UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

NOUVEAUX MATÉRIAUX À INDICE DE RÉFRACTION ULTRA FAIBLE POUR APPLICATIONS OPHTALMIQUES

WILLIAM TROTTIER-LAPOINTE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
DÉCEMBRE 2015

© William Trottier-Lapointe, 2015.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

NOUVEAUX MATÉRIAUX À INDICE DE RÉFRACTION ULTRA FAIBLE POUR APPLICATIONS OPHTALMIQUES

présenté par : TROTTIER-LAPOINTE William
en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. PETER Yves-Alain, D. Sc., président
M. MARTINU Ludvik, Ph. D., membre et directeur de recherche
Mme KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta Ewa, Doctorat, membre et codirectrice de recherche
M. GERVAIS Thomas, Ph. D., membre

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier mon directeur de recherche, Professeur Ludvik Martinu, et ma codirectrice, Professeure Jolanta Sapieha, pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer de la recherche dans le domaine des couches minces au sein de leur groupe pour plus de quatre ans par le biais de plusieurs stages qui ont fait suite à cette maîtrise.

De plus, au sein du LaRFIS, j'ai eu la chance de côtoyer quotidiennement des scientifiques experts qui ont su me guider tout au long de cette longue expérience. Notamment, Oleg Zabeida pour son aide précieuse lors de la planification et de l'exécution de mon projet de maîtrise, ainsi que Bill Baloukas pour mes multiples stages et sa façon unique de guider la recherche et d'en faire une expérience aussi scientifique qu'artistique.

J'aimerais aussi remercier les techniciens du laboratoire, Sébastien Chénard et Francis Turcot, pour leur ingéniosité à concevoir les systèmes requis à mon projet de recherche et pour leurs précieux conseils concernant l'utilisation plus directe des outils et des chambres à vide.

Par ailleurs, je voudrais remercier tous mes collègues au LaRFIS pour leur aide et leur soutien continu. J'aimerais aussi donner un merci plus particulier à mes collègues de bureau, pour leur présence quotidienne et toutes les discussions que nous avons eues, notamment celles sur l'heure du dîner.

Finalement, je voudrais remercier ma grande famille de sept, soit mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes études et mes quatre frères, infatigables et implacables. Un tout dernier remerciement doit aussi être donné à ma petite famille ou plus particulièrement Geneviève Legault, sans qui je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui.

RÉSUMÉ

Le verre, ou tout autre matériau transparent, est essentiel pour la fabrication de fenêtres, de caméras, de téléphones cellulaires et de bien d'autres technologies. Pour maximiser sa performance, les verres doivent actuellement subir plusieurs traitements qui permettent d'accroitre à la fois la transparence, la durabilité et la résistance environnementale. Dans le contexte de la transmission optique, l'implémentation de filtres antireflets à base de couches minces permet de minimiser la réflexion des lentilles en verre par l'intermédiaire d'effets interférentiels. Ce procédé a bien des avantages tels que la réduction des éblouissements lors de la conduite nocturne, l'élimination des reflets indésirables, la maximisation de la transmission souhaitée et la diminution de la réflexion de rayons UV dans l'œil ; l'objectif ultime étant d'obtenir un verre complètement «invisible». Ces filtres sont habituellement composés de deux matériaux différents, l'un à indice de réfraction faible et l'autre élevé et la différence d'indice de réfraction entre ces derniers est directement reliée à l'efficacité des filtres antireflets. En ce sens, ce projet porte sur le développement de matériaux à indice de réfraction ultra faible (n<1.45) pour application en optique ophtalmique afin d'augmenter la performance des filtres antireflets. Ceci étant dit, la durabilité des matériaux étant également très importante, il est primordial dans ce projet d'évaluer quel est l'indice de réfraction minimum pouvant être incorporé dans les architectures actuellement utilisées sans pour autant compromettre leur durabilité (résistance mécanique et environnementale).

Plusieurs méthodes de production de matériaux à très faible indice de réfraction ont été explorées et optimisées. Ainsi, les objectifs visés sont de générer des matériaux à indice de réfraction inférieurs à 1,45, de caractériser leurs propriétés optiques et mécaniques, de les optimiser ainsi que d'insérer les meilleurs candidats dans un revêtement antireflet complet, pour comparer la résistance mécanique et environnementale du filtre obtenue avec les standards actuels.

Plus spécifiquement, trois méthodes différentes ont été explorées afin de générer de la nanoporosité dans les matériaux de façon uniforme et contrôlée, diminuant ainsi l'indice de réfraction moyen. Tout d'abord, le dépôt à angle rasant permet de créer une structure colonnaire poreuse qui, combinée à un précurseur organique, est élastique et dure. Ensuite, le dépôt avec porogène offre la possibilité d'insérer de petites molécules organiques qui sont ensuite évaporées, laissant ainsi à leur place des pores vides. Finalement, la gravure par plasma permet la modification d'une surface en exposant, par exemple, un polymère à des ions d'oxygène énergétiques. En dernier lieu, les couches les plus prometteuses ont été implémentées dans

des revêtements antireflets et comparées aux standards.

Au final, chacune des trois méthodes a permis d'obtenir des matériaux à indice de réfraction ultra faible. La première méthode, le dépôt à angle rasant hybride, permet d'obtenir des indices de réfraction aussi faibles que 1,20 tout en produisant des couches superhydrophobes. Par contre, une limite inférieure de 1,35 est nécessaire afin d'assurer des propriétés mécaniques suffisantes. Dans le cas du dépôt avec porogène, on obtient le même indice de réfraction, mais de meilleures propriétés mécaniques. En revanche, il est nécessaire d'effectuer un traitement thermique à 400°C, ce qui rend la technique plus complexe à implémenter autant en terme de répétabilité qu'en terme de liberté de choix de substrat. Finalement, le traitement par plasma d'oxygène est très simple et des performances mécaniques intéressantes sont obtenues, mais les propriétés optiques sont largement moins bonnes, causé par un contrôle limité de l'indice de réfraction et de l'épaisseur affectée.

Chacune des couches minces développées a permis de créer un revêtement antireflet. Pour le dépôt avec porogène et le dépôt à angle rasant, moins de 1% de luminosité en réflexion a été obtenu, ce qui est une amélioration par rapport aux filtres antireflets standards à 2 couches. Par contre, le traitement par plasma d'oxygène ne peut, à lui seul, réduire la réflexion de plus que de la moitié, son seul avantage étant qu'il permet un effet antireflet pour une fraction du coût des autres méthodes.

ABSTRACT

Glass, or any other transparent material, is essential to make windows, cameras, cellphones and many other technologies. In order to maximize its performance, glass needs various treatments to increase its optical transmission, durability and environmental robustness. In the context of transmission, the implementation of antireflective (AR) filters made of thin films allows the reduction of the reflection by interference effects. This has many advantages such as glare reduction and increased transmission and therefore less eyestrain: the ultimate objective being to obtain completely "invisible" glass. Optical filters are usually composed of two materials, one with a low refractive index and the other with a high refractive index. In addition, the refractive index contrast between these materials is directly linked to the efficiency of the AR coatings. In response to these needs, the objectives of this research project was to develop new ultra low refractive index materials (n<1.45) for applications in ophthalmics in order to increase the performance of the AR coatings. That being said, the durability of the materials is also of the utmost importance. Therefore, the goal is to obtain the lowest refractive index without compromising the durability (mechanical and environmental) of the final product.

Within this project, many methods to produce ultra low refractive index materials were explored with the objectives of creating or generating materials with refractive indices lower than 1.45, characterize and optimize their optical and mechanical properties and finally insert the best candidates into complete AR coatings. Then, mechanical and environmental resistance are compared to today's standards.

Three different methods were explored in order to insert or generate nano-porosity in materials in a controlled and uniform manner, thus lowering the effective refractive index. First, glancing angle deposition allows one to generate columnar micro-structures that, when combined with an organic precursor, are hard and elastic. Next, the deposition using a porogen offers the possibility to insert small organic molecules which are then evaporated, thus leaving behind empty pores. Lastly, oxygen plasma exposure allows the modification of a surface by exposing, for example, polymers to high energy oxygen ions. The most promising solutions were implemented in complete filters and compared to conventional filters.

Ultimately, each method allowed the production of ultra-low refractive index materials. The first method, glancing angle deposition, produced materials with a refractive indices as low as 1.20. However, to obtain sufficient mechanical properties, it was necessary to limit the index to 1.35. In the case of the porogen method, the same refractive index is obtained,

but with better mechanical properties. However, a 400°C heat treatment is required which diminishes the repeatability and limits the choice of substrate material. Finally, oxygen plasma treatments were much simpler and the resulting mechanical properties were good, but the optical properties were lower due to a limited control over the affected thickness and resulting refractive index.

Each of the produced thin films were inserted into a complete AR coating. For porogen deposition and glancing angle deposition, the luminous reflectivity was lower than 1%. However, in comparison with the other two methods, the oxygen plasma treatment cannot reduce the reflection by more than half, its only advantage being the low cost.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS iii

RÉSUMÉ iv

ABSTRACT vi

TABLE DES MATIÈRES viii

LISTE DES TABLEAUX xi

LISTE DES FIGURES xii

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xvi

LISTE DES ANNEXES xx

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1
- 1.1 Problèmes de vision 1
- 1.2 Amélioration du revêtement antireflet des lentilles 3
- 1.3 Contexte 4
- 1.4 Objectifs de recherche 5
- 1.5 Plan du mémoire 6

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 7
- 2.1 Matériaux typiques 7
- 2.2 Dépôt chimique et physique en phase vapeur 8
- 2.3 Notes générales sur le dépôt de couches minces 9
- 2.4 Revêtements antireflets 11
- 2.5 Couleurs 12
- 2.6 Dépôt à angle rasant 16
- 2.7 Dépôt avec porogène 21
- 2.8 Traitement ionique d'oxygène sur polymère 22
- 2.9 Autres techniques 24
  - 2.9.1 Nanosphères 24
  - 2.9.2 Méthodes chimiques 25

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE 26
3.1 Chambres à vide 26
3.1.1 Chambre à vide pour dépôt 26
3.1.2 Chambre à vide pour traitements 27
3.2 Techniques de dépôt 27
3.2.1 Dépôt à angle rasant 27
3.2.2 Dépôt avec porogène 28
3.2.3 Plasma d'oxygène généré par radiofréquence 28
3.3 Caractérisation des couches minces 30
3.3.1 Optique 30
3.3.2 Mécanique 36
3.3.3 Chimique 38
3.3.4 Propriétés de surface 39

CHAPITRE 4 DÉPÔT À ANGLE RASANT 42
4.1 Propriétés optiques 42
4.2 Propriétés mécaniques 46
4.3 Composition chimique 48
4.4 Propriétés de surface 50
4.5 Dispositif antireflet 51

CHAPITRE 5 DÉPÔT AVEC POROGÈNE 56
5.1 Propriétés optiques 57
5.2 Propriétés mécaniques 58
5.3 Composition chimique 59
5.4 Propriétés de surface 61
5.5 Dispositif antireflet 63

CHAPITRE 6 PLASMA D'OXYGÈNE GÉNÉRÉ PAR RADIOFRÉQUENCE . . . 65
6.1 Propriétés optiques 66
6.2 Propriétés mécaniques 69
6.3 Composition chimique 70
6.4 Propriétés de surface 70
6.5 Dispositif antireflet 72

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET PERSPECTIVES 76
7.1 Synthèse des travaux 76

7.2 Limitations des solutions proposées 78
7.3 Améliorations futures 80

RÉFÉRENCES 85

ANNEXES 94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 Modèle utilisé pour les différents substrats caractérisés. 34
Tableau 3.2 Modèle utilisé pour les différentes couches minces caractérisées. . . . 34
Tableau 3.3 Pics d'absorption IR mesurés pour l'analyse des matériaux étudiés dans ce travail selon [82, 83, 84, 85, 86]. 39
Tableau 4.1 Conditions de dépôt pour le GLAD et le HGLAD. 42
Tableau 5.1 Conditions de dépôt pour les essais DAP. 56
Tableau 6.1 Valeurs des angles de contact. 71

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Couches composant une lentille standard [10]. 3
Figure 2.1 Gamme d'IDR disponibles par PECVD et PVD [14]. 8
Figure 2.2 Diagramme des zones développé par Thornton [17]. 10
Figure 2.3 IDR en fonction de la porosité, tel que calculé par l'équation de Lorentz-Lorenz. 11
Figure 2.4 Comparaison de la réflexion du substrat d'un seul côté lors de l'ajout d'un RAR composé de 1, 2 ou 4 couches [21]. 13
Figure 2.5 Réflexion de RAR composés de 7, 13, 19 ou 27 couches de SiO_2 et de Ta_2O_5 [22]. 13
Figure 2.6 Fonctions colorimétriques décrivant la sensibilité optique de l'œil humain provenant du CIE 1931 mesuré avec 2° d'angle solide de vision. 14
Figure 2.7 Intensité relative du spectre de l'illuminant D65 14
Figure 2.8 Optimisation de la valeur de Y et de l'épaisseur de la dernière couche en fonction de l'IDR de cette dernière pour un RAR TiO_2/MIRUF. . 16
Figure 2.9 Schéma des angles de dépôt GLAD où β est l'angle de croissance des colonnes et α est l'angle d'arrivée de la matière [26]. 17
Figure 2.10 Relation entre l'angle α et β pour différents métaux [30] 18
Figure 2.11 Exemple de structures GLAD [36]. 19
Figure 2.12 Performance antireflet obtenue en faisant varier l'IDR par la méthode GLAD de la valeur du substrat de AlN (2,05) jusqu'à 1,05 [41] 20
Figure 2.13 Procédé pour la production de DAP. 21
Figure 2.14 Comparaison de la réflexion en fonction de la longueur d'onde entre plusieurs profils d'IDR [39]. 23
Figure 2.15 Gravure par plasma d'oxygène sur PMMA où la structure 1 consiste en une gravure directement sur le substrat alors que la structure 2 a subi un dépôt de 2 nm de SiO_2 avant la gravure [63] 24
Figure 3.1 Précurseurs organiques utilisés pour le dépôt HGLAD 27
Figure 3.2 Schéma de la chambre de dépôt pour le HGLAD 28
Figure 3.3 Schéma de la chambre de DAP 29
Figure 3.4 Schéma de la chambre à PORF. 29
Figure 3.5 Schéma du nouveau système à PORF. 30
Figure 3.6 Schéma du principe de l'ellipsométrie [75]. 31

Figure 3.7 Valeur de Ψ et Δ en fonction de l'angle d'incidence de la lumière lors de l'ajout d'une couche de MgF_2 sur un substrat de verre [20] 32
Figure 3.8 Schéma montrant l'analyse avec gradient à deux segments pour mesure avec VASE où les points d'inflexion V_1 et V_2 font varier l'IDR à différentes épaisseurs. 36
Figure 3.9 Courbe de chargement et de déchargement lors de la nanoindentation [78]. 37
Figure 3.10 Comparaison entre un matériau de type Wenzel et Cassie-Baxter pour un matériau superhydrophobe [87] 39
Figure 4.1 Courbes de dispersion de l'IDR dans les couches SiO_2 GLAD à un angle d'incidence de 77° 43
Figure 4.2 IDR des couches SiO_2 GLAD lors de l'augmentation de la pression d'argon. 44
Figure 4.3 IDR des couches SiOCH HGLAD lors de l'ajout d'OMCTS de 0 à 20 sccm. 45
Figure 4.4 IDR des couches HGLAD avec 5 sccm d'OMCTS et un courant ionique de 1 A à 3 A 45
Figure 4.5 Épaisseur des couches SiO_2 GLAD et SiOCH HGLAD en fonction de l'angle α 46
Figure 4.6 Module de Young de la couche HGLAD sous différentes conditions de dépôt. 47
Figure 4.7 Dureté de la couche HGLAD sous différentes conditions de dépôt . . 47
Figure 4.8 Ratio de la dureté et du module de Young de la couche HGLAD sous différentes conditions de dépôt. 48
Figure 4.9 Courbes d'absorption dans l'infrarouge sous différentes conditions de dépôt avec un angle α de 60°. 49
Figure 4.10 Aire normalisée des pics d'absorption de l'eau (1600 cm^{-1}), du Si-CH_3 (1275 cm^{-1}) et du Si-O (1050 cm^{-1}) 49
Figure 4.11 Angle de contact de la couche HGLAD sous différentes conditions de dépôt 50
Figure 4.12 Images au FEGSEM de couches HGLAD sous différentes conditions de dépôt avec un angle α de 68° 51
Figure 4.13 Images au FEGSEM d'une couche GLAD sans OMCTS et sans dépôt d'or avec un angle α de 77° 52
Figure 4.14 Dureté de la couche HGLAD en fonction de l'IDR et ratio de la dureté et du module de Young de la couche HGLAD en fonction de l'IDR. . 52

Figure 4.15 Évaluation de la porosité en fonction de l'angle α par trois différentes techniques de caractérisation pour un échantillon GLAD déposé sans gaz. 53
Figure 4.16 Courbes de réflexion avec différents designs de RAR 55
Figure 5.1 IDR et changement d'épaisseur lors du DAP en fonction de la température de recuit 57
Figure 5.2 Module de Young de la couche DAP avant et après recuit. 58
Figure 5.3 Dureté de la couche DAP avant et après recuit. 59
Figure 5.4 Ratio de la dureté et du module de Young de la couche DAP avant et après recuit. 59
Figure 5.5 Courbes d'absorption dans l'infrarouge à différentes températures de recuit pour le DAP avec oxygène à 1 A 60
Figure 5.6 Aire sous la courbe des pics C-H_2, Si-H, Si-O et O-H en fonction de la température de la couche DAP. 61
Figure 5.7 Angle de contact du DAP avant et après recuit. 62
Figure 5.8 Photo FEGSEM d'une couche DAP avec ions d'oxygène à 1 A avant et après recuit. 62
Figure 5.9 Ratio de la dureté et du module de Young en fonction de l'IDR avant et après recuit avec des valeurs de la littérature [59]. 63
Figure 5.10 Courbe de réflexion d'un RAR avec DAP sur verre après recuit. . . . 64
Figure 6.1 Transmission d'un substrat ORMA avec couche dure après différents traitements de plasma d'oxygène. 65
Figure 6.2 Transmission d'un substrat ORMA avec couche dure après différents traitements de plasma d'oxygène à 120 V, dont un traitement de 20 minutes des 2 côtés. 66
Figure 6.3 Analyse du profil de l'indice de réfraction par VASE sur plusieurs échantillons sur substrat ORMA. 67
Figure 6.4 Modélisation de la transmission par la méthode matricielle 68
Figure 6.5 Propriétés mécaniques de la couche dure avant et après traitement ainsi qu'après chauffage à 120°C. 69
Figure 6.6 Courbes d'absorption dans l'infrarouge provenant de mesures en transmission et IR-VASE avant et après traitement caractérisé sur substrat de silicium. 70
Figure 6.7 Profil de surface mesuré par AFM pour un échantillon traité pendant 20 minutes à 100 mTorr. 71
Figure 6.8 Image FEGSEM de la couche dure avant et après traitement PORF . 72

Figure 6.9 Réflexion des substrats ORMA plans après traitement d'un côté ou des deux côtés. 73
Figure 6.10 Impact du temps sur les mesures en transmission. 73
Figure 6.11 Réflexion en fonction de l'angle d'incidence où les valeurs modélisées et mesurées sont comparées. 74
Figure 6.12 Réflexion dans la zone centrale et dans la zone externe des échantillons ORMA plans. 74
Figure 7.1 Comparaison des propriétés mécaniques entre toutes les techniques de dépôt. 77
Figure 7.2 Comparaison de la réflexion obtenue pour les RAR produits avec chacun des nouveaux matériaux. 78
Figure 7.3 Changement d'IDR en fonction de la densité de courant des échantillons HGLAD avec les valeurs de densité de courant mesurées par Marushka [92]. 81
Figure 7.4 Comparaison entre la règle de la tangente, les mesures de Hodgkinson [27] et les mesures FEGSEM pour la relation entre l'angle β et α des échantillons GLAD et HGLAD. 82
Figure 7.5 Effet d'un nettoyage avec de l'IPA sur la surface d'un échantillon traité et âgé pour 14 mois. 83
Figure A.1 Image au FEGSEM de nanosphères de 1 micron en arrangement hexagonal compact. 94
Figure A.2 Schéma expliquant les forces qui aident à l'organisation automatique des nanobilles [95]. 95
Figure A.3 Premier essai de gravure avec la technique de lithographie par nanosphère. 96
Figure A.4 Étude de la taille de pyramides pour obtenir un effet antireflet sans diffraction simulé par FDTD 96
Figure A.5 Optimisation du procédé avec des nanosphères de 500 nm. 97
Figure A.6 Surface de nanosphères de 300 nm. 97
Figure A.7 SiOCH gravé dans une solution à concentration de 10%. 99
Figure A.8 Image au microscope après traitement au HF effectué sur SiOCH. . . 99
Figure A.9 Épaisseur optique gravée d'après la concentration du pic organique. . 100
Figure A.10 Épaisseur optique gravée d'après la concentration du pic inorganique. 100
Figure A.11 Profil de la surface d'un échantillon mesuré par AFM. 101

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Acronymes

AFM	Microscope à force atomique
CHO	Oxyde de cyclo hexène
CIE	Commission internationale de l'éclairage
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur
DAP	Dépôt avec ajout de porogène
DMTS	Décaméthyltétrasiloxane
FDTD	Différences finies dans le domaine temporel
FEGSEM	Microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ
GLAD	Dépôt à angle rasant
HGLAD	Dépôt à angle rasant hybride
IBACVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par faisceau d'ions
IDR	Indice de réfraction
IR-VASE	Ellipsométrie spectroscopique infrarouge à angle variable
LaRFIS	Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie de Surface
MIRUF	Matériau à indice de réfraction ultra faible
MSE	Erreur quadratique moyenne
OMCTS	Octaméthylcyclotétrasiloxane
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PMMA	Polymethylmethacrylate
PORF	Plasma d'oxygène généré par radiofréquence
PVD	Dépôt physique en phase vapeur
RAR	Revêtement antireflet
RC2	Double compensateurs rotatifs
RF	Radiofréquence
RMS	Écart quadratique moyen
RPM	Rotations par minute
SCCM	Centimètre cube standard par minute
UV	Ultraviolet
VASE	Ellipsomètre spectroscopique à angle variable

Symboles

α	Angle d'incidence du flux de matériau
α_m	Polarisabilité moléculaire
β	Angle de croissance des nanocolonnes
β_c	Facteur de correction de nanoindentation
Δ	Déphasage optique modélisé par ellipsométrie
δn	Différence entre l'indice de réfraction maximal et minimal à 550 nm
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ_1	Partie réelle de la permittivité diélectrique
ϵ_2	Partie imaginaire de la permittivité diélectrique
η	Pseudo-indice de réfraction
Γ	Série de convergence pour évaluer une gaussienne
$\hbar$	Constante de Planck reduite
λ	Longueur d'onde
ν	Coefficient de poisson
ν_i	Coefficient de poisson de la pointe d'indentation
ϕ	Déphasage entre deux ondes
Ψ	Amplitude optique modélisée par ellipsométrie
ρ_n	Résistivité
σ_n	Élargissement de la gaussienne
τ_n	Temps de diffusion
θ	Angle d'incidence de la lumière
A	Aire de contact de la pointe de nanoindentation
A_c, B_c, C_c	Coefficients de l'équation de Cauchy
A_j, B_j	Coefficients de l'équation de Sellmeier
Amp_n	Coefficient d'amplitude d'un oscillateur
B, C	Résultats de la méthode matricielle
Br_n	Élargissement d'un oscillateur
e	Épaisseur d'une couche mince
e_o	Épaisseur optique d'une couche mince
E	Module de Young
E_e	Énergie
E_i	Module de Young de l'indenteur
E_n	Énergie centrale de l'oscillateur
E_r	Module de Young réduit
Eg_n	Énergie de largeur de bande interdite du matériau

$f_{a,b}$	Fraction de matériau a ou b
h	Profondeur de pénétration de la nanoindentation
H	Dureté
I	Courant de la source ionique
I_D	Illuminant D65
k	Coefficient d'extinction
k_n	Coefficient de normalisation colorimétrique
L	Libre parcours moyen
m_{ij}	Élément ij de la matrice de Mueller
N	Indice de réfraction complexe
n_{550nm}	Indice de réfraction à 550 nm
$n_{a,b}$	Indice de réfraction du matériau a ou b
n_{eff}	Indice de réfraction effectif
$n_{c,i,s}$	Indice de réfraction de la couche, du milieu incident ou du substrat
N_{sys}	Indice de réfraction équivalent à un empilement de couches minces
N_i	Indice de réfraction complexe du milieu incident
N_p	Nombre de particules par mètre cube
N_s	Indice de réfraction complexe du substrat
P	Force de chargement de la nanoindentation
P_{max}	Force de chargement maximale de la nanoindentation
$P_{O_2/Ar}$	Pression partielle d'oxygène ou d'argon
P_{poro}	Pression partielle de porogène
P_{prec}	Pression partielle de précurseur
P_c	Pression dans la chambre
r	Distance entre la source du flux de matériau et le substrat
r_D	Taux de dépôt
R	Coefficient de réflexion
$r_{p,s}$	Réflexion en amplitude de la polarisation p ou s mesurée par ellipsométrie
S	Pente du déchargement lors de la nanoindentation
S_l	Vecteur de Stokes
T	Transmission
T	Température
T_d	Temps de dépôt
$V_{1,2}$	Point d'inflexion de l'indice de réfraction en fonction de la profondeur
$\overline{x}, \overline{y}, \overline{z}$	Fonctions colorimétriques

X, Y, Z	Coordonnées colorimétriques de l'espace CIE 1931

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Méthodes non retenues 94

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Problèmes de vision

Parmi les cinq sens, la vision a une utilité particulièrement fonctionnelle dans l'accomplissement des activités et des tâches quotidiennes, toute perte d'acuité visuelle affectant grandement la productivité et pouvant même mener à des effets secondaires sur la santé. En effet, l'Organisation mondiale de la santé évalue que la baisse de productivité se chiffre de 24 % à 28 % pour des problèmes de vision modérés à sévères et à 60 % lors de la perte totale de la vision, s'élevant à un déficit annuel de 268 milliards de dollars internationaux (comparable au dollar US) pour les problèmes de visions non corrigés [1]. Cela correspond à un quart de pour cent du PIB mondial, un montant considérable pour une affection habituellement aisément corrigée. Il est estimé que la correction complète des problèmes de visions mondiaux couterait 20 milliards de dollars US sur 5 ans [2], de plus d'un ordre de grandeur plus faible que le montant associé à la perte de productivité.

Actuellement, la majorité de la population en Amérique du Nord porte des lunettes ou des lentilles cornéennes afin de corriger des problèmes de vision. Au Canada, 62 % des habitants corrigent leur vision et cette proportion augmente avec l'âge [3]. En effet, les problèmes de presbytie apparaissent souvent à partir de l'âge de 45 ans, ce qui fait en sorte que la très grande majorité de la population âgée doit corriger sa vision. Cela est d'autant plus important qu'il y a un vieillissement de la population mondiale, passant d'un âge médian de 23,6 en 1950 à 26,4 en 2000. De plus, les Nations Unies estiment que l'on atteindra un âge médian de 37 ans d'ici 2050 [4]. À cela s'ajoutent ceux qui souffrent de myopie ou d'hypermétropie dès la naissance, soit 39% de la population [3].

Historiquement, la première instance de correction de la vision par le biais de lunettes fut en 1268 en Italie et consistait en de simples pièces de verre sur des montures en cuir qui étaient tenues à la main devant les yeux [5]. Avec l'invention de l'imprimerie et l'augmentation significative du taux d'alphabétisation, approchant les 20% en Italie et aux Pays-Bas en 1475 [6], les lunettes ont bénéficié d'un accroissement de popularité et de nouveaux modèles sont apparus sur le marché. Par contre, il faut attendre le 18e siècle avant que les premières lunettes avec appui sur le haut des oreilles fassent leur apparition, publicisé une première fois en 1728 [5]. Celles-ci ne sont devenues populaires qu'au 20e siècle, le modèle le plus courant à l'époque étant les lunettes de type ciseaux, porté par Napoléon Bonaparte et George Washington, qui fonctionnent avec un pivot tout comme les ciseaux à découper, ce qui permet d'ajuster la distance entre les deux lentilles et de tenir le tout dans la main[7]. C'est en 1920 que les

lunettes à monture contemporaine telles qu'on les connait furent popularisées, un mouvement souvent associé à l'acteur de films muets Harold Lloyd qui a évolué à la même époque que Charlie Chaplin [5].

Lors de la Deuxième Guerre mondiale, plusieurs développements majeurs se sont produits, notamment au niveau du substrat. Jusqu'à ce moment les lentilles étaient faites de verre de silice, un matériau cassant et lourd, une combinaison particulièrement mauvaise pour des soldats dans des conditions de guerre. Leur bris créait des éclats de verre, pouvant pénétrer les yeux ou le visage et causant des problèmes de santé majeurs. Or, en 1940, le monomère *Columbia Resin* #39 (CR-39) a été développé pour améliorer l'étanchéité des réservoirs d'essence des avions militaires, étant un matériau à la fois dur, élastique et transparent. C'est en 1959 que les lentilles ORMA en CR-39 furent commercialisées partout dans le monde, marquant le début du matériau qui est aujourd'hui le plus utilisé dans la fabrication de lunettes [8].

En parallèle, de nouvelles technologies de réduction de réflexion ont fait leur apparition. La première instance de revêtement antireflet (RAR) date en fait de Joseph Fraunhofer en 1817 qui avait trempé une lentille dans un mélange d'acide sulfurique et nitrique et observé une diminution de la réflexion. L'utilisation d'un procédé similaire de gravure par Dennis Taylor en 1891 a permis d'augmenter la transparence de l'optique de télescopes. Il faut attendre les années 30 avant que le dépôt de couches minces antireflets devienne réalité, coïncidant avec l'invention de la pompe à diffusion, la première à permettre d'atteindre un vide suffisant pour un dépôt dans une chambre à vide. Déjà en 1936, John Strong a pu diminuer la réflexion sous la barre des 1% avec un dépôt de fluorure de calcium (CaF_2) [9].

Aujourd'hui, toute la correction de la vision passe donc par le système optique complexe montré à la figure 1.1, comprenant le verre qui est en réalité le polymère CR-39 ainsi qu'un RAR. La partie la plus épaisse est la lentille elle-même qui fait quelques millimètres d'épaisseur et qui permet de corriger la vision. Ce phénomène est possible grâce à la différence de courbure entre les deux faces de la lentille. De plus, avec un indice de réfraction (IDR) de la lentille plus élevé, la déviation de la lumière sera plus importante et donc une plus grande correction de la vision est possible, ce qui permet la diminution de son épaisseur. Ensuite, on peut noter que dans les systèmes actuels, une couche dure de quelques micromètres est apposée sur le substrat afin d'améliorer les propriétés mécaniques et empêcher d'égratigner la lentille. Une sous-couche est aussi parfois ajoutée, augmentant l'adhésion des couches supérieures en ayant des propriétés mécaniques intermédiaires entre le substrat et les autres couches.

Puis, un RAR est déposé par-dessus la couche dure, permettant de maximiser la transmission de la lentille. Ce RAR retire la réflexion qui est de 8% à 15%, tout dépendant de l'IDR du

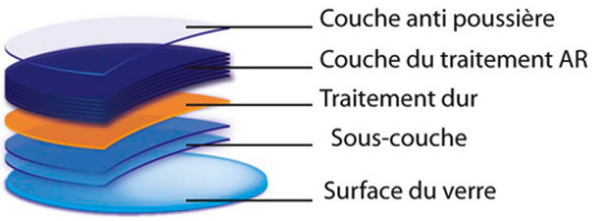


Figure 1.1 Couches composant une lentille standard [10].

substrat qui varie entre 1.5 et 1.74. La vision apparait alors plus naturelle, l'objectif ultime étant de rendre le verre invisible au porteur et de faire en sorte que ses yeux sont plus visibles pour autrui. Cela élimine aussi les multiples réflexions entre la face avant et à la face arrière de la lentille, minimisant l'éblouissement dû aux lumières nocturnes, augmentant le contraste visuel et diminuant la fatigue occulaire.

Finalement, plusieurs revêtements très minces sont souvent ajoutés en tout dernier lieu. Une couche antipoussière ajoutée dans le filtre consiste en une couche conductrice qui diminue l'accumulation d'électricité statique. Souvent, une toute dernière couche est ajoutée par dessus cette dernière, prodiguant un comportement hydrophobe ou hydrophile à la lentille. Dans le cas d'une couche hydrophobe, cela facilite le nettoyage de la lentille. Généralement, ce revêtement est aussi oléophobe afin que la graisse ait de la difficulté à s'y fixer. En revanche, la couche hydrophile est antibuée, faisant en sorte que l'eau a un angle de contact très faible et forme une couche uniformément distribuée qui ne dévie pas la lumière.

1.2 Amélioration du revêtement antireflet des lentilles

Au niveau de la lentille ophtalmique, on remarque que plusieurs fonctionnalités sont à considérer. En effet, les propriétés mécaniques, optiques et de chimie de surface sont toutes significatives dans la conception d'un produit performant. Il est donc essentiel qu'une amélioration optique ne diminue pas les autres propriétés et vice-versa.

Actuellement, il n'existe aucun matériau qui peut remplir tous les critères de performance à lui seul. En effet, un bon RAR peut-être produit avec une seule couche avec un IDR correspondant à $n_c = \sqrt{n_s n_i}$ où n_s et n_i sont les IDR du substrat et du milieu incident. Ainsi, dans le cas du CR-39 ($n_s = 1,5$) dans l'air ($n_i = 1$), l'IDR de la couche devrait être de 1,22. Or, cela correspond à un matériau à indice de réfraction ultra faible (MIRUF), une gamme de matériaux connus pour ses piètres propriétés mécaniques et sa résistance faible à l'environnement, notamment à l'eau (détaillé dans la section 2.1). Ces matériaux sont ceux qui exhibent un IDR inférieur à 1,46, soit celui de la silice (SiO_2). Celui-ci montre d'excellentes

propriétés mécaniques et peut aisément résister à l'environnement.

Dans d'autres industries tels l'optique d'appareil photo ou les systèmes interférentiels anti-contrefaçon, les MIRUF sont couramment utilisés, car il y a possibilité de les encapsuler. Notamment, Nikon a développé une couche mince de MgF_2 avec un IDR de 1,22 qui, une fois isolé dans la lentille, offre des performances optiques exemplaires [11]. Du côté de l'optique ophtalmique, le RAR se retrouve toujours exposé à l'environnement extérieur, ce qui veut dire qu'il doit être tout aussi performant mécaniquement qu'optiquement.

Ainsi, n'ayant pas la possibilité d'utiliser des MIRUF, l'industrie ophtalmique s'est tournée vers le SiO_2 qui est incorporé dans des systèmes multicouches et combiné à un matériau à haut IDR, complexifiant le système final, mais obtenant les performances désirées. Tous les matériaux choisis sont durs, ce qui les rend difficiles à égratigner, et résistent bien à l'environnement. Plusieurs designs peuvent permettre d'améliorer les RAR optiquement, mais le facteur limitant majeur est l'absence de MIRUF respectant tous les critères de performance. L'accès à des matériaux à IDR plus faible pourrait aussi permettre de diminuer la quantité de couches totales requises pour atteindre les mêmes performances, diminuant le coût de fabrication du revêtement et de vente du produit final. Plus de détails sur les matériaux et les types de RAR seront donnés dans le chapitre 2.

1.3 Contexte

J'ai été initié au Laboratoire des Revêtements Fonctionnels et d'Ingénierie de Surface (LaRFIS) en deuxième année de mon baccalauréat grâce au cours de physique expérimentale et projet (PHS2902) où j'ai pu voir l'éventail de la recherche en couches minces pour des applications bien spécifiques. Mon projet d'équipe sur l'électrochromisme, supervisé par Bill Baloukas, m'a donné un aperçu de ce que l'on peut faire avec des couches mille fois plus minces qu'un cheveu. J'ai très rapidement été intéressé par le sujet des revêtements, ce qui m'a motivé à être stagiaire dans ce groupe pour presque 2 ans, à temps plein l'été et à temps partiel durant les sessions. J'ai majoritairement touché aux filtres optiques pour combattre la contrefaçon, un sujet de recherche qui repose surtout sur l'étude de la variation de couleur des revêtements.

À la fin de ces stages, je sentais toujours le besoin d'approfondir mes connaissances et de compléter un projet de recherche plus ambitieux, ce qui m'a poussé à entamer une maîtrise. Je recherchais un projet séparé de mes activités précédentes et où j'aurais la liberté d'explorer plusieurs sous-sujets unifiés sous un grand thème. Lors d'une rencontre avec le Professeur Ludvik Martinu et la Professeure Jolanta Sapieha, il m'a été proposé de travailler sur les filtres antireflets pour applications ophtalmiques, et plus spécifiquement d'explorer plusieurs

méthodes permettant de diminuer l'IDR. Le projet m'a tout de suite plu, car c'était exploratoire et diversifié, mais aussi très appliqué. De plus, le sujet des couches minces à IDR ultra faible avait été peu étudié au laboratoire, ce qui me laissait plus de liberté en terme d'objectifs et de planification de recherche. J'ai donc effectué une revue de littérature sur le sujet et choisi cinq méthodes à explorer. Parmi celles-ci, trois seront présentées dans le corps de ce document, soit celles qui ont donné les résultats les plus concluants.

1.4 Objectifs de recherche

De façon générale, le projet de recherche devait répondre à la question : quelle approche de diminution d'IDR serait la plus intéressante optiquement et mécaniquement pour des couches minces utilisées dans des revêtements pour applications en optique ophtalmique ? L'aspect novateur de cette recherche est l'utilisation des MIRUF dans des RAR de lunettes qui requièrent une résistance mécanique et environnementale accrue. Ainsi, le critère de succès était d'améliorer les propriétés optiques du RAR sans compromettre les propriétés mécaniques.

Les objectifs se décomposent en trois cibles spécifiques :

1. Développer différents MIRUF par des méthodes connues :
   (a) Dépôt à angle rasant
   (b) Dépôt avec porogène
   (c) Gravure par plasma
   (d) Gravure chimique
   (e) Lithographie par nanosphères
2. Caractériser les couches minces, soit les propriétés :
   (a) Optiques (IDR et coefficient d'extinction)
   (b) Mécaniques (dureté et module de Young)
   (c) Chimiques (composition chimique des couches minces et hydrophobicité)
   (d) Physiques (nanostrucure et rugosité de surface)
3. Intégrer la meilleure couche de chacune des méthodes dans un RAR et comparer avec un étalon actuel.

Il est à noter que les techniques de gravure chimique et lithographie par nanosphère ne font pas partie du corps du document, puisque les projets n'ont pas mené à des résultats concluants. Elles seront toutefois présentées en annexe.

1.5 Plan du mémoire

Le corps du présent document est séparé en sept chapitres incluant l'introduction. Le chapitre deux portera sur la revue de littérature, présentant les RAR, les matériaux utilisés ainsi que plusieurs méthodes de dépôt explorées par différents auteurs. Ensuite, dans le chapitre trois, la méthodologie expérimentale sera étayée, expliquant d'abord les trois techniques utilisées, soit le dépôt à angle rasant hybride (HGLAD), le dépôt avec ajout de porogène (DAP) et le plasma d'oxygène généré par radiofréquence (PORF). Puis, dans le même chapitre, les techniques de caractérisation seront détaillées pour les propriétés optiques, chimiques, physiques et mécaniques.

Les chapitres quatre à six exposeront les résultats obtenus. Chacun de ces chapitres entrera dans les détails des propriétés des couches minces et un RAR sera montré pour chacun, utilisant le nouveau MIRUF développé. Finalement, le dernier chapitre mettra en exergue les différences entre ces techniques et conclura sur la recherche, suggérant des avenues d'exploration futures.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Comme mentionné dans le chapitre précédent, ce projet de recherche est divisé en trois grandes parties. Dans ce chapitre, le premier objectif sera exploré, soit la création des matériaux à faible IDR. Les RAR standards pour l'industrie ophtalmique seront aussi vus en détail. Finalement, il sera question des techniques suggérées dans la littérature permettant de diminuer l'IDR.

