, Song et al [52] ont expliqué ce comportement par une densification du film élaboré lorsque la température du substrat augmente.

#### 4.5 Effet de l'oxygène additif dans le mélange HMDSO/O<sub>2</sub>

Dans cette partie, la possibilité d'améliorer la sensibilité des couches déposées par l'addition de l'oxygène dans le mélange gazeux, a été envisagée. De ce fait, les films ont été déposés à partir d'un mélange de HMDSO/Oxygène, en variant le taux d'oxygène de 20 à 90 %. Ils sont élaborés sous une puissance de décharge de 10 Watts, une pression totale du gaz de 0.4 mbar, et une durée de dépôt de 10min.

Les spectres infrarouges obtenus pour différents pourcentages d'oxygène dans le mélange HMDSO/O<sub>2</sub> sont présentés sur la figure IV-9



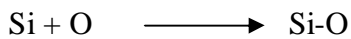
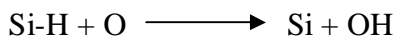
**Figure IV-9 :** Evolution des spectres infrarouges d'échantillons réalisés en fonction du mélange HMDSO/O<sub>2</sub>, avec une puissance de décharge de 10 watts, pression totale de 0.4 mbar et une durée de dépôt de 10 min

Nous remarquons, dans un premier temps, que sous l'effet de l'augmentation de l'oxygène additif il y a formation et augmentation de l'intensité de certains groupements avec une absence d'autres. Dans un deuxième temps, nous constatons que les spectres obtenus avec un taux d'O<sub>2</sub> dans le mélange variant de 20 à 70% ne sont pas si différents du spectre obtenu pour le film élaboré à partir du HMDSO pur. Contrairement au spectre du film élaboré avec 90% d'O<sub>2</sub> qui ce

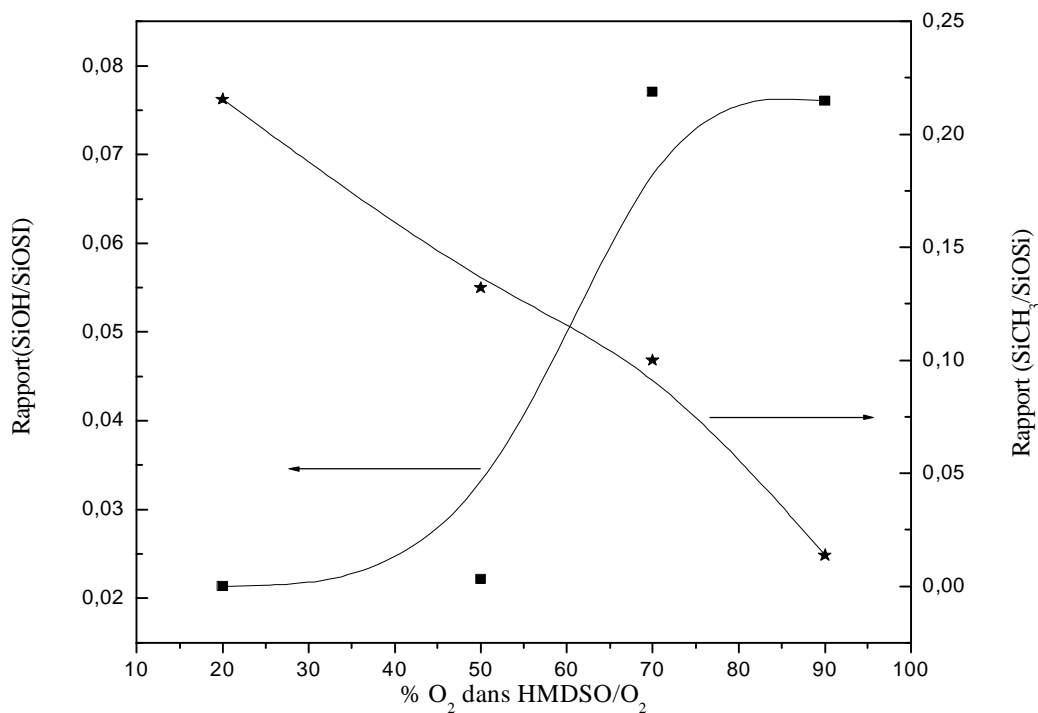
fait remarquer par l'absence de pics associés aux liaisons  $-(\text{CH}_3)_x$  et l'évolution des pics Si-O-Si et de la bande Si-OH. Par ailleurs, nous remarquons l'apparition de nouveaux pics relatifs à l'absorption de groupements  $\text{CO}_2$  centrés à  $2348 \text{ cm}^{-1}$ . L'absence de ce pic dans l'ossature originale du monomère montre qu'il est formé en phase gazeuse.

