PolyPublie
Polytechnique Montréal

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
UNIVERSITÉ D'INGÉNIERIE

Titre: Title:	Dépôt de composés inorganiques du Si par plasma CVD sur substrats polymériques : caractérisation structurale et fonctionnelle
Auteur: Author:	Argemiro Soares Da Silva Sobrinho
Date:	1999
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Da Silva Sobrinho, A. S. (1999). Dépôt de composés inorganiques du Si par plasma CVD sur substrats polymériques : caractérisation structurale et fonctionnelle [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/8647/

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: PolyPublie URL:	https://publications.polymtl.ca/8647/
Directeurs de recherche: Advisors:	Michael R. Wertheimer
Programme: Program:	Non spécifié

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal

https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

DÉPÔT DE COMPOSÉS INORGANIQUES DU Si PAR PLASMA CVD SUR SUBSTRATS POLYMÉRIQUES: CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET FONCTIONNELLE

ARGEMIRO SOARES DA SILVA SOBRINHO
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ DOCTOR (Ph.D.)
(GÉNIE PHYSIQUE)
SEPTEMBRE 1999

© Argemiro Soares DA SILVA SOBRINHO, 1999.

National Library of Canada
Acquisitions and Bibliographic Services
395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale du Canada
Acquisitions et services bibliographiques
395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-48879-9

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

DÉPÔT DE COMPOSÉS INORGANIQUES DU Si PAR PLASMA CVD SUR SUBSTRATS POLYMÉRIQUES: CARACTÉRISATION STRUCTURALE ET FONCTIONNELLE

présentée par: DA SILVA SOBRINHO Argemiro Soares

en vue de l'obtention du diplôme de: Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de:

M. MARTINU Ludvik , Ph.D., président
M. WERTHEIMER Michael R. , D.Sc.A., membre et directeur de recherche
Mme. KLEMBERG-SAPIEHA Jolanta E. , M.Sc., membre et codirecteur de recherche
M. CZEREMUSKIN Grzegorz , Ph.D., membre
M. FAYET Pierre , Ph.D., membre

À mes parents, Antonio et Nadir

Remerciements

Je désire avant tout remercier mon directeur de recherche, le professeur Michael R. Wertheimer, pour son support scientifique et moral tout au long de ce projet ; pour sa disponibilité et sa patience à m'aider pour surpasser les difficultés ; et pour m'avoir inculqué une partie de son esprit de rigueur qui, j'espère saura me guider tout au long de ma carrière.

Je remercie beacoup ma codirectrice de recherche, Mme. Jolanta E. Klemberg-Sapieha, pour ses nombreux conseils et discussions sur le déroulement expérimental du travail.

Je remercie également le professeur Ludvik Martinu pour les nombreuses discussions ainsi que pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je ne saurais comment remercier le Dr. Pierre Fayet pour avoir accepté d'évaluer la qualité scientifique de cet ouvrage et avoir participé par vidéo-conférence à la soutenance de ma thèse.

Je suis très reconnaissant au Dr. Grzegozr Czeremuszkin pour son aide précieuse dans la caractérisation des couches et dans la modélisation de la perméation et pour sa disponibilité sans égal. Je le remercie également pour avoir accepté d'évaluer la qualité scientifique de ce travail malgré ses contraites de temps.

Je remercie vivement le Dr. Mohamed Latrèche pour son amitié et son support dans la fabrication et caractérisation des couches, ainsi que pour les nombreuses discussions tout au long de ce projet.

Un grand merci à Mr Jiri Cerni et le Mr Gilles Jalbert pour leur soutien technique, vital au déroulement des expériences au laboratoire.

Je tiens aussi à remercier les personnes suivantes : Dr. Patrick Desjardins, Mr René Veillet et Mr Gérard Guérin pour m'avoir initié au TEM et au SEM ; Mme Suzie Poulin pour m'avoir initié à la technique XPS ; Dr Norbert Schülher, le professeur Michael Andrews, et le Dr Subasha Gujrathi pour leur participation et

discussions dans l'étude de l'interphase couche-substrat.

Je tiens aussi à témoigner ma reconnaissance envers tous les étudiants et membres du GCM et du département de génie physique à l'École Polytechnique qui font de ce département, un endroit fort chaleureux et accueillant. J'aimerais tout particulièrement souligner le soutien que m'ont apporté Carlos Borges de Mello et Daniel Poitras lors de ma première année à l'École Polytechnique.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le Programme Québécois de Bourses D'excellences pour son support financier et notamment Mme Lucie Duranceau et Mr Robert Rousseau pour la compréhension et le soutien qu'ils apportent aux boursiers du programme.

Je n'oublie pas non plus la collaboration précieuse de tous ceux qui volontairement m'ont accordé un peu de leur temps, soit pour la participation aux expériences, soit aux caractérisations des couches, soit aux discussions scientifiques ou amicales. À tous ces gens, je dis merci.

Mes remerciements finaux, mais non les moindres, à tous les membres de ma famille et à mes anciens professeurs, qui m'ont toujours encouragé à aller plus loin.

Résumé

La caractérisation structurale et fonctionnelle de composés du silicium (SiO_2 et Si_3N_4, dorénavant SiN) fabriqués par la technique du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), sur le substrat de polyéthylène téréphthalate (PET) de 13 μm d'épaisseur a été effectuée. Des couches barrières ont été déposées dans un réacteur pilote PECVD en double fréquence (microonde/radio fréquence) pour des films flexibles en mouvement continu, allant jusqu'à 30 cm de largeur. Les précurseurs volatiles à base de silicium utilisés pour les dépôts du SiO_2 furent le HMDSO ($C_6H_{18}Si_2O$) et le SiH_4, tandis que pour les dépôts de SiN le SiH_4 seul a été utilisé.

L'épaisseur des couches, d, dans la gamme $8\,nm \leq d \leq 200\,nm$, a été mesurée par une variété de techniques, à savoir, la profilométrie, l'interférométrie optique à longueur d'onde continue, la fluorescence des rayons x (XRF), l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE) et la microscopie électronique en transmission (TEM). La composition des couches a été déterminée par la spectroscopie des photoélectrons émis par rayons x (XPS) et par la détection de la rétrodiffusion élastique d'ions en temps de vol (TOF-ERD).

"L'interphase" entre les couches déposées (les couches de SiO_2 ou de SiN PECVD) et le substrat PET, a été examinée et comparée à celle du SiO_x PVD (déposé par évaporation par faisceau d'électrons). Les profils de concentrations déterminés par l'analyse par microsonde électronique (EMA), TOF-ERD, et XPS montrent une interphase avec de largeur supérieure à 50 nm, alors que celle du SiO_2 PVD est plus étroite. Cependant, ces techniques analytiques étant destructives et pouvant générer des artefacts, nous avons aussi analysé des couches ultra-minces de SiO_2 et de SiN (autour de 10 et 27 nm) déposées sur un film de PET de 50 nm d'épaisseur, ce dernier préparé à partir d'une solution, par des techniques infrarouge (IR) non destructives. Les spectres IR confirment que les dépôts minces PECVD ont un ca-

ractère partiellement "organique", avec des liaisons Si–CH_x. Nous expliquons ces observations par un mécanisme de fragmentation/redéposition : Pendant l'étape initiale du PECVD, l'intéraction entre le plasma et la surface du polymère produit des espèces organiques volatiles qui se mêlent au mélange de gaz réactifs, donnant lieu à un dépôt organosilicié, dont la concentration en carbone diminue progressivement.

Des mesures de la perméation d'oxygène (OTR) et de vapeur d'eau (WVTR) ont été réalisées à l'aide d'instruments MOCON "Oxtran" et "Permatran-W", respectivement. Nous avons trouvé des valeurs autour de 0.5 scc/m^2-jour pour l'OTR et autour de 0.3 g/m^2-jour pour le WVTR, pour des couches barrières avec des épaisseurs supérieures à une valeur 'critique' (d_c, autour de 8 nm pour le SiN et 15 nm pour le SiO_2), résultats en bon accord avec ceux de la littérature. Cependant, les valeurs minimales de perméation dépendent de la densité de défauts dans la couche, en partie liée à la rugosité de la surface du substrat. Afin de confirmer cette corrélation, nous avons développé une technique qui combine la gravure par ions réactifs (RIE) d'oxygène à travers le dépôt inorganique et le PET, suivie par microscopies optique et électronique, technique qui nous a permis de caractériser le type, l'origine et la densité des défauts dans la couche. Nous avons, en effet, pu constater une excellente corrélation entre les valeurs de l'OTR mesurées et les densités et distributions de tailles des défauts dans les couches barrières de SiO_2 et SiN sur le PET : Ces résultats sont aussi en très bon accord avec ceux publiés pour le PET revêtu avec couches d'aluminium évaporées.

Nous avons développé un modèle pour calculer la perméation de gaz à travers les défauts dans les couches barrières, modèle basé sur de simples considérations géométriques. Ceci nous a permis de calculer la perméation à travers un ou une multiplicité de défauts circulaires dans la couche, ansi que pour des cas spéciaux de distributions statistiques de différentes tailles de défauts, et de géométries non-circulaires. Ce modèle s'accorde bien avec d'autres modèles publiés, basés sur des

simulations complexes par ordinateur; il s'est avéré très utile lors des analyses de nos mesures de perméation dans les plastiques revêtus avec couches barrières.

Nous présentons aussi la dépendance en température de l'OTR et du WVTR pour des couches de SiO_2 et SiN déposées sur un, ou les deux cotés du PET. Les énergies d'activation apparentes obtenues à partir de ces mesures supportent l'hypothèse du modèle selon lequel le transport de masse dans ces multi-couches est dominé par les défauts, mais elles suggèrent qu'il existe différents mécanismes de transport pour l'oxygène et pour l'eau : Les valeurs de l'OTR mesurées sont en bon accord avec celles calculées à l'aide du modèle théorique. Ceci, et le fait que les énergies d'activation apparentes pour l'OTR sont identiques pour les échantillons de PET revêtus ou non, confirment que le transport d'oxygène est, en fait, contrôlé par la présence des défauts. Dans le cas du transport de vapeur d'eau, il est possible que la présence de nanopores dans la structure des dépôts puisse jouer un certain rôle additionnel.

Abstract

Structural and functional characterization studies of plasma-enhanced chemically vapor deposited (PECVD) silicon compounds (SiO_2 and Si_3N_4, hereafter "SiN") on 13 μm polyethylene terephthalate (PET) substrates have been carried out. Barrier coatings were deposited in a dual-frequency (microwave/radio frequency) pilot-scale PECVD reactor for continuously-moving flexible webs up to 30 cm in width. The volatile silicon compounds used for SiO_2 deposition were HMDSO ($C_6H_{18}Si_2O$) and SiH_4, while the latter served to deposit SiN. Coating thicknesses, d, in the range 8 nm $\leq$ d $\leq$ 200 nm, were measured using a variety of techniques, namely stylus profilometry, continuous wavelength optical interferometry, x-ray fluorescence (XRF), variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE), and transmission electron microscopy (TEM), while film compositions were determined by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and by time-of-flight elastic recoil detection (TOF-ERD).

The "interphase" region between the deposited layers (eg. PECVD SiO_2 or SiN) and the PET substrate has been investigated and compared to PVD (electron beam evaporated) SiO_2. Composition profiles determined by electron microprobe analysis (EMA), TOF-ERD, and XPS all show an extended interphase region more than 50 nm in width, while that of the PVD SiO_2 is narrower. However, these analytical techniques being invasive and prone to artifacts, we have also examined ultra–thin (about 10 and 27 nm) SiO_2 and SiN PECVD layers on 50 nm spin–coated PET substrates by non–destructive infrared (IR) techniques. The IR spectra also confirm that the thin PECVD deposits comprise an organosilicon phase with Si–CH_x bonds. We explain these observations in terms of a fragmentation/redeposition mechanism: During the earliest stage of PECVD, interaction between the plasma and the polymer surface produces volatile organic species, which intermix with the reagent gas feed, thus giving rise to the observed organosilicon–like deposit with

gradually decreasing carbon content.

Oxygen transmission (OTR) and water vapor transmission (WVTR) measurements were carried out with MOCON "Oxtran" and "Permatran-W" instruments, respectively. As also reported by other workers, we typically found OTR values of about 0.5 scc/m^2-day and WVTR about 0.3 g/m^2-day, for barrier thicknesses exceeding a "critical" value (d_c, about 8 nm for SiN, and 15 nm for SiO_2), but the minimum permeation values depend upon the concentration of defect sites in the coating (partly related to substrate microroughness). In order to confirm this correlation, we have developed a technique combining reactive ion etching (RIE) with oxygen through the inorganic deposit and the PET, followed by optical and electron microscopies, to characterize the types, origins and number densities of coating defects. We have, indeed, found an excellent correlation between measured OTR values and the number densities and size distributions of defects in SiO_2 and SiN barrier coatings on PET: These results are also in very good agreement with published data for aluminized PET.

We have developed a model to calculate gas permeation through defects in barrier coatings, which is based on a very simple geometrical approach. This model has allowed us to evaluate permeation through a single- or through multiple circular defects in the coating, and also in special cases of statistical size distributions, and non–circular geometries. The model agrees well with other published models based on complex computer simulations, and it has proven very useful in the analysis of our permeation measurements for barrier-coated plastic films.

We also present the temperature-dependence of OTR and WVTR for SiO_2 and SiN coatings deposited on one or on both sides of PET films. The apparent activation energies evaluated from these measurements support the model of defect-dominated mass transport, but suggest different mechanisms for oxygen and water vapor transmission: Excellent agreement is found between measured and calculated OTR values; these, and the fact that the apparent activation energies for OTR

through single- or double-side SiO_2 and SiN coatings on PET films are identical to that of bare PET, confirm that the observed residual OTR is indeed controlled by the presence of (pinhole) defects in the coatings. In the case of WVTR, however, the possible presence of nanopores in the deposit structures may play an additional role.

Table des matières

DÉDICACE iv

REMERCIEMENTS v

RÉSUMÉ vii

ABSTRACT x

TABLE DES MATIÈRES xiii

LISTE DES FIGURES xvii

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES xxiv

LISTE DES TABLEAUX xxx

CHAPITRE 1 :Introduction et organisation de la thèse 1

1.1 Introduction 1

1.2 Contexte du travail et problématique 7

1.2.1 Objectifs 9

1.3 Organisation de la Thèse 11

1.4 Autres publications reliées aux travaux présentés dans la thèse . . . 15

CHAPITRE 2 : Perméation Gazeuse 19

2.1 Utilisation des membranes 19

2.2 Principe de solution-diffusion 21

2.3 Phénomène de solubilisation 24

2.3.1 Isothermes de solubilisation 25

2.3.2 Processus d'activation 28

2.3.3 Paramètres influants 30
2.4 Phénomène de Diffusion 33
2.4.1 Transport "Fickien" 33
2.4.2 Transport dit non Fickien ou "cas II" 34
2.4.3 Diffusion anormale 34
2.4.4 Processus d'activation 36
2.4.5 Modèles théoriques 37
2.4.6 Paramètres influants 37
2.5 Perméabilité 38
2.5.1 Unités 38

CHAPITRE 3 :Méthodologies Expérimentales 41
3.1 Techniques expérimentales 41
3.2 Plasma double fréquence (MW/RF) 42
3.2.1 Théorie de base 42
3.2.2 Le système de dépôt plasma et les paramètres expérimentaux 47
3.3 Mesure de l'épaisseur : Ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE) 49
3.3.1 Théorie de base 51
3.3.2 L'ellipsomètre VASE 53
3.4 Mesure de la perméation de l'oxygène et de la vapeur d'eau 55
3.4.1 Perméation d'oxygène (OTR) 56
3.4.2 Perméation de la vapeur d'eau (WVTR) 58

CHAPITRE 4 :Étude de l'interphase Couche-Polymère 59
4.1 Introduction 61
4.2 Experimental Methodology 62
4.2.1 Sample preparation 62
4.2.2 Analytical Methods 64

4.3 Results and discussion 65
4.3.1 ERD and EMA experiments 65
4.3.2 Photoelectron spectroscopy 68
4.3.3 Infrared Spectroscopies 73
4.4 General Discussion and Conclusions 80
4.5 Ellipsométrie Spectroscopique 84

CHAPITRE 5 : Caractérisation de Couches Barrière Transparentes sur PET 86

5.1 Introduction 90
5.2 Experimental Methodology 91
5.2.1 PECVD Coating Procedure and Characterization 91
5.2.2 Characterization of Coating Defects 94
5.3 Experimental Results 96
5.3.1 Thickness Measurements 97
5.3.2 Oxygen and Water Vapor Permeation Measurements 98
5.3.3 Characterization of Coating Defects 103
5.4 General Discussion 108
5.5 Conclusions 111
5.6 Appendix: Calculation of OTR for d $\geq$ 70 nm 112

CHAPITRE 6 : Étude des défauts dans des couches barrière déposées sur polymères 115

6.1 Introduction 118
6.2 Experimental Methodology 119
6.3 Results 122
6.4 Conclusions 132
6.5 Introduction 134
6.6 Experimental Methodology 135

6.6.1 PECVD Coating Procedure and Characterization 135
6.6.2 Characterization of Coating Defects 136
6.6.3 Confocal Microscopy 138
6.7 Results and Discussion 141
6.8 Conclusions 151

CHAPITRE 7 : Modélisation de la Perméation Gazeuse à travers les Polymères Revêtus d'une Couche Barrière 153

7.1 Introduction and Theory 156
7.1.1 Background 156
7.1.2 Theoretical Model 158
7.2 Experimental Methodology 167
7.2.1 PECVD Coating Procedure and Characterization 167
7.2.2 Characterization of Coating Defects 168
7.3 Results and Discussion 169
7.3.1 Correlation of Coating Defects with Oxygen Permeation . . 169
7.3.2 Temperature-Dependent Oxygen and Water Vapor Permeation 175
7.4 General Discussion and Conclusions 178
7.4.1 Appendix: N Independent Holes with Size Distribution . . . 180

CHAPITRE 8 : Discussion générale et conclusions 183

8.1 Interphase couche-substrat 184
8.2 Perméation de l'oxygène et de la vapeur d'eau 187
8.3 Caractérisation des défauts dans les couches 189
8.4 Modélisation de la perméation à travers les défauts 192
8.5 Perspectives 194

BIBLIOGRAPHIE 196

Liste des figures

1.1 Résumé des travaux effectués pour atteindre chacun des objectifs. . 12
1.2 Corrélation entre les résultats des travaux effectués pour la réalisation de chacun des objectifs. 13

2.1 Principe de la diffusion dans les membranes. 20
2.2 Isothermes de solubilisations donnant la concentration d'espèces dissoutes en fonction de la pression. 26
2.3 Évolution de la solubilisation S en fonction de la densité d'énergie de cohésion des polymères pour l'oxygène et la vapeur d'eau. 31
2.4 Évolution de la solubilisation dans le temps. 35

3.1 Photographie du réacteur plasma montrant la fenêtre de quartz (à droite), l'électrode RF et la chambre de dérroulement et de bobinage du film (à gauche). 47
3.2 Schéma de l'ellipsomètre VASE de J.A. Woollam Co. 54
3.3 Schéme de la cellule de diffusion dans les intrument MOCON Oxtran et Permatran. 57

4.1 EMA and ERD cross section profile of a 320 nm PECVD–SiO_2 layer on a 13 μm PET substrate. 66
4.2 (a) Comparison between ERD cross section profiles of PECVD (320 nm) and PVD (120 nm) (electron–beam evaporated) SiO_2 layers on PET. (b) ERD cross section profiles of a 200 nm CVD SiO_2 layer on single crystal silicon. 67
4.3 XPS depth profiles of 20 nm (a) and 10 nm (b) SiN layers on spin–coated PET films. 71

4.4 Sputter profile of 20 nm SiN on PET: C(1s) (a) and Si(2p) (b) core level spectra, acquired after the indicated sputter times. 72
4.5 Infrared spectra of a spin–coated PET film obtained by attenuated total reflection (ATR) and reflection absorption (IRRAS) spectroscopy, and transmission spectrum of a commercial PET film. . . 75
4.6 IRRAS spectra of PECVD–SiO_2 deposits of different thicknesses on spin–coated PET. 76
4.7 Difference spectra resulting from spectral subtraction of a PET spectrum and PET coated with SiO_2 films of the indicated thicknesses: a) specta obtained by ATR, b) spectra obtained by IRRAS. 78
4.8 Difference spectra resulting from spectral subtraction of a PET spectrum and PET coated with SiN films of the indicated thicknesses: a) specta obtained by ATR, b) spectra obtained by IRRAS. 79
4.9 Représentation schématique des modèles utilisés pour l'ajustement des données ellipsométrique; d est la distance à partir de l'interface nominale SiN/PET; (---): modèle 1; (—): modèle 2. 84
4.10 Angles ellipsométrique Ψ et Δ dans la région UV-visible, pour une couche de SiN de 200 nm d'épaisseur sur le PET. (...) données expérimentales : (-·-·-) résultat du calcul par le modèle 1, et (—) par le modèle 2. 85

5.1 Schematic top view of the single-and dual-frequency pilot-scale reactor used to deposit SiO_2 and SiN films. 93
5.2 Schematic representation of the undercutting effect by AO in PET coated with silicon-compound films. 95

5.3 Thickness measurements of SiO_2 film as function of the deposition time, by different techniques; The SiO_2 was deposited using a $HMDSO/O_2/Ar$ mixture, in dual MW/RF plasma. (■) TEM, (○) Profilometry on Si, (▲) Interferometry on Si, (Δ) Interferometry on PET, (*) X-Ray Fluorescence, (▽) Ellipsometry 97

5.4 Oxygen permeation rate (OTR) as a function of coating thickness, d, for (a) SiO_2 and (b) SiN, deposits on 13 μm PET, using three different plasma modes: (■) MW/RF, (*) MW, (Δ) RF; (♦) uncoated PET 100

5.5 Water vapor permeation rate (WVTR) as a function of coating thickness, d, for (a) SiO_2 and (b) SiN deposit on 13 μm PET, using three different plasma modes: (■) MW/RF, (*) MW, (Δ) RF; (♦) uncoated PET 101

5.6 Comparison of the present oxygen permeation results (OTR) with SiO_2 barrier data from literature: (○) Krug (PVD), ref. [11]; (*) Nelson and Chatham (PECVD), ref. [8]; (Δ) Izu at al. (PECVD), ref [7]. Present Work: SiO_2 (■) and SiN (•) 102

5.7 Cross-sectional and plan views of idealized shapes of magnified defects, as observed under the transparent barrier layer on PET after undercutting by AO exposure. 104

5.8 Transmission electron micrographs of (a) typical pinhole, and (b) a deliberately created crack in a 70 nm SiO_2 layer on PET, after undercutting by AO for 2.5 hours. 106

5.9 Optical micrographs of (a) a 70 nm thick, and (b) a 8 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2.5 hours. 107

6.1 Schematic representation of the undercutting effect by AO, and its evolution, in a polymer coated with a ceramic barrier (the coating thickness is exaggerated for illustrative purposes.) 120
6.2 Optical micrographs of (a) a 25 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2 hours. 123
6.3 Examples of the evolution of radii, R, of undercut regions with etching time. (70 nm SiO_2 deposit on PET) 124
6.4 Statistical distribution of the initial defect radii, R_0, in a 70 nm thick SiO_2 deposit on PET. 125
6.5 Transmission electron micrographs of (a) "pinhole", and (b) a defect caused by the presence of an antiblock particle in the same coating, after undercutting by AO for 2 hours. 126
6.6 Scanning electron micrographs of defects caused (a) by the presence of an antiblock particle near the polymer surface, and (b) by a dust particle. (c) Top view of the undercut cavity, after removing the SiO_2 deposit with adhesive tape. Samples had been subjected to undercutting by AO for 2 hours. 128
6.7 (a) Cross–section (yz plane) confocal micrograph through the centers of two defects in a 70 nm SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2 hours. (b) Planar (xy) view of the defect shown in (a). 129
6.8 Photograph of defects patterns on 15 cm^2 of 30 nm SiO_2–coated 13 μm PET film, obtained using iodine decoration method (see text). The defects in these samples were created by deliberate scratching (a), and by folding (b) the sample prior to AO exposure. 131
6.9 Schematic representation of the undercutting effect by AO in a polymer coated with a ceramic barrier (thickness of the coating is exaggerated for illustration purposes). 137

6.10 The principle of the optical beam path of a confocal microscope configuration. 139
6.11 Comparison of the transfer functions along the optical axis. 140
6.12 Scanning electron micrographs of defects in a (a) 70 nm, and (b) 300 nm thick SiO_2 coating, caused by the presence of dust particles on the polymer surface, after undercutting by AO for 2 hours. 142
6.13 (a) Cross-sectional confocal micrograph through the center of two defects in a 70 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2 hours; (b) planar view of the defects shown in (a); (c) cross-sectional confocal micrograph through the center of two defects in a 70 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 3 hours in pure microwave plasma. 143
6.14 Scanning electron micrograph, top view of the interior of a cavity in PET, underneath a coating defect; after having been exposed to AO for 2 hours, the SiO_2 coating was removed with adhesive tape. . . . 145
6.15 (a) Cross-sectional confocal micrograph through the center of a defect in the SiO_2 coating on PET due to the presence of an antiblock particle, after undercutting by AO for 2 hours; (b) planar view of the defect shown in (a). (c) Scanning electron micrograph of a similar defect in the same sample. 146
6.16 (a) Cross-sectional confocal micrograph through the centers of two pinhole defects and an antiblock particle, after undercutting by AO for 2 hours; (b) planar view of the features shown in (a). 147
6.17 Planar confocal micrograph of a string of pinhole defects, presumably caused by micro-discharges during the deposition process, after undercutting by AO for 2 hours. 148

6.18 Figure 10. (a) Cross-sectional view, and (b) planar view confocal micrographs at higher magnification of the string of defects shown in Fig. 9. 150

6.19 Planar view confocal micrograph of cracks in a 150 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2 hours. 151

7.1 Schematic representation of a defect in the coating. 159

7.2 Diffusion through a single defect. 160

7.3 Quantity of permeant, q_H/t transmitted (a) as a function of L, with $R_0 = 1$, $D = 1$, $\phi_0 = 1$; (b) as a function of R_0, with $L = 1$, $D = 1$, $\phi_0 = 1$. For comparison, we show the results of 3D computer simulations (ref. [16]), open symbols. 163

7.4 Equivalent defect radius, R_E, plotted as a function of a real defect size, R_0, for several film thicknesses, L (in μm): ■ - 1; □ - 6; ● - 13; ○ - 25; and ▲ - 100. 164

7.5 Permeation decrease factor, ρ, plotted as a function of f, the fraction of the total surface which is occupied by defects, for several values of R_0/L. Open symbols: present model; full symbols: from reference. [16] ○ = 0.08; □ = 0.18; Δ = 0.68. 166

7.6 (a) Examples of the evolution of radii, R, of undercut regions with etching time, t. (70 nm SiO_2 deposit on PET). (b) Statistical distribution of initial defect radii, R_0, in the 70 nm SiO_2 deposit on PET. 170

7.7 Defect density, n (Δ), and oxygen permeation rate (OTR) (■) versus plasma-deposited SiO_2 coating thickness, d, on 13 μm PET. 171

7.8 Defect density, n (Δ), and oxygen permeation rate (OTR) (■) versus plasma-deposited SiN coating thickness, d, on 13 μm PET. 172

7.9 Oxygen permeation rate (OTR) versus defect density for deposits with with $d > d_c$ (see text):(■) SiN/PET, (+) SiO_2/PET, present work; (o) Al/PET, from reference. [3] 173

7.10 Arrhenius plot for OTR through PET (♦), SiO_2/PET (▲), SiN/PET (■), SiO_2/PET/SiO_2 (▼) and SiN/PET/SiN (•) film systems, in the 25 °C – 50 °C temperature range. 177

7.11 Arrhenius plot for WVTR through PET (♦), SiO_2/PET (▲), SiN/PET (■), SiO_2/PET/SiO_2 (▼) and SiN/PET/SiN (•) film systems, in the 25 °C – 50 °C temperature range. 178

Liste des notations et des symboles

Acronymes

ATR	Réflexion total atténuée
ARXPS	Spectroscopie des photoélectrons émis par rayons–x avec résolution angulaire
AO	Oxygène atomique
BIF	Facteur d'amélioration de la barrière
C.E.D	Densité d'énergie de cohésion
CLSM	Microscopie confocale
EEDF	Fonction de distribution en énergie des électrons
IEDF	Fonction de distribution en énergie des ions
EMA	Microanalyse par microsonde électronique
ERD	Détection de la rétrodiffusion élastique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transforme de Fourrier
HMDSO	Héxaméthyldisiloxane
IR	Infrarouge
IRRAS	Spectroscopie infrarouge en absorption réflexion
LMP®	Réacteur pilote plasma
LO	Mode vibrational longitudinal optique
LEO	Basse orbite de la terre
MW	Fréquence microonde
MW/RF	Microonde/radio fréquence
OM	Microscopie optique
OTR	Taux de perméation d'oxygène
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma

PVD	Dépôt de vapeur physique
PET	Polyéthylène téréphthalate
PC	Polycarbonate
PI	Polyimide
RF	Radio fréquence
RIE	Gravure assistée par ions
SEM	Microscopie électronique en balayage
3D	Trois dimensions
TMDSO	Triméthyldisiloxane
TEOS	Tétraéthosyloxane
TEM	Microscopie électronique en transmission
TO	Mode vibrationel transversal optique
ULSI	Intégration en ultra-grande échelle
VASE	Ellipsométrie spectroscopique à angle variable
XPS	Spectroscopie des photoélectrons émis par rayon-x
WVTR	Taux de perméation de vapeur d'eau
A	Aire de la membrane

Symboles et abrviations

A_d	Paramètre caractéristique du volume occupé par le pénétrant pendant le saut diffusif
b	Affinité entre les microcavités et le pénétrant
$c(x)$	Concentration d'espèces dissoutes au point x
C_0	Concentrations de gaz dans la surface du polymère
C_h	Capacité de surface des microcavités
C_i	Concentration du pénétrant i dans la phase gaz
D	Coefficient de diffusion

d	Épaisseur des couches minces
d_c	Épaisseur critique des couches
d_p	Profundeur de pénétration d'un faisceau IR dans les matériaux
dn_j/dt	Taux de création des espèces actives dans le volume du plasma
E_i	Énergie moyenne des ions
E	Énergie
E_p	Énergie potentielle
$\overrightarrow{E}$	Champ électrique
E_n	Énergie des particules neutres
$E_{i,c}$	Énergie critique des ions
f_p	Fréquence de la tension périodique appliquée
f_{pi}	Fréquence des ions dans le plasma
H	Constante de dissolution de Henry
k	Constante caractéristique du réseau
k	Coefficient d'extinction
K	Constante
K	Fraction des gaz solubilisée à la surface du polymère
k_B	Constante de Boltzmann
l_c	Longueur caractéristique d'un saut diffusif d'une molécule dans le polymère
L	Épaisseur du polymère
m_i	Masse des ions
m_e	Masse des électrons
M_t	Quantité de pénétrant à l'intérieur de la membrane à l'instant t
M_∞	Quantité de pénétrant à l'intérieur de la membrane à l'état d'équilibre
n	Constante qui détermine le type de transport "Fickien ou non-Fickien"

$\widetilde{N}$	Indices de réfraction complexe
n	Densité des défauts dans la couche
n	Index de réfraction
n_{21}	Index de réfraction
N	Nombre total des défauts dans la couche
p	Pression
p_0	Pression partielle du pénétrant dans la partie amont de la membrane
p_L	Pression partielle du pénétrant dans la partie aval de la membrane
P	Perméabilité de la membrane
q	Quantité de matière ayant traversée la membrane
Q	Taux de perméation d'un gaz à travers un polymère revêtu ou non
R	Constante des gaz parfaits
r	Distance entre atomes
R_p	Composante parallèle au plan d'incidence du faisceau réfléchi
R_s	Composante perpendiculaire au plan d'incidence du faisceau réfléchi
R	Rayon des défauts dans les couches minces
$R(t)$	Évolution des rayons des défauts avec le temps de gravure
R_0	Rayon initial des défauts dans les couches minces
$\overline{R_0}$	Rayon initial moyenne des défauts
S_0	Facteur préexponential
S_a	Solubilité dans la phase amorphe
S_a	Solubilité dans la phase amorphe du polymère
D_a	Coefficient de diffusion dans la phase amorphe du polymère
S	Coefficient de solubilité du gaz à la surface du polymère
T	Température absolue

T_e	Température des électrons
T_s	Température du substrat
t	Temps
T_c	Température critique
T_m	Température à la laquelle s'effectue la solubilisation
V_b	Tension d'autopolarisation
v_1	Volume molaire du pénétrant.
V_f	Potentiel flottant sur la surface de l'échantillon
V_p	Potentiel plasma
V_{cc}	Tension continue
V_{ca}	Tension alternative
V	Volts
W	Puissance
Å	Angstron
χ_c	Degré ou taux de cristallinité du polymère
χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
Δ	Angle ellipsométrique
ΔH_s	Chaleur de solution
δ_1^2	C.E.D du pénétrant
δ_2^2	C.E.D du polymère
Δc	Différence de concentration d'un constituant entre les phases amont et aval
Δc	Différence de pression d'un constituant entre les phases amont et aval
ϵ	Constante caractéristique de la molécule pénétrante
ϕ_0	Concentration de gaz sur la surface amont de la membrane
ϕ_L	Concentration de gaz sur la surface aval de la membrane
ϕ_i	Concentration d'équilibre du pénétrant i en surface

ϕ_{ad} Concentration de molécules adsorbées dans les microcavités

ϕ_{ab} Concentration de molécules absorbées dans la matrice polymère

ϕ_a Fraction de phase amorphe du polymère

ϕ Concentration de gaz dans le polymère

φ Flux de particules

μ_0 Constante

ν Fraction volumique de polymère dans le mélange polymère-pénétrant

ω Probabilité de réussite du saut

ρ_d Poids spécifique du pénétrant

σ Portée du potentiel

Θ Angle d'incidence de la lumière dans l'échantillon

Ψ Angle ellipsomètrique

Liste des tableaux

2.1 Classification des membranes. 21

4.1 PECVD deposition parameters for SiO_2 and SiN layers. 63

5.1 Summary of d_c and BIF values for O_2 and H_2 permeants, and for the two barrier types. 109

7.1 Apparent Activation Energies for OTR and WVTR through PET with Different SiO_2 and SiN Coating Architectures. 176

CHAPITRE 1

Introduction et organisation de la thèse

1.1 Introduction

Depuis longtemps l'industrie de l'emballage, alimentaire et pharmaceutique, a recouru aux films de polymères pour assurer le conditionnement de ses produits. Ces films offrent certains avantages tels que la souplesse, la facilité de mise en oeuvre et, bien sûr, un moindre coût. Malgré, l'évolution de l'industrie du polymère vers des produits de plus en plus performants, ces films sont encore faibles sur certains critères exigés par ces industries. Parmi les défauts inhérents à leur nature, on peut citer la faible tenue mécanique en température et la perméabilité aux gaz comme l'oxygène et la vapeur d'eau. Afin de pallier à ce dernier défaut, les polymères sont revêtus avec une couche mince barrière. Cela a débuté dans les années 50 avec le dépôt d'une couche mince d'aluminium, mais après, d'autres métaux comme le palladium et le zinc ont commencé à être utilisés. Les polymères métallisés (surtout à l'aluminium) ont montré une bonne efficacité vis-à-vis des propriétés barrière aux gaz, ce qui justifie leur présence sur le marché d'emballage jusqu'à nos jours. Les techniques couramment utilisées pour déposer ces couches métalliques sont l'évaporation, thermique ou par faisceau d'électrons, et la pulvérisation cathodique.

Pour des raisons que nous verrons au prochain paragraphe, les nouvelles tendances dans l'industrie de l'emballage sont focalisées sur des couches barrières minces et transparentes. Mais, pour avoir une réduction du taux de perméation à travers un polymère, revêtu avec une couche de l'ordre de 100 à 1000 fois plus mince que son épaisseur, on doit recourir à des matériaux avec d'excellentes propriétés de barrière. De telles propriétés sont obtenues en utilisant des oxydes. Par exemple, il est bien connu que l'oxyde de silicium (SiO_2) possède une faible perméa-

bilité pour plusieurs gaz. À la température ambiante, il est légèrement perméable au néon et à l'hydrogène, et imperméable à l'argon, l'oxygène, l'eau, l'azote, le krypton et le xénon.[1] Néanmoins, les couches minces de ces matériaux n'ont pas forcément les mêmes propriétés de barrières que les matériaux massifs équivalents.

Parmi les avantages des couches barrières transparentes, dont les propriétés de barrières qui sont similaires à celles des couches métalliques, la transparence, qui nous permet de voir les produits emballés ; comme il s'agit de couches diélectriques, les produits emballés peuvent aller directement au four microondes, ce qui n'est pas le cas des emballages utilisant les couches métalliques. Enfin, l'un des principaux avantages de ces matériaux est la recyclabilité des polymères revêtus.

Les principales couches minces transparentes utilisées par l'industrie de l'emballage sont l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de magnésium (SiO_2, Al_2O_3, et MgO). Les techniques commerciales disponibles pour déposer ces couches sont l'évaporation thermique ou par faisceau d'électrons, la pulvérisation, et le dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Malgré l'intérêt commercial considérable des couches barrières (autant pour les couches transparentes que pour les opaques), la littérature traitant des propriétés de barrières de ces matériaux, n'est pas abondante. Néanmoins, quelques études expérimentales et théoriques sur les propriétés de la perméation des polymères revêtus par des couches métalliques, principalement l'aluminium[2–6] déposé par évaporation, ainsi que pour des couches transparentes déposées par plasma,[7–9] par évaporation[10–12] et par pulvérisation,[10,13] ont été réalisées.

On doit noter ici, que les conditions de dépôt, les épaisseurs des couches, ainsi que les conditions de mesure de la perméation (température et humidité relative, HR) sont différentes pour chaque travail trouvé dans la littérature. Étant donne le dégré de difficulté à mesurer les faibles épaisseur de ces couches avec une bonne précision, il est important de tenir compte la technique expérimentale utilisée pour cela. De ce fait, la comparaison des valeurs de la perméation à l'oxygène (OTR) et

à la vapeur d'eau (WVTR) entre les différents auteurs, doit être faite en prenant certaines précautions. Afin d'éviter une fausse interprétation, au lieu de comparer l'OTR ou WVTR directement, on peut par exemple comparer l'efficacité des couches à réduire la perméation. Pour ce faire, on utilise le facteur d'amélioration de la barrière, BIF (pour barrier improvement factor), défini comme le taux de perméation du polymère vierge divisé par celui du polymère revêtu.

Concernant les couches métalliques, Prins et Herman[2] et Jamieson et Windle[3] ont développé des modèles analytique approximatif et numérique, respectivement, pour calculer le flux de gaz à travers les défauts dans les couches d'aluminium déposées sur un polymère. Le modèle de Prins et Herman[2] n'est valable que pour des épaisseurs de polymère plus grandes que 0.3 fois le rayon des défauts, et pour une fraction de surface du polymère non revêtu, à cause des défauts, beaucoup plus petite que l'unité. Jamieson et Windle[3] ont mesuré la perméation du polyéthylène terephthalate (PET) de 12 μm d'épaisseur, revêtu avec une couche d'aluminium. Une réduction de 100 fois de l'OTR était trouvée (mesures faites à 20 °C). Ils ont aussi déterminé la densité de défauts en fonction de l'épaisseur des couches, par microscopie optique avec une illumination en transmission. Des calculs de l'OTR avec leur modèle numérique, en utilisant la distribution et la taille des défauts observées, s'accordent bien avec les valeurs de l'OTR mesurées expérimentalement, et avec les résultats du modèle de Prins et Herman.[2] L'épaisseur des couches d'aluminium a été mesurée par fluorescence des rayons x, par diffraction des rayons x et par mesure de la résistance électrique.

Une investigation de l'OTR à travers le PET de 12 μm d'épaisseur, et du WVTR à travers le polypropylène orienté (OPP) de 20 μm d'épaisseur, revêtus avec une couche d'aluminium a été menée par Weiss et al.[6] Le système Al/PET a donné une réduction de 100 fois pour l'OTR (mesurée à 23 °C, et à 75 % de HR), alors que le WVTR (mesurée à 23 °C, et à 100 % de HR) sur Al/OPP a présenté une réduction de 10 fois. L'OTR diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches,

dans la région de faible épaisseur, mais en augmentant davantage l'épaisseur aucun changement n'a été observé. Les auteurs mentionnent que la principale cause de la perméation d'oxygène et de la vapeur d'eau dans les polymères revêtus doit être la présence de défauts dans les couches d'aluminium. L'épaisseur des couches a été estimée par la mesure de la densité optique.

Concernant les études expérimentales et théoriques sur des couches barrière transparentes, Missiano et al[10] ont étudié l'OTR et le WVTR à travers l'OPP de 20 μm d'épaisseur, revêtu avec une couche de SiO_x. Les couches barrières étaient déposées par évaporation du SiO par faisceau d'électrons en présence d'oxygène, dans un système pour des films en continu (rouleau à rouleau), et aussi sur des feuilles stationnaires par PEVCD à partir d'un mélange de tétraméthosyloxane (TEOS) et d'oxygène. Les couches déposées dans le système en continu ont montré une réduction de 5 et de 10 fois à l'OTR et au WVTR, respectivement. Pour le cas de feuilles d'OPP revêtues par plasma, la réduction fut de 35 et de 12 pour l'OTR et le WVTR, respectivement. Cependant, les auteurs n'ont pas mentionné la température et l'humidité relative auxquelles les mesures de l'OTR et du WVTR ont été réalisées. L'épaisseur des couches a été mesurée par des techniques optiques sur des échantillons de silicium cristallin utilisés comme référence.

Krug[11] a aussi étudié l'OTR des couches de SiO_x déposées par évaporation de SiO par faisceau d'électrons en présence d'oxygène. Dans ce cas, les couches étaient déposées dans un système en continu sur des films de PET de 12 et de 19 μm d'épaisseur et de 1.2 mètre en largeur. Des réductions à l'OTR de 50 et 25 fois ont été observées pour le PET de 12 μm et de 19 μm d'épaisseur, respectivement. L'OTR diminue quand x passe de 2 à 1.5. Les couches stoechiométriques ont présenté une structure poreuse et beaucoup de fissures, et aucune barrière à la perméation des gaz. Aucune variation des valeurs de l'OTR n'a été observée pour des mesures faites entre 0 % et 80 % d'humidité relative. L'épaisseur des couches, mesurée par une technique optique, variait entre 80 et 120 nm.

Izu et al[7] ont étudié l'OTR et le WVTR à travers le PET de 12 μm d'épaisseur et 30 cm de largeur, revêtu par du SiO_x dans un système en continu. Les couches ont été déposées par un plasma microonde (2.45 GHz) en utilisant un mélange de silane et un oxydant, non spécifié dans l'article. Des réductions d"nviron 100 fois à l'OTR (mesurée à 25 °C et 0 % d'humidité relative) et de 60 fois pour le WVTR ont été rapportées. L'OTR diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche jusqu'à une valeur minimale (BIF = 200) pour des couches avec une épaisseur autour de 12 nm. Cependant, ils n'ont pas mentionné comment l'épaisseur des couches a été mesurée.

Les propriétés de barrière d'un système multicouche ont été étudiées par Affinito et al,[14] système composé d'un substrat de PET (50 μm d'épaisseur), d'une couche acrylique (1 μm), d'une couche de Al_2O_3 (25 nm), et d'une couche acrylique (0.24 μm) par dessus. Les couches ont été déposées dans un système en continu qui contient des évaporateurs, des cathodes pour pulvérisation et des lampes à ultraviolet (UV). Les couches acryliques, déposées à partir d'un monomère, sont réticulées par irradiation UV, alors que le dépôt d'Al_2O_3 a été fait par la pulvérisation réactive. Cette structure "sandwich" a présenté une réduction de 2000 fois de l'OTR, et de 350 fois du WVTR. Le but de la première couche acrylique était de rendre la surface du PET lisse, et donc d'éliminer, au moins en partie, la formation de défauts causés par rugosité de la surface du PET.

L'effet de l'adhérence de couches minces barrières déposées par PECVD et par PVD (évaporation) sur les propriétés de barrière à été étudié par Felts.[15] Les couches PECVD de SiO_x ont été déposées à partir d'un mélange de tétraméthyldisiloxane (TMDSO), d'oxygène et d'hélium, dans un magnéto plasma à 40 kHz, alors que les couches de SiO_x et Al_2O_3 déposées par évaporation, provenaient de différents fabricants. Le substrat utilisé pour le dépôt des couches évaporées fut le PET de 13 μm, tandis que les couches plasma ont été déposées sur le PET, sur l'OPP et sur le nylon bi-orienté (BON). L'OTR a aussi été mesurée lorsque le

polymère revêtu était soumis à une force d'étirement. En variant la force, Felts a mesuré l'étirement maximal auquel la couche résiste sans perte de son état barrière. Les couches déposées par plasma étaient étirées jusqu'à 4.8 % avant de perdre leurs qualités barrière, alors que celles déposées par évaporation perdaient leurs propriétés barrière pour des étirements entre 0.8 et 1.2 %. Il explique cette performance des couches déposées par plasma, par une meilleure adhérence des couches au substrat, mais aucune mesure d'adhérence n'a été réalisée pour confirmer cela. Cet auteur propose aussi un modèle, qui montre que la perméation de l'oxygène en fonction de l'épaisseur des couches peut être divisée en trois régions : (i) une région de nucléation, pour des couches de faible épaisseur ($0 \leq d \lesssim 20$ nm) ; (ii) une région de barrière conventionnelle, pour les couches avec une épaisseur intermédiaire (20 nm $\lesssim d \lesssim$ 200 nm) ; et (iii) une région de défaillance (pour les couches plus épaisses, $d > 200$ nm), causée par les contraintes dans les couches, dues aux problèmes d'adhésion au substrat, ou à cause de contraintes thermique, differentielles lors du processus de dépôt. La gamme d'épaisseur comprise dans chacune de ces régions dépend de la technique de fabrication des couches, de leur chimie, et du type de substrat, les valeurs montrées s'applicant au cas des couches PECVD sur PET. Il était mentionné aussi, que la perméation résiduelle observée pour les couches dans la région de barrière conventionnelle est reliée aux défauts présents dans les couches.

Rossi et Nulman[16] ont développé un modèle théorique pour calculer l'OTR à travers les polymères revêtus avec une couche barrière. Dans ce modèle, ils considèrent que la perméation aux gaz ne se fait que par les défauts dans la couche. En considérant que les défauts ont une forme circulaire, ils ont résolu l'équation de diffusion avec une symétrie cylindrique, pour trouver une solution analytique pour deux situation limites : quand les défauts sont très petits par rapport à l'épaisseur du polymère, et pour le cas opposé, c'est à dire, pour des grans défauts. Pour des conditions intermédiaires, l'équation à été résolue numériquement. Leurs résultats

montrent que plusieurs défauts de faible dimension dans une couche mince barrière compromettent plus les propriétés de barrière, que quelques défauts de grande taille, ayant une surperficie totale égale à celle des petits défauts. Ce modèle permet aussi de calculer, par solution numérique, la diffusion à travers les défauts avec une géométrie quelconque.

Dans un article de synthèse bibliographique, Chatham[17] présente une comparaison de la performance des couches barrières obtenues par une dizaine de laboratoires. Il présente aussi certains des problèmes qui doivent être résolus afin de pouvoir fabriquer des couches minces barrières plus performantes, ainsi que des questions scientifiques non-résolues au moment de la redaction de son article.

1.2 Contexte du travail et problématique

La présence de défauts et d'inhomogèneités est bien connu dans le domaine des couches minces déposées par des méthodes sous vide. Les imperfections dans ces couches sont causées par plusieurs facteurs : la présence des particules de poussière sur la surface du substrat avant le processus de dépôt, l'effet géométrique comme l'ombrage causé par la rugosité du substrat pendant la croissance des couches. Ce dernier peut aussi créer des nanopores à l'intérieur de la couche. Dépendant des conditions expérimentales utilisées pour les dépôts sous vide, il peut aussi y avoir formation de nano particules en phase gazeuse, particules qui peuvent se déposer sur la couche en croissance, ainsi occasionnant la formation de défauts. De plus, lors de la fabrication de polymères commerciaux, les manufacturies ajoutent des particules dites "antibloquantes" pour augmenter la rugosité de surface, afin de réduire l'adhésion et la friction entre deux feuilles de polymère en contact. Outre l'effet d'ombrage cité ci-dessus, ces particules développent aussi des contraintes locales dans la couche en croissance, ce qui peut constitue une source probable pour la formation de défauts dans les couches déposées.

Étant donné l'importance des défauts en limitant l'efficacité des propriétés de barrière des couches (tant pour les couches opaques que pour les transparentes), il est donc fondamental d'avoir des méthodes qui nous permettent de mettre en évidence ces défauts afin de les combattre. Dans le cas des couches barrières opaques (par exemple, l'aluminium), cela se fait avec une certaine simplicité par microscopie optique en transmission.[3] Cependant, la mise en évidence des défauts reste un défi considérable pour le cas des couches minces transparentes déposées sur des polymères, eux aussi, transparents.

Plusieurs auteurs[3,7-9,13,15,18] rapportent que la perméation diminue avec l'augmentation de l'épaisseur des couches déposées, et qu'elle tend à une valeur minimale pour des couches épaisses. Cela est probablement une conséquence de l'épaisseur minimale "critique", d_c, nécessaire pour couvrir complètement la surface du polymère. Felts [19] et Chatham,[17] ont signalé que la valeur de d_c peut dépendre de plusieurs facteurs comme, par exemple, la rugosité de la surface du polymère, la chimie des couches, la méthode de fabrication des couches utilisée. Néanmoins, des travaux antérieurs réalisés dans ce laboratoire par Klemberg-Sapieha et collaborateurs[18] indiquent que d_c pour un matériau donné est grossièrement la même pour l'OTR et pour le WVTR. Ainsi, des études supplémentaires sur la dépendance de d_c pour différents matériaux déposés par différentes techniques et soumis à différents pénétrants sont nécessaires.

Il est nécessaire aussi de déterminer s'il y a une relation entre la formation de défauts dans la couche et la rugosité du substrat, et d'étudier l'effet sur les propriétés de barrière du polymère revêtu.

Il existe donc un grand nombre de questions importantes concernant la compréhension des propriétés de barrière des polymères revêtus. Dans ce travail, réalisé au laboratoire de procédés plasma (LPP), nous avons entrepris une étude des propriétés barrière de couches minces transparentes déposées par plasma, en essayant de trouver des réponses aux questions citées ci-dessus. Cette étude comprend des

caractérisations structurale et fonctionnelle des couches barrières par une variété de techniques, disponibles au sein du Groupe de Couches Minces (GCM) au département de génie physique et de génie des matériaux à l'École Polytechnique, l'Université de Montréal et l'Université McGill. Cet aspect multidisciplinaire du projet nécessite la participation de plusieurs intervenants avec des spécialités accrues dans un domaine de recherche particulier.

Je tiens à mentionner ici le travail de ceux qui on collaborés pour la réalisation de ce projet. Ce qui est pour l'étude de l'interphase (présentée au chapitre 4), j'ai partagé la réalisation de ce travail avec le Dr. Norbert Schühler. Je souligne également, la collaboration du professeur Mark Andrews (Département de Chimie, Université McGill) dans l'interprétation des mesures de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR) ; du Dr. Subhash Gujrathi (Laboratoire de Physique Nucléaire, Université de Montréal) pour la réalisation des mesures et pour la participation dans l'interprétation des résultats de la détection de la rétrodiffusion élastique (ERD). Je souligne également la participation du Dr. Mohamed Latrèche et du Dr. Grzegorz Czeremuszkin (Polar Materials Inc.) dans l'étude des propriétés de barrière; dans le développement de techniques pour la détection de défauts; ainsi que dans le développement d'un modèle mathématique pour calculer la perméation de gaz à travers les polymères revêtus par des couches barrières (présentés aux chapitres 5 et 7). Je dois souligner aussi la participation de Gilles Dennler et Mme. Josiane Chasle, pour la collaboration dans la réalisation de la microscopie confocale, présentée au chapitre 6.

1.2.1 Objectifs

Les travaux présentés dans cette thèse représentent une contribution à un domaine de recherche sur l'emballage d'aliments et des produits pharmaceutiques, à celui de couches optiques et de revêtement protecteurs pour des écrans plats, domaines en pleine expansion. Il est à noter que les propriétés barrière exigées par

ces industries sont de plus en plus rigoureuses. Comme nous l'avons vu dans la section précédente, des questions importantes doivent être résolues afin de pouvoir fabriquer des couches barrière ayant les propriétés requises.

Cela exige des travaux très approfondis sur la physique des surfaces, sur la fabrication et de la caractérisation des couches, et sur modélisation de la perméation à travers ces couches, ce qui est l'objet de ce projet de doctorat.

L'objectif général de cette thèse est donc d'étudier les propriétés de barrières de différents matériaux déposés sur le PET par différentes excitations plasma, et soumis à deux pénétrants différents : un gaz non polaire, l'oxygène, et un gaz polaire, la vapeur d'eau.

Pour ce faire, nous nous sommes donnés quatre objectifs spécifiques, chacun abordant des aspects particuliers des propriétés de barrière des couches minces déposées par plasma :

Objectif 1 : Une étude des propriétés de l'interphase SiO_2- et SiN-PET par différentes techniques.

Objectif 2 : Une étude des propriétés de barrière contre la perméation de l'oxygène et de la vapeur d'eau dans le PET revêtu avec des couches de SiO_2 et SiN, déposées par plasma microonde (MW), radiofréquenciel (RF) et double fréquence (MW/RF).

Objectif 3 : Développement de techniques qui nous permettent la visualisation et la caractérisation de défauts de la taille du μm ou submicronique dans les couches minces transparentes, déposées sur des polymères transparents, ou partiellement absorbats.

Objectif 4 : Développement d'un modèle mathématique simple pour calculer la perméation de gaz à travers les polymères revêtus par une couche barrière.

1.3 Organisation de la Thèse

La présentation de cette thèse suit les objectifs spécifiques énoncés dans la section précédente. Elle est composée presqu'en totalité par des articles publiés, ou soumis à des revues avec comité de lecture. Cependant, nous nous sommes efforcés de rendre la présentation aussi uniforme que possible. Chaque article, rédigé en anglais, est précédé d'un sommaire en français. Dans la Figure 1.1, nous présentons un diagramme qui résume des travaux effectués pour atteindre chacun des objectifs cités ci-dessus, alors que celui présenté dans la Figure 1.2 montre la corrélation entre les résultats des travaux effectués pour la réalisation de chacun des objectifs.

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés de barrière des couches d'oxyde de silicium (SiO_2) et de nitrure de silicium (SiN) déposées sur le polyéthylène therephthalate (PET).

La première section de ce chapitre présente, en quelque sorte, une revue de la littérature sur le sujet. Nous avons choisi seulement les contributions expérimentales et théoriques que nous avons jugées pertinantes ; il ne s'agit donc pas d'une revue exhaustive de la littérature.

Le chapitre 2 est dédié aux notions de base du transport de gaz dans les polymères. Ce transport étant le principal objet de cette étude, nous nous intéresserons particulièrement à ce phénomène, connu sous la dénomination de perméation gazeuse. Nous définirons la perméabilité d'un polymère par un gaz en nous appuyant sur le principe de solution-diffusion. Pour cela, nous discuterons en détail les phénomènes de solubilisation et de diffusion qui en sont la source grâce à un aperçu sur les modèles théoriques conçus à leur sujet.

Les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de cette thèse sont résumées au chapitre 3. Les bases théoriques et les détails expérimentaux pour les trois techniques les plus utilisées sont présentés : la technique plasma en double fréquence, les techniques de mesure de la perméation, et la technique d'ellipsométrie

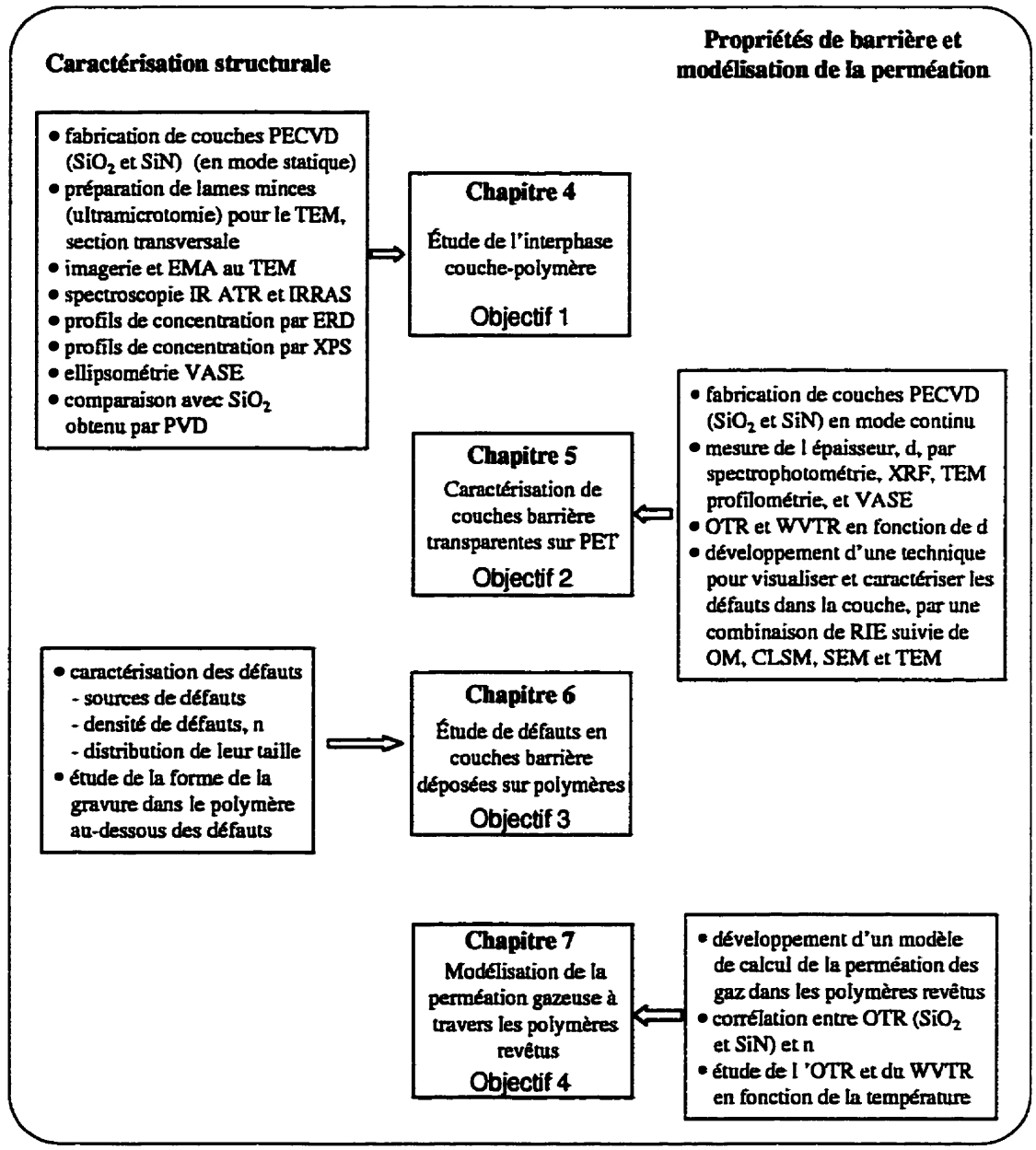

FIG. 1.1 – Résumé des travaux effectués pour atteindre chacun des objectifs.