2.1 Matériaux typiques

Afin de créer des RAR, des IDR autant élevés que faibles sont nécessaires. Pour les matériaux à IDR élevés, il y a beaucoup de choix, dont le Al_2O_3, ZrO_2 et le TiO_2, ayant respectivement des indices de réfraction de 1,77, 2,17 et 2,43 [12]. Pour avoir un aperçu plus rapide de la gamme d'IDR disponibles en couches minces, la figure 2.1 montre les valeurs possibles par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) et dépôt physique en phase vapeur (PVD). On peut y remarquer que l'IDR a une plage de valeurs plus ou moins large pour chacun des matériaux, un effet expliqué plus tard dans la section 2.3. Par exemple, il été montré que la porosité du SiN déposé par PECVD peut être varié en contrôlant la densité du plasma et l'énergie des ions, résultant en un IDR qui varie de 1,6 à 2,0 [13].

Dans le cas des MIRUF, soit les matériaux avec un IDR inférieur au SiO_2 ($n<1.46$), tous les choix présentés contiennent du fluor, un élément hautement réactif avec l'eau. Dans le meilleur des cas, le fluor est combiné avec du carbone par PECVD, un élément qui réagit peu avec l'eau, produisant du PPFC. Cependant, la couche est tout de même endommagée avec le temps, perdant le fluor [15]. D'autres MIRUF tels le MgF_2 ou le CaF_2 réagissent fortement à une exposition aqueuse, les rendant impossibles à utiliser sur une lunette. Il y a donc un manque évident de matériaux à IDR plus faibles que le SiO_2

De plus, Il a été démontré dans notre laboratoire que plutôt que d'utiliser des couches de SiO_2 inorganiques, il est plus intéressant mécaniquement d'insérer une composante organique [16], produisant un composé appelé SiOCH. Ce dernier a relativement le même IDR que le SiO_2, tout en étant plus résistant aux sollicitations mécaniques. Le matériau est aussi plus résistant à l'environnement, car le contenu organique inhibe l'absorption d'eau. C'est un élément important à retenir, car les matériaux présentés dans les chapitres 4 à 6 contiennent tous du carbone, faisant d'eux du SiOCH, un composé organique/inorganique dit hybride. À noter que la composition chimique réelle dépend du précurseur utilisé et des conditions de

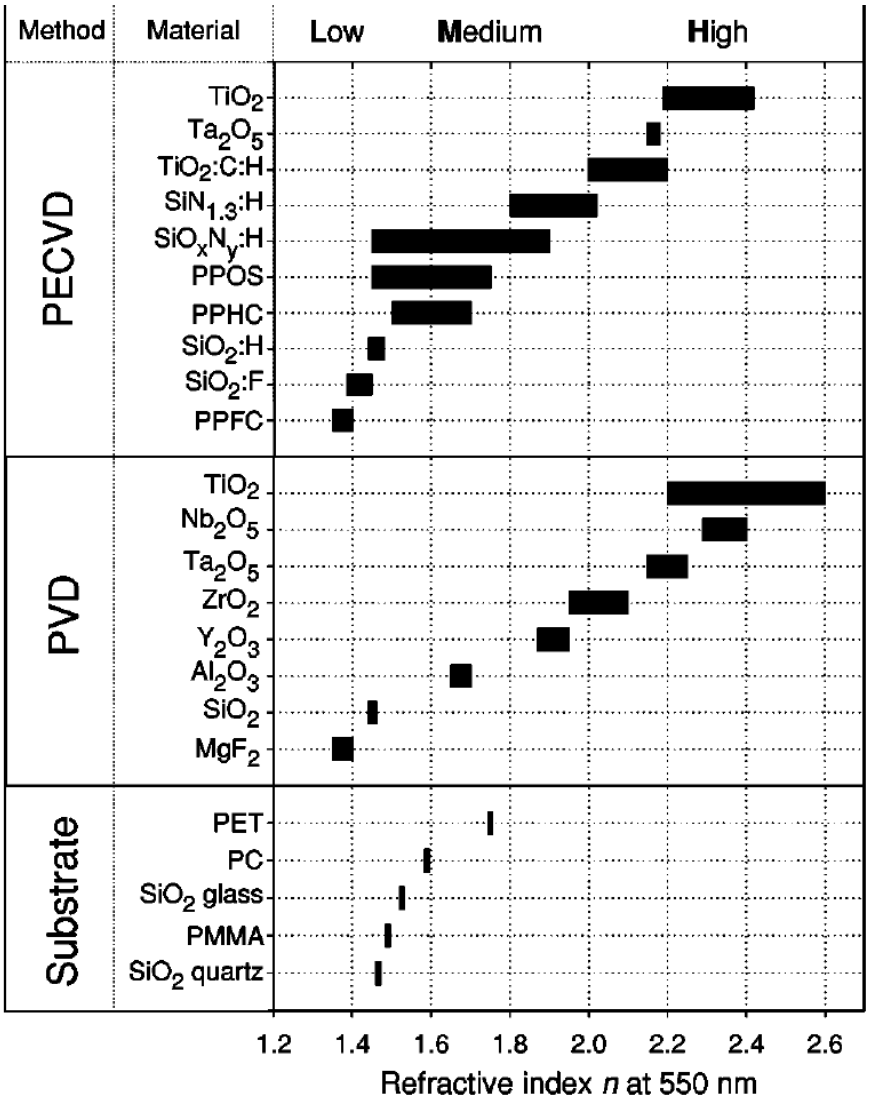


Figure 2.1 Gamme d'IDR disponibles par PECVD et PVD [14].

dépôt, ce qui veut dire que le ratio d'oxygène et de carbone n'est pas fixé à l'unité tel que donné par la formule chimique.

2.2 Dépôt chimique et physique en phase vapeur

Traditionnellement, les RAR ont été fabriqués par PVD, soit par évaporation ou par pulvérisation. Pour l'évaporation, le matériau à déposer est chauffé à haute température, que ce soit avec un filament chauffant ou avec un faisceau d'électrons. Les atomes se libèrent alors de la cible et se déplacent en ligne droite vers le substrat. Dans le cas de la pulvérisation, c'est plutôt un plasma qui est créé à la surface. Ce dernier est composé d'un gaz neutre, souvent

de l'argon, et de gaz réactifs tel l'oxygène dans le cas où on voudrait déposer des oxydes. Ensuite, les ions du plasma qui sont chargés positivement et bombardent la cible, car il y a une accumulation d'électrons causé par une plus grande mobilité électronique à la surface de la cible. Cela éjecte de la matière vers le substrat. Ainsi, dans les deux cas, il est nécessaire d'avoir un haut vide dans la chambre de dépôt, car la matière projetée vers le substrat doit l'atteindre sans collision atomique. Le vide augmente le libre parcours moyen et permet aux atomes de se propager en ligne droite de la cible jusqu'au substrat, produisant un dépôt très directionnel.

En revanche, le PECVD, développé et popularisé par l'industrie de la microélectronique, permet plus de flexibilité sur les propriétés optiques, tel que vu à la figure 2.1. Cette technique consiste à créer un plasma à la surface d'un substrat dans une chambre à vide où un précurseur a été inséré. Ce dernier peut alors réagir avec le plasma afin de dissocier le précurseur, créer de nouvelles espèces chimiques et ensuite déposer la couche mince en réagissant avec les gaz présents. Le PECVD est une sous-branche du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et il existe plusieurs autres méthodes de dépôt dans un environnement gazeux, toutes permettant un grand recouvrement de la surface puisque la méthode est non-directionnelle. Par exemple, le précurseur peut aussi être activé par un faisceau d'ions, soit le dépôt chimique en phase vapeur assisté par faisceau d'ions (IBACVD).

2.3 Notes générales sur le dépôt de couches minces

Le dépôt par PVD en chambre à vide peut être contrôlé par différents paramètres, notamment la pression et la température. Ce sont les deux paramètres les plus souvent modifiés et qui créent de grandes différences dans la structure des couches minces, tel que décrit par Thornton (faisant suite aux découvertes de Movchan-Demchishin) dans son modèle des structures de zone [17]. Celui-ci a initialement été développé pour le dépôt par pulvérisation magnétron, mais il a été trouvé que ce comportement est très typique pour une multitude de techniques de dépôt. La figure 2.2 décrit ce modèle à partir de trois zones et d'une zone de transition. La première zone est une croissance colonnaire amorphe, causée par le fait que la température est faible. Cela limite la mobilité des atomes en surface, les empêchant de se restructurer dans un arrangement compact. En augmentant la température, la deuxième zone est atteinte et consiste en une croissance en cristaux colonnaires grâce à une mobilité de surface accrue. Finalement, avec une température encore plus élevée, la mobilité des atomes est grande en surface et à l'intérieur du volume, ce qui permet une cristallisation et mène à la dernière zone où un matériau polycristallin est créé.

Or, l'objectif de cette recherche est de diminuer l'IDR et par conséquent un matériau en

zone un est requis. Pour rester dans cette zone, il faut donc diminuer la température et augmenter la pression. En effet, plus la pression est élevée dans la chambre, plus le libre parcours moyen est faible et plus les atomes entreront en collision avec l'atmosphère, ayant pour effet de changer la directionalité de l'atome. Cela crée une structure plus poreuse par un effet d'ombrage de la nucléation initiale. D'autres études ont aussi été effectuées sur l'impact du bombardement ionique lors du dépôt, ce qui a un effet similaire à une hausse de température [18], puisque les ions apportent de l'énergie à la surface comme le ferait l'augmentation d'énergie thermique.

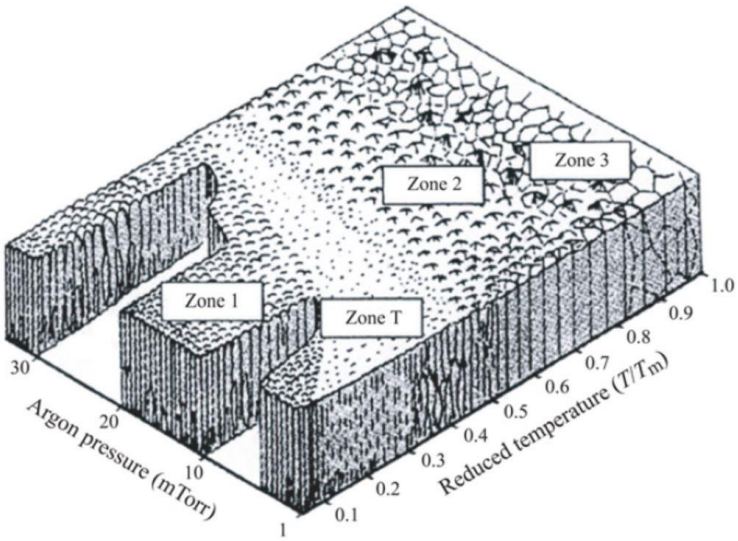


Figure 2.2 Diagramme des zones développé par Thornton [17].

En effet, en augmentant la pression, le libre parcours moyen L mesuré en cm et à température pièce pour une composition atmosphérique standard est donné par [19] :

$$L = 5 \times 10^{-3}/P_c \tag{2.1}$$

Où P_c est la pression en Torr dans la chambre. Ainsi, à 1 mTorr, le libre parcours moyen est de l'ordre de 5 cm alors qu'à 0.01 mTorr, il est plutôt de 5 m.

Le lien entre la porosité et l'IDR peut être exprimé avec l'équation de Lorentz-Lorenz [20] :

$$\frac{\alpha_m N_p}{3\epsilon_0} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \tag{2.2}$$

où l'IDR d'un matériau est lié à sa polarisabilité α_m. En présence d'un mélange de matériaux, on peut déterminer la polarisabilité du matériau effectif comme la somme des polarisabilités

individuelles pondérées. La limitation de cette technique est qu'elle a été développée en considérant que les matériaux a et b sont sphériques et de taille beaucoup plus faible que la longueur d'onde ($<\lambda/10$) :

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = f_a \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} + f_b \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \tag{2.3}$$

Dans le cas où le second matériau est en réalité des pores constitués d'air, il est assumé que $n_b = 1$ et on obtient :

$$\frac{n_{eff}^2 - 1}{n_{eff}^2 + 2} = f_a \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \tag{2.4}$$

Ainsi, la fraction de matériel f_a permet de déterminer l'IDR effectif (n_{eff}). Une autre limitation à l'utilisation de cette technique pour évaluer la porosité est qu'il faut connaître l'IDR du matériau dans son état massique. En considérant un IDR dense de 1,5, par exemple, l'indice peut être estimé en fonction de la fraction de matière, tel qu'illustré à la figure 2.3.

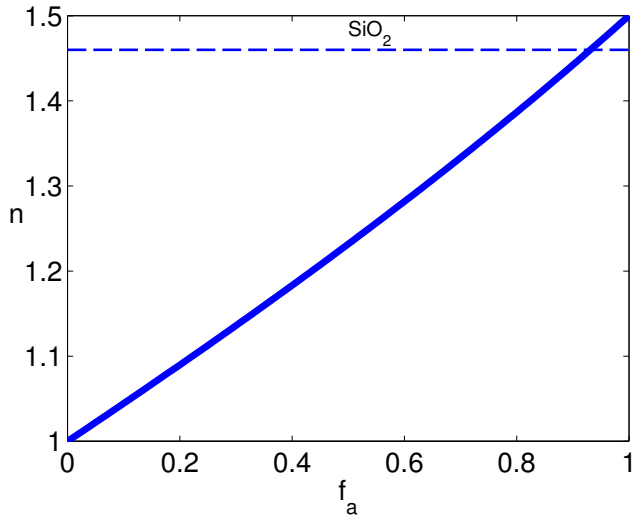


Figure 2.3 IDR en fonction de la porosité, tel que calculé par l'équation de Lorentz-Lorenz.

2.4 Revêtements antireflets

Une multitude de concepts de RAR existent, dont le plus simple a déjà été mentionné dans l'introduction, soit une seule couche mince à IDR de 1,22 pour un substrat de CR-39. Par contre, pour les raisons énumérées précédemment, on ne peut utiliser de matériau avec un tel indice. Il est à mentionner que l'épaisseur optique, l'épaisseur physique multiplié par l'IDR

($e_o = en$), doit dans ce cas être le quart de la longueur d'onde visée par le filtre antireflet. La longueur d'onde de référence est habituellement choisie à 550 nm, étant centrée au maximum de la courbe de sensibilité photopique de l'œil humain (détaillé dans la section 2.5).

La première solution envisageable est alors de passer à un RAR de deux couches, l'une à l'IDR élevé et l'autre faible. Dans ce cas, pour obtenir un antireflet parfait, il suffit de respecter l'équation $n_a/n_b > \sqrt{n_s/n_i}$ où le ratio d'IDR des couches a et b devrait égaler à 1,22 [9]. Une large gamme de matériaux peut respecter cette condition. Par exemple, avec la silice à IDR de 1,46, on devrait utiliser un deuxième matériau plus élevé que 1,78, ce qui nous laisse plusieurs choix. La sélection des épaisseurs peut se calculer et a plusieurs solutions (voir [9]). Dans le cas, par exemple, du TiO_2 et du SiO_2, une solution serait de déposer respectivement 16,4 nm et 123,8 nm en commençant par le matériau à indice élevé.

Bien qu'à priori ce RAR fonctionne parfaitement à 550 nm, l'œil humain est sensible aux longueurs d'onde de 380 nm à 780 nm. Généralement, l'ajout de couches permet de diminuer la réflexion et d'élargir la bande passante du RAR. À la figure 2.4, on peut observer la différence pour des RAR ayant 1,2 ou 4 couches. Dans certains cas, beaucoup plus de couches sont utilisées telles que présentées dans la figure 2.5. On y voit un des concepts allant jusqu'à 27 couches, permettant une réflexion de 0.2 % sur pratiquement tout le spectre visible. De façon générale, plus il y a de couches, meilleures seront les performances optiques. Par contre, dans un cadre industriel, il est important de mentionner que cela engendre des coûts supplémentaires et donc la majorité des lunettes utilisent aujourd'hui des RAR à 4 couches [21].

2.5 Couleurs

Afin de déterminer la performance d'un RAR, les courbes d'efficacité photopique de l'œil sont nécessaires. En effet, ces valeurs ont été déterminées par la commission internationale de l'éclairage (CIE) en 1931 pour décrire la réponse de l'œil à une lumière d'intensité suffisante pour stimuler les cônes, c'est-à-dire avec seulement la contribution de la fovéa, ce qui correspond à un angle solide de vision de 2° [23]. Ensuite, pour simplifier l'analyse des couleurs, des fonctions colorimétriques ($\overline{x}$, $\overline{y}$, $\overline{z}$) ont été crées d'après les précédentes mesures où la courbe du vert représente maintenant la luminosité perçue par l'œil en plus de la quantité de couleur verte. On peut voir à la figure 2.6 que la sensibilité des cônes verts, correspondant à $\overline{y}$, est majoritairement entre 500 nm et 600 nm. C'est donc sur cette bande qu'il faut diminuer la réflexion de façon maximale. On peut aussi noter la présence des cônes bleus ($\overline{z}$) et des cônes rouges ($\overline{x}$) qui permettent de quantifier la couleur résultante, mais rappelons-nous que la luminance est toujours mesurée à partir de $\overline{y}$.

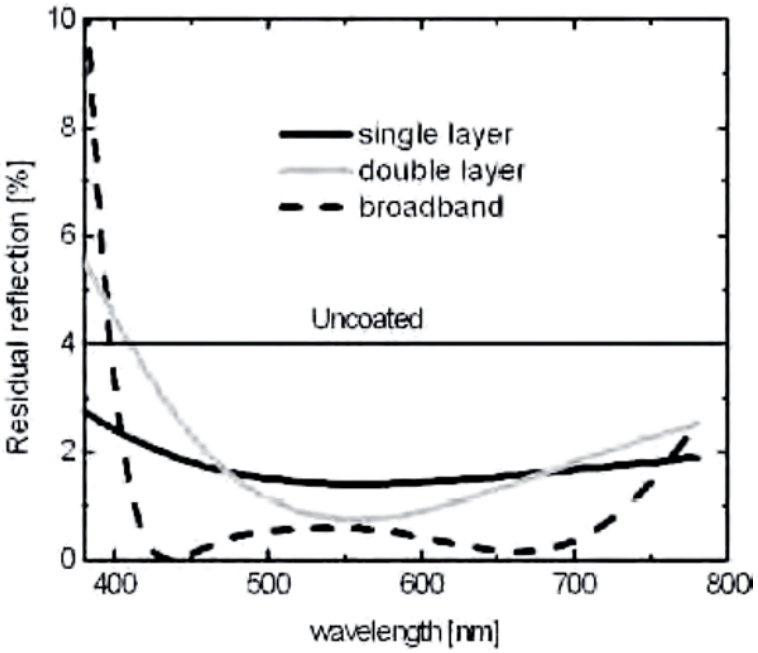


Figure 2.4 Comparaison de la réflexion du substrat d'un seul côté lors de l'ajout d'un RAR composé de 1, 2 ou 4 couches [21].

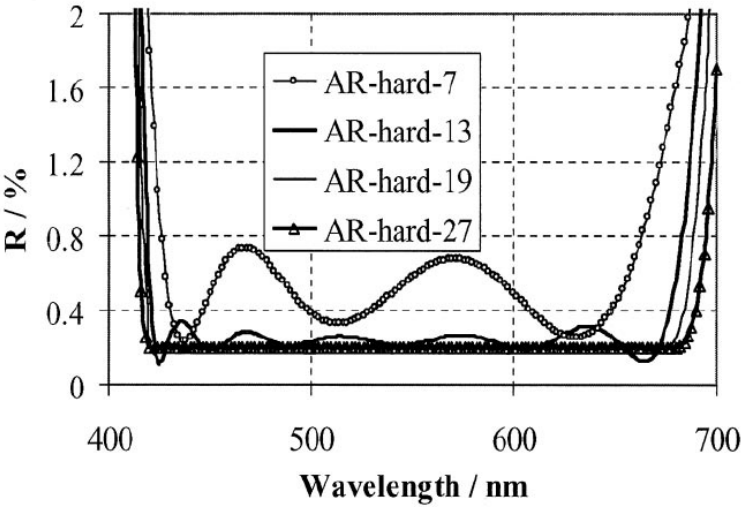


Figure 2.5 Réflexion de RAR composés de 7, 13, 19 ou 27 couches de SiO_2 et de Ta_2O_5 [22].

Ensuite, pour calculer la couleur du RAR, il faut utiliser les équations 2.5 à 2.8 où I est l'illuminant, R est la courbe de réflexion et λ est la longueur d'onde de la lumière [23]. Ces équations sont en fait des intégrales numériques où la multiplication des variables est effectuée pour chaque nanomètre de longueur d'onde dans le visible, soit de 380 nm à 780 nm, et les valeurs sont ensuite additionnées. L'illuminant utilisé dans ce document est le D65,

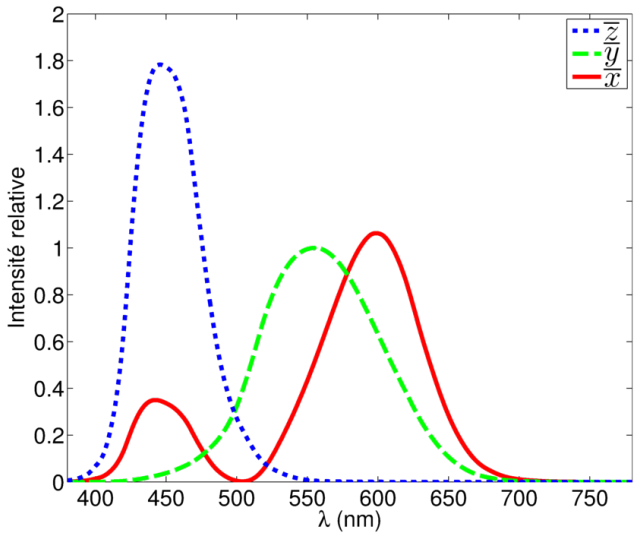


Figure 2.6 Fonctions colorimétriques décrivant la sensibilité optique de l'œil humain provenant du CIE 1931 mesuré avec 2° d'angle solide de vision.

montré à la figure 2.7, qui représente l'illumination d'un ciel nord-américain standard avec une température corrélée à un corps noir de 6500 K. On peut aussi y remarquer un facteur de normalisation k_n qui est basé sur le cône vert de l'œil, étant celui utilisé pour la luminosité. Au final, les couleurs perçues peuvent être décrites par ces trois variables que l'œil interprète comme le bleu (Z), le vert (Y) et le rouge (X). Dans le cas des RAR performants, on recherche à obtenir un Y inférieur à 1% alors que les valeurs de X et Z sont peu importantes, mais doivent généralement être sous 2% pour ne pas qu'une couleur vive soit visible.

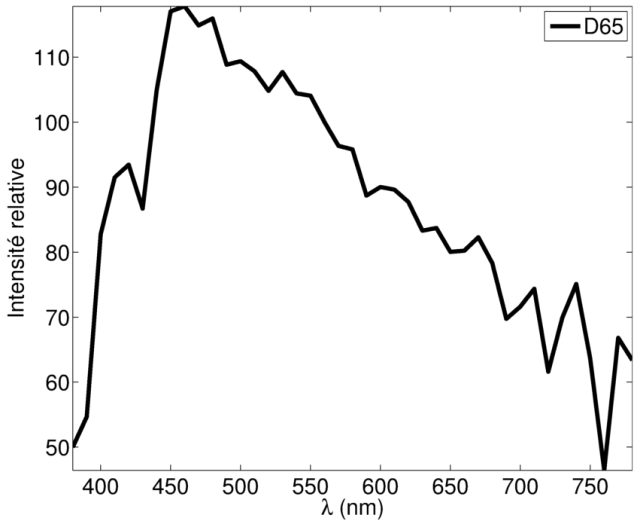


Figure 2.7 Intensité relative du spectre de l'illuminant D65, soit un ciel Nord-américain standard avec une température corrélée à un corps noir de 6500 K

$$k_n = \frac{1}{\sum_{380nm}^{780nm} I_D \overline{y} \Delta\lambda} \tag{2.5}$$

$$X = k_n \sum_{380nm}^{780nm} I_D \overline{x} R \Delta\lambda \tag{2.6}$$

$$Y = k_n \sum_{380nm}^{780nm} I_D \overline{y} R \Delta\lambda \tag{2.7}$$

$$Z = k_n \sum_{380nm}^{780nm} I_D \overline{z} R \Delta\lambda \tag{2.8}$$

Maintenant, pour déterminer la couleur d'un design de RAR avant de le produire et ainsi déterminer sa performance, il est possible de modéliser les spectres optiques d'un système de couches minces par calcul matriciel [24]. Pour ce faire, on associe à chaque couche une matrice particulière qui dépend de la longueur d'onde λ, de l'angle d'incidence θ, de l'épaisseur de la couche e et de l'IDR complexe des matériaux N

$$N = n - ik \tag{2.9}$$

où n est l'IDR et k est le coefficient d'extinction. La matrice pour une couche mince se définit comme :

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\phi) & \frac{i\sin(\phi)}{\eta} \\ i\eta \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos(\phi) & \frac{i\sin(\phi)}{\eta} \\ i\eta \sin(\phi) & \cos(\phi) \end{bmatrix} ... \begin{bmatrix} 1 \\ N_s \end{bmatrix} \tag{2.10}$$

Il faut donc définir le déphasage ϕ d'après l'équation 2.11. Aussi, on définit η, le pseudo IDR complexe qui dépend de la polarisation p ou s ainsi que N_s, l'IDR complexe du substrat. Pour compenser la polarisation, l'IDR complexe est multiplié ou divisé par le cosinus de l'angle d'incidence (équation 2.12).

$$\phi = \frac{2\pi e N \cos(\theta)}{\lambda} \tag{2.11}$$

$$\eta = \frac{N}{cos(\theta)} \text{ [Pol p]} \quad \text{ou} \quad \eta = N cos(\theta) \text{ [Pol s]} \tag{2.12}$$

Pour trouver la transmission T et la réflexion R, on utilise les équations 2.13 à 2.15 où N_i

est l'IDR du milieu incident, soit 1 dans le cas de l'air.

$$N_{sys} = C/B \tag{2.13}$$

$$R = \left(\frac{N_i - N_{sys}}{N_i + N_{sys}}\right)\left(\frac{N_i - N_{sys}}{N_i + N_{sys}}\right)^* \tag{2.14}$$

$$T = \left(\frac{2N_i}{C + N_i B}\right)\left(\frac{2N_i}{C + N_i B}\right)^* \tag{2.15}$$

En utilisant cette méthode matricielle, un RAR à 2 couches a été optimisé pour les chapitres de résultats. La première couche mince déposée est composée de TiO_2 (IDR de 2,25 à 550 nm) et la deuxième est le MIRUF étudié dans le chapitre en question. À la figure 2.8, l'épaisseur optimale de cette dernière couche ainsi que la valeur de Y est donnée en fonction de l'IDR du matériau développé. L'épaisseur de la couche de TiO_2 est aussi optimisée individuellement pour chaque chapitre, variant de 10 nm à 15 nm tout dépendant de l'IDR du MIRUF. Ainsi, le RAR TiO_2/MIRUF est optimal lorsque la dernière couche a un IDR de 1.32 et une épaisseur de 97 nm.

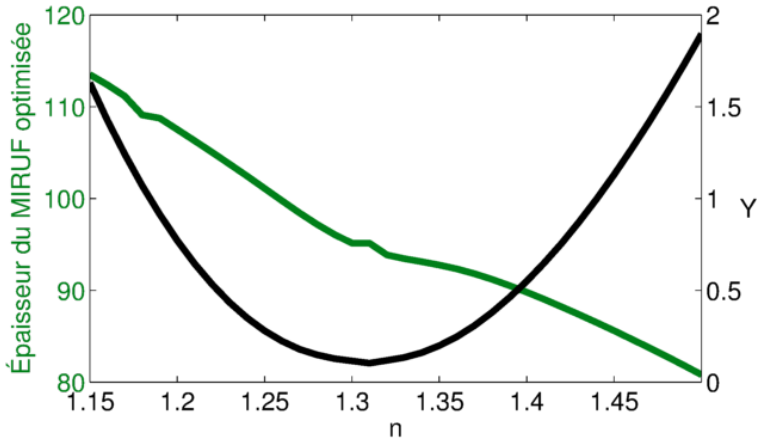


Figure 2.8 Optimisation de la valeur de Y et de l'épaisseur de la dernière couche en fonction de l'IDR de cette dernière pour un RAR TiO_2/MIRUF.

2.6 Dépôt à angle rasant

Le dépôt à angle rasant (GLAD) est une technique qui est connue depuis plus de 100 ans pour générer des matériaux poreux à structure colonnaire [25]. En effet, il suffit de déposer un matériau dans une chambre à vide avec une méthode directionnelle et avec un angle d'incidence rasant la surface du substrat pour obtenir l'effet désiré. Généralement, c'est le

dépôt par faisceau d'électrons à vide poussé qui est choisi, car il est très directionnel. On peut voir une croissance colonnaire typique à la figure 2.9. Celle-ci est causée par un effet d'ombrage de la nucléation initiale, faisant en sorte que les atomes subséquents se déposent sur les ilots existants. L'angle d'incidence de la matière est noté α alors que l'angle de croissance des colonnes est noté β.

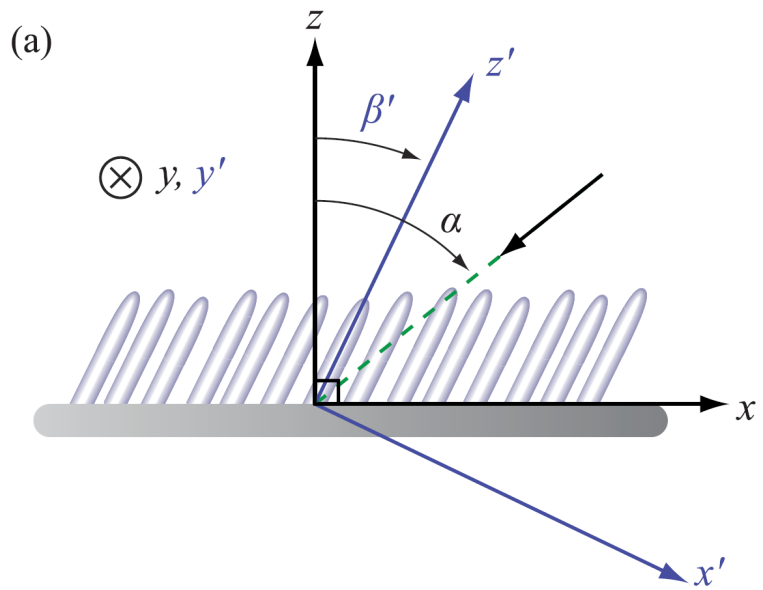


Figure 2.9 Schéma des angles de dépôt GLAD où β est l'angle de croissance des colonnes et α est l'angle d'arrivée de la matière [26].

Les angles α et β ne sont pas égaux et la relation entre les deux peut être décrite par différentes équations. Initialement, c'est la règle de la tangente qui avait été suggérée (équation 2.16) et fonctionnait très bien avec le dépôt du TiO_2 [27, 28].

$$\tan\alpha = 2\tan\beta \tag{2.16}$$

Tout dépendant du matériau et des conditions de dépôt, la relation change [25]. En effet, d'autres équations ont été présentées par la suite, mais aucune ne permet de décrire exactement le lien entre les deux angles. Tel que vu dans la section 2.3, un changement de pression peut nuire à l'unidirectionnalité de la matière, changeant la dynamique de dépôt. L'énergie des atomes incidents est aussi importante à considérer, car avec une mobilité plus grande, les atomes pourraient se repositionner et densifier la couche, un effet étudié par Muller en 1985 [29]. Une autre étude a été complétée par Lichter *et al.* l'année suivante sur le lien entre les deux angles lors du dépôt de métaux par GLAD. Il prend en compte le flux incident d'atomes ainsi que la mobilité de surface pour obtenir un modèle fonctionnant pour plusieurs maté-

riaux, tel que montré à la figure 2.10. Il semble effectivement y avoir une bonne corrélation entre la théorie et les résultats pour ces matériaux, mais aucune équation existe présentement pour décrire convenablement le lien entre les angles pour tout matériau.

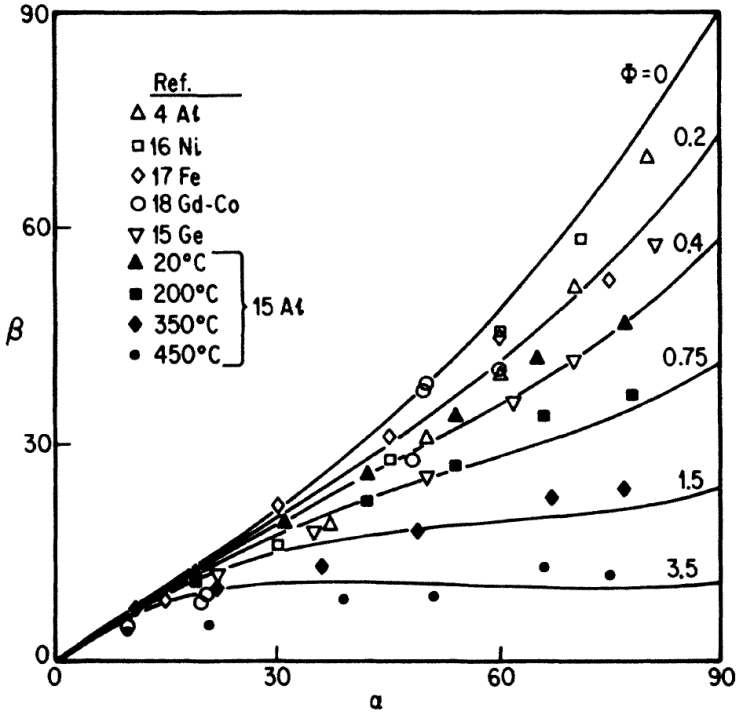


Figure 2.10 Relation entre l'angle α et β pour différents métaux où ϕ est un paramètre évalué par l'auteur pour décrire le ratio du flux d'atomes incidents et de la mobilité de surface [30]

Un autre point important avec la structure colonnaire du GLAD est qu'une anisotropie biaxiale est retrouvée telle que mentionnée par Hodgkinson *et al.* [31]. Cela veut dire que l'IDR sera plus élevé dans la direction parallèle aux colonnes et plus faible dans les deux autres.

Plus récemment, le groupe de Robbie *et al.* de l'Université de Queen's a grandement contribué à la création de différentes structures tels des zigzags, des spirales, des piliers, des vagues, et bien d'autres vers la fin des années 90 [32, 33, 34, 35]. Cela est rendu possible par le contrôle de la position du substrat en fonction de l'angle d'incidence du matériau. En effet, on peut imaginer que l'on fait croitre un fil et que tout dépendant de l'angle du substrat face au flux de matériel, le fil croitra dans une direction différente. Un autre groupe très actif est celui de Brett *et al.* de l'université de l'Alberta [36, 37, 25, 26, 38]. Les deux laboratoires ont exploré différents matériaux, structures et dynamiques de croissance et quelques exemples sont montrés à la figure 2.11. Une technique a été suggérée en 2013 pour le dépôt de GLAD par la méthode de rouleaux à rouleaux (*roll-to-roll*) sur polymère, ce qui permet de recouvrir

une très grande surface pour un prix beaucoup plus faible [38].

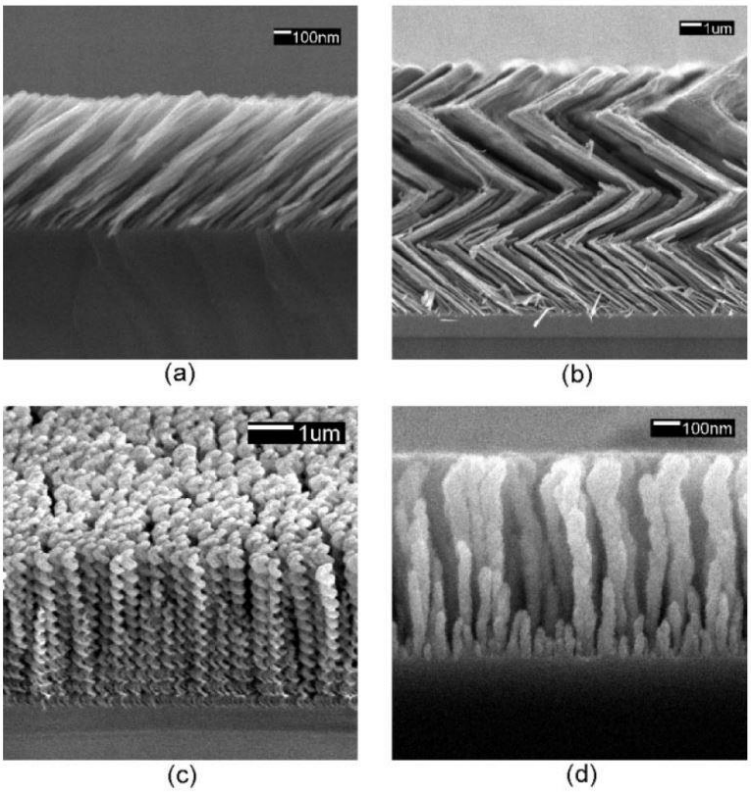


Figure 2.11 Exemple de structures GLAD de Cu et de Ni où le porte-substrat est (a) sans rotation, (b) avec cycles de rotation rapide de 180 ° suivis d'arrêts complets, (c) avec rotation lente continue et (d) avec rotation rapide continue [36].

Lorsque l'on regarde spécifiquement pour la fabrication de RAR, le GLAD a un avantage significatif par rapport à d'autres techniques. En effet, il est possible de varier l'IDR de façon constante en changeant l'angle α durant le dépôt. Cela pourrait permettre la création du RAR parfait comme démontré par Southwell [39, 40] (Des résultats de Southwell sont présentés dans la section 2.8). Xi *et al.* se sont penchés sur la création du RAR parfait avec le GLAD et ont obtenu un filtre qui fonctionne sur une large gamme de longueurs d'onde et d'angle d'incidence, tel qu'illustré à la figure 2.12 [41, 42, 43]. Les matériaux utilisés étaient le SiO_2 et le TiO_2, deux matériaux standards de l'industrie ophtalmique. Dans leur étude, le plus bas IDR obtenu par GLAD a été effectué par un dépôt à 89° d'angle d'incidence α, soit un indice de 1.05 [43]. On peut aussi noter d'autres auteurs qui ont produit des RAR avec des spirales de SiO_2 [44] ou avec des colonnes de SiOF [45]. Par contre, dans tous les cas, les propriétés mécaniques et de résistance environnementale n'ont pas été considérées dans leurs études, étant très certainement faibles.

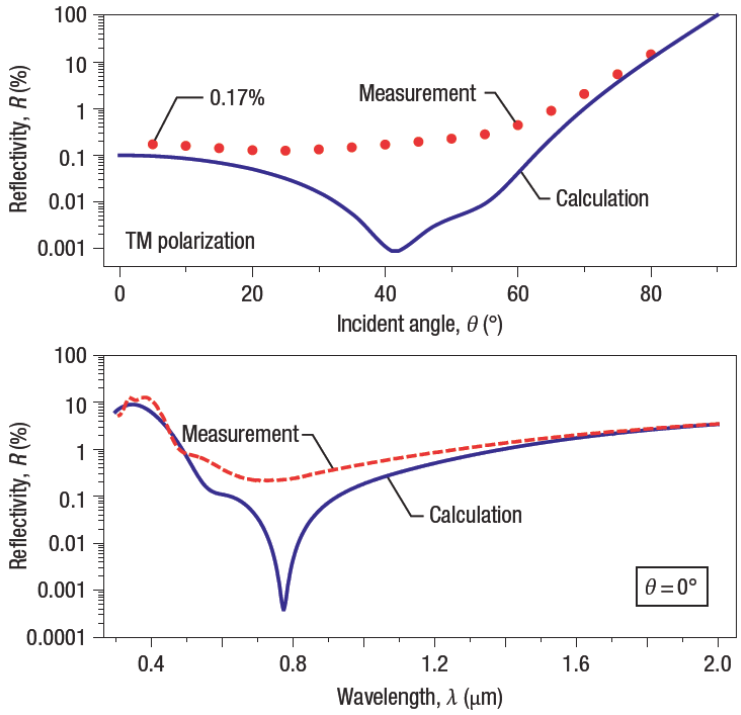


Figure 2.12 Performance antireflet obtenue en faisant varier l'IDR par la méthode GLAD de la valeur du substrat de AlN (2,05) jusqu'à 1,05 [41]. La figure du haut est en fonction de l'angle d'incidence de la lumière et celle du bas en fonction de la longueur d'onde.