Sur les figures IV-10 et IV-11, nous avons représenté les évolutions des rapports des pics SiOH/SiOSi, SiCH<sub>3</sub>/SiOSi et SiH/SiOSi en fonction du taux d'oxygène.

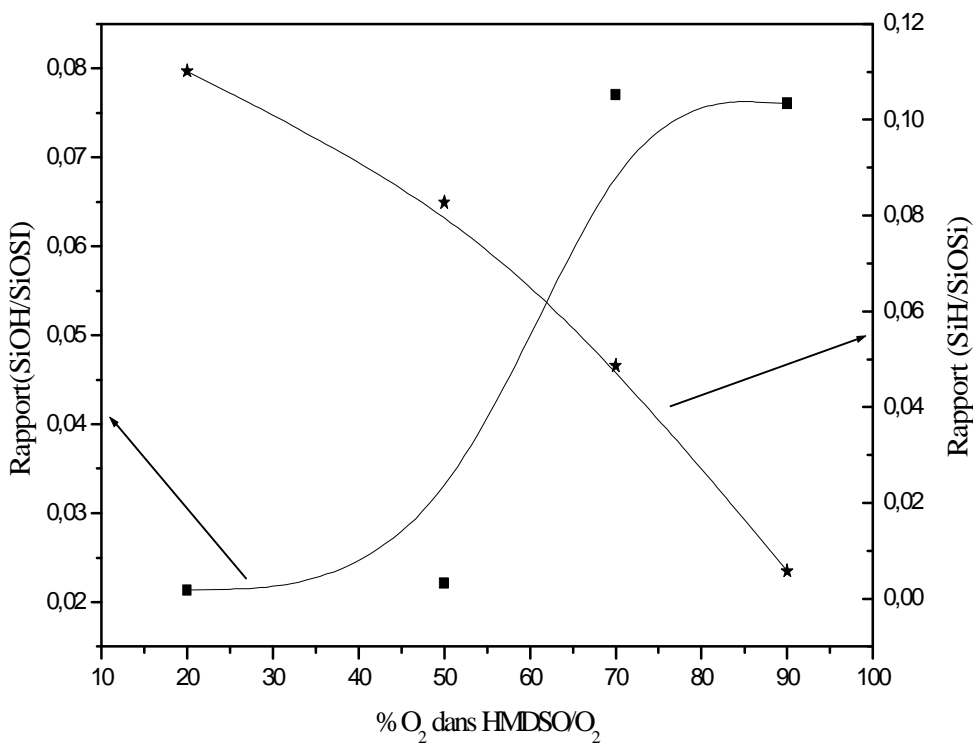
Nous avons enregistré, une décroissance des rapports SiCH<sub>3</sub>/SiOSi et SiH/SiOSi accompagnée par une augmentation du rapport SiOH/SiOSi en fonction du taux d'oxygène additif. La diminution des groupements SiCH<sub>3</sub> et SiH, qui disparaissent pour un fort taux d'oxygène (90%), peut être expliquée par la formation des liaisons SiOH en fonction du pourcentage d'O<sub>2</sub> dans le mélange HMDSO/O<sub>2</sub>. Cela est confirmé par la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène en formant par conséquent des liaisons SiOH comme suit [33, 46]:



Delfino et al [50] ont prouvé que la formation des liaisons SiH empêche l'incorporation de l'eau dans les couches. Ce résultat est confirmé par la diminution de l'intensité du pic OH dans les spectres infrarouges pour les forts taux d'O<sub>2</sub>. Benissad et al [46] ont montré également, que la diminution de l'hydrogène et du carbone dans les films élaborés peut être attribuée à la disparition des groupements organiques due au phénomène de gravure assisté par la présence des atomes d'oxygène. A cet effet, les forts pourcentages d'oxygène jouent un rôle important pour la formation des liaisons SiOH, qui sont responsables de l'absorption d'humidité des couches déposées.