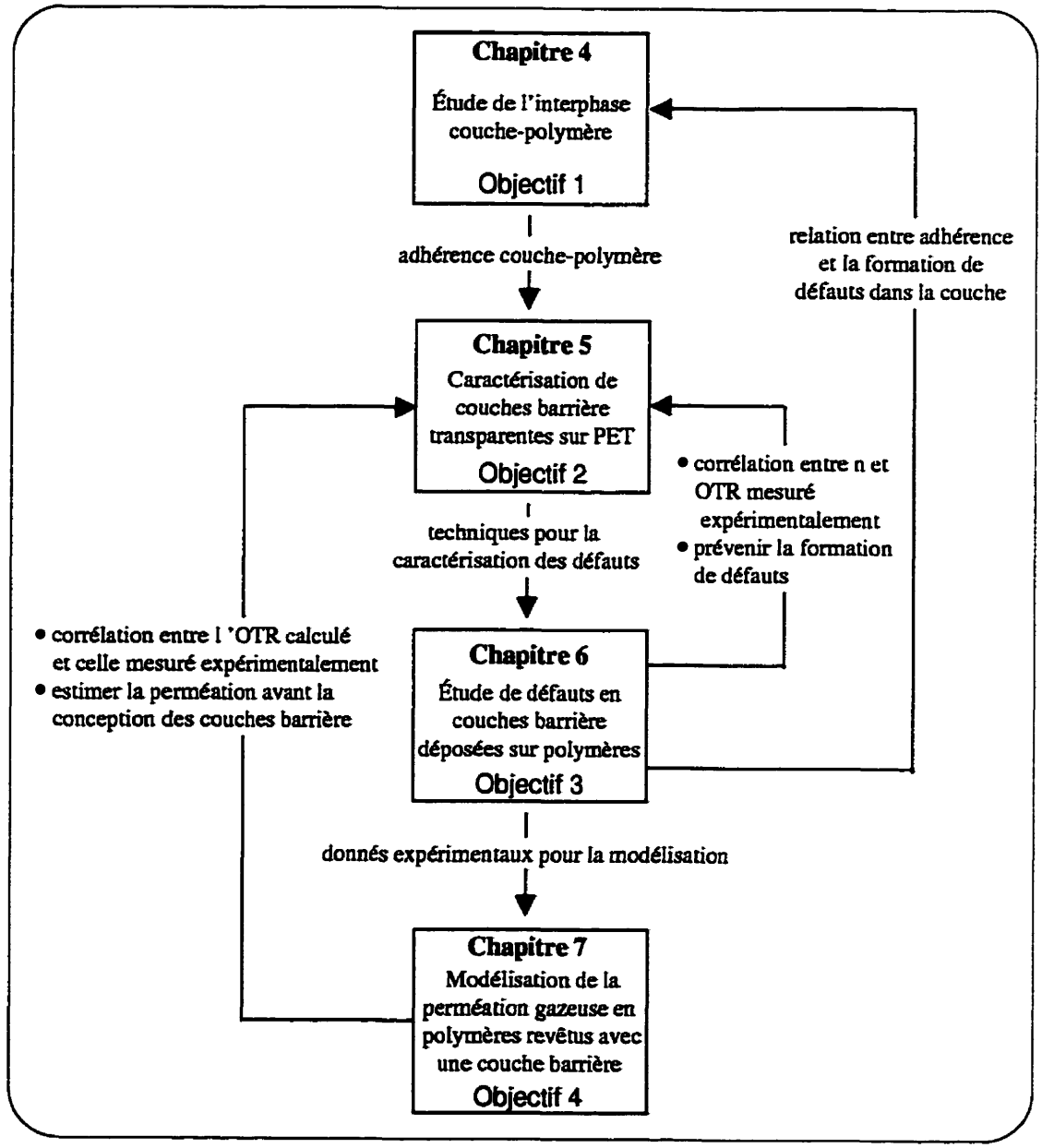

FIG. 1.2 – Corrélation entre les résultats des travaux effectués pour la réalisation de chacun des objectifs.

spectroscopique à angle variable. Les conditions expérimentales pour les autres techniques de caractérisation utilisées au long de ce travail, sont sommairement décrites dans les sections de méthodologie expérimentale de chaque article présenté ici.

Le chapitre 4 concerne l'étude des propriétés de l'interphase couche-polymère par plusieurs techniques. Nous nous sommes intéressés à savoir la largeur, ainsi que la nature chimique de cette région, pour des couches déposées par deux méthodes différentes : La technique de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), et la technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Ces paramètres nous fournissent des informations importantes sur l'adhérence des couches au substrat, aspet fondamental pour la compréhension des propriétés de barrières dans les systèmes couche-substrat.

Les propriétés de barrière du PET revêtus sont présentées au chapitre 5. Nous étudions l'évolution de la barrière à la perméation par l'oxygène et par la vapeur d'eau en fonction de l'épaisseur des couches déposées. Cela, pour le PET revêtu avec couches de SiO_2 ou de SiN déposées par plasma microonde (MW), un plasma radiofréquence (RF) et un plasma en double fréquence (MW/RF). Nous faisons une comparaison entre l'OTR de nos couches déposées par plasma MW/RF avec des couches de SiO_x déposées par PVD et PECVD de différents auteurs dans la littérature. Étant donné la difficulté de mesurer l'épaisseur des couches ultra minces transparentes sur le PET, on présente aussi une étude comparative de la mesure d'épaisseur de ces couches par cinq différentes techniques.

Dans le chapitre 6 nous présentons les techniques développées pour visualiser et pour caractériser les défauts dans les couches barrières déposées sur polymères. Ces techniques basées sur la gravure par ions réactifs, suivie d'analyses par microscopies optique et électronique, nous ont permis d'effectuer la caractérisation de défauts dans ces couches, tant au niveau microscopique qu'au niveau macroscopique. Nous présentons aussi une étude des défauts par la microscopie confocale. Ces techniques

nous ont permis d'étudier la forme de la gravure du polymère au-dessous des défauts dans la couche barrière.

Le chapitre 7 traite du modèle mathématique pour calculer la perméation de gaz dans les couches barrières déposées sur polymères. Dans ce modèle on suppose que les couches sont imperméables, et que la perméation dans le système couche-substrat ne se donne que par le transport à travers les défauts dans la couche. La perméation est donc dérivée par une simple interprétation géométrique de la diffusion près des défauts. Pour des défauts avec une forme circulaire, elle peut être calculée en utilisant une valeur moyenne pour la taille des défauts, ou en utilisant une distribution statistique de leur taille. Mais, le modèle nous permet aussi de calculer la perméation pour des défauts avec une géométrie quelconque. Dans ce chapitre nous présentons également une corrélation de la densité de défauts dans les couches de SiO_2 et de SiN avec l'OTR (toutes les deux obtenues expérimentalement) en fonction de l'épaisseur des couches, ainsi qu'une étude de l'OTR et du WVTR en fonction de la température pour des PET revêtus avec couches de SiO_2 ou de SiN, d'un côté ou sur les deux côtés.

Une discussion générale, et les conclusions sont présentées au chapitre 8.

1.4 Autres publications reliées aux travaux présentés dans la thèse

En plus des articles présentés dans cette thèse, l'auteur à aussi participé à plusieurs autres publications, cités dans ce qui suit.

Publication dans une revue avec comité de lecture :

A.S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin, M. Latrèche, M.R. Wertheimer
"A Study of Defects in Ultra-Thin Transparent Coatings on Polymers"
Appl Phys A **68**, 103 (1999).

Publications dans des compte-rendus de conférences:

N. Schühler, A.S. da Silva Sobrinho, J. E. Klemberg-Sapieha, M. Andrews, and M. R. Wertheimer
"ATR-FTIR Spectroscopic Studies of PET Coated with Thin SiO_2 Barrier Layers"
39th Annual Technical Conference Proceedings, Society of Vacuum Coaters (SVC) (1996). p.285 - 289, Philadelphia PA

N. Schühler, A. S. da Silva Sobrinho, J. E. Klemberg-Sapieha, M. Andrews, and M. R. Wertheimer
"Interphase Characterization of Silicon-Based Barrier Layers on PET"
American Chemical Society (ACS) Spring Meeting(1997), April 13 - 17 , San Francisco CA.

A.S. da Silva Sobrinho, M. Latrèche, G. Czeremuszkin, J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer
"Transparent Barrier Coatings on PET by Single-and Dual-Frequency PECVD"
41st Annual Technical Conference Proceedings, SVC (1998). April 18 - 23, Boston MA, p. 115 - 120.

A.S. da Silva Sobrinho, A. Bergeron, N. Schühler, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, M. Andrews, and M. R. Wertheimer
"Interphase Characterization of Silicon-Based Barrier Layers on PET"
41st Annual Technical Conference Proceedings, SVC (1998), April 18 - 23, Boston MA, p. 121 - 126.

A.S. Da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin, M. Latrèche, and M. R. Wertheimer

"Study of Defect Numbers and Distributions in PECVD SiO_2 Transparent Barrier Coatings on PET"
MRS Fall Meeting Symposium Proceedings(1998), Nov. 30 - Dec. 04, Boston MA.

G. Czeremuszkin, M. Latrèche, A.S. da Silva Sobrinho, and M.R. Wertheimer
"Simple Model of Oxygen Permeation Through Defects in Transparent Barrier Coatings"
42nd Annual Technical Conference Proceedings, SVC (1999), April 17 - 22, Chicago IL.

A. S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin, M. Latrèche, and M.R. Wertheimer
"Detection and Characterization of Defects in Transparent Barrier Coatings"
42nd Annual Technical Conference Proceedings, SVC (1999), April 17 - 22, Chicago IL.

A. S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin, M. Latrèche, and M. R. Wertheimer
"A Study of Defect Numbers and Distributions in Pecvd SiO_2 and SiN Transparent Barrier Coatings on Pet: Their Relationship with Gas Permeation"
14th International Symposium on Plasma Chemistry, ISPC (1999), Aug 2 - 6, Praha Czech Republic

Conférences sans compte rendus:

NATO Advanced Study Institute on "Plasma Treatments and Deposition of Polymers":
"Interphase Characterization of Silicon-Based Barrier Layers on PET"
May 19 - June 2, (1996), Acquafredda di Maratea - Italy

44^{th} National Symposium of AVS

"Transparent Barrier Coatings on PET by Dual-Frequency PECVD"

Oct 20 - 24, (1997), San Jose CA

UNY-VAC AVS Polymer Surface Symposium

"Interphase Characterization of Silicon-Based Barrier Layer on PET"

May 18 - 22 (1998), Buffalo NY

CHAPITRE 2

Perméation Gazeuse

2.1 Utilisation des membranes

Les membranes sont utilisées de façon courante pour effectuer la séparation des constituants d'un mélange, qui peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse. Dans chaque cas les mécanismes mis en jeu sont différents, aussi peut-on classer les membranes selon leurs caractéristiques (en particulier la dimension des pores qu'elles ont à séparer, le mécanismes de transport qui interviendront dans cette opération et la nature du processus physique utilisé).

On peut schématiquement représenter le processus de perméabilité par la Figure 2.1. Sur ce schéma, on distingue deux phases séparées par une membrane. Sous l'effet d'une force motrice, des particules de la phase située en amont vont traverser la membrane et passer dans l'autre phase. Cette force motrice se manifeste sous différentes formes. Ce peut être une différence de concentration, Δc, ou de pression, Δp, d'un constituant entre les phases amont et aval. Dans certains cas, c'est un champ électrique, $\vec{E}$, qui est à l'origine du déplacement de particules. Dans tout les cas, cette force motrice impose le transfert de matière d'un côté à l'autre de la membrane selon une direction. Un flux de particule s'établit alors.[20] Ce flux diffusif est défini par la quantité de matière ayant traversé la membrane par unité d'aire et de temps.[20]

$$J = q/At \tag{2.1}$$

Où, q est la quantité de matière ayant traversé la membrane (cm^3) ; A est l'aire de la membrane, et t est la durée de transfert.

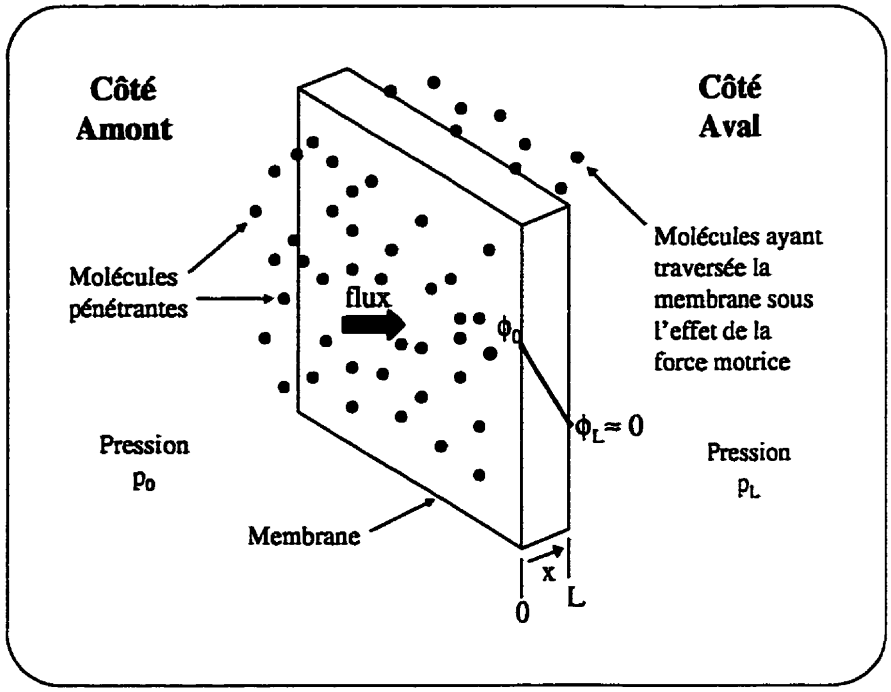

FIG. 2.1 – Principe de la diffusion dans les membranes.

Les membranes se différencient suivant leur structure (poreuse ou dense) et leurs propriétés chimiques. Une classification des membranes selon la dimension des pores, leur domaine d'utilisation et le mécanisme de transition dont elles sont le siège est présentée au tableau 2.1.[21] Dans la classification proposée, ces membranes poreuses sont généralement minérales, alors que les denses sont constituées de matière organique.

Dans les membranes dense il y a la classe des polymères pour lesquels la notion des pores macroscopiques ne s'applique pas. Pour ces membranes, le flux dépend totalement de l'interaction solide-pénetrant. Elles sont principalement utilisées en perméation gazeuse et le mécanisme de transport le plus répandu est celui de la solution-diffusion. Comme les membranes utilisées dans le cadre de cette étude sont des polymères, ce principe sera détaillé dans le prochain paragraphe.

TAB. 2.1 – Classification des membranes.

Diamètre des pores d_p	Application	Nature des constituants	Force motrice	Effet utilisé	Mécanisme de transition
Macropores $d_p > 500$Å	Micro-filtration	liquide ou solide	Δp	Tamis moléculaire	flux visqueaux diffusion en volume
Mésopores d_p de 10 Å à 500 Å	Ultra-filtration	liquide	Δp	Tamis Moléculaire	Knudsen, Diffusion capillaire ou le long des pores
	Osmose inverse				
	Pervaporation	liquide, gaz	Δc		
	Dialyse	liquide			
Micropores $d_p < 20$ Å	Pervaporation	liquide, gaz	Δc	Tamis moléculaire + interactions solide-pénétrant	Diffusion activée
	Osmose inverse	liquide	Δp		
	Electro-dialyse		$\vec{E}$		
Membranes denses	Perméation gazeuse	gaz	Δp	interaction solides pénétrant	solution-diffusion

2.2 Principe de solution-diffusion

C'est le modèle le plus répandu pour décrire le transport à travers des membranes polymères denses.[22] Ces membranes ne contiennent pas de passages établis de façon continue pour les espèces pénétrantes. C'est l'agitation thermique des segments de chaînes polymères qui crée à un endroit et un moment donnés, un passage pour le pénétrant. Les molécules diffusent dans la matrice suivant la direction imposée par les différences de concentration de gaz entre les parties amont et aval (Figure 2.1). Ce phénomène engendre des modifications dans la nature chimique des polymères. Elles proviennent de la "solution" du gaz à la surface du polymère et à sa diffusion à travers la membrane. Si l'on reprend l'équation 2.1 définissant le

flux à travers une membrane, on peut donner une nouvelle expression du flux par analogie avec les transferts de chaleur.[2]

$$J = -D\frac{\partial \phi}{\partial x} \tag{2.2}$$

Où, D est le coefficient de diffusion, et $\partial\phi/\partial x$ est le gradient de concentration dans la membrane.

Le transfert de masse à l'intérieur de la membrane est proportionnel au gradient de concentration pris normalement à la section. Si le profil de concentration est linéaire (Figure 2.1) :

$$J = -D\frac{\phi_L - \phi_0}{L} \tag{2.3}$$

Où, ϕ_0 et ϕ_L est la concentration de gaz sur les surfaces amont et aval de la membrane, L est l'épaisseur de la membrane.

On peut avancer que la concentration de gaz à la surface de la membrane est proportionnelle à la concentration même de ce pénétrant dans la phase gazeuse, soit ;

$$\phi_i = KC_i \tag{2.4}$$

Où, ϕ_i est la concentration d'équilibre du pénétrant i en surface, C_i est la concentration du pénétrant i dans la phase gaz, et K est la fraction des gaz solubilisée à la surface du polymère.

Il existe également une relation de proportionnalité entre ϕ et la pression partielle du gaz pénétrant notée ;

$$\phi = Sp \tag{2.5}$$

S est le coefficient de solubilité.

En reprenant 2.3 et 2.4, on peut aboutir à l'expression ;[23]

$$J = DS\frac{p_0 - p_1}{L} \tag{2.6}$$

p_0 et p_L : pressions partielles du pénétrant dans la partie amont et aval, respectivement.

Dans la plupart des cas la pression partielle du pénétrant à la sortie de la membrane est suffisamment faible et peut être négligeable.

$$J = DS\frac{p_0}{L} = P\frac{p_0}{L} \tag{2.7}$$

Avec

$$P = DS \tag{2.8}$$

P est la perméabilité de la membrane [en cm^3(STP).cm/cm^2.s.atm], D est le coefficient de diffusion du gaz à travers la membrane [en cm^2/s] et S est le coefficient de solubilité ou dissolution du gaz à la surface [en cm^3(STP)/cm^3(de polymère).Atm].

La force motrice est en réalité le gradient de potentiel chimique lié au changement s'opérant dans la matrice.[20] Ce potentiel est directement relié à la concentration de gaz de part et d'autre de la membrane, qui est (comme on a l'a vu) proportionnelle à la pression. Il s'exprime :

$$\mu(x) = \mu_0 + RTlnc(x) \tag{2.9}$$

$\mu(x)$: potentiel chimique des espèces dissoutes dans la membrane au point x (J/mol) ; R : constante des gaz parfaits (8.315 J/mol.K) ; T : température absolue (K) ; μ_0 : constante; $c(x)$: concentration locale (au point x) d'espèces dissoutes.

La perméation est donc un processus séquentiel commençant par : (i) la solubilisation du gaz sur la surface située en amont de la membrane; (ii) cette phase est suivie par une lente diffusion à travers la membrane; (iii) évaporation du gaz par la face située en aval de la membrane.

Ces équations expriment le principe de solution-diffusion et le définissent comme le produit d'un facteur thermodynamique (S) et d'un facteur cinétique (D). Tous les coefficients introduits traduisent des phénomènes que nous discuterons plus en détail, ultérieurement. En fait, la définition macroscopique énoncée ici des coefficient de diffusion et de solubilisation est assez simpliste. Ces coefficients sont fonction de la température, de la pression, et parfois de la concentration, de la formation d'amalgame ou du gonflement de la membrane. L'histoire du polymère en ce qui concerne l'exposition à un gaz et la présence d'autres gaz peuvent aussi influer sur la perméabilité. Toutes ces notions sont difficiles à évaluer, aussi, ce sont les caractéristiques chimique et physique du système polymère-pénétrant qui sont utilisées dans la littérature pour expliciter le phénomène.

2.3 Phénomène de solubilisation

La solubilisation est le terme utilisé pour décrire la pénétration et la dispersion d'une molécule de gaz pénétrante dans la matrice polymère. Le pénétrant peut en fait se retrouver dans plusieurs phases (adsorption, absorption, incorporation dans des microvides, formation d'amalgames). A l'échelle moléculaire, on a une distribution de paires de molécules qui peut être polymère-pénétrant suivant le type d'interaction mis en jeu.[23] La capacité de solubilisation serait liée à la distance intersegmentale moyenne dans le polymère. Pour les polymères semicristallins constitués de régions localement ordonnées sur de courtes distances entourées des régions désordonnées, la solubilisation se ferait alors dans ces dernières.[24] Son évolution dans le temps suit un état transitoire avant d'atteindre l'équilibre de so-

lubilisation. Dans certaines circonstances (fortes concentrations), l'équilibre n'est jamais atteint. Ce phénomène est observé pour des membranes polymères exposées à des vapeurs organiques ou à des gaz dont la pression est élevée. Le polymère subit des modifications de structure et se gonfle, on dit qu'il est plastifié.citeStannett

2.3.1 Isothermes de solubilisation

L'étude de la thermodynamique de la solubilisation dans les polymères est faite en général par des expériences de solubilisation à différentes concentrations externes (C_0) ; et les données sont tracés sous forme d'isothermes de solubilisation. À cause des intéractions pénétrant-polymère lors de la solubilisation, la forme des courbers isothermes n'est pas facilement prévisible. Mais, en général on trouve quatre type principaux d'isothermes de solubilisation, qui sont montrées dans la Figure 2.2.[20]

Quand un gaz de faible poids moléculaire provenant d'une phase externe a faible pression, diffuse dans un polymère caoutchouteux, la matrice polymère n'est pas perturbée et on peut supposer une solubilisation idéale. Dans ce cas, la solubilité ne varie pas avec la concentration du pénétrant dans le polymère et la concentration ϕ_0 est relié à la concentration externe C_0 par la loi de Henry selon l'équation :

$$S = \frac{\phi_0}{C_0} = H \tag{2.10}$$

Où, H est la constante de dissolution de Henry en [cm^3 (STP)/cm^3 (de polymère) Atm]. L'isotherme résultante est une droite qui passe par l'origine et est proportionnelle à la solubilité (Figure 2.2(a)).

Quand les molécules du pénétrant ont une grande tendance à se condenser ou provoquer un gonflement du polymère, les intéractions pénétrant-polymère sont fortes (type Van der Waals). Alors, l'isotherme de solubilisation présente une concavité vers le haut (Figure 2.2(b)) et dans ce cas on peut utiliser la théorie de Flory-Huggins pour relier la concentration interne du pénétrant à celle de l'extérieur.

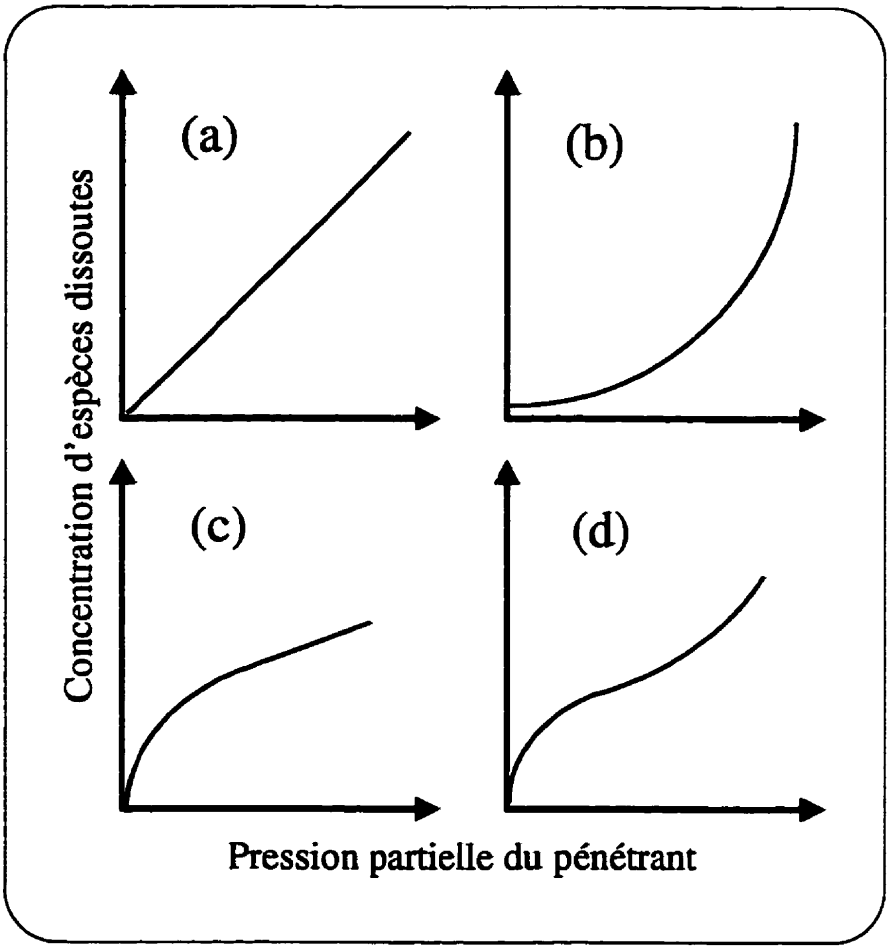

FIG. 2.2 – Isothermes de solubilisations donnant la concentration d'espèces dissoutes en fonction de la pression.

Donc la solubilité dépend de la concentration selon l'équation :

$$S = \frac{\phi_0}{C_0} = K exp\left[-\left(1-\frac{\phi_0}{\rho_d}\right) - \chi\left(1-\frac{\phi_0}{\rho_d}\right)^2\right] \tag{2.11}$$

Où, χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, ρ_d est le poids spécifique du pénétrant et K est une constante.

Quand des interactions particulières entre le polymère et le pénétrant ont lieu, le début de l'isotherme de solubilisation présente une concavité vers le bas. Un exemple d'un tel comportement, est la solubilisation dans un polymère vitreux, où

les molécules de gaz interagissent avec les microcavités existant dans la matrice organique. Pour décrire de telles interactions la théorie de Langmuir[25] est utilisée. Cette théorie considère le polymère vitreux comme un état de non équilibre avec un excès de volume libre figé dans le réseaux organique (microcavités).[25] On admet que les molécules pénétrantes sont adsorbées dans la surface interne des microcavités et l'adsorption thermodynamique est gouvernée par l'équation :

$$S = \frac{\phi_0}{C_0} = \frac{C_h}{1 + bC_0} \tag{2.12}$$

où, C_h est la capacité de surface des microcavités et b est l'affinité entre les microcavités et le pénétrant.

Quand le polymère est exposé au pénétrant pour la première fois, l'isotherme de solubilisation possède une forme différente de celle qu'on obtient après une longue période de conditionnement. On pense que le processus de conditionnement lors de la première exposition au pénétrant est associé à une redistribution des éléments de volume non-relaxés dans le polymère. Pour expliquer cela, il faut donc utiliser le modèle de "double-solubilisation", (DS).[25] Dans ce modèle, on considère qu'une partie des molécules pénétrantes est adsorbée dans les microcavités (théorie de Langmuir) et l'autre partie est absorbée dans la matrice polymère (théorie de Henry). Dans ce cas la concentration totale de pénétrant devient :

$$\phi_0 = \phi_{ad} + \phi_{ab} \tag{2.13}$$

où, ϕ_{ad} est la concentration de molécules adsorbées dans les microcavités et ϕ_{ab} est la concentration de molécules absorbées dans la matrice polymère.

La solubilité est ainsi donnée par :

$$S = \frac{\phi_0}{C_0} = \frac{C_h}{1 + bC_0} + H \tag{2.14}$$

Cette équation décrit qualitativement la forme d'isotherme de solubilisation montrée dans la Figure 2.2(c).

La diffusion des gaz très solubles (ex. CO_2) et de vapeurs dans des polymères vitreux provoquent un gonflement de ces derniers. Le modèle pour expliquer tel phénomène devient plus complexe. La solubilisation est alors expliquée par une combinaison de la théorie de Langmuir et de celle de Flory-Huggins.[20,25] Dans ces cas l'isotherme de solubilisation est connue sous le nom de "isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET)", et elle présente une inflection comme celle montrée dans la Figure 2.2(d).

2.3.2 Processus d'activation

La solubilité des gaz dans les polymères est fonction de la température et elle suit la loi d'Arrhénius :

$$S = S_0 exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \tag{2.15}$$

S : coefficient de solubilité [cm^3 (STP)/cm^3 de polymère.atm] ; S_0 : facteur pré-exponential ; ΔH_s : chaleur de solution en [J/mol] ; R : constante des gaz parfaits [8.31 J/mol °K] ; T : température absolue [°K].

Pour les polymères caoutchouteux, la dissolution de gaz est athermique ou plus généralement endothermique (pour les petites molécules de gaz) $\Delta H_s > 0$. Cependant, l'inverse peut se produire, (processus exothermique $\Delta H_s < 0$) pour les polymères durs ou pour les grosses molécules de gaz dont la dissolution nécessite une énergie supérieure à celle qu'il faut pour créer un trou de la taille de la molécule dans le polymère.[20,25]

Ces conclusions correspondent bien avec le mode dual dans lequel on trouve cette notion de taille limite et de géométrie des trous existants. Plus la taille de la molécule dissoute est proche de celle de l'élément de volume libre, plus le processus

de mélange est exothermique.

La chaleur de solution se décompose en deux parties ;[23] ΔH_{cond} : chaleur de condensation molaire ; ΔH_1 : chaleur partielle de mélange molaire.

ΔH_1 peut être estimée par les densités d'énergie de cohésion du pénétrant et du polymère. Ce paramètre thermodynamique traduit l'intensité des forces cohésives à l'intérieur du pénétrant et du polymère. Pour le polymère, c'est l'énergie nécessaire pour éloigner une molécule de la matrice de ses proches voisines.[26] Cette énergie de cohésion est reliée aux interactions entre les chaînes polymères et l'énergie de création d'un passage à une molécule pénétrante. Lorsqu'elle est exprimée par unité de volume, on l'appelle densité d'énergie de cohésion (C.E.D).

$$\Delta H_1 = v_1(\delta_1 - \delta_2)^2(\nu)^2 \qquad (2.16)$$

δ_1^2, δ_2^2 : C.E.D du pénétrant et du polymère, respectivement [J/cm^3] ; ν : fraction volumique de polymère dans le mélange polymère-pénétrant ; v_1 :volume molaire du pénétrant.

Les gaz quant à eux ont une température critique (T_c) correspondant à la température en dessus de laquelle ils ne peuvent plus se condenser et ce, quelle que soit la pression. La concentration de pénétrant dissout en surface du polymère dépend de la différence T_c–T_m, T_m étant la température à la laquelle s'effectue la solubilisation.[27] Si celle ci est supérieure à la température critique du gaz, ΔH_{cond} est très faible (c'est les cas généralement pour l'oxygène et l'hélium). On peut donc estimer l'aptitude d'un gaz à se condenser par sa température critique.[23] Plus celle-ci est élevée, plus le gaz est condensable et sa solubilisation importante. Par exemple, la température critique de l'oxygène est de 154 °K et celle de l'azote, 126 °K. Ceci signifie que l'oxygène sera généralement plus facilement condensable ou plus soluble que l'azote dans la plupart des membranes.

2.3.3 Paramètres influants

2.3.3.1 Taille du pénétrant

La solubilisation est sensible à la dimension des molécules gazeuses puisqu'elle augmente avec la taille des espèces pénétrantes.[28] L'augmentation observée est, en fait, liée à une modification physique du polymère plutôt qu'à un effet de taille des molécules dissoutes. La solubilisation des vapeurs organiques est à l'origine de cette évolution. En effet, ces gaz induisent une diminution des forces intermoléculaires dans la matrice ce qui augmente la mobilité des chaînes et par conséquent la solubilité. Les gaz de plus faibles diamètres moléculaires comme les gaz neutres ont, quant à eux, des chaleurs de condensation positives et faibles, ce qui explique leur faible solubilisation.

2.3.3.2 Densité d'énergie de cohésion

Outre l'effet géométrique, la polarité des gaz et du polymère tiennent également un rôle essentiel. Ces polarités sont directement liées à la densité d'énergie de cohésion. Suivant la valeur de ce paramètre pour le pénétrant et pour le polymère, la solubilisation évolue fortement. Sur la Figure 2.3.3.2, on s'aperçoit que pour un gaz simple de faible C.E.D. (exemple l'oxygène) la solubilisation est indépendante de la nature du polymère donc de son énergie de cohésion. En revanche, des gaz présentant des polarités importantes seront sensibles à la nature du polymère (exemple l'eau).[29] La solubilisation des gaz non-polaires a même une tendance à diminuer en présence de polymères polaires (exemple : hélium, azote et oxygène dans des polymères comprenant des groupes -CN ou méthyl $-CH_3$). Dans ce cas, les intéractions polymère-polymère sont prépondérantes. Les gaz polaires (SO_2 et NH_3) seront adsorbés de façon plus importante par ces polymères car à l'échelle moléculaire, c'est la formation de paires polymère-pénétrant qui est avantagée.[30]

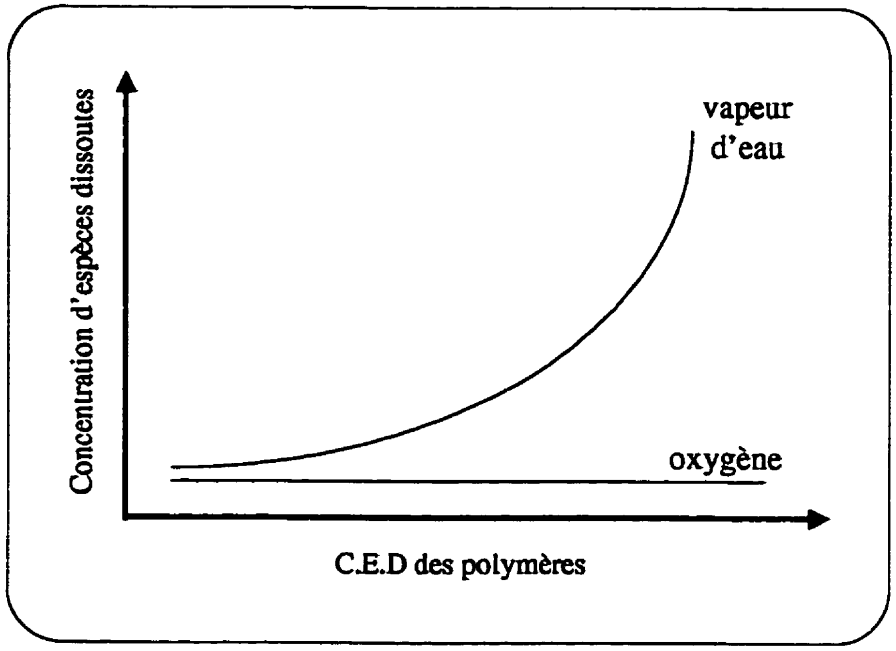

FIG. 2.3 – Évolution de la solubilisation S en fonction de la densité d'énergie de cohésion des polymères pour l'oxygène et la vapeur d'eau.

2.3.3.3 Température de transition vitreuse du polymère

La distribution des segments de chaînes et leurs mouvements dans un polymère amorphe au dessus de la température de transition vitreuse sont similaires à ceux observés dans un liquide. En revanche, les polymères à l'état vitreux possèdent un volume libre non relaxé assimilable à des microcavités. Ceci conduit à des différences notables sur le comportement du polymère lors de la solubilisation du gaz donnant lieu aux divers modes de solubilisation évoqués.[20]

2.3.3.4 Nature des gaz pénétrants

En ce qui concerne les gaz simples, la solubilité d'un gaz donné ne varie pas beaucoup suivant les polymères. Si l'on reprend le processus d'activation énoncé, on s'aperçoit que les principales inconnues obéissent à des lois empiriques et valables quel que soit le polymère. Il existe des relations linéaires entre la solubilisation et la température d'ébullition du gaz, sa température critique ou sa tempéra-

ture de Lennard Jones. Van Krevelen décrit ces relations en considérant ce dernier paramètre.[31]

La température de Lennard Jones d'un gaz est définie par le rapport ϵ/k où ϵ est la constante intervenant dans l'expression de l'énergie potentielle d'une molécule.

$$E_p(r) = \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{1/2} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \tag{2.17}$$

E_p : énergie potentielle [J] ; ϵ : constante caractéristique de la molécule [J] ; σ : portée du potentiel [m] ; r : distance entre atomes [m].

La température de Lennard Jones du gaz (ϵ/k) joue un rôle important dans la solubilisation, c'est même elle qui la définit.

2.3.3.5 Effet de la réticulation et de la cristallinité

La solubilité d'un gaz est très peu affectée par la réticulation sauf si celle-ci est très importante,[1] auquel cas il peut se produire un effet de gonflement. La cristallinité du polymère a pour effet de rendre certaines régions (cristallines) inaccessibles à la plupart des pénétrants si bien qu'elles retirent des volumes disponibles à la solubilisation. Celle-ci s'exprime tout de même dans les milieux semicristallins en fonction de la solubilité du polymère totalement amorphe et son degré de cristallinité :

$$S = S_a(1 - \chi_c) = (S_a \phi_a) \tag{2.18}$$

S_a. : solubilité dans la phase amorphe pour un gaz donné [cm^3 (STP)/cm^3 (polymère).atm] ; χ : degré ou taux de cristallinité ; ϕ_a : fraction de phase amorphe.

Un polymère au taux de cristallinité élevé aura par conséquent une solubilité proche de 0.

Pour conclure cette partie, nous dirons que la solubilisation n'est pas facile à

déterminer, en particulier pour les gaz simples. Pour les vapeurs organiques, on peut la trouver par des pesées de membranes dans des conditions de température et de pression connues.

2.4 Phénomène de Diffusion

Pour étudier le phénomène de diffusion au niveau microscopique, il faut prendre en considération les interactions polymères-pénétrants, la morphologie des polymères, la forme et la taille des pénétrants. Le phénomène de transport sera complètement différent suivant la nature vitreuse ou non du polymère. La solubilisation d'un pénétrant reflète la rapidité de relaxation de la matrice polymère. Cette relaxation n'est autre qu'un réarrangement du polymère au niveau moléculaire pour qu'il puisse s'accommoder au mieux avec le pénétrant. Il existe donc une "compétition" entre le temps nécessaire à la diffusion des espèces et au réarrangement du polymère. C'est pourquoi on a classé le phénomène de diffusion suivant trois catégories :[20,22] Le transport "Fickien, le transport non-Fickien, et la diffusion anormale.

2.4.1 Transport "Fickien"

Il se produit lorsque le temps de diffusion du pénétrant est beaucoup plus grand que le temps de relaxation (mécanique) du système polymère-pénétrant. L'équilibre de solubilisation s'établit alors rapidement. Dans ce cas, on considère que le système est à l'état stable et que la concentration ne varie pas dans le temps. On peut alors appliquer la première loi de Fick (équation 2.2). L'état transitoire est, quant à lui, décrit par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \phi}{\partial^2 x} \tag{2.19}$$

ϕ est la concentration de gaz dans le polymère à un endroit x et au temps t, avec $0 < x < L$; L est l'épaisseur de la membrane ; D est le coefficient de diffusion.

Ceci est le cas le plus simple. Cependant, D peut être fonction de la concentration, ce qui suggère des équations plus complexes pour le définir.

2.4.2 Transport dit non Fickien ou "cas II"

Ce processus est caractérisé par une diffusion rapide comparée aux phénomènes de relaxation qui se déroulent simultanément. Par conséquent, on le retrouve surtout dans les polymères à l'état vitreux car leur volume libre figé est soumis à des cinétiques de relaxation importantes. Ici la solubilisation est compliquée, car la force motrice dépend de la cinétique de gonflement. Elle est totalement gouvernée par les changements moléculaires dans la matrice.

2.4.3 Diffusion anormale

Dans le processus de diffusion anormale, la vitesse de diffusion et de relaxation sont comparables. La solubilisation et le transport des molécules pénétrantes sont alors affectés par les micro-cavités préexistants dans la matrice polymère.

On peut déterminer à quelle catégorie le phénomène de transport dans une membrane appartient grâce à l'évolution de la cinétique d'adsorption dans le polymère. La représentation se fait généralement comme indiqué sur la Figure 2.4.3, M_t représentant la quantité de pénétrant à l'intérieur de la membrane à l'instant t et M_∞ lorsque l'état d'équilibre est atteint.[23]

Dans la partie comprise entre 0 et 60 % de M_∞ l'évolution de la cinétique de solubilisation est caractérisée par une équation du type :

$$M_t = M_\infty k t^n \tag{2.20}$$

k : caractéristique du réseau ; n : détermine le type de transport.

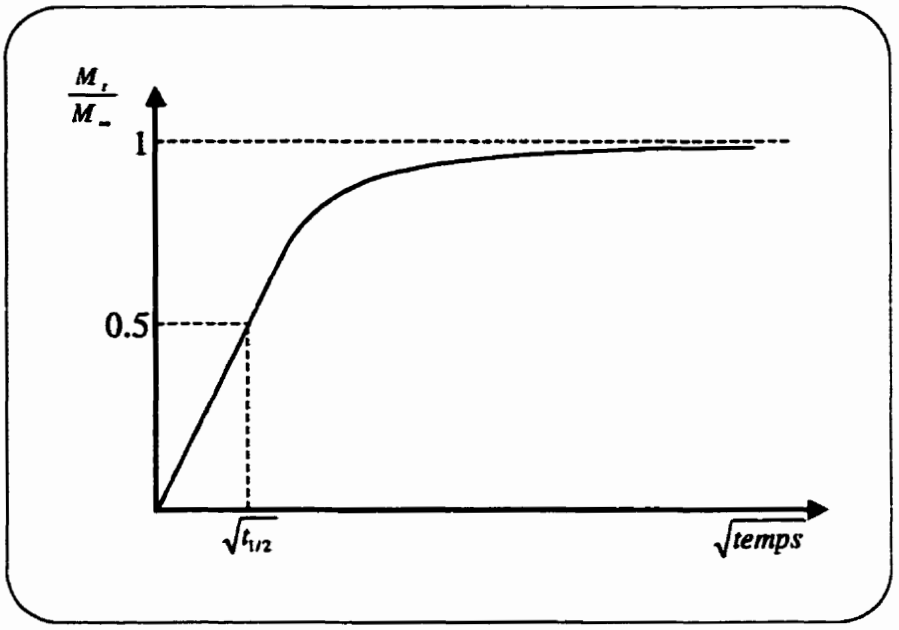

FIG. 2.4 – Évolution de la solubilisation dans le temps.

Si $n = 0.5$ on est dans le cas du transport Fickien. La représentation se fait généralement en fonction de $t^{0.5}$ et la cinétique est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}exp\left[-D(2n+1)^2\frac{\pi^2 t}{L^2}\right] \tag{2.21}$$

D est issue de la valeur de $t^{1/2}$ correspondant a M_t/M_∞=0.5. On a :

$$D = 0.049\frac{l^2}{t^{1/2}} \tag{2.22}$$

Si $n = 1$, le transport est du "type II". Si $0.5 < n < 1$ on est dans le cas intermédiaire.

La diffusion est définie comme une propriété macroscopique du système polymère-pénétrant traduisant le transfert de masse dans la matrice polymère avec une certaine vitesse, ce transfert se produisant sous l'impulsion d'une force motrice (ex. gradient de potentiel chimique). Le phénomène de transport dépend de la struc-

ture du polymère, de sa morphologie, de la nature du pénétrant et des intéractions polymère-pénétrant.

2.4.4 Processus d'activation

Le phénomène de diffusion d'un gaz dans un polymère est fonction de la température. Tout comme la solubilisation, il suit un processus d'activation. Le processus d'activation s'énonce comme suit :

$$D = D_0 exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \tag{2.23}$$

E_D est l'énergie d'activation [J.mol] ; D_0 est le facteur préexponentiel.

C'est l'énergie d'activation E_D qui est fonction de la taille et de la forme du pénétrant. Celui-ci progresse donc dans le polymère par une succession de sauts [24,32]. En supposant qu'une molécule effectue un saut diffusif de longueur caractéristique l_c dans une direction aléatoire toutes les τ secondes, on obtient en ne considérant qu'une dimension.[33]

$$D_0 = \frac{{l_c}^2}{6\tau} \tag{2.24}$$

Alors $exp(-E_D/RT)$ est la probabilité de réalisation de ce saut ou encore la possibilité de passage du pénétrant au delà d'une barrière d'énergie que l'on note aussi :

$$D = A_d \Omega \tag{2.25}$$

A_d est le paramètre caractéristique du volume occupé par le pénétrant pendant le saut et ω est la probabilité de réussite du saut.

$1/\tau = \omega$ peut être considérée comme la fréquence d'ouverture des chaînes permettant le passage de pénétrant. Cette relation suppose que le saut se fait dans toutes les directions ce qui n'est pas le cas. Cette restriction a pour effet de modifier

le coefficient 1/6 car une certaine orientation peut être imposée par le polymère.

2.4.5 Modèles théoriques

Il existe plusieurs théories plus ou moins complexes décrivant la diffusion. On peut les répertorier suivant deux branches distinctes : les théories moléculaires et celles du volume libre.

Tous les modèles moléculaires sont basés sur le fait que le transport de pénétrant dans le polymère suit un processus d'activation du type Arrhénius. Ils relient le coefficient de diffusion aux intéractions polymère-pénétrant et aux changements intervenant dans la matrice provoqués par celle-ci. Ils analysent les mouvements spécifiques au pénétrant et aux chaînes polymère relativement les uns aux autres en tenant compte des forces intermoléculaires.[25]

Les modèles du volume libre sont issus des considérations de la mécanique statistique sans description microscopique détaillée du phénomène. Ils ignorent entre autre le détail de la structure moléculaire du système polymère-pénétrant et présentent le volume libre comme la totalité de divers trous de géométrie et de nature indéfinies que apparaissent aléatoirement dans le milieu.[25]

2.4.6 Paramètres influants

Tout comme la solubilisation, le phénomène de diffusion est sensible à la taille du pénétrant, la densité d'énergie de cohésion, la température de transition vitreuse du polymère, l'activité thermodynamique du gaz, la réticulation et la cristallinité du polymère ainsi que de la concentration de molécules pénétrantes. Il est à noter que certains d'entre ces paramètres n'ont pas la même influence dans la solubilisation et dans la diffusion. Par exemple, la taille du pénétrant a des comportements antagonistes quant à solubilisation et la diffusion. Comme nous l'avons souligné, la solubilisation augmente avec la taille et le poids des molécules gazeuses, alors que dans le même temps la diffusion se trouve considérablement réduite.[34]

2.5 Perméabilité

La perméabilité découle directement des phénomènes de solution et de diffusion que nous venons d'étudier en détail. Comme eux, elle est subordonnée aux divers paramètres influents qui on été cités (concentration, pression, température...). La loi d'Arrhénius s'applique par conséquent de la même façon [35].

$$P = P_0 exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \tag{2.26}$$

avec

$$E_p = E_D + \Delta H_s \tag{2.27}$$

P : perméabilité (unité définie plus loin) ; E_p : énergie d'activation du phénomène de perméation [J/mol] ; P_0 : facteur préexponentiel.

Le taux de cristallinité intervient de la même façon :

$$P = S_a D_a (1 - \chi_c)^2 \tag{2.28}$$

S_a et D_a : solubilité et diffusion de la phase amorphe ; χ_c : taux de cristallinité.

2.5.1 Unités

La perméabilité traduit l'importance du flux de pénétrant à travers une membrane séparant deux compartiments contenant des gaz ou des liquides à des concentrations différentes. Comme il a déjà été mentionné (voir équations 2.1 à 2.8) :

$$J = \frac{q}{At} = P\frac{p_0 - p_L}{L} \tag{2.29}$$

La perméabilité s'exprime donc ainsi :

$$P = \frac{qL}{At}(p_0 - p_L) \tag{2.30}$$

Cette expression permet de dimensionner la perméabilité mais étant donné la diversité des systèmes membranaires, des perméants ainsi que leur nature, on comprendra qu'il est difficile d'établir une unité standard. Plusieurs unités sont employées. Dans la référence,[34] on trouve une liste des unités utilisées ainsi que les facteurs de conversion entre elles. L'unité la plus rencontrée est le barrer définie comme suit :

$$1\,Barrer = 10^{-10}\,\frac{cm^3\,(STP)\,cm}{cm^2\,s\,cmHg} \tag{2.31}$$

Par la suite nous donnerons non pas la perméabilité mais la valeur du flux à travers les membranes. Pour l'oxygène on a utilisé deux unités différentes :

$$\frac{cm^3}{m^2\,jour} \quad et \quad \frac{cm^3}{cm^2\,s\,cmHg} \tag{2.32}$$

Et pour la vapeur d'eau on a utilisée les utintés :

$$\frac{g}{m^2\,jour} \quad et \quad \frac{g}{cm^2\,s\,cmHg} \tag{2.33}$$

Le facteur de proporcionnalité entre les deux unités de perméation d'oxygène et celles de la vapeur d'eau est $1{,}52 \times 10^{-11}$.

Dans ce chapitre, l'objectif visé n'est autre qu'une présentation sommaire des phénomènes qui se produisent, afin de se familiariser avec certaines notions et divers paramètres qui seront repris par la suite. Les paramètres entrant en ligne de compte sont si nombreux et quelquefois impondérables (nature du gaz, du polymère, taux de cristallinité, pression, température, appareillages utilisés) qu'on ne peut en toute rigueur et bien que des normes sont éditées,[36,37] se prononcer de façon absolue et

définitive sur la valeur de la perméabilité, de la diffusion ou de la solubilisation d'un système gaz-polymère.

CHAPITRE 3

Méthodologies Expérimentales

3.1 Techniques expérimentales

Les travaux expérimentaux dans cette thèse peuvent être séparés en deux groupes : La fabrication de couches minces barrière et la caractérisation structurale et fonctionnelle des couches déposées. Les couches ont été fabriquées en utilisant la technique du dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD).

Quant à leur caractérisation, quatre groupes de techniques ont été utilisés : La mesure d'épaisseur des couches, l'étude de l'interphase couche-substrat, la mesure des propriétés barrière des couches et l'étude des défauts dans les couches.

L'épaisseur des couches a été mesurée par profilométrie, par spectrophotométrie UV-VIS, par l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE), par la fluorescence rayon-x (XRF) et par la microscopie électronique en transmission (TEM).

Pour étudier les propriétés de l'interphase couche-substrat, nous avons utilisé l'analyse par microsonde électronique (EMA) couplée au MET, la détection de la retrodiffusion élastique en temps de vol (TOF-ERD), la spectroscopie de photoélectrons émis par rayons x (XPS), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrier (FTIR) en mode de réflexion totale atténuée (ATR) et en réflexion absorption (IRRAS).

Quant aux mesures de la perméation d'oxygène (OTR) et de la vapeur d'eau (WVTR) à travers les systèmes couche-substrat, on a utilisé des instruments MOCON nommés Oxtran et Permatran, respectivement.

Pour l'étude de défauts, nous avons développé des techniques qui nous ont permis de mettre en évidence et de caractériser les défauts de taille microscopique et submicronique dans les couches transparentes déposées sur polymères transparents

ou pas. Ces techniques sont basées sur la gravure par ions réactifs dans un plasma d'oxygène à basse pression, suivie d'analyses par microscopie optique (OM), microscopie confocale (CLSM), et les microscopies électronique en balayage (SEM) et en transmission (TEM).

Les techniques pour la détection de défauts sont bien décrites dans le chapitres 5 et 6. Les autres techniques d'analyse de surface citées ci-dessus sont bien connues et ne seront pas développées. Une vaste littérature expliquant leurs principes et applications est disponible. Ici, nous présentons quelques exemples : Pour l'ERD,[38,39] pour les microscopies électronique SEM et TEM,[40,41] pour les spectroscopies IR,[42–44] pour le PECVD[45–47] pour le PVD,[48,49] pour le XPS,[50,51] et pour la microscopie confocale.[52] Les conditions expérimentales utilisées pour chacune de ces techniques sont décrites dans les sections de méthodologie expérimentale de chaque article présenté dans cette thèse.

Dans ce chapitre, on se limitera donc à décrire un peu plus en détail la technique du plasma en double–fréquence utilisée pour fabriquer les couches minces barrières et pour faire la gravure ; la technique d'ellipsométrie spectroscopique, utilisée pour étudier les propriétés optiques et l'épaisseur des couches minces ; et enfin, les instruments utilisés pour mesurer la perméation à l'oxygène et à la vapeur d'eau à travers le polymère vierge et revêtu par des couches barrières.

3.2 Plasma double fréquence (MW/RF)

3.2.1 Théorie de base

Lorsqu'une surface est en contact avec un plasma on a la formation d'une région sombre, dite gaine.[45] Cette région n'est pas électriquement neutre, contrairement au volume du plasma. Ainsi, un potentiel flottant, V_f, se développe à la surface. Puisque, V_f est inférieur au potentiel plasma, V_p, des ions positifs provenant du volume du plasma qui rentrent dans la gaine, sont accélérés vers la surface, alors

qu'une partie des électrons est repoussée. Toutefois, dans les conditions d'équilibre, on n'a pas un courant net puisque le flux d'ions et d'électrons est le même. L'épaisseur de la gaine est de quelque fois la longueur de Debye, et elle augmente quand l'énergie moyenne des électrons croît ou quand la densité des électrons décroît.

Si la surface en contact avec le plasma est plane et si la fonction de distribution en énergie des électrons (EEDF) est Maxwellienne, la différence de potentiel à travers la gaine peut être exprimée[53] par :

$$V_p - V_f = \frac{k_B T_e}{2e} \left[log_e \frac{m_i}{2\pi m_e} \right] \tag{3.1}$$

k_B : constante de Boltzmann, T_e : température des électrons, m_i : masse des ions, et m_e : masse des électrons.

On remarque que l'énergie des ions $e(V_p - V_f)$, généralement quelque fois la température des électrons (donnée en électron volts, eV), diminue avec la diminution de T_e. Ceci nous montre que les ions gagnent toujours une certaine énergie quand ils traversent la gaine vers la surface.

L'énergie des particules chargées frappant la surface du substrat peut être ajustée par la polarisation du substrat à un potentiel, V_b, par rapport à V_p. Pour des substrats conducteurs cela est facilement fait par l'application d'une tension continue (V_{cc}) sur le substrat. Mais, pour des substrats isolants (par exemple, les polymères, le cas du présent travail) cela se fait seulement par l'application d'une polarisation avec une tension alternative (V_{ca}). Dans ce cas, la surface du substrat exposée au plasma est alors polarisée électriquement à une tension moyenne continue, V_b, appelée tension d'autopolarisation.

Si la fréquence de la tension périodique appliquée, f_p, est plus grande que la fréquence des ions dans le plasma, f_{pi}, (ce qui est vrai pour un plasma RF, f_p=13.56 MHz) les ions sont pratiquement immobiles par rapport à la variation du champ électrique periodique. Dans ce cas, l'effet de la composante périodique de la tension

d'autopolarisation sur la gaine est négligeable.[54] Ainsi, quand un ion positif issu du volume du plasma rentre dans la gaine, il sera accéléré vers le substrat avec une énergie maximale $E_{i,max}$ donnée par :

$$E_{i,max} = e \mid V_p - V_b \mid = eV_{sh} \tag{3.2}$$

Néanmoins, dans la gamme de pression généralement utilisée dans les procédés plasmas, les ions perdent une partie de leur énergie à cause des collisions élastique, inélastique et de transfert de charge dans la gaine. Pour cette raison, on a aussi une fonction de distribution d'énergie des ions (IEDF).