Dans la grande majorité des cas, les matériaux utilisés avec le GLAD sont inorganiques. Très peu de littérature existe pour le GLAD avec des matériaux organiques, mais l'expérience a déjà été faite pour le parylène avec succès [46], un matériau organique reconnu pour sa robustesse mécanique.

De la même manière, la caractérisation mécanique a rarement été effectuée sur le GLAD, considérant que les structures sont très fragiles par défaut. Quelques auteurs ont caractérisé l'amélioration des propriétés mécaniques de spirales et de zigzag tout dépendant du nombre de périodes de la structure [47, 48, 49]. On y trouvait généralement qu'il y avait une quantité optimale de rotations à faire pour obtenir les meilleures propriétés élastiques, soit environ 5 périodes de 200 nm chacune pour un film d'une épaisseur d'un micron. Par contre, les performances mécaniques étaient loin d'être suffisantes.

Beaucoup d'applications ont récemment été suggérées pour le GLAD. Le fait que ces nanostructures s'assemblent elles-mêmes sans nécessiter de lithographie est un avantage économique majeur. La couche peut être utilisée pour son contrôle de la nucléation [50], de son anisotropie [51] ou pour le fait qu'il a une plus grande activité chimique lorsque fonctionnalisé

dû à sa plus grande surface exposée [52, 53, 54]. Par contre, les faibles propriétés mécaniques sont souvent prohibitives à une application commerciale.

2.7 Dépôt avec porogène

Le DAP a d'abord été développé pour l'industrie de la microélectronique avec l'objectif de réduire la constante diélectrique des matériaux isolants [55, 56]. En effet, lors de la miniaturisation, un effet de capacitance est observé entre les connexions. Cela est dû à la constante diélectrique qui est trop élevée et a pour effet de réduire la vitesse des circuits électroniques. Ainsi, beaucoup d'efforts ont été mis en place pour réduire la constante diélectrique, réduisant du même coup l'IDR, mais les propriétés optiques n'étaient pas caractérisées, ce qui veut dire que la transparence des matériaux et l'IDR ne sont pas connus.

Très récemment, quelques auteurs ont étudié le sujet de matériaux transparents pouvant être produits avec l'insertion de porogène. Jousseame *et al.* ont été parmi les premiers à s'intéresser à l'IDR de ces couches, obtenant des valeurs entre 1,24 et 1,30, tout dépendant de la méthode exacte de dépôt [57]. Généralement, l'IDR obtenu est plus faible lorsqu'une technique d'enduction centrifuge sur tournette (*Spin-Coating*) est utilisée. Par PECVD, l'IDR minimal est de 1,3 après un recuit à 450°C. Dans ce cas, le porogène utilisé est l'oxyde de cyclo hexène (CHO), une petite molécule organique circulaire très stable et qui s'évapore à une température assez faible (130°C) [58]. Ce procédé est imagé dans le schéma de la figure 2.13. Il est à mentionner que dans le cas d'applications ophtalmiques, une technique avec tournette n'est pas compatible avec les lentilles, car elles sont courbées ce qui empêche l'étalement uniforme du matériau.

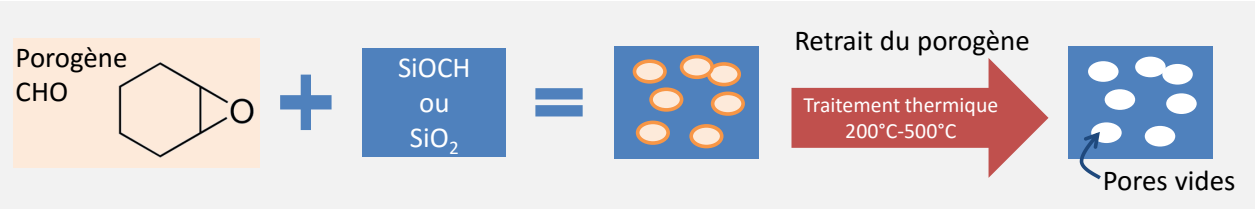


Figure 2.13 Procédé pour la production de DAP.

Les seuls auteurs à avoir détaillé les constantes optiques ainsi que les propriétés mécaniques sont Urbanowicz *et al.* où encore une fois, l'enduction centrifuge est comparée au PECVD. De plus, on y suggère l'utilisation d'un traitement en deux étapes : (1) une exposition à un plasma d'hydrogène à 280°C et (2) un recuit assisté par source ultraviolette (UV) à 430°C. Cela permet de diminuer l'IDR de 1,38 jusqu'à 1,22 tout en améliorant les propriétés mécaniques.

Le principe est qu'à 280°C, seuls les liens carbone à carbone et carbone à hydrogène sont séparés, permettant le retrait du porogène. Ensuite, la deuxième étape réorganise les liens chimiques entre les molécules de silice tout en limitant la contamination par les éléments organiques du porogène. Les angles de contact statiques avec l'eau sont entre 60° et 90° [59], produisant donc des matériaux moyennement hydrophiles.

Finalement, Imbert *et al.* ont étudié le phénomène de réduction d'épaisseur en fonction de la température et du temps de recuit. Les couches ont aussi été déposées par PECVD. Ils ont remarqué que les groupes CH_x sont évaporés plus rapidement et à plus basse température que les groupes Si-CH_3. De plus, une perte d'épaisseur de 50% a été mesurée pour les couches ayant le plus de porogène [60].

D'autres auteurs détaillent aussi la possibilité d'effectuer un DAP strictement avec une tournette, atteignant même des indices aussi faibles que 1,15 [61].

2.8 Traitement ionique d'oxygène sur polymère

Le PORF appliqué sur polymère permet de réduire grandement la réflexion en une seule étape. Dans le cas présent, plutôt que de produire un revêtement composé de couches à faible et à haut IDR, un gradient d'indice est créé à la surface du polymère, résultant en un effet antireflet, comme décrit par Southwell avec les simulations de gradients pour RAR parfait [39, 40]. En effet, lorsqu'un gradient est créé à la surface d'un substrat vers des IDR plus faibles, la lumière est moins réfléchie. Un exemple d'un tel gradient est montré à la figure 2.14 où il y a comparaison entre un profil linéaire, cubique et quintique. Le profil quintinque obtient toujours les meilleurs performances optiques.

Avec cette technique, Schulz *et al.* ont obtenu jusqu'à 99% de transmission. Plusieurs polymères ont été testés, dont le polymethylmethacrylate (PMMA), le polyamide, le polyethersulfone, le zeonex, le polycarbonate et quelques autres. De plus, en ajoutant une couche de SiO_2 par-dessus le polymère avant le traitement [62, 63, 64], on peut en moduler l'effet et augmenter la performance antireflet dans certains cas en favorisant la création de nanostructures différentes par l'ombrage de la nucléation de SiO_2. En effet, le plasma attaque la composante organique des couches alors que le SiO_2 est laissé intact, ce dernier ayant des liens atomiques plus forts que des liens organiques. De surcroît, puisqu'on parle d'un gradient et non de couches minces, ces traitements donnent aussi une bonne performance angulaire comparée à un RAR standard, puisque les RAR fonctionnent par effet interférentiel, phénomène qui est dépendant de l'épaisseur optique. Or, en augmentant l'angle d'incidence de la lumière, le parcours augmente dans les matériaux, augmentant du même coup l'épaisseur optique

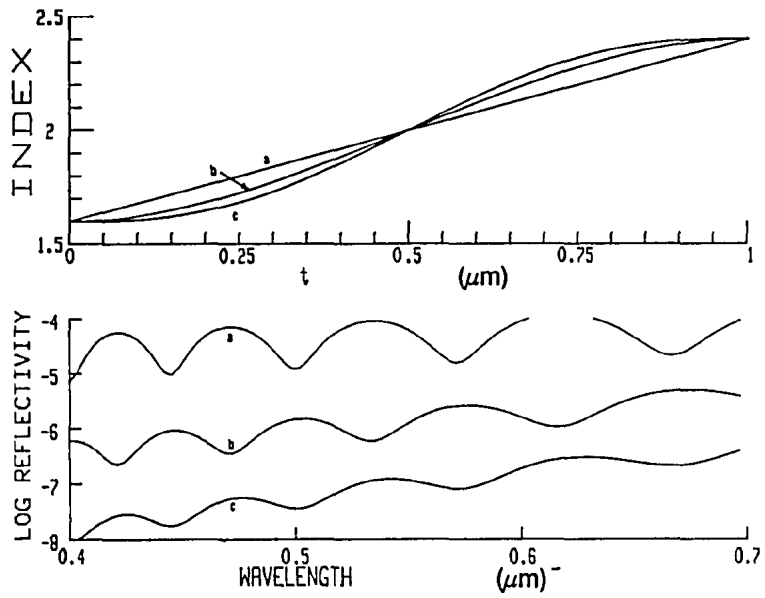


Figure 2.14 Comparaison de la réflexion en fonction de la longueur d'onde entre des profils d'IDR (a) linéaire, (b) cubique et (c) quintique [39].

apparente à la lumière et changeant sa réflexion. Avec un angle d'incidence plus grand, le gradient parait quant à lui plus graduel, ce qui augmente sa performance environ jusqu'à 50°, tel qu'observé dans la figure 2.12 vue plus tôt dans le document.

Sur les images de microscopie électronique que l'on peut voir dans les multiples articles ainsi que sur la figure 2.15, on remarque une grande rugosité de surface, ce qui est la source du gradient d'IDR. Comme expliqué par l'équation de Lorentz-Lorenz (équation 2.4), en faisant un mélange d'air et de matériau, l'IDR est diminué plus il y a de l'air. Ainsi, des structures de type pyramidales ont exactement cette propriété de gradient permettant une bonne performance antireflet, telle qu'observée par ces auteurs.

Dans le cas de Hsu *et al.*, une source ionique de type End-Hall avec un gaz d'oxygène a été utilisée pour le traitement PORF. Une tension optimale pour accélérer les ions fixée à 120 V permettait d'augmenter la transmission à 98%. Par contre, une rugosité de surface avec un écart quadratique moyen (RMS) de l'ordre de 30 nm à 40 nm a été observée, une valeur élevée par rapport à un substrat vierge qui n'a qu'un ou deux nm de rugosité [65].

Encore une fois, la microélectronique est riche en littérature dans ce domaine, car l'exposition des polymères photosensibles à un plasma d'oxygène est bien connue [66]. Par contre, peu d'attention a été portée sur les propriétés optiques résultant d'un tel traitement, mais les modifications chimiques du polymère y sont bien étudiées.

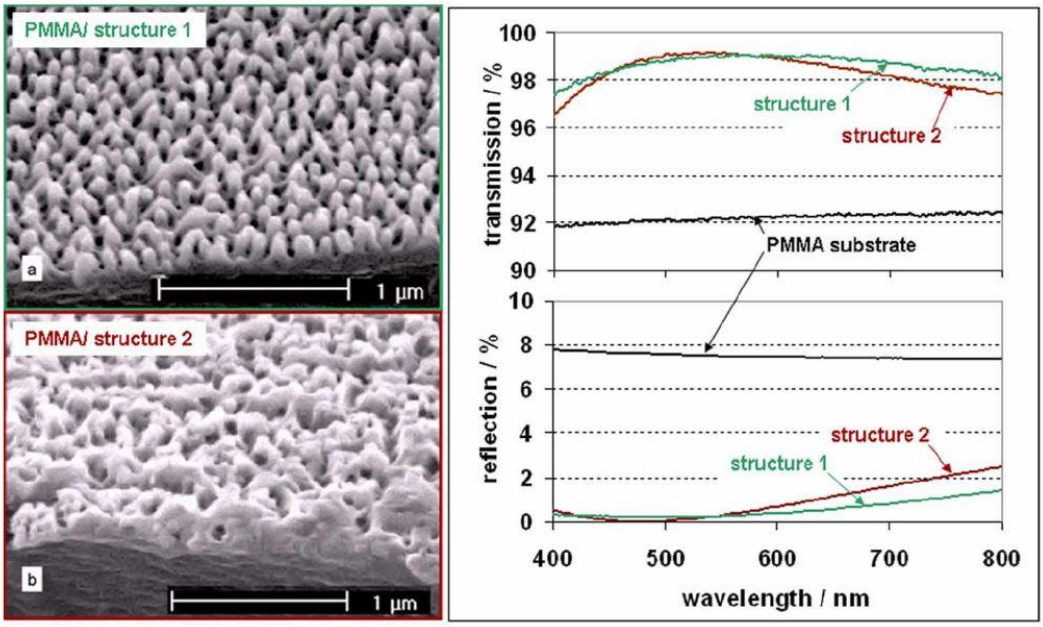


Figure 2.15 Gravure par plasma d'oxygène sur PMMA où la structure 1 consiste en une gravure directement sur le substrat alors que la structure 2 a subi un dépôt de 2 nm de SiO_2 avant la gravure. Images SEM à gauche et mesure de la réflexion et de la transmission en fonction de la longueur d'onde à droite [63].

2.9 Autres techniques

Bien sur, il existe une panoplie d'autres méthodes permettant de produire des MIRUF. Les techniques présentées dans les sections 2.6 à 2.8 sont celles qui ont été choisies pour ce projet de recherche exploratoire et qui étaient les plus compatibles avec nos systèmes de dépôt et l'industrie ophtalmique. Maintenant, nous pouvons tout de même décrire quelques autres techniques pour produire des MIRUF et expliquer ce qui a fait en sorte qu'elles n'ont pas été retenus.

2.9.1 Nanosphères

L'utilisation de nanosphères peut se faire de multiples façons pour créer un MIRUF. La couche pourrait elle-même être formée par un arrangement non compact de nanobilles et créer directement un MIRUF avec un IDR de 1,25 dans le cas de nanobilles de SiO_2 [67] et même aussi bas que 1,12 [68]. Dans tous les cas, on peut réduire la réflexion en utilisant des billes bien plus petites que la longueur d'onde et en les empilant aléatoirement sur elles-mêmes. Par contre, les billes étant simplement déposées sur la surface, les performances mécaniques laissent à désirer.

Une autre façon de procéder est d'utiliser les billes comme un masque de lithographie pour effectuer une gravure. Cette technique se nomme la lithographie par nanosphère et est présentée en annexe.

2.9.2 Méthodes chimiques

Une micelle est un agrégat de molécules amphiphiles, soit des molécules ayant une tête hydrophile et un corps hydrophobe. Ainsi, dans une solution aqueuse, les molécules auront tendance à former des agrégats sphériques où les têtes sont exposées à l'eau et les queues en sont isolées. Plusieurs auteurs ont utilisé cette polymérisation à leur avantage, créant des structure très poreuses avec un IDR de, par exemple, 1,25 sur une épaisseur de 104 nm [69]. D'autres ont même obtenu des IDR aussi faibles que 1,13 [70].

Une autre façon suggérée est de fonctionnaliser directement un polymère à gonfler sous l'application d'un pH acide, permettant de contrôler l'IDR en fonction du pH et de façon réversible. La zone affectée a une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres et un IDR pouvant diminuer jusqu'à 1,22 [71].

Finalement, la technique du sol-gel est un procédé qui solidifie une solution contenant des nanoparticules en un gel. Par exemple, Wu *et al.* a montré une réduction de l'IDR jusqu'à 1,23, obtenant de bonnes performances mécaniques et optiques après un recuit à 500°C [72]. Le contrôle de la microstructure était effectué par le changement de pH de la solution.

Par contre, l'expertise de notre laboratoire étant dans le dépôt dans des chambres à vide, aucune de ces voies chimiques n'a été explorée.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

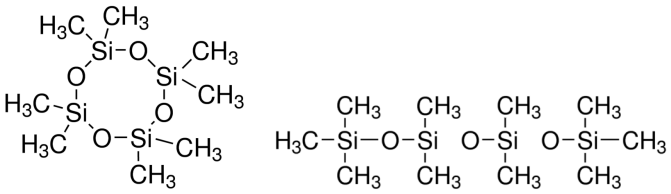
Dans ce chapitre, les techniques utilisées dans ce travail permettant de produire les couches minces seront détaillées. Ensuite, les techniques de caractérisation seront présentées, soit le deuxième aspect principal de ce projet de recherche.

3.1 Chambres à vide

3.1.1 Chambre à vide pour dépôt

Les dépôts, soit pour les techniques GLAD et DAP, ont été effectués dans le système BOXER-pro de Leybold Optics qui est utilisé par l'industrie ophtalmique, ce qui fait en sorte que les procédés développés sont par la suite adaptés plus facilement à un environnement de production industrielle. En effet, plus de soixante lentilles peuvent être insérés à la fois dans la chambre, une quantité bien plus grande que nécessaire pour ce projet de recherche. Le vide est effectué avec une pompe mécanique et une pompe turbomoléculaire, ce qui permet d'atteindre un vide de base poussé, un paramètre essentiel au PVD pour maximiser la directionalité et l'uniformité du dépôt. Ainsi, la pression ne dépasse pas 1 mTorr avec l'insertion de gaz, et est de l'ordre de 0.01 mTorr dans le cas contraire. Les substrats sont positionnés sur une calotte à forme sphérique au haut de la chambre.

Le dépôt peut être effectué grâce à deux appareils distincts. D'abord, un faisceau d'électrons est positionné au centre de la chambre et frappe un creuset où six différents matériaux peuvent être insérés en même temps. Ensuite, une source ionique combinée à une entrée de gaz d'oxygène ou d'argon permet d'effectuer un bombardement ionique dans la chambre. Cela peut être utilisé seul afin de procéder au IBACVD ou combiné au faisceau d'électrons pour assistance ionique. Conformément aux explications de la section 2.3, ce faisceau d'ion peut densifier une couche mince déposée par PVD. Dans le cas du IBACVD, un précurseur doit aussi être inséré dans la chambre, ce qui est possible par deux autres entrées de gaz supplémentaires. Le précurseur utilisé est l'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTS) ou le décaméthyltétrasiloxane (DMTS) (figure 3.1). Les deux molécules sont tout à fait similaires à la différence près que l'une est cyclique et que l'autre est linéaire, ce qui fait en sorte qu'il y a légèrement plus de CH_3 pour le DMTS. Initialement, le OMCTS était utilisé, mais un changement au DMTS a été motivé par le fait que le OMCTS ne peut plus être utilisé librement en Europe contrairement au DMTS, le premier ayant été lié à des problèmes de santé potentiels.



(a) (b)

Figure 3.1 Précurseurs organiques utilisés pour le dépôt HGLAD (a) OMCTS [73] (b) DMTS [74].

3.1.2 Chambre à vide pour traitements

Les traitements sur les couches minces ont été effectués dans d'autres chambres à vide, puisque des pressions plus élevées sont nécessaires. Ces chambres sont celles utilisées pour les traitements de la technique de PORF. Encore une fois, le pompage est effectué avec une pompe mécanique et une pompe turbomoléculaire. La pression de base est de 0.05 mTorr et est augmenté jusqu'à 100 mTorr par l'insertion d'oxygène, le seul gaz inséré dans cette chambre. Un plasma généré par radiofréquence permet d'effectuer le traitement PORF.

3.2 Techniques de dépôt

3.2.1 Dépôt à angle rasant

Afin de permettre le GLAD, un montage a été ajouté à la chambre de dépôt, tel qu'illustré à la figure 3.2. On peut y voir les quatre positions de porte-échantillon qui permettent le GLAD, soit avec des angles α allant de 59,5 ° à 86,5°. Ce porte échantillon a été construit sur mesure pour ce projet et est fixé sur un moteur pouvant tourner de 0,3 rotation par minute (RPM) à 40 RPM. À noter que l'on peut aussi effectuer un dépôt sur le porte-substrat classique qui est dans la partie supérieure de la chambre (non montré sur le schéma) afin d'obtenir un angle d'incidence normal.

Ce montage combiné à l'entrée de précurseur permet le HGLAD. La source ionique peut aussi être utilisée pour rendre la couche mince plus compacte avec des ions d'oxygène où le débit de gaz est fixé à 20 centimètre cube standard par minute (sccm). Le courant de la source ionique est fixé à 1 A ou 3 A. Ensuite, le matériau évaporé par le faisceau d'électrons est le SiO_2. Le taux de dépôt est fixé avec un cristal de quartz à 2 nm/s pour une densité de 1 g/cm^3. Par contre, le SiO_2 ayant une densité d'environ 2.2 g/cm^3, le taux de dépôt réel est de 0.9 nm/s. Le cristal est positionné au centre de la calotte au haut de la chambre, ce qui fait en sorte qu'il est légèrement plus éloigné de la source du flux de matériau que les

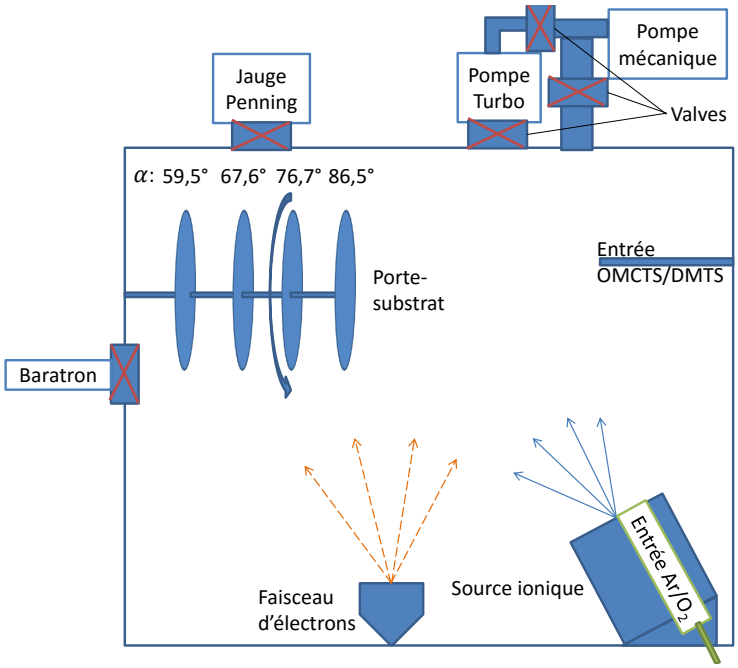


Figure 3.2 Schéma de la chambre de dépôt pour le HGLAD

échantillons sur la calotte ou sur le montage pour le GLAD.

3.2.2 Dépôt avec porogène

Pour l'étude du DAP, la chambre de dépôt a été utilisée avec le montage montré à la figure 3.3. On y aperçoit le porte-substrat classique dans la partie supérieure de la chambre, ce qui permet d'obtenir une incidence normale avec le dépôt par faisceau d'électrons. Dans le cas présent, deux types de dépôt ont été étudiés, soit le PVD avec le faisceau d'électrons et le IBACVD avec la source ionique. Pour le PVD, la matériau évaporé est le SiO_2. Dans le cas du IBACVD, la source ionique est combinée à une entrée de gaz d'argon ou d'oxygène fixée à un débit de 20 sccm, et ce avec des courants variant de 1 A à 3 A. Ces deux techniques de dépôt servent à créer la matrice qui enveloppera les molécules de porogène, le CHO. Ce dernier est inséré par l'une des deux entrées dans la partie droite de la chambre et l'autre entrée est utilisée pour insérer le précurseur organique du IBACVD, soit l'OMCTS ou le DMTS.

3.2.3 Plasma d'oxygène généré par radiofréquence

Les premiers traitements plasma ont été effectués dans une chambre à vide représentée à la figure 3.4. Lors du traitement, le plasma était généré par une autopolarisation sur le porte-

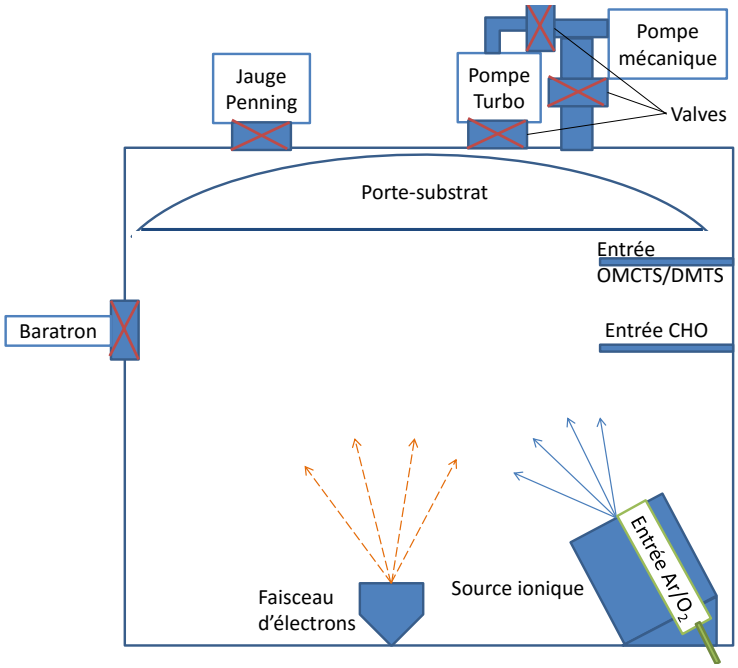


Figure 3.3 Schéma de la chambre de DAP

substrat. La pression lors du traitement a été fixée à 10 mTorr ou 100 mTorr et la tension a été choisie entre -100 V et -600 V, correspondant à une puissance de 20 W à 250 W. Ainsi, plusieurs conditions de plasma ont été testées pour obtenir un traitement optimisé.

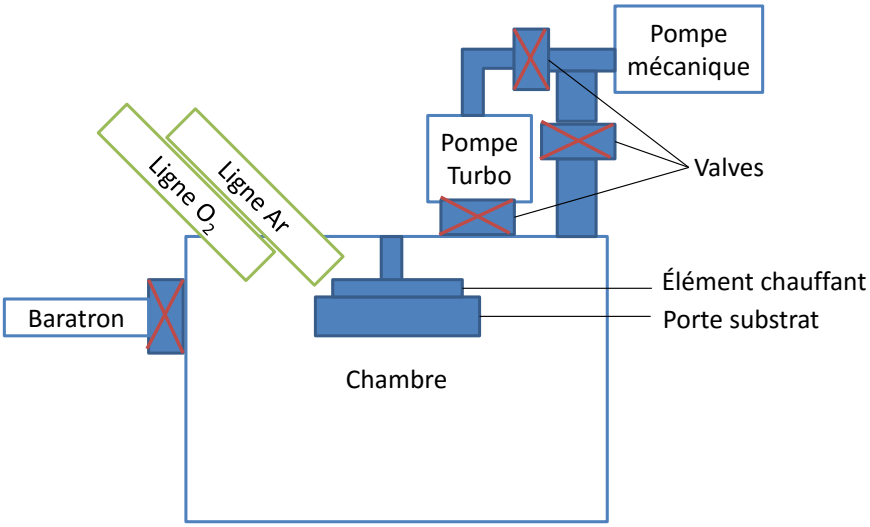
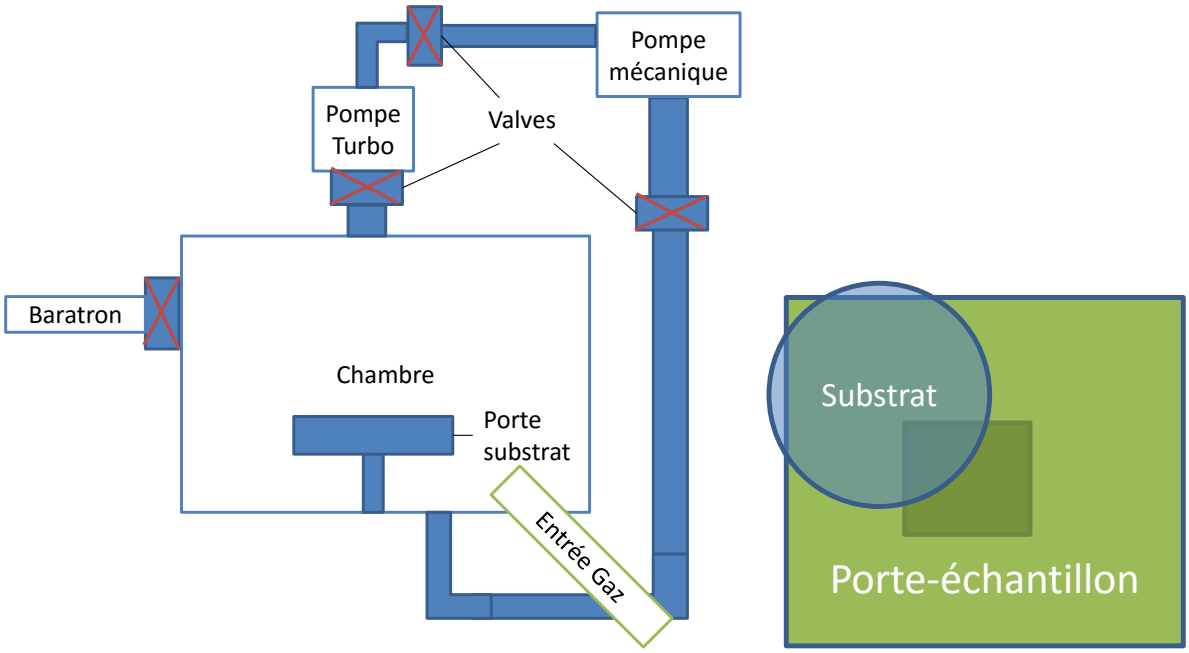


Figure 3.4 Schéma de la chambre à PORF.

Pour la deuxième ronde d'essais, un autre système a été utilisé. Ce dernier permettait une manipulation plus facile des substrats, car le porte échantillon est situé au bas de la chambre,

comme on peut le voir dans la figure 3.5a. Les substrats plats ont simplement été déposés sur le porte échantillon, comme on peut le voir à la figure 3.5b. La partie centrale est légèrement plus basse que les côtés, ce qui crée un espace vide entre l'échantillon et le porte-échantillon. Cela a un effet sur les échantillons et sera montré dans le chapitre 6. Tous les traitements consistaient en un plasma d'oxygène à 100 mTorr généré par une source RF à 26 W de puissance, ce qui causait une tension variant de -260 V à -280 V.



(a) Schéma de la nouvelle chambre. (b) Schéma du porte-échantillon.

Figure 3.5 Schéma du nouveau système à PORF.

3.3 Caractérisation des couches minces

Maintenant que les techniques de dépôt ont été vues en détail, les différents techniques de caractérisation sont présentées. Toutes sont essentielles au développement d'un produit ophtalmique intéressant. Ainsi, pour chaque propriété, les outils seront détaillés ainsi que les objectifs spécifiques de performance à atteindre s'il y a lieu.

3.3.1 Optique

Ellipsométrie

L'ellipsométrie a été utilisée pour caractériser l'épaisseur et l'IDR des couches déposées. C'est une méthode particulièrement puissante qui permet de retrouver toutes les propriétés optiques

d'une couche mince. Pour ce faire, un faisceau de lumière polarisée est envoyé sur l'échantillon et la polarisation ainsi que l'intensité de lumière réfléchie est mesurée. Par contre, seulement le ratio d'intensité des deux réflexions est utilisé ainsi que le déphasage entre les deux mesures, tel que montré à la figure 3.6. Dans le cas de cette étude, l'ellipsomètre spectroscopique à angle variable (VASE) avec deux compensateurs rotatifs (RC2) de J.A. Woollam Co., inc. a été utilisé. Ce dernier est équipé de deux compensateurs rotatifs, ce qui permet une très grande précision sur les mesures, des mesures rapides et la possibilité d'utiliser l'ellipsométrie généralisée. Sur cet appareil, les longueurs d'ondes de 200 nm à 1700 nm sont mesurées simultanément, permettant ainsi de caractériser toute la gamme nécessaire au design de RAR.

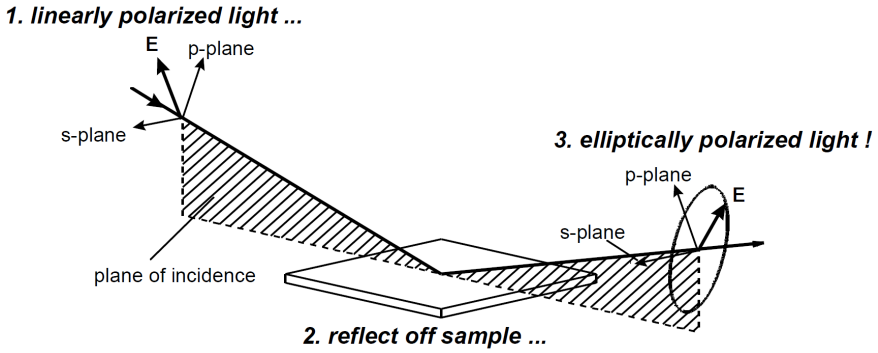


Figure 3.6 Schéma du principe de l'ellipsométrie [75].

Lors de la mesure, deux types de données peuvent être utilisées, soit celle de l'ellipsométrie standard et celle de la matrice de Mueller. Généralement, l'ellipsométrie standard suffit et est représentée par :

$$tan\Psi e^{i\Delta} = \rho = -r_p/r_s \tag{3.1}$$

où le rapport de réflectivité ρ de la réflexion polarisée p (r_p) et s (r_s) est modélisé par une amplitude $tan(\Psi)$ et par un déphasage Δ. Ensuite, les valeurs de Δ et de Ψ sont affichées en fonction de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence et on peut utiliser le logiciel *CompleteEase* afin d'optimiser les propriétés d'un modèle représentant les couches minces caractérisées ainsi que le substrat. Le logiciel compare le modèle et les données d'après une mesure de l'erreur quadratique moyenne (MSE) et tente de minimiser sa valeur. Tout changement au modèle qui permet de diminuer le MSE est donc conservé, tant que le ce changement est physiquement possible et conséquent avec le dépôt effectué.

Un exemple simple serait celui d'un substrat de verre. Dans ce cas, il y aurait un minimum

de la variable Ψ et Δ à l'angle de Brewster où la réflexion de la polarisation p est nulle. Lorsque l'on rajoute une couche mince par-dessus, le minimum est déplacé et la forme de la courbe est changée, tout dépendant de l'IDR (n) et de l'épaisseur (e) de la couche mince où chacun a un impact différent, permettant de décorréler l'impact des variables [20].

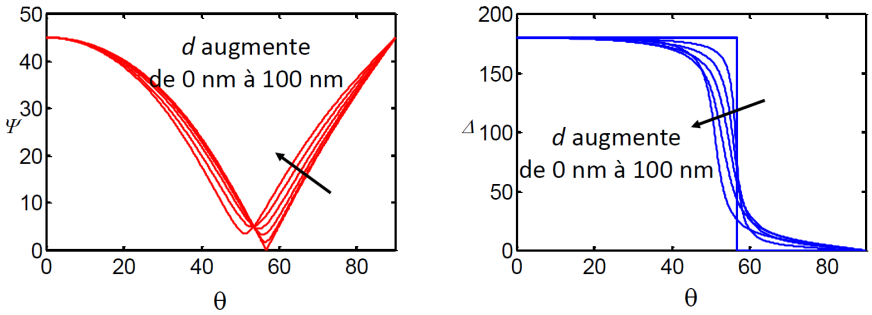


Figure 3.7 Valeur de Ψ et Δ en fonction de l'angle d'incidence de la lumière lors de l'ajout d'une couche de MgF_2 sur un substrat de verre. L'angle de Brewster du substrat n'est plus le seul facteur définissant le minimum et on parle alors d'un pseudo angle de Brewster [20].

Dans le cas où l'anisotropie est présente dans une des couches étudiées, il est préférable d'utiliser l'ellipsométrie généralisée. L'anisotropie consiste en une réponse optique différente en fonction de l'axe emprunté par la lumière. Dans le cadre de cette étude, c'est un changement d'IDR qui résulte de l'anisotropie, soit un axe lent et deux axes rapides pour le représenter en trois dimensions. Pour l'étudier par ellipsométrie, il est nécessaire d'évaluer la matrice de Mueller qui est représentée par :

$$S_l' = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix} \cdot S_l \tag{3.2}$$

où la matrice est multipliée au vecteur de Stokes entrant S_l pour donner le vecteur de Stokes sortant S_l'. Le vecteur de Stokes est composé de 4 paramètres dont le premier est l'intensité et les trois autres décrivent la polarisation de la lumière en trois dimensions. Le premier terme des trois décrit l'intensité dans le plan cartésien régulier alors que le deuxième décrit l'intensité avec une rotation de 45° par rapport au plan cartésien, permettant de décrire toute ellipse de polarisation. Le dernier terme des trois permet quant à lui d'indiquer la rotation de la polarisation, pouvant ainsi décrire une polarisation circulaire ou elliptique variable. Cette matrice donne beaucoup plus d'informations sur le lien entre les différentes polarisations de la lumière, ce qui permet aussi de mieux définir l'anisotropie.

Pour la caractérisation de couches minces, le substrat utilisé a été majoritairement des morceaux d'une gaufre de Si, car ce matériau est bien connu, est très stable jusqu'à 500°C (température maximale dans ce projet), et a une rugosité de surface très faible. Pour les tests en transmission dans le visible, des substrats de verre (B270 ou lamelle de microscope) ou de CR-39 (lentille ophtalmique) ont été utilisés. Ces substrats sont précaractérisés une seule fois et peuvent ensuite être insérés dans le modèle ellipsométrique.

Le modèle ellipsométrique commence donc par la caractérisation des propriétés optiques du substrat. Celui-ci est défini dans le modèle d'après les modèles d'absorption décrits au tableau 3.1. Dans le cas du silicium, il existe déjà un modèle complet construit par Herzinger *et al.* en 1998 [76] et il a donc été utilisé tel quel. Pour les matériaux transparents, l'absorption dans les UV a été modélisée par un oscillateur Tauc-Lorentz alors que tous les autres pics d'absorption sont évalués par des gaussiennes. L'équation de Tauc-Lorentz convient bien à l'absorption des matériaux diélectriques dans la région des UV, car il modélise les transitions interbandes. Dans le cas de l'oscillateur de Drude, il est bien adapté pour modéliser les métaux et les semi-conducteurs, prenant en compte la conductivité du matériau, ou la contribution des électrons libres, en plus des transitions de bandes. Finalement, les centres d'absorption ponctuels sont modélisés par des gaussiennes, ayant un profil d'absorption standard. Pour ce qui est du modèle de dispersion de Cauchy, c'est un cas particulier du modèle de dispersion de Sellmeier qui est plus simple à utiliser. Ainsi, lorsqu'il n'y a pas d'absorption, il est possible d'utiliser Sellmeier ou Cauchy, le premier étant normalement favorisé pour sa plus grande précision.

Les équations 3.3 à 3.5 définissent les oscillateurs qui ont été utilisés dans les modèles ellipsométriques [75] alors que les équations 3.6 et 3.7 indiquent la dispersion de l'IDR s'il n'y a pas d'absorption [20]. Chacune de ces équations est consistante avec les équations de Kramers-Kronig, indiquant que le lien entre l'IDR et le coefficient d'extinction est physique. De plus, il est possible, d'après la relation de Kramers-Kronig, de retrouver la valeur de ϵ_1, la partie réelle de la constante diélectrique, d'après ϵ_2, la partie imaginaire de la constante diélectrique. Par la suite, les valeurs de n et k sont trouvées d'après les équations $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\epsilon_2 = 2nk$.

$$Tauc-Lorentz: \quad \epsilon_2(E_e) = \left[\frac{Amp_n E_n Br_n (E_e - Eg_n)^2}{(E_e^2 - E_n^2)^2 + Br_n^2 E_e^2} \frac{1}{E_e}\right] \tag{3.3}$$

$$Gaussienne: \quad \epsilon_2(E_e) = Amp_n \left[\begin{array}{c} \Gamma\left(\frac{E_e - E_n}{\sigma_n}\right) + \Gamma\left(\frac{E_e + E_n}{\sigma_n}\right) + \\ i\left\{e^{-\left(\frac{E_e - E_n}{\sigma_n}\right)^2} + e^{-\left(\frac{E_e + E_n}{\sigma_n}\right)^2}\right\} \end{array}\right] \tag{3.4}$$

$$Drude: \quad \epsilon_2(E_e) = \frac{-\hbar^2}{\epsilon_0 \rho_n (\tau_n E_e^2 + i\hbar E_e)} \tag{3.5}$$

$$Cauchy: \quad n(\lambda) = A_c - \frac{B_c}{\lambda^2} - \frac{C_c}{\lambda^4} \tag{3.6}$$

$$Sellmeier: \quad n^2(\lambda) - 1 = \sum_j \frac{A_j}{1 - B_j^2/\lambda} \tag{3.7}$$

Tableau 3.1 Modèle utilisé pour les différents substrats caractérisés.