**Figure IV-10** : Evolution du rapport de l'intensité des pics Si-OH/SiOSi et CH<sub>3</sub>/SiOSi pour des films élaborés en mélange à 0.4mar et un temps de décharge de 10 min



**Figure IV-11** : Evolution du rapport de l'intensité des pics Si-OH/SiOSi et SiH/SiOSi pour des films élaborés en mélange à 0.4mar et un temps de décharge de 10 min

## 4.6 Conclusion

Dans cette étude nous avons essayé de déterminer la liaison responsable au comportement d'absorption d'humidité des couches élaborées.

A travers ces résultats obtenus, nous avons observé quelques points essentiels :

- ü L'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés. Ce comportement est dû à la croissance des liaisons SiH et SiCH<sub>3</sub> qui empêchent la formation des liaisons SiOH conduisant à un film hydrophobe et un remplacement des liaisons hydroxyles par SiH et SiCH<sub>3</sub>.
- ü Le film élaboré contenant de fortes liaisons SiOH responsable de l'hydrophilie, est obtenue pour une épaisseur de 215 nm, une puissance de décharge de 8 Watts et une pression totale de 0.4 mbar.
- ü L'augmentation de la puissance de décharge n'améliore pas la sensibilité des films élaborés. Autrement dit, cette augmentation induit la formation des liaisons SiOSi, SiH et SiCH<sub>3</sub> et diminue les hydroxyles en formant ainsi des films non poreux.
- ü Une bonne absorption d'humidité des films a été observée pour les conditions de dépôt suivantes: une puissance de décharge entre 6 et 8 Watts, un temps de décharge de 5 minutes et une pression totale de 0.4 mbar.
- ü Pour les faibles taux d'oxygène dans le mélange HMDSO/O<sub>2</sub> n'engendre aucun changement dans la réponse du capteur. Au-delà de 50% d'O<sub>2</sub>, une formation de liaisons Si-OH avec une diminution des liaisons SiH et SiCH<sub>3</sub> conduit à un film hydrophile.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de notre travail consiste à étudier le pouvoir d'absorption d'humidité des films minces déposés dans un réacteur plasma basse fréquence, à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane pures ou diluées dans de l'oxygène. Les paramètres de la décharge tels que le temps d'élaboration, la puissance de décharge, la pression totale du gaz et le taux d'oxygène dans le mélange, ont été variés afin d'étudier leur directe influence sur le pouvoir d'absorption d'humidité des films déposés. Cette possibilité d'absorption de molécules d'eau a été évaluée par la mesure de la réponse en impédance et en courant du capteur élaboré à partir de ces couches à des différentes variations du taux d'humidité relative (RH).

Dans un premier temps, nous avons mis en œuvre un dispositif expérimental qui permet de mesurer la réponse du capteur à des variations de RH sous une atmosphère contrôlée. Puis un dispositif de mesure électrique qui permet d'enregistrer les variations du courant et de l'impédance du capteur en fonction de RH.

L'évolution de la réponse en impédance et en courant des capteurs élaborés à partir des couches déposées en fonction des variations de RH allant de 2.5 à 95%, en mode d'absorption et de désorption, montre que les couches élaborées par polymérisation plasma sont sensibles à la présence de molécules d'eau avec une hystérésis inférieure à 6%. Cela montre la viabilité d'utiliser ce type de matériau comme couche absorbante et la réversibilité absorption/désorption est facile à atteindre. L'effet des conditions d'élaboration sur la sensibilité des capteurs montre que l'épaisseur et la puissance de décharge engendrent une densification du film déposé et par conséquent une diminution du pouvoir d'absorption d'humidité des couches déposées. Cependant, l'addition d'oxygène avec de l'HMDSO en grande proportion, améliore significativement la sensibilité des couches élaborées.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'analyse physico-chimique des films déposés dont l'effet des paramètres de dépôt sur la composition chimique des couches sensibles, a été étudié. Cette étude montre que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés et une croissance des liaisons  $\text{SiCH}_3$  et  $\text{SiH}$  qui empêchent la formation des liaisons  $\text{SiOH}$  conduisant à un film hydrophobe et donc une diminution du pouvoir