Les plasmas à très haute fréquence, (par example, à fréquence microonde, MW, f_p=2.45 GHz) sont aussi largement utilisés dans le domaine du dépôt de couches minces. Le plasma MW est caractérise par une population élevée d'électrons énergétiques dans la queue de la fonction de distribution en énergie des électrons, EEDF.[55] Cette caractéristique rend le plasma MW très efficace dans la création d'espèces actives. Cela nous permet d'obtenir des vitesses de dépôt qui sont d'environ un ordre de grandeur supérieures à celles obtenues avec l'utilisation d'une fréquence d'excitation plus faible comme le cas des plasmas radio fréquences. Néanmoins, l'énergie moyenne des ions qui frappent la couche en croissance dans un plasma MW est faible ($E_i \simeq 10$ eV).[55]

Pour des applications comme la gravure ou le dépôt de couches minces à une faible température du substrat, il est particulièrement important de contrôler adéquatement le bombardement ionique. Il est aussi important de contrôler le flux des ions afin de contrôler le taux de dépôt ou de gravure. Mais, le taux de création des espèces actives dans le volume du plasma, dn_j/dt, le flux φ_i, et l'énergie, E_i, ne peuvent pas être contrôlés indépendamment dans un plasma purement RF ou MW. Le contrôle de E_i et φ_i qui sont indépendants de dn_j/dt, néanmoins, peut être accompli par une source de polarisation externe.

Les couches déposées sous l'effet d'un bombardement ionique sont soumises aux effets suivants : Le mélange des atomes dans l'interface couche-substrat, une haute mobilité de surface (diffusion) des espèces déposées, une gravure des espèces faiblement liées, et une profonde pénétration d'ions dans la surface ont l'effet d'engendrer un déplacement des atomes vers l'intérieur du matériaux (connu comme, "knock-in effet").[56,57] Ces phénomènes conduisent à une rupture de la croissance des germes de nucléation, l'interruption de la formation d'une structure en forme de colonne, et en conséquence, la densification du matériau déposé.

Ces processus sont bien décrits par le modèle de structure de zone proposé par Messier et al.[58] Ce modèle montre que la température du substrat, T_s, nécessaire pour obtenir des couches denses peut être diminuée par l'application d'un bombardement ionique, en raisons des effets mentionnés ci-dessus.

Pour décrire quantitativement le bombardement ionique, plusieurs approches ont été utilisées; impliquant l'énergie moyenne fournie par un ion qui arrive à la surface de la couche en croissance, le rapport de particules incidentes et particules gravées, ou le rapport d'ions et de particules qui arrivent et se condensent sur la surface. Mais, il semble que le paramètre qui décrit le mieux le bombardement ionique est l'énergie livrée à la couche par particule déposée, E_p.[59]

$$E_{p(T_s=const)} = \frac{E_i\varphi_i + E_n\varphi_n}{\varphi_m + \varphi_r} \sim E_i\frac{\varphi_i}{\varphi_m} \tag{3.3}$$

où E indique l'énergie, φ le flux de particules, les indices i, n, m et r indiquent les ions, les particules neutres, les espèces précurseures condensées, et les gaz inertes piégés dans la couche, respectivement.

En première approximation, on peut négliger φ_r par rapport à φ_m et $E_n\varphi_n$ par rapport à $E_i\varphi_i$ pour obtenir l'expression simplifiée montrée à l'équation 3.3. Une telle approximation est justifiée dans les expériences utilisant un faisceau d'ions, en effet, dans ce cas la quantité de neutre est negligéable donné que la pression

de travail est très faible. Cependant, en PECVD l'énergie due au flux de particules neutres peut devenir très significative, parce qu'une certaine fraction des ions accélérés devient neutre à cause du transfert de charge lors de collisions dans la gaine. Mais, la détection et l'estimation du flux des espèces neutres reste encore plus complexe.

Plusieurs chercheurs ont montré que la transition dans l'évolution de la microstructure et les propriétés des couches peut être associée à l'existence d'une énergie critique des ions $E_{i,c}$, et d'un rapport de flux critique $(\varphi_i/\varphi_m)_c$.[60,61] Dans le régime de haute énergie des ions ($E_i > E_{i,c}$), leur profondeur de pénétration augmente et les espèces gazeuses, comme l'hydrogène, sont piégés dans la couche : comme la densité du matériaux près de la surface en croissance est augmentée due au fort bombardement ionique, les espèces gazeuse piégées ne peuvent pas diffuser vers la surface et être libérées; elles sont plutôt adsorbées chimiquement dans les surfaces internes, ce qui entraîne une contrainte compressive dans la couche.[62] Le bombardement ionique excessif peut aussi mener à des changements structurels (ou endommagement) de la couche, comme par exemple la formation de carbone graphitique (sp^2), qui est thermodynamiquement plus stable que le carbone tétraédrique (sp^3) lors du dépôt de couche dures de carbone amorphe hydrogéné (a :C-H, ou simili-diamant, DLC).

Il est donc préférable de maintenir des valeurs de E_i relativement faibles (proche de $E_{i,c}$ pour un matériau donné) et augmenter le rapport de flux φ_i/φ_m. Cela est avantageux particulièrement quand on vise un taux de dépôt élevé (> 10 - 100 Å/s). Pour cela, un contrôle indépendent de E_i et de φ_i/φ_m est nécessaire, contrôle qui est facilement effectué pour des dépôts par faisceau d'ion, mais impossible dans un réacteur plasma conventionnel avec une seule source d'excitation. Pour cette raison, on utilise une excitation plasma en double fréquence (MW/RF), qui nous permet un contrôle sélectif de E_i et de φ_i/φ_m :[61,63-65] Le plasma dense MW constitue une source riche d'ions (contrôle de φ_i), tandis que la tension d'autopolarisation

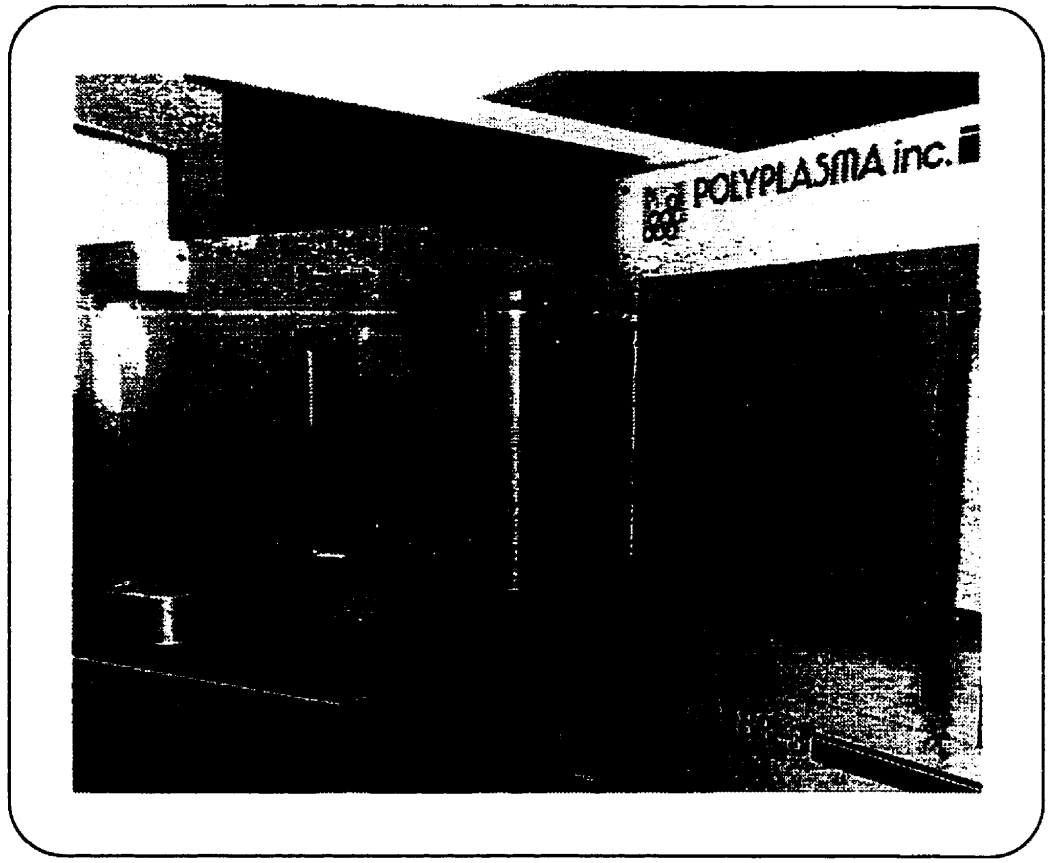

FIG. 3.1 – Photographie du réacteur plasma montrant la fenêtre de quartz (à droite), l'électrode RF et la chambre de dérroulement et de bobinage du film (à gauche).

négative, V_b, due à la puissance RF appliquée au porte-échantillon, nous permet de contrôler l'énergie des ions, E_i.

3.2.2 Le système de dépôt plasma et les paramètres expérimentaux

Les dépôts, ainsi que les gravures effectuées dans ce travail ont été réalisés dans un réacteur pilote (dit LMP 83-3). Dans la Figure 3.1 on présente une photographie du réacteur. Un schéma, vue de dessus, est montre à la Figure 5.1, page 93. Ce réacteur est composé fondamentalement de deux parties : une partie nommée LMP (pour, "large volume microwave plasma") à laquelle on a ajouté une chambre qui contient un système de dérroulement de rouleaux pour des films flexibles allant

jusqu'à 30 cm de largeur : Le substrat est déroulé à travers la zone du plasma à une vitesse constante et ajustable. En ajustant la vitesse de déroulement du substrat on détermine le temps de résidence dans la zone plasma et ainsi l'épaisseur du dépôt. Le plasma dans ce réacteur peut être réalisé selon trois modes différentes d'excitations : plasma micro-onde (MW, 2.45 GHz), plasma radiofréquence (RF, 13.56 MHz) avec une couplage capacitif, ou plasma "double–fréquence" (MW/RF), avec l'utilisation simultanée des souces d'excitation MW et RF.

La puissance micro-onde est appliquée au plasma à travers une fenêtre de quartz, alors que la puissance RF est appliquée à un électrode "porte-échantillon" (refroidie à l'eau).

Lors de cette étude, les conditions opératoires ont été largement variées, dont la puissance, la pression, la composition des gaz, la vitesse de déroulement (qui détermine la durée et l'épaisseur du dépôt), qui sont les paramètres essentiels sur lesquels nous avons mené nos investigations.

Pour les dépôt de SiO_2, le mélange gazeux de choix était composée du monomère hexamethyldysiloxane $Si_2O(CH_3)_6$ (HMDSO), d'oxygène et d'argon. Mais, on a aussi utilisé le protoxyde d'azote (N_2O) mélangé avec l'oxygène et l'argon dans des proportions variables. Dans les dépôts de SiN, un mélange de silane (SiH_4) avec l'azote ou l'ammoniac (NH_3) a été utilisé. Les qualités de barrières des films élaborés dépendent, bien sûr, des rapports des gaz utilisés.

La gamme de pression de travail variait entre 60 et 120 mTorr, pour une pression résiduele inférieure à 1 mTorr dans la chambre. La puissance MW était de 150 W, alors que la puissance RF était ajustée pour maintenir une tension d'autopolarisation constante de -150 V. Le substrat utilisé fut le ICI 800 PET (polyéthelène terephthalate) de 13 μm d'épaisseur, à orientation biaxiale, ayant une température de transition vitreuse, $T_g \simeq 70$ °C. Les gravures pour la caractérisation de défauts ont été faites en mode stationnaire, fixant les échantillons directement sur la cathode. Cette dernière, était toujours refroidie à l'eau pour éviter un chauffage

des échantillons, pouvant entraîner la formation de défauts non désirablés dans la couche.

Les résultats présentés dans ce travail correspondent à des conditions de rapports gazeux, de pression, de puissance MW, et de tension d'autopolarisation optimales pour ce réacteur plasma.

3.3 Mesure de l'épaisseur : Ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE)

Plusieurs techniques de mesure de l'épaisseur, d, des dépôts minces, basées sur différents principes physiques, peuvent être utilisées. Cependant, quand il s'agit de couches ultra-minces sur des substrats polymèriques, le nombre de techniques utiles diminue considérablement : En particulier, nous désirons mesurer l'épaisseur des couches très minces ($< 1\,\mu$m) transparentes sur le PET de 13 μm d'épaisseur, lui même transparent ; cequi présente un défis considérable. Afin de surmonter ces difficultés, nous avons fait une étude basée sur les cinq techniques qui suivent : La profilométrie, la spectrophotométrie UV-VIS, l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE), la fluorescence des rayons x (XRF), et la microscopie électronique en transmission (TEM).

La profilométrie et la TEM nous permettent une mesure directe de l'épaisseur des couches, tandis que dans le cas de la spectrophotométrie et le VASE, l'épaisseur des couches est obtenue à partir de modèles mathématiques basés sur les propriétés optiques mesurées. Dans le cas du XRF, l'épaisseur peut être déterminée à partir de modèles mathématiques, ou en se servant d'échantillons témoins. Nous avons choisi cette dernière option.

L'épaisseur des couches par profilométrie est obtenue en mesurant la hauteur d'une marche entre une région avec dépôt et une région voisine sans dépôt, en déplaçant une sonde sur la marche. Comme le PET se déforme sous l'effet de la

force perpendiculaire appliquée à la sonde, même si cette force est très faible, les mesures ont été faites sur des morceaux de silicium cristallin, collés sur le PET avant le dépôt. À cause des limitations de l'instrument utilisé, cette technique nous a permis de mesurer l'épaisseur de couches supérieure à 50 nm seulement.

Les signaux provenant de la couche dans les spectres en transmission et en réflexion obtenus par spectrophotométrie, pour des couches avec d $<$ 60 nm, sont très faibles par rapport à ceux provenant du PET. Cela limite l'utilisation de cette technique, elle aussi, aux mesures d'épaisseur dépassant 60 nm, environ.

La fluorescence des rayons x nous permet de mesurer l'épaisseur de couches très minces (quelques nanomètres). Cependant, le nombre de photons x émis est très faible, et le temps d'aquisition de données devient très long; en plus, l'instrumentation nécessaire n'était pas disponible à l'École Polytechnique.

Parmis les techniques utilisées, la microscopie électronique en transmission est celle qui nous permet de mesurer l'épaisseur absolue de couches ultra minces avec très haute précision. Cependant, la préparation des échantillons pour la TEM est assez difficile et longue (environs, 10 heures par échantillon), auquel s'ajoute le temps d'analyse au microscope. Nous avons donc réservé cette méthode aux fins d'étalonnage d'autres méthodes indirectes.

La mesure d'épaisseur des couches ultra-minces (quelque nanomètres) avec bonne précision est aussi possible par l'ellipsométrie spectroscopique (VASE), technique qui ne nécessite aucune préparation spéciale des échantillons, cequi réduit significativement le temps de mesure (une à deux heures par échantillon maximum). Pour cette raison, l'ellipsométrie VASE a été la technique de choix pour mesurer l'épaisseur de couches transparentes sur le PET, objet de ces travaux. Dans les sections qui suivent, nous présentons la théorie de base, ainsi que les conditions expérimentales utilisées pour cette technique.

3.3.1 Théorie de base

L'ellipsométrie est une technique d'étude de surfaces et de couches minces très sensible, qui utilise un faisceau de lumière polarisée. En ellipsométrie on ne mesure pas directement l'épaisseur de la couche ou des couches pour des système multi-couches, ni les propriétés optiques comme l'indice de réfraction $\widetilde{N}(\lambda)$: Ce que l'on mesure est le changement de phase relatif du faisceau lumineux après reflexion par la surface de l'échantillon.

Une mesure ellipsométrique à une longueur d'onde donnée fournit deux paramètres indépendants, les deux angles, ψ et Δ, qui sont définis par l'équation :

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = tan(\psi)e^{\Delta i} \tag{3.4}$$

R_p et R_s, sont les coefficients de réflexion complexes de Fresnel, correspondant aux deux composantes parallèle et perpendiculaire au plan de polarisation. Dans le cas d'une couche mince sur un substrat, ils sont donnés par :

$$R_p = \frac{\widetilde{r^p}_{01} + \widetilde{r^p}_{12}e^{-i2\beta}}{1 + \widetilde{r^p}_{01}\widetilde{r^p}_{12}e^{-i2\beta}} \quad et \quad R_s = \frac{\widetilde{r^s}_{01} + \widetilde{r^s}_{12}e^{-i2\beta}}{1 + \widetilde{r^s}_{01}\widetilde{r^s}_{12}e^{-i2\beta}} \tag{3.5}$$

$\widetilde{r^p}_{01}$ représentant le coefficient de réflexion complexe de Fresnel pour un faisceau incident dans la couche (milieu '1') provenant du milieu '0', (l'air). L'indice 2, représente le substrat (dans notre cas, le PET) .

$$\beta = 2\pi\widetilde{n}_1\frac{d}{\lambda}cos\widetilde{\phi}_1 = 2\pi\frac{d}{\lambda}\sqrt{\widetilde{n}_1^2 - \widetilde{n}_0^2 sin\phi_0} \tag{3.6}$$

est l'épaisseur optique (ou, épaisseur de phase) pour une longueur d'onde, λ, et un angle d'incidence, ϕ_0, donné. Il est a noter, que si la couche est absorbante, l'indice de réfraction $\widetilde{n}_1$, ainsi que l'angle de transmission $\widetilde{\phi}_1$ sont complexes.

Les angles ψ et Δ sont mesurés et correspondent respectivement au rapport des

intensités réfléchies et au changement de phase entre les deux polarisations principales (p et s) du faisceau lumineux incident sur l'échantillon. Obtenir les propriétés optiques à partir de ces angles constitue un "problème inverse". Le rapport des réflectances complexes peut être calculé en fonction des divers paramètres recherchés, comme les indices $\widetilde{N}=n-ik$ des matériaux ainsi que les épaisseurs, d, en jeu. D'un côté de l'équation 3.4, on a donc une fonction calculée (n_i, k_i, d_i). Les indices i correspondent aux diverses couches constituant l'échantillon. De l'autre côté, on à deux paramètres mesurés, $\psi(\lambda)$ et $\Delta(\lambda)$.

L'inversion de cette équation est faite par un processus numérique d'optimisation non-linéaire. Pour cela, il faut définir un modèle mathématique et comparer les données expérimentales aux valeurs calculées à partir du modèle. Les paramètres à déterminer dans le modèle sont optimisés et le modèle est alors raffiné jusqu'à l'obtention de la meilleure solution possible.

Une remarque s'impose sur le nombre de paramètres à optimiser. On a mentionné qu'une mesure ellipsométrique fournit deux paramètres indépendants. Or, pour un échantillon hypothétique, il y a trois inconnus par couche : l'indice n, le coefficient d'extinction k et l'épaisseur d. À moins de connaître certaines valeurs par d'autres types de mesures, on se trouve face à une indétermination. On peut lever cette indétermination en mesurant ψ et Δ pour un ensemble de longueurs d'onde et à des angles d'incidence variables, d'où l'utilité de l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE). Le nombre de paramètres à déterminer est aussi diminué en forçant la dispersion $\widetilde{N}(\lambda)$ à suivre des modèles connus. Ces modèles assurent la continuité de n et k sur le spectre couvert. Il existe un grand nombre de modèles mathématiques selon les matériaux qu'on désire étudier, modèles basés sur des équations dérivées de la théorie électromagnétique classique, en considérant la résonance des charges électroniques, liées ou non, sous l'influence du champ électromagnétique de la lumière [42]. Pour les matériaux diélectriques transparents, cas

étudiés dans ce travail, on a utilisé le modèle de Cauchy[66] donné par :

$$n(\lambda) = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} \tag{3.7}$$

Ainsi, on détermine les trois seuls paramètres a, b et c plutôt que les valeurs de $n(\lambda)$ à chaque longueur d'onde séparément. Les paramètres a, b et c n'ont pas de signification physique directe, mais la forme de l'équation peut facilement être reliée aux calculs classiques mentionnés plus haut. Toujours pour un diélectrique, le coefficient d'extinction $k(\lambda)$ peut être représentée de manière simple par le modèle d'Urbach :[67]

$$k(\lambda) = d\,exp\left[-e\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{f}\right)\right] \tag{3.8}$$

où deux des trois paramètres d, e et f sont indépendants.

3.3.2 L'ellipsomètre VASE

Il est important de distinguer les appareils ellipsométriques anciens, fonctionnant à une seule longueur d'onde, des nouveaux appareils "spectroscopiques". L'usage des premiers est surtout limité à des tâches simples comme le contrôle de l'épaisseur d'oxydes thermiques sur silicium, par exemple. C'est le développement des derniers qui a permis l'essor de la technique comme moyen puissant de caractérisation dans le domaine des surfaces et des couches minces.

Les appareils fonctionnant à une seule longueur d'onde sont en général à "recherche de zéro". Sans entrer dans les détails, puisque ce n'est pas ce type d'appareil que nous avons utilisé, disons qu'ils sont basés sur un compensateur, un polariseur et un analyseur. Ces deux derniers sont tournés sur l'axe du faisceau lumineux jusqu'à une position qui annule le signal mesuré à la sortie. On tire ensuite ψ et Δ, l'angles du polariseur et de l'analyseur, respectivement.

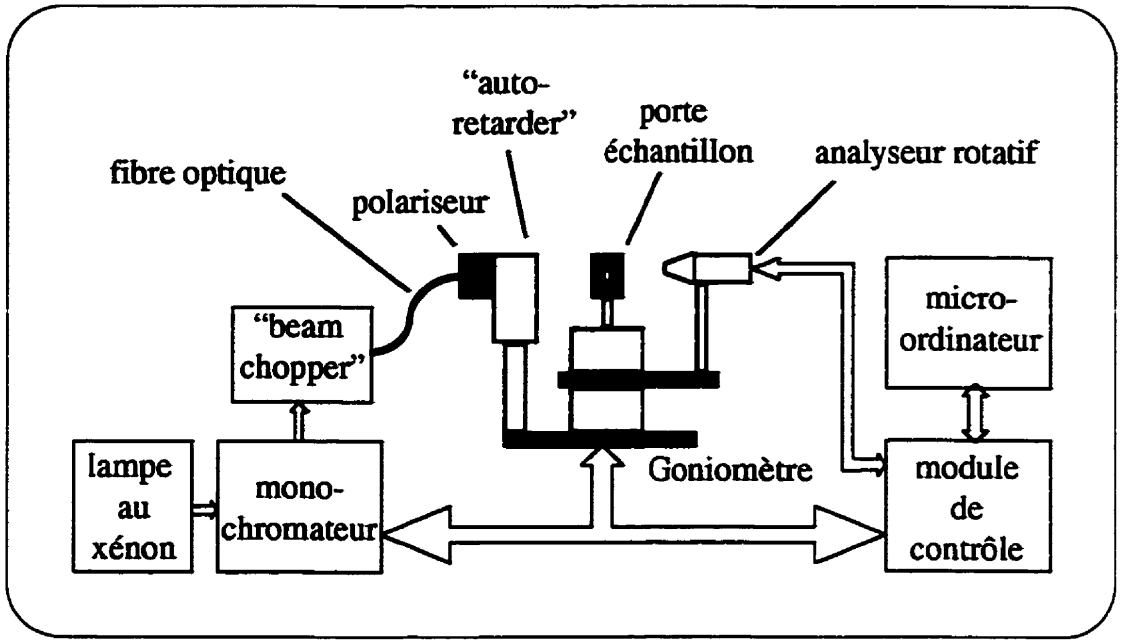

FIG. 3.2 - Schéma de l'ellipsomètre VASE de J.A. Woollam Co.

Dans ce travail, on utilise un appareil spectroscopique, le VASE de J.A. Woollam Co. Un schéma de l'ellipsomètre est présenté à la figure 3.2. La source lumineuse est une lampe à décharge de xénon, qui offre un large spectre d'émission. Deux détecteurs superposés permettent la détection efficace du signal sur une large bande spectrale, dont le premier est une photodiode de silicium (185nm à 1100 nm) et le second est une photodiode InGaAs (800nm à 1700 nm). Le signal lumineaux qui sort du monochromateur est amené aux polarisateurs par une fibre optique. Pour éliminer le bruit causé par la lumière ambiante, le système VASE utilise un "chopper" à la sortie du monochromateur. Basé sur un principe différent, l'appareil permet d'obtenir les paramètres ellipsométriques en fonction de la longueur d'onde, sur une bande limitée simplement par les éléments optiques, la source lumineuse et les photodétecteurs. L'appareil est du type RAE, pour "Rotating Analyser Ellipsometer", avec une configuration de base très simple, les seuls éléments optiques étant les polariseurs. Ceci est un avantage, parce que les polariseurs peuvent être

fabriqués avec un comportement optique presqu'idéal, achromatique sur une bande spectrale très large. Les polariseurs sont aussi des éléments relativement faciles à aligner.

En général, les substrats minces transparents, comme le PET de 13 μm d'épaisseur utilisé dans ce travail, présentent deux problèmes majeurs lors de mesures ellipsométrique : Le premier est la présence d'un deuxième faisceau lumineux au détecteur, provenant de la réflexion du faisceau incident à la surface arrière de l'échantillon. Pour éliminer ce problème, on a choisi de dépolir délicatement la surface arrière du polymère à l'aide d'un abrasif. Le deuxième problème est la perte de précision de la mesure lorsque Δ approche de 0 degré ou de 180 degrés. Mais, ceci peut être complètement contourné par l'ajout d'éléments compensateurs au système optique simple de base. Ainsi, notre système VASE dispose d'un système appelé "autoretarder", dispositif qui est constitué d'une lame retardatrice dont l'orientation peut être changée mécaniquement. Lors d'une prise de mesure avec l'autoretarder, le compensateur est typiquement déplacé pour obtenir successivement cinq déphasages différents. La précision de la mesure est ainsi optimisée pour n'importe quel type d'échantillon. Le désavantage de l'utilisation de l'autoretarder est une augmentation du temps de mesure, dû aux déplacements mécaniques de l'élément compensateur.

Chaque mesure ellipsométrique dans ce travail à été réalisée en trois angles différents et pour des logueurs d'onde variant entre 300 nm et 1000 nm.

3.4 Mesure de la perméation de l'oxygène et de la vapeur d'eau

Dans cette section nous décrirons les instruments et les méthodes utilisés pour mesurer la perméation d'oxygène et de la vapeur d'eau à travers des membranes utilisées dans ces travaux.

3.4.1 Perméation d'oxygène (OTR)

L'instrument MOCON Oxtran 2/20 est constitué d'une cellule de perméation, d'un détecteur d'oxygène et d'un micro-ordinateur. Une coupe transversale de la cellule de diffusion est montrée dans la Figure 3.3, où l'échantillon polymérique plan de 50 cm^2 est fixé au milieu de la cellule, la divisant en deux parties. Les bords de l'échantillon sont fermement scellés à l'aide de joints en caoutchouc et de graisse à vide, afin d'éviter que l'air de l'extérieur entre dans la cellule. D'abord, on fait circuler un gaz porteur (dans ce cas, l'azote sec, pureté 99,99 %) dans la partie interne de la cellule. Le débit d'azote a deux rôle, dont le premier est d'éliminer les molécules d'oxygène présentes sur le côté interne de la cellule, due à son ouverture au moment du placement de l'échantillon. Le temps nécessaire pour éliminer complètement l'oxygène (temps de conditionnement) de ce côté de la cellule avant de commencer la mesure étant assez long, on peut augmenter le débit d'azote, mais lors de la mesure on doit utiliser un débit de 10 sccm. Deuxièmement, le débit d'azote sert comme gaz porteur pour conduire les molécules d'oxygène qui diffusent à travers la membrane vers le détecteur. La température de la cellule peut être contrôlée entre 25 °C et 50 °C.

Sur le côté extérieur de la cellule, on fait circuler l'oxygène (sec, pureté 99.99 %) à un débit de 10 sccm. Les molécules d'oxygène ayant diffusé à travers le film polymère (revêtu ou non) sont emmenées au détecteur grâce au flux d'azote sur le côté interne de la cellule de perméation. Le détecteur d'oxygène, nommé "Coulox", consiste en une cellule à combustible (senseur) qui fonctionne selon la loi de Faraday. Quand le senseur est exposé à l'oxygène il produit un courant électrique qui est proportionnel à la quantité d'oxygène qui y entre. Le senseur est composé d'une anode en cadmium et d'une cathode de graphite, les réactions à la cathode et

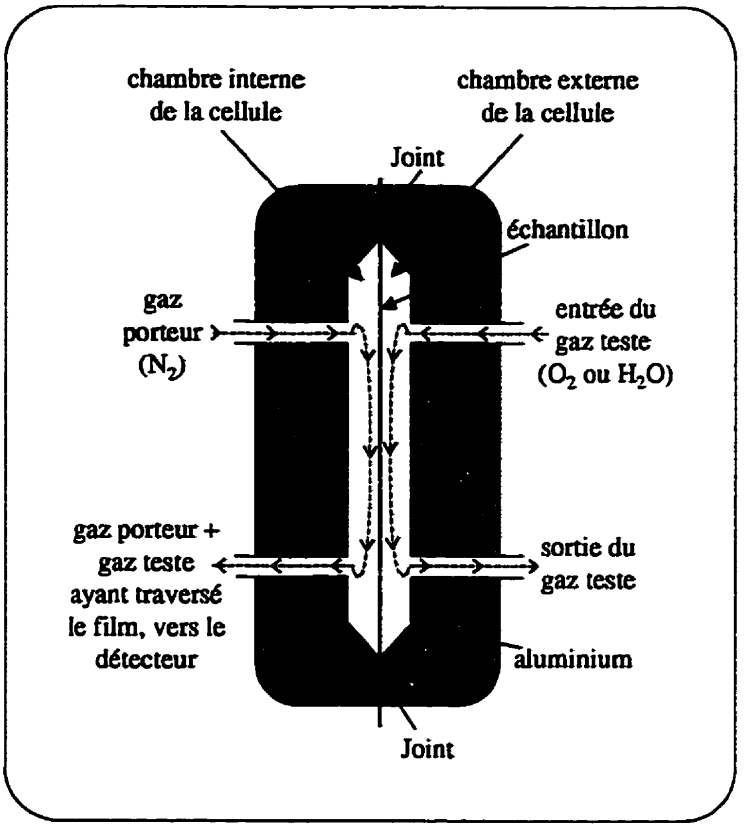

FIG. 3.3 – Schéme de la cellule de diffusion dans les intrument MOCON Oxtran et Permatran.

l'anode étant, respectivement

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- \quad et \quad Cd + 2OH^- - 2e \rightarrow Cd(OH)_2 \tag{3.9}$$

Une mole d'oxygène (22.4 litre à 0 °C et 760 mmHg) produit un courant de 4 Faraday,[68] ou 1 F = 96500 Ampère-second (A-s). Donc, 1 cm^3 d'oxygène en 24 heures = 3.86×10^5 A-s. Mais, au lieu de mesurer le courant, l'instrument "Oxtran 2/20" utilise une résistance de charge et mesure la chute de potentiel à travers la résistance. L'ordinateur convertit automatiquement la valeur de tension mesurée et affiche la perméation d'oxygène en cm^3/m^2-jour. L'Oxtran n'a pas besoin d'être calibré; néanmoins, on vérifiait le niveau du zéro de l'instrument en faisant des mesures de la perméation sur une feuille mince d'aluminium imperméable.

Comme on l'a vu dans le chapitre précédant, la perméation de gaz dans les matériaux est fortement affectée par plusieurs facteurs, comme par la température, l'effet de la concentration du pénétrant sur la force motrice, sur la pression barométrique, l'humidité relative, etc. L'instrument MOCON tient compte de tous ces paramètres lors de la mesure de la perméation. Dans toutes les experiences de perméation présentées dans ce travail, nous avons utilisé l'oxygène sec. La pression barométrique était corrigée quotidiennement et la température de mesure était fixée en général à 33 °C. Cependant, on a aussi faiti des mesures OTR et WVTR en fonction de la température pour des températures, T pour 25 °C $\leq T \leq$ 50 °C.

3.4.2 Perméation de la vapeur d'eau (WVTR)

L'instrument "Permatran 3/31" utilisé pour mesurer la perméation de la vapeur d'eau ressemble à l'Oxtran, sauf pour deux différences de base : Au lieu de faire circuler l'oxygène dans la partie externe de la cellule, on circule de la vapeur d'eau (100 % d'humidité relative), comme montré dans la Figure 3.3. Le sytème de détection est aussi différent dans le Permatran, puisqu'il consite en une source de radiation infrarouge et d'un photodétecteur. On mesure donc la variation d'intensité du signal électrique dans le photodétecteur due à l'absorption du faisceau IR par des molécules d'eau. Le signal électrique est alors converti par l'ordinateur, qui nous fournit la perméation en unités de g/m^2-jour. Au contraire de l'Oxtran, le Permatran doit être calibré à l'aide d'un échantillon témoin fourni par la compagnie MOCON.

CHAPITRE 4

Étude de l'interphase Couche-Polymère

"L'interphase" entre les couches de SiO_2 et SiN déposées par PECVD (dépôt chimique en vapeur assisté par plasma) et le substrat de PET (polyéthylène terephthalate) a été étudiée et comparée avec celle d'une couche de SiO_2 déposée par PVD (dépôt physique en phase vapeur en utilisant l'évaporation par faisceau d'électrons), aussi sur le PET. Les profils de la composition chimique des couches déposées par PECVD, déterminés par la détection de la rétrodiffusion élastique d'ions en temps de vol (TOF-ERD), par l'analyse par microsonde électronique (EMA), et par la spectroscopie de photoélectrons émis par rayons x (XPS), montrent une interphase étendue d'une largeur de plus de 50 nm, tandis que les profiles de SiO_2 déposés sur le polymère par PVD sont plus étroits. Comme ces techniques analytiques sont destructives et peuvent générer des artefacts, par exemple un élargissement apparent des profiles, nous avons aussi examiné des couches de SiO_2 et SiN déposées sur un film de PET (50 nm d'épaisseur, déposé par "spin coating" sur une pastille de silicium) par des techniques non-destructives telles que l'infrarouge (IR) et la spectroellipsométrie. Les spectres IR confirment que les minces dépôts PECVD, eux aussi, contiennent une phase organosiliciée avec liaisons Si-CH_x. Nous avons expliqué ces observation par le mécanisme suivant : Au tout début du dépôt par plasma, l'interaction du plasma avec la surface vierge du polymère produit des espèces organiques volatiles, molécules qui se mélangent avec les réactifs gazeux introduits dans le réacteur; ceci donne lieu au dépôt observé d'une couche organosiliciée dont la teneur en carbone diminue graduellement au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt croît. Cette interphase explique l'excellente adhérence au substrat des couches déposées par plasma, constatée par plusieurs auteurs, ainsi que leur supérieures propriétés de barrière, objet du chapitre suivant.

Plasma–deposited Silicon Oxide and Silicon Nitride Films on Poly(ethylene terephthalate): a Multitechnique Study of the Interphase Regions.

A.S. da Silva Sobrinho, N. Schühler, J. E. Klemberg-Sapieha, and

M.R. Wertheimer*[1]

Groupe des Couches Minces (GCM) and Department of Engineering Physics and Materials Engineering, École Polytechnique, C.P. 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

M. Andrews

Department of Chemistry, McGill University, Montréal, QC H3A 2K6, Canada.

S. C. Gujrathi

Groupe des Couches Minces (GCM) and Department of Physics, Université de Montréal, Montréal, QC H3C 3J7, Canada.

Article publié dans le

Journal of Vacuum Science and Technology A, vol. 16, no. 4, pp. 2021–2029 (1998).

Soumis le 27 mars 1997, accepté le 13 mars 1998.

[1]corresponding author; electronic-mail: mwertheimer@mail.polymtl.ca

Abstract

The "interphase" region between the deposited layer (eg. plasma-enhanced chemical vapour deposited (PECVD) SiO_2 or SiN) and the poly(ethylene terephthalate) (PET) substrate has been investigated and compared to physical vapor deposited (PVD) (electron beam evaporated) SiO_2. Composition profiles determined by time-of-flight elastic recoil detection, electron microprobe analysis, and x-ray photoelectron spectroscopy all show an extended interphase region more than 50 nm in width, while that of the PVD SiO_2 is narrower. However, these analytical techniques being invasive and prone to artifacts, we have also examined ultra-thin (about 10 and 20 nm) SiO_2 and SiN PECVD layers on 50 nm spin-coated PET substrates by non-destructive infrared (IR) techniques. The IR spectra confirm that the thin PECVD deposits also comprise an organosilicon phase with Si-CH_x bonds. We explain these observations in terms of a fragmentation/redeposition mechanism: During the earliest stage of PECVD, interaction between the plasma and the polymer surface produces volatile organic species, which intermix with the reagent gas feed, thus giving rise to the observed organosilicon-like deposit with gradually decreasing carbon content.

4.1 Introduction

During the past several years, amorphous, hydrogenated silicon oxide (SiO_2) and silicon nitride (hereafter "SiN") have received much attention as coating materials for polymeric substrates, due to their hardness, optical transparency,[69,70] good adhesion, and barrier properties against the permeation of gases and vapors.[17,18,71] Films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) are generally found to be superior regarding their adhesion and barrier properties, compared with films produced by physical vapor deposition PVD (evaporation or sputtering [19]), or other coatings such as sol-gels [72]. The origin of these differences

may reside in the "interphase", known to be of great importance to the adhesion of polymer–based composites:[73] The interphase may be loosely defined as an intermediate region between two contacting solids, which is distinct in structure and properties from either of the contacting phases. Sharpe[73] argues very convincingly that interphases exist in many polymeric macro–systems such as adhesive joints, coating/substrate systems, and fiber– or particulate–reinforced composites, that they may control the overall mechanical behaviour of these systems and that failure to take them into account will likely lead to flawed models.

In this article, we report a multitechnique study to determine the width and chemical nature of the interphase: elastic recoil detection (ERD) and electron microprobe analysis (EMA) have been used to probe thick SiO_2 coatings on commercial polyethylene terephthalate (PET) films, while insight into the interphase chemistry is gained from attenuated total reflection infrared spectroscopy (ATR-IR), infrared reflection–absorption spectroscopy (IRRAS), and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of ultra–thin SiO_2 and SiN coatings deposited on spin-coated PET.

4.2 Experimental Methodology

4.2.1 Sample preparation

Thin film PET samples (typically 50 nm) were produced by spin–coating a PET/o-chlorophenol (both Aldrich) solution (14% by weight) onto gold–coated Si(100) wafers at ambient temperature. After drying, the films were cured at 65 °C for 4 h, so as to remove residual solvent. Commercial PET films, 13 μm thick, acquired from ICI were also used as substrates (see below). Thicknesses of both the spin–coated polymer and the PECVD deposits were estimated by ellipsometry, using a Gaertner instrument (Model L2W16CLC.830).

A dual frequency microwave(MW)/radiofrequency(RF) plasma reactor, described

in detail elsewhere,[61,64] has been used to deposit PECVD silicon oxide (SiO_2) and nitride (SiN) layers on both the spin–coated and the commercial PET films: The stainless–steel chamber (15 liter volume) is evacuated by a turbomolecular pump. The MW power (2.45 GHz) is applied through a fused silica window from a 30 cm long periodic slow wave structure. The substrates, facing the window, are mounted onto an insulated substrate holder (18 cm diameter), which serves at the same time as the RF (13.56 MHz) powered electrode. The RF–induced negative dc bias voltage V_B (measured with respect to ground) on the substrate is then used to control the energy E_i of the incident ions which bombard the substrate.[61,64] In the present work, the MW power was kept constant at 150 W, while the RF power value (typically a few tens of W) was adjusted in such a way as to maintain a constant V_B value of -150 V. Process gases for the PECVD depositions of SiO_2 and SiN coatings were silane/nitrous oxide (SiH_4/N_2O) and hexamethyldisiloxane/nitrous oxide (HMDSO/N_2O), and silane/ammonia (SiH_4/NH_3) mixtures, respectively; the deposition parameters are summarized in Table 4.1.

Table 4.1: PECVD deposition parameters for SiO_2 and SiN layers.

	SiO_2		SiN
Process gas mixture	SiH_4/N_2O	HMDSO/N_2O	SiH_4/NH_3
Flow [sccm]	10 : 30	10 : 32	6 : 24
Total pressure [mTorr]	100	100	80
MW power [W]	150	150	150
Bias voltage [V]	-150	-150	-150

The coating thickness of SiO_2 films used for ERD/EMA analysis was 320 nm, determined by a combination of techniques, namely profilometry (Sloan Dektak Mk II), optical interferometry, and scanning electron microscopy (SEM); the films used for IR experiments were nominally 27 nm and 10 nm thick, based on known deposition rates and on ellipsometric measurements (see section 4.2.2). SiN layers of 20 nm and 10 nm nominal thicknesses were also used for IR analysis. We have

also examined an e–beam evaporated PVD deposit of 120 nm SiO_2 on 13 μm PET [74], for comparison with its PECVD counterpart.

4.2.2 Analytical Methods

Fourier Transform IR (FTIR) spectra were obtained with a Bruker IFS-88 spectrometer, equipped with a liquid N_2–cooled MCT (HgCdTe) detector. ATR and IRRAS variable angle modules from Graseby were used, ATR spectra being obtained using a multireflection zinc selenide crystal at an angle of 60°, while IRRAS spectra were collected at an angle of 82° to the surface normal. Data analysis was performed after background subtraction and normalization to the 1732 cm^{-1} (carbonyl) band.

XPS depth profiling was performed with a Fisons VG ESCALAB 220i-XL spectrometer, equipped with a monochromatized K_α x-ray source. All spectra were measured at a constant analyzer energy (CAE) of 20 eV and at a take off angle of 90°, normal to the film surface, binding energies being referenced to the Au $4f_{7/2}$ peak at 84.0 eV. Ion beam erosion was done with a VG EX05-438 sputter gun, using 5 keV Ar^+ ions at a pressure of 3.5×10^{-6} Pa, yielding an ion flux of 3.7×10^{-2} C/m^2s.

Time–of–flight ERD measurements were performed on the tandem van de Graaff accelerator at Université de Montréal, using a $^{35}Cl^{5+}$ beam with 30 MeV ion energy; a detailed description of the method is given elsewhere.[38,70,75] The incident angle of the beam was 15°, leading to an irradiated sample area of 0.25 mm × 2.0 mm. In order to facilitate comparison with EMA, ERD results regarding hydrogen concentrations are not taken into account here.

EMA measurements and electron microscopy was done using a Philips CM-30 transmission electron microscope, equipped with an Oxford link 6584 ATW1 Si detector. The minimum beam diameter was 40 nm, for the case of 300 keV electrons. 80 nm thick cross sections of the coated 13 μm PET perpendicular to the

SiO_2 coatings were prepared from the resin–embedded samples by ultramicrotomy, using a diamond blade.

4.3 Results and discussion

4.3.1 ERD and EMA experiments

During earlier, so far unpublished cross–sectional transmission electron microscopy (TEM) studies of PECVD SiO_2 coatings on PET films, we have observed a region of different contrast between the bulk phase of the polymer substrate and the SiO_2 overlayer, the width of this region being several tens of nanometers. This led us to probe this interphase region by EMA; scanning the finely–focused electron beam of the microscope across the cross section of the sample yields an elemental concentration profile such as the one shown in Fig. 4.1, for the case of a 320 nm thick PECVD–SiO_2 film on a 13 μm PET substrate. Evidently, only about one half of the SiO_2 film thickness is shown in Fig. 4.1. No elements other than silicon, carbon and oxygen are observed in either the coating or the substrate; of course, this technique, unlike ERD (see below) cannot detect hydrogen. The width of the interphase is estimated to be about 80 nm, the origin being deliberately selected at the center of the interphase region. Unfortunately, the minimum spot size of the electron beam (40 nm) and beam spreading below the surface due to scattering of the electrons, limit the resolution of this technique, but we neverthless note fairly good overlaps of the elemental profiles obtained by EMA and ERD.

We also examined this same sample (and others), as well as the PVD sample, by ERD. In Fig. 4.2(a) we have plotted ERD profiles of the PECVD sample from Fig. 4.1 and, for comparison, those of the PVD material. Figure 4.2(b) shows the ERD profiles of a 200 nm thick SiO_2 deposit on a single crystal silicon wafer, this oxide layer having been deposited by conventional CVD from a mixture of tetraethylorthosilicate (TEOS) and O_2. Again, Figs. 4.2(a) and 4.2(b) show only

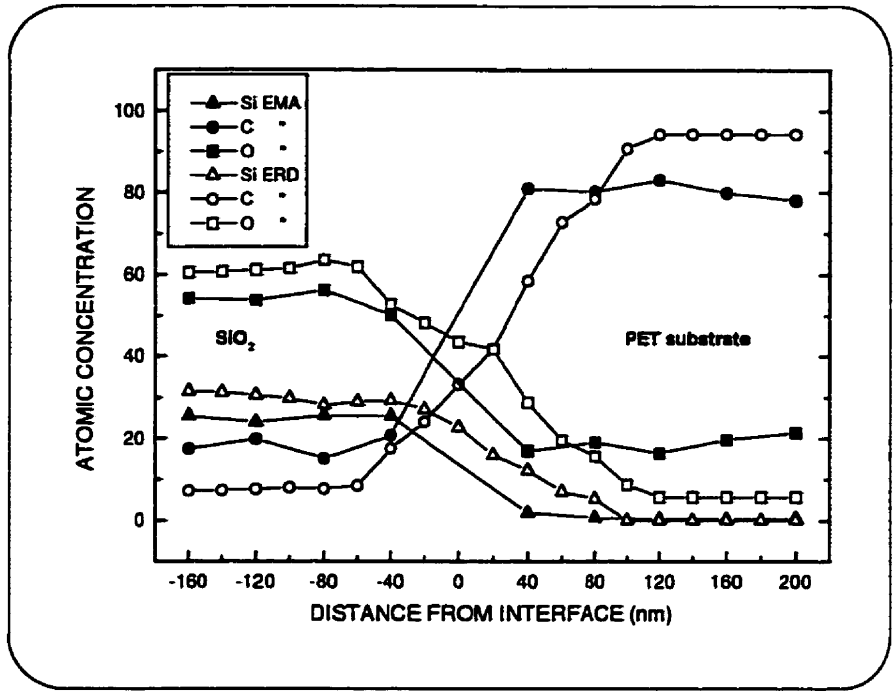

Figure 4.1: EMA and ERD cross section profile of a 320 nm PECVD–SiO_2 layer on a 13 μm PET substrate.

portions of the SiO_2 deposit thickness, those closest to their respective substrates. While the apparent interphase width of the sample in Fig. 4.2(b) is about 30 nm, those of the PVD and PECVD deposits in Fig 4.2(a) are seen to be about 60 nm and 120 nm, respectively.

We now comment on the data presented in Figs. 4.1 and 4.2: EMA and ERD profiles must be treated with caution, since both techniques have inherent resolution limitations, both can perturb the materials' structure, and are therefore prone to artifacts. We have already mentioned the limitations of EMA above. Regarding ERD, its depth resolution capability is governed by the total spread in the detected energy and the effective stopping power of incoming and outgoing ions. Several factors contribute to the total energy spread, namely the intrinsic resolution of the detector, the experimental kinematic geometry, ion straggling and multiple scattering.[76] Since PVD or CVD deposits on Si crystal substrates tend

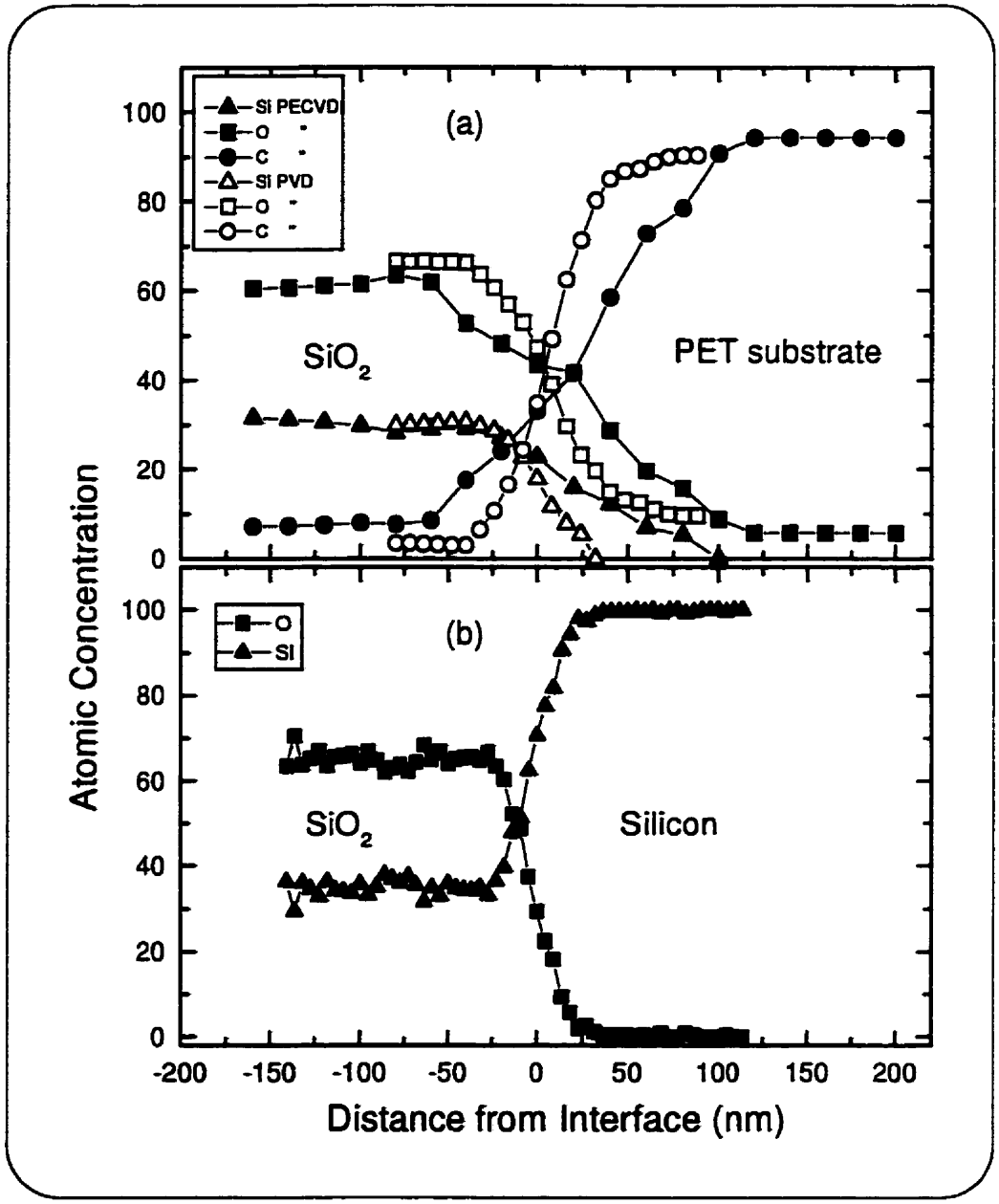

Figure 4.2: (a) Comparison between ERD cross section profiles of PECVD (320 nm) and PVD (120 nm) (electron-beam evaporated) SiO_2 layers on PET. (b) ERD cross section profiles of a 200 nm CVD SiO_2 layer on single crystal silicon.

to have "sharp" ($\lesssim$ 5 nm) interfaces,[77] we would attribute the apparent interface width in Fig. 4.2(b) (30 nm) to the effects mentioned above. In the case of organic substrates, which are far more sensitive to radiation damage by the probing ion beam,[78] atomic mixing due to knock–on effects[79] and preferential sputtering of light elements are highly likely events, issues we will discuss further in sections 4.3.2 and 4.4. Even though all possible precautions were taken to minimize radiation damage in the present ERD experiments, there is evidence that it was not avoided completely, for example the anomalously low O concentration in the PET substrate (Fig. 4.2a, see also section 4.3.2). We therefore believe that the apparent interphase width of 60 nm of the PVD sample can be attributed to ion–induced mixing and inherent resolution limitations of the ERD technique mentioned above. What is most noteworthy, however, is the fact that the "interphase" of the PVD sample appears much narrower than those of all PECVD specimens we investigated. These issues are addressed in more detail in section 4.4.

4.3.2 Photoelectron spectroscopy

Before we decribe the present results on XPS sputter profiling, it is useful to mention recently-published work from this laboratory[69] relating to angle-resolved XPS analyses (AR-XPS, at different take-off angles ranging from 20° to 90°) of a nominally 5 nm SiN deposit on polycarbonate. Even at the smallest take-of angle (20° , nominal sampling depth 2 nm), about 18 % of carbon was detected in the deposit; chemical bonding between the film and the substrate could be inferred at all take-off angles, even at 90° (nominal sampling depth $\simeq$ 8 nm), from the existence of Si–C, C–O–Si, and O=C–O–Si (or O–C–O–Si) bonds. These types of bonds can be deduced from both the C(1s) and the Si(2p) high resolution spectra.

Turning now to XPS sputter profiling, this technique can provide information about the layer thicknesses as well as chemical composition. However, a careful interpretation of the data is needed here too, since even if low–energy ions are used

for the ablation step, chemical changes of the surface may be induced as a result of mixing and preferential sputtering of the elements. Like EMA and ERD, the technique is therefore destructive in nature. The sampling depth for carbon and silicon, estimated as three times the electronic escape depth,[80,81] is approximately 4.8 and 7.2 nm, respectively, at the 90° take–off angle used in this study.

The results of two depth profiles, performed on nominally 20 nm and 10 nm SiN films on PET (the same samples used for IR analysis, see section 4.3.3), are shown in Figs. 4.3 and 4.4. The first data set (zero sputter time) of Fig. 4.3a was taken prior to any ion bombardment. The surface is oxidized as a result of exposure to atmosphere, but it shows only a small carbon signal (about 2 %) resulting from adventitious carbon. Sputtering (500 s $\leq$ t $\leq$ 1500 s) reveals a nearly carbon–free silicon oxynitride "bulk" material, a continuous layer [82] with an apparent average composition of about $Si_{2.3}NO_{0.2}$ in the above–mentioned sputter interval. The spin–coated PET film was determined to contain 74 % C and 26 % O ($C_{2.8}O$) prior to SiN deposition, slightly higher than the theoretical stoichiometry ($C_{2.5}O$).

After about 1500 s of sputtering the carbon signal starts to increase, and for about the next 2500 s of sputter time, a region dominant in carbon and silicon is probed, while the nitrogen content is seen to decrease quite rapidly . The silicon concentration remains well above 10 %, even when a signal from the gold coating of the substrate becomes observable. The decrease in the apparent oxygen concentration for prolonged sputter times must be the result of preferential sputtering, which confirms that much care has to be exercised in interpreting XPS data, including core level shifts; a plausible explanation for the peak in O concentration near 2500 s of sputter time is offered in section 4.4.

Sputter rates for the "bulk" materials, PET and SiN, were determined using a spin–coated film from the same batch, and a SiN film deposited on a silicon substrate, and they were found to be about 0.3 Å/s and 0.1 Å/s, respectively. The sputter rate of the mixed–composition interphase must lie between these values.

A reasonable estimation of the interphase width can therefore be made using the average value, 0.2 Å/s. This width, which we define to extend from the onset of carbon increase ($t \simeq 1500$ s), which coincides with the drop in silicon signal, up to the point when carbon reaches a roughly constant value ($t \simeq 4000$ s), can thereby be estimated to be about 50 nm; the calculated SiN layer thickness, 15 nm, is in fair agreement with the nominal value (20 nm).

Figure 4.3(b) shows the profile of the nominal 10 nm SiN overlayer. The initially much higher carbon content and the rapid changes in the silicon and nitrogen concentrations suggest an inhomogeneous, perhaps island–like coverage of the PET substrate. No carbon–free "silicon nitride" overlayer can be observed, contrary to the case of the thicker SiN deposit. The formation of a continuous SiN coating under these deposition conditions would therefore appear to require a nominal deposit thickness between 10 and 20 nm, in agreement with other workers' estimates.[17]

Even though only a relatively short duration of sputter etching is shown for the 10 nm SiN sample in Fig. 4.3b, we actually sputtered through the entire spin–coated PET deposit, to the Au–coated silicon substrate. The required duration ($t = 1860$ s, not shown on Fig. 4.3(b) and the above–cited ablation rate (0.3 Å/s) permit us to evaluate the PET coating thickness at 56 nm, in good agreement with the value measured by ellipsometry.