Matériau	Absorbtion principale	Absorption autre
Si	Littérature [76]	-
SiO_2 et CR-39	Tauc-Lorentz	Gaussiennes

Pour les couches minces, dans la majorité des cas, beaucoup moins d'absorbeurs sont nécessaires, car pour des épaisseurs de quelques microns et moins, l'appareil n'est pas sensible à des absorptions plus faibles que $k = 10^{-3}$. La description du modèle utilisé pour chaque couche est affichée au tableau 3.2 où les 3 dernières lignes sont les matériaux présentés dans les chapitres 4 à 6.

Tableau 3.2 Modèle utilisé pour les différentes couches minces caractérisées.

Matériau	Absorbtion UV	Absorption autre	Anisotropie	Gradient
SiO_2	-	-	-	-
TiO_2	Tauc-Lorentz	-	-	-
HGLAD	Tauc-Lorentz	-	Oui	-
DAP	Tauc-Lorentz	Gaussiennes	-	-
Couche dure	-	-	-	Oui

Dans le tableau 3.2, il y a aussi mention d'anisotropie et de gradient. L'anisotropie est nécessaire dans le cas où des colonnes sont formées dans les couches minces, comme pour le matériau du chapitre 4. Le type d'anisotropie utilisé est biaxial, car les colonnes sont inclinées par rapport au substrat alors qu'une anisotropie uniaxiale permet seulement de prendre en compte des colonnes non-inclinées. Ainsi, avec le logiciel d'analyse, on peut trouver les

propriétés optiques pour l'axe lent, qui est l'axe de croissance des colonnes, et pour les deux axes rapides, qui sont les axes composant le plan perpendiculaire aux colonnes [31].

Ensuite, il peut aussi être nécessaire d'ajouter un gradient, comme c'est le cas pour la couche dure du substrat CR-39, soit le matériau étudié dans le chapitre 6. De plus, pour cette analyse, les microsondes sont installées sur l'ellipsomètre, réduisant l'aire de la surface analysée. Cela est important, car les effets de non-uniformité de l'épaisseur des couches dures sont importants sur ces substrats et l'ajout des microsondes règle ce problème. En effet, la couche dure peut avoir plusieurs pour cent de non-uniformité de l'épaisseur et rendre la mesure finale imprécise. Le gradient qui se forme à la surface de la couche dure est en réalité créé avec un mélange air-matériau, tel que présenté dans la section 2.3, ce qui change l'IDR d'après les équations de Lorentz-Lorenz. Par contre, le changement n'étant pas le même à toute profondeur, il est essentiel d'insérer un gradient dans la couche. Dans le cas précis du chapitre 6, il sera montré que l'IDR est modifié en surface par un plasma et que ce dernier n'impacte pas la couche mince de façon uniforme. Ainsi, sur une lentille, une couche dure de 3 microns a une dispersion d'IDR modélisée d'après l'équation de Cauchy. Par-dessus, une mince couche d'environ 100 nm est ajoutée et représente ce gradient. Pour bien modéliser les changements, un gradient à deux segments a été développé, tel que montré à la figure 3.8. Ces deux segments sont créés avec l'insertion de deux points d'inflexion V_1 et V_2 et les segments les relient d'après une relation linéaire. Le premier segment devant respecter la condition frontière de la couche dure, l'IDR est fixé à la profondeur de 100 nm sur la figure ou le point d'intersection entre le gradient et la couche dure. Ensuite, le point V_2 peut être modifié librement, faisant bouger un segment, et le deuxième segment est créé avec le point V_1, qui est lui aussi libre de varier. Il est nécessaire d'utiliser ces deux points d'inflexion, car dans ce cas précis, le bombardement ionique a tendance à densifier la couche très près de la surface, mais a l'effet contraire plus en profondeur, créant le gradient montré à la figure 3.8.

Spectrophotométrie

Afin de déterminer si le RAR montre de bonnes performances, il est essentiel de mesurer la réflexion du dispositif. Pour ce faire, le spectrophotomètre à mesure universelle Cary 7000 d'Agilent Technologies avec deux faisceaux a été utilisé. Ce dernier mesure la transmission (T) et la réflexion (R), pouvant ensuite retrouver l'absorption (A) en calculant $A = 1 - R - T$. L'absorption peut alors être évaluée très précisément avec une erreur sur le coefficient d'extinction aussi faible que 10^{-5}, soit environ 100 fois plus précis que le VASE [77]. Les mesures sont effectuées pour des angles d'incidence entre 6° et 85° sans déplacer l'échantillon, s'assurant ainsi que la même surface est caractérisée pour toutes les mesures.

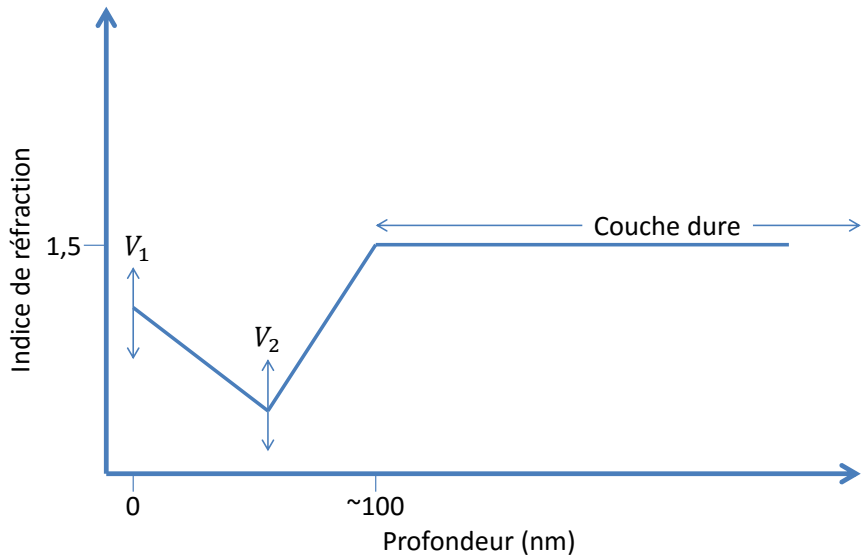


Figure 3.8 Schéma montrant l'analyse avec gradient à deux segments pour mesure avec VASE où les points d'inflexion V_1 et V_2 font varier l'IDR à différentes épaisseurs. Conformément avec les équations de Lorentz-Lorenz, une porosité est insérée en surface ce qui diminue l'IDR. Par contre, un bombardement ionique peut aussi densifier la couche sur une épaisseur plus mince, augmentant l'IDR. Le point V_1 est donc relié à une densification à la surface tandis que le point V_2 représente l'ajout de porosité par les ions.

L'avantage principal d'un spectrophotomètre à deux faisceaux est le fait que le faisceau de lumière est divisé en deux, l'un servant de référence et l'autre pour la mesure. Ainsi, l'impact des variations d'intensité de la source est bien diminué et des mesures moins bruitées et plus précises sont obtenues.

3.3.2 Mécanique

Nanoindentation

Pour la caractérisation mécanique, seule la nanoindentation a été utilisée. L'appareil est le Hysitron TriboIndenter qui a la capacité d'indenter avec des forces aussi petites que 10 μN. Pour ce projet, seule une pointe d'indentation de type Berkovich est utilisée. Cette dernière est une pointe pyramidale à trois côtés. Elle a été conçue pour la caractérisation de couches minces et permet de mesurer le module de Young, la dureté et le recouvrement élastique. Pour ce faire, une centaine d'indentations sont effectuées dans le matériau avec des charges variables allant de 10 μN à 10 mN. Par la suite, la méthode d'analyse d'Oliver et de Pharr est appliquée [78] d'après les variables définies à la figure 3.9.

La dureté H est calculée d'après $H = P_{max}/A$ où la charge maximale P_{max} est divisée par

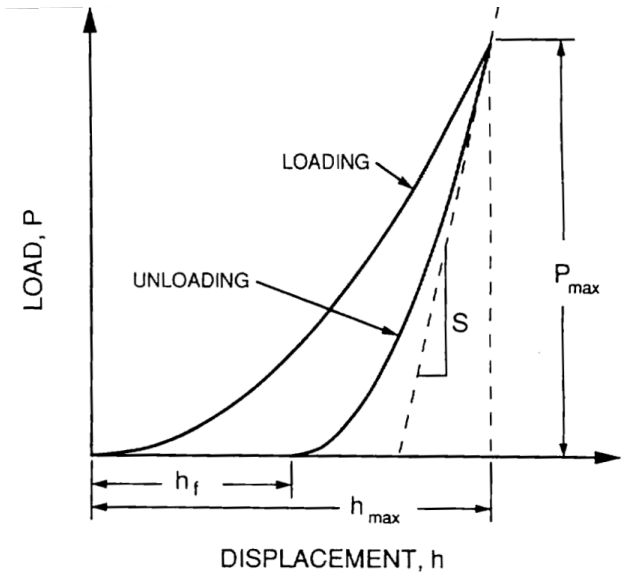


Figure 3.9 Courbe de chargement et de déchargement lors de la nanoindentation [78].

l'aire projetée de la pointe d'indentation A. Le module de Young peut être calculé avec les équations :

$$\frac{1-\nu^2}{E} = \frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{3.8}$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta_c}\frac{S}{\sqrt{A}} \tag{3.9}$$

où E_r est le module réduit calculé d'après l'équation 3.9, ν est le coefficient de Poisson du matériau et ν_i celui de la pointe alors que E est le module de Young du matériau et E_i celui de la pointe. On retrouve aussi β_c qui a une valeur de 1.081 pour une pointe Berkovich [79] et la rigidité S qui est la dérivée de la charge P par rapport à la profondeur de pénétration h au point maximal de la courbe.

Cette analyse donnera donc une valeur de dureté et de module de Young pour différentes charges et profondeur de pénétration. Par la suite, il suffit d'effectuer une régression linéaire pour trouver les valeurs correspondantes à une charge nulle afin de retrouver les propriétés du matériau. Pour faciliter la compréhension des résultats, la dureté est mise en fonction du ratio de la profondeur de pénétration sur l'épaisseur de la couche (h/e). De façon optimale, la régression linéaire doit ensuite être effectuée sous les 10% de l'épaisseur de la couche mince, minimisant l'impact du substrat. Par contre, il faut tout de même que la profondeur soit plus grande que 30 nm pour éviter les effets de courbure de la pointe d'indentation. Le module

de Young est plutôt mis en fonction du ratio de l'aire de contact de la pointe d'indentation sur l'épaisseur de la couche (A/e) et ne doit pas dépasser une valeur de 1.5 [80]. De plus, la rugosité ne devrait pas dépasser 5% de la profondeur d'indentation maximale.

Parmi les propriétés mesurées, il est à noter que le critère important pour montrer la performance mécanique est l'obtention d'un ratio H/E de 0.10 ou plus et d'une dureté de 0.5 GPa ou plus. Le ratio de H/E est effectivement un facteur important pour la protection contre l'usure [81]. Les valeurs minimales sont celles de la couche dure de la lentille CR-39, mesurée et détaillée dans la section 6.2.

3.3.3 Chimique

Ellipsométrie infrarouge

La caractérisation chimique a été effectuée par ellipsométrie spectroscopique infrarouge à angle variable (IR-VASE) de J.A. Woollam Co., inc.. Bien qu'il est possible de mesurer les propriétés optiques, seul le contenu chimique est considéré dans ces mesures. En effet, les propriétés optiques sont évaluées pour une longueur d'onde λ de 2 microns jusqu'à 30 microns (333 cm^{-1} à 5000 cm^{-1}), une plage qui n'est pas directement pertinente pour les RAR, étant hors du spectre visible. Dans notre cas précis, la zone d'intérêt est limitée de 2,5 microns à 11 microns (900 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}) pour les matériaux étudiés, réduisant le bruit des hautes et basses longueurs d'onde où le capteur est moins précis. L'appareil peut aussi être utilisé en transmission (mesure de l'intensité plutôt que de la polarisation), obtenant alors seulement la mesure de l'absorption en la soustrayant à 100% ($A = 1 - T - R$).

Or, il est bien connu que les liaisons chimiques peuvent osciller sous stimulation de la lumière, créant ainsi des pics d'absorption dans le spectre qui sont caractéristiques à des liens chimiques spécifiques. Plus précisément, on parle des six modes vibrationels : étirement symétrique, étirement antisymétrique, cisaillement, bascule, agitation et torsion. Ainsi, pour des couches de SiO_2 contenant de la matière organique, plusieurs pics ont été identifiés dans la littérature et sont présentés dans le tableau 3.3. Un point important est le fait que le Si-O a plusieurs pics d'absorption à des positions différentes. En effet, le lien nommé cage représente quatre monomères de dioxyde de silicium liés ensemble alors que le réseau consiste en de grands arrangements composés de beaucoup plus de molécules. Ainsi, le pic réseau est recherché, étant lié à des performances mécaniques plus élevées [60].

Tableau 3.3 Pics d'absorption IR mesurés pour l'analyse des matériaux étudiés dans ce travail selon [82, 83, 84, 85, 86].

Pic	Position (cm^{-1})	Mode de vibration
Si-CH3	750-840	vibration Si-C, bascule C-H_3
Si-O (sous-oxidé)	1020	vibration Si-O-Si
Si-O (réseau)	1060	vibration Si-O-Si
Si-O (cage)	1140	vibration Si-O-Si
Si-CH_3	1275	cisaillement C-H_3
C-H_3	1410	cisaillement C-H_3
Si-H	2200	vibration Si-H
C-H_2	2930	vibration C-H_2
C-H_3	2960	vibration C-H_3
H_2-O	3300-3600	vibration O-H, étirement O-H

3.3.4 Propriétés de surface

Angle de contact

La mesure de l'angle de contact se fait en déposant une gouttelette d'eau sur la couche mince dans le but de déterminer si la couche est hydrophobe ou hydrophile, le premier étant souvent recherché par l'industrie ophtalmique. On peut voir à la figure 3.10 un exemple de goutte sur un matériau superhydrophobe où deux modèles sont présentés, soit celui de Wenzel et celui de Cassie-Baxter. Or, il est essentiel d'être en mode Cassie-Baxter où les liens chimiques avec le matériau sont minimaux, permettant le retrait de la goutte facilement.

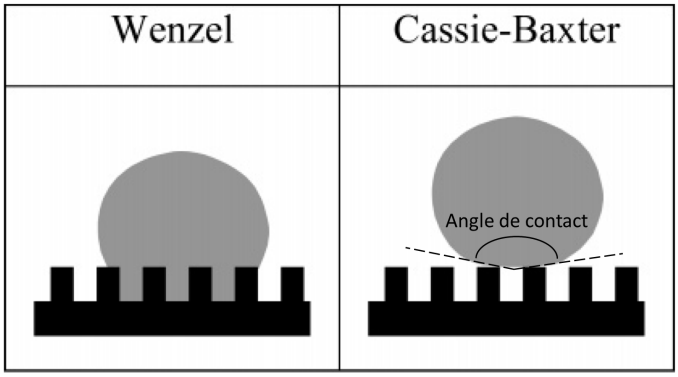


Figure 3.10 Comparaison entre un matériau de type Wenzel et Cassie-Baxter pour un matériau superhydrophobe. Un matériau sera l'un ou l'autre tout dépendant de son énergie de surface, sa rugosité, sa composition chimique, etc. La mesure de l'angle de contact est montrée sur le modèle de droite [87].

Martines *et al.* ont étudié la différence entre ces deux modes avec des angles de contact mesurés en angle avançant et en angle reculant, le premier consistant à mesurer l'angle pendant l'ajout d'eau alors que l'autre pendant le retrait. Dans le cas des matériaux correspondants au modèle de Wenzel, l'angle avançant est élevé, mais le reculant est faible. Par contre, les matériaux de type Cassie-Baxter ont un angle avançant et reculant élevé. Ainsi, il est possible de départager les deux, premièrement par une mesure d'angle de contact statique, cette dernière consistant à déposer une goutte d'eau et mesurer l'angle de contact. Deuxièmement, le substrat est légèrement incliné et si la goutte tombe facilement, il a de fortes raisons de croire que le matériau est de type Cassie-Baxter.

Pour ce qui est des définitions, lorsque l'angle est supérieur à 90°, la couche est dite hydrophobe et lorsque l'angle est supérieur à 150°, on parle de superhydrophobicité [88]. Un angle inférieur à 90° est dit hydrophile et sous 35° est superhydrophile. L'appareil utilisé pour faire ces mesures est le tensiomètre optique Attension Theta de Biolin Scientific où des gouttes d'eau distillée de 5 μL sont déposées avec une seringue manuelle fixée sur l'appareil. Une caméra infrarouge avec une source de lumière correspondante sont centrées sur le point d'insertion de la goutte et l'angle est donc déterminé par analyse d'image sur ordinateur. L'incertitude de l'angle de contact est déterminée par analyse statistique en prenant plusieurs fois la même mesure.

Pour obtenir une surface hydrophobe, deux paramètres sont à considérer, soit la chimie de surface et la rugosité. La chimie de surface à elle seule permet d'obtenir un angle de contact entre 35° et 110°, mais il faut augmenter la rugosité de surface pour arriver à des angles superhydrophobes ou superhydrophiles. Dans le cas où on a un échantillon à 110°, l'augmentation de la rugosité augmente l'angle de contact alors que le contraire se produit pour un angle de contact initial de 35° [87, 89]. Dans le cas du matériau hydrophobe, la rugosité diminue l'aire de la surface de contact accessible, empêchant l'eau d'être incorporée dans les pores nouvellement formés. Au contraire, le matériau hydrophile laisse l'eau s'incorporer dans la structure et augmente l'aire de contact disponible à la goutte d'eau. La tension de surface de l'eau doit être conservée, ce qui change l'angle de contact en fonction de l'aire accessible par la goutte.

Dans certains cas, un RAR superhydrophile peut être désiré. En effet, comme mentionné dans l'introduction, un revêtement superhydrophile permet un effet antibuée alors qu'une couche à plus de 35° d'angle de contact déforme la lumière en formant des gouttelettes et empêche une bonne vision.

Microscopie à force atomique

Le microscope à force atomique (AFM) permet de mesurer la rugosité en surface d'un échantillon. La mesure est faite par une pointe oscillante sur laquelle un laser est réfléchi. Ce laser mesure le déplacement de la pointe lorsqu'elle parcourt la surface et permettant ainsi de reconstruire la morphologie de la surface. L'appareil utilisé est l'AFM Dimension 3100 de Veeco. La taille physique de l'image va de 1 micron carré à 625 microns carrés.

Lors des mesures, une attention particulière devait être porté aux images obtenues. En effet, des artéfacts peuvent apparaitre sur les images, mais ils sont habituellement visibles [90]. Les deux artéfacts les plus courants sur l'appareil étaient la dérive et l'apparition de motifs répétitifs. La dérive était généralement causée par un échantillon mal fixé sur le porte-échantillon, dans lequel cas il fallait retirer l'échantillon et le remettre en place avec un papier collant. Les motifs répétitifs étaient causés par une pointe brisée et cela était souvent très évident sur l'image. En cas de doute sur l'état de la pointe, elle était remplacée pour une neuve et si l'image obtenue n'avait plus ce motif, il était confirmé que la première pointe était brisée.

Dans le cas de lentilles ophtalmiques, la rugosité de surface doit être faible, car on il ne doit pas y avoir de phénomènes de diffusion optique. De plus, lorsque des couches subséquentes doivent être déposées par-dessus le revêtement antireflet, il est important que la rugosité soit très faible pour améliorer l'uniformité et l'adhésion de cette couche.

Microscopie électronique à balayage

Le microscope utilisé pour obtenir des images des couches déposées est le microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ (FEGSEM) JSM7600F de JEOL. Les images du FEGSEM en coupe permettent entre autres de voir la microstructure des couches, pouvant confirmer la présence de colonnes ou de pores.

Finalement, pour obtenir de meilleures images, une mince couche d'or de 5 nm a souvent été déposée. Cette couche permet de rendre la surface conductrice, ce qui empêche des effets d'accumulation d'électrons qui faussent les images. Aussi, la quantité d'électrons rétrodiffusés est augmentée, l'or ayant un numéro atomique plus élevé et donc plus d'électrons, ce qui rend l'imagerie plus précise. Par contre, des îlots d'or sont créés, ce qui donne une texture indésirable sur les surfaces.

CHAPITRE 4 DÉPÔT À ANGLE RASANT

Dans ce chapitre, les résultats des dépôts GLAD et HGLAD seront présentés. Comme vu dans la figure 3.2, le système utilisé permet d'insérer le précurseur organique et de le combiner à un GLAD avec le faisceau d'électrons. De plus, il est possible d'utiliser la source ionique pour rendre la couche plus compacte. Toutes ces possibilités ont donc été testées et les résultats optiques, mécaniques, chimiques et autres sont présentés dans ce chapitre. Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau 4.1. À noter que l'épaisseur de 450 nm sur le cristal est obtenue en considérant une densité de 2.2 g/cm^3, soit la valeur du SiO_2 dense.

Tableau 4.1 Conditions de dépôt pour le GLAD et le HGLAD. Trois études sont montrées dans ce chapitre. Chacune des lignes est composé de 5 échantillons ou un pour chaque position sur le montage GLAD. L'identifiant sera utilisé pour départager les échantillons dans les figures avec la variable x qui prend la valeur de la ligne. À noter que le GLAD de la première ligne sans gaz sera souvent utilisé comme référence et changera parfois d'identification pour «0 sccm OMCTS» ou «0 sccm (inorganique)» alors que la première ligne de l'étude OMCTS sera utilisée comme référence pour l'étude combinée avec l'identifiant «0 A & 0 sccm O_2». Les variables définies sont la pression dans la chambre P_c, le débit de précurseur Débit$_{prec}$, le débit des autres gaz Débit$_{Ar,O_2}$, le courant I et l'épaisseur définie sur le cristal $e_{cristal}$.

Étude	ID	P_c (mTorr)	Débit$_{prec}$ (sccm)	Débit$_{Ar,O_2}$ (sccm)	I (A)	$e_{cristal}$ (nm)
Argon	x sccm Ar	0,01	-	Ar 0	-	450
		0,13	-	Ar 10	-	450
		0,25	-	Ar 20	-	450
		0,50	-	Ar 40	-	450
OMCTS	x sccm OMCTS	0,13	5	-	-	450
		0,26	10	-	-	450
		0,37	15	-	-	450
		0,50	20	-	-	450
Combinée	x A & x sccm O_2	0,23	5	O_2 20	1	450
		0,19	5	O_2 20	3	450

4.1 Propriétés optiques

La première étape pour caractériser le matériau est d'évaluer son IDR. Dans le cas du GLAD, des IDR de 1.05 à 1.5 sont obtenus tout dépendant de l'angle d'incidence du matériau α. De plus, comme présenté dans la section 3.3.1, le modèle ellipsométrique utilisé pour la caractérisation de couches GLAD contient une anisotropie biaxiale puisque le GLAD a une

croissance colonnaire non perpendiculaire au substrat. La caractérisation de l'anisotropie biaxiale donne un IDR selon 3 axes, tels que montrés à la figure 4.1. L'indice le plus élevé (axe 3) correspond à l'axe lent qui est l'axe de croissance des colonnes alors que les deux autres sont les axes perpendiculaires à la croissance des colonnes, tel que confirmé par Hodgkinson *et al.* [31]. Par contre, il est noté que la détection des valeurs exactes de l'anisotropie est difficile, car la différence entre les axes est faible. Cependant, il est tout de même absolument nécessaire d'ajouter l'anisotropie biaxiale dans les mesures, car cela diminue le MSE de 34% en moyenne sur tous les échantillons et concorde avec un modèle de croissance colonnaire en angle, obtenant un MSE moyen final de 37.

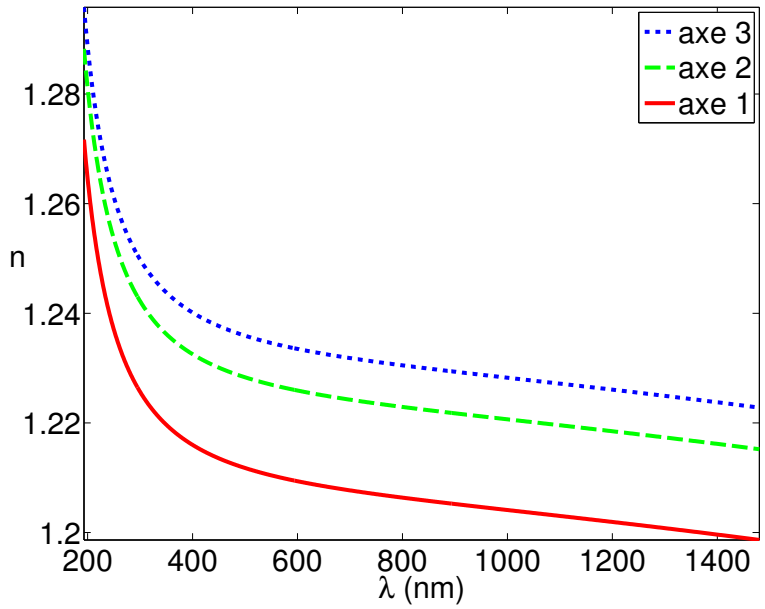


Figure 4.1 Courbes de dispersion de l'IDR dans les couches SiO_2 GLAD à un angle d'incidence de 77°. L'axe lent est l'axe parallèle à la croissance des colonnes et les deux autres sont les axes perpendiculaires.

Chaque échantillon a donc été caractérisé avec un modèle contenant de l'anisotropie, ce qui fait en sorte qu'il y a une incertitude sur l'IDR effectif vu par la lumière incidente. Conséquemment, des barres d'erreurs ont été ajoutées sur les figures subséquentes dans cette section, représentant la différence entre l'indice maximal et minimal à 550 nm.

Ensuite, un débit d'argon a été ajouté dans la chambre afin d'étudier l'effet d'une hausse de pression. L'argon est un bon candidat, car c'est un gaz inerte qui ne réagit pas avec le dépôt. Les résultats de cette étude sont montrés à la figure 4.2. Deux tendances sont visibles dans cette figure. D'abord, à des angles rasants, l'augmentation de la pression vient augmenter l'IDR, attribuée au fait que l'arrivée du SiO_2 est moins directionnelle à haute pression. La diminution du libre parcours moyen à 10 cm est causée par la pression qui augmente à 0.5

mTorr avec 20 sccm d'argon alors que la distance entre la source de SiO_2 et l'échantillon est de 48 cm à 55 cm. Le comportement inverse est remarqué pour des angles peu rasants et normaux, c'est-à-dire que l'IDR diminue, comme le modèle des structures de zones le prédit (voir section 2.3). De plus, à angle normal, l'anisotropie est nulle, comme il est attendu pour une couche de SiO_2 standard.

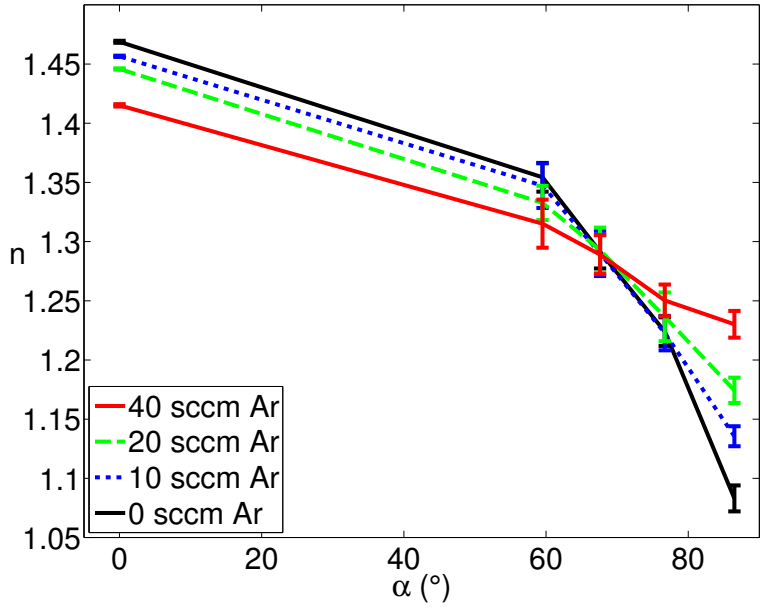


Figure 4.2 IDR des couches SiO_2 GLAD lors de l'augmentation de la pression d'argon. Le débit d'argon a été augmenté de 0 sccm à 40 sccm, augmentant la pression dans la chambre et diminuant le libre parcours moyen des atomes de SiO_2.

Maintenant, avec l'insertion d'OMCTS, il y a création de couches HGLAD. D'après la figure 4.3, on remarque qu'avec une insertion de précurseur plus grande, l'IDR augmente aussi, passant de 1,18 à 1,48 sur toute la plage de débit d'OMCTS. L'effet de remplissage de pores est donc présent, car il y a un lien direct entre la porosité et l'IDR, tel que vu dans la section 2.3. De plus, l'anisotropie est maximale avec des petits angles d'incidence et pratiquement négligeable aux angles plus élevés. En effet, à 60°, le δn ($\delta n = n_{max@550nm} - n_{min@550nm}$) est de 0.012 sans OMCTS et diminue graduellement à 0.003 à 20 sccm.

Lorsque la source ionique est ajoutée en plus du précurseur, il est possible de compacter encore davantage la couche. Dans ce cas, la source a été fixée à 1 A et à 3 A avec des ions d'oxygène, ce qui a mené à l'augmentation de l'IDR de 1.18 à 1.36 avec un angle α de 86,5°. Par contre, cela est aussi accompagné d'une augmentation de l'anisotropie jusqu'à un maximum de $\delta n = 0.029$ à 13° d'angle α avec 20 sccm d'oxygène et 5 sccm d'OMCTS. On peut aussi constater une hausse de l'IDR pour un courant de 3 A à un angle de 86,5°. Cela

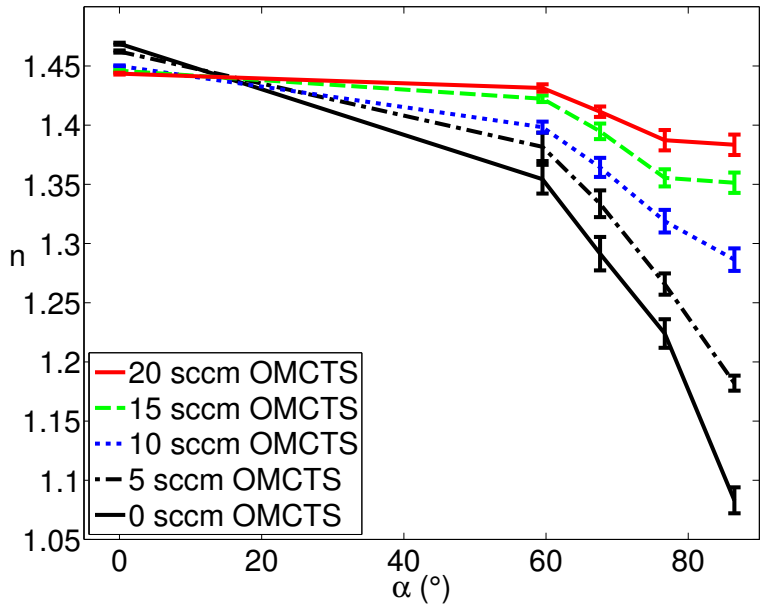


Figure 4.3 IDR des couches SiOCH HGLAD lors de l'ajout d'OMCTS de 0 à 20 sccm. L'insertion du précurseur remplit les porosités et augmente l'IDR dans toutes les positions.

est dû au fait que plus l'angle est grand et plus l'échantillon est près de la source ionique et de l'entrée du précurseur, faisant en sorte que le GLAD est proportionnellement moins présent dans la couche finale.

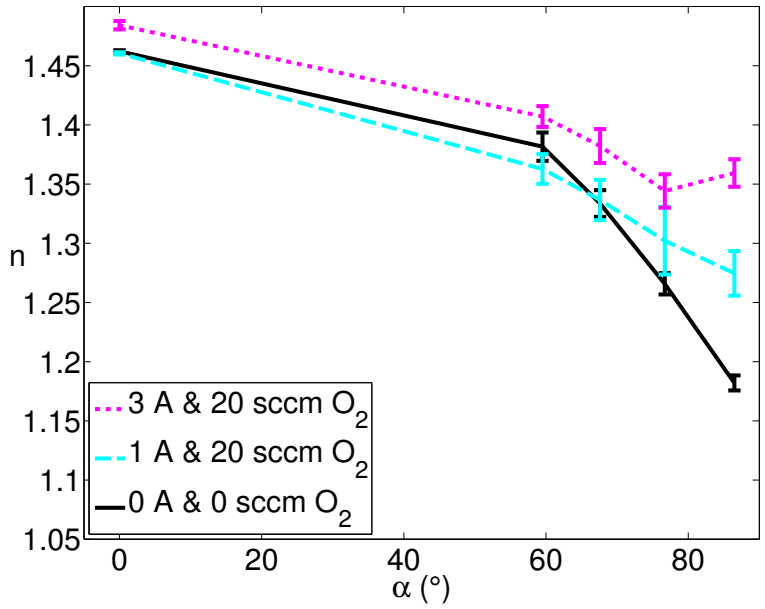
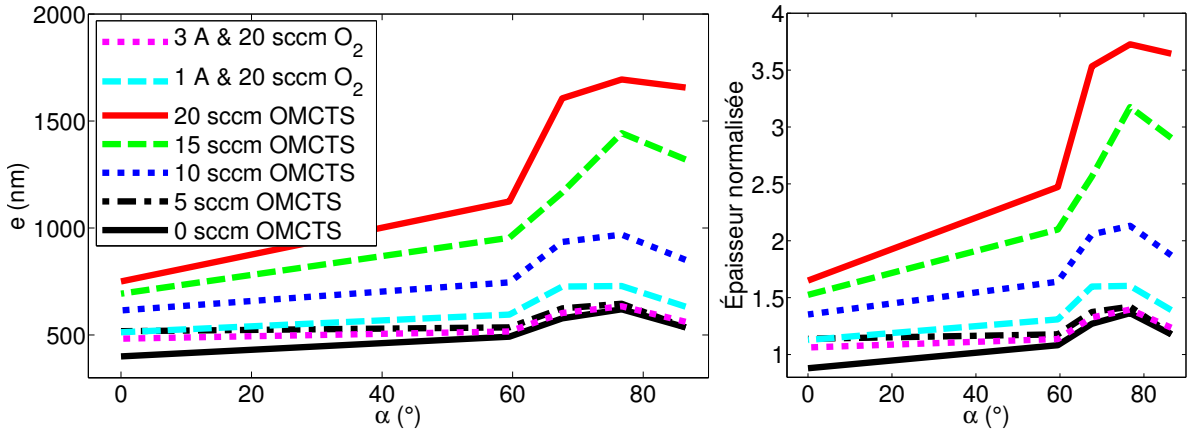


Figure 4.4 IDR des couches SiOCH HGLAD avec 5 sccm d'OMCTS et un courant ionique de 1 A à 3 A.

Il est à noter que l'absorption a été caractérisée pour toutes ces couches et a été jugée négligeable, car elle était inférieure à $k = 10^{-3}$, ce qui est la limite de mesure du VASE-RC2. De plus, la figure 4.5 montre l'épaisseur des couches minces pour tous ces dépôts. La durée du dépôt a été fixée par la mesure de l'épaisseur sur le cristal de quartz, soit 450 nm, et lorsqu'il y a insertion de précurseur, le taux de dépôt augmente significativement, passant du simple au triple. Cela peut s'expliquer par la diminution du libre parcours moyen, diminuant l'épaisseur du dépôt sur le cristal de quartz qui est deux fois plus loin de la source du PVD que le porte-échantillon pour le GLAD.



(a) (b)

Figure 4.5 Épaisseur de toutes les couches SiO_2 GLAD et SiOCH HGLAD en fonction de l'angle α (a) tel que mesuré par VASE et (b) normalisé à l'épaisseur de 450 nm fixée sur le cristal de quartz. On remarque que l'ajout de précurseur augmente l'épaisseur alors que le faisceau d'ions diminue l'épaisseur.

4.2 Propriétés mécaniques

La nanoindentation a permis de caractériser les propriétés mécaniques des couches HGLAD. Tout d'abord, pour le module de Young, la figure 4.6 montre les valeurs avec une échelle logarithmique. En effet, il y a une très forte décroissance des propriétés mécaniques lorsque l'angle α est supérieur à 70°. Pour les angles α inférieurs à 70° et supérieurs à 50°, on constate que la seule couche qui se démarque des autres est celle avec la source ionique fixée à 1 A et avec 5 sccm d'OMCTS, car le bombardement ionique a pour effet de compacter la couche. Par contre, à angle normal, le SiO_2 inorganique dense obtient la valeur la plus élevée et tout ajout d'OMCTS diminue la rigidité de la couche.

Maintenant, la dureté offre un résultat bien différent, tel que montré à la figure 4.7. En

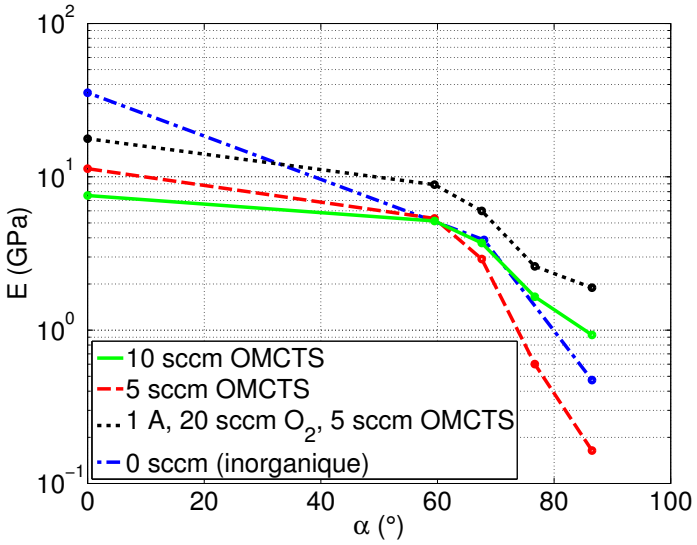


Figure 4.6 Module de Young de la couche HGLAD sous différentes conditions de dépôt.

effet, avec des angles α supérieurs à 50°, la couche de SiO_2 inorganique montre des valeurs inférieures à toutes les couches HGLAD. Par la suite, un ajout de 5 sccm d'OMCTS durcit légèrement la couche, 10 sccm encore plus et l'ajout de la source ionique permet encore une fois de rehausser la dureté. À angle normal, le même comportement que pour le module de Young est observé, c'est-à-dire que plus il y a d'OMCTS, plus la dureté est faible.

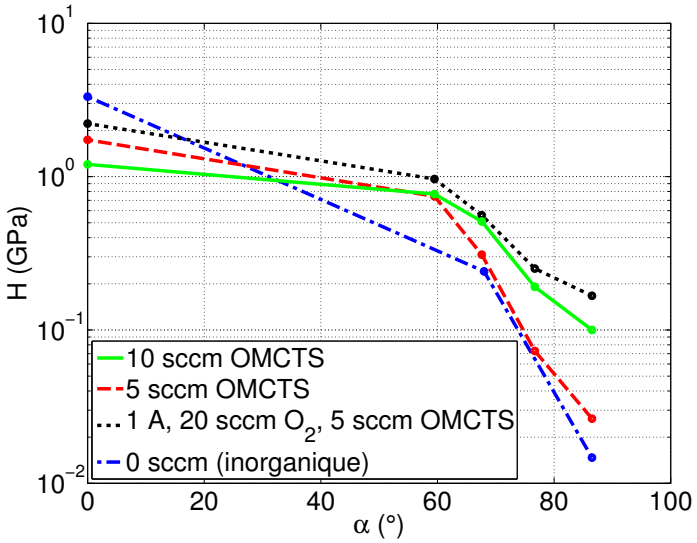


Figure 4.7 Dureté de la couche HGLAD sous différentes conditions de dépôt. La dureté diminue fortement avec l'augmentation de la porosité.