d'absorption d'humidité. L'étude montre également que l'augmentation de la puissance de décharge induit la formation des liaisons SiOSi, SiH et SiCH<sub>3</sub> et diminue les hydroxyles en formant ainsi des films non poreux. Cependant, l'addition de l'oxygène au mélange HMDSO/O<sub>2</sub>, avec un taux élevé (90%), augmente significativement la sensibilité du capteur. Ce comportement est dû à la formation de la liaison SiOH avec une diminution des liaisons SiH et SiCH<sub>3</sub>. L'oxygène additif pendant la décharge rend la surface de la couche déposée plus mouillable et par conséquent il augmente le pouvoir d'absorption d'humidité des films déposés.

Comme perspectives, il serait intéressant de faire une analyse topographique de la surface des films déposés par la technique AFM (Atomic Force Microscopy) et d'estimer leurs densités.



## *Références Bibliographiques*

[1] F. Kraus, S. Cruz, J. Müller, “Plasma polymerized silicon organic thin films from HMDSN for capacitive humidity sensors”, *Sens. Actuators B Chem.* 88 (2003) 300-311.

[2] Pi-Guey Su., Shuay-Chwen Huang, “Humidity sensing and electrical properties of a composite material of SiO<sub>2</sub> and poly-[3-(methacrylamino)propyl] trimethyl ammonium chloride”, *Sensors and Actuators B* 105 (2005) 170–175.

[3] Milind V. Kulkarni, Annamraju Kasi Visi Viswanath, R. C. Aiyer, P. K. Khanna, “Synthesis, Characterization, and Morphology of p-Toluene Sulfonic Acid-Doped Polyaniline: A Material for Humidity Sensing Application”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 43, 2161–2169 (2005).

[4] Shih-Chang Hsu, Chia-Fen lee, Wen-yen Chiu, “Study on the Synthesis of Poly(methyl methacrylate)–Poly(methacrylic acid) Composite Latex and Their Humidity Sensitive Properties”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 71, 47–57 (1999).

[5] Shuizhu Wu, Yinlan Zhu, Fengxian Li, “Humidity Sensing Properties of the Vinylpyridine–Butyl Acrylate–Styrene Copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 1992–1996 (1999).

[6] Elisabetta Ranucci, Paolo Ferruti, Vittorio Ferrari, Daniele Marioli and Andrea Taroni, “Multifunctional Polymers for Sensing Applications”, *Polymers for advanced Technologies* Volume 7, pp.529-535.1996.

[7] Hitoshi Muguruma, Isao Karube, “Plasma-polymerized films for biosensors”, *trends in analytical chemistry*, vol. 18, no. 1, 1999.

[8] Wenmin Qu, Andrea Haeusler, Joerg-Uwe Meyer and Wojtek Wlodarski, “Thick-film Gas and Humidity Sensing Array Based on Semiconducting Metal Oxides”, 0-7803-4513-4/99/\$10.00. 1999 IEEE.

- [9] M. R. Wang, Rusli, M. B. Yu, N. Babu, C. Y. Li, K. Rakesh, "Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from trimethylsilane", *Thin Solid Films*, 462-463 (2004) 219-222.
- [10] C. Hammam, G. Kampfrath, "Glow discharge polymeric film: preparation, structure, properties and applications", *Vacuum* 34 (12) (1984) 1053-1059.
- [11] E. Radeva, K. Bobev, L. Spassov, "Study and application of glow discharge polymer layers as humidity sensors", *Sens. and Actuators B Chem.* 8 (1992) 21-25.
- [12] E. Redava, "Thin plasma-polymerized layers of hexamethyldisiloxane for acoustoelectronic humidity sensors", *Sens. and Actuators B Chem.* 44 (1997) 275-278.
- [13] George. Ash et collaborateurs, "les capteurs en instrumentation industrielle", BORDAS, Paris 1987, ISBN S2-04-016948-2.
- [14] Valentin Nicolas, "Construction d'un capteur logiciel pour le contrôle automatique du procédé de coagulation en traitement d'eau potable", Thèse présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'UTC, Spécialité : contrôle des systèmes, le 20 Décembre 2000.
- [15] Toyosaka Moriizumi, Hiroshi Ishida, "Sensor systems for detecting gas plumes-robots and sensor network", Graduate school of science and engineering, Tokyo Institute of Technology. 2005.
- [16] S.M. Sze *Semiconductor sensors*, J.Wiley, cop. 1994.
- [17] Rémy Maurice, "Contribution la méthodologie de conception système : application a la réalisation d'un microsystème multicapteurs communicant pour le Génie Civil", Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes du CNRS, en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse, le 15 Décembre 2005.
- [18] K. Arshaka, K.Twomey et D. Egan, "A ceramic thick film humidity sensor based on MnZn ferrite", *Sensors* 2002, 2, 50-61.