Looking at the C(1s) core level spectra (Fig. 4.4(a) of the 20 nm SiN sample, we find a shift of the peak maximum towards lower binding energy with increasing sputter time (or depth), which is accompanied by a decrease in the peak half width. Also indicated are the binding energy peak positions for aliphatic carbon (C-H, C-C), for C-Si bonds, and for graphitic carbon. The spectrum acquired after 1950 s of sputtering clearly shows a tailing towards the high binding energy side and a shoulder at the low binding energy side of the peak maximum. The high binding energy contributions (286.3 eV) can be attributed to C–O and C–O–Si bonds seen at this depth in Fig. 4.3(a), as well as to carbon nitrogen bonds (285.5

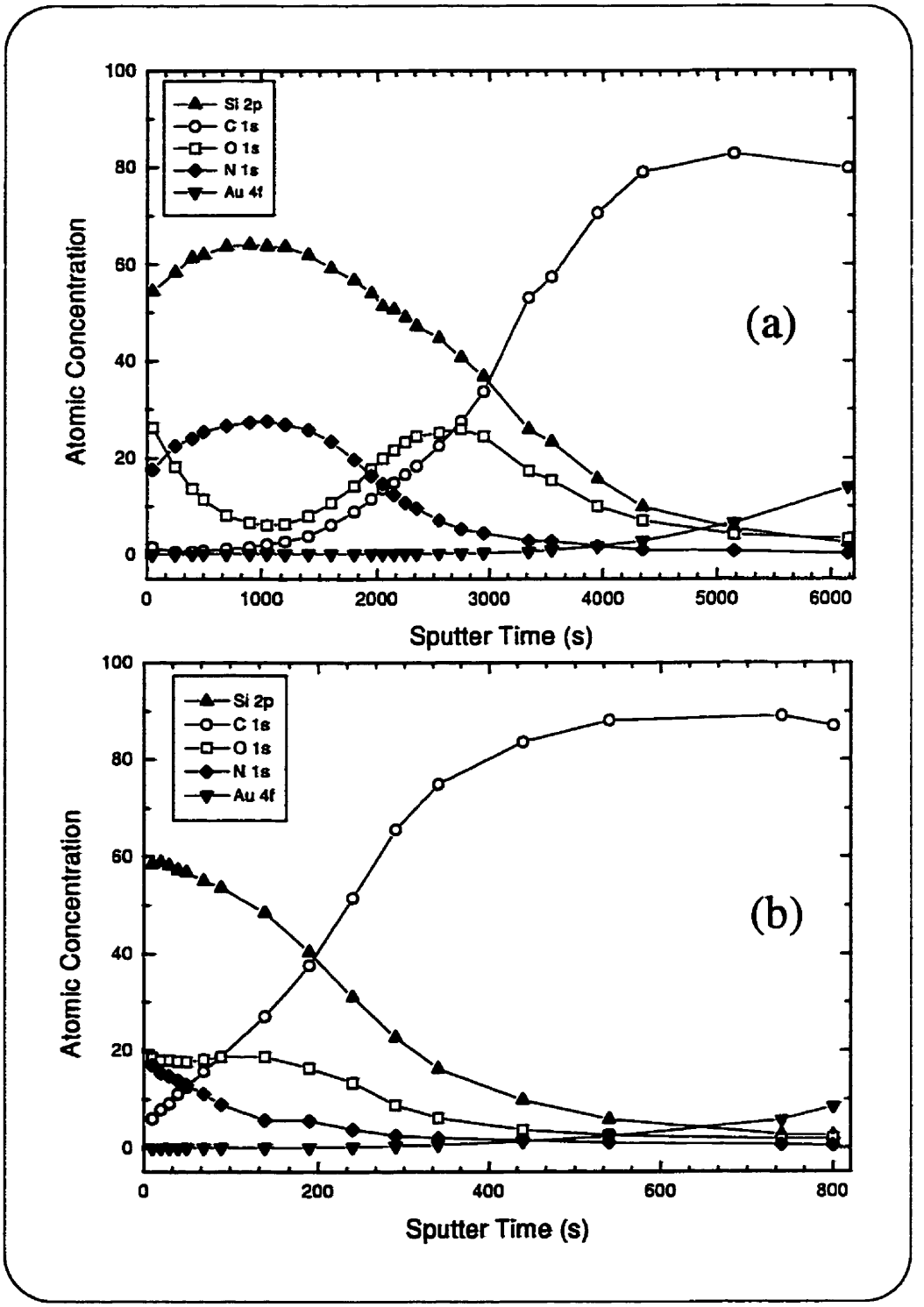

Figure 4.3: XPS depth profiles of 20 nm (a) and 10 nm (b) SiN layers on spin–coated PET films.

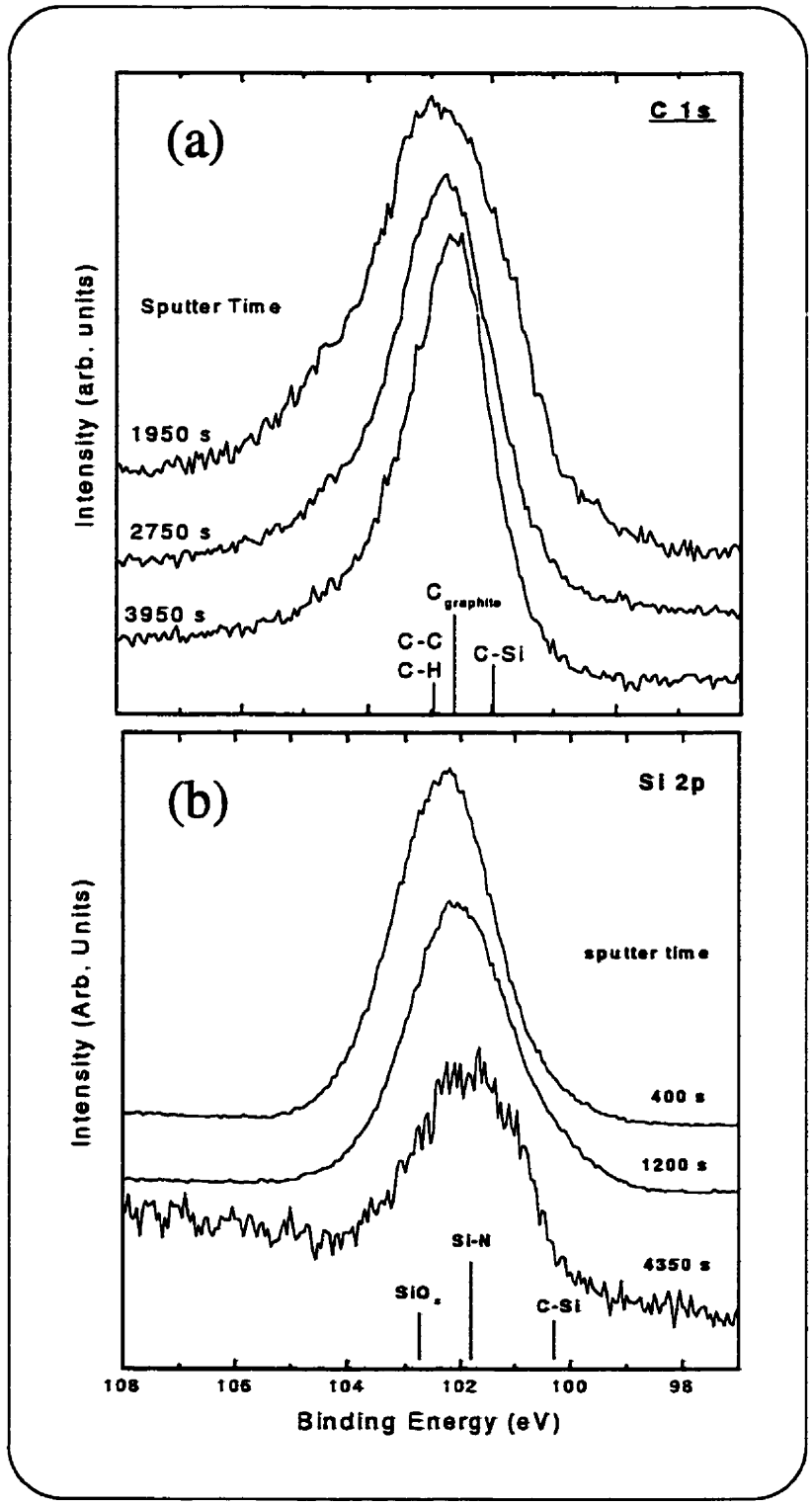

Figure 4.4: Sputter profile of 20 nm SiN on PET: C(1s) (a) and Si(2p) (b) core level spectra, acquired after the indicated sputter times.

– 287.0 eV) resulting from bonding to the SiN overlayer.[69] Surface ablation (prolonged sputtering) shifts the peak maximum and diminishes the tailing on the high energy side of the C(1s) peak. Again referring to Fig. 4.3(a), this may be explained by growing importance of C–Si over C–O and C–O–Si bonding as one penetrates deeper into the interphase region, which corroborates the IR spectroscopic results (see section 4.3.3). Nevertheless, preferential sputter effects are indicated by the O(1s) profile (not shown) of the bulk PET phase, which lead to a depletion of oxygen by breaking the C-O and C=O bonds. This same behaviour is also observed during sputtering of pure PET. As a result of the destructive effect of the ion bombardment, increasing graphitization of the surface can be observed: after prolonged sputtering of the carbon–rich phase (3950 s), the C1s signal is therefore dominated by a graphitic contribution.

The interpretation of Si(2p) core level spectra, shown in Fig. 4.4(b), agrees with that of their C(1s) counterparts. Again, an overall shift to lower binding energy is seen to occur with increasing ablation time, and the signal has become very weak after 4000 s of sputtering, as observed in Fig. 4.3(a).

4.3.3 Infrared Spectroscopies

Unlike the techniques discussed in sections 4.3.1 and 4.3.2, infrared spectroscopy offers the advantage of being non–perturbing and non–destructive, although care must be taken when interpreting spectra, as shown below. In order to obtain more information about the interphase and its chemical composition, infrared spectra were taken with ATR and IRRAS setups. Data were acquired from the very thin (about 50 nm) PET films, spun onto gold–coated silicon wafers, in order to limit the information depth during ATR measurements, and to enable signal enhancement at grazing incidence (IRRAS). Measurements performed on coated commercial PET films proved to be less rewarding, because of the strong contribution of the thick PET substrate to the spectrum, resulting from the comparatively large ATR

sampling depth. ATR spectra acquired from samples prior to and after plasma deposition were not identical; therefore, the contribution originating from the 20 nm deposit could not be extracted from the spectra, which were dominated by the strong signal from the PET substrate. The spin–coated polymer films were then PECVD–coated with SiO_2 and SiN films, both nominal coating thicknesses being about 10 nm and 20 nm, as already mentioned in section 4.2.1.

For the ATR setup, the penetration depth, d_p, of the IR beam guided in a zinc selenide reflection element (refractive index ratio: sample/ZnSe, $n_{12} \simeq 0.68$) at an angle of incidence of $\Theta = 60°$ can be estimated from the following expression:[43]

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi(sin^2\Theta - n_{21}^2)} \tag{4.1}$$

Using the above values for 1000 cm^{-1} ($\lambda = 10\,\mu m$), we calculate $d_p \simeq 5.6\,\mu m$, which greatly exceeds the total film thickness (polymer and coating) of all samples we have examined. In other words, the entire volume of the multilayer is probed during the ATR experiment. On the other hand, the IRRAS technique probes only a shallower volume close to the reflecting metal surface (i.e. the gold coating), because the mechanism of absorption enhancement localizes the optical response through the interaction between the sample and the metal.[44]

Figure 4.5 shows ATR and IRRAS spectra of a spin–coated PET film, as well as a transmission spectrum of a commercial PET film. Although the former techniques are not a priori identical with infrared spectroscopy in transmission,[83] both data sets deviate only slightly from the shown transmission spectrum. The prominent peaks are the C=O stretching vibration (1732 cm^{-1}), C-C ring vibration (1281 cm^{-1}), and the ester linkage vibration (1131 cm^{-1}), whereas the fringes result from the interference of waves reflected at the front and back surfaces of the film. However, both ATR and IRRAS techniques bear witness to drastic changes in the spectra upon PECVD coating, as exemplified by Fig. 4.6, which shows the IRRAS

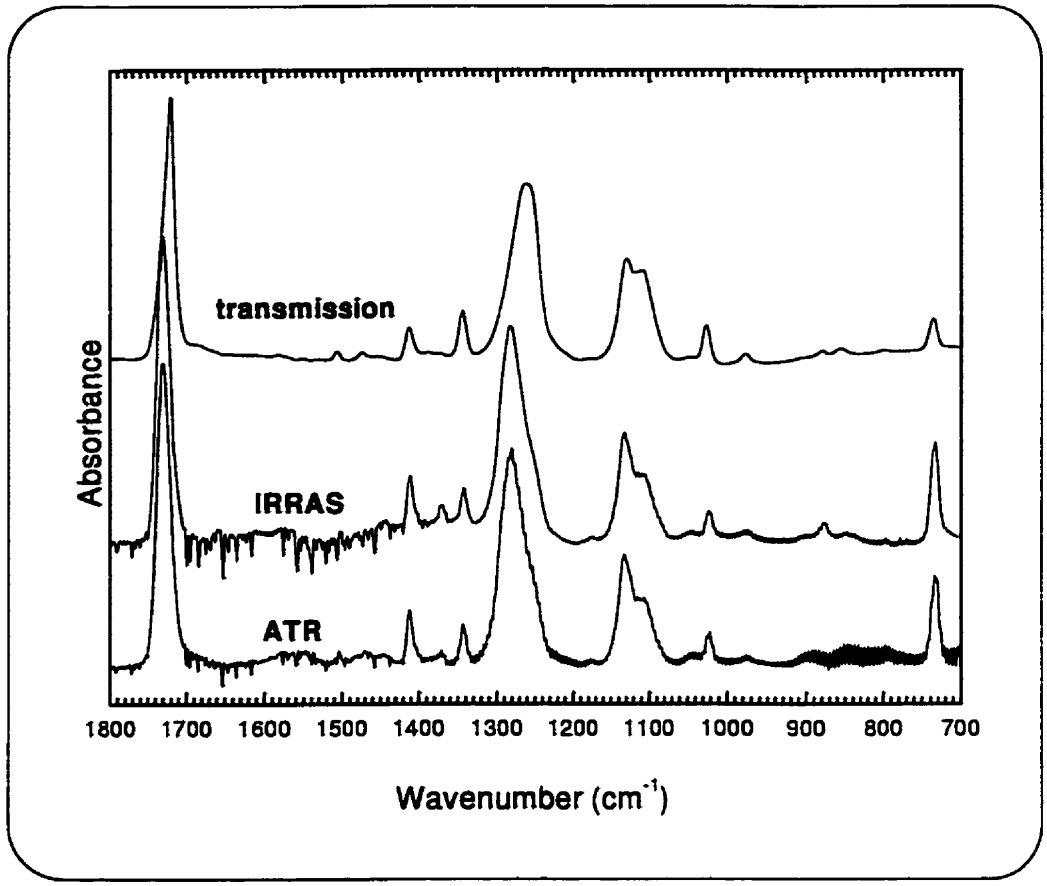

Figure 4.5: Infrared spectra of a spin–coated PET film obtained by attenuated total reflection (ATR) and reflection absorption (IRRAS) spectroscopy, and transmission spectrum of a commercial PET film.

spectra of increasingly thick SiO_2 overlayers on top of a 58 nm PET substrate. Additional features are seen to appear, especially in the spectral region between 1000 cm^{-1} and 1400 cm^{-1}. Subtraction of the normalized spectra before and after deposition render these differences even more prominent, as can be seen in Figs. 4.7 and 4.8. However, since artifacts can be created by subtraction of spectra, we consider only strong peaks which are present in both ATR and IRRAS spectra, and we neglect distortions of the peak shapes.

The difference spectra of Fig. 4.7 were obtained after depositing 10 nm and 27 nm of SiO_2. Both the ATR [Fig. 4.7(a)] and the IRRAS [Fig. 4.7(b)] spectra

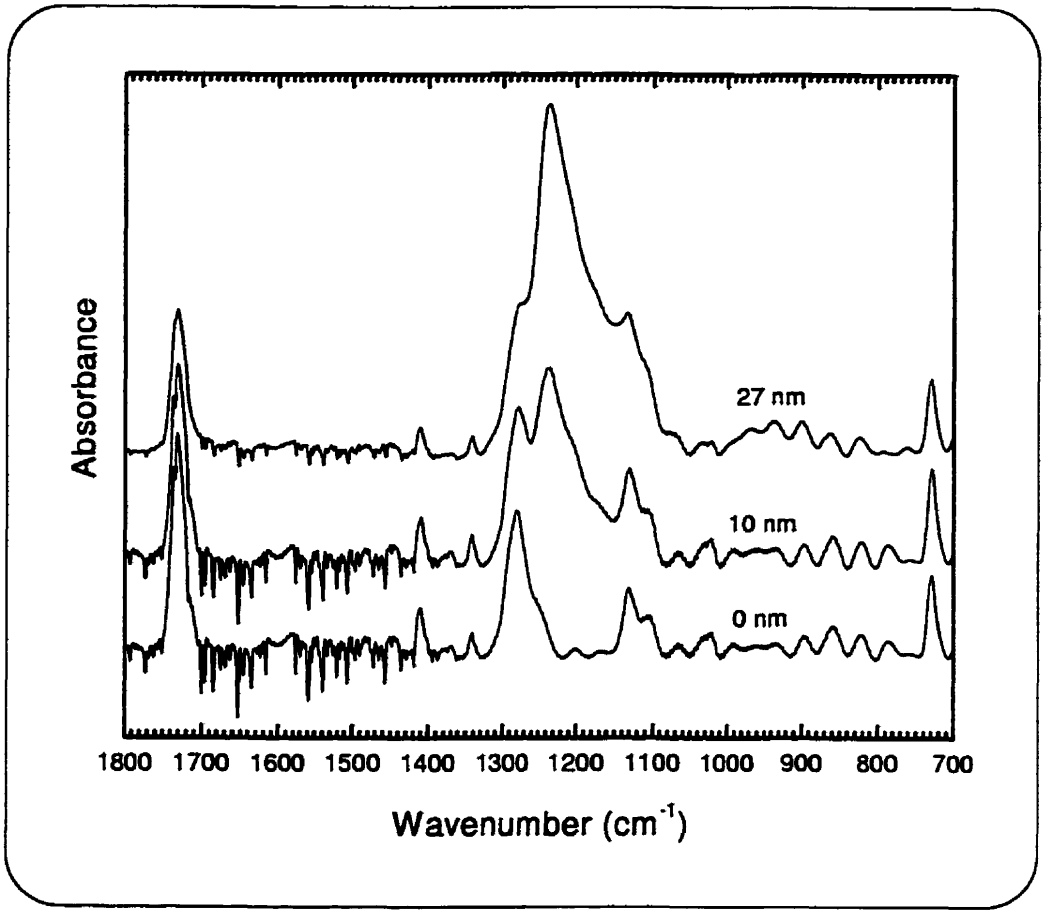

Figure 4.6: IRRAS spectra of PECVD–SiO_2 deposits of different thicknesses on spin–coated PET.

show a strong band near 1230 cm^{-1} and a shoulder near 1120 cm^{-1}. The former may have two very different origins, namely (i) the longitudinal optic (LO) Si–O vibrational mode (1240–1260 cm^{-1}),[84] or (ii) Si–$(CH_x)_y$ vibrations (1200–1260 cm^{-1}).[85,86] We firmly believe that the peak reflects the latter types of vibrations, for reasons presented later.

As shown in Fig. 4.8, depositing 10 nm and 20 nm of SiN gives rise to two sets of absorption bands in the ATR and IRRAS spectra, one in the 1190–1220 cm^{-1} range, the other between 950 cm^{-1} and 1040 cm^{-1}. Since the LO Si–N band is observed in the 1040 to 1070 cm^{-1} range,[84,87] there again appears to exist some

ambiguity in band assignments, between "inorganic" and "organic" origins, for the 1190 cm^{-1} and 1030 cm^{-1} absorptions may also be associated with C–N and Si–CH_2–Si bonds,[85] respectively. Again, we argue in favor of an "organic" (or rather, "organosilicon") origin, on the following grounds.

Firon *et al.*[84] used IRRAS to study thin PECVD silicon oxynitride (SiON) deposits on single crystal Si wafers; their film thicknesses ranged from about 19 nm to several hundred nm, while the compositions ranged from SiO_2 to nitride. In the case of p–polarized light, incident on the sample at a large ($\simeq$80°) angle from the normal to the film surface, they found the LO Si–O vibrational mode (nominally at 1256 cm^{-1}) to be the dominant spectral feature, while the transverse optic (TO) mode (1076 cm^{-1}) dominates when the angle of incidence approaches the normal [88]. In the case of elliptic polarization, and for films deposited onto dielectric substrates, both LO and TO modes are observed [88,89].

Clearly, the latter set of circumstances prevails here, in the case of Fig. 4.7, particularly for the ATR spectra [Fig. 4.7(a)], namely a dielectric (polymeric) substrate, and elliptically polarized light at a 60° angle of incidence, yet no hint of the TO Si–O mode is discernable near 1080 cm^{-1}. Furthermore, no appreciable shift in IRRAS peak positions is observed, neither as a function of sample thickness [viz. Fig. 4.7(b)], nor composition [comparing the 1230 cm^{-1} peaks in Figs. 4.7(b) and 4.8(b)], contrary to the very significant shifts (several tens of cm^{-1}) reported in Figs. 4 and 5 of Firon *et al.*.[84] Finally, as already shown in section 4.3.2, our 20 nm nitride deposit contains less than 6 % oxygen, so that the intense 1230 cm^{-1} peak in Fig. 4.8(b) can surely not be attributable to LO Si–O vibrations.

Clearly, then, for both our very thin SiO_2 and SiN deposits on PET, the IR spectral features observed are not those of the inorganic Si compounds, well documented in the literature, but rather those of organosilicon linkages; even though the Au metallization below the spin-on PET can preferentially enhance the LO with respect to the TO vibrational modes,[84] we strongly believe that the "organosili-

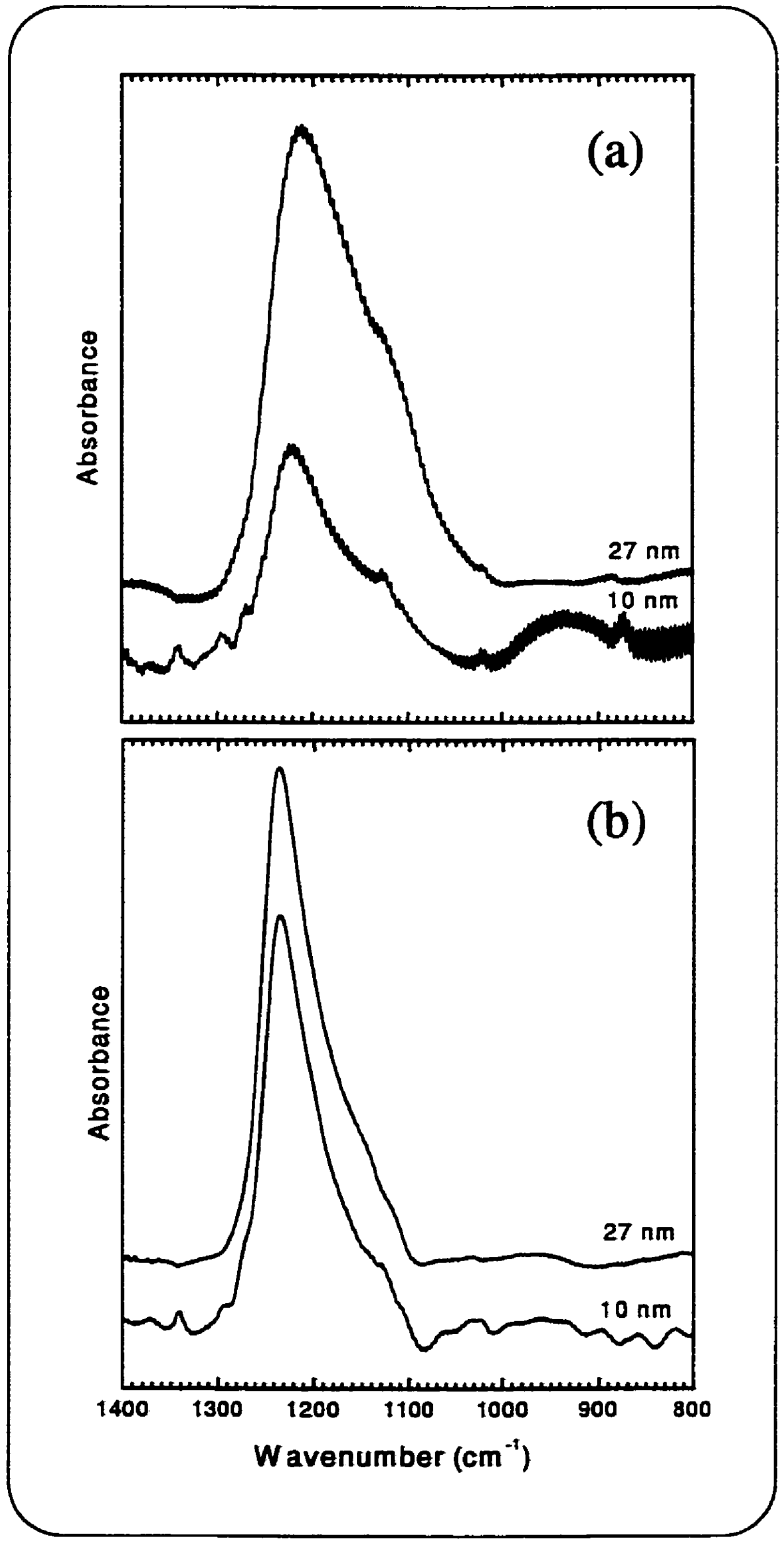

Figure 4.7: Difference spectra resulting from spectral subtraction of a PET spectrum and PET coated with SiO_2 films of the indicated thicknesses: a) specta obtained by ATR, b) spectra obtained by IRRAS.

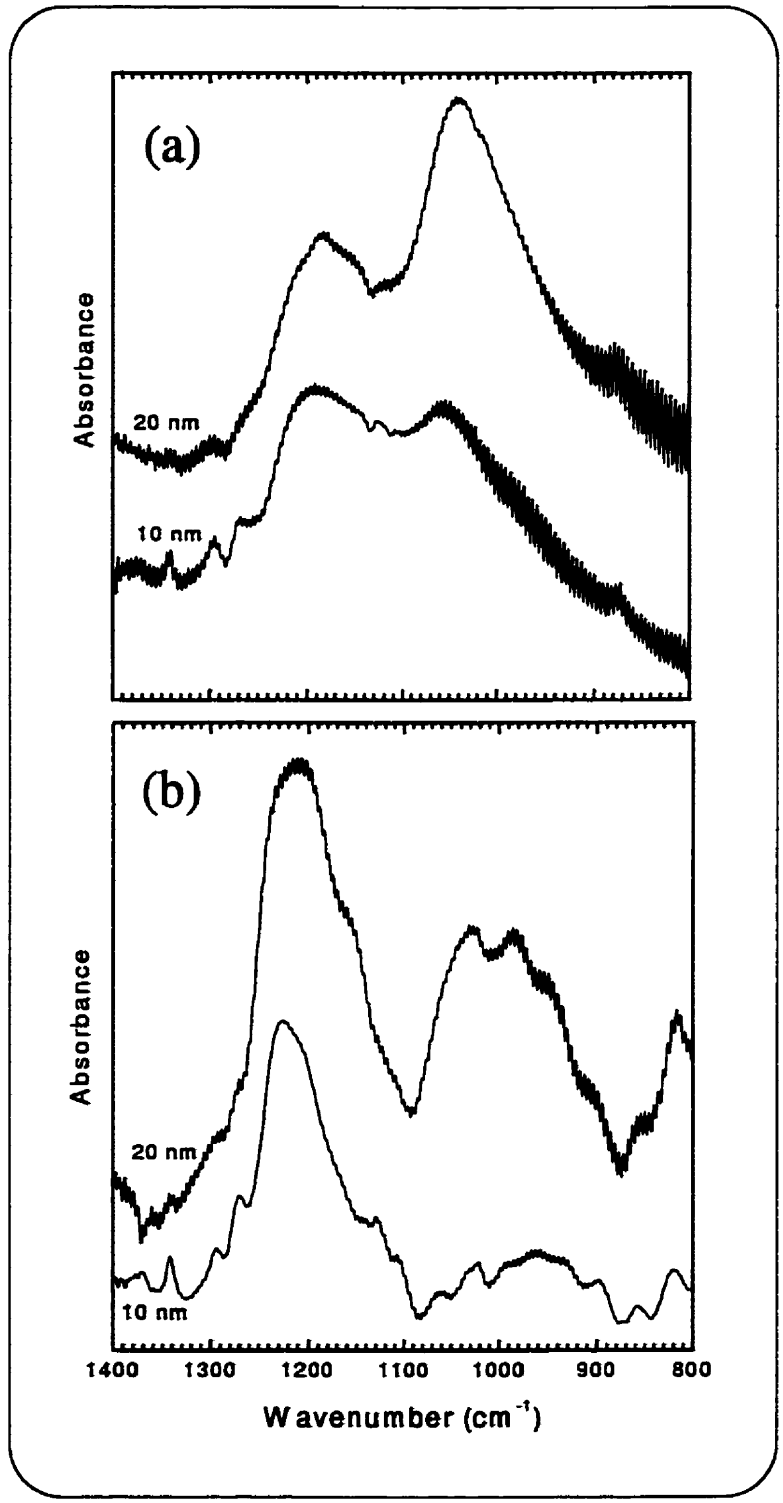

Figure 4.8: Difference spectra resulting from spectral subtraction of a PET spectrum and PET coated with SiN films of the indicated thicknesses: a) specta obtained by ATR, b) spectra obtained by IRRAS.

con" interpretation is the correct one, taking into account the assembled evidence presented in the preceding paragraph. This would confirm that a major part of the sample volume probed in both the ATR and IRRAS experiments is "organosilicon–like", reminiscent of the interphase compositions deduced from EMA, ERD, and XPS results in sections 4.3 and 4.3.2. For the case of the infrared analyses, however, we can eliminate any possibility of measurement–induced artifacts. Since the thickest PECVD film examined by the IR techniques was 27 nm, we cannot deduce the width of the interphase; nevertheless, in view of the "organosilicon–like" character of the deposits, these methods, too, point to widths in the order of some tens of nanometers.

4.4 General Discussion and Conclusions

In sections 4.3.1 to 4.3.3, the interphases of PECVD SiO_2 and SiN layers on PET are examined and compared to a SiO_2 film deposited by PVD. ERD and EMA profiles show an extended interphase region of apparent width $d_1 \simeq 120$ nm in the case of the PECVD–SiO_2 film, while that of the PVD material was determined to be $d_2 \simeq 60$ nm. XPS profiling of PECVD–SiN on PET yielded an interphase width $d_3 \simeq 50$ nm. Taking into account the resolution limits and other sources of artifacts associated with the ERD technique (section 4.3.2), one might argue (see also further below) that the "true" value of d_1 is closer to $d_1' = d_1 - d_2 \simeq 60$ nm, in better agreement with the d_3 value above. ATR and IRRAS spectroscopies both confirmed the existence of an organosilicon–like interphase for the case of ultrathin "SiO_2" and "SiN" PECVD films, and XPS depth profiling suggests that the deposit is island–like below a thickness of between 10 and 20 nm. Thus, all the techniques used in this research, whether or not they perturb the structure under investigation, unambiguously point to the existence of an "interphase", although its exact width still remains uncertain.

Further evidence comes from other non–perturbing optical techniques, namely spectrophotometry[69] and spectroscopic ellipsometry.[90–93] In the former, PECVD SiN films of thicknesses between 50 and 300 nm were deposited onto polycarbonate (PC) substrates, and the reflectance in the wavelength range 200 nm $\leq \lambda \leq$ 800 nm was measured, along with other characteristics. The best fit between the measured and theoretically modelled reflectance spectra was obtained when a graded interfacial transition region, about 40 nm in width for all films tested, was introduced into the model. The authors point out, however, that part of this "interphase" may result from UV–induced crosslinking and densification of the subsurface region, for the PC samples were pretreated in various plasma gases (Ar, NH_3, N_2 and N_2O) prior to SiN deposition. Indeed, Vallon *et al.*,[90–92] using in situ spectroellipsometry during plasma pretreatment of PC[90,91] and of polypropylene[92] in Ar, NH_3, or N_2, observed the formation of this densified layer, which for PC increased in thickness from 9 nm after 10 s to 50 nm after 360 s of exposure to plasma. More recently, however, Bergeron *et al.*,[93] using variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE), have found that even without plasma pretreatment, it is absolutely essential to include an "intermediate layer" some tens of nm in thickness, in order to adequately model VASE measurements of a thin (200 nm) SiN deposit on PC.

In order to explain the broad interphase region ($d_1' \simeq$ 50 to 60 nm) we observe after PECVD without plasma pretreatment, we propose the following: In the course of the PECVD process, when the initially bare polymer surface is first exposed to plasma, bombardment by energetic particles and by photons from the plasma gives rise to bond breakage and to the liberation of volatile organic fragments into the gas phase.[94,95] These organic molecules intermix with the inorganic reagent gas mixture, giving rise to a complex plasma chemistry and to an "organosilicon" deposit similar to that obtained from volatile organosilicon precursor molecules.[85] As the thickness of this layer grows, it becomes increasingly depleted in carbon, until it finally attains its intended steady–state "SiO_2" or "SiN" composition. This

ablation/re–deposition mechanism can not only account for an interphase region with a thickness up to several tens of nanometers, but also for its continuously–varying composition illustrated in Fig. 4.3a. In this latter regard, we can now attempt to interpret the observed broad oxygen peak between 1500 s and 4000 s of sputter time in Fig. 4.3(a): some of the molecular fragments liberated from the PET surface contain oxygen, which, like carbon, becomes incorporated into the interphase. In this dense, more ion beam-resistant organo–silicon matrix,[96] the tendency for preferential sputtering of oxygen is lesser than in the PET substrate, hence the apparent maximum in O concentration.

In the case of PVD processes, the situation is evidently quite different. For example, electron–beam evaporation of SiO_2, the process used to prepare the PVD deposit examined here, is carried out under high vacuum ($\leq 10^{-4}$ Pa), in the presence of only thermal radiation and without any energetic ions present.[74] Volatile organic fragments from the polymer substrate, if any, will result primarily when the latent heat of the condensing SiO_2 vapor is absorbed by the surface macromolecules. Resulting organic gas molecules will, however, be pumped away rapidly and very little carbon will redeposit on the surface. On the basis of this scenario, we believe that the apparent 60 nm–wide interphase of the PVD sample [see Fig. 4.2(a)] is largely attributable to artifacts, and that its real width is probably no more than a few nanometers. The substantially improved adhesion[69,91] of PECVD over PVD deposits can therefore be attributed to the broader interphase region of the former. Experiments are now under way in this laboratory which attempt to clarify these issues relating to the earliest stages of PECVD on polymers, by *in situ*–spectroellipsometry, gravimetry with a quartz crystal microbalance,[95] mass–spectroscopy, and by combinations of these techniques.

Acknowledgements

The authors wish to thank Dr. P. Desjardins for his help with electron microscopy and Prof. L. Martinu for valuable discussions and comments on this article. They would also like to thank Professor S. Schiller, Fraunhofer Institute for Electron Beam and Plasma Technology, Dresden, Germany, for graciously providing the PVD–coated material used for comparison . This work was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the "fonds pour la formation de chercheurs et aide à la recherche" (FCAR) of Québec.

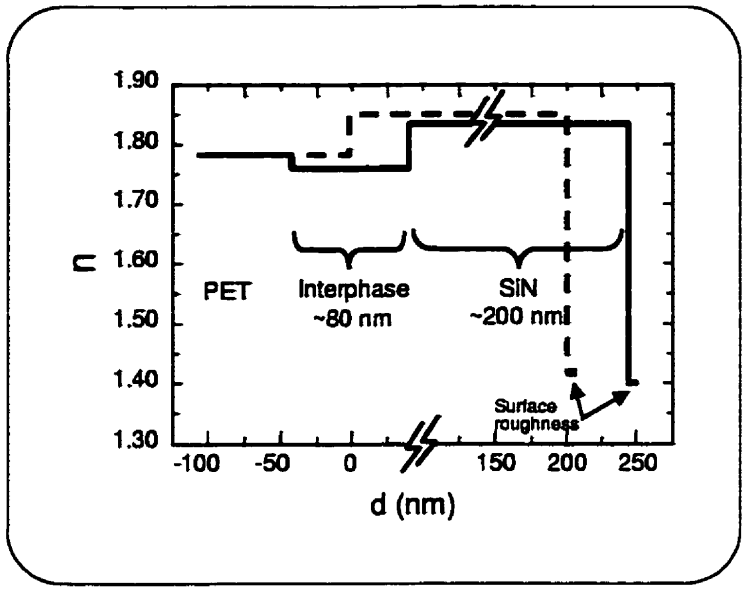

FIG. 4.9 – Représentation schématique des modèles utilisés pour l'ajustement des données ellipsométrique; d est la distance à partir de l'interface nominale SiN/PET; (---) : modèle 1; (—) : modèle 2.

4.5 Ellipsométrie Spectroscopique

Une autre preuve éloquente pour l'existance de l'interphase a été obtenue par ellipsométrie spectroscopique VASE. Ceci a été publié dans les compte-rendus de la "Society of Vacuum Coaters - SVC'98" :[97]

Dans la figure 4.9 nous présentons les deux modèles utilisés pour obtenir l'information sur l'interphase SiN/PET à partir des angles ellipsométriques, Ψ et Δ (voir Fig. 4.10).

Dans le cas du modèle 1, nous supposons une couche de SiN homogène de 200 nm d'épaisseur, avec une certaine rugosité de surface; dans le cas du modèle 2, nous ajoutons une couche intermédiaire avec différentes propriétés optiques. Comme l'on peut constater à la Fig. 4.10, le modèle 1 ne s'accorde pas bien avec les données expérimentales, tandis que le modèle 2 améliore nettement l'accord entre les mesures et le calcul théorique. La couche intermédiaire "l'interphase" peut être considérée comme un mélange de PET, de SiN et de nanopores basée sur un milieu effectif de

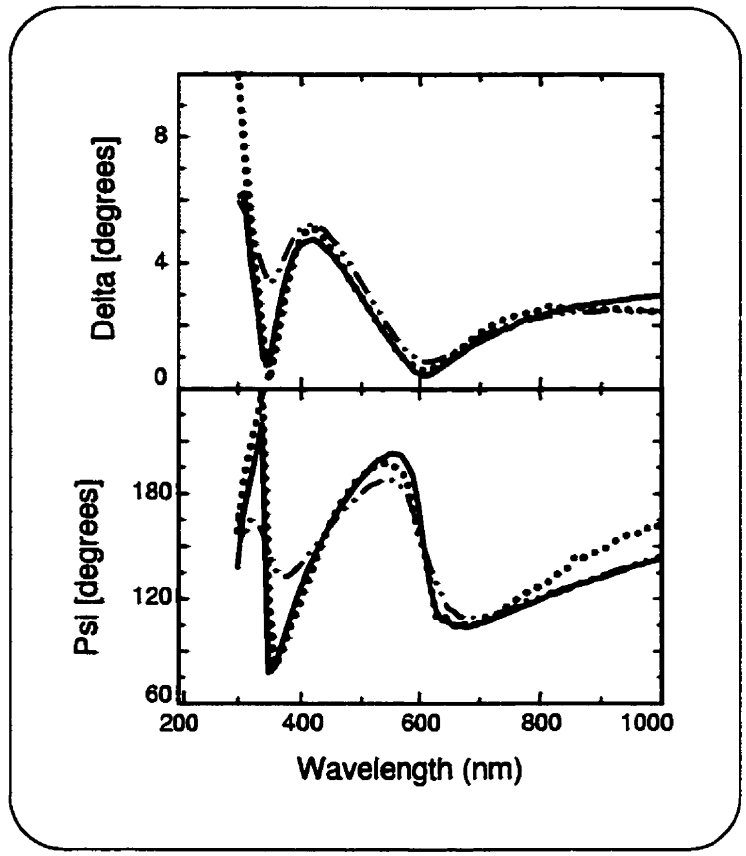

FIG. 4.10 – Angles ellipsométrique Ψ et Δ dans la région UV-visible, pour une couche de SiN de 200 nm d'épaisseur sur le PET. (...) données expérimentales : (–·–) résultat du calcul par le modèle 1, et (—) par le modèle 2.

Bruggeman, selon l'interprétation présentée par Bergeron et collaborateurs[93] dans le cas du polycarbonate.

Le modèle présenté pour l'indice de réfraction, n, est simpliste, la variation réelle de n étant probablement plus compliquée que celle utilisée. Néanmoins, cette analyse, reflètant des changements réels dans les propriétés optiques, montre clairement qu'on doit postuler l'existence d'une interphase de plusieurs dizaines ($\approx$ 80 nm) de nanomètres d'épaisseur. La mesure des propriétés optiques ne fournit pas assez d'information sur la nature de cette interphase, mais son épaisseur déduite à partir du changement de n est tout-à-fait compatible avec les résultats présentées dans la section 4.3, et dans la littérature.[69,91–93]

CHAPITRE 5

Caractérisation de Couches Barrière Transparentes sur PET

Les industries de l'emballage alimentaire et de l'emballage pharmaceutique sont de plus en plus intéressées par les couches minces transparentes déposées sur polymères, dépôts ayant d'excellentes caractéristiques de barrières aux gaz et vapeurs. Le dépôt en phase chimie assistée par plasma (PECVD) figure parmi les techniques compétitives qui peuvent produire de telles barrières minces inorganique et amorphes. Dans ce chapitre nous décrirons la performance de composés du silicium (SiO_2 et Si_3N_4) sur substrat de polyéthylène terephtalate (PET) de 13 μm d'épaisseur. Ces couches barrière sont déposées par plasma MW, RF, et en double-fréquence MW/RF, dans un réacteur pilote continu pour des filmes flexible allant jusqu'à 30 cm en largeur. Le précurseur volatile composé du silicium utilisé pour déposer le SiO_2 fut le HMDSO ($C_6H_{18}Si_2O$), tandis que pour les dépôts de Si_3N_4 on a utilisé le SiH_4. L'épaisseur des couches, d, dans le gamme de 8 nm $< d <$ 200 nm, a été mesurée par une varieté de techniques, à savoir, la profilométrie, l'interférométrie optique à longueur d'onde continue, la fluorescence des rayons x, l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE), et la microscopie électronique en transmission, tandis que la composition chimique des couches était mesuré par la spectroscopie des photoélectrons émis par rayons x (XPS). Les mesures de la perméation de l'oxygène (OTR) et de la vapeur d'eau (WVTR) ont été effectuées en utilisant respectivement des instruments MOCON "Oxtran" et "Permatran". Nous avons typiquement trouvé des valeurs autour de 0.5 cc/m^2-jour pour l'OTR et autour de 0.3 g/m^2-jour pour WVTR, pour le cas de couches ayant une épaisseur supérieure à la valeur "critique" (d_c, autour de 15 nm). Ces valeurs sont en bon accord avec celles publiées dans la littérature. Cependant, les valeurs minimales de la permeation dépendent de la concentration de défauts dans la structure des

couches, reliés en partie à la rugosité du substrat. Pour confirmer cette corrélation, nous avons développé une technique combinant la gravure par ions réactifs d'oxygène à travers le dépôt inorganique et le PET, suivie par microscopies optique et électronique pour caractériser le type, l'origine et la densité de défauts. Grâce à ces démarches, nous avons trouvé un bon accord entre les valeurs de l'OTR mesurée et calculée.

Transparent Barrier Coatings on PET by Single-and Dual–Frequency PECVD

A.S. da Silva Sobrinho, M. Latrèche[a],G. Czeremuszkin[a], J.E. Klemberg-Sapieha, and M.R. Wertheimer*[1]

Groupe des Couches Minces (GCM) and Department of Engineering Physics and Materials Engineering,

École Polytechnique, C.P. 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

[a] *Polyplasma Inc., 3744 Jean Brillant, Montréal, QC H3T 1P1, Canada.*

Article publié dans le

Journal of Vacuum Science and Technology A, vol. 16, no. 6, pp. 3190–3198 (1998).

Soumis le 19 février 1998, accepté le 10 julliet 1998.

[1]corresponding author; electronic-mail: mwertheimer@mail.polymtl.ca

Abstract

Transparent barrier coatings on polymers are receiving much attention in industry, for pharmaceutical, food and beverage packaging applications. Plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD) is among several competing techniques which can produce thin layers of inorganic glassy barrier materials. In this paper we describe the performance of silicon compounds (SiO_2 and Si_3N_4) on 13 μm polyethylene terephthalate (PET) substrates, the barrier coatings being deposited in a dual-frequency (microwave/radio frequency) pilot-scale PECVD reactor for continuously-moving flexible webs up to 30 cm in width. The volatile silicon compound used for SiO_2 deposition is HMDSO ($C_6H_{18}Si_2O$), while SiH_4 serves to deposit Si_3N_4. Coating thicknesses, d, in the range 8 nm $\leq$ d $\leq$ 200 nm, are measured using a variety of techniques, namely stylus profilometry, continuous wavelength optical interferometry, x-ray fluorescence, variable angle spectroscopic ellipsometry, and transmission electron microscopy, while film compositions are determined by x-ray photoelectron spectroscopy. Oxygen transmission (OTR) and water vapor transmission (WVTR) measurements are carried out with MOCON "Oxtran" and "Permatran-W" instruments, respectively. As also reported by other workers, we typically find OTR values of about 0.5 scc/m^2-day and WVTR about 0.3 g/m^2-day, for barrier thicknesses exceeding a "critical" value (d_c, about 15 nm), but the minimum permeation values depend upon the concentration of defect sites in the coating (mostly related to substrate microroughness). In order to confirm this correlation, we have developed a technique combining reactive ion etching (RIE) through the PET, followed by optical and transmission electron microscopies, to characterize the types and number densities of coating defects. On the basis of these, we find good agreement between measured and calculated values of OTR.

5.1 Introduction

The permeation of gases (e.g. O_2) and vapors (e.g. H_2O) through polymers represents an important problem in their use as packaging materials. It is well known that the permeation through a polymeric membrane is a solubility/diffusion-controlled process, and extensive determinations of the mass transport flux have been made.[98] In order to reduce the rate of permeation of gases and vapors through polymers, several barrier options have been proposed and utilized. These include foil laminate,[99] poly vinylidene chloride (PVDC)[100] or ethylene vinyl alcohol (EVOH)[101] coatings, evaporated aluminum films,[2,3] and ceramic coatings,[11,102,103] to name the most important. Ceramic coatings include oxides of aluminum or silicon, which is in part the object of this article. Thin, glassy coatings of silicon compounds, SiO_x ($1.8 \leq x \leq 2.0$) or Si_3N_4 (hereafter "SiN"), which are optically transparent, can be deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD),[7,8,18] by reactive evaporation of SiO,[11] by electron-beam evaporation of SiO_2,[102] and by sputtering.[103] PECVD is one of the techniques that allow industrial-scale deposition of high-quality barrier coatings with good uniformity and good adherence to the substrate.[15] These coatings have some important advantages over the current metallization technology: they are optically clear, microwaveable, and permit recycling of the coated polymer, while providing a diffusion barrier of similar quality to the metallized one.

It is known that bulk oxide materials, such as silica, are basically impermeable to O_2, H_2O, Ar, N_2, Kr and Xe.[1] However, thin coatings generally do not have the same permeation properties as their bulk counterparts. Furthermore, many thin film coatings, for example plasma-deposited material, have no exact bulk analogs for which the permeation properties are known. Several experiments have shown[17,103] that plasma-deposited transparent glass coatings display a residual permeation, which the authors attribute to mass transport through coating

defects (e.g. pinholes, or microcracks). But, so far, no clear demonstration of such microscopic defects in thin transparent layers deposited onto transparent plastic substrates (e.g. 13 μm-thick polyethylene terephthalate, PET) has actually been made; evidently, this presents a sizeable challenge.

The main objective of this paper is to report the results of O_2 and H_2O permeation measurements through 13 μm PET substrates with thin barrier layers of SiO_2 and SiN, deposited by PECVD in both single- and dual-frequency[18,104] modes of plasma generation, using a pilot-scale reactor for coating continuously-moving flexible substrates up to 30 cm in width. A second objective has been to develop a technique, based on reactive ion etching (RIE) in oxygen plasma followed by optical or electron-microscopic examination, to demonstrate the existence and origins of microscopic coating defects responsible for residual permeation, and to correlate this with measured permeation.

5.2 Experimental Methodology

5.2.1 PECVD Coating Procedure and Characterization

PECVD coating is carried out in a pilot-scale reactor for plasma processing continuously-moving, flexible web materials up to 30 cm in width. This reactor, which has been described elsewhere,[105] can function in three distinct modes of operation, namely microwave-excited plasma (MW, 2.45 GHz), capacitively-coupled radio-frequency plasma (RF, 13.56 MHz), and dual-frequency excitation (MW/RF), comprising simultaneous use of MW and RF power.

The MW discharge is characterized by efficient gas phase fragmentation, and by a high degree of ionization, related to the large population of energetic electrons in the tail of the electron energy distribution function (EEDF).[55,106] This gives rise to a substantially higher deposition rate, r_d, than at lower plasma excitation frequencies.[18,55,104,106] Capacitively-coupled RF plasma is characterized by a high

negative d.c. bias potential, V_b, at the powered electrode ("cathode"),[45] which controls the flux and mean energy of ions impinging on the cathode surface. Dual-frequency (MW/RF) plasma deposition, which has been extensively investigated in this laboratory,[18,61,104,106] combines the advantageous features of both MW and RF discharges, namely high r_d, and the possibility of separately-controlled bombardment by energetic ions. In earlier work, we have shown that energetic ion bombardment can play the same role in PECVD as elevated substrate temperature, T_s, namely to provide high-quality, dense deposits.[18,61,104,106] This feature is particularly important when T_s cannot be raised above a few tens of °C, for example when polymeric substrates are being coated; in the present case, the substrate is 13 μm bi-axially oriented commercial PET film (ICI 800) with a glass-transition temperature, $T_g \simeq 70$ °C.

A schematic top view of the pilot-scale reactor is shown in Figure 5.1. It consists of two main parts, namely the "large volume microwave plasma" (LMP®) reactor chamber,[107] to which we have added a web-handling chamber module. This latter module mates with the LMP® reactor chamber via a flange plate with a rubber O-ring vacuum seal, and it contains the synchronous motor-driven feed- and uptake rolls; this mechanism permits the web substrate to be transported through the plasma zone at constant, adjustable speed, while in sliding contact with the water-cooled RF bias electrode. The web speed, of course, determines the residence time in the plasma zone, hence the coating thickness. The chamber is evacuated by a combination of a turbomolecular and a two-stage rotary vacuum pump.

As already mentioned, barrier coatings are deposited at constant pressure (80 mTorr) in one of the three different plasma modes, MW, RF, and MW/RF, the self-induced negative d.c. bias voltage, V_b, on the substrate being measured with reference to ground using a voltmeter and an r.f. choke. The MW power is kept constant at 150 W throughout, while the RF power is adjusted so as to maintain V_b constant at -150 V, near-optimum conditions established during earlier work.[18,61] Silicon

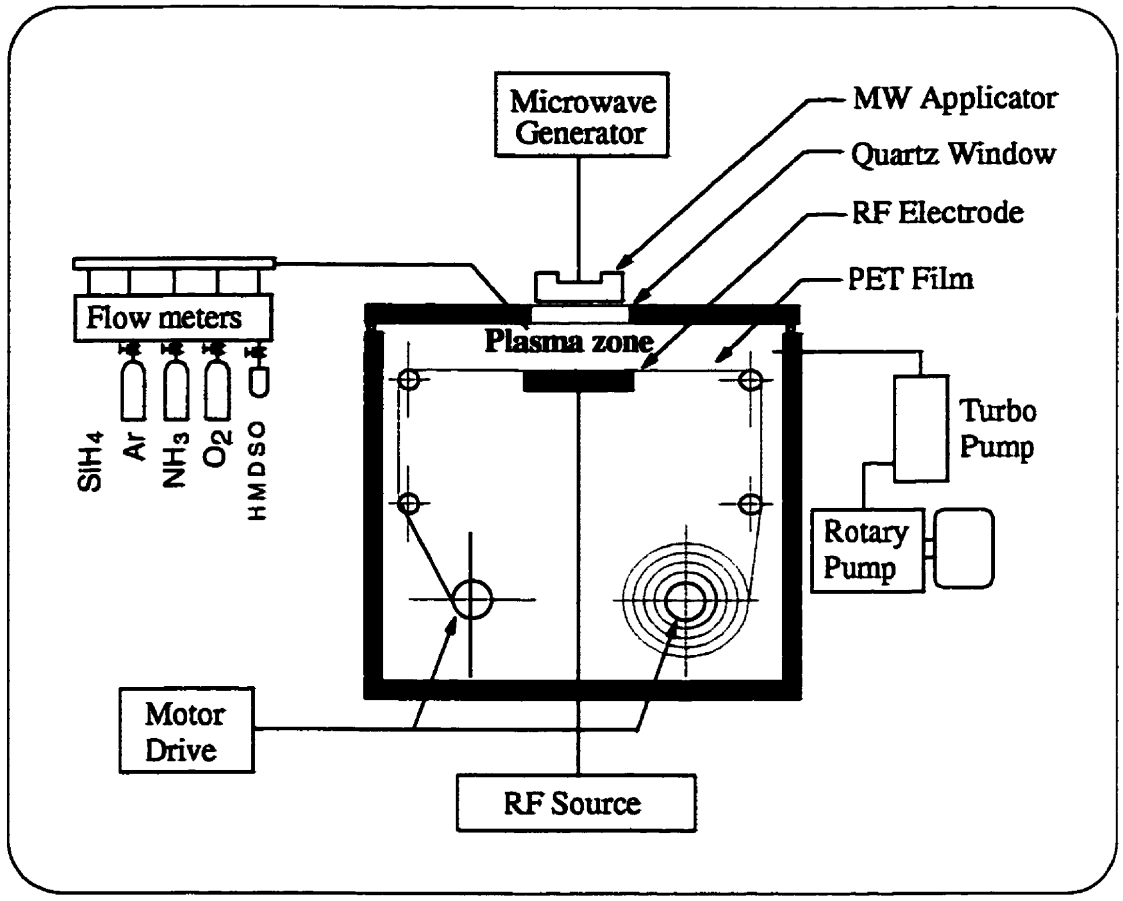

Figure 5.1: Schematic top view of the single-and dual-frequency pilot-scale reactor used to deposit SiO_2 and SiN films.

dioxide (SiO_2) films are grown from hexamethyldisiloxane ($C_6H_{18}Si_2O$, HMDSO), oxygen (O_2) and argon (Ar) gas mixture in the ratio 1:6:3. Films of SiN are deposited using SiH_4 and NH_3 feed gas mixture in the ratio 1:3, but traces of water vapor and air trapped in the PET substrate give rise to some oxygen incorporation in the deposit (about 2 atomic %). The coating thicknesses, controlled by the speed of PET film transport through the plasma zone (from 0.05 cm/s to 1.50 cm/s), were measured directly on the coated PET, or on small pieces of silicon wafer used as reference substrates, by a variety of techniques; these include continuous wavelength optical interferometry (Perkin Elmer Lambda 19), stylus profilometry (Sloan Dektak MkII), variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE, J. A. Wool-

lam Co.), x-ray fluorescence, and transmission electron microscopy (TEM, Philips CM-30). Film composition was determined by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), using a VG-ESCALAB 3MkII system, with Mg K_α radiation and by elastic recoil detection analysis [61]. Permeation was measured for both untreated control samples and for coated samples; permeation measurements for oxygen and for water vapor (OTR and WVTR, respectively) were carried out on a 50 cm^2 active sample area, at 33 °C/0 % RH for OTR, and at 33 °C/100 % RH for WVTR, using MOCON "Oxtran" and "Permatran-W" instruments. Frequent calibrations were performed with a standard PET film sample supplied by MOCON.