Finalement, le ratio de la dureté et du module de Young est affiché dans la figure 4.8. On remarque ici une tendance très claire où plus il y a d'OMCTS, plus le ratio est élevé, et ce pour tout angle. La seule exception est à faire pour les mesures à 5 sccm d'OMCTS à des angles supérieurs à 70° où les mesures du module de Young et de la dureté sont particulièrement faibles et l'appareil n'est pas bien adapté dans cette plage. Par contre, la dureté est beaucoup trop faible pour que ces couches soient considérées pour un revêtement antireflet, ce qui fait en sorte que les couches ne seront pas utilisées. Pour cette raison, ces résultats sont écartés et la technique de mesure n'a pas été optimisée pour vérifier la valeur exacte du ratio.

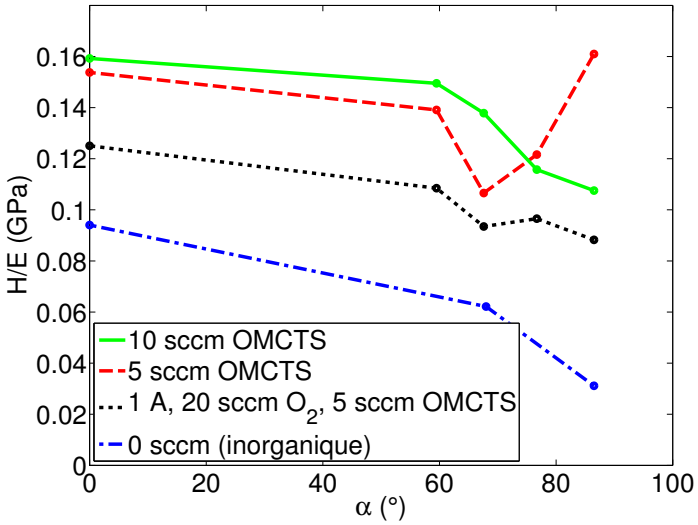
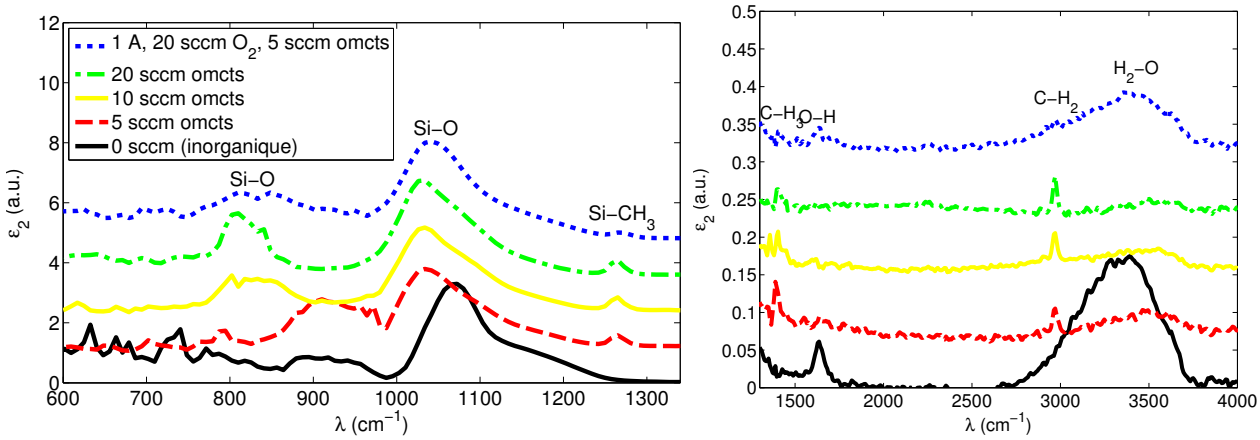


Figure 4.8 Ratio de la dureté et du module de Young de la couche HGLAD sous différentes conditions de dépôt.

4.3 Composition chimique

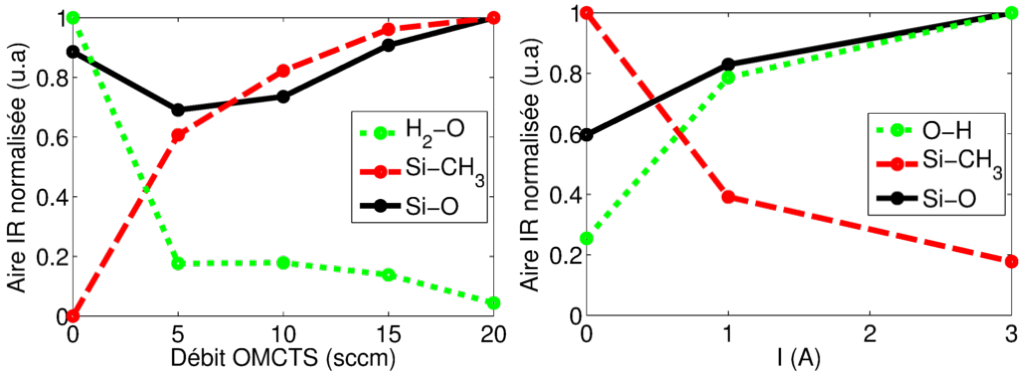
La figure 4.9 montre un exemple de coefficient d'extinction mesuré par IR-VASE à angle α de 60°, un angle qui offre de bonnes propriétés mécaniques et un IDR faible. D'abord, la position du pic de Si-O est très similaire pour les échantillons produits avec OMCTS, mais sans source ionique, ayant des liens Si-O réseaux. Avec la source ionique, le pic se déplace légèrement vers les plus hautes énergies. La couche inorganique a une énergie encore plus élevée, ce qui indique qu'elle favorise le lien Si-O cage qui est mécaniquement moins intéressant [60]. Ainsi, la source ionique transforme le matériau à un état plus inorganique, tel que prévu par l'utilisation d'ions d'oxygène sur du Si-CH_3. De plus, la même tendance est visible pour l'amplitude des autres pics.



(a) (b)

Figure 4.9 Courbes d'absorption dans l'infrarouge sous différentes conditions de dépôt avec un angle α de 60°. Une valeur arbitraire a été additionnée aux courbes pour mieux les comparer.

Maintenant, en mesurant l'aire sous la courbe de ces pics, on peut évaluer l'impact de l'ajout d'OMCTS et de la source ionique sur la composition chimique (figure 4.10). L'ajout d'OMCTS augmente la proportion organique, ce qui réduit la quantité d'eau dans la couche. En effet, le SiO_2 a beaucoup d'affinité électronique avec l'eau contrairement au Si-CH_3. Pour ce qui est du courant de la source ionique, la couche devient plus inorganique, ce qui augmente aussi l'insertion d'eau dans la couche.



(a) (b)

Figure 4.10 Aire normalisée des pics d'absorption de l'eau (1600 cm^{-1}), du Si-CH_3 (1275 cm^{-1}) et du Si-O (1050 cm^{-1}) (a) en fonction du débit d'OMCTS et (b) en fonction du courant de la source ionique avec 5 sccm d'OMCTS.

4.4 Propriétés de surface

Pour ce qui est de la résistance environnementale, il est important de vérifier que la couche n'est pas sensible à l'eau. De plus, obtenir une couche hydrophobe peut se révéler être un avantage significatif, car cela facilite le nettoyage et diminue la formation de taches sur le verre.

Ainsi, l'angle de contact statique a été mesuré, ce qui est montré à la figure 4.11. Pour les couches HGLAD déposées sans source ionique, des angles de contacts aussi élevés que 150° ont été mesurés, ce qui permet de qualifier le matériau de superhydrophobe. Avec l'ajout de la source ionique, le matériau devient légèrement plus inorganique, ce qui diminue l'angle de contact à environ 100°. Finalement, le SiO_2 ayant une excellente affinité avec l'eau grâce aux liens Si-OH en surface, le matériau devient superhydrophile avec le GLAD ayant un angle de contact sous les 10°.

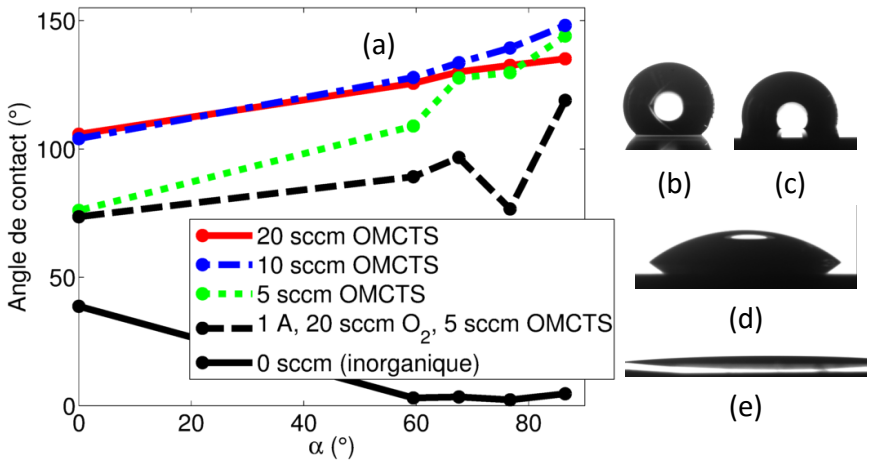


Figure 4.11 Angle de contact de la couche HGLAD sous différentes conditions de dépôt (a) en fonction de l'angle α. Photos de la goutte avec un angle (b) α de 87° à 10 sccm d'OMCTS, (c) un angle α de 0° à 20 sccm d'OMCTS, (d) un angle αde 0° sans OMCTS et (e) un angle α de 79° sans OMCTS.

La diminution ou l'augmentation de l'angle de contact peut être expliquée par l'augmentation de la rugosité de surface en plus d'une chimie favorable. En effet, tel qu'expliqué à la section 3.3.4 à angle non normal, la couche a une rugosité de surface négligeable, ce qui donne des angles de contact entre 110° et 35°. Par le procédé HGLAD, la rugosité de surface est plus grande à cause de la croissance colonnaire, ce qui vient augmenter ou diminuer l'angle de contact, tout dépendant de son état hydrophobe ou hydrophile initial.

La structure colonnaire a été observée au FEGSEM avec une couche d'or de 5 nm et les

images sont montrées dans la figure 4.12. On remarque que la croissance sans OMCTS est moins colonnaire, ayant quelques croissances de type arborescent. Par contre, les couches de HGLAD ont très clairement une croissance colonnaire et on remarque qu'en augmentant le flux de précurseur dans la chambre de 5 sccm à 10 sccm, l'angle des colonnes β diminue. De plus, en compactant la couche avec la source ionique, l'angle β diminue de nouveau. Ainsi, il semble y avoir un lien entre la porosité des couches et l'angle β. Tout de même, la présence colonnaire confirme qu'il y a une augmentation de la rugosité de surface, ce qui explique la superhydrophobicité. À la figure 4.13, une image FEGSEM sans couche d'or est montrée et on remarque que l'image est beaucoup moins bien définie.

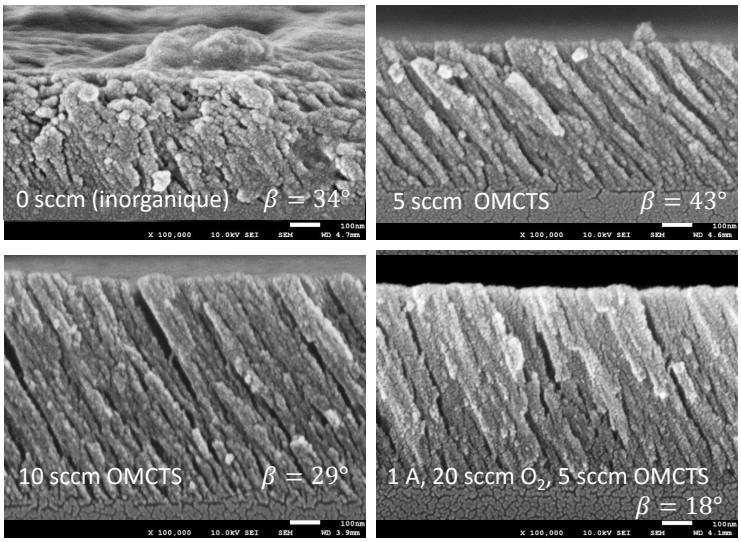


Figure 4.12 Images au FEGSEM de couches HGLAD sous différentes conditions de dépôt avec un angle α de 68°. L'angle de croissance des colonnes β est indiqué ainsi que le débit de précurseur organique.

4.5 Dispositif antireflet

Après toutes ces caractérisations, plusieurs matériaux semblent très prometteurs, ayant un IDR ultra-faible, un ratio de dureté sur module de Young élevé et même de la superhydrophobicité. Déjà, un compromis entre les propriétés mécaniques et optiques doit être fait, tel que montré à la figure 4.14. Par contre, rappelons-nous que tout IDR inférieur à 1.3 est indicatif d'une dureté trop faible pour être utilisée. Ainsi, trois points sont très performants, soit le 5 sccm d'OMCTS à angle α de 60° et les 10 sccm d'OMCTS à angle α de 60° ou de 68°.

Les couches minces déposées à angle très rasant, soit un angle supérieur à 70°, ont une dureté qui diminue rapidement avec la diminution de l'IDR. Cela est expliqué par l'augmentation

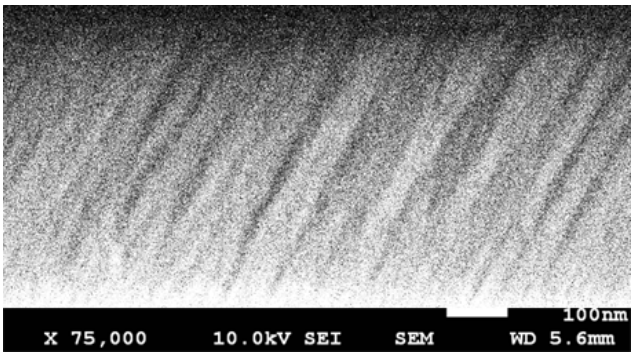
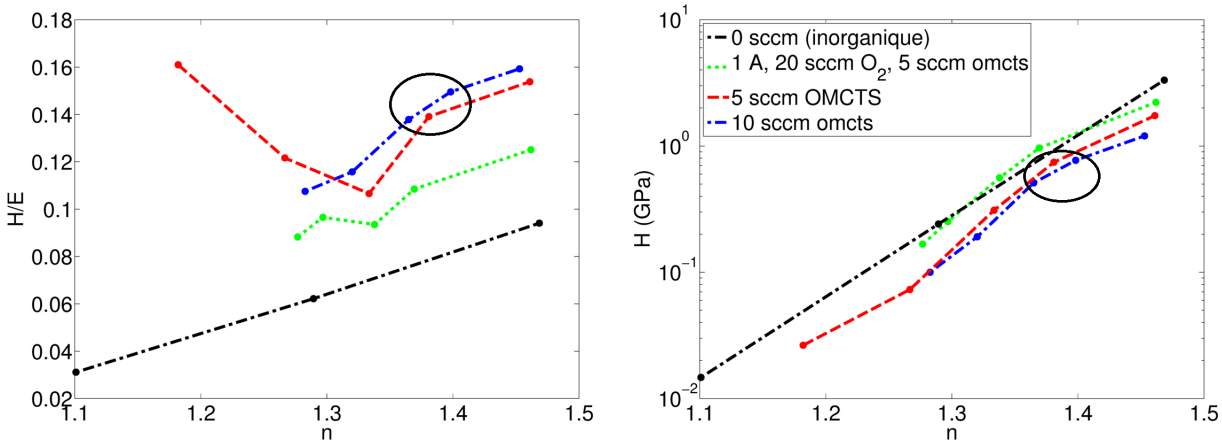


Figure 4.13 Images au FEGSEM d'une couche GLAD sans OMCTS et sans dépôt d'or avec un angle α de 77°. L'image est moins bien définie que lorsqu'il y a une couche d'or, ayant des effets de charge et moins d'électrons rétrodiffusés.



(a) (b)

Figure 4.14 Dureté de la couche HGLAD en fonction de l'IDR et ratio de la dureté et du module de Young de la couche HGLAD en fonction de l'IDR. Les trois points présentant de bonnes propriétés mécaniques et optiques sont encerclés.

rapide de la porosité, tel qu'illustré à la figure 4.15. Dans cette dernière, trois méthodes de caractérisation ont été utilisées pour lier la porosité à l'angle α. La première, la relation de Lorentz-Lorenz a été présentée à la section 2.3 et permet de retrouver la porosité en la combinant aux mesures d'IDR du VASE. La deuxième technique, l'aire du lien chimique Si-O mesuré par IR-VASE, est une mesure qui est directement proportionnelle à la densité des liens Si-O dans le matériau. Considérant que seulement les échantillons GLAD inorganique sont étudiés dans cette figure, les couches minces sont composées seulement de liens Si-O. Conséquemment, on peut lier la porosité à la densité de liens chimiques Si-O. La troisième technique, avec le taux de dépôt r_D, est évaluée d'après les mesures d'épaisseur du VASE.

Pour retrouver la porosité, il est essentiel de normaliser ce taux de dépôt par un facteur représentant la quantité de matière qui atteint la surface. Pour représenter l'effet GLAD, le premier facteur est le cosinus de l'angle α, représentant la diminution de l'aire exposée au flux de matériau sur le substrat lors de l'augmentation de l'angle α. Le deuxième facteur, le carré de la distance entre la source de matériau et le substrat (r^2), permet de prendre en compte la diminution du flux de matériau du PVD par faisceau d'électrons, le dépôt pouvant être représenté par l'aire d'une sphère ayant un rayon r. Ainsi, l'augmentation de r augmente l'aire de la sphère en étant proportionnel à r^2 et diminue le flux local du même facteur. La porosité liée au taux de dépôt est donc calculé en divisant le facteur $cos(\alpha)/r^2$ au taux de dépôt :

$$\text{porosité} = 1 - 1/\frac{r_{D_i}/\frac{\cos\alpha_i}{r_i^2}}{r_{D_0}/\frac{\cos\alpha_0}{r_0^2}} = 1 - \frac{r_{D_0} r_0^2 \cos(\alpha_i)}{r_{D_i} r_i^2} \tag{4.1}$$

où les indices i identifient la variables de l'angle α à évaluer et les indices 0 identifient les variables pour le dépôt à angle α de 0°.

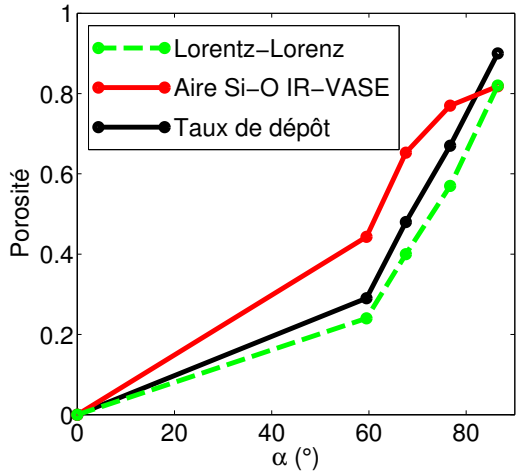


Figure 4.15 Évaluation de la porosité en fonction de l'angle α par trois différentes techniques de caractérisation pour un échantillon GLAD déposé sans gaz. Dans tous les cas, il a été considéré que le dépôt à 0° a une porosité de 0 et les autres points sont normalisés par rapport au dépôt à 0°. L'équation de Lorentz-Lorenz lie l'IDR à la porosité. L'aire de Si-O mesurée par IR-VASE est directement proportionnelle à la densité des liens chimique, et donc à la porosité. Le taux de dépôt peut être lié à la porosité en le normalisant par le cosinus de l'angle α divisé par le carré de la distance entre la source et le substrat (r^2).

On observe donc une bonne concordance entre les techniques, toutes indiquant une forte croissance de la porosité avec l'angle α. Lorsque l'on compare les valeurs de porosité aux

propriétés mécaniques, on remarque qu'une porosité d'environ 40% diminue la dureté à 0.2 GPa. Or, en utilisant l'équation de Lorentz-Lorenz (équation 2.4) et la figure 2.3, on peut évaluer que la limite d'IDR de 1.35 pour les échantillons HGLAD correspond à une porosité d'environ 30%, ce qui semble être la limite pour atteindre une dureté minimale de 0.5 GPa.

Un choix peut maintenant être fait pour le RAR à déposer avec HGLAD. La couche choisie est celle déposée à 5 sccm à 60°, offrant un bon compromis entre toutes les propriétés. Une optimisation a été effectuée afin de déterminer le meilleur RAR à deux couches pour ce matériau précis d'après les critères présentés dans la section 2.5. Le RAR était constitué de 11.7 nm de TiO_2 suivi de 127 nm de la couche HGLAD. Celui-ci a été déposé des deux côtés d'un substrat de CR-39 (lentille ophtalmique) et la performance en réflexion est montrée à la figure 4.16. On y voit aussi un RAR fait avec du SiO_2 standard, ce qui démontre que l'utilisation du HGLAD donne de meilleures performances optiques. Au final, un Y de 0,87 est obtenu ce qui est une diminution de 30% par rapport au meilleur RAR possible avec du SiO_2 (Y=1,23). Il est aussi à noter que la performance de l'antireflet expérimental était très près de celle théorique avec un Y de 0,71. La différence est causée par l'incertitude sur l'épaisseur des couches. D'un côté du substrat, le TiO_2 et le HGLAD avaient respectivement 95% et 105% des épaisseurs du design alors que de l'autre côté il y avait respectivement 97% et 107%. Une erreur maximale de 7% sur l'épaisseur a donc été obtenue dans le résultat expérimental du RAR avec HGLAD. En conclusion, cette technique permet d'obtenir des couches superhydrophobes avec de bonnes propriétés optiques et mécaniques, une combinaison excellente pour un produit ophtalmique.

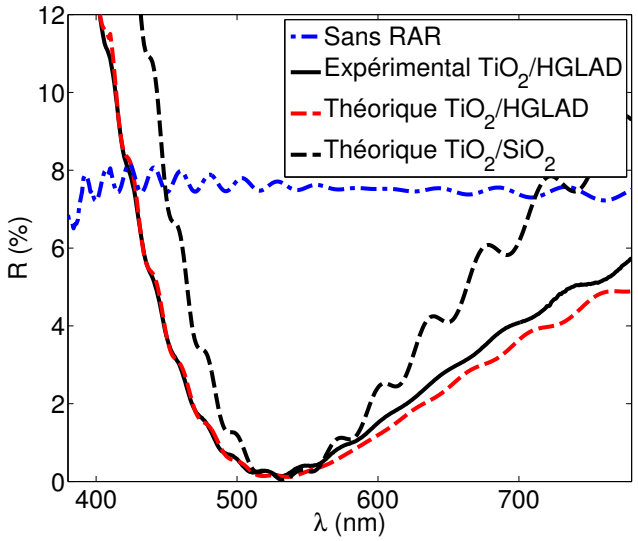


Figure 4.16 Courbes de réflexion avec différents designs de RAR. Le substrat a une réflexion élevée alors que les trois RAR diminuent significativement la réflexion, diminuant le Y. Le résultat expérimental avec HGLAD avait une erreur sur l'épaisseur d'au maximum 7%, causant la différence de réflexion avec le design.

CHAPITRE 5 DÉPÔT AVEC POROGÈNE

Le DAP consiste à insérer une petite molécule organique dans une couche mince, le CHO dans ce cas-ci, et ensuite de l'évaporer par traitement thermique. Cela laisse des pores vides et diminue donc l'IDR, comme prédit par l'équation de Lorentz-Lorenz (voir section 2.3). Dans le cadre de cette étude, six différentes conditions de DAP ont été testées avec les conditions explicitées dans le tableau 5.1 où on décrit la pression partielle de porogène P_{poro}, la pression partielle du précurseur DMTS $P_{\text{préc}}$, la pression de gaz insérée à la source ionique $P_{O_2/Ar}$, la pression finale dans la chambre P_c, le courant appliqué à la source ionique I et le temps de dépôt T_d . Les identifiants (ID) finissant par 2X sont des conditions de dépôt similaires à une autre, mais où la pression de porogène a été augmentée significativement. Les deux premières lignes de ce tableau font référence à des couches minces déposées à l'aide du faisceau d'électrons (E-beam) où une certaine pression de CHO était mise dans la chambre. Les quatre lignes suivantes ont été déposées par la technique de IBACVD, ce qui implique une source ionique et un gaz qui y est associé pour produire les ions. Ainsi, le bombardement ionique d'argon et d'oxygène a été essayé à 1 A et 3 A. À noter que l'argon à 1 A a un taux de dépôt trop faible et a donc été rejeté, car la couche était trop mince pour être caractérisée convenablement. L'oxygène à courant ionique de 1A a aussi un taux de dépôt plus faible, mais suffisant pour atteindre une épaisseur que l'on peut caractériser. Finalement, les deux derniers échantillons servent de témoin pour le chauffage. En effet, ce sont des couches minces déposées sans porogène, ce qui veut dire que la diminution d'IDR devrait être minimale.

Tableau 5.1 Conditions de dépôt pour les essais DAP.

ID	P_{poro} (mTorr)	$P_{\text{préc}}$ sccm (mTorr)	$P_{O_2/Ar}$ sccm (mTorr)	P_c (mTorr)	I (A)	T_d (min)
E-beam	0.50	0	0	0.53	0	4.2
E-beam 2X	0.76	0	0	0.76	0	4.2
Ar 3A	0.60	10 (0.33)	Ar 20 (0.21)	1.14	3	15
Ar 3A 2X	0.98	10(0.30)	Ar 20 (0.21)	1.52	3	15
O2 3A	0.34	10 (0.32)	O2 20 (0.24)	0.94	3	15
O2 1A	0.30	10 (0.31)	O2 20 (0.24)	0.86	1	15
Ref 2	0	5	O2 20	0.54	3	15
Ref 1	0	10	O2 20	0.58	3	15

Par la suite, toutes les couches ont été soumises à un recuit successif à 200°C, 300°C, 400°C et 500°C durant 1 heure chacun. La caractérisation optique et chimique a été effectuée à chaque étape alors que la mécanique et de surface ont été mesurées avant recuit et après le

dernier recuit à 500°C, étant des mesures qui demandent plus de temps à effectuer.

5.1 Propriétés optiques

Dans la figure 5.1, on remarque la diminution de l'IDR en fonction de la température de recuit. Tout d'abord, l'IDR reste constant à 200°C, tel que mentionné dans la littérature. La diminution s'amorce à 300°C et est complétée pour certains échantillons à 400°C. On constate donc que le chauffage jusqu'à 500°C n'est pas nécessaire pour obtenir un IDR inférieur à 1.4. Pour ce faire, un chauffage à 400°C pourrait être appliqué pour les couches déposées par IBACVD avec une source ionique d'argon à 3 A ou d'oxygène à 1 A. L'augmentation du courant avec ions d'oxygène augmente significativement l'IDR, ce qui pose problème pour obtenir un MIRUF. Dans le cas des échantillons déposés avec faisceau d'électrons, l'IDR de départ est très faible, mais la diminution n'est pas assez grande pour arriver sous la barre des 1.4. Finalement, les échantillons 2X qui ont une pression de porogène beaucoup plus élevée dans la chambre ne semblent pas avoir d'effet significatif sur la diminution de l'IDR. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir une pression si élevée pour obtenir l'effet du DAP.

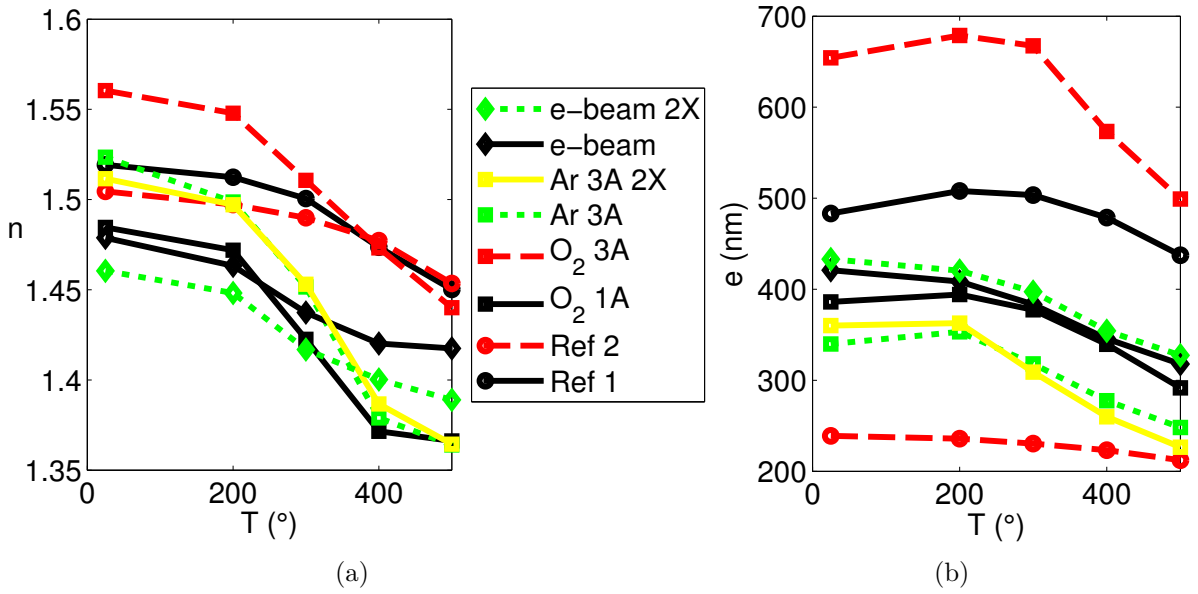


Figure 5.1 IDR et changement d'épaisseur lors du DAP en fonction de la température de recuit. À noter que les marqueurs diamants représentent le PVD, les carrés le IBACVD et les cercles les matériaux de référence, une notation réutilisée pour plusieurs figures de ce chapitre.

Aussi, lors de la mesure par ellipsométrie, une diminution de l'épaisseur a été remarquée dans la majorité des cas, tel que montré à la figure 5.1. Les couches déposées par IBACVD

avec ions d'argon sont celles qui ont la plus grande diminution d'épaisseur. Au contraire, les témoins diminuent peu leur épaisseur durant le recuit, démontrant que le départ du porogène cause l'amincissement des couches.

5.2 Propriétés mécaniques

La nanoindentation a permis de caractériser les propriétés mécaniques des couches minces DAP sous différentes conditions de dépôt. Les valeurs de module de Young sont montrées dans la figure 5.2. Tout d'abord, on remarque que les deux matériaux de référence sont plus rigides que tous les autres. Par la suite, les plus rigides sont ceux déposés par faisceau d'électrons, puis ceux par IBACVD. Dans la majorité des cas, la rigidité augmente après le recuit, un effet intéressant considérant qu'on obtient une diminution d'IDR en même temps.

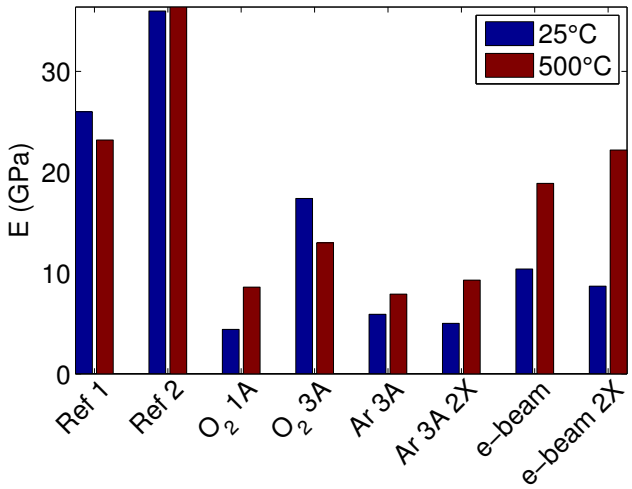


Figure 5.2 Module de Young de la couche DAP avant et après recuit.

Pour la dureté, les résultats sont montrés à la figure 5.3. La tendance est très similaire à celle observée pour le module de Young. Un fait positif est que dans tous les cas, la dureté est supérieure à 1 GPa après recuit, ce qui satisfait la condition initiale de dureté.

Finalement, le ratio de la dureté sur le module de Young est montré à la figure 5.4. Après recuit, les matériaux DAP produits par IBACVD semblent supérieurs aux échantillons de référence ainsi qu'à ceux déposés avec faisceau d'électron. L'échantillon déposé avec ions d'oxygène à 1 A est particulièrement intéressant, obtenant un ratio de 0.15 après recuit.

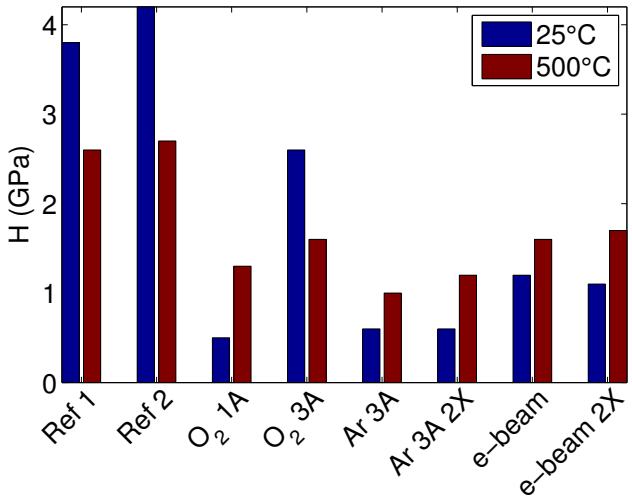


Figure 5.3 Dureté de la couche DAP avant et après recuit.

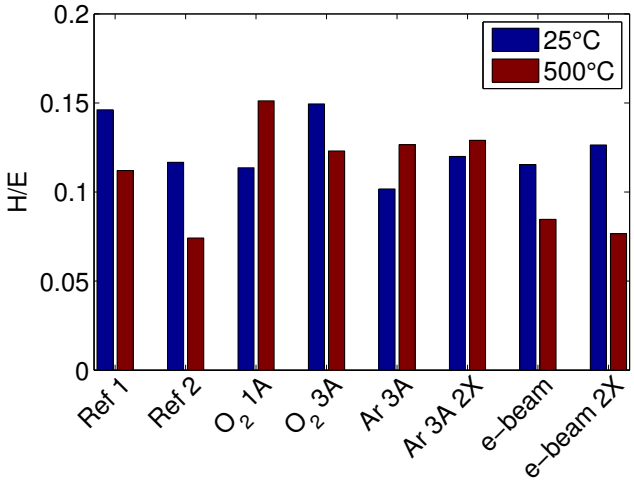
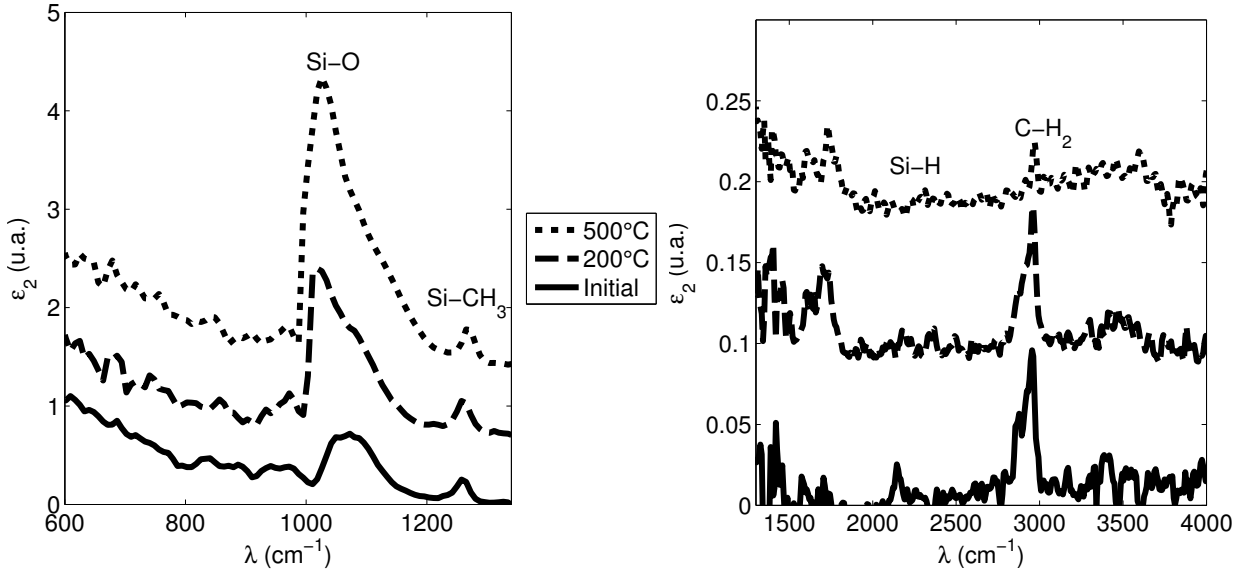


Figure 5.4 Ratio de la dureté et du module de Young de la couche DAP avant et après recuit.

5.3 Composition chimique

Afin de mieux comprendre ce qui se produit lors du recuit, des mesures de composition chimique ont été effectuées à toutes les étapes de recuit intermédiaires. Un exemple de courbes d'absorption mesuré par IR-VASE est montré à la figure 5.5. On y montre les courbes pour la couche déposée avec des ions d'oxygène à 1 A. On peut remarquer que le pic du Si-O augmente significativement en intensité lors du recuit, tel que mentionné dans la littérature [60]. En effet, les groupes Si-H sont remplacés par des groupes Si-O en premier et ensuite, les groupes C-H_2 sont consommés par l'oxygène à plus haute température. Cela explique pourquoi à 200°C le pic du Si-H est pratiquement disparu alors que celui du C-H_2 est encore

très grand. Ce phénomène permet aussi d'expliquer la légère expansion de la couche mince pour quelques échantillons, l'oxygène étant plus volumineux que l'hydrogène. Il y a aussi un décalage du pic de Si-O vers les énergies plus faibles, expliqué par le passage du lien Si-O cage au lien Si-O réseau [60].



(a) (b)

Figure 5.5 Courbes d'absorption dans l'infrarouge à différentes températures de recuit pour le DAP avec oxygène à 1 A. Les groupes organiques C-H_2 sont identifiés ainsi que la partie inorganique Si-O et le Si-H. Le lien O-H n'est pas indiqué (3200 cm^{-1}) n'étant pas présent dans ces échantillons. Les courbes ont été additionnées d'un nombre arbitraire pour mieux les comparer

Plus spécifiquement, si on regarde la diminution du pic de CH_2, on note que la majorité est retirée entre 200°C et 400°C, tel que montré à la figure 5.6. Par contre, dans le cas du Si-H, la diminution se fait plus rapidement et à plus basse température. Notons que les seuls matériaux qui ont toujours une composante organique à 500°C sont les couches déposées par IBACVD avec ions d'oxygène à 1 A et ions d'argon à 3 A, les mêmes qui ont atteint un IDR inférieur à 1.4 après recuit.

Cette diminution de groupes organiques fait place à l'augmentation du groupe inorganique du SiO_2 qui est beaucoup plus marquée pour les couches produites par IBACVD. Les témoins et les couches déposées avec faisceau d'électrons ont aussi une augmentation du pic de SiO_2, mais moins prononcée. Dans tous les cas, l'augmentation des liens Si-O pourrait induire une hausse du contenu d'eau et donc de liens O-H, mais aucune augmentation marquée n'est notée.