- [19] R. Sundaram and K. S. Nagaraja, "Solid state electrical conductivity and humidity sensing properties of  $\text{WO}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  composites", *Phys. stat. sol. (a)* 201, No. 3, 529-535 (2004).
- [20] Kyoko Yatsuzuka, Yoshio Higashiyama and Kazutoshi Asano, "Fundamental characteristics of hydrophilic polymer (Polyether Block Amide) as a humidity sensor", *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32* (1993) pp. L 461 – L 463.
- [21] Nouredine Zouzou, "Étude de la mobilité moléculaire du pen destiné à la fabrication des condensateurs : influence de la microstructure", Thèse présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'université PAUL SABATIER, Spécialité Génie électrique, le 16 Décembre 2002.
- [22] M. Yang, Y. Li, X. Zhan, M. Ling, "A novel resistive-type humidity sensor based on poly(p-diethylbenzene)", *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2010-2015.
- [23] M. Bayhan, N. Kavasoglu, "A study on the humidity sensing properties of  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$  ionic conductive ceramic sensor", *Sensors and actuators B* xxx (2006) xxx-xxx.
- [24] Jae Ho Joo, Young Chan Bae, "Ionic conductivities of solid polymer electrolyte/salt systems: Group-contribution method", *Journal of power sources* 157 (2006) 448-456.
- [25] Elizabeth C. Dickey, Oomman K. Varghese, Keat G. Ong, Dawei Gong, Maggie Paulose, "Room temperature ammonia and humidity sensing using highly ordered nanoporous alumina films", *Sensors* 2002, 2, 91-110.
- [26] A. Bellel, S. Sahli, P. Raynaud, Y. Segui, Z. Ziari, D. Eschaich, G. Dennler, "Improvement of the polyimide surface wettability using  $\text{SiO}_x$  films deposited in a DCER reactor from  $\text{HMDSO/O}_2$  mixtures plasma", *Process. Polym.* 2 (2005) 586-594.
- [27] Alexandru C. Fozza, "Spectroscopie d'émission VUV-VISIBLE provenant de plasma basse pression: application aux traitements de surfaces polymériques", Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de philosophiae doctor (Ph.D.) (Génie physique) Octobre 1999.

[28] Jean-Claude Charbonnier, Hubert Hocquaux, Didier Loison, "Spectroscopie de décharge Luminescente", PE 2 715 – 1.

[29] E. Bouvier, "Etude de la nature de couches barrières à l'oxygène réalisées par plasma basse fréquence en fonction des conditions d'élaboration", thèse de doctorat, Laboratoire De Génie Electrique De Toulouse, 14 septembre 1999.

[30] V. M. Donnelly et D. L. Flamm, "Effects of frequency on optical emission, electrical, ion, and etching characteristics of a radio frequency chlorine plasma", J. Applied Physics, vol. 58 (6), sep. 1985, p 2135-2144.

[31] G. Turban, "Les décharges luminescentes du type diode excitées en radiofréquence. Modèles élémentaires et énergie d'impact des ions positifs", interactions plasmas froids matériaux, journées d'études 'Poitiers 87'.

[32] Laurent Agres, "Etude de couches barrières à la diffusion de l'oxygène élaborées par plasma basse fréquence d'organosilicés", thèse de Doctorat, Université PAUL SABATIER de TOULOUSE, 26 Juin 1996.

[33] Aziz Zenasni, "Couche à faible permittivités diélectriques élaborées par plasma Micro-onde d'organosilicés", thèse de Doctorat, Université PAUL SABATIER de TOULOUSE, 22/09/2003.

[34] Djouidi Med Abdou, "dépôt par P.E.C.V.D de films minces de polysiloxane", thèse de Magister en électronique, 06 Octobre 1990.