5.2.2 Characterization of Coating Defects

To visualize micro-defects in coated PET films, we have developed a technique based on reactive ion etching (RIE) in oxygen MW/RF plasma, described hereunder. Exposure to atomic oxygen (AO), the main reactive species in O_2 plasma, causes rapid etching of most organic polymers,[108] while for inorganic materials like ceramics, or silicon compounds deposited by PECVD, the etch rate tends to be immeasurably small, on account of the chemical inertness of these materials toward AO. For these reasons, silica coatings can be used to protect the outer surface of polymeric materials employed in the construction of spacecraft;[109] it is now well-known that hyperthermal AO is responsible for the observed erosive degradation of polymers during low Earth orbital (LEO) spaceflight.[110]

As just pointed out, a thin inorganic coating is resistant to etching by AO while the polymeric substrate is not, but AO can attack the latter through even the smallest of breaches or defects in the former: in 1988, Banks and Rutledge[111] published their observations of "undercutting" erosion of DuPont Kapton® polyimide (PI) film, caused by AO penetration through μm-sized defects in a transparent oxide coating on the PI; undercutting, and complete perforation of the polymer, are illustrated schematically in Fig. 5.2. During initial AO exposure, the polymer directly

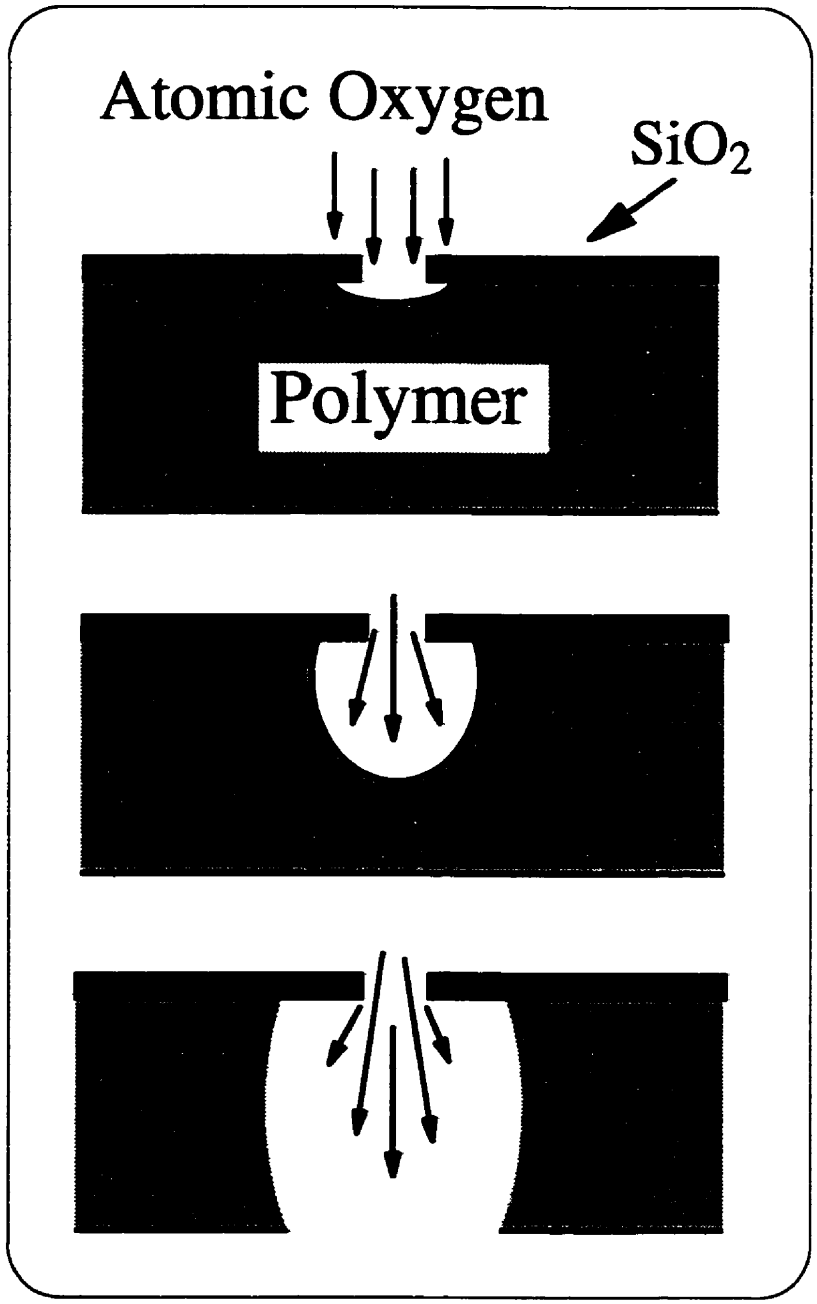

Figure 5.2: Schematic representation of the undercutting effect by AO in PET coated with silicon-compound films.

beneath a breach in the SiO_2 is etched; however, with increasing exposure time the resulting cavity in the polymer becomes not only deeper, but it also spreads laterally underneath the SiO_2, due to sideways scattering of incoming active species. Banks and Rutledge[111] found that the lateral spread tended towards an asymptotic limit of about 20 μm, large enough to be visible by optical microscopy. In the case of 50 μm thick Kapton® PI, a reddish-brown polymer, we have found it easy and convenient to use polarised white light at moderate magnification (about 400 X) for rendering visible undercut regions associated with both fortuitous and deliberately created micro-defects.[109] It transpires that the same technique can also be applied to study SiO_2 or SiN-coated PET, a colorless, transparent polymer: The coated side was exposed to MW/RF O_2 plasma (P_{MW}=150 W, V_b=-150 V, p=100 mTorr) for 150 minutes, the time required to etch through the entire thickness of the 13 μm PET film, following which the etched specimens were examined both by optical and by electron microscopies.

5.3 Experimental Results

As already mentioned, the purpose of this work has been to assess the OTR and WVTR characteristics of PECVD SiO_2 and SiN films of varying thickness, these films being prepared in each of the three plasma modes, namely MW, RF, and dual-frequency (MW/RF). For economic reasons, but also on account of their favorable mechanical properties,[15] ultrathin barrier coatings are preferred in industrial applications. Therefore, like other workers,[7,8,17,103] we have paid particular attention to the question of a "critical" coating thickness for which useful barrier characteristics can be achieved. Since accurate thickness measurements of ultrathin transparent layers on transparent substrates are difficult, we begin with this subject, following which we present the permeation measurements.

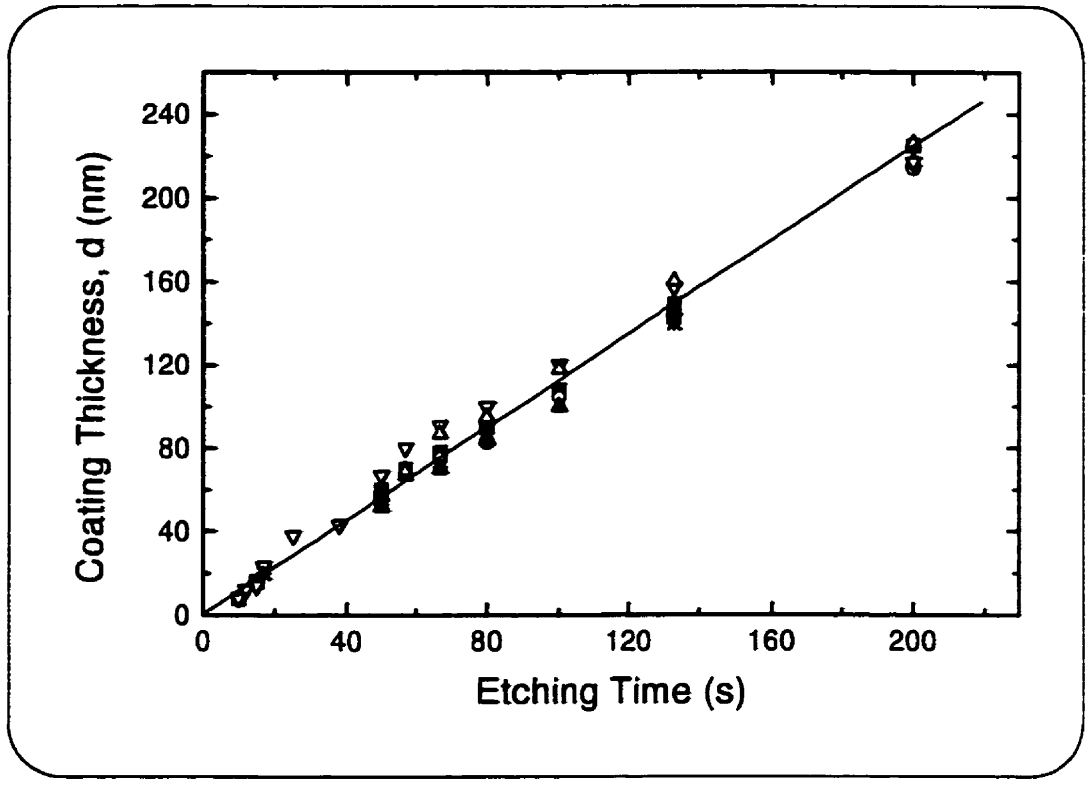

Figure 5.3: Thickness measurements of SiO_2 film as function of the deposition time, by different techniques; The SiO_2 was deposited using a $HMDSO/O_2/Ar$ mixture, in dual MW/RF plasma. (■) TEM, (○) Profilometry on Si, (▲) Interferometry on Si, (Δ) Interferometry on PET, (*) X-Ray Fluorescence, (▽) Ellipsometry

5.3.1 Thickness Measurements

A variety of techniques are available, based on different physical principles, which can be used to measure the thickness of thin transparent coatings on polymeric substrates. Evidently, the number of options decreases, and the difficulty in obtaining accurate results tends to increase, when one deals with ultrathin (nm or tens of nm) deposits. Figure 5.3 shows a plot of measured thickness, d, of SiO_2 deposits as a function of residence time in the plasma zone, determined from the known dimensions of the latter and from the known web speed. On this plot, we have compiled the results obtained with the different measurement techniques at our disposal; needless to say, care was taken to use the same sample material, for

a given deposition time, for all the corresponding thickness measurements.

As expected, the data follow a linear relationship; the straight line through the origin is a linear regression plot for measurements obtained by cross-sectional transmission electron microscopy (TEM). This is the most reliable technique, as it provides an absolute, direct measurement of d, but sample preparation is difficult and very time-consuming. Continuous wavelength optical interferometry was carried out both on the (relatively rough) PET substrate and on (optically smooth) silicon platelets, and the latter were also used for profilometry. For thicknesses below about 50 nm, these two methods were found to be insufficiently precise. Only x-ray fluorescence, TEM, and variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE) were found to have the requisite measurement accuracy in the range $0<d\lesssim 50$ nm. The latter technique, having the advantage of being very rapid and convenient, tends to be our preferred method. It must be pointed out, however, that the existence of an interphase[112] can complicate the choice of model needed for the interpretation of VASE measurements.[93]

5.3.2 Oxygen and Water Vapor Permeation Measurements

Figures 5.4(a) and 5.4(b) show plots of oxygen permeation rate (OTR) versus coating thickness, d, (measured by VASE, see section 5.3.1), for SiO_2 and for SiN, respectively. The OTR value for the uncoated PET is also indicated on the left ordinate axis. For comparison, we have shown on the same plots the data for barrier films deposited using the three different plasma excitation modes (MW, RF and dual-frequency MW/RF). OTR is seen to change little with increasing coating thickness, until it reaches a certain "critical" value, d_c, where the OTR value drops by about two orders of magnitude. For $d > d_c$, OTR continues to decrease, but at a lesser rate. This behaviour is symptomatic of permeation which is dominated by flow through defects in the high barrier coating, rather than by the "solubility/diffusion" mechanism.[17]

For the case of SiO_2, Fig. 5.4(a), the three different plasma modes are seen to have produced coatings that display different permeation behaviors. While the barrier coatings deposited by RF and MW/RF plasma are similar, those obtained by MW plasma possess inferior barrier characteristics. This is not unexpected, for MW deposits are known to be relatively porous, since the densifying effect of ion bombardment is negligible in this case. The d_c value for the MW/RF and RF plasma deposits is seen to be about 15 nm, while for MW deposits the discontinuity is less pronounced.

In the case of SiN, Fig. 5.4(b), we find the very surprising result that coatings prepared by the three different plasma excitation modes display essentially identical barrier performance. Furthermore, the value of d_c is lower than in the SiO_2 case, namely about 8 nm. The lowest OTR values, for $d \gtrsim 100$ nm, are seen to be the same for SiO_2 and SiN films, comparing Figs. 5.4(a) and 5.4(b).

The water vapor permeation rate (WVTR) measurements for SiO_2 and SiN films, deposited via the three different plasma excitation modes, are shown in Figs. 5.5(a) and 5.5(b), respectively; the reference WVTR value for bare PET is again shown on the left ordinate axis. As in the case of OTR, the SiO_2 coatings prepared by the three different plasmas display differing barrier characteristics [see Fig. 5.5(a)]. The d_c value for MW/RF and RF deposits is somewhat higher than in the OTR case, namely about 25 nm. The coatings prepared by MW plasma are seen to possess very poor moisture barrier characteristics, again presumably related to high porosity of these films.

Regarding WVTR measurements of SiN films, we once again encounter the unexpected result that the three different deposit types display indistinguishable behaviors. Here, too, ultrathin coatings are seen to be excellent barriers, since $d_c \simeq 8$ nm [the same value as for OTR, see Fig. 5.4(b)]. For the case of WVTR, too, we note that the lowest measured values, for $d \gtrsim 100$ nm, are identical for SiO_2 and SiN barrier materials.

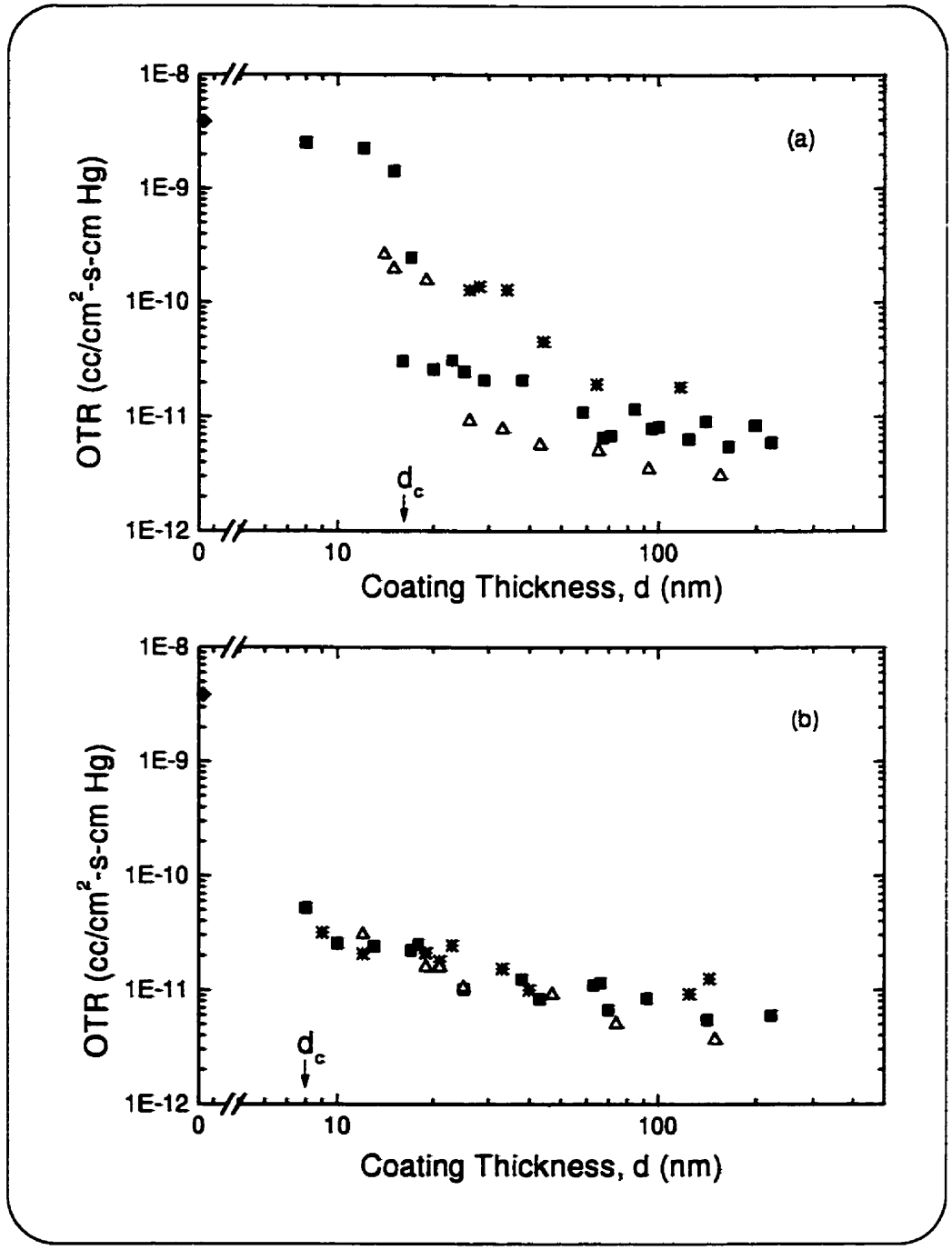

Figure 5.4: Oxygen permeation rate (OTR) as a function of coating thickness, d, for (a) SiO_2 and (b) SiN, deposits on 13 μm PET, using three different plasma modes: (■) MW/RF, (*) MW, (Δ) RF; (♦) uncoated PET

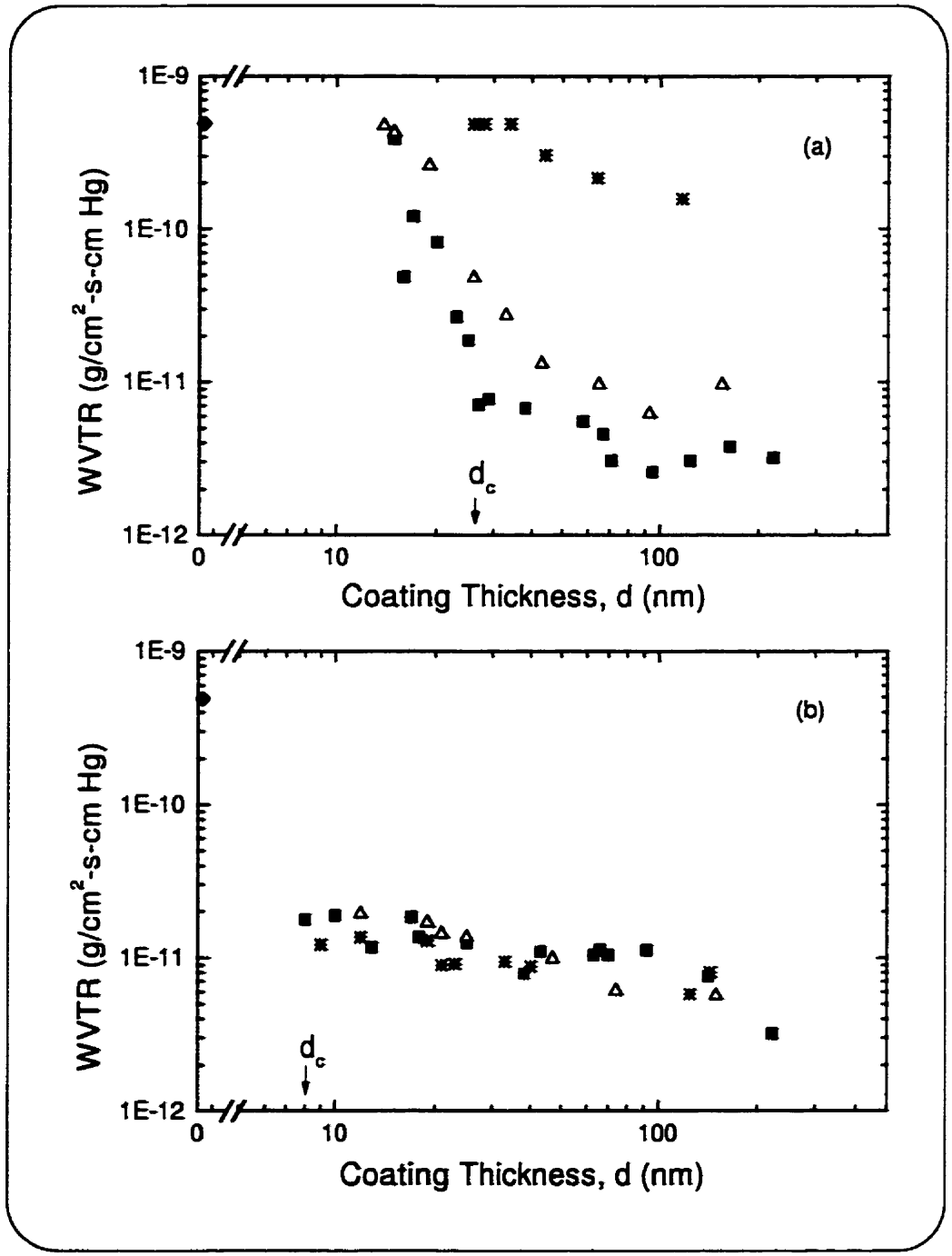

Figure 5.5: Water vapor permeation rate (WVTR) as a function of coating thickness, d, for (a) SiO_2 and (b) SiN deposit on 13 μm PET, using three different plasma modes: (■) MW/RF, (*) MW, (Δ) RF; (♦) uncoated PET

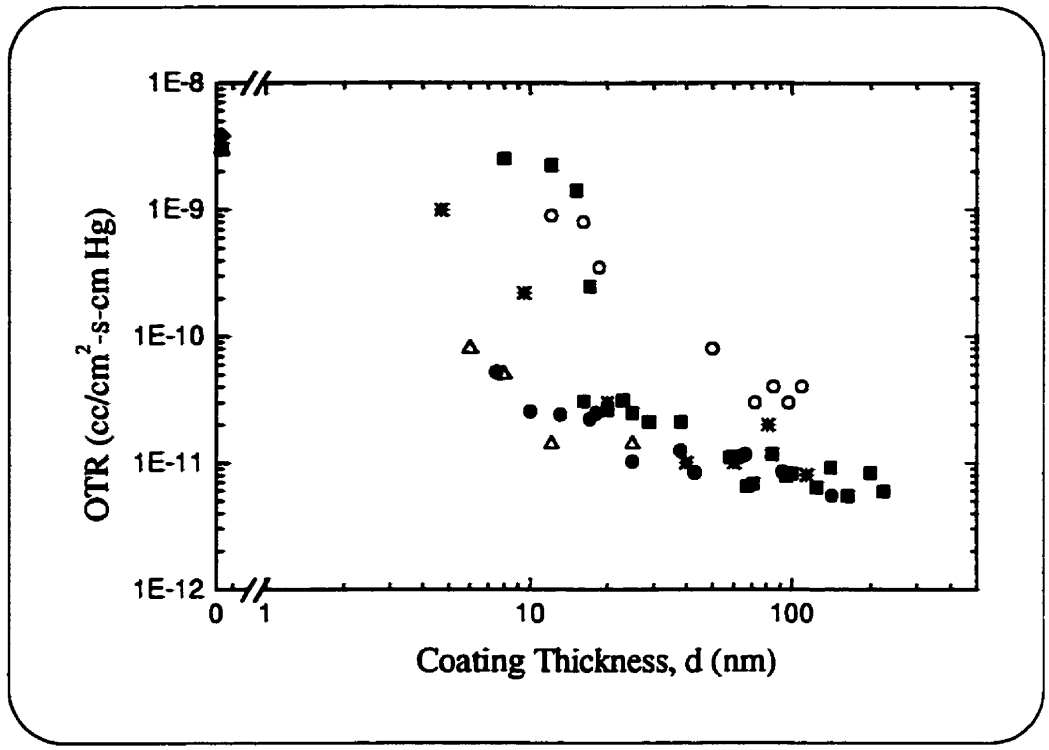

Figure 5.6: Comparison of the present oxygen permeation results (OTR) with SiO_2 barrier data from literature: (o) Krug (PVD), ref. [11]; (*) Nelson and Chatham (PECVD), ref. [8]; (Δ) Izu at al. (PECVD), ref [7]. Present Work: SiO_2 (■) and SiN (•)

In Fig. 5.6 we have plotted our OTR results for SiO_2 and SiN as a function of the coating thickness d, for the case of MW/RF deposits, along with some results of other workers.[17] Nelson and Chatham[8] reported the oxygen permeation properties (measured at 23 °C/50 % RH) of SiO_2 coatings on 12 μm PET film, deposited by 40 kHz magnetically-enhanced PECVD, using a tetramethyldisiloxane (TMDSO)/oxygen/helium gas mixture. Izu et al[7] measured OTR (at 25 °C/0 % RH) of SiO_2 deposited on 30 cm wide, 12 μm PET, in a pilot-scale roll-to-roll system. Coatings were deposited using 2.45 GHz MW plasma in SiH_4/oxidizer mixture. We note that the present PECVD results are in good agreement with the ones of these other workers; however, we observe some minor deviations among the d_c values, which may conceivably be due to differences in experimental procedures,

for example in thickness measurements and in conditions used to measure OTR.

For comparison, we also show the OTR measurements of Krug[11] for SiO_x films deposited onto 1.2 m wide, 12 μm and 19 μm PET rolls, by e-beam reactive evaporation of silicon monoxide in the presence of oxygen. We clearly note that the barrier performance of these physical vapor deposited (PVD) coatings are inferior to those of the barrier layers deposited by PECVD, for $d>d_c$.

It is important to note from this data compilation, that the various PECVD results of thick coatings ($d \geq 100$ nm) show a residual permeation value ($\sim 5 \times 10^{-12}$ scc/cm^2-s-cm Hg), that is identical for all three sets of researchers. In units which may be more familiar to most readers, this is equivalent to $\sim$0.4 scc/m^2-day; the corresponding residual WVTR is 0.2 g/m^2-day. As suggested by Chatham,[17] this residual permeation must be due to the presence of defects (pinholes, microcracks, etc.) in the coating. In the following section, we confirm the presence of such defects in these silicon-compound PECVD coatings, and in Appendix "A" we compare measured OTR values with those calculated on the basis of defect observations.

5.3.3 Characterization of Coating Defects

Micrometer or sub-μm sized defects in a transparent coating, for example "pinholes" or microcracks, are invisible in optical microscopy (OM), and very difficult to discern by scanning electron microscopy (SEM). However, after undercutting by AO (see section 5.2.2) they can quite readily be observed by OM, even at relatively low magnifications. Figure 5.7 is a schematic diagram (cross sectional and plan views) showing the idealized shapes of typical defects. If AO etching is prolonged to the point where the entire 13 μm thickness of the PET substrate is traversed, it is also possible to examine the defects by TEM. In order to investigate a possible relationship between barrier properties and the number density of coating defects, we have examined SiO_2 and SiN samples of different thicknesses. One set of samples with relatively thick coatings (40 to 70 nm) displayed "good" OTR and

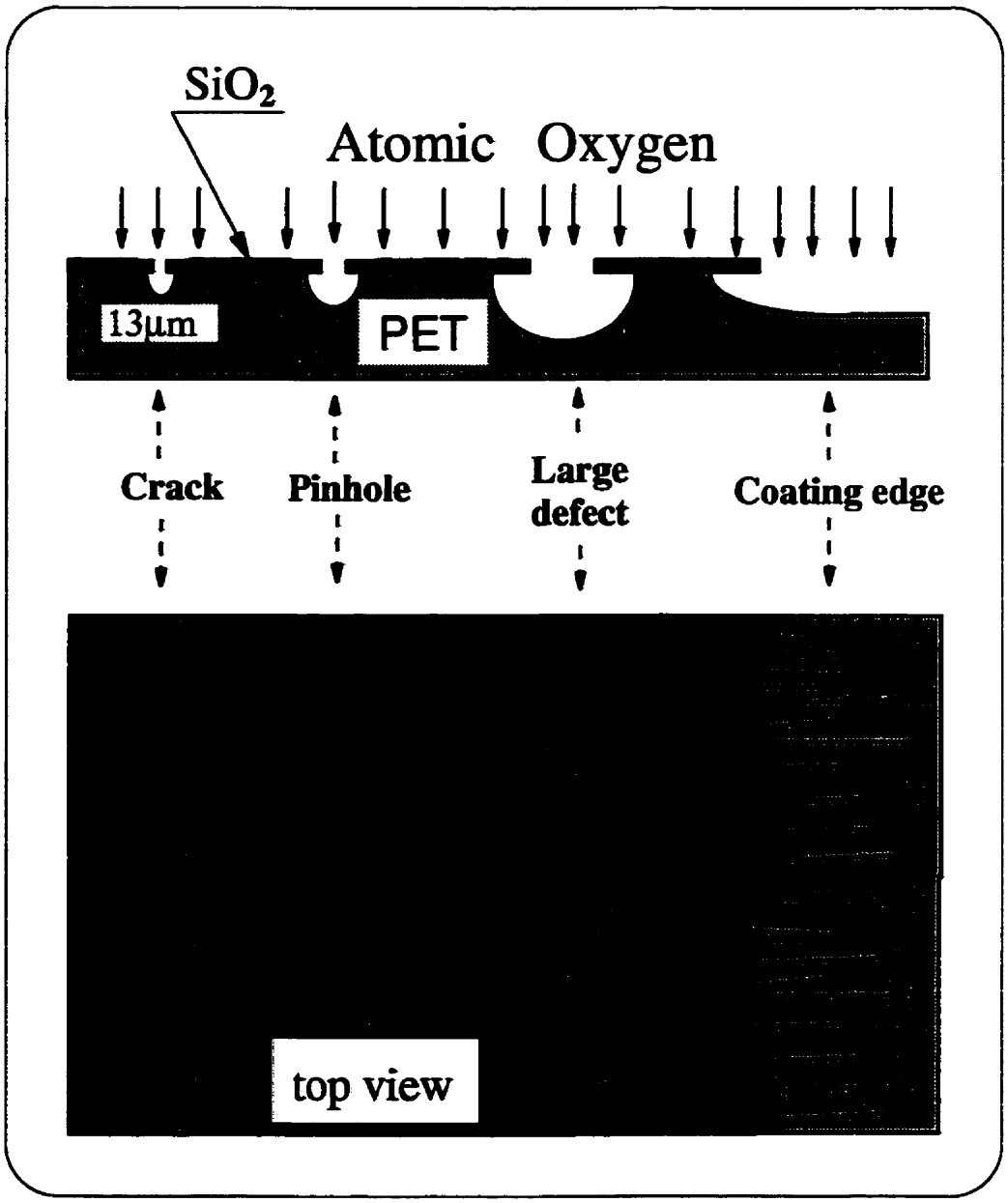

Figure 5.7: Cross-sectional and plan views of idealized shapes of magnified defects, as observed under the transparent barrier layer on PET after undercutting by AO exposure.

WVTR properties, while a second set with very thin coatings (8 to 10 nm) presented much inferior barrier characteristics. Figure 5.8(a) shows a TEM micrograph of a typical pinhole in SiO_2-coated PET, after the polymer had been traversed by AO etching. Lateral etching of the polymer underneath the defect clearly shows the free-standing, 70 nm thick SiO_2 film, with a $\sim 3\,\mu$m diameter pinhole breach at its centre. Figure 5.8(b) shows similar undercutting by AO, this time for the case of a larger defect, namely a crack deliberately created by gently scratching the coating with a fine needle.

Figures 5.9(a) and 5.9(b) are, respectively, optical micrographs of 70 nm and 8 nm thick SiO_2 layers on PET, after 2.5 hours of AO exposure. The thicker film, with very low OTR and WVTR values, shows a small number of defects, while the thinner film with poor barrier properties, shows a higher number of defects. In both cases we have examined a 4 cm^2 surface area for defect density (number of defects per unit area), and we find 80 mm^{-2} and 2000 mm^{-2}, respectively. We have carried out a similar examination of 40 nm and 8 nm thick SiN films by OM, and we find very similar results to those presented above for the case of SiO_2 deposits. It is noteworthy that for $d < d_c$ (the 8 nm SiO_2 film), the optical micrograph, Fig. 5.9(b), suggests a continuous (albeit defect-rich) rather than a discontinuous, island-like coating.

These results confirm the expected qualitative relationship between permeation and the number density of breaches in the barrier coating, and they strongly suggest that the residual permeation observed for thick SiO_2 or SiN deposits is due to the presence of these coating defects. In Appendix we compare measured OTR values with those calculated on the basis of observed defect characteristics, presented above, using the theoritical model of Rossi and Nulman[16], and we find good agreement between them.

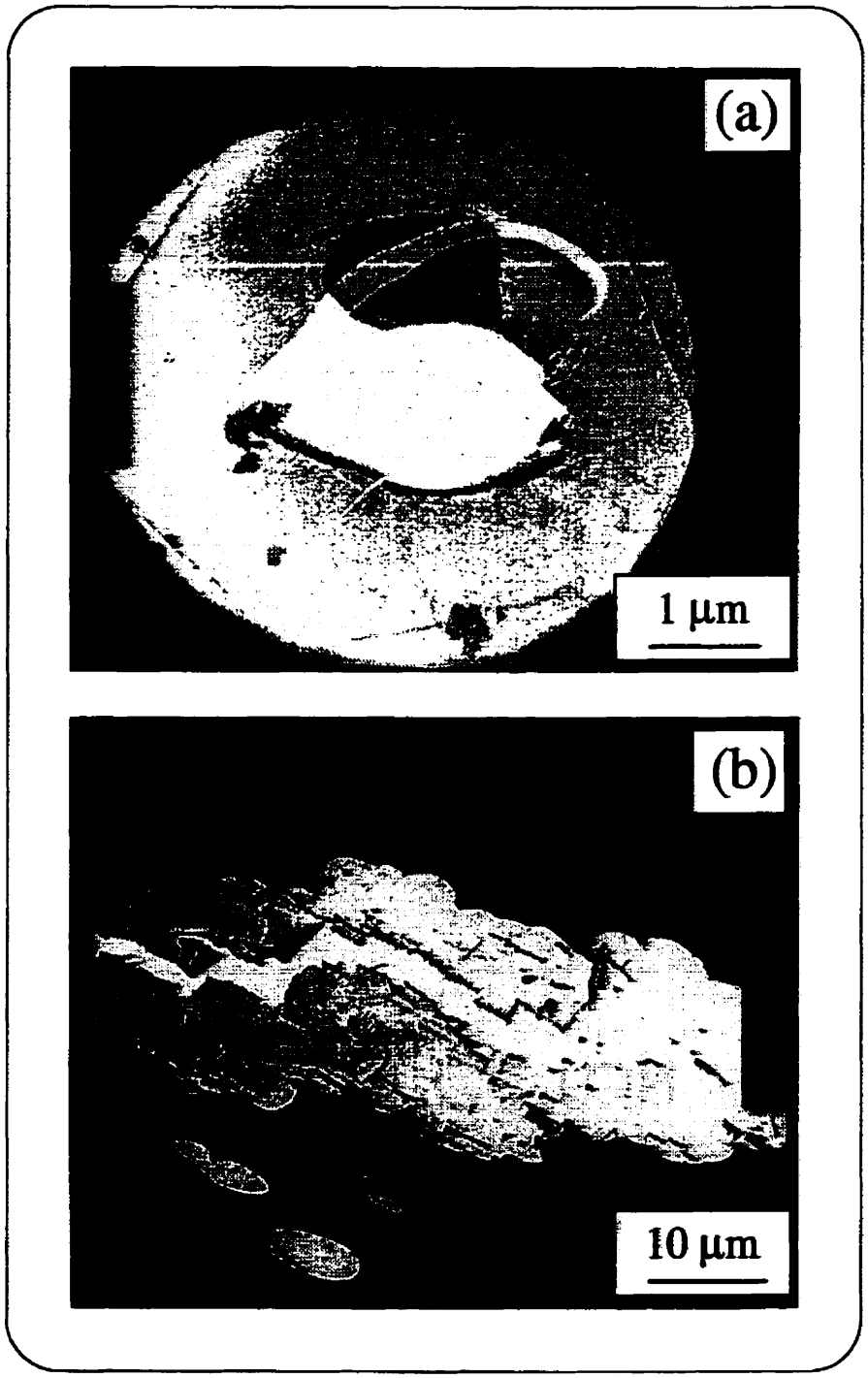

Figure 5.8: Transmission electron micrographs of (a) typical pinhole, and (b) a deliberately created crack in a 70 nm SiO_2 layer on PET, after undercutting by AO for 2.5 hours.

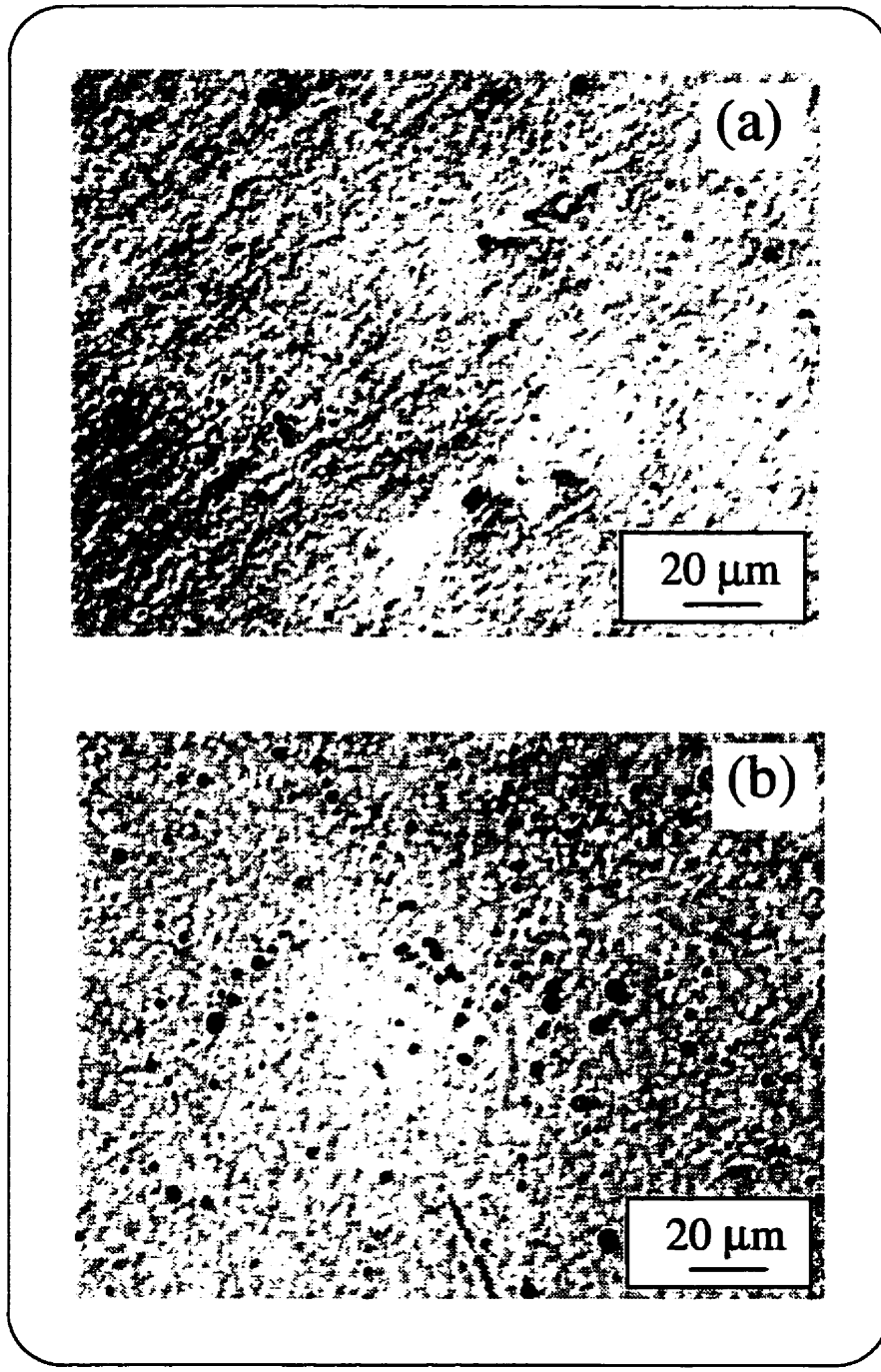

Figure 5.9: Optical micrographs of (a) a 70 nm thick, and (b) a 8 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2.5 hours.

5.4 General Discussion

As we have already mentioned in section 5.3.2, the present OTR results are in good agreement with those of other workers, for the case of PECVD SiO_2. No such comparison is possible in the case of WVTR, nor for the case of SiN films, since we have been unable to find other published data in the literature. Indeed, in his excellent and comprehensive review paper, Chatham[17] pointed out the need to study multiple permeants through various good barrier coatings, as a function of coating thickness. This, of course, is exactly what has been done here, the permeants being O_2 (a non-polar gas) and H_2O (a polar vapor), for two different (SiO_2 and SiN) barrier coating materials. In Table 5.1 we summarize our d_c and BIF results (BIF: barrier improvement factor,[17] the permeation rate of the uncoated polymer divided by that of the coated one), and we compare them with results presented in Chatham's Table I (see values in parentheses, for the SiO_2/O_2 combination). The BIF values we present here are our best values, for $d \gtrsim 100$ nm. The fact that BIF for O_2 and H_2O are of quite similar magnitudes (differing by only a factor of five), and independent of coating material, lends additional support to the defect model, according to Chatham's analysis.[17] Our Table 5.1 answers yet another important question put forth by Chatham, namely whether d_c depends on coating material and, for a given coating material, on permeant. For both SiO_2 and SiN, d_c is seen to be practically the same for both permeants, but the latter barrier material has clear advantages over the former: Not only is the minimum required coating thickness, d_c, a factor of two smaller, but the barrier performance appears to be much less dependent on the PECVD fabrication parameters. Whether these economic advantages are negated by the higher cost and hazards associated with the use of SiH_4, is not clear at this juncture. Finally, in section III C we showed, with the help of optical micrographs of AO-etched specimens, that the coating appears to be continuous, even when $d < d_c$ (rather than discontinuous and island-

Table 5.1: Summary of d_c and BIF values for O_2 and H_2 permeants, and for the two barrier types.

	O_2		H_2O	
Barrier Material	d_c (nm)	BIF	d_c (nm)	BIF
SiO_2	15 (12–40[a])	10^3 ($\sim 10^{2a}$)	25	$2x10^2$
SiN	8	10^3	8	$2x10^2$

[a]Reference[17]

like), counter to Chatham's[17] and our own intuition. Clearly, the structure of these extra-thin films deserves additional attention, a subject now being examined here by TEM.

SiO_x films deposited by PVD[11] are found to possess clearly inferior barrier properties, compared with their PECVD counterparts (see Fig. 5.6. Two possible reasons may be suggested for explaining this observation. First, we have examined e-beam evaporated PVD SiO_2 deposits by cross-sectional TEM, and have found them to possess a characteristic columnar growth morphology, unlike the totally featureless RF and MW/RF PECVD films. In other words, PVD deposits are less dense and, therefore, inherently possess inferior barrier characteristics. A second reason may be the existence of the "interphase", a tens of nm-wide region of gradual transition from the organic polymer to the inorganic silicon-compound coating composition[93, 112]. We have examined both PVD and PECVD layers, have found a distinct interphase only in the latter, and have explained this in terms of plasma-induced liberation of volatile organic species from the polymer surface during the initial few seconds of exposure to a plasma.[112] The interphase may well account for the superior adhesion and mechanical properties[15] of PECVD films over their PVD counterparts, which also has obvious links with the barrier characteristics.

The OTR and WVTR behaviours of the present SiO_2 films are entirely in keeping with our expectations: dense, featureless films resulting from ion bombardment-assisted RF and MW/RF plasma deposition modes, show superior barrier charac-

teristics to those of their less dense MW counterparts. Why the SiN films, on the other hand, should display O_2 and H_2O permeation behaviours which are independent of the plasma deposition mode [see Figs. 5.4(b) and 5.5(b)] is difficult to explain at this time. As we have seen in the figures, these observations are real and not attributable to any measurement errors; conceivably, the higher density of SiN ($\gtrsim$2.5 g cm^{-3}, versus $\sim$2.2 g cm^{-3} for SiO_2) might provide a partial answer, but we are still examining this question.

In this article we have for the first time reported a methodology for rendering visible the expected defects in ultrathin transparent coatings on clear, commercial plastic substrates. Here, too, we have successfully reponded to one of the important needs pointed out by Chatham.[17] A more detailed study of this subject and variants on the methodology, allowing one to examine much larger areas, will be reported elsewere.[113] While the micrographs presented in section 5.3.3 clearly demonstrate the existence of breaches in the barrier coatings, nothing has so far been said about their origin. The work of Affinito et al[14], who applied an e-beam or U.V.-cured acrylate smoothing layer beneath an inorganic barrier, and found this to greatly reduce OTR and WVTR values, strongly supports the view put forth by Chatham,[17] that surface roughness of the commercial polymer films is a likely source of defects sites. As we report elsewhere,[113] we have indeed found that antiblock particle inclusions in the PET (silica microspheres) constitute one identifyable source of defect-initiation sites, as does foreign particulate contamination (e.g. dust) on the polymer surface. As shown in the Appendix, we use certain defect characteristics reported in section 5.3.3 to calculate OTR values, using theoritical results of Rossi and Nulman,[16] along with the appropriate numerical values of PET properties. Taking into account the mentioned simplifying assumptions, the numerical agreement betweeen the calculated OTR value and the asymptotic limiting value for large d (see Figs. 5.4 and 5.6 is quite remarkable.

Finally, it is appropriate to close this section by pointing out that both PVD

and PECVD barrier coating processes are being implemented commercially, in large roll-to-roll, high-throughput machines, as discussed in several of the papers we have cited.[8,11,15,105]

5.5 Conclusions

In this paper, we report a systematic study of PECVD coatings on commercial 13 μm PET film, with regard to their barrier characteristics against the permeation of O_2 and H_2O. Two coating materials are examined, SiO_2 and SiN, in thicknesses ranging from $\lesssim$8 nm ($\sim d_c$, the "critical" thickness below which there is no appreciable barrier) to $d \gtrsim$100 nm. Referring to the in-depth review on "O_2 diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates" by Chatham,[17] the present work successfully addresses several important gaps or questions left by the earlier literature, namely:

(i) Our results strongly support the view that the observed residual permeation is dominated by mass transport through defects in the high barrier coating, rather than by a "solubility/diffusion" mechanism (see the Appendix): good numerical agreement is found between calculated and measured lower limit values of OTR.

(ii) We report for the first time, a method for rendering visible and characterizing breaches (defects) in ultrathin transparent coatings on clear plastic substrates; the method is based on undercutting of the polymer by atomic oxygen (AO) in the immediate vicinity beneath the defects. As mentioned in (i), the deduced defect characteristics are compatible with permeation measurements (Appendix "A").

(iii) Although both coating materials have similar barrier improvement factors (BIF), namely 1000 and 200 for O_2 and H_2O, respectively, the less investigated SiN (nitride) outperforms the "standard" SiO_2 coating material in two important respects: a smaller d_c value (8 nm, compared with 15 nm, respectively), and lesser sensitivity toward the PECVD fabrication conditions.

(iv) Even when $d < d_c$, the coatings appear to be continuous (rather than discontinuous and island-like), although this subtle topic of extra-thin deposits is still under investigation. We are also continuing studies in an effort to elucidate the surprisingly favorable characteristics of the SiN coatings, described in (iii) above. (v) Finally, there exist several strong industrial thrusts toward the implementation of PECVD barrier coatings on rigid and flexible polymeric substrates, for pharmaceutical, food and beverage packaging applications. We hope that the research reported here will contribute to accelerating this process.

Acknowledgments

This work has been supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), and by the Fonds "Formation de Chercheurs et Aide à la Recherche" (FCAR) of Québec. One of us (A.S. da S.S.) is grateful to the Quebec Ministry of Education and to the Canadian Pulp and Paper Research Association (PAPRICAN) for graduate scholarships. The authors are grateful to Prof. R. Gauvin for x-ray fluorescence measurements, and to Prof. L. Martinu and Mr. H. L. Allison for numerous valuable discussions.

5.6 Appendix: Calculation of OTR for d $\geq$ 70 nm

In a very elegant article entitled "Effect of local flaws in polymeric permeation reducing barriers", G. Rossi and M. Nulman[16] provide a theoretical study of how local flaws such as circular holes in a barrier layer affect the overall permeation properties of coated polymers. Their principal conclusion is that "many small holes in a barrier are much more effective in compromising the system barrier properties than a few large holes with the same total area".

Their theoretical approach is to solve the diffusion equation in the steady state ($t \rightarrow \infty$), and for the case of a concentration-independent diffusion coefficient. For

a circular hole in the barrier coating, the problem is reduced to solving Laplace's equation in cylindrical coordinates, using the appropriate boundary conditions. The interested reader may find details of the calculation in reference;[16] for the present purposes it will suffice to quote the results of two limiting cases:

$$Q(L,R) = 4DR\phi_0, \qquad L \gg R \tag{5.1}$$

where Q is the total amount of permeant crossing the "hole" of radius R in the very thin barrier layer on a polymeric wall of thickness L. D and ϕ_0 are the diffusion coefficient and the surface concentration of permeant, respectively.

In the opposite limit, Rossi and Nulman find

$$Q(L,R) = D\frac{\pi R^2}{L}\phi_0, \qquad L \ll R \tag{5.2}$$

that is, Q is proportional to the area of the hole and inversely proportional to L. It is now quite straightforward to use our Mocon OTR measurements for the 50 cm^2 "hole" in the mask (R=3.989 cm) on bare 13 μm PET (Q=250 scc/m^2-day, see Fig. 5.4) to calculate ϕ_0 from eq. 5.2:

$$\phi_0 = \frac{QL}{\pi R^2 D} = 1.70 \times 10^{-3}\ cm^{-2} \tag{5.3}$$

where we have taken D=4.5×10^{-9} cm^2s^{-1} [29]. Although pinhole sizes and shapes vary, as we shall report in ref. [113], it is not unrealistic to assume a typical value, R=0.5 μm, for purposes of the present estimation. We are now clearly in the opposite limit ($L \gg$R), and use eq. 5.1 to calculate Q through this "typical" defect. We find, using 5.3

$$Q = 4DR\phi_0 = 1.53 \times 10^{-15}\frac{cm^3}{cm^2.s} = 1.32 \times 10^{-6}\frac{cm^3}{m^2.day} \tag{5.4}$$

As mentioned in section 5.3.3, we find about 80 pinhole defects/mm^2, or 4×10^5/50 cm^2 (the latter area being the orifice in the Mocon mask). Assuming these defects to be spaced apart and non-interacting, we find Q_{tot}=0.53 cm^3/m^2-day, which compares very favorably with the asymptotic limit of OTR for d $\gtrsim$70 nm, Q=0.4 cm^3/m^2-day, found in Figs. 5.4 and 5.6. In other words, the "residual" permeation can be attributed entirely to the cumulative effect of isolated defects (breaches) in the barrier coating.

CHAPITRE 6

Étude des défauts dans des couches barrière déposées sur polymères

L'utilisation de couches ultra-minces de SiO_2 et de SiN sur des polymères flexibles ou sur des récipients solides en plastique, sont de plus en plus considérés comme barrière contre la perméation de gaz. Malgré les excellentes propriétés de barrière de ces matériaux, nous avons vu dans le chapitre précédent que les dépôts minces montrent une perméation résiduelle, même lorsqu'ils sont relativement épais ($\gtrsim$ 50 nm). La bonne corrélation entre les valeurs d'OTR calculée et mesurée expérimentalement constitue une forte évidence que cette perméation résiduelle est le résultat de défauts microscopiques dans les couches. La preuve pour la présence de défauts, en plus d'autres évidences que nous exposerons au chapitre suivant, nous permettront de confirmer davantage cette hypothèse. Cependant, la transparence et la faible épaisseur des couches rendent virtuellement impossible la détection des défauts par microscopie optique, voir même par microscopie électronique.

Dans ce chapitre, composé de deux articles, nous présentons de nouvelles techniques pour surmonter ces obstacles, techniques basées principalement sur la gravure par ions réactifs (RIE) dans un plasma d'oxygène. Dans le premier article nous présentons les techniques qui nous ont permis de rendre visible des défauts micrométriques et sous-micrométriques dans les couches de céramique transparentes déposées sur les polymères. Ces techniques peuvent être utilisées pour visualiser et mieux comprendre l'origine de défauts si miniscules, pour en faire une cartographie et pour compter leur densité sur une échelle macroscopique (dizaine de cm^2, ou plus).

Dans le deuxième article, nous présentons une étude par microscopie confocale,

méthode qui nous a aidé à mieux comprendre l'effet du RIE aux sites défectueux, ainsi que l'origine des défauts dans ces couches.

Nous avons trouvé que les principales sources de défauts dans ces couches PECVD sont la présence de particules de poussière à la surface du polymère avant le dépôt et la rugosité de surface du polymère, causée par la présence de particules "antibloquantes". D'autres types de défauts (bris mécanique, perforations dues à des décharges électrostatiques) ont également été observés.

A Study of Defects in Ultra-Thin Transparent Coatings on Polymers

A. S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin[a], M. Latrèche[a], G. Dennler, and M.R. Wertheimer*[1]

Groupe des Couches Minces (GCM) and Department of Engineering Physics and Materials Engineering,

École Polytechnique, C.P. 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

[a] *Polyplasma Inc., 3744 Jean Brillant, Montréal, QC H3T 1P1, Canada.*

Article sous presse dans le journal

Surface and Coatings Technology.

Soumis le 18 Septembre 1998, accepté le 11 Mars 1999.

[1]corresponding author; electronic-mail: mwertheimer@mail.polymtl.ca

Abstract.

Ultra-thin layers of SiO_2 and SiN prepared, for example, by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), are increasingly used as gas barriers on flexible polymeric materials and on plastic containers. Despite the excellent barrier properties provided by these materials, all published data show some residual permeation, even when the barrier coatings are relatively thick ($\gtrsim$ 70 nm). This residual permeation is attributed to the presence of microscopic defects in the coatings.

In this paper we present new techniques, based mainly on reactive ion etching (RIE) in oxygen plasma, to render visible micrometer- or sub-micrometer-sized defects in transparent silicon compound films on transparent polymers. These techniques can be used to visualize and better understand the origins of defects in these coatings on a microscopic scale, as well as for mapping and counting defect density on a macroscopic scale (tens of cm^2 or more).

Keywords: Barrier Coatings, Defects, Microscopies, Permeation, PECVD, Silicon Compounds

6.1 Introduction

Transparent barriers against oxygen and/or water vapor permeation, deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), are the object of increasing interest in the packaging, pharmaceutical, optical, and electronics industries. Such barriers can decrease permeation through flexible films of commercial or optical grade polymer substrates, or through rigid walls of plastic containers by several orders of magnitude.

Typically, coatings obtained by PECVD, such as silicon dioxide (SiO_2) or nitride (SiN), provide an excellent barrier even when they are extremely thin. We have shown[114] that O_2 and H_2O permeation decreases as much as thousand-fold with

increasing coating thickness, d, to a certain asymptotic minimum value, when the thickness exceeds about d $\approx$ 15 nm for SiO_2 and $\approx$ 8 nm for SiN . The residual permeation is attributed to the presence of microscopic defects in the coating,[17] which may result from dust particles on the substrate surface, from geometric shadowing and stress during film growth at sites of high surface roughness, or from other causes. So-called antiblock particles, which are incorporated into commercial polymer films to prevent adhesion between adjacent layers on a roll, constitute an important example of localized roughness, to be discussed further below.

The detection of micrometer- or sub-micrometer defects in an opaque coating, for example in the case of aluminized PET, can quite readily be done by optical microscopy using transmitted light.[3] However, the detection of defects in an ultra-thin transparent layer on a transparent substrate evidently presents a sizable challenge.

In this paper, we describe various techniques we have developed to render visible such defects in transparent films, and to characterize them; important aspects of this include reactive ion etching in oxygen plasma, followed by optical and/or electron microscopies. When larger surface areas (tens of cm^2 or more) are to be analyzed, the modified method consists of etching, followed by decoration, for example using iodine vapor. This latter procedure can even render defects visible to the unaided eye, so that pinholes, cracks and scratches can readily be distinguished, and their number density quantified.

6.2 Experimental Methodology

To visualize micro-defects in coated PET films with the help of optical microscopy, we have developed a technique based on reactive ion etching (RIE) in low-pressure oxygen plasma, described hereunder. Exposure to atomic oxygen (AO), the main reactive species in O_2 plasma, causes rapid etching of most organic

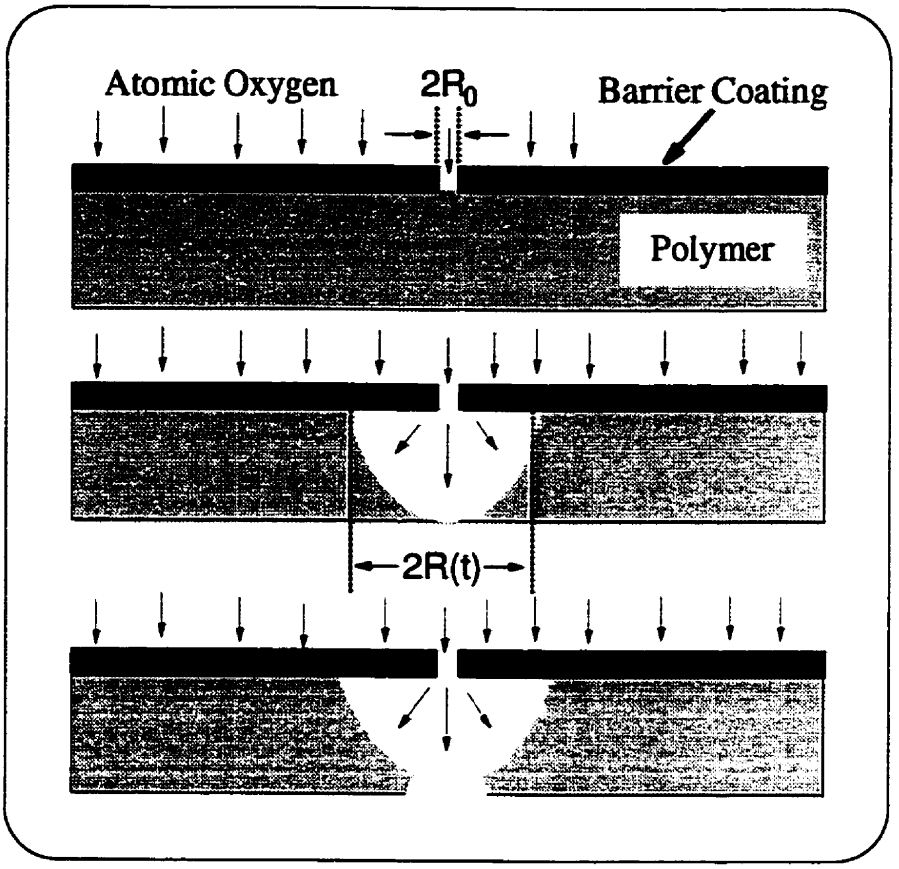

Figure 6.1: Schematic representation of the undercutting effect by AO, and its evolution, in a polymer coated with a ceramic barrier (the coating thickness is exaggerated for illustrative purposes.)

polymers,[108] while for inorganic materials like ceramics, or silicon compounds deposited by PECVD, the etch rate tends to be immeasurably small, on account of the chemical inertness of these materials toward AO. For these reasons, silica coatings can be used to protect the outer surface of polymeric materials employed in the construction of spacecraft;[109] it is now well-known that hyperthermal AO is responsible for the observed erosive degradation of polymers during low Earth orbital (LEO) spaceflight.[110]

As just pointed out, a thin inorganic coating is resistant to etching by AO while the polymeric substrate is not, but AO can attack the latter through even the smallest of breaches or defects in the former: Modified versions of this principle are used

deliberately in modern microfabrication, for example in ULSI microelectronics, to create sub-μm-sized patterns in organic photoresist materials.[108, 115] In 1988, Banks and Rutledge[111] published their observations of "undercutting" erosion of DuPont Kapton® polyimide (PI) film, caused by AO penetration through μm-sized defects in a transparent oxide coating on the PI; undercutting is illustrated schematically in Figure 6.1. During initial AO exposure, the polymer directly beneath a breach (of radius R_0) in the SiO_2 is etched; however, with increasing exposure time the resulting cavity in the polymer becomes not only deeper, but it also spreads laterally underneath the SiO_2, due to sideways scattering of incoming active species and perhaps due to photochemical reactions; Banks and Rutledge[111] found that the lateral spread could eventually exceed 10 or 20 μm, large enough to be visible by optical microscopy. In the case of 50 μm thick Kapton® PI, a reddish-brown polymer, we have found it easy and convenient to use polarized white light at moderate magnification (about 100 X) for rendering visible undercut regions associated with both fortuitous and deliberately created micro-defects.[109] It transpires that the same technique can also be applied to study SiO_2 or SiN-coated PET, a colorless, transparent polymer: The coated side was exposed to dual microwave/radiofrequency (MW/RF) O_2 plasma (P_{MW} =150 W, V_b =-150 V, p=100 mTorr)[109] for about 120 minutes, the time required to etch through the entire thickness of the 13 μm PET film, following which the etched specimens were examined both by optical and by electron microscopies.