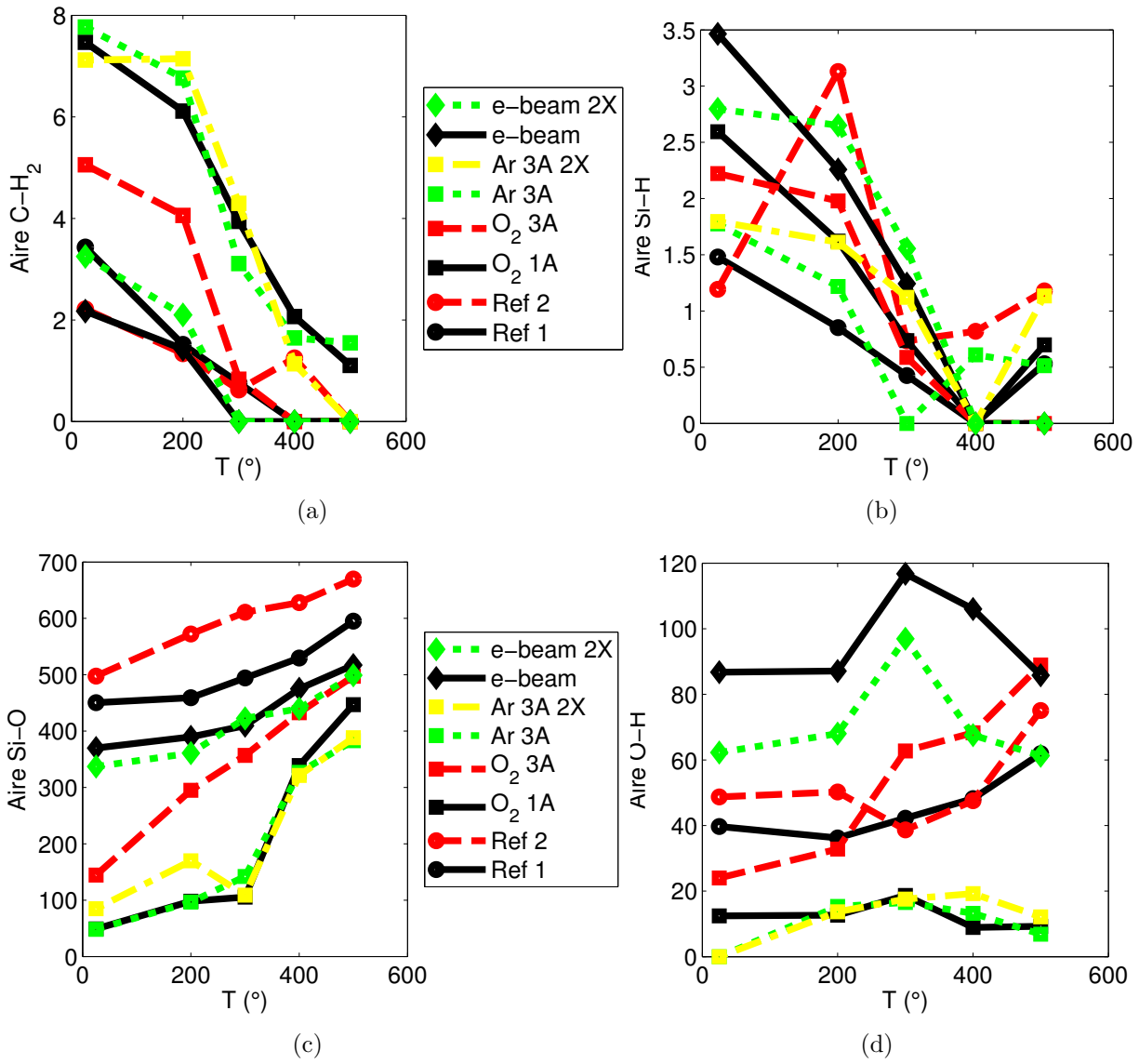


Figure 5.6 Aire sous la courbe des pics C-H_2, Si-H, Si-O et O-H en fonction de la température de la couche DAP.

5.4 Propriétés de surface

Pour tester le comportement face à une exposition à l'eau, l'angle de contact a été mesuré. Les résultats sont montrés à la figure 5.7. Dans tous les cas, l'angle de contact est largement diminué par le recuit, puisque ce dernier augmente la composante inorganique au déficit de la composante organique et on sait que le SiO_2 a une très bonne affinité avec l'eau. Ainsi, on obtient des angles d'environs 40° dans presque tous les cas, ce qui veut dire qu'une couche hydrophobe devra être déposée par-dessus ces couches pour le produit final. Dans le cas de l'échantillon produit par faisceau d'électrons avec une mention 2X, l'angle de contact est

significativement diminué après le recuit, ce qui peut être expliqué par une rugosité de surface plus élevée que pour tous les autres échantillons. En effet, d'après les mesures ellipsométriques la rugosité RMS est de l'ordre de 23 nm alors que tous les autres sont inférieurs ou égaux à la moitié de cette valeur.

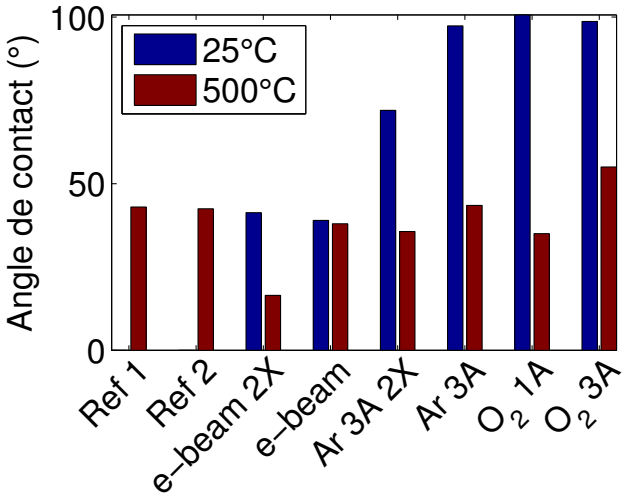


Figure 5.7 Angle de contact du DAP avant et après recuit.

Dans la figure 5.8, des images FEGSEM sont montrées respectivement pour la couche avant et après recuit. À première vue, on remarque que la couche est beaucoup plus mince après le recuit, comme mentionné dans la section 5.1. Par contre, aucune microstructure particulière n'est visible. En effet, la résolution de l'appareil ne permet pas de voir les pores, étant approximativement de la taille du CHO ou de quelques molécules agglomérées ensemble, soit au maximum quelques nanomètres. Une légère courbure est visible au centre de chaque image. Cette dernière est causée par l'interaction entre le faisceau d'électrons et la couche DAP qui amincit en recevant le faisceau.

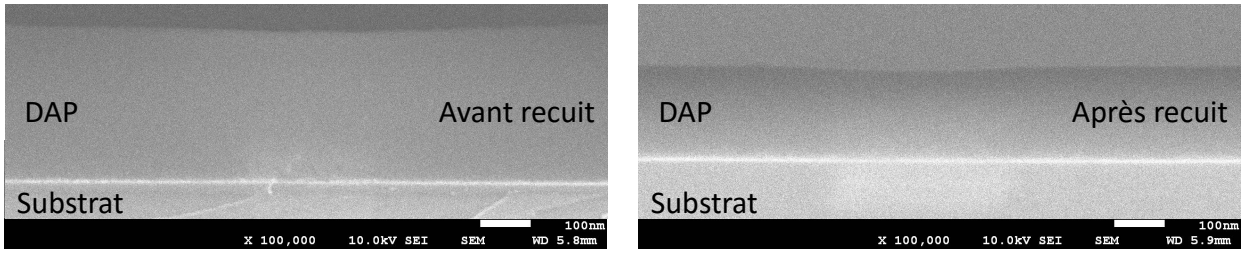


Figure 5.8 Photo FEGSEM d'une couche DAP avec ions d'oxygène à 1 A avant et après recuit.

5.5 Dispositif antireflet

Après toutes ces caractérisations, on peut créer une carte du ratio de la dureté et du module de Young par rapport à l'IDR, soit la figure 5.9. Quelques valeurs de la littérature ont été ajoutées à fin de comparaison. On remarque que le meilleur échantillon en terme de ratio de H/E est celui déposé avec des ions d'oxygène à 1 A, ayant en plus un IDR très faible. Par ailleurs, pour tous les DAP produits par IBACVD, les valeurs obtenues sont très près de celles de la littérature. Par contre, deux points de la littérature se démarquent dans les indices de réfraction très faibles. Ceux-ci ont été produits avec une méthode légèrement différente exposée dans la section 2.7.

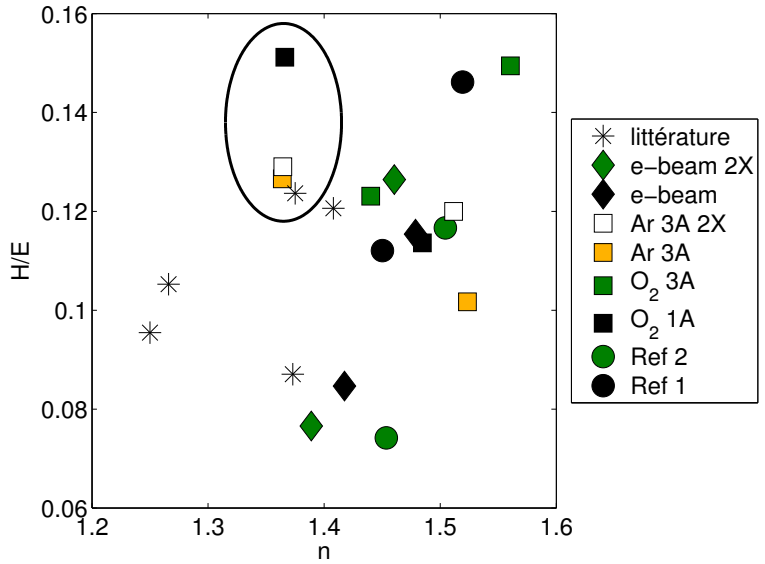


Figure 5.9 Ratio de la dureté et du module de Young en fonction de l'IDR avant et après recuit avec des valeurs de la littérature [59]. Le cercle montre les échantillons les plus plus performants avec un IDR d'environ 1.36, une dureté plus élevée que 0.5 GPa et un ratio H/E au-dessus de 0.1.

En conclusion, c'est la couche IBACVD produite avec des ions d'oxygène à 1 A qui a été choisie pour produire le RAR. La courbe de réflexion obtenue est montrée à la figure 5.10 où on peut voir que la performance est très bonne avec un Y inférieur à 1, soit 0.98. À noter que dans ce cas, les dépôts ont été effectués sur un substrat de verre inorganique et aucune couche dure n'est présente, retirant les oscillations dans les courbes de réflexion. Le revêtement consiste en une couche de TiO_2 de 11,3 nm et de DAP de 127 nm. La performance en simulation était plus grande avec un Y de 0.62, mais le fait qu'il faut effectuer un recuit pose problème pour la précision de l'épaisseur finale des couches. De plus, la source ionique change au fur et à mesure que le dépôt évolue, car le porogène et le précurseur viennent

s'y fixer, changeant la résistance des pièces métalliques et donc les tensions de décharge. Le recuit change l'épaisseur et l'IDR des couches, ce qui ajoute une incertitude sur le procédé complet. Au final, cela fait en sorte que le RAR est légèrement décalé vers le bleu, donnant un Y qui est plus élevé qu'il le devrait. Ainsi, bien que l'on puisse obtenir de bonnes propriétés mécaniques, la répétabilité de la technique est plus faible.

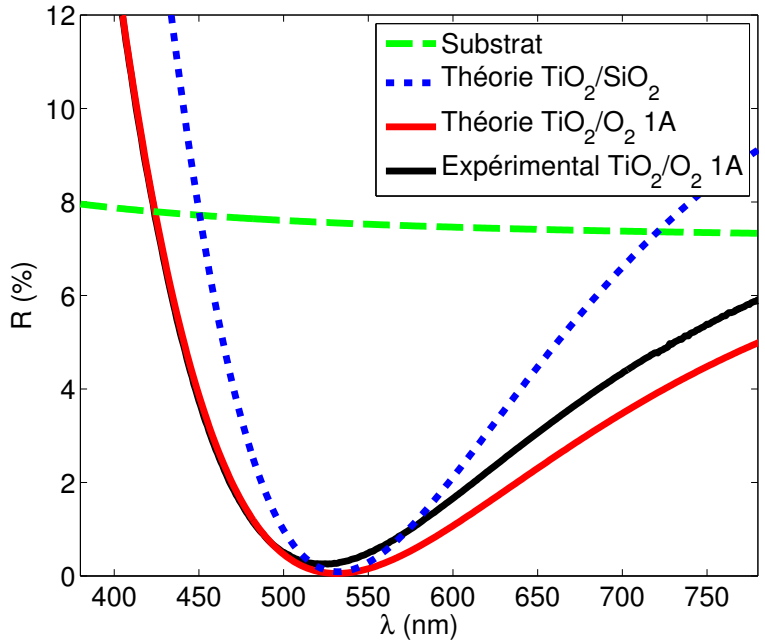


Figure 5.10 Courbe de réflexion d'un RAR avec DAP sur verre après recuit.

CHAPITRE 6 PLASMA D'OXYGÈNE GÉNÉRÉ PAR RADIOFRÉQUENCE

Un plasma d'oxygène appliqué sur un polymère permet d'en modifier la surface, que ce soit au niveau de la composition, de la structure ou de la porosité. En effet, le plasma d'oxygène a une énergie suffisante pour venir briser des liens à la surface du polymère. Ainsi, dans ce chapitre, des traitements à durée, tension et puissance variables seront présentés, permettant d'augmenter la transmission et de réduire la réflexion.

La première étape qui a été effectuée pour la caractérisation de l'effet d'un PORF sur la couche dure des verres ophtalmiques a été de tester différentes conditions de plasma. Dans l'article de Hsu *et al.* [65], une pression de 200 mTorr a été utilisée et la tension optimale était de 120 V. Ainsi, des tensions de 100 V à 140 V ont été testées à la pression maximale permise dans la chambre, soit 100 mTorr, mais encore une fois, c'est la tension de 120 V qui donnait la meilleure performance optique. La figure 6.1 montre une étude temporelle à 120 V où l'échantillon traité pour 20 minutes obtient la transmission maximale de toutes les conditions d'essais.

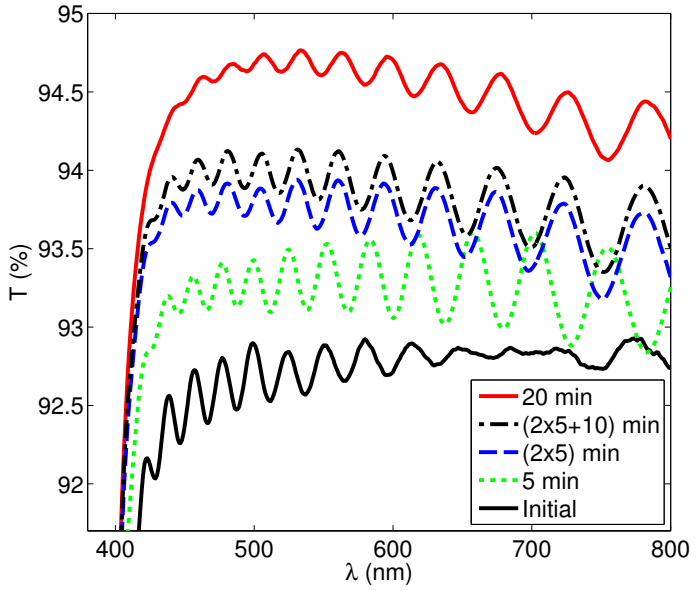


Figure 6.1 Transmission d'un substrat ORMA avec couche dure après différents traitements de plasma d'oxygène. Quelques essais préliminaires sont affichés avec des temps de 5 à 20 minutes. Le temps optimal est de 20 minutes avec une tension de 120 V, correspondant à une puissance de 26 W.

Une fois que le traitement final a été choisi, nous avons effectué ce dernier des deux côtés du substrat, comme on peut le voir à la figure 6.2, ce qui amène la transmission à 96.5 %, soit une augmentation de 2 % de chaque côté du substrat. On y remarque aussi qu'un traitement de 40 minutes a tendance à faire diminuer la transmission dans les courtes longueurs d'ondes, ce qui est un effet indésirable. En effet, nous voulons que la courbe de transmission soit la plus constante possible pour toutes les longueurs d'ondes, ce qui correspond à obtenir des valeurs de X,Y et Z similaires. Pour évaluer rapidement la répétabilité de la technique, les traitements de 20 minutes et de 40 minutes ont tous deux été effectués deux fois dans la figure.

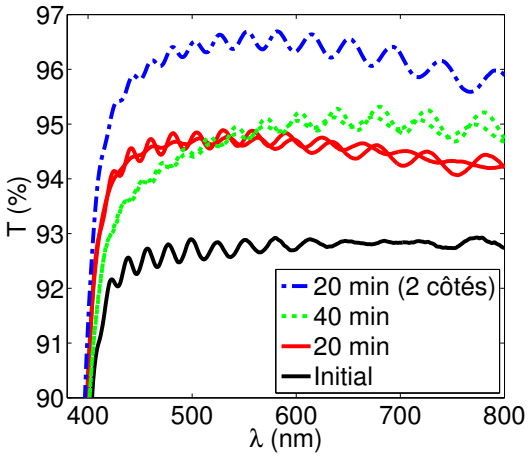


Figure 6.2 Transmission d'un substrat ORMA avec couche dure après différents traitements de plasma d'oxygène à 120 V, dont un traitement de 20 minutes des 2 côtés. Les traitements de 20 minutes et 40 minutes ont été effectués deux fois chacun.

6.1 Propriétés optiques

Maintenant, afin de comprendre ce qui se produit à la surface des échantillons, des mesures ellipsométriques ont été effectuées. Rappelons que le modèle utilisé consiste en une couche dont l'IDR se disperse selon le modèle de Cauchy et qui a un gradient de type deux segments. Le gradient à deux segments permet à l'ellipsomètre d'optimiser un profil d'IDR en fonction de la profondeur, produisant une forme en «v». L'analyse a été complétée avec des microsondes afin de réduire l'aire d'analyse de l'ellipsomètre et retirer les problèmes de non-uniformité de la couche dure.

Les premiers résultats montrés à la figure 6.3 indiquent qu'il y a une progression du gradient en fonction du temps de traitement. On remarque qu'il y a d'abord une zone de faible IDR qui se forme à la surface sous forme de gradient. Cette dernière va de plus en plus en profondeur

jusqu'à atteindre environ 100 nm. Puis, lorsque la couche est laissée trop longtemps sous le PORF, il y a un rehaussement de l'IDR en surface. Il faut donc se limiter à 20 minutes pour avoir un effet optimal, ce qui veut dire que l'IDR est réduit au maximum sur toutes les profondeurs. Par contre, ces mesures d'IDR sur des petites épaisseurs sont à la limite de la précision de l'appareil, ce qui veut dire qu'il est possible que cette caractérisation ne soit pas tout à fait exacte.

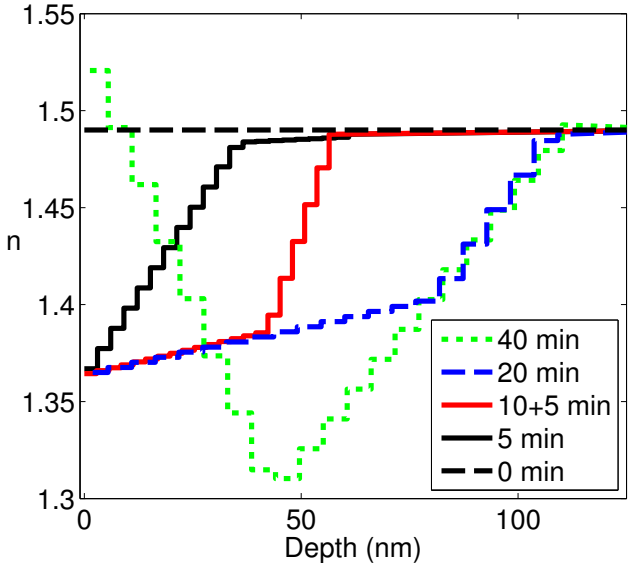
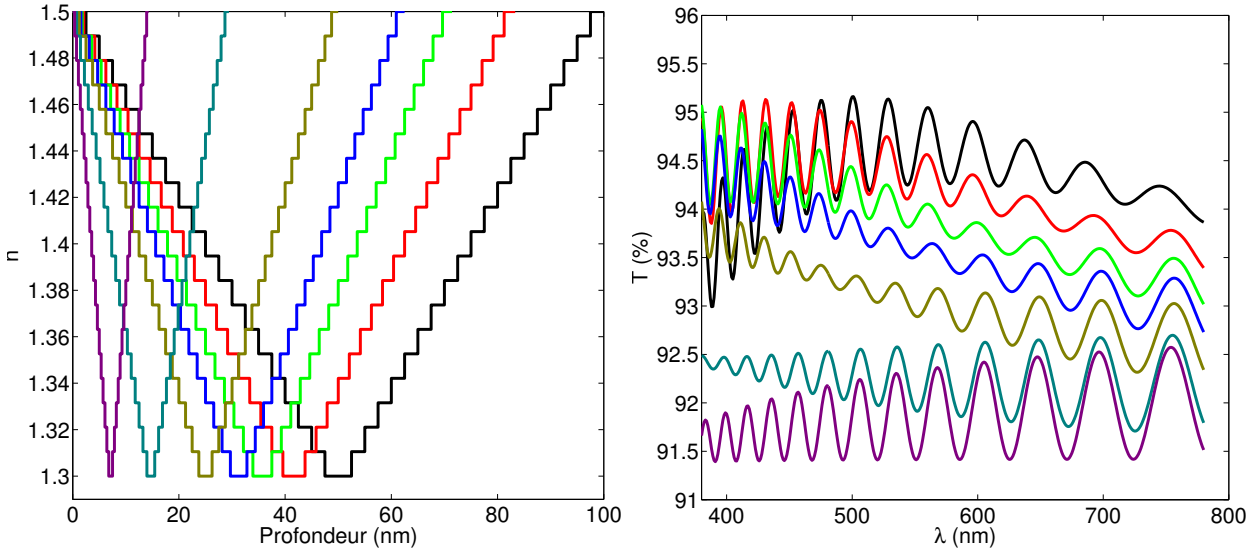


Figure 6.3 Analyse du profil de l'indice de réfraction par VASE sur plusieurs échantillons sur substrat ORMA. Le profil à deux segments présenté dans le chapitre de méthodologie a été utilisé pour étudier l'impact du traitement d'oxygène en fonction de la profondeur dans la couche dure, ayant donc un point d'inflexion V_2 en surface et V_1 au centre. L'épaisseur totale du gradient a aussi été optimisée par le logiciel Complete Ease.

L'explication physique de ce phénomène est lié à la composition de la couche mince. En effet, le lien chimique Si-O est plus énergétiquement favorable que le Si-CH_3, ce qui fait en sorte qu'il y a un remplacement des liens organiques pour des liens inorganiques. Or, la longueur du lien est plus élevée pour le Si-CH_3, passant de 1.92 Å à 1.65Å [91]. De plus, le retrait de deux liens Si-CH_3 font place à un lien Si-O-Si qui est beaucoup moins volumineux. Il y a donc une réorganisation de la structure qui insère de la porosité, diminuant l'IDR. Par contre, le bombardement ionique peut aussi avoir l'effet d'ajouter de l'énergie en surface dans le cas où il n'y a plus de liens chimiques à modifier pour dissiper l'énergie, ce qui augmente la mobilité des atomes et leur permet de se réorganiser en un arrangement plus compact. Ainsi, très près de la surface, il peut y avoir un effet de densification alors que plus en profondeur, les ions d'oxygène ont seulement l'effet de modifier les liens organiques en liens inorganiques, diminuant l'IDR. Cela explique donc la forme du gradient en «v» qui est visible pour le

traitement de 40 minutes illustré à la figure 6.3.

Ainsi, pour mieux comprendre en quoi un tel gradient peut diminuer la réflexion, des modélisations ont été effectuées avec la méthode matricielle (voir 2.5). Pour obtenir un gradient, 40 couches très minces avec un IDR différent ont été simulées (0,5 à 3 nm par couche). On peut voir dans la figure 6.4 un profil d'indice de réfraction ainsi que la transmission résultante d'après la simulation. À noter qu'un seul côté est traité dans ces calculs. Or, on y remarque exactement les mêmes comportements que ceux vus en transmission. La transmission chute dans les basses longueurs d'onde lorsque la couche de bas indice est trop épaisse, exactement comme lors d'une exposition durant 40 minutes. Au final, une couche de 80 nm semble être optimale pour obtenir l'effet antireflet désiré.



(a) (b)

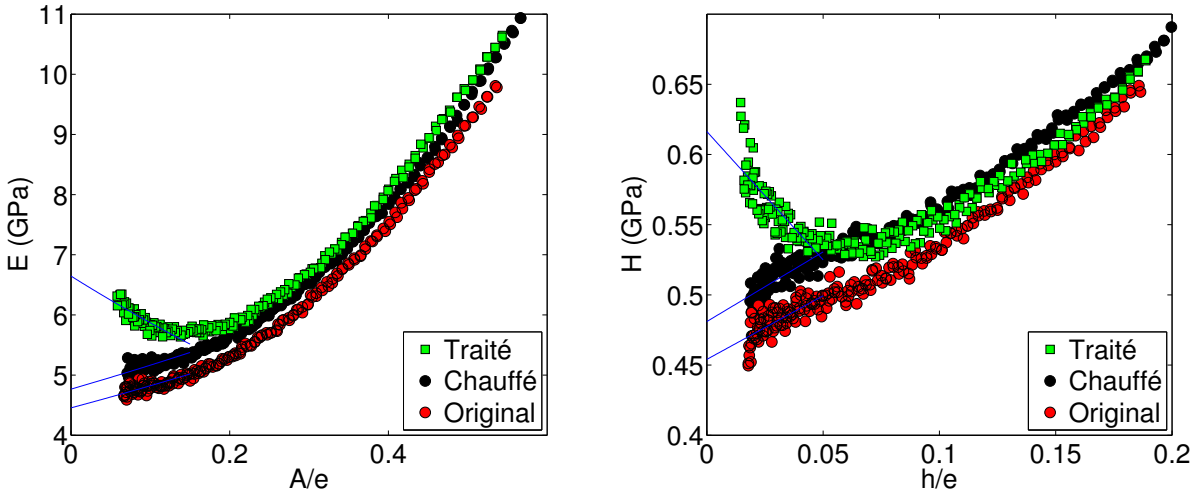
Figure 6.4 Modélisation de la transmission par la méthode matricielle effectuée sur MatLab d'après les calculs présentés dans la section 2.5 où chaque couche ne faisait que quelques nm d'épaisseur. Les courbes d'IDR correspondent aux courbes en transmission d'après les couleurs.

Par la suite, on remarque une variation rapide dans les valeurs en transmission, ce qui est dû à l'interférence de la couche dure qui fait environ 3 microns. La couche dure a un IDR légèrement différent du substrat, ce qui donne cette amplitude à la variation de transmission avec une période d'environ 25 nm. Aussi, une plus grande variation est présente avec une période d'environ 800 nm qui est dû à une légère différence d'épaisseur entre la couche dure des deux côtés du substrat.

6.2 Propriétés mécaniques

Lors de la nanoindentation, il a été observé que les propriétés mécaniques étaient améliorées en surface. En effet, tel qu'on peut le voir à la figure 6.5 où le module de Young et la dureté sont explicités en fonction de la profondeur de pénétration, l'échantillon traité rehausse sa valeur. Afin de décorréler l'effet du plasma à l'effet d'un chauffage dans la chambre causé par le PORF, un échantillon supplémentaire a été ajouté à cette caractérisation. Ce dernier a été chauffé à 120°C, une température plus grande que celle dans la chambre.

Afin de trouver les propriétés mécaniques, la valeur extrapolée à 0 nm de pénétration est habituellement utilisée. Cela est aisé à faire dans le cas de l'échantillon original ou recuit, puisqu'une tendance décroissante caractéristique est observable. On pourrait donc donner les valeurs de dureté de 0.46 GPa et de 0.49 GPa ainsi que des valeurs de module de Young de 4.7 GPa et de 4.4 GPa. Dans le cas de l'échantillon traité, il y aurait une augmentation de 10% à 30%, tout dépendant de comment la valeur à 0 nm est trouvée. Toutefois, le ratio de la dureté sur le module de Young est de 0.1 pour tous les points, soit la valeur attendue pour cet échantillon.

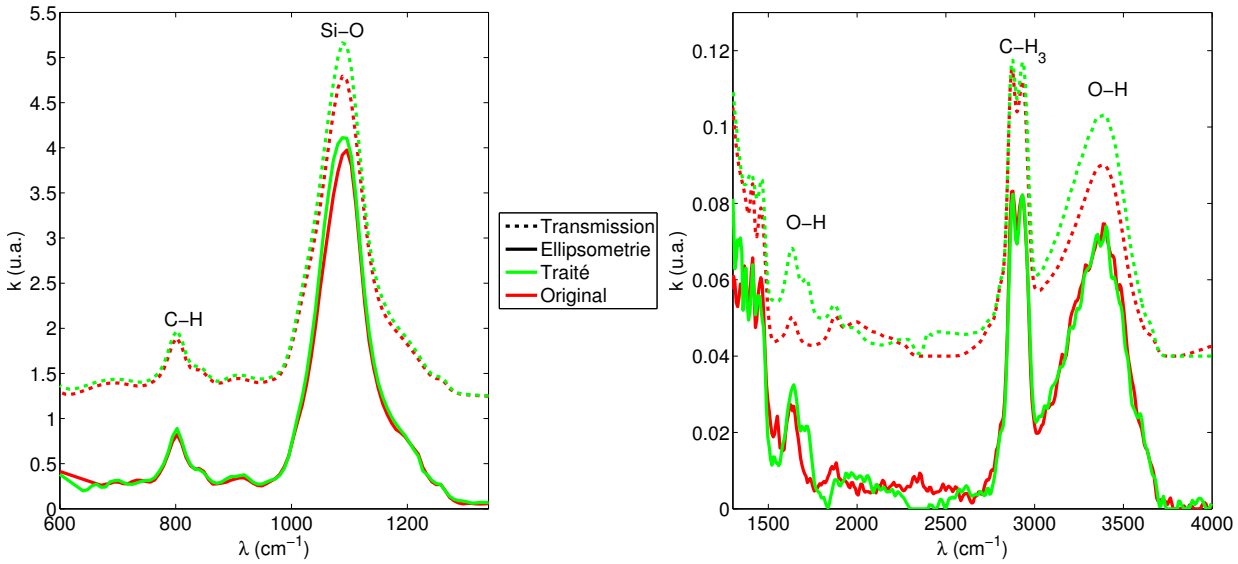


(a) (b)

Figure 6.5 Propriétés mécaniques de la couche dure avant et après traitement ainsi qu'après chauffage à 120°C mis en fonction du ratio de l'aire de la pointe d'indentation A sur l'épaisseur de la couche e ou en fonction du ratio de la profondeur de pénétration h sur e, tel que présenté dans la section 3.3.2. Le traitement retire des groupes organiques et les remplace par des groupes inorganiques de SiO_2 qui sont plus durs, ce qui augmente la dureté et la rigidité en surface. La caractérisation a été effectuée sur substrat de silicium.

6.3 Composition chimique

La caractérisation chimique avec l'IR-VASE a été difficile pour ces échantillons. En effet, la zone affectée par le traitement est d'une centaine de nanomètres, ce qui est plutôt mince par rapport au restant de la couche dure qui fait plus de 3 μm. Ainsi, les changements observés sont faibles. On peut voir à la figure 6.6 les courbes d'absorption mesurées par ellipsométrie standard et sur le même appareil, mais en mode de transmission. Dans les deux cas, le pic du Si-O a augmenté lors du traitement, ce qui est attendu lorsque l'on expose du silicium à de l'oxygène. De plus, les pics d'O-H ont largement augmenté en transmission surtout, ce qui est expliqué par l'augmentation de la quantité de lien Si-O. En effet, le Si-O a beaucoup plus d'affinité avec l'eau, ce qui facilite son absorption dans le matériau.



(a) (b)

Figure 6.6 Courbes d'absorption dans l'infrarouge provenant de mesures en transmission et IR-VASE avant et après traitement caractérisé sur substrat de silicium.

6.4 Propriétés de surface

Un tout dernier point qui a été caractérisé est l'angle de contact de l'eau sur les échantillons initiaux et traités. Un échantillon supplémentaire a été ajouté pour étudier l'impact d'une couche mince hydrophobe ajoutée à la surface. Ce dernier consiste en un dépôt d'une mince couche de téflon par-dessus la couche dure traitée. Les résultats de cette étude sont montrés au tableau 6.1. Le traitement rend donc la couche dure superhydrophile, ce qui correspond tout à fait à la grande augmentation de la quantité d'eau mesurée par caractérisation chimique. Afin

de remédier à cette situation, une couche mince superhydrophobe a été déposée en surface et règle ce problème, amenant l'angle de contact à 110°, le maximum pour une couche sans rugosité.

Tableau 6.1 Valeurs des angles de contact.

Sample	Angle (°)	Écart-type (°)
Initial	90	4
Traité	18	3
Traité et fluoré	110	3

Ensuite, le profil de la surface a été mesuré par AFM sur un échantillon traité pendant 20 minutes à 100 mTorr et est montré à la figure 6.7 pour un échantillon où le 2% d'augmentation de transmission est effectivement observé. L'analyse a montré un R_q de 3.2 nm et un R_a de 1.8 nm, ce qui est très faible et environ au même niveau que le substrat original. Cela est en totale opposition avec ce qui est montré dans la littérature. En effet, le comportement antireflet est toujours lié à une grande rugosité de surface, mais dans ce cas-ci, il semble plutôt y avoir une diminution de l'indice de réfraction dans la couche dure. Le gradient d'IDR qui a été mesuré optiquement est donc causé par des pores à l'intérieur du matériau et non par une rugosité de surface.

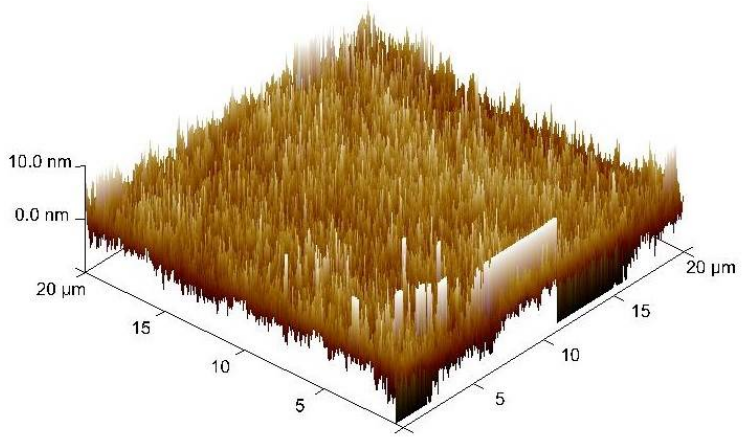
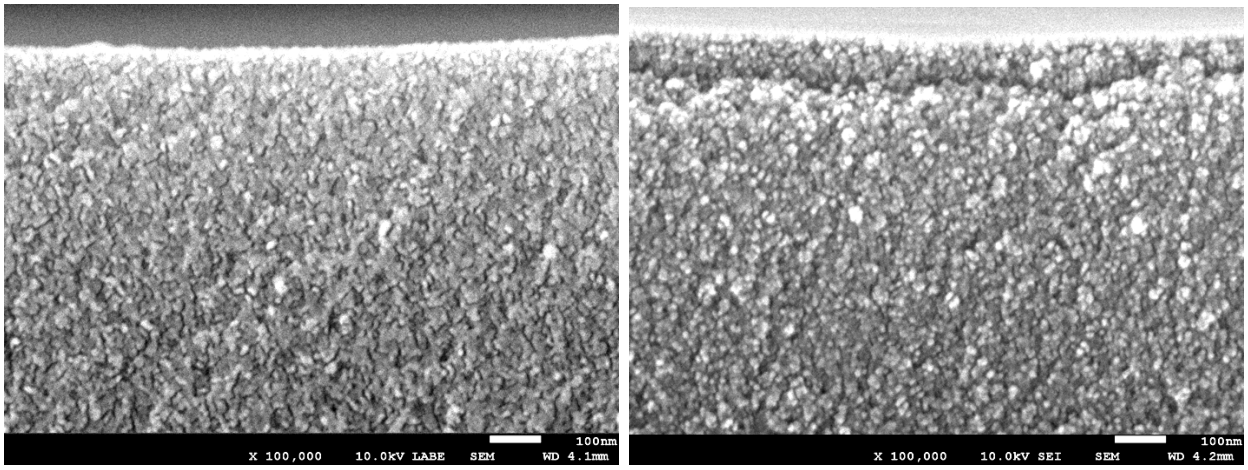


Figure 6.7 Profil de surface mesuré par AFM pour un échantillon traité pendant 20 minutes à 100 mTorr. La rugosité est très faible et environ le même que pour le substrat original.

Finalement, pour confirmer la faible rugosité de surface et observer la couche, des images au FEGSEM ont été prises et sont montrées à la figure 6.8. On remarque que la couche semble tout à fait continue dans le cas du substrat original alors qu'une démarcation claire est visible pour l'échantillon traité. Cela est vrai pour toute la surface observée de l'échantillon, mais la

région avait une épaisseur variable. La zone est probablement causée par une rupture de la couche en surface. En effet, puisque la couche qui a subi un traitement est plus inorganique à cause de l'augmentation des liens Si-O, cela la rend aussi plus fragile, causant cette rupture lors de la fracture du substrat.



(a) Original (b) Traité

Figure 6.8 Image FEGSEM de la couche dure avant et après traitement PORF. L'échantillon a été traité une heure pour exacerber la démarcation. Une épaisseur de l'ordre de 100 nm s'est détachée de la surface, causée par la différence de propriété mécanique entre le reste de la couche dure et la partie traitée. Encore une fois, une rugosité faible est observée à la surface.

6.5 Dispositif antireflet

Avec le nouveau système, une série d'échantillons a été produite. La figure 6.9 montre l'effet du traitement lorsqu'un seul côté est traité et lorsque les deux côtés sont traités. On peut voir que quelques points ont une valeur de réflexion inférieure à 4%.

Toutes les mesures montrées précédemment ont été effectuées tout juste après le traitement. Par contre, lorsque l'on attend quelques jours, la performance du traitement diminue, probablement dû à une absorption d'eau dans les pores. Cela fait en sorte que la réflexion augmente légèrement, comme on peut le voir à la figure 6.10. Ce problème pourrait probablement être réglé par l'ajout d'une couche hydrophobe, mais cette caractérisation précise du phénomène n'a pas été effectuée.

Ensuite, des mesures de transmission en fonction de l'angle d'incidence de la lumière ont été effectuées. On peut voir à la figure 6.11 que l'effet du traitement est constant à tous les angles, soit un décalage de 4-5 %. L'écart visible entre les simulations et les valeurs mesurées

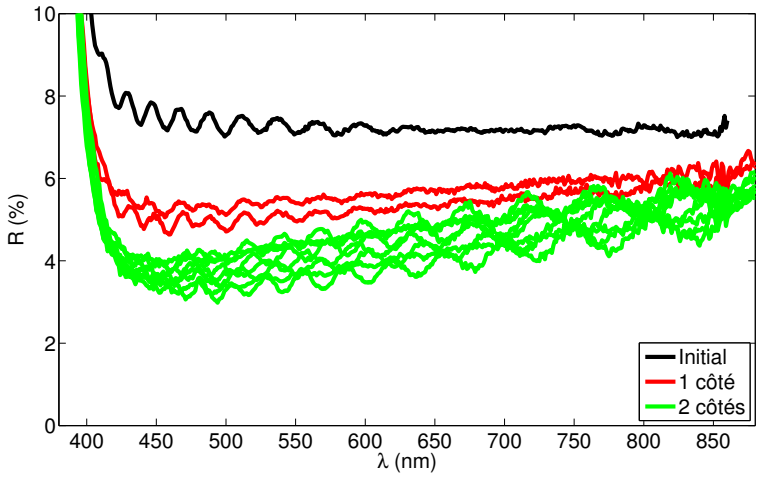


Figure 6.9 Réflexion des substrats ORMA plans après traitement d'un côté ou des deux côtés. Pour les substrats traités des 2 côtés, 6 courbes sont présentes et environ la même performance antireflet est obtenue, montrant une bonne répétabilité de la technique.