[35] M.T. Kim, J. Lee, "Characterization of amorphous SiC:H films deposited from hexamethyldisilazane", Thin Solid Films 303 (1997) 137-179.

[36] H. K. Yasuda, "Plasma polymerization", Academic Press, 1985.

[37] Gaétan Couderc, “Contribution à l’étude de l’adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux”, Chimiste diplômé de l’université de LYON pour l’obtention du grade de Docteur ès Sciences Chimie-Physique, 20 Décembre 2002.

[38] Mohammed Abdelbassat Slasli, “Modélisation de l’adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale”, Physicien diplômé de l’université de Namur pour l’obtention du grade de Docteur ès Sciences Chimie-Physique, 3 décembre 2002.

[39] Jean-Luc Gardette, “Caractérisation des polymères par spectrométrie optique”, AM 3 271 – 1.

[40] Chien-Tsung Wang, Chun-Lung Wu, “Electrical sensing properties of silica aerogel thin films to humidity”, Thin Solid Films 496 (2006) 658-664.

[41] I. Fratoddi, P. Altamura, A. Bearzotti, A. Fulani, M. V. Russo, “Electrical and morphological characterization of poly(monosubstituted)acetylene based membranes: application as humidity and organic vapors sensors”, Thin Solid Films, 458 (2004) 292-298.

[42] Argemiro Soares Da Silva Sobinho, “Dépôt de composés inorganiques du Si par plasma CVD sur substrats polymériques : caractérisation structurale et fonctionnelle”, Thèse présentée en vue de l’obtention du diplôme de philosophiae doctor (Ph.D.) (Génie physique) Septembre 1999.

[43] M<sup>me</sup>. Elena Fernandez Ibañez, “Etude de la carbonisation et l’activation de précurseurs végétaux durs et mous”, Chimiste diplômée de l’Université de Granada pour l’obtention du grade de Docteur ès Sciences Institut de chimie, 6 Décembre 2002.

[44] Masanobu Matsuguchi, Nozomi Maeda, Yoshiro Sakai, “Competitive sorption of water vapor and CO<sub>2</sub> in photocrosslinked PVCA film for a capacitive-type humidity sensor”, Journal of applied polymer science, vol. 83, 401-407 (2002).

[45] M.F.A.M. van Hest, A. Klaver, D.C. Schram, M.C.M. van de Sanden, “Argon-oxygen plasma treatment of deposited organosilicon thin films”, thin Solid Films 449 (2004) 40-51.

- [46] N. Benissad, K. Aumaille, A. Granier, A. Goulet, "Structure and properties of silicon oxide films deposited in a dual microwave-rf plasma reactor", *Thin Solid Films* 384 (2001) 230-235.
- [47] M.L.P. da Siva, I.H. Tan, A.P. Nascimento Filho, E. Galeazzo, D.P. Jesus, "Use of plasmerized highly hydrophobic hexamethyldissilazane (HMDS) films for sensor developpemt", *Sensors and Actuators B* 91 (2003) 362-369.
- [48] R. A. B. Devine, "structural nature of the Si/SiO<sub>2</sub> interface through infrared spectroscopy", *Appl. Phys. Lett*, 68(22), 3108 (1996).
- [49] C. Martinet, R.A.B.Devine, "Comparison of experimental and calculated TO and LO oxygen vibrational modes in thin SiO<sub>2</sub> films", *J. of-Non. Cryst. Sol.* 187, 96 (1995).
- [50] M. Delfino, W. Tsai, G. Reynolds, M.E. Day, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3426.
- [51] Kihong Kilm, Daehyuk Kwon, G.S. Lee, "Properties of low dielectric constant fluorinated silicon oxide films prepared by plasma enhanced chemical vapour deposition", *Thin Solid Films* 332 (1998) 369-374.
- [52] Juho Song, G.S. Lee, P.K. Ajmera, "Chemical and electricities of low temperature plasma enhanced CVD silicon oxide films using Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and N<sub>2</sub>O", *Thin Solid Films* 270 (1995) 512-516.