For large-area industrial applications, it is important to obtain information about defect patterns on a macroscopic scale, in order to assess and improve fabrication processes. In the present case, after AO undercutting, the bare polymer side of samples as large as hundreds of cm^2 can be coated with a thin layer of moist corn starch, while the barrier side is exposed to iodine vapor. It is well known[116] that the reaction of iodine vapor with corn starch results in a dark blue coloration of the latter; therefore, the highly localized diffusion of iodine through the breaches and

associated etched regions in the polymer yields a "finger print" of defects in the coating after less than 30 minutes of exposure. The pattern can then be observed by the unaided eye and, if necessary by optical microscopy at low magnification

6.3 Results

As already mentioned above, micrometer or sub-μm sized defects in a transparent coating, for example "pinholes" or microcracks, are invisible in optical microscopy (OM), and very difficult, if not impossible, to discern by scanning electron microscopy (SEM). However, after undercutting by AO (see section 6.2) they can quite readily be observed by OM, even at relatively low magnifications. Indeed, the evolution of the size of given defects, R(t), by incremental AO exposures constitutes a source of additional valuable information, as will be shown presently. If AO etching is prolonged for a sufficient duration that the entire 13 μm thickness of the PET substrate is traversed, it is also possible to examine the defects by TEM (see further below).

Figure 6.2 is an optical micrograph of a 25 nm thin SiO_2 coating on a 13 μm commercial PET film, after 2 hours of AO exposure. The surface area displayed in this case is 220 x 180 μm. By taking the micrographs in different locations, and with the help of an appropriate image analysis software, we can readily obtain the number density and distribution of defects in the coating. Clearly, the defect sizes we observe in Fig. 6.2 are greatly magnified due to the extensive undercutting by AO. The radii, R, of the dark, circular spots representing the cavities created in the polymer underneath particular pinholes are much larger than the radii of the original defect, R_0. In order to deduce the size of any given pinhole, that is, its radius R prior to any etching, we followed the growth evolution, R(t), of these dark circles as a function of the etching time. For that purpose, optical micrographs in exactly the same locations were taken every 10 minutes by interrupting the etch

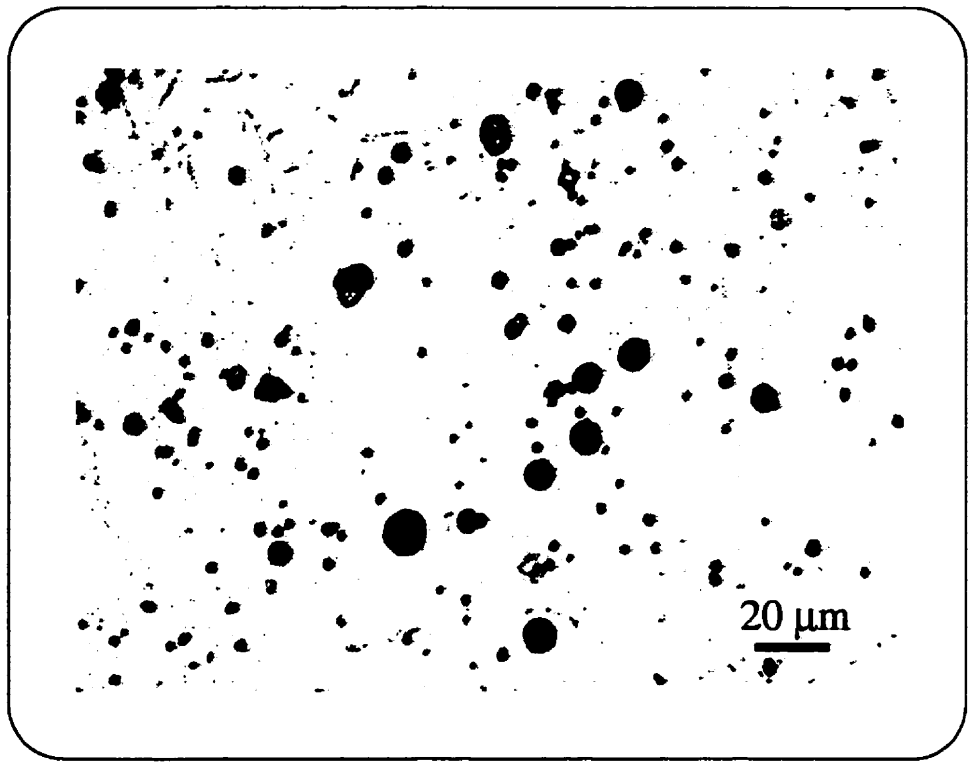

Figure 6.2: Optical micrographs of (a) a 25 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2 hours.

process. Figure 6.3 shows some examples of the evolution of the radii R(t) of undercut regions as a function of etching time; in all cases, we have observed linear relationships, as exemplified here.

$$R(t) = R_0 + b\,t \tag{6.1}$$

We believe that the radius of the initial defect can be deduced by extrapolating the straight line to zero etching time, that is, to the ordinate axis. We also note that the growth rate, given by the slope of the line, b≡dR/dt, seems to increase with increasing initial defect radius R_0. This is likely due to the fact that access of active species from the plasma to the polymer surface, as well as the exit of gaseous reaction products occurs more readily in the case of larger defects that for small ones. Based on the observation of a sufficiently large number of defect sites,

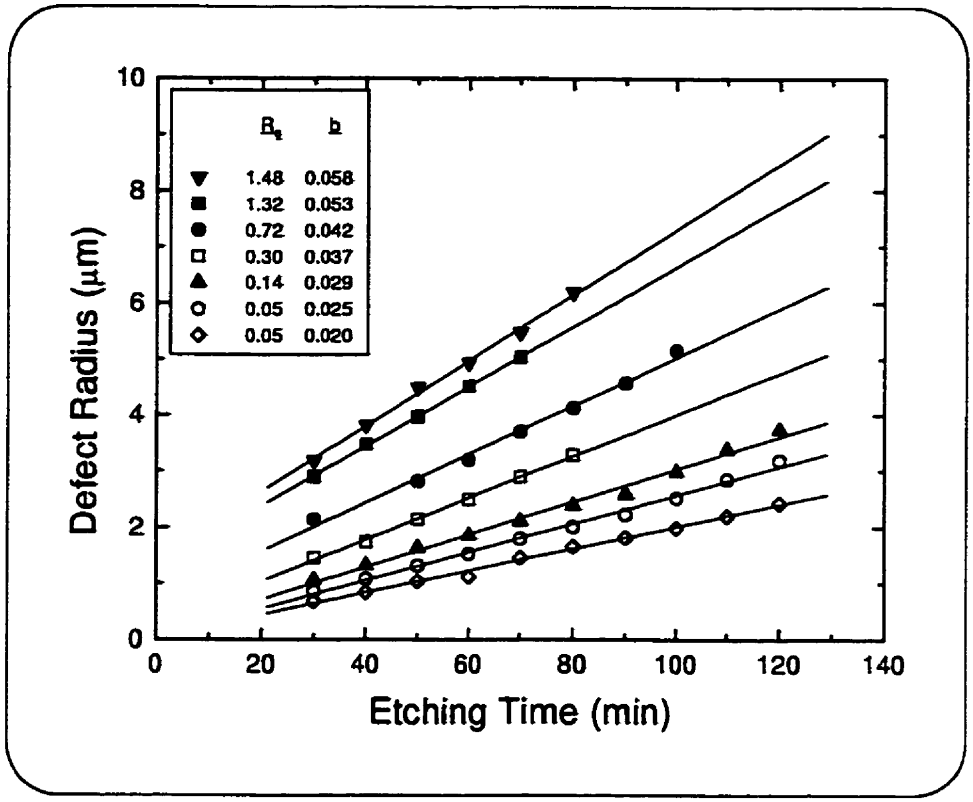

Figure 6.3: Examples of the evolution of radii, R, of undercut regions with etching time. (70 nm SiO_2 deposit on PET)

we have established the statistical distribution, $N(R_0)$, of R_0 values for the case of a 70 nm thick SiO_2 film on PET, as shown in Fig. 6.4. This histogram is seen to have "gaussian" shape, with a peak value near R_0=0.6 μm. By examining a total surface area of several square centimeters in this and similar samples (which all display good barrier properties), we found typical defect density values of about 80 pinholes per square millimeter.

As already mentioned, our measurements of oxygen (OTR) and water vapor transmission (WVTR) always show some residual permeation which we,[114] and others,[17] attribute to the presence of defects in the coatings. We have used the mean radius R_0 from Fig. 6.4 and the above-cited number density in the theoretical model of Rossi and Nulman,[16] in which the permeation through a circular hole in a barrier coating is calculated by numerically solving Laplace's equation

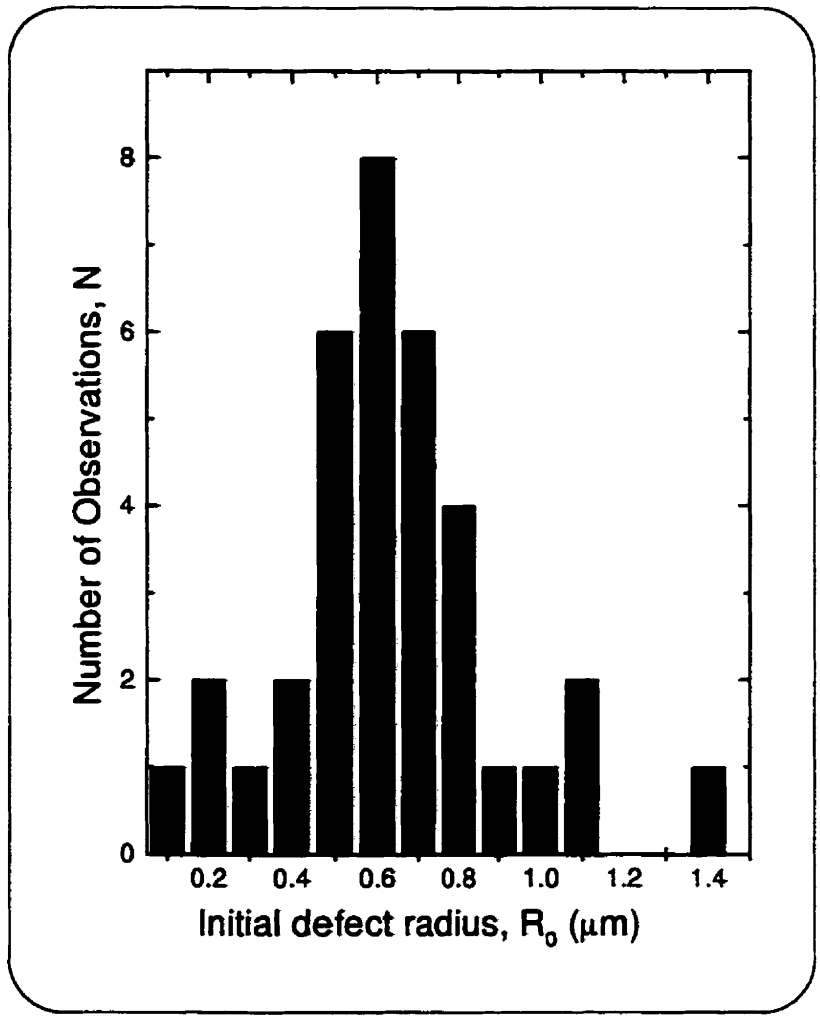

Figure 6.4: Statistical distribution of the initial defect radii, R_0, in a 70 nm thick SiO_2 deposit on PET.

in cylindrical coordinates, using the appropriate boundary conditions. On the basis of Fig. 6.3, we can assume that the present 80 defects/mm^2 are spaced apart and non-interacting, and we calculate an OTR value of 0.6 cc/m^2-day, which compares favorably with our measured value (0.4 cc/m^2-day).[114] In other words, the "residual" permeation can be attributed entirely to the cumulative effect of isolated pinhole defects in the barrier coating.

Figure 6.5(a) shows a TEM micrograph of a typical pinhole in SiO_2-coated PET, after the polymer had been traversed by exposure to AO. Lateral etching of the

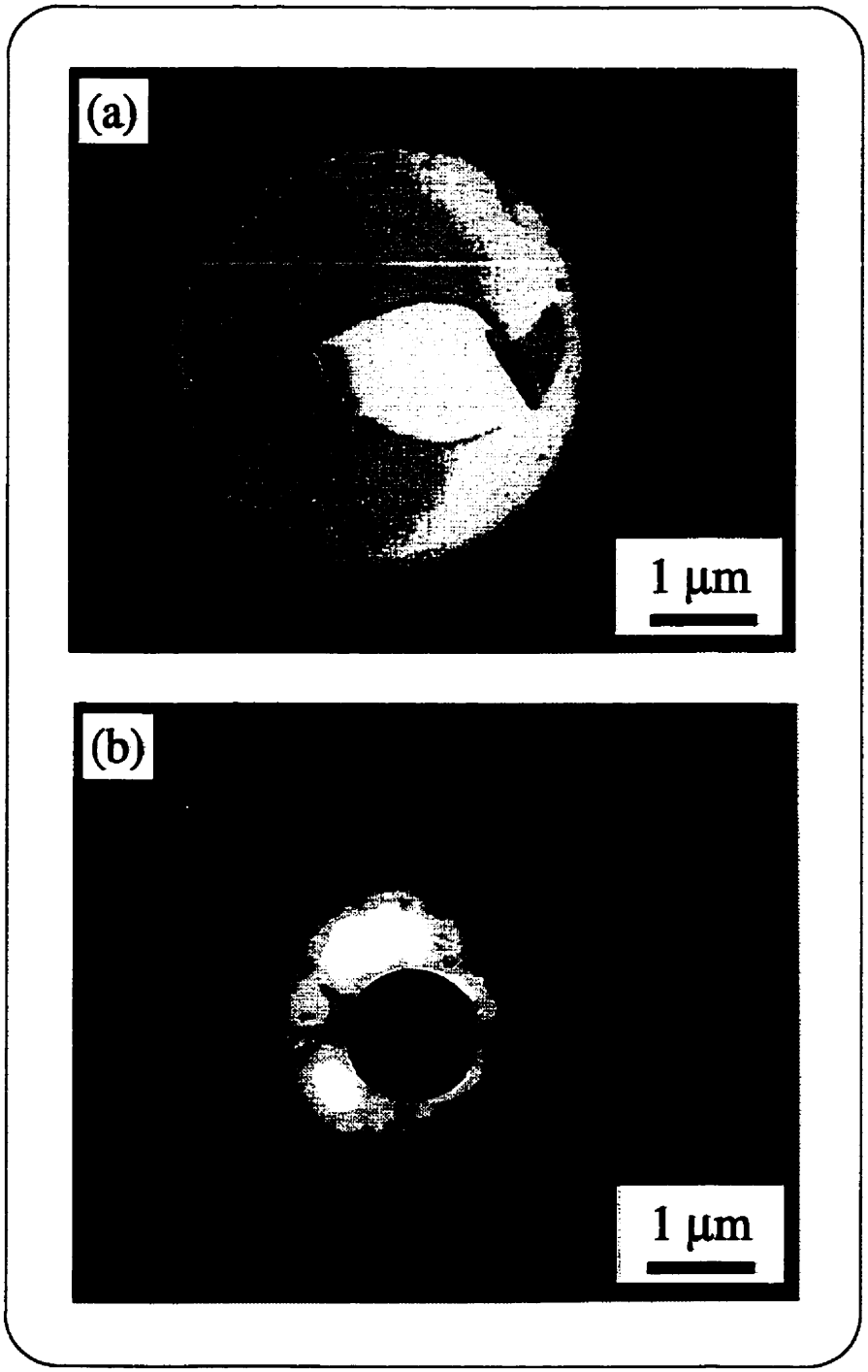

Figure 6.5: Transmission electron micrographs of (a) "pinhole", and (b) a defect caused by the presence of an antiblock particle in the same coating, after undercutting by AO for 2 hours.

polymer underneath the defect clearly shows the freestanding, 70 nm thick SiO_2 film, with the initial approximately 1 μm diameter pinhole breach at its center. Figure 6.5(b) also shows the same effect of undercutting by AO, but in this case the defect was apparently caused by the presence of an "antiblock" particle (silica microsphere, in this case 1 μm diameter) embedded in the polymer matrix. In certain samples we have studied, most of the defect sites appears to have been associated with the presence of such microparticles.

In order to obtain more information about the defects and their probable origins in these PECVD coatings, we have also used scanning electron microscopy (SEM). Figure 6.6(a) is a SEM micrograph of a typical undercut zone with a small $\sim$2 μm diameter) silica microsphere at its center. Particles with larger diameters tend to be conformally overcoated with a defect-free barrier layer, as can be observed on the left side of Fig. 6.6(b), where such particles are visible as smooth "hills". However, Fig. 6.6(b) clearly illustrates another source of coating defects, namely dust particles: While the bright circular area represents the freestanding (but cracked) silica film, after two hours exposure to oxygen plasma, the irregular-shaped object ($\sim$1.5 μm) at its centre is a dust particle, which masked a small area of the PET surface during PECVD coating, thus causing a small breach in the deposit. Figure 6.6(c) is a SEM micrograph of a cavity interior in PET beneath a breach in the barrier coating, after the coating was removed with adhesive tape. As we shall see presently, the cavity has a funnel-like-shape; the observed roughness of the cavity wall is probably due to structural heterogeneity of the semicrystalline, biaxially oriented PET, which influences the etch rate.

We have also used scanning confocal microscopy (CLSM),[52] a technique with depth-imaging capability, to study the shape of undercutting in the polymer underneath defects; since the coating and the substrate are both transparent. Confocal microscopy is ideally suited for this purpose: We chose to scan a defect region in 81 planes spaced 0.16 μm apart in the z direction, which has allowed us to probe

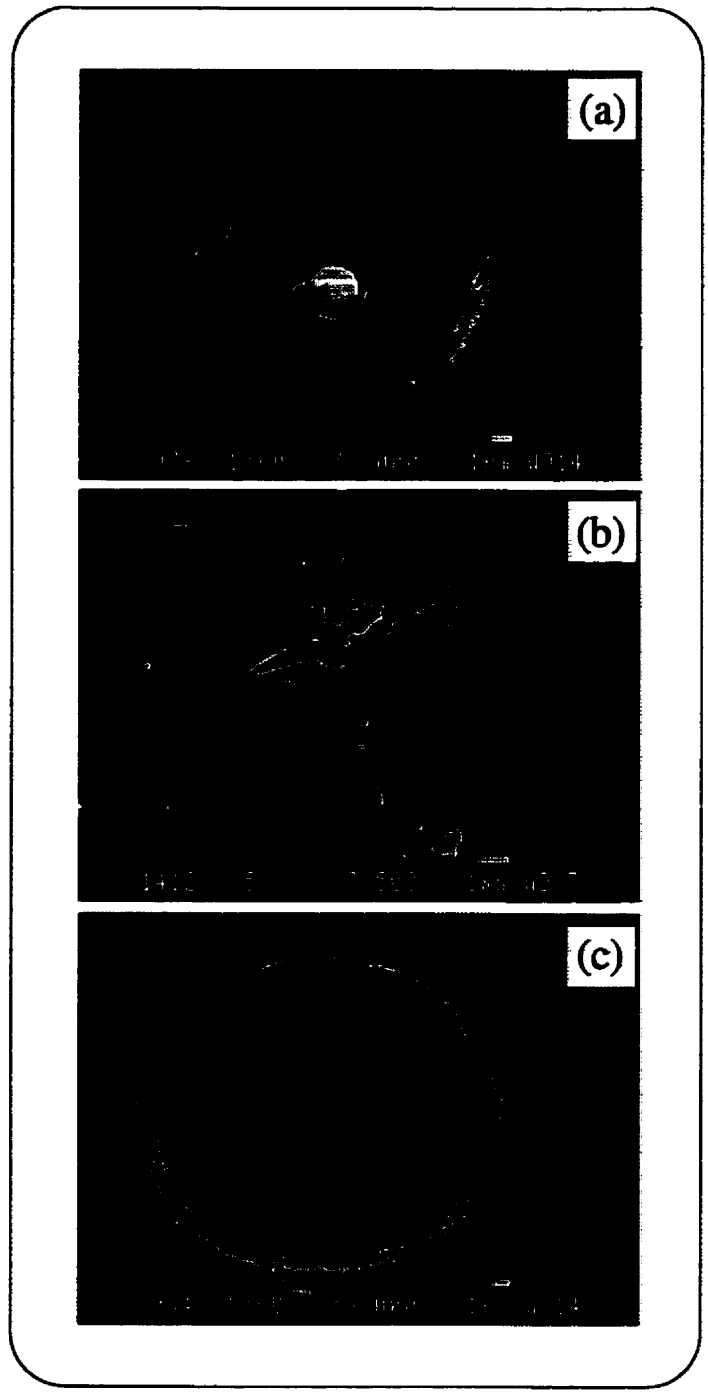

Figure 6.6: Scanning electron micrographs of defects caused (a) by the presence of an antiblock particle near the polymer surface, and (b) by a dust particle. (c) Top view of the undercut cavity, after removing the SiO_2 deposit with adhesive tape. Samples had been subjected to undercutting by AO for 2 hours.

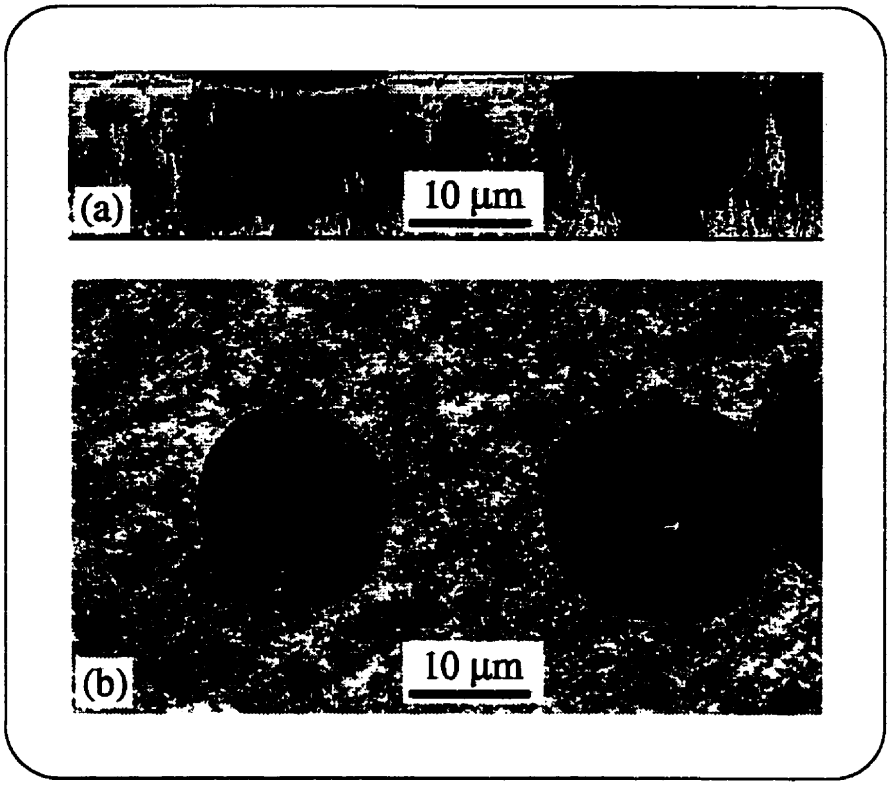

Figure 6.7: (a) Cross–section (yz plane) confocal micrograph through the centers of two defects in a 70 nm SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2 hours. (b) Planar (xy) view of the defect shown in (a).

the entire thickness of the approximately 13 μm thick polymer and coating. After a 3D reconstruction of the 81 image planes, cross-sectional images of the region of interest can be obtained from slices of the xz or yz planes, at particular y or x positions, respectively.

Figure 6.7(a) shows a yz cross-sectional view through the center of two defects, after 120 minutes of AO exposure, while Fig. 6.7(b) shows the plan (xy) view of the same defects. Lateral etching of the polymer underneath the defects clearly shows the freestanding, 70 nm thick SiO2 film, with the initial $\sim$1 μm diameter pinhole breaches at the centers. The apparent greater thickness of the SiO_2 coating is due to light scattering. We can also clearly note the undercutting profile, namely a funnel-like shape with tapered walls, followed by a vertical-walled cylinder. The latter is

due to the high directionality of the incoming reactive particles, characteristic for RIE–type etching achieved with MW/RF plasma,[109,115] while the taper results from sideways scattering of the particles. It is conceivable that certain other effects may also contribute to the observed shape of the cavity, for example, transparency of the ultra-thin silica coating to energetic UV radiation, which may result in enhanced photochemical reactions on the coated side. As already mentioned, Fig. 6.7(b) shows the plan (xy) view of the same, roughly circular (radius R), undercut areas.

We have just shown that undercutting coupled with SEM or OM imaging allows one to deduce N(R) and R_0 values, and the causes of defects (e.g., dust or antiblock particles) over relatively small sample areas, typically $\leq 0.1\ mm^2$. Scanning larger samples, a few cm^2, for example, one visual field unit at a time, would evidently become extremely tedious. However, the study of defects over "large" areas, even tens or hundreds of cm^2, is precisely what is required in the industrial web coating context:[15,105] Here, coating defects may result from web handling problems such as wrinkling, stretching, tension variations, scratching by damaged rolls, electrostatic discharges, faulty lamination, and numerous other causes. Since OTR and WVTR measurements are carried out on specimens ranging in area from 5 to 50 cm^2, a correlation of barrier characteristics with coating defects clearly calls for the ability to study samples of least this size. For precisely this purpose, we have developed the iodine/starch technique described in section 6.2: Figure 6.8 shows photographs which exemplify defect patterns on 15 cm^2 of a 30 nm SiO_2 deposit on PET. The defects in these samples were created by deliberate scratching [Fig. 6.8(a)], and by folding [Fig. 6.8(b)] the sample prior to AO exposure.

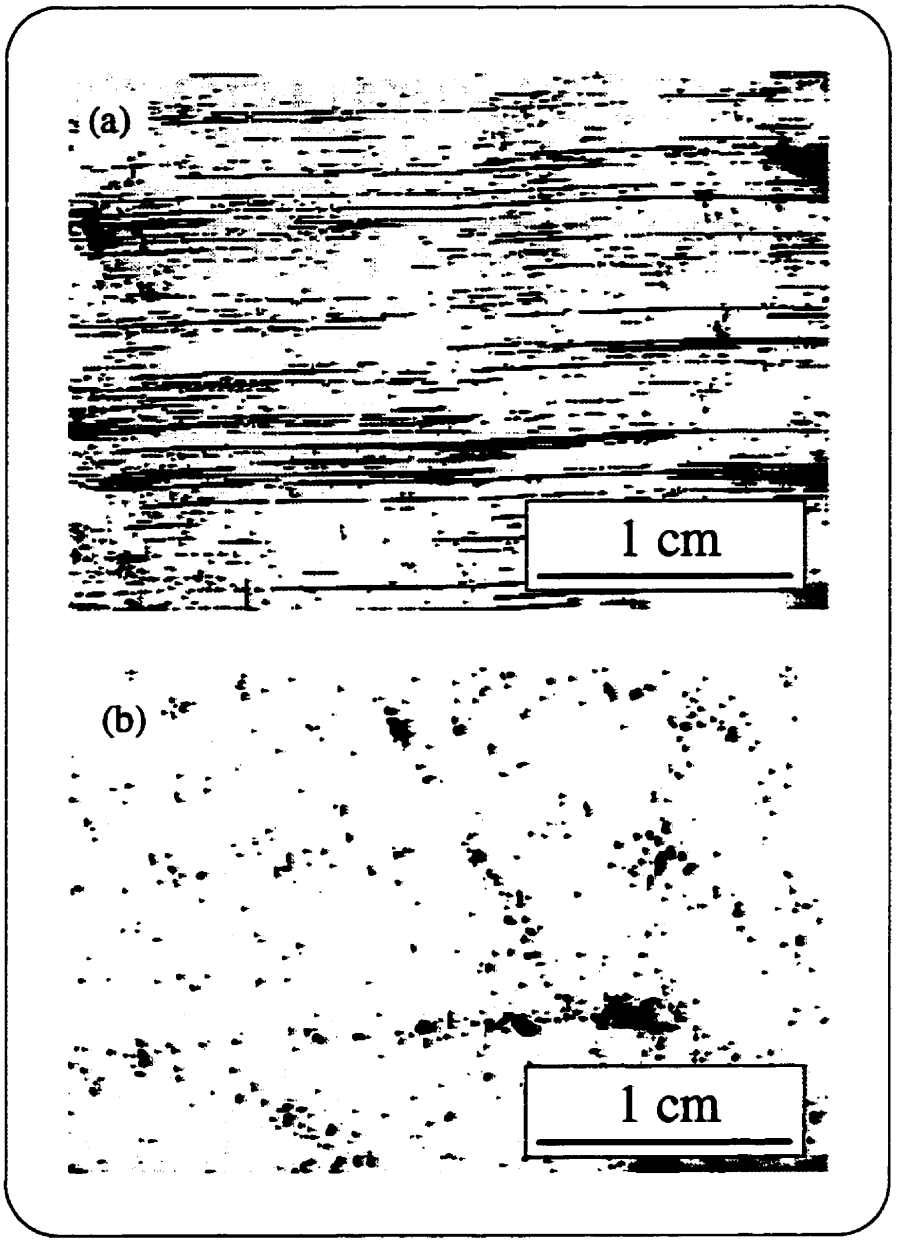

Figure 6.8: Photograph of defects patterns on 15 cm^2 of 30 nm SiO_2–coated 13 μm PET film, obtained using iodine decoration method (see text). The defects in these samples were created by deliberate scratching (a), and by folding (b) the sample prior to AO exposure.

6.4 Conclusions

Ultra-thin transparent coatings on polymers are increasingly being used as permeation barriers,[15,17,105] and for various other functional uses such as protective coatings on spacecraft materials.[109] We have reported here, for the first time, methods by which point defects ("pinholes") and extended defects (cracks or scratches) of μm or sub-μm dimensions can be rendered observable and characterized. A comparison of measured and calculated OTR values, the latter based on observed defect sizes and concentrations, show that the method is reliable.

Acknowledgments

This research is being supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), under the NSERC Industrial Research Chair on low-pressure plasma processing of materials. One of us (A.S. da S.S.) gratefully acknowledges postgraduate scholarships from the Quebec Ministry of Education and from PAPRICAN. We thank Ms J. Chasle (PAPRICAN) for her valuable assistance in confocal microscopy, and Ms J. E. Klemberg-Sapieha and Prof. L. Martinu for many helpful discussions.

Characterization of Defects in PECVD-SiO_2 Coatings on PET by Confocal Microscopy

A.S. da Silva Sobrinho, J. Chasle[a], G. Dennler, and M.R. Wertheimer*[2]

Groupe des Couches Minces (GCM) and Department of Engineering Physics and Materials Engineering,

École Polytechnique, C.P. 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

[a] *Pulp and Paper Research Institute of Canada (PAPRICAN)*

570 St. John's Boulevard, Pointe-Claire, QC H9R 3J9 Canada

Article sous presse dans le journal

Plasmas and Polymers.

Soumis le 04 Janvier 1999, accepté le 06 Avril 1999.

[2]corresponding author: electronic-mail: mwertheimer@mail.polymtl.ca

Abstract

Thin, transparent barrier films, deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) on polymers, are of great interest in the food and pharmaceutical packaging industries. Despite the films' very good quality, they always present some defects, which result in less-than-perfect gas and moisture barrier properties. The main sources of these defects are dust particles on the polymer surface before deposition, and roughness of the polymer surface due to the presence of so-called antiblock particles. The transparency and extreme thinness of the films ($d \approx 50$ nm) render the detection of defects virtually impossible by optical and even by electron microscopies. However, by using a technique based on reactive ion etching (RIE) in oxygen plasma, we are able to render defects visible, even by optical microscopy at relatively low magnification (100 X).

In the present article we present a confocal microscopy study, which has helped to better understand the effect of RIE at defect sites, as well as the origins of the defects in these coatings.

KEYWORDS: Barrier Coatings, Defects, Microscopies, Permeation, PECVD, Silicon Compounds.

6.5 Introduction

Transparent barriers against oxygen and/or water vapor permeation, deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD), are the object of increasing interest in the packaging, pharmaceutical, optical, and electronics industries. Such barriers can decrease permeation through flexible films of commercial or optical grade polymer substrates, or through rigid walls of plastic containers, by several orders of magnitude.

Typically, coatings obtained by PECVD, such as silicon dioxide (SiO_2) or nitride (Si_3N_4, hereafter "SiN"), provide an excellent barrier even when they are

extremely thin. We have shown[114] that O_2 and H_2O permeation decreases as much as thousand-fold with increasing coating thickness, d, to a certain asymptotic minimum value, when the thickness exceeds d$\approx$50 nm for both SiO_2 and SiN. The residual permeation is attributed to the presence of microscopic defects in the coating,[17,114] which may result from dust particles on the substrate surface, from geometric shadowing and stress during film growth at sites of high surface roughness, or from other causes. So–called antiblock particles, which are incorporated into commercial polymer films to prevent adhesion between adjacent layers on a roll, constitute an important example of localized roughness, to be discussed further below.

The detection of micrometer- or sub-micrometer defects in an opaque coating, for example in the case of aluminized PET, can quite readily be done by optical microscopy using transmitted light.[3] However, the detection of defects in an ultra-thin transparent layer on a transparent substrate evidently presents a sizable challenge.

In our laboratory we have developed[114] a technique to render visible such defects in transparent films, and to characterize them; this technique is based on reactive ion etching (RIE) in oxygen plasma, followed by optical and/or electron microscopies.

In this article, we describe a study using confocal microscopy, designed to better understand the so-called undercutting phenomenon in the polymer under a defect site, after the specimen had been exposed to oxygen plasma.

6.6 Experimental Methodology

6.6.1 PECVD Coating Procedure and Characterization

PECVD coating is carried out in a pilot-scale reactor for plasma processing continuously-moving, flexible web materials up to 30 cm in width. This reactor,

which has been described elsewhere,[105, 107, 114] can function in three distinct modes of operation, namely microwave-excited plasma (MW, 2.45 GHz), capacitively–coupled radio-frequency plasma (RF, 13.56 MHz), and dual-frequency excitation (MW/RF), comprising simultaneous use of MW and RF power.

The barrier coatings are deposited at constant pressure (80 mTorr) in MW/RF plasma, the self-induced negative d.c. bias voltage, V_b, on the substrate being measured with reference to ground using a voltmeter and an r.f. choke. The MW power is kept constant at 150 W throughout, while the RF power is adjusted so as to maintain V_b constant at -150 V, near-optimum conditions established during earlier work.[18, 61] SiO_2 films are grown from a hexamethyldisiloxane ($C_6H_{18}Si_2O$, HMDSO), oxygen (O_2) and argon (Ar) mixture in the ratio 1:6:3. More details about the chemistry and barrier properties of these coatings can be found in reference.[114]

6.6.2 Characterization of Coating Defects

Exposure to atomic oxygen (AO), the main reactive species in O_2 plasma, causes rapid etching of most organic polymers,[108] while for inorganic materials like ceramics, or silicon compounds deposited by PECVD, the etch rate tends to be immeasurably small, on account of the chemical inertness of these materials toward AO. For these reasons, silica coatings can also be used to protect the outer surface of polymeric materials employed in the construction of spacecraft;[109] it is now well-known that hyperthermal AO is responsible for the observed erosive degradation of polymers during low Earth orbital (LEO) spaceflight.[110]

As just pointed out, a thin inorganic coating is resistant to etching by AO while the polymeric substrate is not, but AO can attack the latter through even the smallest of breaches or defects in the former: Modified versions of this principle are used deliberately in modern microfabrication, for example in ULSI microelectronics, to create sub-μm-sized patterns in organic photoresist materials.[108, 109] In

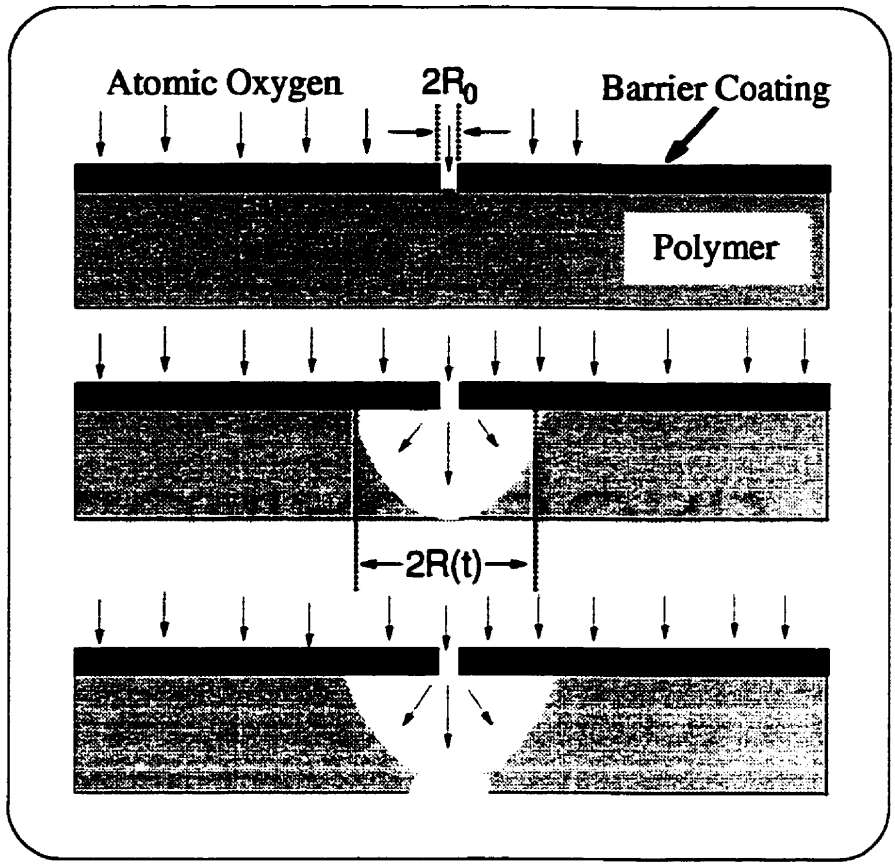

Figure 6.9: Schematic representation of the undercutting effect by AO in a polymer coated with a ceramic barrier (thickness of the coating is exaggerated for illustration purposes).

1988, Banks and Rutledge[111] published their observations of "undercutting" erosion of DuPont Kapton® polyimide (PI) film, caused by AO penetration through μm-sized defects in a transparent oxide coating on the PI; undercutting is illustrated schematically in Fig. 6.9. During initial AO exposure, the polymer directly beneath a breach in the SiO_2 is etched; however, with increasing exposure time the resulting cavity in the polymer becomes not only deeper, but it also spreads laterally underneath the SiO_2, due to sideways scattering of incoming active species. Banks and Rutledge[111] found that the lateral spread could eventually exceed 10 or 20 μm, which is large enough to be visible by optical microscopy. In the case of 50 μm thick Kapton® PI, a reddish-brown polymer, we have found it easy and

convenient to use polarized white light at moderate magnification (about 100 X) for rendering visible undercut regions associated with both fortuitous and deliberately created micro-defects.[109] It transpires that the same technique can also be applied to study SiO_2 or SiN-coated polyester (PET), a colorless, transparent polymer: The coated side was exposed to dual microwave/radiofrequency (MW/RF) O_2 plasma (P_{MW} =150 W, V_b =-150 V, p=100 mTorr)[109] for about 120 minutes, the time required to etch through the entire thickness of the 13 μm PET film, following which the etched specimens were examined both by optical and by electron microscopies (OM and EM), the latter in both scanning and transmission modes,[114] and by confocal laser scanning microscopy.

6.6.3 Confocal Microscopy

Wide-field conventional optical microscopy suffers from a major disadvantage, namely out-of-focus blur.[52] The illumination of the entire field of view of a specimen with intense light at the incident wavelength excites fluorescence emission or reflection throughout the whole depth of the specimen, not just at the focal plane. Much of the emitted light coming from regions of the specimen above and below the focal plane is collected by the objective lens, and thus contributes as out-of-focus blur to the final image of the specimen at the focal plane; this seriously degrades the image by reducing the contrast and sharpness.

While it is possible to remove most of this blur from wide-field images by computational means, confocal laser scanning microscopy (CLSM) presents an alternative method, in which almost all the light causing this blur is prevented, by optical means, from contributing to the image. This enables one to use the confocal microscope directly for noninvasive serial optical sectioning (opto-digital microtomy) of suitable specimens, yielding high-resolution images which are essentially free from out-of-focus blur. Direct acquisition and subsequent study of complete, in-focus 3D data sets can thus be undertaken with great facility.

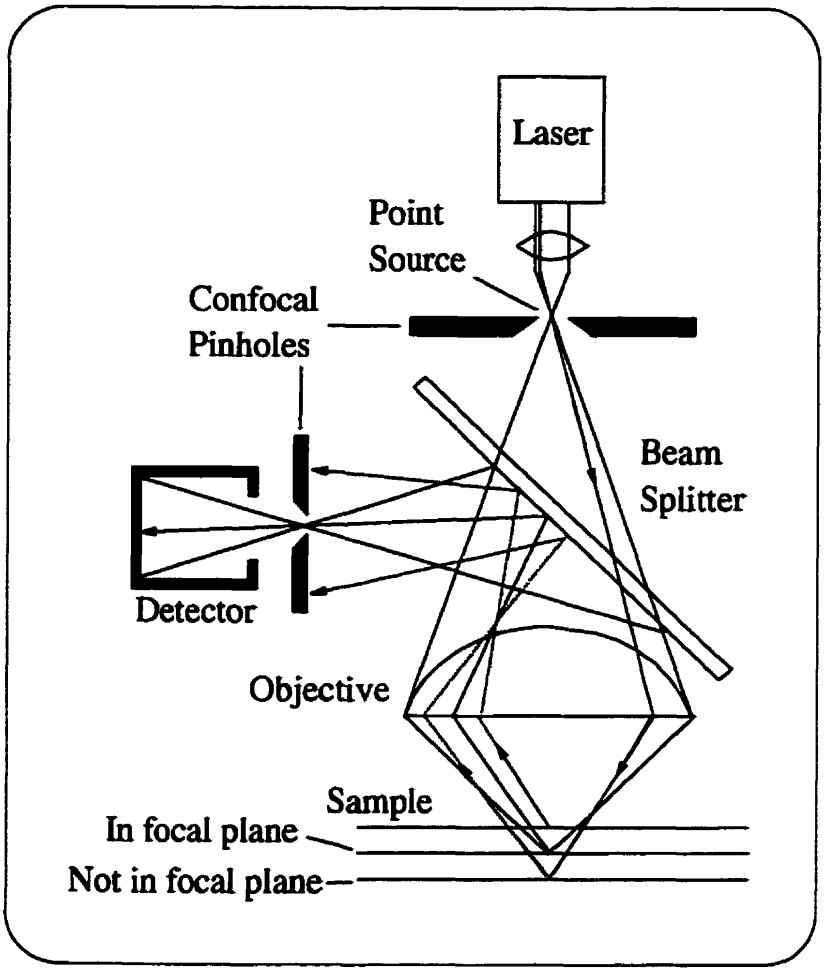

Figure 6.10: The principle of the optical beam path of a confocal microscope configuration.

The principle of a confocal microscope is shown in Fig. 6.10; all structures which are out of focus are suppressed at image formation. This is achieved by the fact that the object is not illuminated and imaged as a whole at the same time, but at one point after the other. As shown in the diagram, this is accomplished by the arrangement of two pinhole diaphragms which, at optically conjugated points on the path of rays, act as a point source and a point detector, respectively. Rays from out-of-focus sites are suppressed by the detector pinhole. For a light source of given wavelength, the depth of the focal plane is determined by the numerical aperture of the objective used and by the opening of the detector diaphragm. If

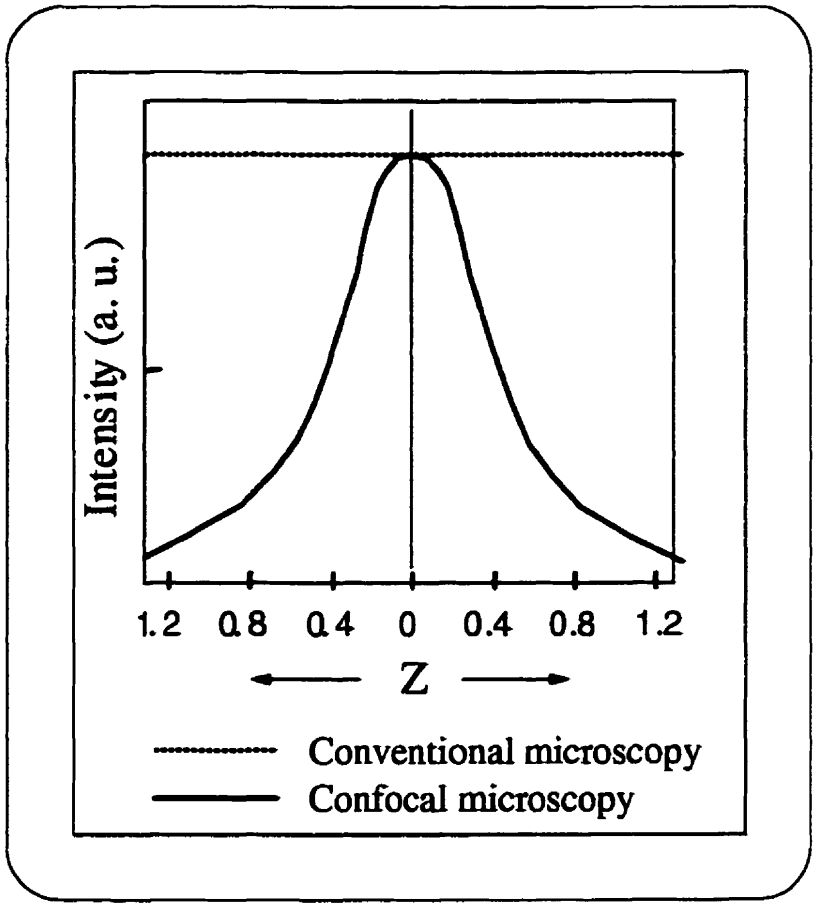

Figure 6.11: Comparison of the transfer functions along the optical axis.

the opening of the detection pinhole is enlarged, the confocal effect can be reduced. In traditional light microscopy, the energy reaching the detector is independent of the object position in the object plane. The signal at the detector is therefore composed of information from the object plane, and from all reflecting/fluorescing planes outside the object, leading to the flat transfer function shown in Fig. 6.11.

In CLSM, progressively changing the focal plane throughout the entire three-dimensional, transparent specimen (an axial z scan) while performing successive x-y scans in the focal plane, and by automatically accumulating only in-focus data into sets of single x–y digital images throughout this process, a complete in-focus projection of the specimen down the z-axis may be recorded, as a result of the confocal rejection of out-of-focus information. Additionally, since the position along

the z-axis of a particular feature is by definition the in-focus position at which the intensity is maximal (see Fig. 6.11), axial scan data may be used to produce accurate height information of the specimen.

6.7 Results and Discussion

There are several possible sources of defects in PECVD coatings on polymeric substrates. In our case, the majority of defects we found can be assigned to four main sources, namely (i) dust particles on the polymer surface prior to deposition; (ii) surface roughness caused by antiblock particles, which are deliberately incorporated into commercial polymer films to prevent adhesion between adjacent layers on rolls. (iii) Defects that seem to stem from micro-discharges near the polymer surface during the deposition process; this phenomenon must be related to high surface charge density that can develop on dielectric material immersed in a plasma. In general this manifests itself as a linear array of closely-spaced "pinholes". (iv) The final kind of defect we have identified are cracks and scratches in the coating. These appear to be closely related to sample storage and handling, because their number is minimal when the coated material is treated with great care.

In order to investigate AO-induced undercutting beneath the above-named defects in SiO_2 coatings on PET, samples of different coating thickness, d, and different exposure durations to AO were analyzed. Samples were immersed in clear oil so as to avoid specular reflection at the inner walls of the resulting micro-cavities; early experiments showed this to be an important source of information loss. For the case of 13 μm PET, we chose to scan defect regions in 81 planes spaced 0.16 μm apart in the z direction. After a 3D reconstruction of these 81 planes, cross-sectional images of the regions of interest were obtained from slices of the xz or yz planes, along particular y or x positions, respectively.

Scanning electron microscopy (SEM) observations have shown substantial num-

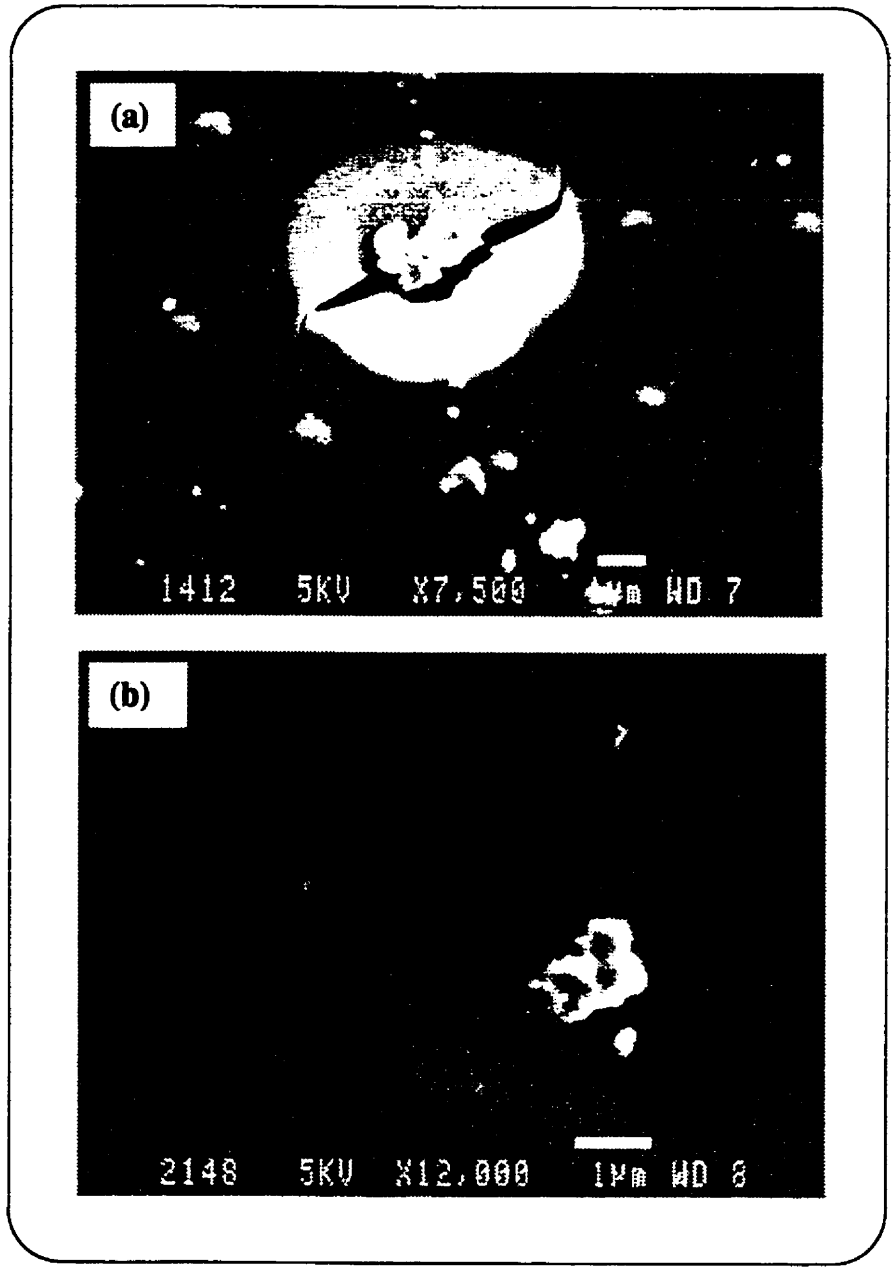

Figure 6.12: Scanning electron micrographs of defects in a (a) 70 nm, and (b) 300 nm thick SiO_2 coating, caused by the presence of dust particles on the polymer surface, after undercutting by AO for 2 hours.

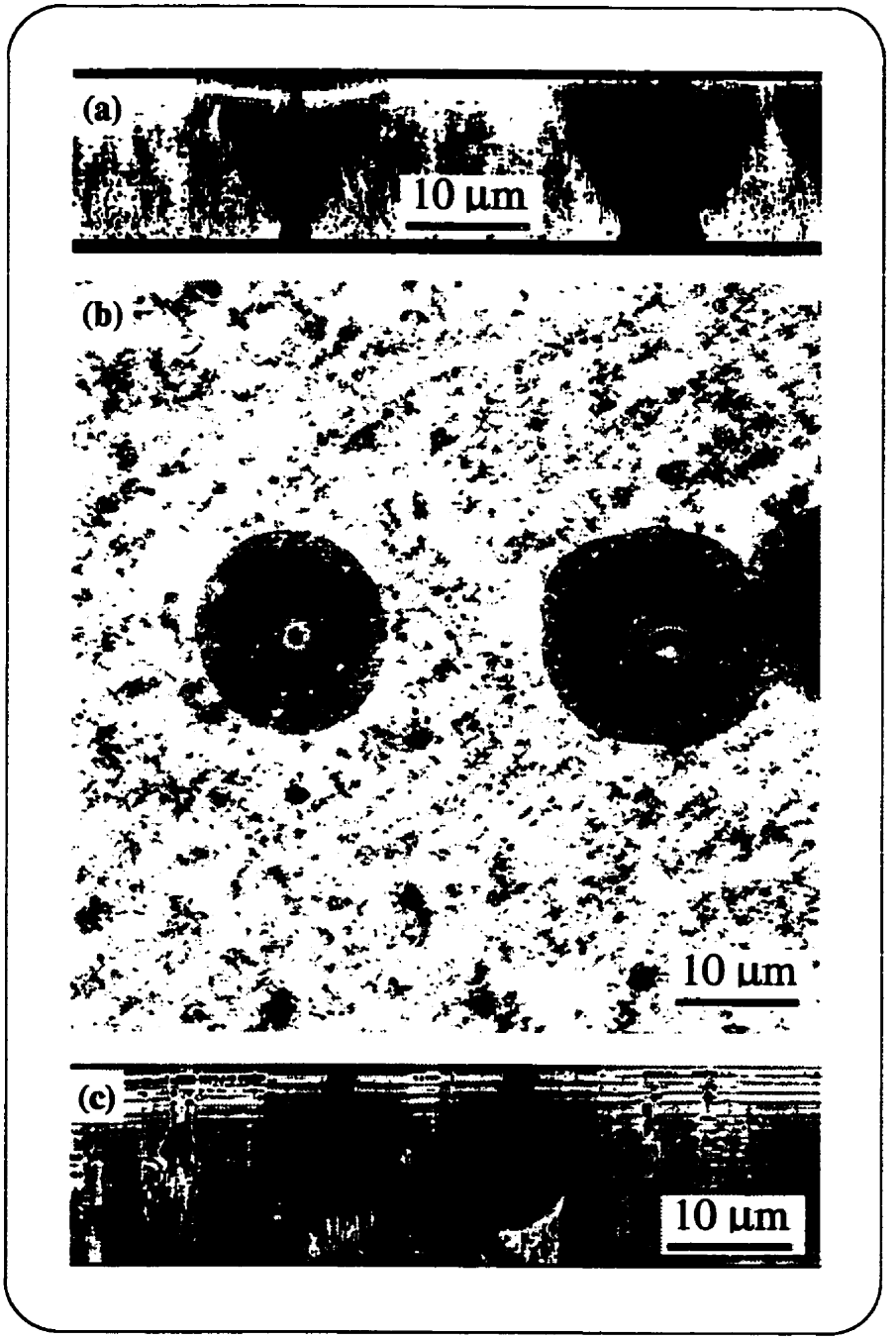

Figure 6.13: (a) Cross-sectional confocal micrograph through the center of two defects in a 70 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2 hours; (b) planar view of the defects shown in (a); (c) cross-sectional confocal micrograph through the center of two defects in a 70 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 3 hours in pure microwave plasma.

bers of defects to be caused by the presence of dust particles on the polymer surface prior to SiO_2 deposition (defect type (i) above). Figures 6.12(a) and 6.12(b) show SEM micrographs of such defects in a 70 nm thick SiO_2 film after having been exposed to AO for two hours. We clearly observe the effect of undercutting by AO, in the form of a brighter circular shape around the dust particle, which shows that the polymer underneath the defect has been eroded. The crack in the SiO_2 layer in Fig. 6.12(a), caused by the electron beam, clearly shows that the polymer was etched away, leaving a freestanding SiO_2 film.