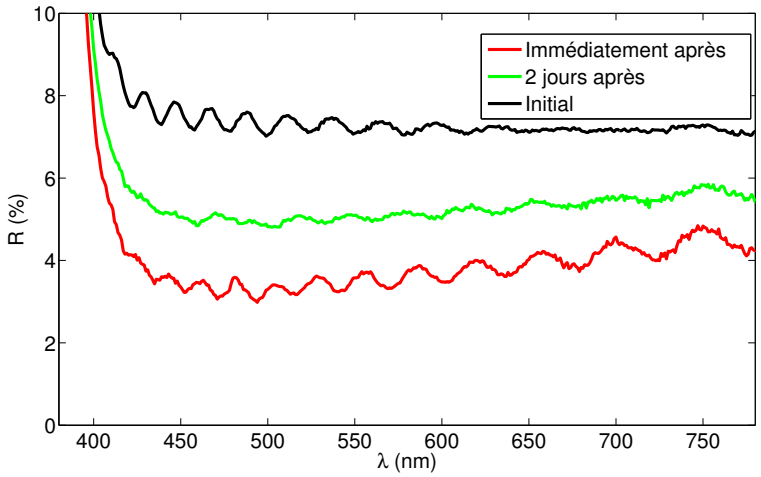


Figure 6.10 Impact du temps sur les mesures en transmission. Les échantillons laissés à l'air ambiant subissent une baisse marquée de performance antireflet, probablement dû à une absorption d'eau qui remplit les pores.

est dû aux oscillations dans la réflexion causée par la couche dure. En effet, tout dépendant si on est dans un minimum ou un maximum de réflexion, la valeur peut être diminuée ou augmentée systématiquement. Or, l'épaisseur de la couche dure change grandement entre chaque échantillon et elle n'a donc pas été ajustée dans les simulations pour concorder avec cet échantillon précis.

Finalement, la figure 6.12 montre la différence entre la transmission pour la position 1 qui est au centre et la position 2 qui est la partie externe (voir figure 3.5). La partie centrale a une

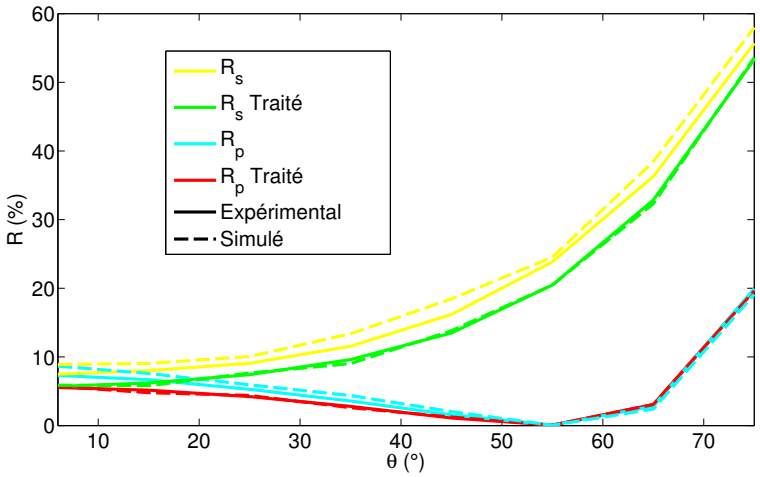


Figure 6.11 Réflexion en fonction de l'angle d'incidence où les valeurs modélisées et mesurées sont comparées. Les courbes modélisées sur le logiciel *Open Filters* sont toutes très près des courbes expérimentales. La réflexion reste très faible sous les angles d'incidence de 50°.

baisse de transmission dans les bleus et une hausse dans le rouge, ce qui est caractéristique d'un traitement trop long et donc d'une trop grande épaisseur affectée, exactement l'effet attendu pour une zone exposée des deux côtés à la fois. La raison du changement de la courbe en réflexion a été expliqué dans la section de caractérisation optique de ce chapitre et montré à la figure 6.4.

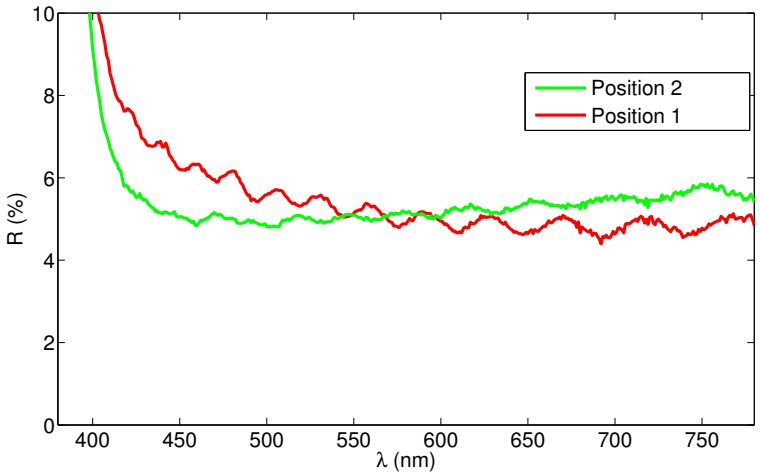


Figure 6.12 Réflexion dans la zone centrale et dans la zone externe des échantillons ORMA plans. On remarque que la zone interne (position 1) qui était plus exposée que la zone externe (position 2) a une réflexion qui augmente dans les UV et qui diminue dans les IR, correspondant à un traitement trop long.

En conclusion, l'objectif de réduire la valeur d'Y en dessous de la barre des 1 n'a donc pas

été atteint. Une valeur légèrement inférieure à 4 a bel et bien été obtenue, mais ce n'est pas suffisant pour les revêtements antireflets haut de gamme. Par contre, dans le cas où on voudrait réduire de moitié la réflexion en une étape simple et rapide, cette technique permettrait de grandement réduire les coûts par rapport à un RAR standard.

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

7.1 Synthèse des travaux

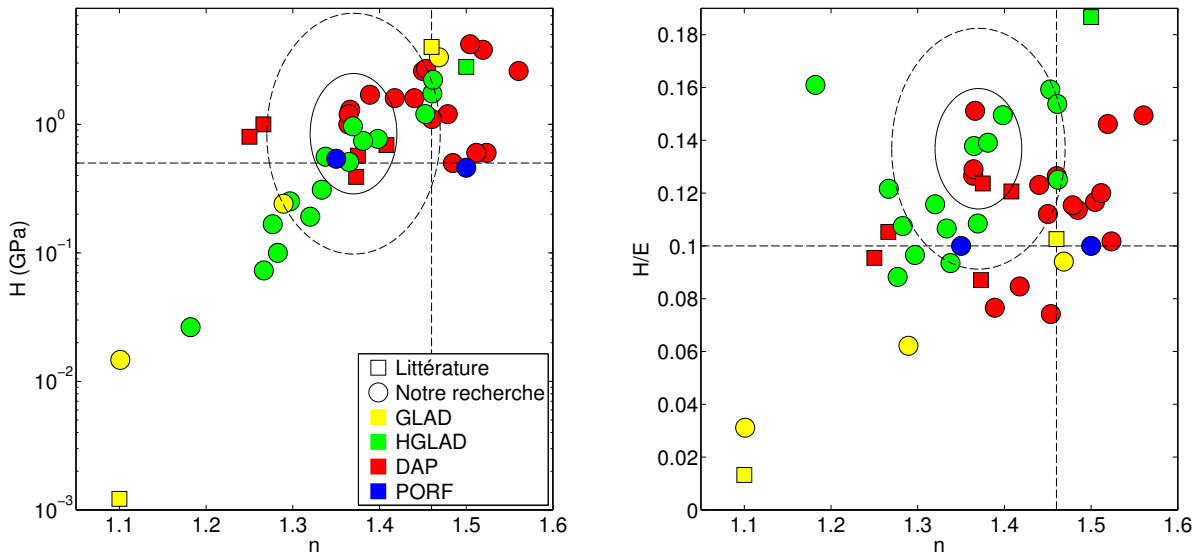
Lors de ce projet de recherche, trois techniques pour produire des MIRUF ont été explorées et ont montré des résultats prometteurs. Tout d'abord, le GLAD a été testé, une technique très connue dans la littérature permettant de produire des couches minces à IDR ultra faible. Par contre, ces couches avaient aussi le problème d'être particulièrement fragiles, ce qui a poussé l'idée de remplir les pores avec un matériau organique élastique. Le résultat, nommé HGLAD, démontre des propriétés mécaniques hors pair pour leur IDR en plus d'être superhydrophobe. Cette dernière propriété est due à la croissance colonnaire qui augmente la rugosité et à une chimie de surface favorable.

Ensuite, la technique de DAP a été testée sous différentes conditions. Pour tous les échantillons, un recuit devait être effectué, permettant le retrait du porogène CHO et laissant un MIRUF. Les dépôts par faisceau d'électrons se sont révélés être moins intéressants, n'ayant pas une grande chute d'IDR lors du recuit. Par contre, certaines conditions par IBACVD ont donné d'excellents résultats, notamment ceux avec ions d'oxygène à 1 A et ions d'argon à 3 A. De plus, la dureté de certains échantillons était particulièrement élevée pour leur IDR, allant presque jusqu'à 2 GPa même avec des IDR inférieurs à 1,4.

Finalement, le PORF a permis d'améliorer les propriétés optiques de substrats ophtalmiques sans même recourir à un RAR à deux couches comme les autres échantillons. En effet, le plasma d'oxygène créait de la porosité sous la surface de la couche dure, diminuant l'IDR et créant ainsi un gradient de porosité. Cela offrait un effet antireflet et diminuait de moitié la réflexion des lentilles. La performance optique n'était pas assez forte pour rivaliser avec les RAR standards, mais permettait tout de même un effet intéressant pour un coût minime. De plus, les propriétés mécaniques furent légèrement améliorées en surface.

Afin de mieux comparer toutes les techniques, la figure 7.1 présente la dureté et le ratio de la dureté sur le module de Young, tous deux en fonction de l'IDR. Rappelons que le matériau à faible IDR le plus utilisé est le SiO_2 dense, ce qui correspond au point GLAD avec un indice de 1,46. De plus, le critère de succès mécanique était de surpasser les performances de la couche dure initiale ($H = 0.5$ GPa et $H/E = 0.1$). Au niveau de la dureté, on remarque qu'elle diminue très fortement avec l'ajout de porosité dans la couche. Pour les trois méthodes, l'IDR minimal est similaire, soit environ 1,35. Pour le ratio de la dureté sur le module de Young, la majorité des points trouvés sont au-dessus de la barre des 0,1, peu importe l'IDR,

contrairement au cas classique du GLAD qui décroit avec l'ajout de porosité. Dans le cas où on voudrait maximiser les propriétés mécaniques, le DAP permet de plus grandes performances, mais cela vient au coût d'un recuit qui n'est pas compatible avec tous les substrats et qui peut engendrer des problèmes de répétabilité.



(a) (b)

Figure 7.1 Comparaison des propriétés mécaniques entre toutes les techniques de dépôt. Les lignes droites pointillées représentent les objectifs de performance minimale à atteindre, soit un IDR plus grand que 1,46, une valeur de (a) H supérieur à 0,5 GPa et (b) un ratio H/E supérieur à 0.1. Le cercle continu représente les meilleurs échantillons alors que le cercle pointillé indique des cas moins performants, mais toujours acceptables. Les valeurs de la littérature GLAD proviennent des expériences sur le SiO de Seto [47] et du SiO_2 dense de Zabeida [16]. Pour le HGLAD dense, il a été caractérisé par Zabeida [16] alors que pour le DAP, les résultats proviennent de Urbanowicz [59].

Pour chaque technique, un RAR a été produit dans l'objectif de diminuer la réflexion plus qu'il ne l'est possible avec le SiO_2, tel que montré à la figure 7.2. Ce dernier obtient une valeur théorique de Y de 1,23 pour un RAR 2 couches, une valeur qui doit être diminuée sous la valeur de 1 pour correspondre aux meilleurs revêtements. Le HGLAD a permis d'obtenir une valeur expérimentale de 0,87 en plus d'être superhydrophobe alors que le DAP s'est classé à 0,98. Finalement, le PORF n'a pas permis d'atteindre la performance optique désirée, mais il a tout de même diminué la réflexion de moitié sur tout le visible, et ce en une seule étape simple et peu onéreuse.

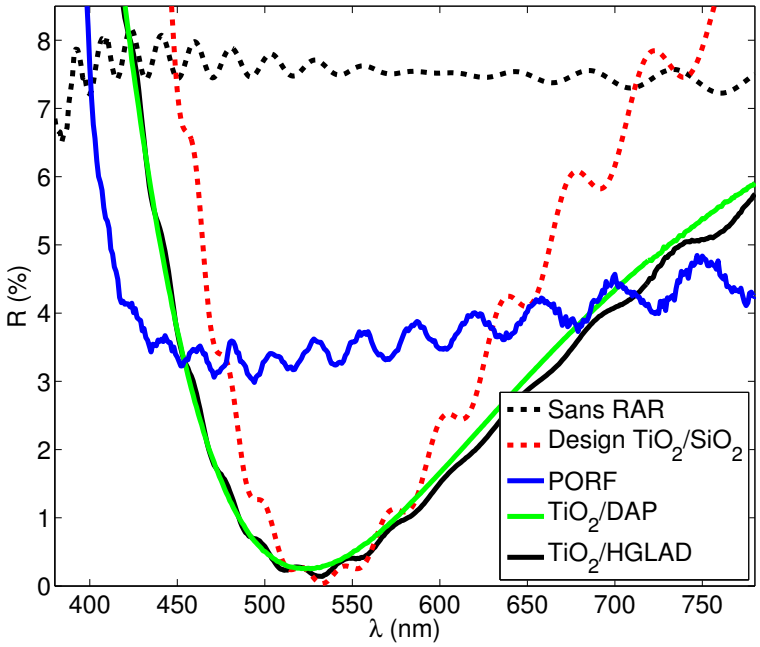


Figure 7.2 Comparaison de la réflexion obtenue pour les RAR produits avec chacun des nouveaux matériaux. Le design théorique TiO_2/SiO_2 est moins performant que les deux produits avec DAP et HGLAD. L'échantillon PORF n'est pas aussi performant, bien qu'il y a une amélioration significative par rapport au substrat.

7.2 Limitations des solutions proposées

Les techniques présentées dans ce projet de recherche font face à des limites sévères pour des applications ophtalmiques. En effet, les verres ophtalmiques ont une géométrie particulière ainsi qu'une température maximale d'exposition à 120°C.

Dans le cas du HGLAD, c'est la directionnalité de la technique combinée à la courbure des verres qui est un problème majeur dans l'implantation finale de la technique. Pour cette étude, un petit système a été construit sur le côté de la chambre (figure 3.2), pouvant accommoder un maximum de 3 lentilles à la position désirée. Le petit nombre de substrats, combiné à une rotation du porte-échantillon, permettait d'avoir un revêtement uniforme sur toutes les surfaces. Par contre, dans le cas où la chambre devrait être utilisée pour une centaine d'échantillons, plus d'optimisation sera nécessaire pour conserver l'angle α et permettre un dépôt uniforme sur toutes les lentilles. Heureusement, les meilleurs dépôts sont ceux déposés à un angle α de 60° et 68° où la dérivée de la courbe de l'IDR en fonction de l'angle α est plus faible. C'est-à-dire que pour les échantillons déposés avec 10 sccm, par exemple, il y a un changement d'IDR de 0,04 pour un changement d'angle de 8° contrairement à la variation maximale d'indice de 0,1 pour 10° de variation de l'angle α pour les angles les plus rasants.

La dérivée est donc deux fois moins élevée aux angles HGLAD les moins rasants, ce qui veut dire que l'optimisation de production sera plus facile. De plus, le changement d'IDR peut être considéré dans le design du RAR pour en minimiser l'effet. Par exemple, dans le cas du RAR à deux couches présenté dans ce document avec une optimisation du HGLAD déposé avec 10 sccm d'OMCTS et à angle α de 60° (1,39 d'IDR), la diminution de l'IDR à 1,35 (68° d'angle α) diminue la valeur de Y de 0.67 à 0.54, augmentant la performance antireflet. L'effet de changement d'IDR peut alors être compensé pour devenir un avantage.

Le DAP est, quant à lui, beaucoup plus facile à adapter dans un système actuel. En effet, la technique de IBACVD est couramment utilisée pour les couches minces optiques dans plusieurs domaines, la seule différence étant l'ajout du porogène. Il suffit donc d'avoir une entrée de gaz supplémentaire et le DAP est possible. Par contre, le défi réside dans la répétabilité de la technique. Effectivement, la source ionique a tendance à s'encrasser durant le dépôt, causé par la haute pression de précurseur et de porogène. Or, il a été montré (avec les échantillons «2X») que d'augmenter la pression de porogène n'aide pas à diminuer l'IDR significativement. Ainsi, la pression des gaz pourrait être diminuée et optimisée pour que le taux de dépôt et la répétabilité soient maximales et l'IDR toujours aussi faible. Le second défi réside dans le recuit suivant le dépôt. Il est nécessaire de faire évaporer le porogène pour obtenir le résultat final, mais les températures de 400°C ne sont pas compatibles avec les verres ophtalmiques. Une solution à ce problème sera suggérée dans la section suivante.

Finalement, le PORF ne permet pas d'atteindre les requis pour les hautes performances antireflets, en plus de rendre la surface superhydrophile. Il est possible de remédier à ce dernier problème par le dépôt d'une couche hydrophobe, comme dans le cas des lentilles standards. Par contre, la combinaison de cette technique à un RAR multicouche ne donne pas d'avantages optiques significatifs d'après les simulations effectuées par la méthode matricielle, et donc il n'est pas intéressant d'ajouter un RAR par-dessus le PORF. Il faut donc se contenter de cette réduction de la réflexion ou utiliser une autre technique.

Il est aussi à noter que cette étude est préliminaire et exploratoire. Ainsi, de futurs travaux devront aussi être effectués pour évaluer la performance à long terme sur des substrats ophtalmiques. Notamment, il faudra quantifier la performance mécanique au niveau de l'adhésion de la couche sur le substrat ophtalmique ainsi que des tests d'usure dans des conditions normales. De plus, la stabilité de la couche à l'exposition à une plus haute température, à plus haute humidité, sous exposition aux rayons UV ou une combinaison de ces derniers devra être déterminée. Finalement, l'industrie doit s'assurer que la production de couches minces est hautement reproductible et rapide, permettant de rentabiliser le procédé.

7.3 Améliorations futures

De prime abord, il est important de mentionner que plusieurs autres avenues peuvent être explorées pour créer des MIRUF. Notamment, les techniques présentées en Annexe font partie de sujets qui pourraient être approfondis. En effet, avec plus d'effort et de temps, il est possible que ces techniques soient assez développées pour permettre la création de MIRUF performants. Parmi les techniques non retenues, le premier était la lithographie par nanosphère, permettant un grand contrôle de la nanostructure résultante. Il est possible de créer des nanopyramides qui diminuent la réflexion sur tout le spectre visible, mais ce procédé demande encore beaucoup d'optimisation pour obtenir les nanopyramides parfaites. La deuxième technique non-retenue, la gravure chimique, permet la création d'un MIRUF en surface. Une étude plus détaillée pourrait permettre de trouver des conditions expérimentales qui produisent des MIRUF performants.

Ce projet de recherche étant très exploratoire, peu de conditions de dépôt ont été testées et optimisées pour chacune des techniques. Plutôt, un grand éventail de conditions ont été implémentées afin d'avoir une idée de départ des résultats pour chacune des techniques. Dans le cas du HGLAD, il serait intéressant d'étudier l'impact de débit de précurseur à tous les 2 sccm jusqu'à 20 sccm, par exemple, donnant assez de points pour étudier le lien entre le remplissage des pores et les propriétés mécaniques. Cela est un problème complexe, car plutôt que de remplir une matrice de SiO_2 par le même matériau, on le remplit par un précurseur organique qui a des propriétés mécaniques totalement distinctes. L'ajout de gaz change aussi la pression dans la chambre, changeant du même coup la microstructure par la diminution de la directionnalité du matériau incident. Ensuite, une optimisation détaillée de la source ionique devrait être complétée. En effet, l'ajout de la source ionique augmente la dureté des couches finales, mais diminue son élasticité. Par contre, seulement des courants de 1 A et de 3 A ont été utilisés et il est donc possible qu'avec un courant plus faible, la dureté puisse être augmentée sans que l'élasticité soit impactée. D'autres ions pourraient aussi être utilisés à la place de l'oxygène, tels le fluor ou l'azote. Pour ce qui est de l'oxygène, une étude sur la densité de courant des ions a déjà été effectuée dans la chambre de dépôt de ce projet de recherche par le travail de Marushka *et al.* à notre laboratoire [92]. Ainsi, l'effet de la source ionique pourrait être relié à la distribution de densité de courant des ions et améliorer la compréhension du phénomène où le matériau se densifie sous le bombardement ionique, pouvant potentiellement créer un matériau encore plus performant.

Par exemple, en utilisant la distribution de densité de courant angulaire de la source ionique à 47 cm de distance entre la source ionique et le substrat de Marushka *et al.*, il est possible de relier le changement d'IDR et la densité de courant, tel que montré à la figure 7.3.

Pour obtenir des résultats plus exacts, la densité de courant a aussi été normalisée par le carré de la distance entre la source ionique et le substrat sur le porte échantillon GLAD à chaque position. Or, on y remarque qu'il n'y a pas une relation linéaire entre la densité de courant et ce changement d'IDR, ce qui est causé par une combinaison de plusieurs facteurs. Premièrement, il y a un changement de composition lors de l'ajout d'ions d'oxygène, ce qui change la température de fusion et la mobilité des atomes à la surface. Deuxièmement, les ions d'oxygène, le précurseur et les atomes de SiO_2 ont tous les trois un angle d'incidence différent sur le substrat. Cependant, la technique GLAD est rendue possible par la directionnalité des atomes, ce qui créé de l'ombrage autour de la nucléation initiale. Troisièmement, les ions d'oxygène amènent de l'énergie qui chauffe la couche mince, ce qui a un impact sur la porosité, tel qu'expliqué dans la section 2.3. Ainsi, il serait très intéressant d'étudier le système plus en détail pour comprendre les interactions complexes entre ces phénomènes physiques.

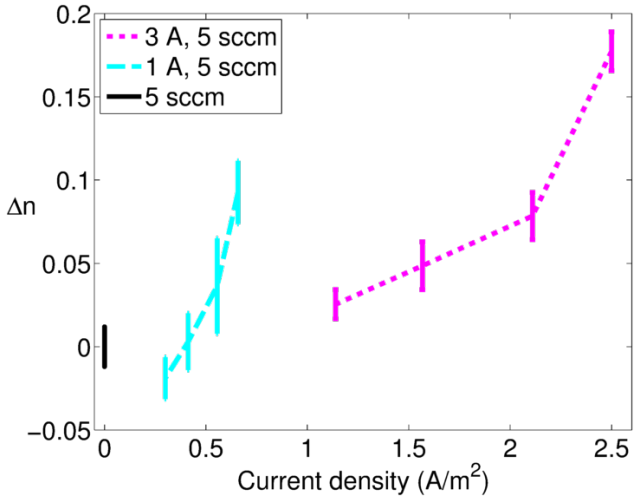


Figure 7.3 Changement d'IDR en fonction de la densité de courant des échantillons HGLAD avec les valeurs de densité de courant mesurées par Marushka [92].

Un autre élément du dépôt GLAD qui a été largement étudié dans la littérature est le lien entre l'angle α et β, soit l'angle d'incidence du matériau et l'angle de croissance des colonnes. Dans la figure 7.4, les angles mesurés au FEGSEM dans ce projet de recherche sont comparés aux mesures de Hodgkinson [27]. D'abord, la règle de la tangente est montrée (équation 2.16), puis les courbes corrigées pour différents matériaux. On remarque que l'échantillon avec 0 sccm d'OMCTS croise la courbe du ZrO_2, ce qui indique qu'il y aurait une bonne corrélation avec la littérature. Par contre, avec l'ajout d'OMCTS, il y a d'abord une augmentation de l'angle β, puis une diminution. L'ajout de la source ionique diminue aussi l'angle β. Ce comportement n'est pas bien compris et il serait donc intéressant de l'étudier d'avantage.

En effet, dans la littérature, les dépôts se font majoritairement dans un vide le plus complet possible, alors que nous avons une insertion significative de gaz ainsi qu'un bombardement ionique.

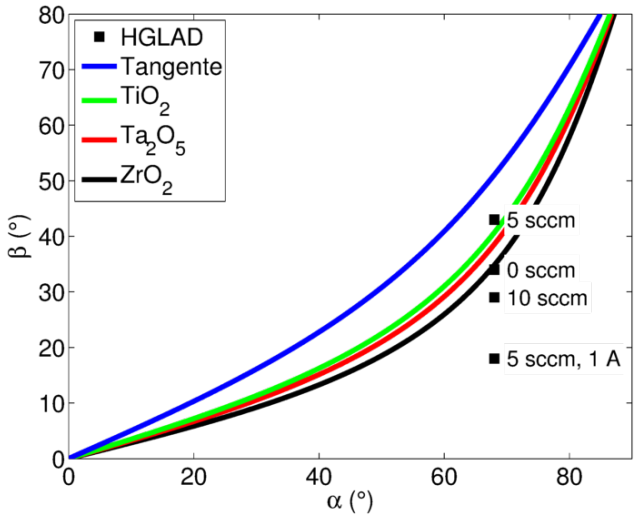


Figure 7.4 Comparaison entre la règle de la tangente, les mesures de Hodgkinson [27] et les mesures FEGSEM pour la relation entre l'angle β et α des échantillons GLAD et HGLAD.

De la même façon, le DAP a été essayé avec faisceau d'électron et par IBACVD. Or, bien que le dépôt avec faisceau d'électrons a donné de moins bons résultats, ce dernier n'a pas été testé avec assistance ionique. Cette assistance pourrait forcer le porogène à s'insérer dans la couche mince, l'aidant à avoir un IDR plus faible après recuit. Le IBACVD a aussi été restreint, mais au niveau des pressions des différents gaz et des courants ioniques. Essentiellement, une seule pression de précurseur a été testée alors que ce paramètre a une grande influence sur la pression dans la chambre et le taux de dépôt. De la même façon, le courant de la source ionique a seulement été fixé à 1 A et 3 A. Une étude plus détaillée de l'impact de la source ionique pourrait être effectué d'après les travaux de Marushka *et al.* [92] afin de comprendre pourquoi certains courants ioniques semblent nuire à l'effet du porogène alors que d'autres donnent des échantillons performants.

Pour le PORF, la majeure partie du problème réside dans la compréhension de la production du gradient en surface. En effet, la technique optimisée à 100 mTorr et 20 minutes n'a pas été testée à plusieurs tensions et pressions différentes. De plus, il serait intéressant d'effectuer une nucléation d'un matériau inorganique à la surface des échantillons pour modifier la gravure finale, tel que montré maintes fois dans la littérature par Schulz [63, 62, 64]. La distribution d'énergie des ions pourrait aussi être étudiée et comparée à des modélisations de profondeur de pénétration pour bien comprendre ce qui produit le gradient spécifique du chapitre 6. De

plus, une analyse chimique résolue en épaisseur à différents temps de traitement pourrait aider à comprendre les transformations chimiques et structurelles se produisant à la surface de la couche dure. Finalement, il serait pertinent d'étudier la diminution de la réflexion en fonction du temps afin d'ultimement retirer cet effet indésirable. Une façon est d'exposer la surface à un liquide hygroscopique comme l'isopropanol (IPA), ce qui fait en sorte que l'eau est absorbée par l'IPA et ensuite évaporée, ce qui rehausse la performance antireflet à son état initial, tel que montré à la figure 7.5. L'ajout d'une mince couche hydrophobe pourrait aussi diminuer l'absorption d'eau et devrait donc être étudié.

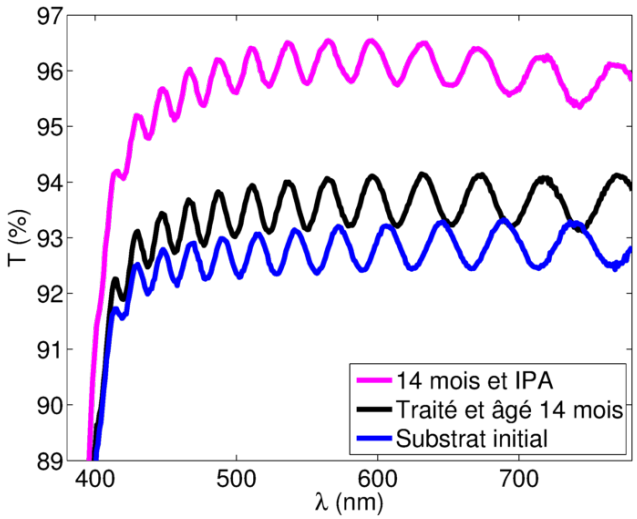


Figure 7.5 Effet d'un nettoyage avec de l'IPA sur la surface d'un échantillon traité et âgé pour 14 mois.

Une autre avenue très prometteuse pour l'ophtalmique est l'utilisation de dépôt de rouleaux à rouleaux. Cette technique permet d'augmenter grandement la surface de dépôt sans nécessiter une chambre de dépôt de taille considérable. Le principe réside dans l'utilisation de deux rouleaux, l'un qui se déroule et l'autre qui s'enroule, et le dépôt est fait sur la partie exposée. Il a été montré qu'il est possible de produire le dépôt GLAD par cette technique [38], ce qui règlerait directement les problèmes d'uniformité liés à une lentille courbée. En effet, la zone exposée du rouleau est totalement droite, rendant les dépôts directionnels beaucoup plus uniformes. De plus, dans le cas du DAP, cela permettrait de s'affranchir du substrat ophtalmique, et donc d'utiliser un matériau qui peut effectivement être recuit à 400°, comme le polyamide (Kapton).

Une fois que le RAR est apposé sur le rouleau, deux choix s'offrent à nous : de coller la membrane sur la lentille ophtalmique ou de transférer le RAR sans la membrane. Pour coller une membrane et obtenir une courbe en réflexion intéressante, il est essentiel que

celle-ci ait un IDR similaire au substrat, car on ne veut pas créer des franges d'interférence et nuire à la performance optique. Par contre, les propriétés mécaniques de la membrane doivent maintenant être optimisées et le système optique est complexifié. L'autre solution, le transfert de RAR, semble beaucoup plus intéressante, car on n'a pas besoin de se préoccuper des propriétés optiques et mécaniques de la membrane. Il faut seulement s'assurer que le matériau est compatible avec la technique de dépôt et les traitements subséquents. Pour effectuer le transfert lui-même, plusieurs techniques ont été proposées dans la littérature, dont l'utilisation d'un laser pour séparer la couche mince de la membrane [93]. On pourrait aussi imaginer l'utilisation d'une couche ayant une adhérence très faible afin que le RAR se détache facilement.

En conclusion, les couches minces GLAD et DAP permettent toutes deux d'obtenir un MIRUF avec de meilleures propriétés que les matériaux à faible IDR utilisés présentement alors que le PORF améliore un substrat ophtalmique sans même recourir à un RAR dispendieux. Il reste encore beaucoup de recherche à explorer avant que ces MIRUF se trouvent dans les mains des consommateurs, mais considérant que la performance optique est systématiquement améliorée, on peut prévoir un avenir visiblement plus clair pour l'industrie de l'ophtalmique.

RÉFÉRENCES

[1] T. S T Smith, K. D. Frick, B. a. Holden, T. R. Fricke, and K. S. Naidoo. Potential lost productivity resulting from the global burden of uncorrected refractive error. *Bulletin of the World Health Organization*, 87(6) :431–437, 2009. ISSN 00429686. doi : 10.2471/BLT.08.055673.

[2] Tr Fricke, Ba Holden, Da Wilson, G Schlenther, Ks Naidoo, S Resnikoff, and Kd Frick. Global cost of correcting vision impairment from uncorrected refractive error. *Bulletin of the World Health Organization*, 90(10) :728–738, 2012. ISSN 00429686. doi : 10.2471/BLT.12.104034.

[3] JD Silver, DN Crosby, MG Douali, GE MacKenzie, and MD Plimmer. The global need for refractive correction. poster, 07 2014. Centre for Vision in the Developing World (Oxford University).

[4] n.a. Emeging market indicators. *The Economist*, 3, 2003.

[5] Museum of Vision. Timeline of eyeglasses, 2015. The Foundation of the American Academy of Ophtalmology.

[6] Max Roser. Literacy. Published online at OurWorldInData.org, 2015. http ://ourworldindata.org/data/education-knowledge/literacy/.

[7] J. William Rosenthal. *Spectacles and other vision aids : a history and guide to collecting*. Norman Pub, 1996.

[8] Jospeh L. Bruneni. *CR-39 Celebrating 50 Years - More Than Meets the Eye*. PPG industries, 1997.

[9] H A Macloed. *Thin-film Optical Filters*. Institue of Physics Publishing, 3 edition, 2001.

[10] Les Opticiens Libres. Des verres de qualité et adaptés à mes besoins. http ://www.lesopticienslibres.com/choisir-ses-lunettes/verres, 2015.

[11] Tsuyoshi Murata, Hitoshi Ishizawa, Izumi Motoyama, and Akira Tanaka. Investigations of mgf2 optical thin films prepared from autoclaved sol. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 32(1-3) :161–165, 2004. ISSN 0928-0707. doi : 10.1007/s10971-004-5782-8. URL `http://dx.doi.org/10.1007/s10971-004-5782-8`.

[12] Mikhail Polyanskiy. Refractive index database. http ://refractiveindex.info/, 2015.

[13] Richard Vernhes, Oleg Zabeida, Jolanta E. Klemberg-Sapieha, and Ludvik Martinu. Single-material inhomogeneous optical filters based on microstructural gradients in

plasma-deposited silicon nitride. *Appl. Opt.*, 43(1) :97–103, Jan 2004. doi : 10.1364/AO.43.000097.

[14] Ludvik Martinu and Daniel Poitras. Plasma deposition of optical films and coatings : A review. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 18(6) :2619–2645, 2000. doi : http://dx.doi.org/10.1116/1.1314395.

[15] M. Touzin, P. Chevallier, F. Lewis, S. Turgeon, S. Holvoet, G. Laroche, and D. Mantovani. Study on the stability of plasma-polymerized fluorocarbon ultra-thin coatings on stainless steel in water. *Surface and Coatings Technology*, 202(19) :4884 – 4891, 2008. ISSN 0257-8972. doi : 10.1016/j.surfcoat.2008.04.088.

[16] Oleg Zabeida, Richard Vernhes, Thomas Poirié, Sebastien Chiarotto, Karin Scherer, Thomas Schmitt, Viktor Marushka, Jolanta E. Klemberg-Sapieha, and Ludvik Martinu. Hybrid Organic-Inorganic Optical Films Deposited by Ion Beam Assisted CVD. In *Optical Interference Coatings*, number June, page ThA.4, Washington, D.C., 2013. OSA. ISBN 978-1-55752-970-1. doi : 10.1364/OIC.2013.ThA.4.

[17] John A. Thornton. The microstructure of sputter deposited coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 4(6) :3059–3065, 1986. doi : 10.1116/1.573628.

[18] F. A. Smidt. Use of ion beam assisted deposition to modify the microstructure and properties of thin films. *International Materials Reviews*, 35(1) :61–128, 1990. doi : 10.1179/095066090790323975.

[19] Tom Christensen. Physics of thin films - phys 549, 2000. University of Colorado at Colorado Springs.

[20] M. Meunier, L. Martinu, and M. R. Wertheimer. Couches minces – volume 2 – notes de cours phs6310, 2004. École Polytechnique de Montréal.

[21] K. Sherer, M. Mildebrath, and R. Bosmans. State-of-the-art and challenges for coatings on eyeglasses. *53rd Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters*, pages 350–356, 2010.

[22] Ulrike Schulz, Uwe B. Schallenberg, and Norbert Kaiser. Antireflection coating design for plastic optics. *Appl. Opt.*, 41(16) :3107–3110, Jun 2002. doi : 10.1364/AO.41.003107.

[23] Billmeyer and Salzman's. *Principles of Color Technology.* Roy S. Berns, 2000.

[24] H A Macleod. *Thin-Film Optical Filters.* Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2001.

[25] Michael T. Taschuk, Matthew M. Hawkeye, and Michael J. Brett. Glancing Angle Deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*, pages 621–678. Elsevier Ltd., 3 edition, 2010. ISBN 9780815520313. doi : 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00013-2.

[26] Nicholas G. Wakefield, Jason B. Sorge, Michael T. Taschuk, Louis W. Bezuidenhout, Michael J. Brett, and Jeremy C. Sit. Control of the principal refractive indices in biaxial metal oxide films. *Journal of the Optical Society of America A*, 28(9) :1830, August 2011. ISSN 1084-7529. doi : 10.1364/JOSAA.28.001830.

[27] Ian Hodgkinson, Qi hong Wu, and Judith Hazel. Empirical equations for the principal refractive indices and column angle of obliquely deposited films of tantalum oxide, titanium oxide, and zirconium oxide. *Appl. Opt.*, 37(13) :2653–2659, May 1998. doi : 10.1364/AO.37.002653.

[28] JM Nieuwenhuizen and HBi HAANSTRA. Microfractography of thin films. *Philips Tech Rev*, 27(3) :87–91, 1966.

[29] Karl-Heinz Muller. Dependence of thin-film microstructure on deposition rate by means of a computer simulation. *Journal of Applied Physics*, 58(7) :2573–2576, 1985. doi : 10.1063/1.335885.

[30] Seth Lichter and Jyhmin Chen. Model for columnar microstructure of thin solid films. *Physical Review Letters*, 56(13) :1396–1399, 1986. ISSN 00319007. doi : 10.1103/PhysRevLett.56.1396.

[31] I J Hodgkinson, New Zealand, F Horowitz, H a Macleod, and M Sikkens. Measurement of the principal refractive indices of thin films deposited at oblique incidence. *October*, 2(10) :10–14, 1985. ISSN 1084-7529. doi : 10.1364/JOSAA.2.001693.

[32] K Robbie and Mj Brett. Sculptured thin films and glancing angle deposition : Growth mechanics and applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 15(3) :1460–1465, 1997.

[33] K. Robbie. Advanced techniques for glancing angle deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 16(3) :1115, 1998. ISSN 0734211X. doi : 10.1116/1.590019.

[34] Kevin Robbie, Gisia Beydaghyan, Tim Brown, Cory Dean, Jonathan Adams, and Cristina Buzea. Ultrahigh vacuum glancing angle deposition system for thin films with controlled three-dimensional nanoscale structure. *Review of Scientific Instruments*, 75 (4) :1089–1097, 2004. ISSN 00346748. doi : 10.1063/1.1667254.

[35] Aram Amassian, Kate Kaminska, Motofumi Suzuki, Ludvik Martinu, and Kevin Robbie. Onset of shadowing-dominated growth in glancing angle deposition. *Applied Physics Letters*, 91(17) :85–88, 2007. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.2794420.

[36] Kenneth D. Harris, Jeremy C. Sit, and Michael J. Brett. Fabrication and optical characterization of template-constructed thin films with chiral nanostructure. *IEEE Tran-*

sactions on Nanotechnology, 1(3) :122–128, September 2002. ISSN 1536125X. doi : 10.1109/TNANO.2002.805117.

[37] Scott R Kennedy and Michael J Brett. Porous broadband antireflection coating by glancing angle deposition. *Applied optics*, 42(22) :4573–4579, August 2003. ISSN 0003-6935. doi : 10.1364/AO.42.004573.

[38] Kathleen M. Krause, Michael T. Taschuk, and Michael J. Brett. Glancing angle deposition on a roll : Towards high-throughput nanostructured thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(3) :031507, 2013. ISSN 07342101. doi : 10.1116/1.4798947.

[39] W H Southwell. Gradient-index antireflection coatings. *Optics letters*, 8(11) :584–6, November 1983. ISSN 0146-9592.

[40] WH Southwell. Pyramid-array surface-relief structures producing antireflection index matching on optical surfaces. *Optical Society of America*, 8(3) :549–553, 1991.

[41] J.Q. Xi, Martin F. Schubert, Jong Kyu Kim, E. Fred Schubert, Minfeng Chen, Shawn-Yu Lin, W. Lui, and J.A. Smart. Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nature Photonics*, 1 :176–179, 2007. ISSN 1749-4885. doi : 10.1038/nphoton.2007.26.