## Résumé

Le but de notre travail consiste à étudier le pouvoir d'absorption des films minces déposés à partir de vapeur HMDSO dans un réacteur plasma basse fréquence. Les paramètres de la décharge tels que le temps et la puissance de décharge, la pression totale du gaz et le taux d'oxygène dans le mélange ont été variés afin d'étudier leur influence directe sur le pouvoir d'absorption des films déposés. Le pouvoir d'absorption de molécules d'eau a été évalué par la mesure de la réponse en impédance et en courant, du capteur élaboré à partir de ces couches à des variations du taux d'humidité relative (RH).

L'évolution de la réponse en impédance et en courant des capteurs élaborés à partir des couches déposées en fonction des variations de RH allant de 2.5% à 90%, en absorption et désorption mode, montrent que les couches élaborées par polymérisation plasma sont sensibles à la présence des molécules d'eau avec un hystérésis inférieur à 6%. Cela montre la viabilité d'utilisation de ce type de matériau comme couche absorbante et que la réversibilité absorption/désorption est facilement atteinte. L'effet des paramètres de dépôt sur la sensibilité des capteurs montre que l'épaisseur et la puissance de décharge engendrent une densification du film déposé et par conséquent une diminution du pouvoir d'absorption des couches déposées. Cependant, l'addition de l'oxygène avec de l'HMDSO en grande proportion, améliore significativement la sensibilité des couches déposées.

L'analyse physico-chimique des films déposés montre que l'augmentation de l'épaisseur induit une densification des films élaborés conduisant à un film hydrophobe et donc une diminution du pouvoir d'absorption. L'étude montre également que l'augmentation de la puissance de décharge induit une formation des liaisons SiOSi, SiH et SiCH<sub>3</sub> et diminue les hydroxyles en formant ainsi des films non poreux. Cependant, l'addition de l'oxygène augmente significativement la sensibilité du capteur. Ce comportement est dû à la formation de liaison SiOH avec une diminution des liaisons SiH et SiCH<sub>3</sub>.

## ملخص

شرائح رقيقة حساسة لتغيرات نسبة الرطوبة المئوية، حضرت بطريقة تقنية البلازمية باستعمال غاز HMDSO. وسائط التفريغ ( القدرة، الضغط الإجمالي للغاز و نسبة الأوكسجين في الخليط) غيرت لدراسة تأثيرها المباشر على قبلية هذه الشرائح لامتنصاص بخار الماء. دراسة التحاليل الكهربائية اظهرت أن ارتفاع سمك الشرائح يؤدي إلى نقص في حساسية هذه الشرائح لتغيرات نسبة الرطوبة المئوية. هذا قد يكون راجع إلى نقص في نسبة الثغرات الموجودة بسطح الشرائح. ارتفاع في قدرة التفريغ يؤدي كذلك إلى نقص في حساسية هذه الشرائح و ذلك راجع إلى تكثف الشرائح. زيادة الأوكسجين في الخليط أدت إلى تحسين محسوس في قدرة هذه الشرائح لامتنصاص بخار الماء. النتائج المتحصل عليها بينت إمكانية استعمال هذا النوع من الشرائح لصناعة أجهزة إحساس بخار الماء.

## Abstract

Thin water molecule sensitive layers were deposited from hexamethyldisiloxane (HMDSO) precursor on two-interdigitated electrode at low frequency plasma reactor. The deposited parameters were varied in order to investigate their effect on the electrical sensing properties of the deposited layers. The deposited films exhibited a detectable response to relative humidity (RH) percentages ranging from 20 to 95%. According to electrical response characteristics, PPHMDSO films exhibit good electrical response to relative humidities for the investigated range of 2.5-95% RH with very low hysteresis of no more than 6%. This results indicated the ability of using PPHMDSO films as a sensitive layers and that the reversibility absorption/desorption is easily achieved. Increasing discharge time and power, leads to film densification and reduce the capacity of absorbing water molecule. However, adding oxygen in the mixture increase significantly the sensitivity of the deposited layers. Structural characterizations revealed the presence of  $-CH_3$  groups in the deposited film chemical composition, which have the water repellent properties. Increasing the proportion of oxygen in the mixture during polymerization, decrease de proportion of the  $-CH_3$  group and increase the proportion of hydroxyl groups  $-OH$ , which make the film more wettable and by consequence increase the sensitivity to humidity of the deposited layers. The HMDSO films showed promising characteristics for humidity sensor development.