We now turn to observations made with the help of CLSM: Figure 6.13(a) shows a typical (yz) cross-sectional view through the center of two defects, after 120 minutes of AO exposure in dual MW/RF plasma, while Fig. 6.13(b) shows the plan (xy) view of the same defects. Lateral etching of the polymer underneath the defects clearly shows the freestanding, 70 nm thick SiO_2 film, with the initial $\approx 1\,\mu$m diameter pinhole breach at the center of each defect. The apparent greater thickness of the SiO_2 coating is due to light scattering. We can also clearly note the undercutting profile, namely a funnel–like shape with tapered walls, followed by a vertical-walled cylinder. The latter is due to the high directionality of the incoming reactive particles, characteristic for RIE–type etching achieved with MW/RF plasma,[109,115] while the taper results from sideways scattering of the reactive particles in the O_2 plasma.

Figure 6.13(b) shows the plan (xy) view of the same, roughly circular (radii R) undercut areas. We also note that the cavity radius, R, underneath the SiO_2 film is large when the original pinhole defect is large, as is the case for the defect on the right; in fact, this is a defect comprising two pinholes in the SiO_2 coating, very close to one another. By taking such optical micrographs of larger areas in different locations, and with the help of an appropriate image analysis software, we can readily evaluate the number density and distribution of defects in the coating.[117] Unfortunately, we were not able to see dust particles by confocal microscopy; a

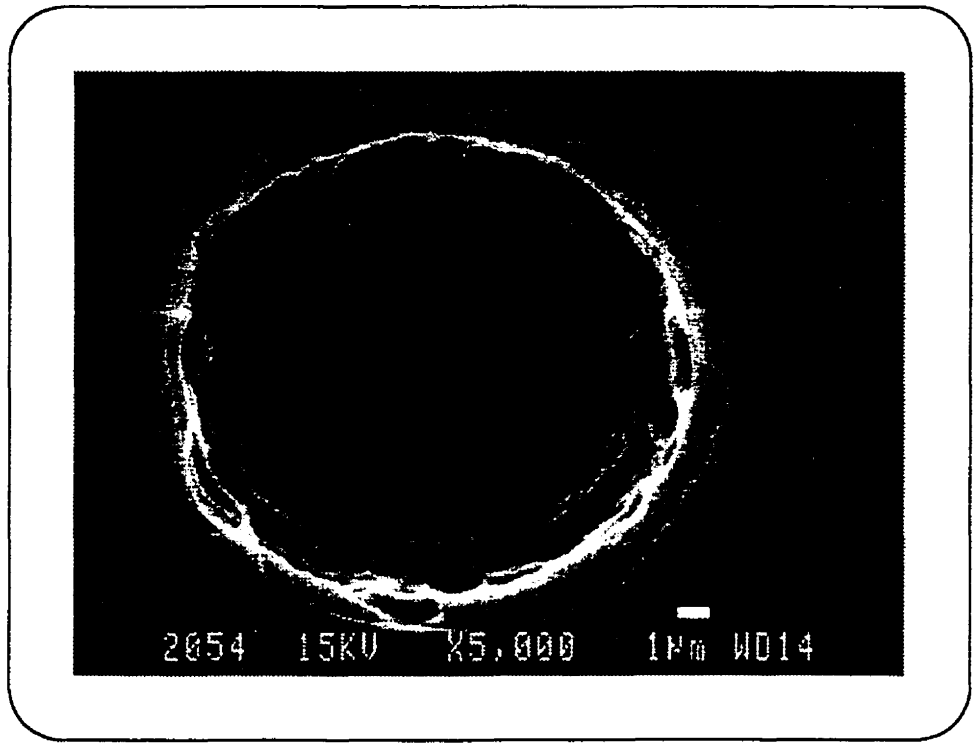

Figure 6.14: Scanning electron micrograph, top view of the interior of a cavity in PET, underneath a coating defect; after having been exposed to AO for 2 hours, the SiO_2 coating was removed with adhesive tape.

possible reason is that during oil immersion and placement of a cover-glass slip, the dust particles were removed from their original position. Figure 6.13(c) is a xz cross–sectional view through the center of yet another defect, after 180 minutes of AO exposure in pure "microwave" (MW) plasma; as in the case of dual MW/RF plasma, we have undercutting, but in this case we observe that the undercut profile is ellipsoidal rather than funnel–like. This shape results from the fact that ion bombardment is nearly absent from MW plasma, so that the etch process is almost isotropic.

From Fig. 6.13(a) we observe that the inner walls of the cavities in the polymer, which result from the AO erosion, present a certain roughness. Figure 6.14 is a SEM top view of a cavity interior after the free-standing SiO_2 coating had been peeled off with adhesive tape. The observed roughness of the etched cavity wall

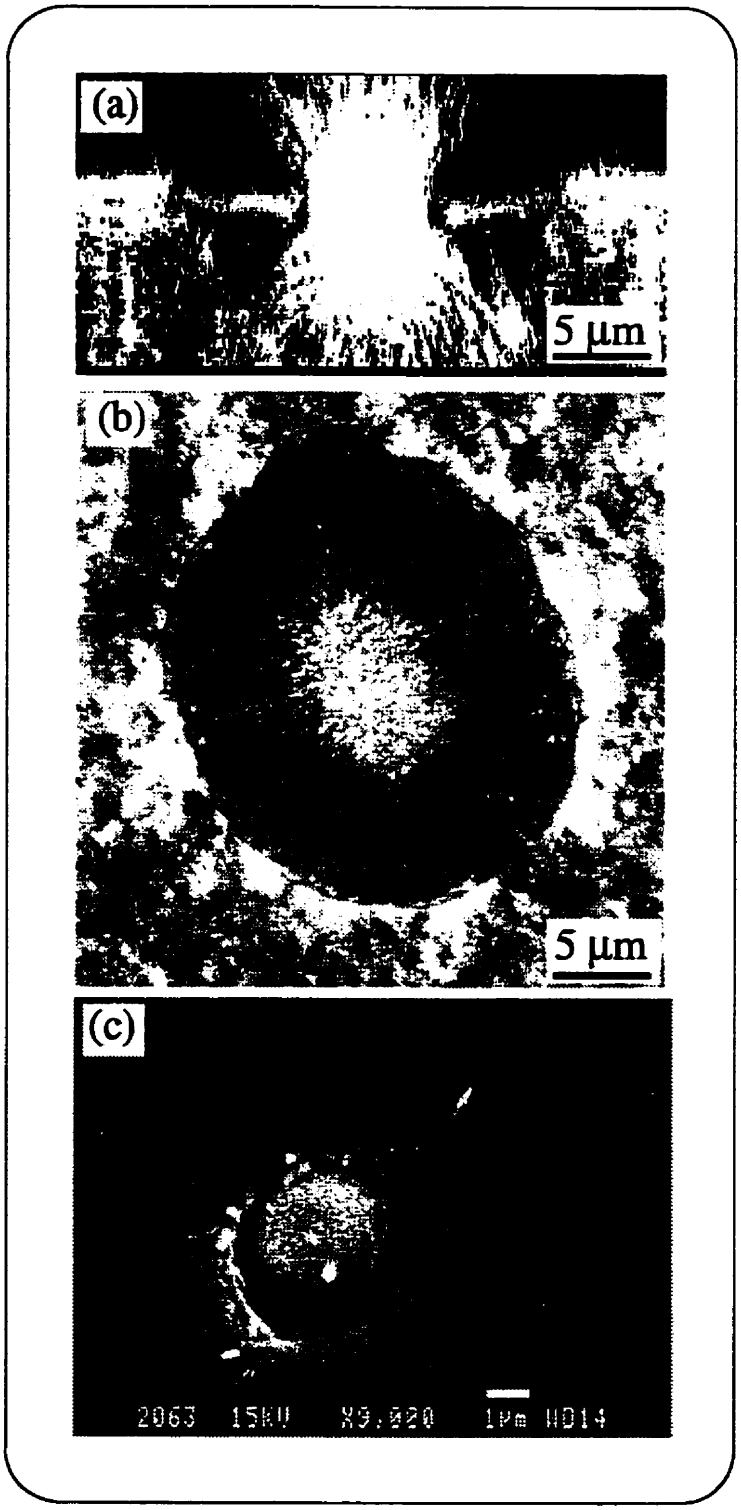

Figure 6.15: (a) Cross-sectional confocal micrograph through the center of a defect in the SiO_2 coating on PET due to the presence of an antiblock particle, after undercutting by AO for 2 hours; (b) planar view of the defect shown in (a). (c) Scanning electron micrograph of a similar defect in the same sample.

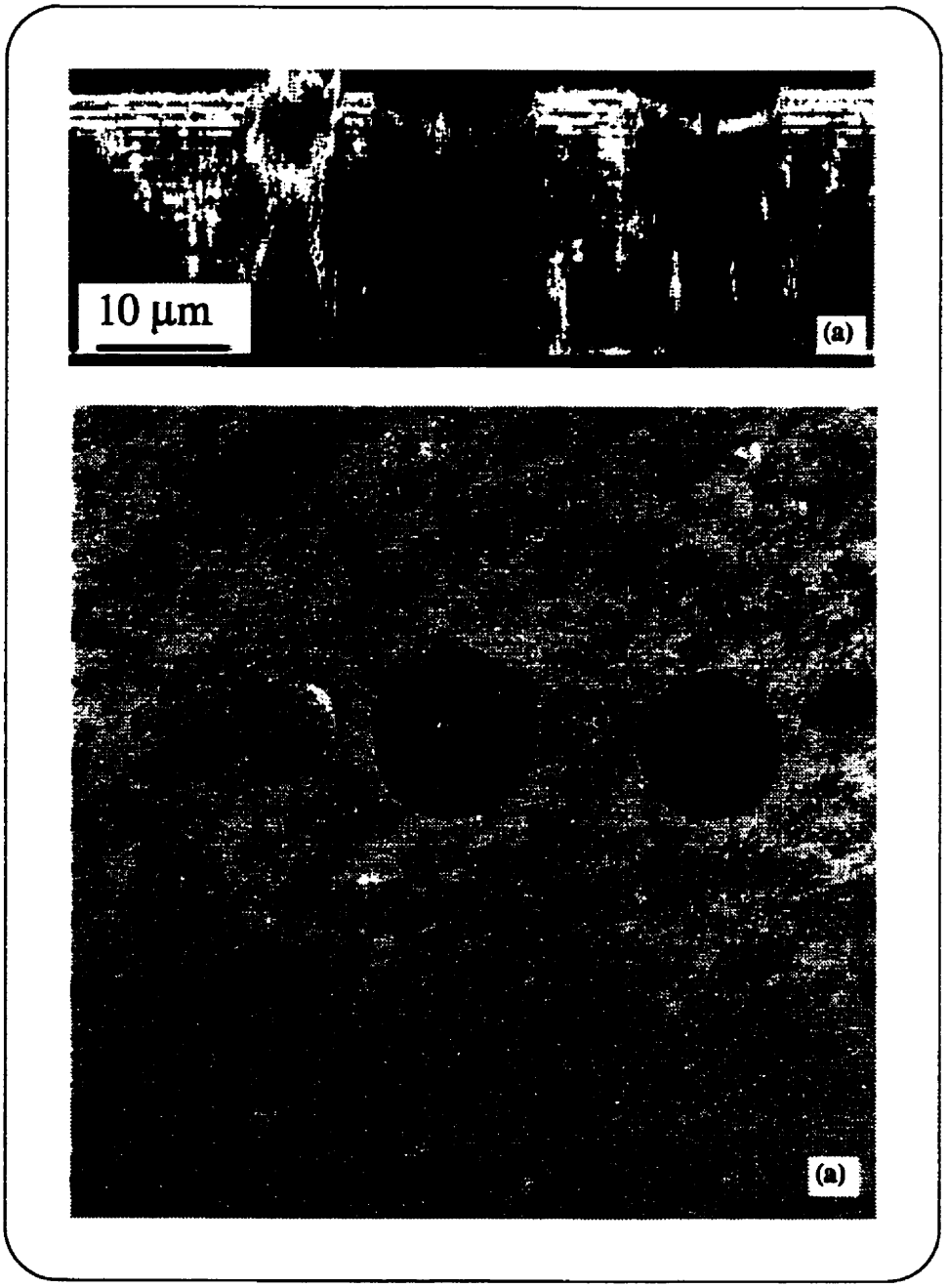

Figure 6.16: (a) Cross-sectional confocal micrograph through the centers of two pinhole defects and an antiblock particle, after undercutting by AO for 2 hours; (b) planar view of the features shown in (a).

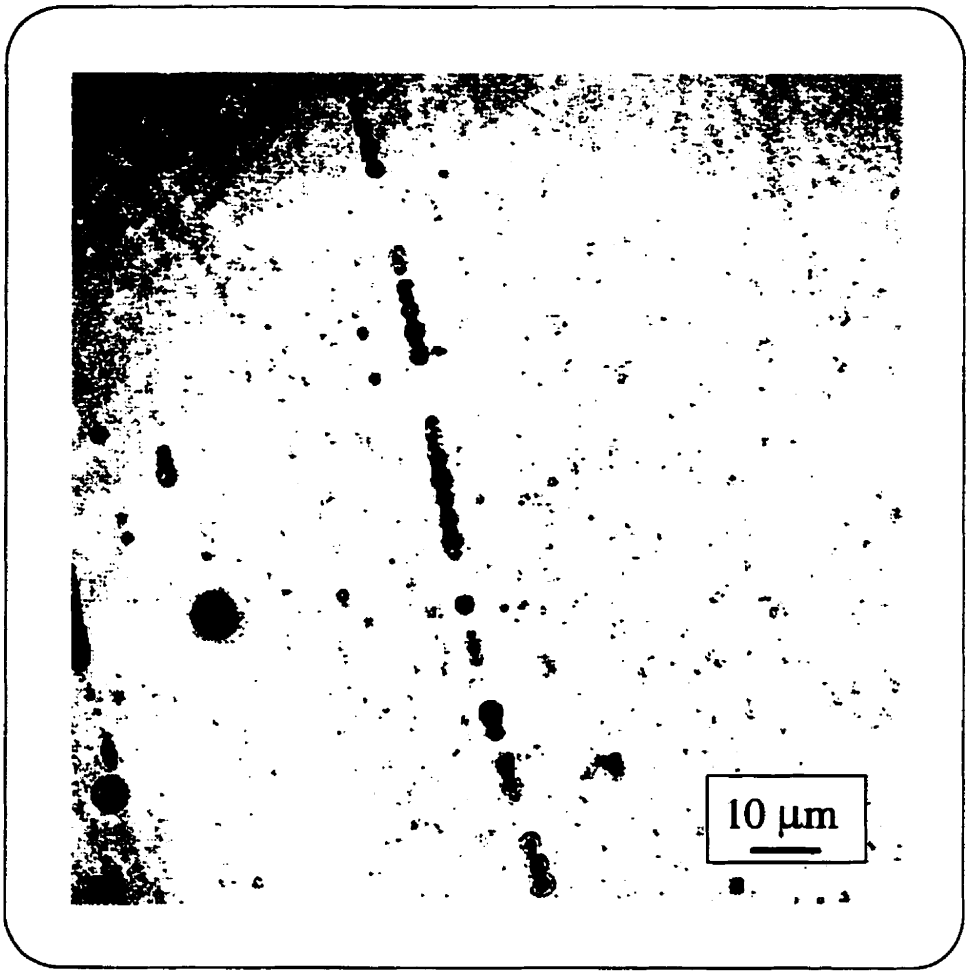

Figure 6.17: Planar confocal micrograph of a string of pinhole defects, presumably caused by micro-discharges during the deposition process, after undercutting by AO for 2 hours.

must be due to bulk heterogeneity of the bi-axially-oriented PET film used here: It is known that the etch rates of amorphous and crystalline phases of semicrystalline polymers differ, and may be affected by local nonuniformity in density, degree of orientation, etc.

As already pointed out, another important source of defects are sites of high surface roughness, caused by protruding antiblock particles (defect type (ii)). Figure 6.15(a) shows a yz cross-section through the center of a defect, caused by the presence of a spherical antiblock particle. In order to assure enough light intensity

from the PET bulk, the laser intensity was kept constant, but the strong light scattering by this spherical silica particle saturates the detector, giving rise to the observed artifacts. Nevertheless, we can clearly observe the freestanding SiO_2 film on either side of the particle. An xy plan view of this same area, Fig. 6.15(b), shows that the undercutting is symmetric around the particle, while Fig. 6.15(c) is a SEM micrograph of the same phenomenon.

Two defects, lined up with an antiblock particle, are shown in the cross-sectional confocal micrograph, Fig. 6.16(a). In this case, the etch duration (60 minutes) was insufficient to traverse the entire 13 μm PET thickness. Here, the antiblock particle was practically embedded in the PET, and it did not give rise to a breach in the SiO_2 coating, as also confirmed by Fig. 6.16(b).

Figure 6.17 shows the xy plan view of a string of "pinhole" defects, that can extend for hundreds of μm in length. These types of defects are always disposed in the direction of the moving web, which leads us to believe that they are produced by micro-discharges on the polymer surface during the deposition process, resulting from a high surface charge density (defect type (iii)). Figures 6.18(a) and 6.18(b), respectively, show an xz cross–sectional view, and an xy plan view of this defect type at higher magnification. As the individual pinholes are not spaced apart, the cavities created by AO erosion joined one another, thus forming a continuous channel underneath the SiO_2 coating, as noted in Fig. 6.18.

Finally, Fig. 6.19 shows an xy plan view of the effect of cracks (defect type (iv)) in a 150 nm thick SiO_2 coating on PET, after having been exposed to AO for 120 minutes. These kinds of defects are due to sample handling, mainly in the case of thicker coatings (>100 nm), where the internal compressive stress of the coating is significant.

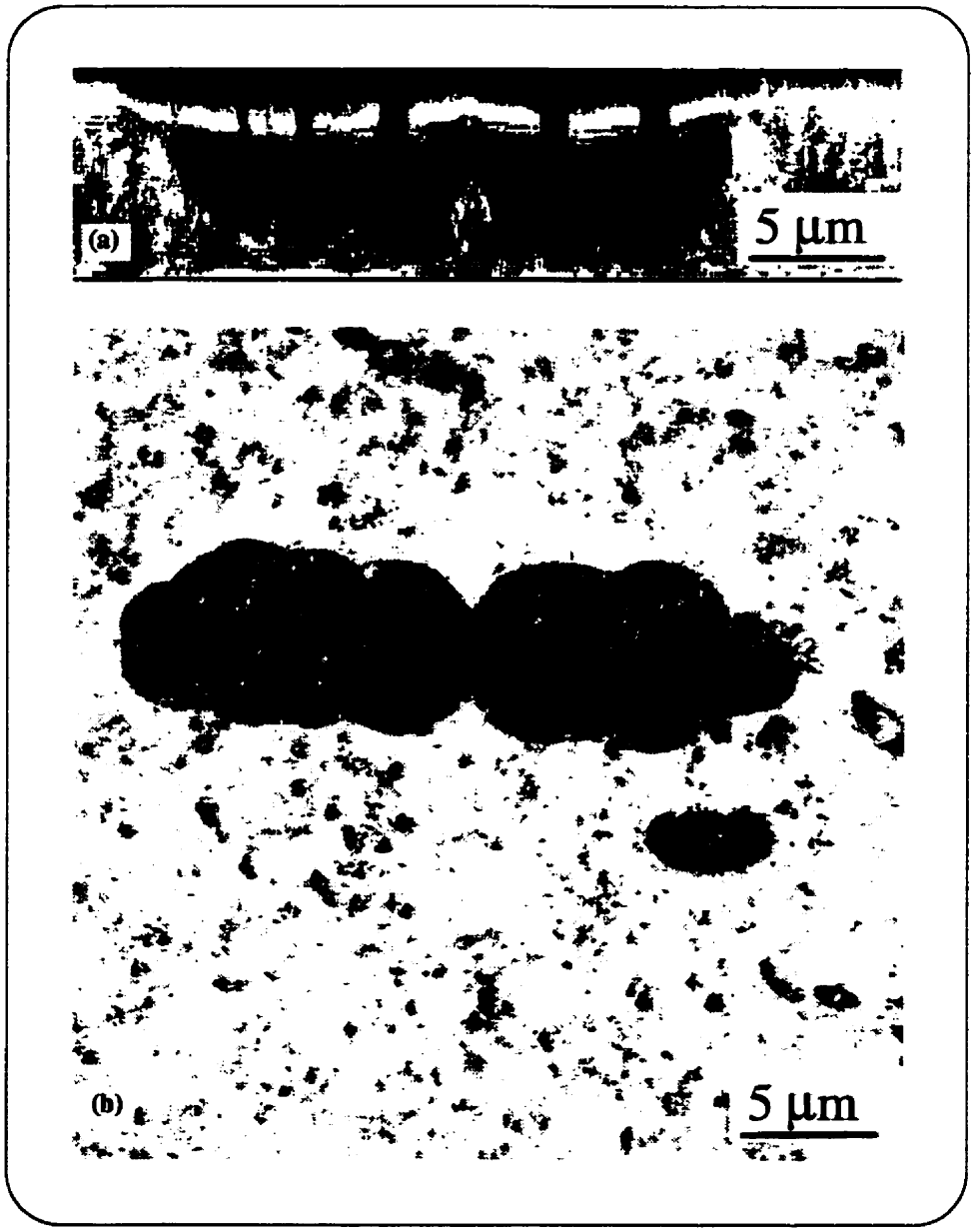

Figure 6.18: Figure 10. (a) Cross-sectional view, and (b) planar view confocal micrographs at higher magnification of the string of defects shown in Fig. 9.

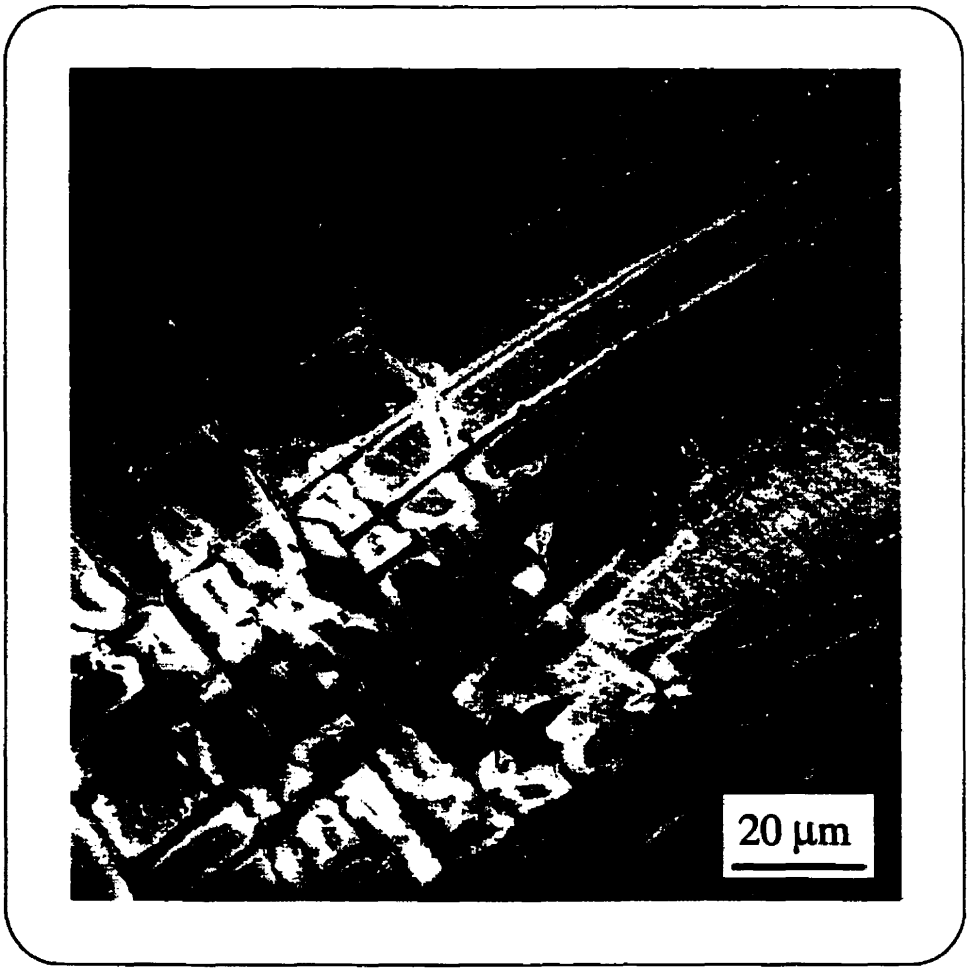

Figure 6.19: Planar view confocal micrograph of cracks in a 150 nm thick SiO_2 coating on PET, after undercutting by AO for 2 hours.

6.8 Conclusions

Ultra-thin transparent coatings on polymers are increasingly being used as permeation barriers in the packaging of foods, beverages, and pharmaceuticals, and for various other functional uses, for example as AO protective coatings on spacecraft materials.[109] We have reported here methods by which point defects ("pinholes") and extended defects (cracks or scratches) of μm or sub-μm dimensions can be rendered observable and characterized. These techniques have also allowed us to identify the possible origins of defects; this is important for improving the deposi-

tion process, in order to obtain films of higher quality.

Due to the depth-imaging capability of confocal microscopy, it has been possible to study the precise shape of undercutting in the polymer underneath defects, for example with and without the presence of antiblock particles, after the samples had been exposed to oxygen plasma under different modes of plasma excitation (isotropic MW plasma, or anisotropic "RIE").

Acknowledgements

This research is being supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), under the NSERC Industrial Research Chair on low-pressure plasma processing of materials. One of us (A. S. da S. S.) gratefully acknowledges postgraduate scholarships from the Quebec Ministry of Education and from PAPRICAN. We thank Ms J. E. Klemberg-Sapieha and Prof. L. Martinu for helpful discussions.

CHAPITRE 7

Modélisation de la Perméation Gazeuse à travers les Polymères Revêtus d'une Couche Barrière

Nous commençons ce chapitre en présentant un modèle mathématique, basé sur un approche géométrique, pour calculer la perméation de gaz à travers les défauts dans une couche barrière autrement "parfaite". Ce modèle nous permet de calculer la perméation à travers un (ou plusieurs) défauts circulaires dans la couche, y compris pour des cas spéciaux d'une distribution statistique de la taille des défauts, et pour des géométries non-circulaires. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle s'accordent bien avec ceux publiés dans la littérature, provenant de modèles plus complexes basés sur la simulation numérique en trois dimensions. Le présent modèle est très utile dans nos analyses de mesures de la perméation de feuilles de plastique revêtues.

Ensuite, nous présentons une corrélation entre les valeurs mesurées de la perméation de l'oxygène (OTR) et la densité et distribution de défauts dans les couches de SiO_2 et SiN déposées sur le PET. Ces valeurs sont comparées avec des valeurs publiées dans la littérature pour le cas d'un PET revêtu d'une couche d'aluminium évaporée. Nous présentons aussi la dépendance en température de l'OTR et du WVTR, pour les cas d'échantillons de PET revêtus d'une couche de SiO_2 ou de SiN, d'un côté ou des deux côtés. Les énergies d'activation apparente obtenues à partir de ces mesures, confirment l'hypothèse du modèle basé sur les défauts, mais suggèrent différent mécanismes de transport pour l'oxygène et pour la vapeur d'eau : L'on constate un excellent accord entre les valeurs de l'OTR mesurées et calculées, résultats qui confirme que la perméation résiduelle de l'oxygène observée pour d'pôts avec $d \simeq 50$ nm est réellement contrôlée par la présence des défauts mis

en évidence. POur le cas du WVTR, il est possible que la présence de nanopores dans certains dépôts puissent jouer un rôle dans le transport.

Defect–Permeation Correlation for Ultra–Thin Transparent Coatings on Polymers

A.S. da Silva Sobrinho, G. Czeremuszkin[a], M. Latrèche[a], and M.R. Wertheimer*[1]

Groupe des Couches Minces (GCM) and Department of Engineering Physics and Materials Engineering,

École Polytechnique, C.P. 6079, Station Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7 Canada

[a] *Polyplasma Inc., 3744 Jean Brillant, Montréal, QC H3T 1P1, Canada.*

Article soumis au

Journal of Vacuum Science and Technology A

[1]corresponding author; electronic-mail: mwertheimer@mail.polymtl.ca

abstract

We begin this article by presenting a model for gas permeation through defects in barrier coatings, which is based on a very simple geometrical approach. This model allows us to evaluate permeation through a single- or through multiple circular defects in the coating, and also in special cases of size distributions and non–circular geometries. The model agrees well with published results based on complex computer simulations, and it has proven very useful in the analysis of our permeation measurements for barrier-coated plastic films.

We then present correlations between measured O_2 transmission rate (OTR) values and the number densities and size distributions of defects in SiO_2 and SiN barrier coatings on PET, results which we compare with published data for aluminized PET. We also show the temperature-dependence of OTR and WVTR for SiO_2 and SiN coatings deposited on one and on both sides of PET films. The apparent activation energies evaluated from these measurements support the model of defect-dominated mass transport, but suggest different mechanisms for oxygen and water vapor transmission: Excellent agreement is found between measured and calculated OTR values; these, and the apparent activation energy for OTR through single or double side SiO_2 and SiN coatings on PET films, confirm that the observed residual OTR is indeed controlled by the presence of (pinhole) defects in the coatings.

7.1 Introduction and Theory

7.1.1 Background

Transparent barriers against oxygen and/or water vapor permeation, deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD), are the object of increasing interest in the packaging, pharmaceutical, optical, and electronics industries. Such barriers can decrease permeation through flexible films of commercial or opti-

cal grade polymer substrates, or through rigid walls of plastic containers by several orders of magnitude. The advantages of dielectric barrier films over their metallic (e.g. Al, see below) counterparts are that they are "microwaveable", and can be recycled.

Typically, coatings obtained by PECVD, such as silicon dioxide (SiO_2) or nitride (Si_3N_4, hereafter SiN), provide an excellent barrier even when they are extremely thin. We have shown[114] that O_2 (OTR) and H_2O vapor transmission (WVTR) decreases as much as thousand-fold with increasing coating thickness, d, to a certain asymptotic minimum value, when the thickness exceeds $d \simeq 15$ nm for SiO_2 and $d \simeq 8$ nm for SiN. The residual permeation is attributed to the presence of microscopic defects in the coating,[17,114] which may result from dust particles on the substrate surface, from geometric shadowing and stress during film growth at sites of high surface roughness, or from other causes. So-called antiblock particles, which are incorporated into commercial polymer films to prevent adhesion between adjacent layers on a roll, constitute an important example of localized microroughness.

The detection of micrometer- or sub-micrometer defects in an opaque coating, for example in the case of aluminized polyester (PET), can quite readily be done by optical microscopy using transmitted light.[3] However, the detection of defects in an ultra-thin transparent layer on a transparent substrate evidently presents a sizeable challenge. We have recently developed techniques based on reactive ion etching (RIE) in oxygen plasma to render visible micrometer- or sub-micrometer-sized defects in transparent barrier coatings on transparent polymers.[113,117] These techniques can be used to better understand the origins of defects in the coatings on a microscopic scale, as well as for mapping and counting defect density on a macroscopic scale (tens of cm^2 or more).

In this article, we first present a model for gas transport through coating defects, followed by a correlation of observed defect statistics (size, number density) with OTR data, both experimental and theoretical, for PECVD SiO_2 and SiN on 13 μm

PET films; our OTR results are compared with those of aluminized PET. We also report the apparent activation energies obtained from temperature-dependence of OTR and WVTR measurements for single- and double-side SiO_2 and SiN coatings on PET, and discuss the combined data in terms of defect-controlled transport.

7.1.2 Theoretical Model

In this section we present a simple model of permeation through barrier defects, for the case of gases (e.g. O_2) which have little or no interaction with the polymeric substrate. As will be shown presently, the model is governed by defect geometries.

The permeation of a particular gas through a polymer occurs by (i) sorption of permeant molecules in the polymer, and (ii) diffusion of the dissolved permeant. The product of the diffusion coefficient D and solubility coefficient S is referred to as the permeability coefficient, P:

$$P = DS = \frac{qL}{At\Delta p} \qquad \left[\frac{cm^3 cm}{cm^2 s Pa}\right]. \tag{7.1}$$

P represents the quantity of permeant, q, per unit of time, t, referred to unit film thickness, L, and area, A, per unit of partial pressure difference of permeant across the film, Δp.

In a typical oxygen permeation measurement, for example a "MOCON" test, Δp corresponds to the partial pressure difference between pure oxygen or air (21% O_2) on one side, and ultra-pure nitrogen (0% O_2) on the other. When the permeant does not strongly interact with the polymer, its concentration (ϕ_0) at the film surface is proportional to its partial pressure in the gas phase, according to Henry's law, $\phi_0 = Sp$.

The "MOCON" test permits permeation measurement through a given sample of thickness L, by determining the quantity of permeant per unit of time passing

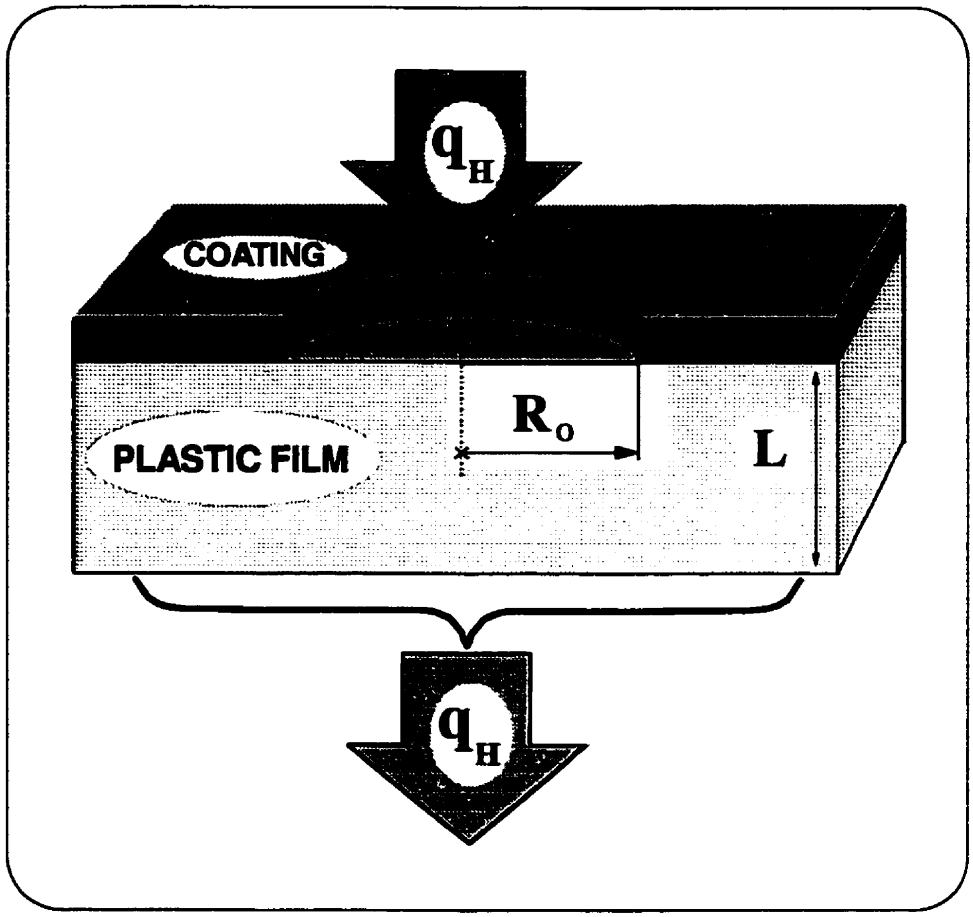

Figure 7.1: Schematic representation of a defect in the coating.

through the polymer:

$$\frac{q}{t} = \frac{ADSp}{L} = \frac{AD\phi_0}{L} \tag{7.2}$$

where p is used instead of Δp, and the validity of Henry's law is assumed.

7.1.2.1 Single Defect Case

Let us assume that the polymer film of thickness L has a solid, impermeable coating with a single circular hole of radius R_0, and that it is exposed to permeant gas from this side (Fig. 7.1). We consider only steady state permeation, where temperature and partial pressure of the permeant are constant, and the total pres-

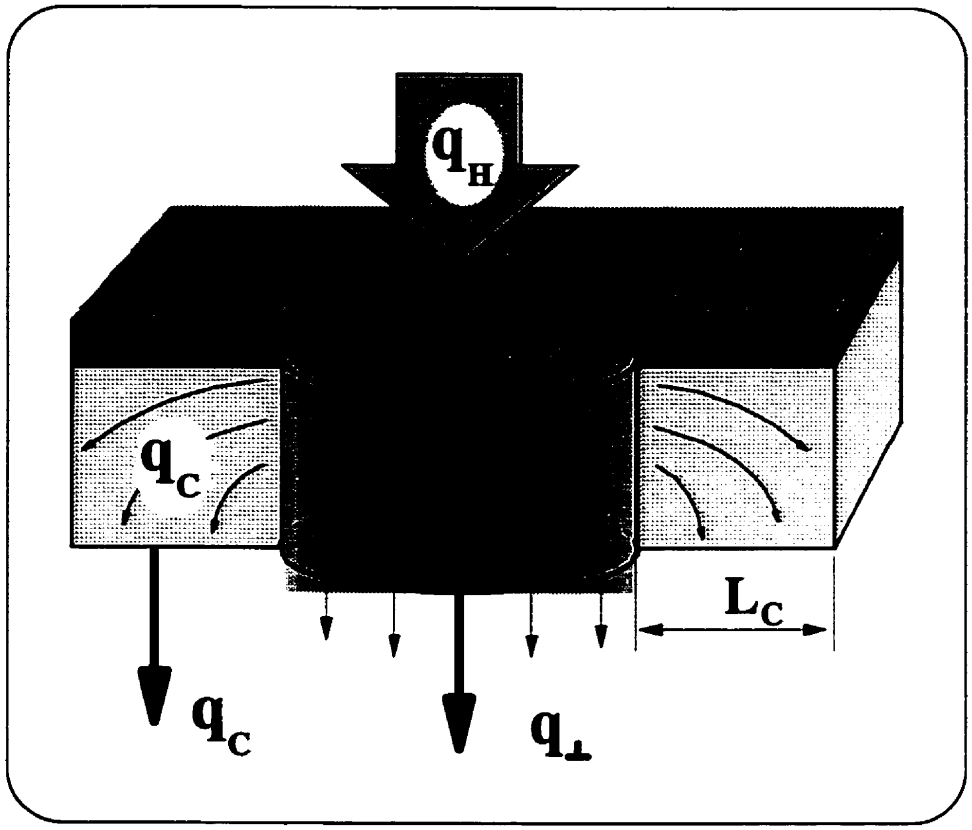

Figure 7.2: Diffusion through a single defect.

sure is the same on both sides of the film. Permeant does not interact strongly with the polymer, which corresponds to constant, concentration-independent P, D and S coefficients. These assumptions are also typically used in computer modeling of permeation, to which we will refer below. We wish to determine the quantity of permeant, q_H, leaving the polymer (Fig. 7.1); in the steady state, this quantity is obviously the same as the incoming number of molecules, which pass through the defect. Within q_H, however, we may distinguish two permeant fluxes, $q_\perp$, and q_c (see Fig. 7.2), where $q_\perp$ diffuses perpendicularly to the film thickness through an area corresponding to the coating defect. This flux, $q_\perp$, may be described by one-dimensional diffusion, and it dominates when the defect size (R_0) is large. In this case, which includes uncoated, circular samples used in "MOCON" tests, edge effects are negligible, and permeation depends only on the surface area of the bare

plastic film exposed to permeant. [5,16]

On the other hand, the second component of flux q_c, (Fig. 7.2) exits outside the area characteristic to $q_\perp$. The corresponding permeant molecules must traverse the wall of a hypothetical cylinder drawn through the defect edge (see Fig. 7.2), they diffuse inside the film, and escape from the rear surface of the polymer film at unspecified locations. Both $q_\perp$ and q_c are constant under steady state conditions.

Distinguishing between $q_\perp$ and q_c may appear artificial, especially since they are not independent near the defect. However, as we will show below, this distinction leads to a good approximation and simplification of experimental data, and it allows one to visualize and understand the permeation mechanism through micrometer-size defects.

For a single hole in the coating, the quantity of permeant traversing the polymer, q_H/t, may be written:

$$\frac{q_H}{t} = \frac{q_c}{t} + \frac{q_\perp}{t} = \frac{A_c D\overline{\phi}}{L_c} + \frac{A_H D\phi_0}{L} \tag{7.3}$$

where A_c and A_H are the cylinder and hole surface areas, L_c is the wall thickness of a hypothetical annulus shown in Fig. 7.2, and $\overline{\phi}$ denotes the average permeant concentration at the inner surface of this annulus. ϕ_0/L and $\overline{\phi}/L_c$ are average concentration drops across the film and across the annulus, respectively, and therefore represent the mean driving forces for diffusion.

The principal assumption of this model is:

$$\frac{\overline{\phi}}{L_c} = \frac{\phi_0}{L}, \tag{7.4}$$

that is, the driving force for diffusion inside the homogenous, isotropic polymer, near the defect edge is the same in both directions, parallel and perpendicular to the film surface. We will show below that this assumption leads to results which

are similar to those obtained in complex computer simulations of 3-D diffusion. Based on the above postulate, we may now modify eq. 7.3, introducing surface areas of the annulus ($2\pi R_0 L$) and of the circular hole (πR_0^2):

$$\frac{q_H}{t} = \frac{2\pi R_0 L D\phi_0}{L} + \frac{\pi R_0^2 D\phi_0}{L} = 2\pi R_0 D\phi_0 + \frac{\pi R_0^2 D\phi_0}{L} \qquad (7.5)$$

Figures 7.3(a) and 7.3(b), respectively, show plots of q_H/t as a function of L (at constant R_0), and as a function of R_0 (at constant L), as calculated from eq. 7.5. For given sets of parameters and variables (bold), namely **L**, R_0=1, D=1, ϕ_0 =1, Fig. 7.3(a); and L=1, **R_0**, D=1, ϕ_0 =1, Fig. 7.3(b), the corresponding curves are seen to agree well with those resulting from advanced diffusion calculations and computer simulations of 3-D diffusion reported by Rossi and Nulman. [16] Both approaches (namely, 3-D computer simulations, and the simple model presented here) show that a small hole in the coating transmits more permeant than the value which corresponds to its (bare) surface area. In other words, permeation through the defect is enhanced near its edge, and its contribution becomes significant when $R_0 \leq L$ (see, Fig. 7.3(a)). This means that evaluating permeation on the basis of percentage of bare surface area leads to gross underestimation when the barrier coating contains small defects.

We may now define the "equivalent defect radius" (R_E) as that of a hypothetical defect which, assuming one-dimensional diffusion, would transmit the same amount of a permeant as a particular defect in a real coating. Obviously, for large holes of radius R (e.g., uncoated samples in a "MOCON" test), one has $R \approx R_E$. R_E may readily be obtained from eq. 7.5:

$$R_E = \sqrt{2R_0 L + R_0^2}\,. \qquad (7.6)$$

Figure 7.4 shows R_E plotted as a function of R_0 for several polymer thicknesses, L. It is interesting to note (see, eq. 7.6) that R_E, although it increases with increasing

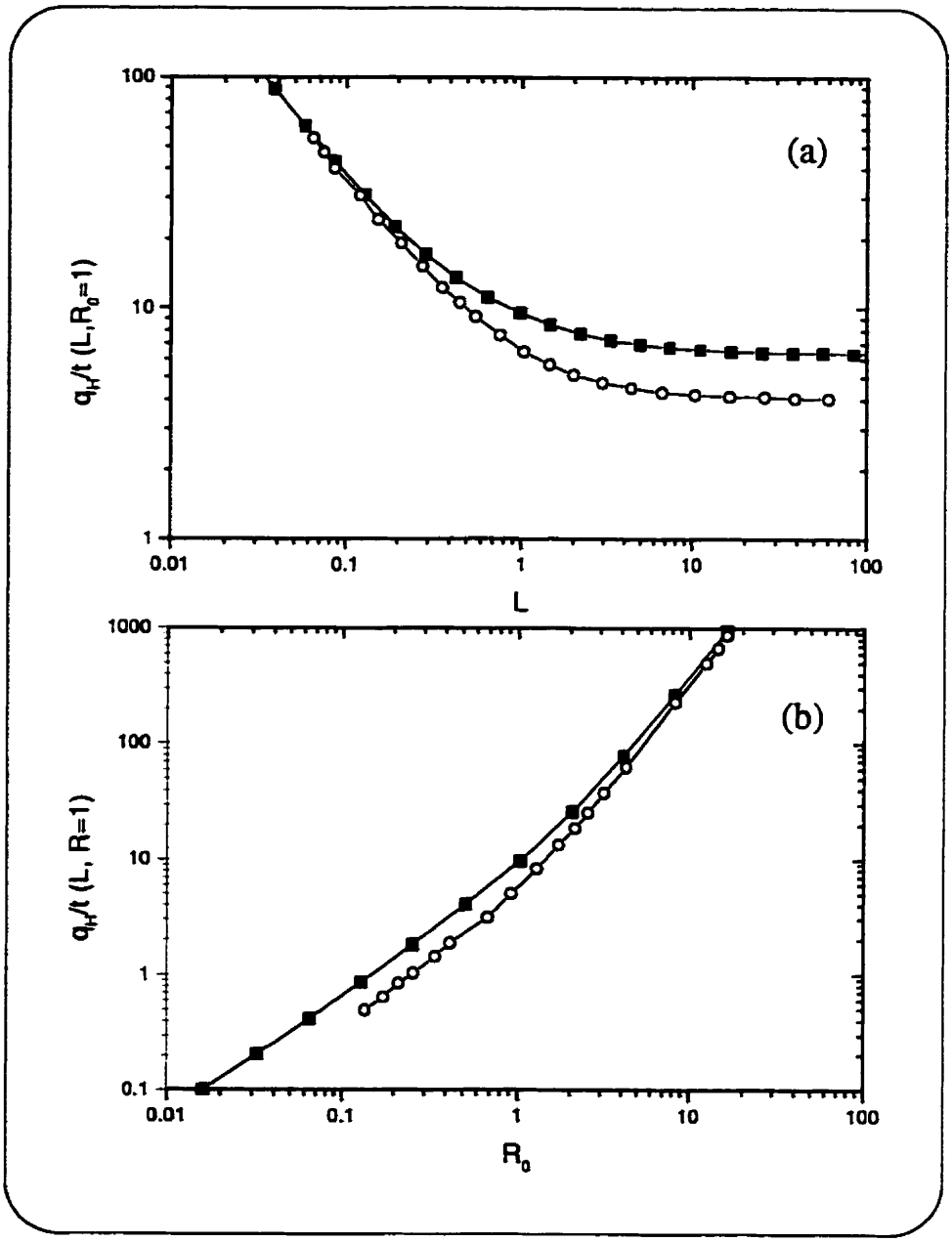

Figure 7.3: Quantity of permeant, q_H/t transmitted (a) as a function of L, with $R_0 = 1$, $D = 1$, $\phi_0 = 1$; (b) as a function of R_0, with $L = 1$, $D = 1$, $\phi_0 = 1$. For comparison, we show the results of 3D computer simulations (ref. [16]), open symbols.

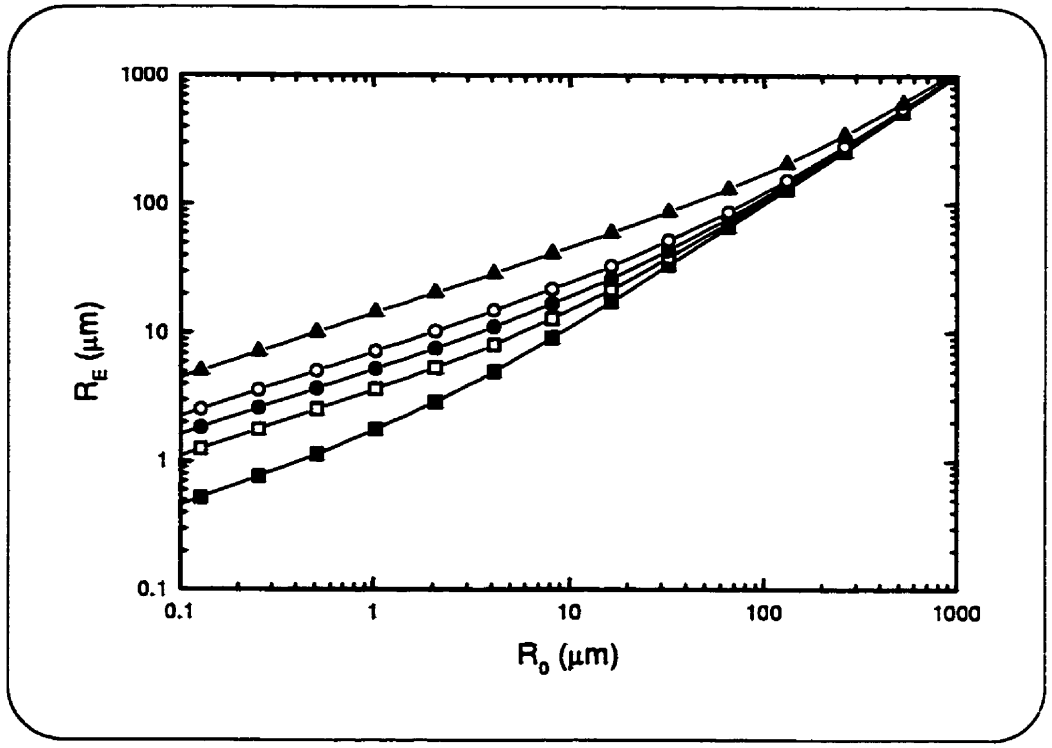

Figure 7.4: Equivalent defect radius, R_E, plotted as a function of a real defect size, R_0, for several film thicknesses, L (in μm): ■ - 1; □ - 6; ● - 13; ○ - 25; and ▲ - 100.

L, does not depend on the material's permeability, for the "edge effect" is of purely geometrical origin.

7.1.2.2 Case of Many Pinhole Defects

Simple geometrical considerations, not presented here, show that two defects may be considered to be independent of one another only when the distance between them significantly exceeds $2R_E$. Independent holes, of course, means that the presence of one does not affect permeation through the other, so that their respective quantities of permeant are additive. On the other hand, two small defects separated by a distance less than R_E behave practically like a single larger defect, and the corresponding quantities of permeant are not additive. Therefore, permeation through defects that are close to each other or grouped in agglomerates may be less than proportional to their number. This may explain the observed

dependence of oxygen permeation, OTR, on the number density of defects, n, in silica-coated PET film, namely a power law:

$$OTR \propto n^{\alpha} \quad (\alpha \approx 0.5), \tag{7.7}$$

as will be shown is Sec. 7.3. Indeed, defect visualization in the analyzed coatings reveals that a certain fraction of defects exist in clusters, rather than being uniformly distributed. When n is large enough for the average inter-defect distance to be in order of R_E, the coating may no longer present any effective barrier at all. This may be the reason why some nominally impermeable coatings, despite large surface coverage, sometimes show near-zero barrier properties. Coatings with appreciable porosity, for example columnar growth morphology, fall into this latter category.

So far, we have referred to permeation in terms of the quantity of permeant per unit of time, q/t, traversing a single hole in the coating. We will now discuss permeation through barrier coatings containing numerous defects, in which case it will be more convenient to refer to permeation as transmission rates ($Q = q/tA$) through a unit of area of the film. We again compare the present model with results of computer modeling of 3-D diffusion.[16] To introduce analogous parameters, we modify eq. 7.5 for N holes, as follows:

$$Q = \frac{Nq_H}{At} = \frac{N}{A}\left(2\pi R_0 D\phi_0 + \frac{\pi R_0^2 D\phi_0}{L}\right) \tag{7.8}$$

where Q is the transmission rate through the whole sample of surface area A, and $n = N/A$ is the number density of defects. Dividing Q by the transmission rate of the bare polymer film of the same area, we may determine a permeation decrease factor (ρ, the ratio of the overall amount of permeant transmitted per unit time, to the amount of permeant that would be transmitted if no barrier coating were

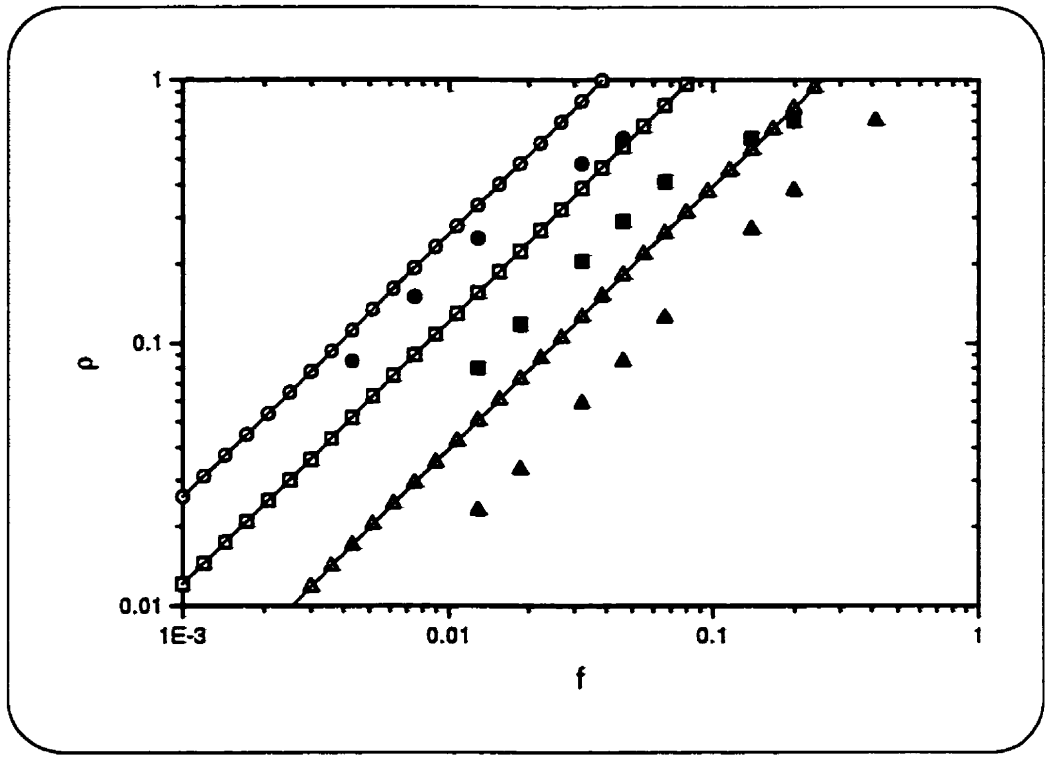

Figure 7.5: Permeation decrease factor, ρ, plotted as a function of f, the fraction of the total surface which is occupied by defects, for several values of R_0/L. Open symbols: present model; full symbols: from reference. [16] o = 0.08; □ = 0.18; Δ = 0.68.

present). For N identical holes, we find:

$$\rho = f\left(\frac{2L}{R_0}+1\right) \equiv \frac{1}{BIF} \tag{7.9}$$

where f denotes the fraction of the total surface which is occupied by holes ($f = N\pi R_0^2/A$); BIF designates "barrier improvement factor".[17,114] Figure 7.5 shows ρ plotted as a function of f, for several R_0/L values; for comparison, we also show computer simulations of Rossi and Nulman[16] for the same R_0/L values. For the case of independent holes (linear part of the curves), the proposed model is in a good agreement (by a factor of ≤ 2) with results of the computer simulations. Deviation from straight lines at high values of f is due to the increasing number density of defects and the associated contribution of "dependent" holes. From a

practical point of view, the slight discrepancy between predictions of the current model and the results of computer simulations appears insignificant.

We should mention that using the parameter f (that is, expressing the fraction of surface occupied by holes) is not very convenient for our purposes: contrary to the case of aluminized polymer film, where f can readily be determined from microscopic observations, this parameter is more difficult to measure for the case of transparent barrier coatings. However, the technique utilizing O_2 plasma etching which we have developed,[114,117] allows us to evaluate N/A and the size distribution of the defects. The more "realistic" case of N (independent) pinholes with a statistical distribution of different radii is treated mathematically in the Appendix.

7.2 Experimental Methodology

7.2.1 PECVD Coating Procedure and Characterization

Plasma enhanced CVD coating of PET with thin layers of SiO_2 and SiN is carried out in a pilot-scale reactor for plasma processing continuously-moving, flexible web materials up to 30 cm in width. This reactor, which has been described in detail elsewhere,[105,114] can function in three distinct modes of operation, namely microwave-excited plasma (MW, 2.45 GHz), capacitively-coupled radiofrequency plasma (rf, 13.56 MHz), and dual-frequency excitation (MW/rf), comprising simultaneous use of MW and rf power. The substrate used is a 13 μm bi-axially oriented commercial PET film (ICI 800).

The barrier coatings we disscuss in this article are deposited at constant pressure (80 mTorr) in a MW/rf plasma, the self-induced negative d.c. bias voltage, V_b, and MW power being kept constant at -150 V and 150 W, respectively. Silicon dioxide (SiO_2) films are grown from hexamethyldisiloxane ($C_6H_{18}Si_2O$, HMDSO), oxygen (O_2) and argon (Ar) gas mixture in the ratio 1:6:3, while SiN coatings are deposited from a mixture of silane (SiH_4) and ammonia (NH_3) in a 1 to 3 ra-

tio. The coating thicknesses, varying from d = 8 nm to 200 nm, were measured directly on the coated PET, or on small pieces of silicon wafer used as reference substrates, most frequently by variable angle spectroscopic ellipsometry (VASE, J. A. Woollam Co.), but also by x-ray fluorescence and by transmission electron microscopy (TEM). Film composition was determined by x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by elastic recoil detection analysis (ERD).[114] Measurements of oxygen (OTR) and water vapor (WVTR) permeation were carried out on a 50 cm^2 active sample area, usually at 33 °C, using a MOCON "Oxtran" and "Permatran" instrument, respectively; for OTR measurements, we used 0 % RH. However, we have also measured the temperature-dependence of OTR and WVTR in 25 °C - 50 °C temperature range, which we report in Sec.7.3.2 this article.