[42] J Q Xi, Jong Kyu Kim, E E Schubert, Dexian Ye, T M Lu, Shawn-Yu Lin, and Jasbir S Juneja. Very low-refractive-index optical thin films consisting of an array of SiO2 nanorods. *Optics letters*, 31(5) :601–603, March 2006. ISSN 0146-9592. doi : 10.1364/OL.31.000601.

[43] J. Q. Xi, Jong Kyu Kim, and E. F. Schubert. Silica nanorod-array films with very low refractive indices. *Nano Letters*, 5(7) :1385–1387, July 2005. ISSN 15306984. doi : 10.1021/nl050698k.

[44] Kwon Hwangbo Chang, Jun Park Yong, Sobahan K. M. a., and Joo Kim Jin. Antireflection Coatings with Helical SiO2 Films Prepared by Using Glancing Angle Deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, 55(61) :2634, December 2009. ISSN 0374-4884. doi : 10.3938/jkps.55.2634.

[45] F J Garcia-garcia, J Gil-rostra, a Terriza, J C González, J Cotrino, F Frutos, and F J Ferrer. Low refractive index SiOF thin films prepared by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 542 :332–337, September 2013. ISSN 00406090. doi : 10.1016/j.tsf.2013.07.009.

[46] Sean Pursel, Mark W. Horn, Melik C. Demirel, and Akhlesh Lakhtakia. Growth of sculptured polymer submicronwire assemblies by vapor deposition. *Polymer*, 46(23) : 9544–9548, 2005. ISSN 00323861. doi : 10.1016/j.polymer.2005.07.092.

[47] Mary W Seto, Brian Dick, and Michael J Brett. Microsprings and microcantilevers : studies of mechanical response. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11 (5) :582–588, September 2001. ISSN 0960-1317. doi : 10.1088/0960-1317/11/5/322.

[48] J. Lintymer, N. Martin, J. M. Chappé, P. Delobelle, and J. Takadoum. Influence of zigzag microstructure on mechanical and electrical properties of chromium multilayered thin films. *Surface and Coatings Technology*, 180-181 :26–32, 2004. ISSN 02578972. doi : 10.1016/j.surfcoat.2003.10.027.

[49] J. Lintymer, N. Martin, J. M. Chappé, P. Delobelle, and J. Takadoum. Nanoindentation of chromium zigzag thin films sputter deposited. *Surface and Coatings Technology*, 200 (1-4 SPEC. ISS.) :269–272, 2005. ISSN 02578972. doi : 10.1016/j.surfcoat.2005.02.066.

[50] Yizhuo He, Junxue Fu, and Yiping Zhao. Oblique angle deposition and its applications in plasmonics. *Frontiers of Physics*, 9(1) :47–59, July 2013. ISSN 2095-0462. doi : 10.1007/s11467-013-0357-1.

[51] Seouk-hoon Woo and Chang Kwon Hwangbo. Optical Anisotropy of TiO2 and MgF2 Thin Films Prepared by Glancing Angle Deposition. *Journal of the Korean Physical Society*, 49(5) :2136–2142, 2006.

[52] Junxue Fu, Bosoon Park, Greg Siragusa, Les Jones, Ralph Tripp, Yiping Zhao, and Yong-Jin Cho. An Au/Si hetero-nanorod-based biosensor for Salmonella detection. *Nanotechnology*, 19(15) :155502, 2008. ISSN 0957-4484. doi : 10.1088/0957-4484/19/15/155502.

[53] Wilson Smith and Yiping Zhao. Enhanced Photocatalytic Activity by Aligned WO3/TiO2 Two-Layer Nanorod Arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (49) :19635–19641, 2008. ISSN 1932-7447. doi : 10.1021/jp807703d.

[54] Rahul Krishnan, Toh Ming Lu, and Nikhil Koratkar. Functionally strain-graded nanoscoops for high power Li-ion battery anodes. *Nano Letters*, 11(2) :377–384, 2011. ISSN 15306984. doi : 10.1021/nl102981d.

[55] JL Plawsky and WN Gill. Nanoporous dielectric films : fundamental property relations and microelectronics applications. In *Interlayer Dielectrics for Semiconductor Technologies*. Elsevier, 2003.

[56] Alfred Grill, Stephen M. Gates, Todd E. Ryan, Son V. Nguyen, and Deepika Priyadarshini. Progress in the development and understanding of advanced low k and ultralow k dielectrics for very large-scale integrated interconnects - State of the art. *Applied Physics Reviews*, 1(1), 2014. ISSN 19319401. doi : 10.1063/1.4861876.

[57] Vincent Jousseaume, Charles Le Cornec, Frederic Ciaramella, Laurent Favennec, Aziz Zenasni, Gurvan Simon, Jean Paul Simon, Guillaume Gerbaud, and Gerard Passemard.

PECVD Versus Spin-on to Perform Porous ULK for Advanced Interconnects : Chemical Composition, Porosity and Mechanical Behavior. *MRS Proceedings*, 914 :0914–F04–06, February 2011. ISSN 1946-4274. doi : 10.1557/PROC-0914-F04-06.

[58] Sigma Aldrich Canada Co. Cyclohexene oxide, 2015. Published on http ://www.sigmaaldrich.com/.

[59] a. M. Urbanowicz, K. Vanstreels, P. Verdonck, D. Shamiryan, S. De Gendt, and M. R. Baklanov. Improving mechanical robustness of ultralow-k SiOCH plasma enhanced chemical vapor deposition glasses by controlled porogen decomposition prior to UV-hardening. *Journal of Applied Physics*, 107(10) :104122, 2010. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.3428958.

[60] G. Imbert, D. Vo-Than, C. Trouiller, and F. Lorut. Modelization of structural changes in ultra low k materials during ultraviolet cure. *Journal of Applied Physics*, 114(22) : 224110, 2013. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.4847415.

[61] William Risk, H Kim, R Miller, H Temkin, and S Gangopadhyay. Optical waveguides with an aqueous core and a low-index nanoporous cladding. *Optics express*, 12(26) : 6446–55, dec 2004. ISSN 1094-4087. URL `http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24341355`.

[62] Ulrike Schulz and Norbert Kaiser. Antireflective Coating with Nanostructured Organic Top-Layer. *Optical Interference Coatings*, 1 :WA2, 2010. doi : 10.1364/OIC.2010.WA2.

[63] U Schulz, P Munzert, R Leitel, I Wendling, N Kaiser, and a Tünnermann. Antireflection of transparent polymers by advanced plasma etching procedures. *Optics express*, 15(20) : 13108–13, October 2007. ISSN 1094-4087.

[64] Ulrike Schulz. Broadband antireflection coatings for optical lenses. *SPIE Newsroom*, pages 2–4, 2015.

[65] JC Hsu, PW Wang, YH Lin, and HL Chen. Anti-reflective effect of transparent polymer by plasma treatment with end-hall ion source and optical coating. *Optical review*, 17 (6) :1–4, 2010.

[66] Gottlieb S. Oehrlein, Raymond J. Phaneuf, and David B. Graves. Plasma-polymer interactions : A review of progress in understanding polymer resist mask durability during plasma etching for nanoscale fabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 29(1) :010801, 2011. ISSN 10711023. doi : 10.1116/1.3532949.

[67] Fevzi C Cebeci, Zhizhong Wu, Lei Zhai, Robert E Cohen, and Michael F Rubner. Nanoporosity-driven superhydrophilicity : a means to create multifunctional antifog-

ging coatings. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 22(6) :2856–62, mar 2006. ISSN 0743-7463. doi : 10.1021/la053182p.

[68] Jonathan Moghal, Sasha Reid, Lisa Hagerty, Martin Gardener, and Gareth Wakefield. Development of single layer nanoparticle anti-reflection coating for polymer substrates. *Thin Solid Films*, 534 :541–545, 2013. ISSN 00406090. doi : 10.1016/j.tsf.2013.03.005.

[69] † Jinhan Cho, *, ‡ Jinkee Hong, ‡ Kookheon Char, *, , and Frank Caruso§. Nanoporous block copolymer micelle/micelle multilayer films with dual optical properties. *Journal of the American Chemical Society*, 128(30) :9935–9942, 2006. doi : 10.1021/ja062437y. PMID : 16866553.

[70] Stefan Guldin, Peter Kohn, M Stefik, and Juho Song. Self-cleaning antireflective optical coatings. *Nano Letters*, 2013. URL `http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl402832u`.

[71] Jeri'Ann Hiller, Jonas D Mendelsohn, and Michael F Rubner. Reversibly erasable nanoporous anti-reflection coatings from polyelectrolyte multilayers. *Nature materials*, 1 (1) :59–63, sep 2002. ISSN 1476-1122. doi : 10.1038/nmat719.

[72] G Wu, J Wang, and S Jun. Preparation and properties of scratch-resistant nanoporous broadband AR silica films derived by a two-step catalytic sol-gel process. *Fourth International Conference on Thin Films Physics and Applications*, 4086(2000) :807–810, 2000. URL `http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=913754`.

[73] Sigma Aldrich Canada Co. Octamethylciclotetrasiloxane, 2015. Published on http ://www.sigmaaldrich.com/.

[74] Sigma Aldrich Canada Co. Decamethyltetrasiloxane, 2015. Published on http ://www.sigmaaldrich.com/.

[75] J.A. Woollam Co., Inc. Compleate Ease Data Analysis Manual, 2011. Version 4.63.

[76] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam, and W. Paulson. Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation. *Journal of Applied Physics*, 83(6) :3323–3336, 1998. doi : 10.1063/1.367101.

[77] R. Vernhes and L. Martinu. Track - a new method for the evaluation of low-level extinction coefficient in optical films. *Opt. Express*, 23(22) :28501–28521, Nov 2015. doi : 10.1364/OE.23.028501.

[78] W.C. Oliver and G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7 :1564–1583, 1992. ISSN 2044-5326. doi : 10.1557/JMR.1992.1564.

[79] Ronald F. Gibson. A review of recent research on nanoindentation of polymer composites and their constituents. *Composites Science and Technology*, 105 :51 – 65, 2014. ISSN 0266-3538. doi : 10.1016/j.compscitech.2014.09.016.

[80] n.a. Matériaux métalliques - essai de la pénétration instrumentée pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux, 2007.

[81] a. Leyland and a. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control : A nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *Wear*, 246(1-2) : 1–11, 2000. ISSN 00431648. doi : 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.

[82] T.K.S. Wong, B. Liu, B. Narayanan, V. Ligatchev, and R. Kumar. Investigation of deposition temperature effect on properties of pecvd sioch low-k films. *Thin Solid Films*, 462–463 :156 – 160, 2004. ISSN 0040-6090. doi : 10.1016/j.tsf.2004.05.048. Proceedings of the International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2003), Symposium L : Advances in Materials for Si Microelectronics - From Processing to Packaging.

[83] Alfred Grill and Deborah A. Neumayer. Structure of low dielectric constant to extreme low dielectric constant SiCOH films : Fourier transform infrared spectroscopy characterization. *Journal of Applied Physics*, 94(10) :6697–6707, 2003. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.1618358.

[84] Plinio Innocenzi. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films : A spectra-microstructure overview. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 316(2-3) :309–319, 2003. ISSN 00223093. doi : 10.1016/S0022-3093(02)01637-X.

[85] Youbo Lin. Structure , Mechanical Properties and Fracture Behavior of Organosilicate Glass Thin Films by. *Thin Films*, 2007.

[86] Philip J. Launer. Infrared Absorption Bands Characteristic of the Si-CH2CH2CN and Si-CH2CH2CH2CN Groups, 1968. ISSN 03711951.

[87] † Elena Martines, ‡ Kris Seunarine, § Hywel Morgan, ‡ Nikolaj Gadegaard, ‡ Chris D. W. Wilkinson, , and † Mathis O. Riehle*. Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. *Nano Letters*, 5(10) :2097–2103, 2005. doi : 10.1021/nl051435t.

[88] Iurii Sas, Russell E. Gorga, Jeff A. Joines, and Kristin A. Thoney. Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 50(12) :824–845, 2012. ISSN 1099-0488. doi : 10.1002/polb.23070.

[89] J. Kijlstra, K. Reihs, and a. Klamt. Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3) : 521–529, 2002. ISSN 09277757. doi : 10.1016/S0927-7757(02)00089-4.

[90] Davide Ricci and PierCarlo Braga. Recognizing and avoiding artifacts in afm imaging. In PierCarlo Braga and Davide Ricci, editors, *Atomic Force Microscopy*, volume 242 of *Methods in Molecular Biology™*, pages 25–37. Humana Press, 2004. ISBN 978-1-58829-094-6. doi : 10.1385/1-59259-647-9:25.

[91] H. Steinfink, B. Post, and I. Fankuchen. The crystal structure of octamethyl cyclotetrasiloxane. *Acta Crystallographica*, 8(7) :420–424, 1955. ISSN 0365-110X. doi : 10.1107/S0365110X55001333. a01448.

[92] Viktor Marushka, Oleg Zabeida, and Ludvik Martinu. Distribution of ion current density on a rotating spherical cap substrate during ion-assisted deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 32(6) :061513, 2014. doi : http://dx.doi.org/10.1116/1.4900541.

[93] Ian French, David Mcculloch, Cross Oak Lane, Ivar Boerefijn, and Nico Kooyman. Thin Plastic Electrophoretic Displays Fabricated by a Novel Process. *Society for Information Display*, pages 1634–1637, 2005. ISSN 0097966X. doi : 10.1889/1.2036327.

[94] Khalid Askar, Blayne M. Phillips, Yin Fang, Baeck Choi, Numan Gozubenli, Peng Jiang, and Bin Jiang. Self-assembled self-cleaning broadband anti-reflection coatings. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 439 :84–100, 2013. ISSN 09277757. doi : 10.1016/j.colsurfa.2013.03.004.

[95] Pierre Colson, Catherine Henrist, and Rudi Cloots. Nanosphere Lithography : A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2013 :1–19, 2013. ISSN 1687-4110. doi : 10.1155/2013/948510.

[96] GD Moon, TI Lee, B Kim, GS Chae, and J Kim. Assembled monolayers of hydrophilic particles on water surfaces. *ACS Nano*, 5(11) :8600–8612, 2011.

[97] D Shamiryan and K Weidner. Comparative study of PECVD SiOCH low-k films obtained at different deposition conditions. *Microelectronic Engineering*, 64 :361–366, 2002.

[98] D. Shamiryan, M. R. Baklanov, S. Vanhaelemeersch, and K. Maex. Comparative study of SiOCH low-k films with varied porosity interacting with etching and cleaning plasma. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 20(5) :1923, 2002. ISSN 0734211X. doi : 10.1116/1.1502699.

[99] N. Posseme, T. Chevolleau, O. Joubert, L. Vallier, and P. Mangiagalli. Etching mechanisms of low-k SiOCH and selectivity to SiCH and SiO2 in fluorocarbon based plasmas. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 21(6) :2432, 2003. ISSN 0734211X. doi : 10.1116/1.1627337.

ANNEXE A Méthodes non retenues

Lithographie par nanosphère

La lithographie par nanosphère consiste à disperser uniformément des nanobilles sur une surface afin de les utiliser comme masque lithographique. Les nanosphères s'auto-organisent pour former une distribution hexagonale compacte, comme on peut le voir à la figure A.1, soit un échantillon reçu d'un groupe de chimie de l'UdeM. Pour ce faire, une des techniques est de faire flotter les nanobilles à la surface de l'eau pour ensuite être transférées sur un substrat. Cette technique s'appelle le « dip-coating» ou le revêtement par trempage [94]. La difficulté réside dans la flottaison de ces billes et dans leur transfert sur le substrat.

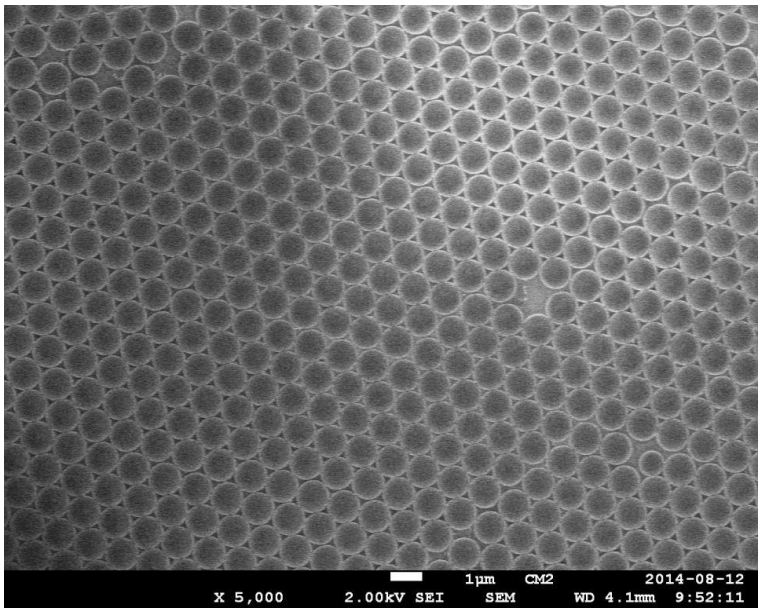


Figure A.1 Image au FEGSEM de nanosphères de 1 micron en arrangement hexagonal compact.

Il y a plusieurs forces en jeu qui expliquent pourquoi les billes les billes se collent les unes sur les autres, tel qu'on peut le voir à la figure A.2. Il y a d'abord la force hydrodynamique F_d qui est causée par le flux J_s causé par l'évaporation de l'eau. Ensuite, la force capillaire F_c est causée par les tensions de surface lorsque la taille des billes est environ la même que la hauteur de l'eau. Cela fait en sorte que pour maximiser l'effet de ces forces, l'angle de contact est très important et doit être minimisé au maximum. Ainsi, dans notre cas, une étape de plasma atmosphérique a été utilisée afin d'activer la surface du substrat et le rendre

hydrophile.

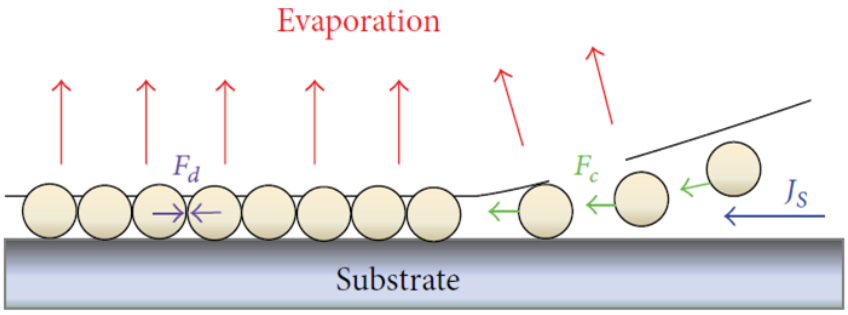


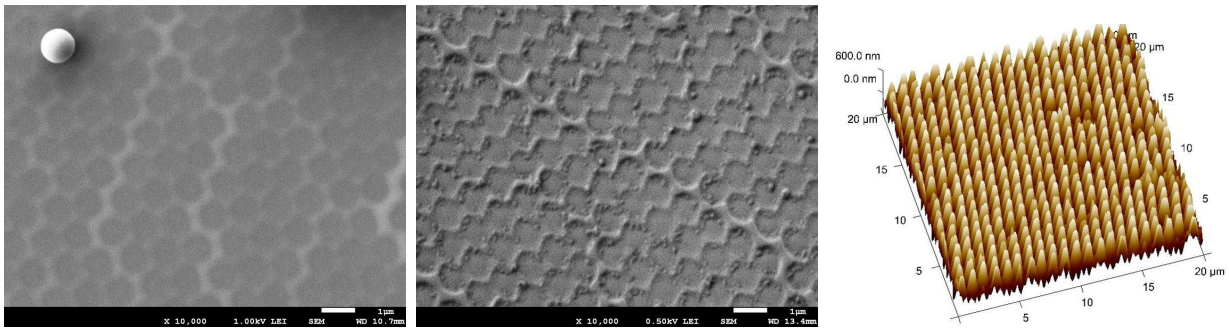
Figure A.2 Schéma expliquant les forces qui aident à l'organisation automatique des nanobilles [95].

Une technique a été développée dans notre laboratoire pour bien faire flotter les billes. Il s'agit de concentrer les billes jusqu'à une concentration massique de 30% pour ensuite les mélanger avec de l'éthanol dans un mélange 1 : 1 [96]. Une mince couche de butanol est apposée à la surface de l'eau et la solution éthanol/billes est lentement transvidée à la surface de l'eau en formant un ménisque entre une pointe de seringue et la surface de l'eau. Cela forme des plaques de nanobilles sur l'eau et pour les transférer sur un substrat, il suffit que ce dernier soit déjà dans l'eau et de réduire le niveau de l'eau. Pour que le transfert sur le substrat soit plus uniforme, un léger angle lui est apposé ($\approx 6^\circ$) lorsqu'il est dans l'eau.

Ensuite, il est possible de déposer un masque par-dessus les billes, et de les enlever. Cela laisse derrière un masque ayant rempli les aspérités entre les billes. Par exemple, à la figure A.3, un masque de chrome de 20 nm a été déposé et une gravure à ions réactifs de CHF_3 et d'oxygène a été effectuée. Au final, le procédé complet a produit des nanopyramides.

Par contre, bien que le résultat soit très intéressant en terme de microstructure obtenue, il ne produisait pas un effet antiréflecteur dans le visible, car les nanopyramides diffractaient la lumière. Cela est dû au fait qu'elles sont espacées de 1 micron, ce qui est trop grand pour la lumière visible. En effet, on peut estimer la taille optimale de pyramides avec des simulations de différences finies dans le domaine temporel (FDTD), tel que montré à la figure A.4. Le résultant indique que la hauteur de la pyramide n'impacte pas la diffraction alors que la taille des côtés est très importante. Pour s'assurer qu'il n'y ait pas diffraction dans le visible, une taille de 300 nm ou moins doit être choisie. La hauteur doit être de 800 nm ou plus pour permettre un bon effet antireflet dans toute la gamme du visible.

Ainsi, la prochaine étape consistait à réduire la taille des nanobilles de 1 micron à 300 nm. Une étape intermédiaire à 500 nm a été effectuée, tel que l'on peut le voir à la figure A.5

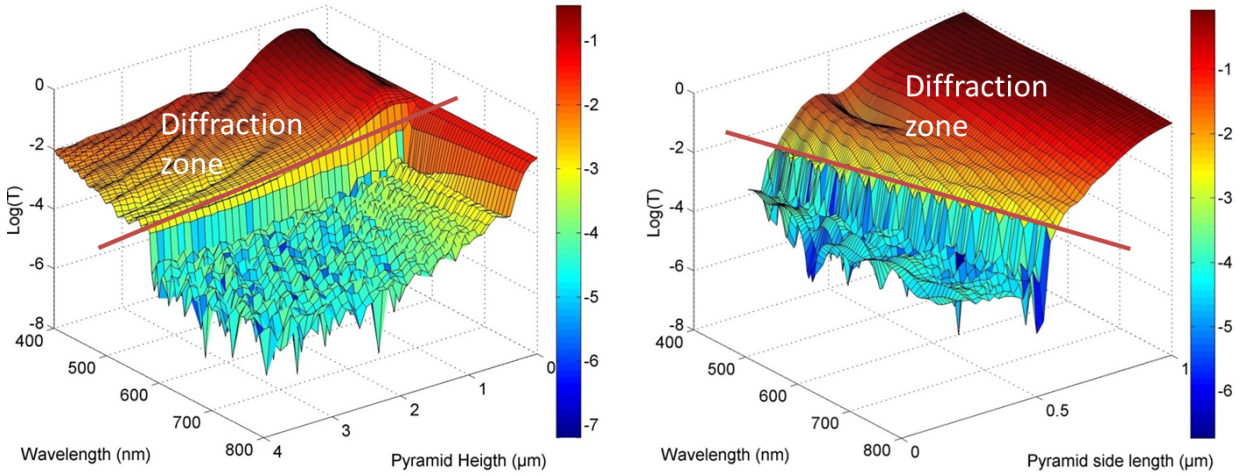


(a) Dépôt du masque de chrome (Image FEGSEM)

(b) Gravure partielle (Image FEG-SEM)

(c) Gravure complète (Image AFM)

Figure A.3 Premier essai de gravure avec la technique de lithographie par nanosphère.

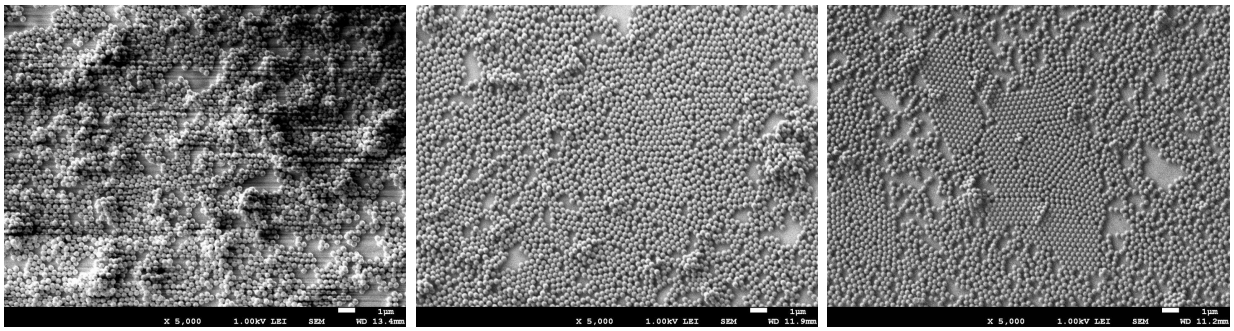


(a)

(b)

Figure A.4 Étude de la taille de pyramides pour obtenir un effet antireflet sans diffraction simulé par FDTD - Les figures montrent la perte en diffraction en fonction de la taille des pyramides, l'un en fixant la hauteur à 1 micron et l'autre en fixant la taille de la base à 400 nm.

Au final, des billes de 300 nm ont été utilisées, tel qu'on peut le voir à la figure A.6. On y voit un excellent arrangement qui est assez près de l'hexagonal compact. Cela devait être suffisant pour effectuer des tests de gravure et obtenir des nanopyramides. On y voit aussi des trous circulaires de l'ordre de 1 micron qui sont causés par la contamination de billes de 30 microns utilisés dans le même système. Par contre, nous voulions effectuer la gravure, mais le système permettant une telle opération était défectueux et il n'a pas été réparé à temps. Ainsi, le projet n'a pas été continué plus loin que cette étape.



(a) Optimisation 1 (b) Optimisation 1 (c) Optimisation 1

Figure A.5 Optimisation du procédé avec des nanosphères de 500 nm.

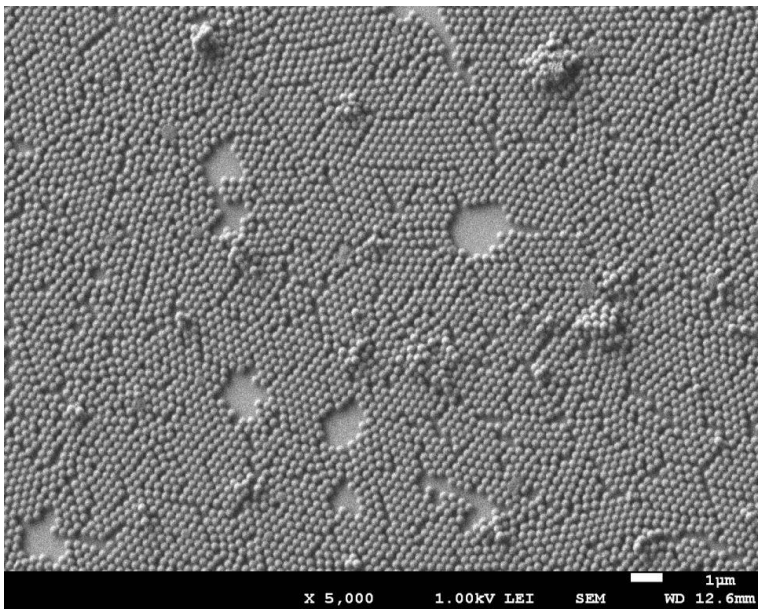


Figure A.6 Surface de nanosphères de 300 nm.

Gravure chimique

L'acide fluorhydrique a la propriété intéressante de graver le SiO_2, mais pas les composés organiques. Ainsi, cette gravure préférentielle permet de créer une couche très poreuse à la surface du SiOCH. Le même processus se produit avec un plasma d'oxygène qui ne grave que les polymères ou un plasma de fluor qui pourrait graver préférentiellement l'un ou l'autre. L'idée est donc de prendre une couche de SiOCH, nommée hybride, et de la graver préférentiellement afin de laisser une couche très poreuse en surface.

Or, dans la littérature, on retrouve quelques exemples où cela a bien fonctionné. Notamment, une couche de SiOCH laissée dans un bain de solution d'acide fluorhydrique à concentration de

2% a vu son IDR diminuer de 0.15 depuis 1.42 sur une épaisseur de 60 nm, ce qui correspond à une porosité de 35% [97]. Dans un autre article, on mentionne que l'IDR peut être diminué d'un 0.07 supplémentaire avec un traitement de plasma d'oxygène après le bain de HF [98]. Un traitement sans bain de HF devrait diminuer l'IDR de 1.42 à 1.38 [98]. Les plasmas de fluorocarbures semblent seulement graver la couche de façon uniforme alors que les plasmas d'hydrogène n'ont aucun effet sur l'épaisseur ou l'IDR [98, 99].

La méthodologie pour effectuer les traitements d'acide fluorhydrique consiste à prendre un bécher et à y verser une solution d'acide à la concentration désirée. Ensuite, l'échantillon est trempé dans la solution pour un temps précis et nettoyé à l'eau déïonisée pendant plusieurs minutes.

Tout d'abord, quelques traitements plasma ont été appliqués sur les couches de SiOCH. L'objectif était d'observer une gravure préférentielle qui pourrait diminuer l'IDR en surface. Cela a été testé avec 4 mélanges de gaz avec des puissances allant de 100 W à 400 W et ce à une pression de 100 mTorr. Premièrement, le plasma d'oxygène gravait légèrement la couche, mais aucun changement dans l'IDR n'a été observé. Deuxièmement, le plasma d'hydrogène n'a eu aucun effet. Troisièmement, le plasma de SF_6 gravait le SiOCH, mais aucun changement dans l'IDR n'a été observé. Quatrièmement, un mélange de CHF_3/O_2 semblait diminuer très légèrement l'indice à la surface, mais cela était combiné à une forte gravure qui rendait le procédé inintéressant. Ainsi, aucun des traitements plasma sur SiOCH n'a eu des effets intéressants.

Ensuite, nous avons effectué des gravures chimiques du SiOCH avec une solution d'acide fluorhydrique. Au départ, nous avons essayé une solution avec concentration de 10% et cela donnait les résultats montrés à la figure A.7. On peut voir que la solution avait de la difficulté à entrer dans le SiOCH, mais une fois qu'une brèche était faite, la gravure se produisait très rapidement, comme le montrent les formes concentriques sur l'image.

Ainsi, puisque 10 % était trop agressif, la concentration a été diminué à 1 % et 6 %, ce qui semblait donner de bons résultats. On peut voir à la figure A.8 un exemple de suite de traitement qui a été effectué sur un échantillon de SiOCH. On y voit qu'initialement, il y avait une couche en surface de quelques nanomètres qui est due à la rugosité de surface. Ensuite, un traitement de 10 minutes à 1 % est effectué et aucun changement n'apparait dans la couche. Puis, le même échantillon est mis dans un bain pendant 10 minutes à 6 % de concentration et on observe que la couche en surface a légèrement diminué son IDR. Par la suite, un traitement de 20 minutes est fait sur le même échantillon dans le même bain, pour un total de 30 minutes, et la couche en surface grandit à environ 15 nm et diminue encore d'IDR. Finalement, un autre 30 minutes de plus est exécuté, pour un total de 1 heure, et la

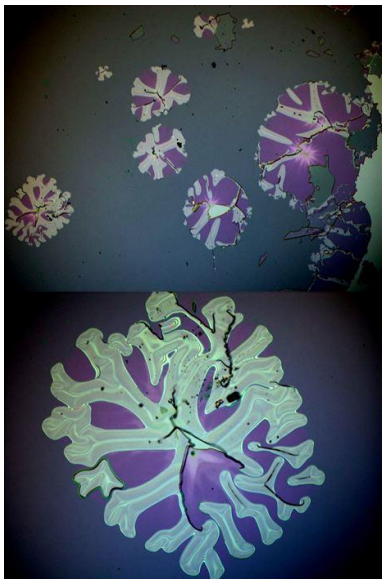


Figure A.7 SiOCH gravé dans une solution à concentration de 10%.

couche garde un IDR similaire, mais s'épaissit jusqu'à environ 30 nm.

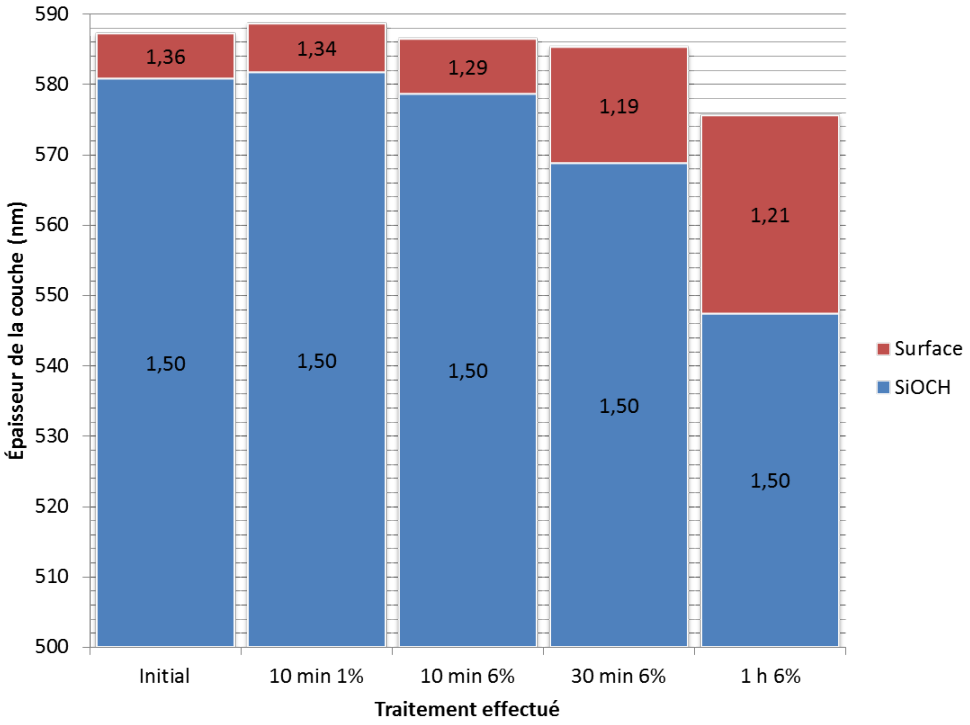


Figure A.8 Image au microscope après traitement au HF effectué sur SiOCH.

Ce même procédé a été effectué sur plusieurs échantillons de SiOCH et tous les résultats ont

été compilés dans un même graphique que l'on peut voir dans la figure A.9 et A.10. Il est intéressant de noter que si la concentration organique ou inorganique est trop élevée ou trop faible, le procédé ne fonctionnera pas de façon optimale. Ainsi, il faut un certain équilibre entre la partie organique et la partie inorganique. Le meilleur échantillon a obtenu un IDR de 1.19 sur 57 nm d'épaisseur en surface.

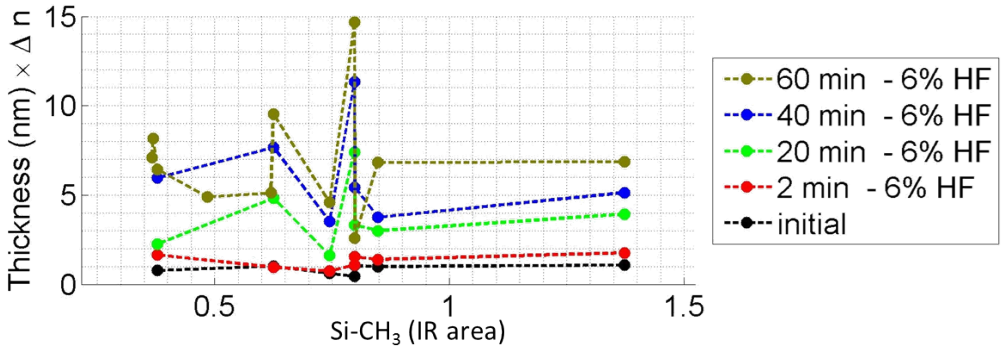


Figure A.9 Épaisseur optique gravée d'après la concentration du pic organique.

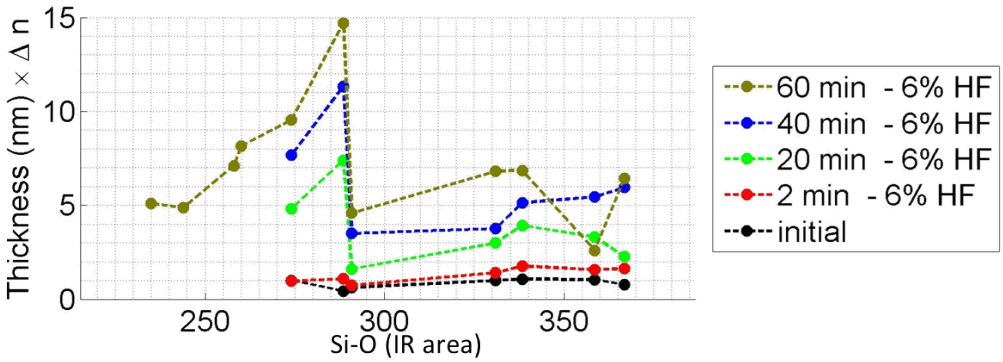


Figure A.10 Épaisseur optique gravée d'après la concentration du pic inorganique.

Le dernier point à vérifier consistait à mesurer la rugosité de surface afin de s'assurer que la porosité était bien dans la couche et non produite par une grande augmentation de la rugosité. Le meilleur échantillon a été mesuré au AFM et nous avons mesuré une rugosité quadratique (R_q) de 2 nm et une rugosité absolue (R_a) de 1.3 nm, ce qui est vraiment très faible et donc la porosité est dans la couche mince.

En conclusion, bien que cette technique permettait bel et bien d'obtenir des MIRUF, le contrôle difficile de l'épaisseur et de l'IDR rendait la technique très difficile à envisager pour produire un RAR. En effet, la couche de MIRUF doit être de plus de 100 nm d'épaisseur pour obtenir un RAR deux couches, ce qui n'est pas possible d'après les expérimentations

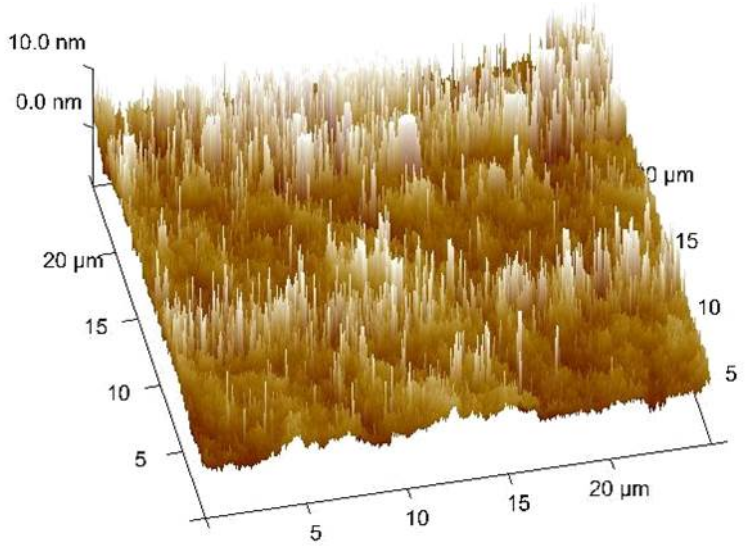


Figure A.11 Profil de la surface d'un échantillon mesuré par AFM.

effectuées et la littérature. De plus, le HF est un produit très dangereux et il y avait peu d'incitatif provenant des résultats pour intéresser l'industrie ophtalmique à poursuivre dans cette direction. Ainsi, pour toutes ces raisons, cette technique n'a pas été étudiée plus longuement.