7.2.2 Characterization of Coating Defects

To visualize micro-defects in coated PET films with the help of optical microscopy, we have developed a technique based on reactive ion etching (RIE) in low-pressure oxygen plasma.[113,114,117] Exposure to atomic oxygen (AO), the main reactive species in O_2 plasma, causes rapid etching of most organic polymers,[108] while for inorganic materials like ceramics, or silicon compounds deposited by PECVD, the etch rate tends to be immeasurably small, on account of the chemical inertness of these materials toward AO. For these reasons, silica coatings can be used to protect the outer surface of polymeric materials employed in the construction of spacecraft;[109] it is now well-known that hyperthermal AO is responsible for the observed erosive degradation of polymers during low Earth orbital (LEO) spaceflight.[110]

The techniques we have developed can also provide information about defect patterns on a macroscopic scale, which is very important in order to assess and improve fabrication processes for industrial applications. They have been described elsewhere,[113,117] and will therefore not be repeated here. Suffice it to mention that

in the RIE treatment, the coated side was exposed to dual MW/rf O_2 plasma (P_{MW} =150 W, V_b =-150 V, p=100 mTorr) for about 120 minutes, the time required to etch through the entire thickness of the 13 μm PET film, following which the etched specimens were examined both by optical and by electron microscopies.

7.3 Results and Discussion

7.3.1 Correlation of Coating Defects with Oxygen Permeation

As already mentioned in the section 7.2.2, micrometer or sub-μm sized defects in a transparent coating, for example "pinholes" or microcracks, are invisible in optical microscopy (OM), and very difficult, if not impossible, to discern by scanning electron microscopy (SEM). However, after undercutting by AO they can quite readily be observed by OM, even at relatively low magnifications. Indeed, the evolution of the radii of given defects, $R(t)$, by incremental AO exposures constitutes a source of additional valuable information, as will be shown presently.

By taking optical micrographs in different locations, and with the help of an appropriate image analysis software, we can readily obtain the number density and distribution of defects in the coating. The defect sizes we observe after the coatings had been exposed to oxygen plasma are greatly magnified due to the extensive undercutting by AO. In other words, the radii, R, of the dark, circular spots representing the cavities created in the polymer underneath particular pinholes[113,117] are much larger than the radii of the original defects, R_0. In order to deduce the size of any given pinhole, that is, its radius R_0 prior to any etching, we followed the growth evolution, $R(t)$, of these dark circles as a function of the etching time. For that purpose, optical micrographs in exactly the same locations were taken every 10 minutes, by interrupting the etch process. Figure 7.6 shows some examples of the evolution of the radii, $R(t)$, of undercut regions as a function of etching time;

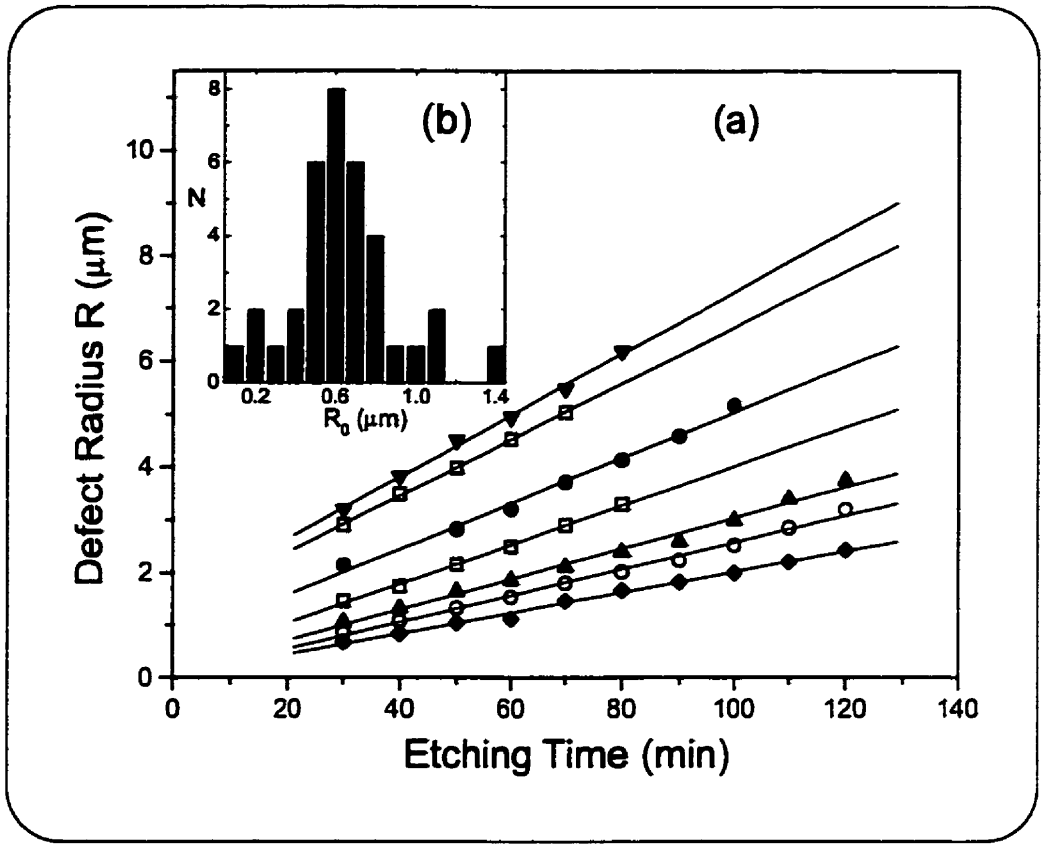

Figure 7.6: (a) Examples of the evolution of radii, R, of undercut regions with etching time, t. (70 nm SiO_2 deposit on PET). (b) Statistical distribution of initial defect radii, R_0, in the 70 nm SiO_2 deposit on PET.

in all cases, we have observed nearly linear relationships, as exemplified here:

$$R(t) = R_0 + bt \tag{7.10}$$

We believe that the radius R_0 of the initial defect can be deduced by extrapolating the straight line to zero etching time, that is, to the ordinate axis. We also note that the growth rate, given by the slope of the line, $b \equiv dR/dt$, seems to increase with increasing initial defect radius R_0. This is likely due to the fact that access of active species from the plasma to the polymer surface, as well as the exit of gaseous reaction products, occurs more readily in the case of larger defects that for small ones. Based on the observation of a sufficiently large number of defect

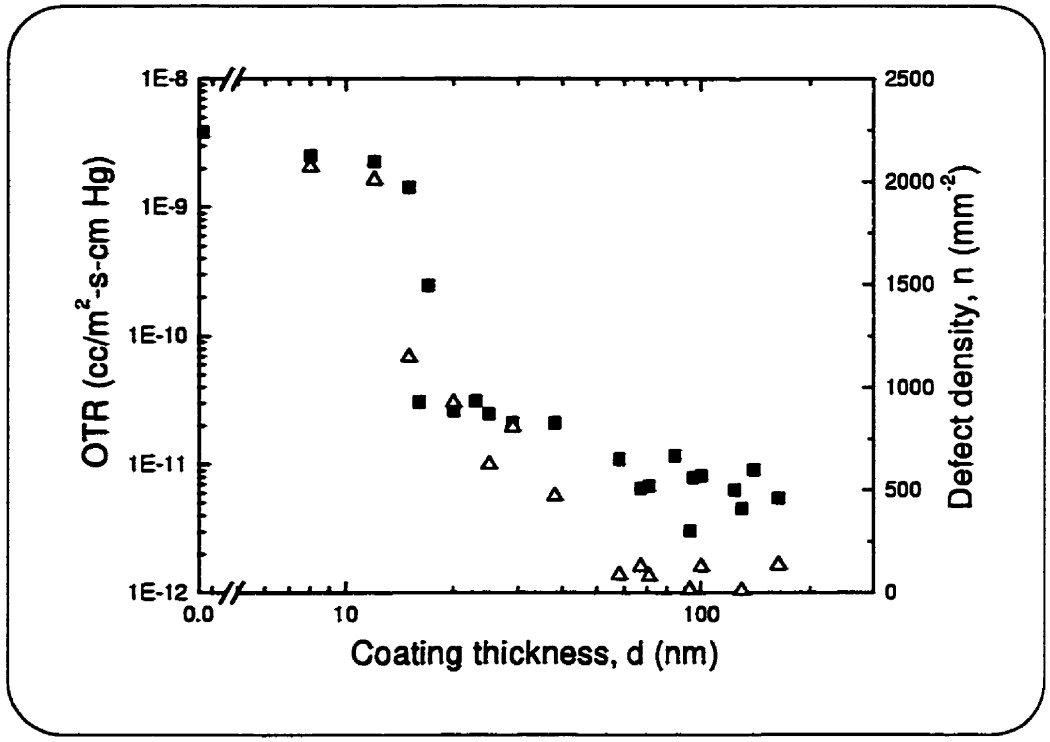

Figure 7.7: Defect density, n (Δ), and oxygen permeation rate (OTR) ($\blacksquare$) versus plasma-deposited SiO_2 coating thickness, d, on 13 μm PET.

sites, we have established the statistical distribution, $N(R_0)$, of R_0 values for the case of a 70 nm thick SiO_2 film on PET, as shown in Fig. 7.6(b) (insert). This histogram is seen to have "gaussian" shape, with a peak value near $R_0 = 0.6$ μm.

Figure 7.7 shows a plot of oxygen permeation rate (OTR)[114] and of the defect density, n (number of defects counted in the coating, per mm^2, versus the coating thickness, d, for the case of SiO_2 films deposited by dual-frequency MW/rf plasma. For comparison, the OTR value for the uncoated PET is also indicated on the ordinate axis. Oxygen permeation is seen to change little with increasing coating thickness, until it reaches a certain "critical" value, d_c, (about 15 nm in this case) where the OTR value drops by about two orders of magnitude. For $d > d_c$, OTR continues to decrease, but at a lesser rate. In a manner similar to the OTR behavior, the defect density n is also seen to change little when $d < d_c$, but for $d > d_c$, n first decreases sharply with increasing coating thickness, and then it reaches a certain

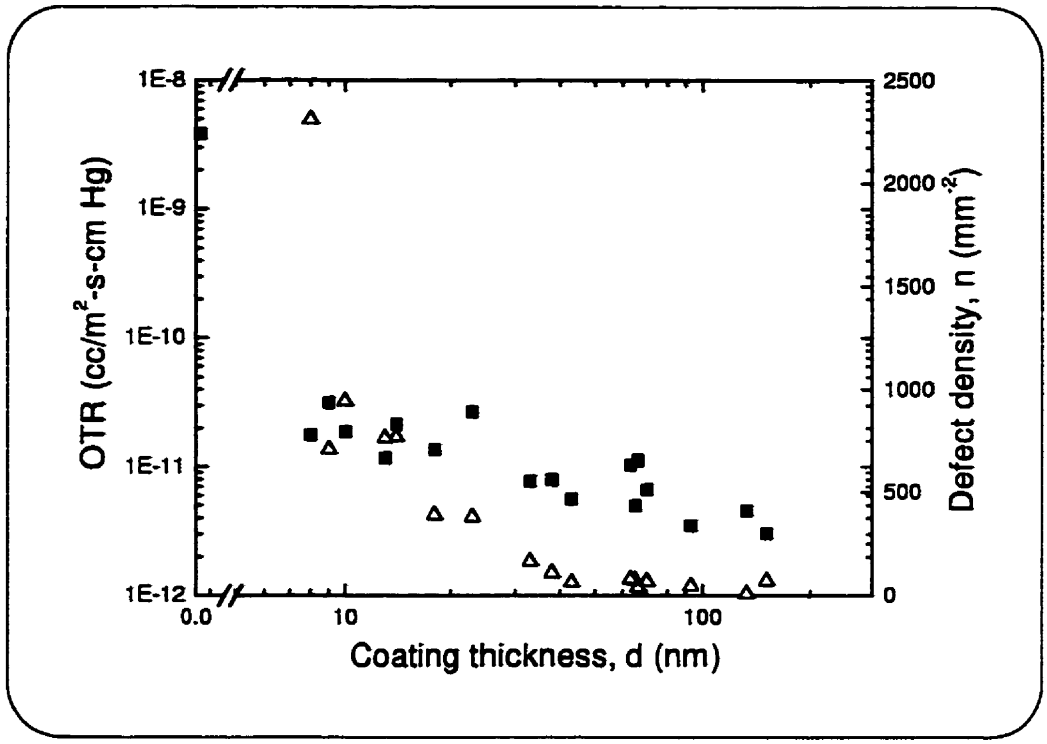

Figure 7.8: Defect density, n (Δ), and oxygen permeation rate (OTR) ($\blacksquare$) versus plasma-deposited SiN coating thickness, d, on 13 μm PET.

minimum value (approximately 80 defects/mm^2) for $d \geq 50$ nm. It is noteworthy that OTR has also reached its lower asymptotic limit for $d \geq 50$ nm.

Figure 7.8 shows a similar plot of OTR and n versus d, but this time for the case of SiN films. As for SiO_2, OTR decreases with increasing SiN coating thickness, but the d_c value is significantly lower (8 nm for SiN, compared with 15 nm for SiO_2). The minimum OTR values for thicker films ($d \geq$100 nm) appear very similar for both SiO_2 and SiN films. As for the case of SiO_2, the defect density, n, decreases sharply near $d \approx d_c$, continues decreasing at a lesser rate for $d > d_c$, until it finally reaches a minimum value of about 70 defects/mm^2 for $d \geq 50$ nm. We also note that the density of defects for coatings with thicknesses varying between d_c and $d \approx$ 50 nm is lower for SiN than for its SiO_2 counterpart, in accord with the excellent barrier properties observed for SiN coatings with thicknesses beyond about 8 nm.

It should be noted here that the lower limit for reliable OTR measurements of

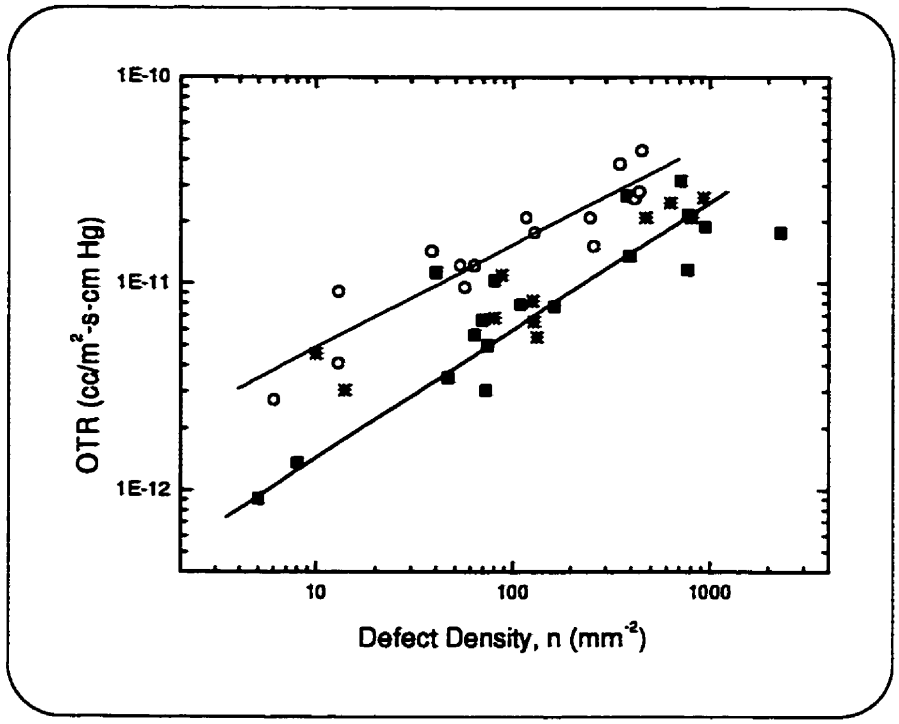

Figure 7.9: Oxygen permeation rate (OTR) versus defect density for deposits with with $d > d_c$ (see text):(■) SiN/PET, (+) SiO_2/PET, present work; (o) Al/PET, from reference. [3]

our (MOCON) instrument is about 1.5 x 10^{-12} cc/m^2-s-cmHg (or 0.1 cc/m^2-day, in units more familiar to most readers). Collaboration with another laboratory which possesses a more sensitive instrument, and using the smoothest ("optical") grade PET substrate material, has shown our "best" SiO_2 and SiN barrier coatings (with $d \geq 100$ nm) to display OTR values as low as 0.005 cc/m^2-day, SiN being particularly favorable. In other words, the true asymptotic lower limit of OTR for $d > 100$ nm in Figs. 7.7 and 7.8 is, in fact, at least an order of magnitude below the lowest values shown on these figures.

To further confirm the apparent correlation between OTR and defect density, n, we show these two quantities for SiO_2 and SiN plotted against one another in Fig. 7.9. For comparison, we also show the data of Jamieson and Windle[3] for the case of 15 to 45 nm thin evaporated Al layers on 12 μm PET. For coatings

having $d > d_c$, SiO_2 and SiN data display very similar behavior, namely a power law relationship (see eq. 7.7) which differs from that of the evaporated Al films, although there is a significant, not unexpected scatter among the data. These results confirm that, first and foremost, OTR is dictated by the size and number density of defects in the barrier coating, roughly independent of the SiO_2 or SiN coating material, but quite distinct from evaporated Al. We should note here that the very lowest OTR values, especially for SiN films with the lowest n values, are data provided by a collaborating laboratory with a more sensitive instrument than our's (see above).

As already pointed out, the power law relationships between OTR and n are quite different, comparing the data for Al and SiO_2/SiN barrier materials in Fig. 7.9, but the two data sets appear to merge for high n values. These differences in behavior are likely due to the nanocrystalline nature of the Al films, in contrast with the amorphous, essentially featureless SiO_2 and SiN deposits: for the case of Al, the presence of grain boundaries facilitates mass transport, which explains their higher OTR values for any given n, as seen in Fig. 7.9. On the other hand, one can estimate the OTR value of "perfect" SiO_2 barriers, on the basis of the well-known model of Deal and Grove[118] for thermal oxidation of crystalline Si, which assumes diffusive transport of oxygen through an existing thin layer of thermal oxide: Taking $d = 100$ nm, and evaluating the thermally-activated diffusion coefficient at 300 K, we calculate an OTR value of about 10^{-26} cc/m^2-day; in other words, oxygen transport through a flawless SiO_2 layer at ambient temperature is completely negligible. Therefore, the measurable OTR value ~ 0.06 cc/m^2-day, see Fig. 7.9) for the "best" films with $d \geq 100$ nm must be due to defects.

This latter statement can be tested quantitatively, as follows: Referring to Fig. 7.6(b), the mean radius of defects in the 70 nm thick SiO_2 film is 0.6 μm, and their number density is about 80 mm^{-2}, as already pointed out above. We can now use eq. 7.8 in Section 7.1.2.2 to evaluate Q (here, equivalent to OTR),

or, alternatively, we can use Rossi and Nulman's[16] 3D numerical calculations. Assuming that the present 80 defects/mm^2 are spaced apart and non-interacting, we find that OTR = 0.6 cc/m^2-day,[114] which compares well with the measured value for this 70 nm barrier (0.4 cc/m^2-day, see Fig. 7.7). Repeating this calculation for the lowest defect counts ($n \approx 5$ mm^{-2}) yields an OTR value of 0.04 cc/m^2-day, in fair agreement with the data shown in Fig. 7.9. All the results presented above strongly support the view that "residual" permeation through SiO_2 and SiN films can be attributed to the cumulative effect of isolated pinhole defects in the barrier coatings. As mentioned earlier, the main sources of defects in PECVD coatings (dust, surface roughness, etc), and their microscopic and "macroscopic" (tens of cm^2 sample area) observation by optical and electron microscopies, are reported elsewhere.[113,117,119] The lowest possible permeation values can be achieved by working in a clean (dust-free) environment, and by using high-quality (smooth) substrates.

Additional, quite different, data supporting defect-controlled transport come from temperature-dependent permeation measurements, presented next.

7.3.2 Temperature-Dependent Oxygen and Water Vapor Permeation

7.3.2.1 Theoretical Background

In this section we present temperature-dependent measurements of OTR and WVTR for PET, with SiO_2 or SiN coatings on one or on both sides, coating thicknesses being in the 70 nm $\leq d \leq$ 150 nm range.

According to activated rate theory,[120,121] the permeance of non-interacting gases (e.g. O_2, N_2, CO_2) through glassy polymers below T_g is given by:

$$\Pi = \Pi_0 e^{\Delta E_p / RT} \tag{7.11}$$

where Π is permeance (in mol/m^2-s-atm), ΔE_p is the apparent energy of activation

Table 7.1: Apparent Activation Energies for OTR and WVTR through PET with Different SiO_2 and SiN Coating Architectures.

Sample Description	ΔE_p (kJ/mole) (OTR)	ΔE_p (kJ/mole) (WVTR)
PET	29.3	47.2
SiO_2/PET	30.1	60.5
SiO_2/PET/SiO_2	31.4	62.7
SiN/PET	32.8	50.9
SiN/PET/SiN	31.2	64.5

for permeation (in kJ/mol), R is the gas constant (in J/mol-K), T is the absolute température, and Π_0 is a characteristic constant. For the case of a multilayer barrier system, the permeance can be expressed as:[121]

$$\Pi_{12\ldots} = \left[\frac{e^{\Delta E_{p1}/RT}}{\Pi_{01}} + \frac{e^{\Delta E_{p2}/RT}}{\Pi_{02}} + \cdots\right]^{-1}. \tag{7.12}$$

The layer with the highest E_p/Π_0 ratio will determine the rate-limiting permeation step for the barrier structure. As mentioned above, this is valid for gases with weak or no interactions with the barrier materials, for example, O_2 and N_2. For the case of polar gases or vapors (e.g. H_2O), molecular interactions with the barrier materials may be strong, resulting in a non-Fickian diffusion mechanism, and likely breakdown of this idealized permeation model.

7.3.2.2 Oxygen (OTR) and Water Vapor (WVTR) Permeation Rates

In Fig. 7.10 we show the Arrhenius plots of OTR for bare PET, and for various coated PET specimens, measured in the 25 °C - 50 °C temperature range. The corresponding apparent activation energies, ΔE_p, summarized in Table 7.1, show identical values for the uncoated PET film and for single- and double-side coated samples, within experimental error. On the basis of eq. 7.12, this result indicates that the rate-limiting permeation step at steady state is diffusion through the PET

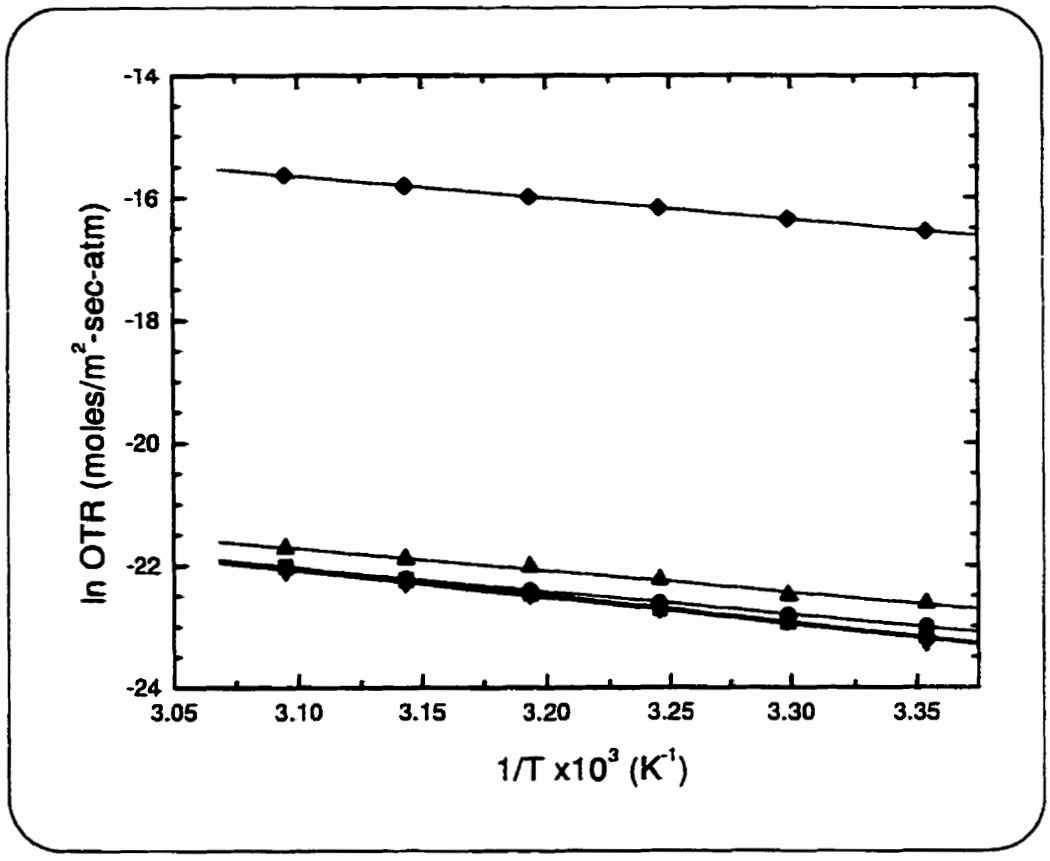

Figure 7.10: Arrhenius plot for OTR through PET (♦), SiO_2/PET (▲), SiN/PET (■), SiO_2/PET/SiO_2 (▼) and SiN/PET/SiN (•) film systems, in the 25 °C - 50 °C temperature range.

substrate, that is, that the SiO_2 and SiN barriers are defective: In the hypothetical case of defect-free SiO_2 and SiN coatings, all oxygen molecules traversing the bilayer or trilayer structure must first permeate the oxide or nitride matrix before entering the PET bulk, in which case the expected value of ΔE_p would be much higher (84-293 kJ/mole).[121]

In Fig. 7.11 we show the Arrhenius plots of WVTR for bare PET, and for various SiO_2 and SiN-coated PET specimens, again in the 25 °C - 50 °C temperature range. In this case, the apparent activation energies, ΔE_p, for the various coated samples differ slightly from that of the uncoated PET (see Table 7.1). These results support the view (see Sec. 7.3.2) that the diffusion mechanism for water vapor is

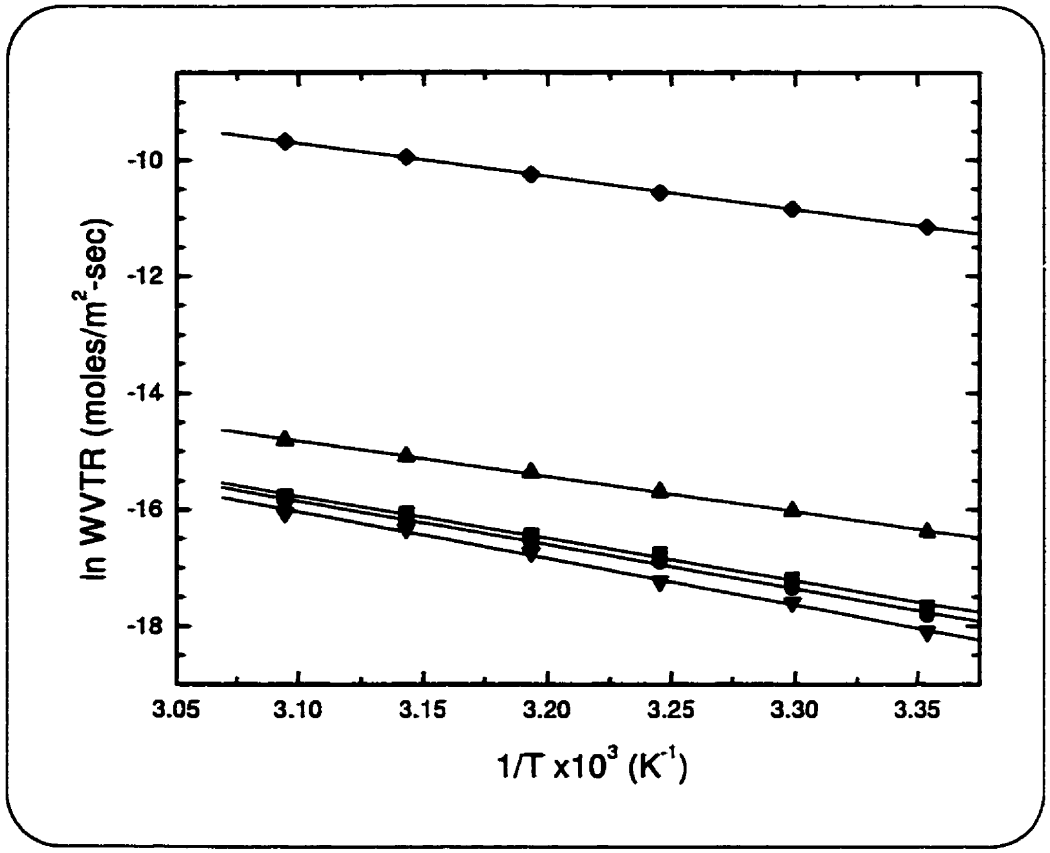

Figure 7.11: Arrhenius plot for WVTR through PET (♦), SiO_2/PET (▲), SiN/PET (■), SiO_2/PET/SiO_2 (▼) and SiN/PET/SiN (•) film systems, in the 25 °C - 50 °C temperature range.

more complex than that of oxygen, due to strong interactions of water molecules with PET, and possibly also with SiO_2 and SiN. Possible causes for more complex behaviour are water-induced swelling of the polymer and resulting non-Fickian diffusion behaviour,[23] and adsorption of H_2O molecules in possible nano-pores of the inorganic coatings, when such porosity is present.[122]

7.4 General Discussion and Conclusions

The measured values of OTR and WVTR for PET coated with SiO_2 and SiN films with thicknesses in the 8 nm $\leq d \leq$ 200 nm range, show excellent correlation with the number densities, n, of defects in these coatings, results which also com-

pare well with published data for aluminized PET.[3] This good agreement, also found between measured and calculated OTR values, the latter based on n and size distribution measurements of defects in SiO_2–coated PET, strongly supports our[114] and others'[17] view that residual OTR values for large d are dominated by the presence of (pinhole) defects in the coatings.

The apparent activation energies obtained from temperature-dependent OTR measurements on bare PET and on samples coated with various SiO_2 and SiN architectures, are identical, within experimental uncertainly limits. This indicates that the rate-limiting permeation step at steady state is diffusion through the PET substrate; this too supports the model of defective barriers and of permeation controlled by these defects in the coatings. However, the different apparent activation energy values obtained from temperature-dependent WVTR measurements on similar sets of samples, bear witness to the fact that water diffusion in these materials is subject to more complex transport mechanisms.[122]

In the opening section we presented a very simple model for non-interacting gas permeation through defects in barrier coatings; this model, based on geometrical considerations, has allowed us to perform the above-mentioned evaluation of permeation through multiple defects in the ("perfect barrier") coating. This simple model agrees well with results of more complex computer simulations of 3-D diffusion,[16] and both are obviously useful in the general analysis of permeation data for barrier-coated plastic films. The model illustrates the important role of lateral diffusion of penetrant near the edge of a defect, and it helps one to understand observed barrier performance in cases of multiple identical holes, multiple defects with a distribution of sizes, and defects with non-cylindrical symmetry (e.g. scratches or cracks).

Acknowledgements

This research is being supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), under the NSERC Industrial Research Chair on low-pressure plasma processing of materials. One of us (A.S. da S.S.) is grateful to the "Ministère de l'Education du Québec" for a graduate scholarship.

7.4.1 Appendix: N Independent Holes with Size Distribution

For N independent holes in the coating, with radii showing a size distribution function, we may rewrite eq. 7.8 as follows:

$$Q_\sigma = \sum_{i=1}^{k} \left[\frac{2\pi D\phi_0}{A} N_i R_i + \frac{\pi D\phi_0}{AL} N_i R_i^2 \right] = \frac{\pi D\phi_0}{A} \sum_{i=1}^{k} \left[2N_i R_i + \frac{N_i R_i^2}{L} \right] \tag{7.13}$$

Supposing that the defects possess a normal distribution, with an average value R_0 and a standard deviation σ, and replacing the sums by an integrals, we have:

$$Q_\sigma = \frac{\pi D\phi_0}{A} \left[\int_{-\infty}^{\infty} 2N(R) R dR + \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N(R)R^2}{L} dR \right] \tag{7.14}$$

where,

$$N(R) = \frac{N_A}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2} \right] \tag{7.15}$$

and

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(R) dR = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N_A}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2} \right] dR = N_A \tag{7.16}$$

We note that the integration of negative radii is meaningless, and that we can compensate by using the symmetry of the normal distribution, by changing

integration limits as follows:

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(R)dR = 2\int_{R_0}^{\infty} \frac{N_A}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left[-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}\right] dR \tag{7.17}$$

Substituting eq. 7.17 into eq. 7.14, we have:

$$Q_\sigma = \frac{\pi D\phi_0}{A}\frac{2N_A}{\sigma\sqrt{2\pi}}\left\{\int_{R_0}^{\infty} 2R exp\left[-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}\right] dR + \int_{R_0}^{\infty} \frac{R^2}{L} exp\left[-\frac{(R-R_0)^2}{2\sigma^2}\right] dR\right\} \tag{7.18}$$

Making the substitution $X = R - R_0$, we obtain:

$$Q_\sigma = \frac{\sqrt{2\pi}D\phi_0}{\sigma}\frac{N_A}{A}\left[\int_0^{\infty} 2(X+R_0) exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX + \int_0^{\infty} \frac{(X+R_0)^2}{L} exp\left(-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right) dX\right] \tag{7.19}$$

The solution is straightforward:

$$Q_\sigma = \frac{\pi D\phi_0 N_A}{A}\left[\left(\frac{R_0^2}{L} + 2R_0\right) + \sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{R_0}{2} + 2\right)\sigma + \frac{1}{L}\sigma^2\right] \tag{7.20}$$

The first term of eq. 7.20 is the same as that obtained for N identical holes in eq. 7.8, while the contribution coming from the distribution of defect sizes obviously depends on the standard deviation, σ.

As we did in the main text for the case of identical holes, we may now divide Q_σ by the transmission rate of the bare polymer film of the same area (Q_{bare}), thereby obtaining the permeation decrease factor, ρ:

$$\rho = f\left[\left(2\frac{L}{R_0} + 1\right) + \frac{2}{R_0}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\left(\frac{L}{R_0} + 1\right)\sigma + \left(\frac{1}{R_0}\right)^2\sigma^2\right] \tag{7.21}$$

Again, the first term in eq. 7.21 represents the case of identical independent holes, followed by the contribution of the defect distribution, which depends on σ.

CHAPITRE 8

Discussion générale et conclusions

L'objectif général de cette thèse était de contribuer à la caractérisation structurale et fonctionnelle des couches minces barrières déposées sur le PET par plasma CVD. Cet objectif a été rempli en étudiant quatre aspects particuliers de la caractérisation reliés aux propriétés barrière :

1. l'étude des propriétés de l'interphase couche-substrat par plusieurs techniques ;
2. l'étude de la perméation à l'oxygène (OTR) et à la vapeur d'eau (WVTR) en fonction de l'épaisseur des couches de SiO_2 et de SiN, déposées sur le PET par plasmas MW, RF, et MW/RF ;
3. la caractérisation des défauts présents dans ces couches, en se servant des techniques que nous avons développées durant ce projet ;
4. l'élaboration d'un modèle de perméation gazeuse à travers le polymère revêtu.

Cette thèse représente une modeste contribution à un domaine très vaste. Elle aborde des sujets d'importance pour l'industrie d'emballage alimentaire et pharmaceutique, l'industrie optique, et l'industrie électronique, principalement celles reliées à la fabrication d'écrans plats. Les travaux présentés ici portent aussi, bien sûr, sur les aspects de fabrication de couches minces, sur la caractérisation structurale et fonctionnelle (principalement sur les propriétés barrière), ainsi que sur la modélisation de la perméation des gaz dans ces matériaux.

Le principal outil de caractérisation fonctionnelle était la mesure de la perméation de l'oxygène et de la vapeur d'eau, par des instruments MOCON. Néanmoins, pour pouvoir fabriquer des couches de bonne qualité, et de bien comprendre leur comportement, nous avons aussi caractérisé la structure des couches par plusieurs autres techniques : les microscopies optique (OM), confocale (CLSM), électronique

en transmission (TEM) et en balayage (SEM), la spectroscopie de photoélectrons émis par rayons x (XPS), la détection de la retrodiffusion élastique (ERD), les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourrier (ATR et IRRAS), l'ellipsométrie spectroscopique à angle variable (VASE), et les techniques de caractérisation de défauts que nous avons développées.

Dans les sections qui suivent, nous effectuerons la synthèse des travaux présentés dans la thèse, et nous situons nos travaux dans le contexte de la recherche actuelle sur le propriétés barrière de couches minces transparentes sur polymères.

8.1 Interphase couche-substrat

Pour étudier l'interphase couche-substrat, nous avons utilisé plusieurs techniques. Certaines d'entr'elles, comme l'EMA, l'ERD et l'XPS sont des techniques destructives, alors que d'autres comme l'ATR, l'IRRAS, et la VASE, sont des techniques non destructives et non perturbatrices.

Les analyses par EMA et ERD montrent une interphase très large, avec une épaisseur apparente $d_1 \simeq 120$ nm pour les couches déposées par plasma CVD, alors que celles déposées par PVD (évaporation par faisceau d'électons) est $d_2 \simeq 60$ nm. Le profil de concentration en profondeur par XPS d'une couche de SiN déposée par plasma CVD montre une région interfaciale avec une épaisseur $d_3 \simeq 50$ nm. Compte tenu des limitations de la résolution des techniques EMA et ERD et des sources d'artefacts dûs au caractère déstructeur de ces techniques (voir sec. 4.3.1), on peut considérer que ces valeurs sont surestimées; mais, nous pouvons affirmer qu'une valeur plus réaliste pour d_1 est donnée par $d_1' = d_1 - d_2 = 60$ nm. Ceci s'accorde bien avec la valeur d_3 obtenue par XPS, qui présente aussi des artefacts, mais dans ce cas ils sont moins prononcés. Malgré les incertitudes quant à la vraie valeur de l'épaisseur de l'interphase, il est important de remarquer que l'interphase des couches déposées par plasma est beaucoup plus large que celle des couches déposées

par évaporation. Cela peut bien expliquer la supériorité des couches déposées par plasma, comparées aux couches PVD, du point de vue de l'adhérence au substrat et des propriétés barrière lorsqu'elles sont soumises à une force d'étirement.[15]

D'autres évidences de l'existence de l'interphase dans les couches déposées par plasma ont été obtenues par l'ATR et l'IRRAS. Dans les deux cas, les spectres obtenus par la soustraction spectrale des spectres normalisés, obtenus avant et après le dépôt d'une couche barrière, sont dominés par des bandes associées aux liaisons organosiliciées (voir Figs. 4.7 et 4.8). Comme l'épaisseur des couches analysées par ces techniques était de 27 nm au maximum, nous n'avons pas pu déterminer la largeur de l'interphase.

L'autre technique non destructive utilisée pour étudier l'interphase couche substrat, fut la VASE.[97] Pour déterminer les propriétés optiques et l'épaisseur de la couche par cette technique, on avait utilisé des modèles mathématiques pour générer des données, et on les avait comparées avec les données obtenues expérimentalement. Afin d'avoir une bonne correspondance entre les donnés expérimentales et les donnés générées par le modèle, il fallait inclure dans le modèle une interphase avec des propriétés optiques entre celle du polymère et celle de la couche. La largeur de cette interphase est de plusieurs dizaines de nanomètres, typiquement, autour de 70 nm pour des couches déposées par plasma avec une épaisseur $d \gtrsim 100$ nm.

Pour expliquer cette large interphase dans le cas des couches déposées par plasma, nous suggérons le scénario suivant : Au tout début du dépôt, lorsque le polymère vierge est exposé au plasma, le bombardement par les espèces énergétiques (ions et photons dans l'UV et dans le VUV) provenant du plasma, donne lieu à l'ouverture des liaisons chimiques situées à la surface du polymère et à la libération de produits organiques volatiles. Ces fragments organiques se mêlent avec les espèces inorganiques (le mélange précurseur pour dépôt PECVD) dans la phase gazeuse, et se redéposent sur la surface du polymère sous forme d'une couche organosiliciée, "l'interphase". À mesure que l'épaisseur de cette couche augmente, la quantité de

carbone devient de plus en plus faible, jusqu'à la composition finale désirée, SiO_2 ou SiN. Ce processus de gravure-dépôt explique bien le changement de la composition chimique de la couche dans l'interphase. Les photons UV et VUV, provenant du plasma, pénètrent dans la surface du polymère, provoquant aussi sa réticulation. Cette couche réticulée, mécaniquement plus stable, est suivie par l'interphase et par la couche inorganique. Dans ce cas, la présence de liaisons fortes (type covalente) entre la couche et le substrat (comme celles observées par XPS, Fig. 4.4, et par IR, Figs. 4.7 et 4.8), explique l'excellente adhérence couche-substrat, pour les couches déposées par plasma.

Dans le cas de couches déposées par PVD, les conditions sont assez différentes. Par exemple, la couche de SiO_2 utilisée dans cette étude était déposée par évaporation par faisceau d'électronique, processus qui se fait sous ultra-vide ($<10^{-4}$ Pa). Dans ce cas la couche en croissance est seulement exposée aux radiations thermiques, sans aucun bombardement ionique ou photonique (UV et VUV), et le processus est pratiquement libre de fragments volatiles provenant du polymère. La seule possibilité pour leur formation, est par l'absorption de la chaleur latente de condensation de la vapeur de SiO_2 sur la surface du polymère. Cependant, à cause du vide poussé, les molécules organiques dans la phase gazeuse seront rapidement évacuées du réacteur, et très peu de carbone sera incorporé dans la couche en croissance. En se basant sur cette hypothèse, nous croyons que la largeur apparente de 60 nm pour l'interphase de la couche de SiO_2 déposée par évaporation [voir Fig. 4.2(a)], doit être attribuée aux artefacts de mesure par l'ERD, et que la valeur réelle doit être de quelques nanomètres seulement.

Dans cette étude, en nous servant de différentes techniques, nous avons pu confirmer l'existence d'une large interphase pour les couches déposées par plasma. Cependant, en raison des artefacts de mesure crées par les techniques utilisées, les vrais valeurs des largeurs des interphases restent encore inconnues. Néanmoins, des études réalisées dans ce laboratoire par Bergeron et collaborateurs,[123] en se servant

de la technique VASE *in situ*, confirment eux-aussi l'existence d'une interphase avec une largeur qui varie entre 60 nm et 100 nm, pour des couches de SiN (100 nm à 300 nm d'épaisseur) déposées par plasma sur le polycarbonate, PC. Malgré la différence entre le PET et le PC, les valeurs obtenues dans les deux cas s'accordent très bien.

8.2 Perméation de l'oxygène et de la vapeur d'eau

Les propriétés barrière de couches de SiO_2 et de SiN déposées par plasma RF, MW, MW/RF ont été présentées au chapitre 5. L'étude de l'influence de l'épaisseur de la couche (8 nm < d < 200 nm) sur les valeurs de la perméation de l'oxygène (OTR) et de la vapeur d'eau (WVTR) montre dans tout les cas (SiO_2 et SiN, deposés par différents mode plasma), une diminution de la perméation (OTR et WVTR) en augmentant l'épaisseur des couches, jusqu'à atteindre des valeurs minimales. Pour les deux matériaux, l'oxyde et le nitrure de silicium, cette perméation minimale représente une réduction de l'ordre de 1000 fois de l'OTR et de 200 fois de WVTR. Nous avons défini l'épaisseur critique, d_c, comme étant l'épaisseur minimale pour laquelle nous observons aussi une diminution significative (environ 2 ordres de grandeur) de la valeur de la perméation : en dessous de d_c, OTR et WVTR augmentent très rapidement.

En ce qui concerne l'OTR, l'épaisseur critique d_c est autour de 15 nm pour les couches de SiO_2 déposées par plasma RF et par plasma MW/RF, alors que celles déposées par plasma MW ne présentent pas une épaisseur critique bien définie. Dans ce cas, l'OTR diminue d'une façon moins prononcée (voir Fig. 5.4).

Le WVTR pour les couches de SiO_2 présente des comportements similaires à ceux observés pour l'OTR, avec $d_c \simeq 25$ nm pour les couches déposées par plasma RF et par plasma MW/RF, tandis que celles déposées par plasma MW manifestent un très faible effet de barrière.

Pour le SiN, les trois modes de dépôt (RF, MW et MW/RF) ont présenté les mêmes propriétés de barrière, tant pour l'OTR que pour le WVTR, et une épaisseur critique très faible, $d_c \simeq 8$ nm.

Nous avons fait une comparaison de l'OTR en fonction de l'épaisseur de nos couches avec des données obtenues pour des couches déposées par plasma CVD et par PVD par différents chercheurs dans la littérature (Fig. 5.6). Dans tous les cas, les couches déposées par plasma CVD présentent des propriétés barrières supérieures à celles déposées par PVD. Les propriétés de barrière de nos couches sont équivalentes, ou même légèrement supérieures, aux meilleures données trouvées dans la littérature. Le même type de comparaison pour le WVTR n'a pas pu être réalisé, dû au manque de données à ce sujet dans la littérature.

Dans un article de synthèse, Chatham[17] a remarqué le manque d'une étude des propriétés de barrière pour différents pénétrants en fonction de l'épaisseur de différentes couches barrières. Dans ce travail, nous avons examiné les propriétés barrières pour deux pénétrants (l'oxygène et la vapeur d'eau), dans deux matériaux (SiO_2 et SiN) déposés par trois techniques plasma.

Cette étude a montré que pour les couches de SiO_2 et SiN, d_c est pratiquement la même pour les deux pénétrants utilisés, mais que le SiN a présenté certains avantages sur le SiO_2 : L'épaisseur critique est environ deux fois plus petite, et les propriétés barrière semblent être moins dépendantes de la méthode PECVD de fabrication des couches.

Il y a deux raisons possibles pour expliquer les propriétés de barrière supérieures des couches minces déposées par plasma, comparées aux couches PVD. La première est reliée à la structure des couches : Dans le cas des couches déposées par PVD, des observations en coupe transversale par TEM ont montré une structure poreuse en forme de colonnes, alors que les couches déposées par plasma RF et MW/RF sont beaucoup plus denses et ne présentent pas de telle structure. La deuxième raison peut être reliée à l'existence de l'interphase. Comme on l'a vu dans la section

précédente et au chapitre 4, les couches déposées par plasma présentent une large interphase, qui change graduellement d'une composition organique à une composition inorganique. Cette interphase explique la bonne adhérence couche-substrat, les propriétés mécaniques, et par conséquent aussi les propriétés barrière supérieures.

Les propriétés barrière (OTR et WVTR) présentées par les couches de SiO_2 s'accordent bien à nos attentes : Les couches déposées par plasma RF et par plasma MW/RF présentent des propriétés de barrière supérieures aux couches moins denses déposées par plasma MW. En effet, les plasmas RF et MW/RF donnent des films beaucoup plus denses qu'un plasma MW[61], dû au bombardement ionique provenant de l'autopolarisation RF. Néanmoins, la question pourquoi les couches de SiN déposées par différents modes d'excitation présentent les mêmes propriétés de barrière pour l'OTR et pour le WVTR, reste encore sans réponse complète. Une réponse partielle à cette question peut être reliée à la haute densité du SiN, 2.5 g/cm^3, comparée à celle du SiO_2 = 2.2 g/cm^3. Ceci s'accorde très bien avec les résultats obtenus par Kessler[122], qui montre que les couches denses présentent un OTR et un WVTR similaires, alors que dans le cas des couches poreuses le WVTR est beaucoup plus élevé que l'OTR. Ses résultats obtenus par spectroscopie IR montrent que les molécules de vapeur d'eau sont d'abord adsorbées dans le dépôt poreux, puis elles sont transmises au PET, et ensuite elles sont remplacées. Des études supplémentaires de la structure de la couche (par exemple, TEM en haute résolution) au tout début du processus de dépôt pourraient éventuellement nous aider à éclaircir cette question.

8.3 Caractérisation des défauts dans les couches

En nous servant des techniques basées sur la gravure par ions réactifs (anglais, "RIE"), suivies d'analyses par microscopies optique et électronique, nous avons pu caractériser les défauts dans les couches barrières transparentes déposées sur un

polymère. Ces techniques, présentées au chapitres 5 et 6, nous ont permis d'étudier les défauts dans ces couches déposées sur le PET, tant à l'échelle microscopique que macroscopique.

Après la gravure, des observations par microscopie optique nous ont permis de déterminer la densité de défauts, n, dans la couche. Pour étudier en détails la forme de la gravure du polymère en-dessous du défaut, et aussi les sources possibles des défauts, nous avons utilisé la microscopie confocale, la SEM et la TEM. De cette étude nous avons déterminé les deux principales sources de défauts dans les couches : La première est la présence de particules de poussière sur la surface du polymère avant le processus de dépôt, particules qui sont si fortement liées à la surface du polymère, que même le bombardement ionique qu'elles subissent au tout début du processus de dépôt n'arrive pas à les enlever. Leur présence empêche que la couche barrière couvre uniformément la surface du polymère, donnant lieu à la formation d'une discontinuité dans la couche une fois que la particule est délogée de la surface. La deuxième source de défauts observée est la présence de particules "antibloquantes" dans le polymère. Ces particules (en général, des microsphères de SiO_2 d'une fraction de micromètre à quelques μm de diamètre) sont ajoutées à la matrice du polymère lors du processus de fabrication, pour créer une certaine rugosité de la surface, afin d'éviter que deux feuilles de polymère adjacentes ne collent l'une sur l'autre sous l'effet de forces Van der Waals.

Pour le cas des couches avec $d \gtrsim 70$ nm la microscopie confocale et le TEM nous ont montré que les couches restent intactes sur la cavité créée par la gravure du polymère au-dessous du défaut, comme une couche auto-supportée. La microscopie confocale nous a aussi permis d'étudier la forme de cette cavité en-dessous des défauts : Pour le cas de gravure faite par un plasma à double fréquence (MW/RF), la gravure présente une forme de calice [voir Fig. 6.13(a)]. Ceci montre une direction préférentielle de la gravure, à cause du bombardement ionique perpendiculaire à la surface, induit par la tension d'autopolarisation RF. Néanmoins, il y a aussi

une gravure radiale causée par la diffusion des ions, et possiblement due aux réactions photochimiques sous le dépôt SiO_2. Pour le cas de la gravure en plasma MW, où le bombardement ionique est négligeable, on obtient une cavité plus uniforme ("sphérique", isotrope) dans toutes les directions [Fig. 6.13(c)]. Après avoir enlevé la couche auto-supportée, à l'aide d'un ruban adhésif, les micrographies par SEM montrent une surface rugueuse à l'intérieur de ces cavités (Fig. 6.14), probablement dû aux différents taux de gravure des régions amorphes et cristallines que constituent le PET.

En nous servant de l'OM après la gravure, nous avons aussi déterminé n en fonction de l'épaisseur des couches de SiO_2 et de SiN déposées par plasma MW/RF. Tout comme l'OTR, n diminue avec l'épaisseur croissante de la couche, passant par une réduction significative quand $d \simeq d_c$, et finalement atteignant une valeur minimale autour de 70 défauts par mm^2 pour des couches avec $d \gtrsim 50$ nm.

En utilisant un PET de qualité optique avec une surface lisse et sans présence de particules "antibloquantes", nous avons observé une réduction de plus d'un ordre de grandeur dans l'OTR et dans n. Les particules "antibloquantes" étant une des sources de défauts, leur absence dans le polymère peut possiblement expliquer la réduction du nombre de défauts et par conséquent la réduction de l'OTR. Ceci nous montre que la rugosité du substrat a une relation directe avec les propriétés barrières du polymère revêtu. Cependant, la perméation peut être réduite davantage si les dépôts se font sur un polymère avec une surface lisse et dans un environnement libre de poussières.

Dans cette thèse nous avons présenté, pour la première fois, des techniques qui nous permettent de rendre visible et de caractériser les défauts microscopiques dans des couches transparentes déposées sur des polymères transparents ou partiellement opaques.

8.4 Modélisation de la perméation à travers les défauts

Nous avons développé un modèle théorique pour calculer la perméation de gaz à travers les défauts du polymère revêtu. Dans ce modèle, on suppose que la couche est imperméable et que la perméation ne se fait qu'à travers les défauts existants dans la couche. Ce modèle est dérivé à l'aide d'une interprétation géométrique de la diffusion près du défaut et de la définition de la perméation. Les résultats obtenus s'accordent bien avec ceux obtenus par Rossi et Nulman[16] en utilisant un modèle beaucoup plus sophistiqué, basé sur la résolution de l'équation de diffusion par simulation numérique en trois dimensions.

Les résultats obtenus par ces deux modèles montrent que la perméation à travers plusieurs petits défauts est plus importante que celle à travers quelques défauts de plus grande taille ayant une aire égale à celle des petits défauts. En d'autres termes, cela veut dire que la perméation à travers les petits défauts est amplifiée à cause des effets de bord.

Le modèle nous permet de calculer la perméation à travers un ou plusieurs défauts circulaires avec une taille définie, ou bien avec une distribution statistique de la taille si l'on connaît la valeur moyenne et l'écart type. On peut aussi calculer la perméation pour des défauts ayant une géométrie quelconque.

Des calculs théoriques de la perméation en utilisant le modèle de Rossi et Nulman,[16] ainsi que le nôtre, basés sur la taille des défauts obtenus en utilisant nos techniques de détection, s'accordent bien avec la valeur de OTR mesurée expérimentalement. De plus, l'excellente corrélation entre l'OTR et n, montre que les techniques développées pour caractériser les défauts dans ces couches barrière transparentes sont valables.

La dépendance de l'OTR et du WVTR avec la température (25 °C à 50 °C), pour le PET revêtu d'une couche de SiO_2 ou de SiN d'un coté ou des deux cotés, a été aussi étudiée. Les valeurs de l'énergie apparente d'activation, ΔE_p, obtenues à

partir de ces mesures, pour revêtements d'un coté ou des deux cotés, sont identiques (aux erreurs expérimentales près), à celle du PET vierge (voir Table 7.1). Ceci est une très forte indication que la diffusion en régime stationnaire à travers le polymère revêtu, est contrôlée par la perméation à travers le PET; c'est à dire, les couches de SiO_2 ou SiN sont, en effet, défectueuses. Dans le cas hypothétique d'une couche de SiO_2 ou de SiN sans défauts, les molécules d'oxygène qui traversent le système bi-couche ou tri-couche, doivent traverser la couche barrière avant de traverser le PET; dans ce cas, on s'attend à avoir des énergies d'activation apparentes plus élevées que dans le cas du polymère vierge, énergies dictées par les valeurs du matériau inorganique.

Dans le cas du WVTR, les valeurs de ΔE_p pour le polymère vierge et celles des polymères revêtus avec du SiO_2 et du SiN, d'un coté ou des deux cotés, sont légèrement différentes (voir Table 7.1). Ces résultats montrent que le mécanisme de diffusion pour la vapeur d'eau diffère de celui de l'oxygène, probablement dû aux plus fortes interactions entre les molécules d'eau et le PET revêtu par une couche de SiO_2 ou de SiN. Les causes probables pour ce comportement plus complexe est le gonflement du polymère et l'adsorption des molécules d'eau dans de possibles nanopores dans les couches, ce qui entraînerait une diffusion avec un comportement "non Fickien".

Les résultats ci-dessus ont montré : (i) un excellent accord des valeurs de l'OTR calculées et celles mesurées expérimentalement; (ii) une bonne corrélation entre l'OTR et la densité de défauts présents dans la couche; (iii) la même énergie d'activation, obtenue à partir de l'OTR en fonction de la température, pour le polymère vierge et revêtu. Nous pouvons donc conclure que la perméation résiduelle d'oxygène, observée pour les couches avec $d > 50$ nm, peut être attribuée entièrement aux défauts présents dans la couche.

8.5 Perspectives

Les propriétés de barrière des polymères revêtus sont reliées aux interactions couche-substrat, qui dépendent fortement du matériau déposé, de la surface du polymère, et des techniques de fabrication des couches. Dans cette thèse nous avons pu éclaircir quelques aspects fondamentaux liés à la fabrication et à la caractérisation de couches barrières transparentes déposées par plasma sur le PET. Cependant, durant la réalisation de ces travaux beaucoup d'autres questions sont apparues. Il y a donc lieu à poursuivre cette recherche en considérant d'autres aspects du problème général et les suggestions suivantes peuvent aider à une meilleure compréhension du sujet.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 5, les couches de SiN déposées par plasma MW, RF et MW/RF présentent les mêmes propriétés de barrière à l'oxygène et à la vapeur d'eau, alors que celles du SiO_2 sont différentes. Une réponse partielle à cette question a été donnée dans ce travail. Cependant, le début de la croissance des couches définit leurs structures finales et, par conséquent, leurs performances. Une étude de la structure de ces couches au tout début des dépôts, par exemple, par ellipsométrie in situ et par TEM en haute résolution, s'avère essentielle pour bien expliquer les différents comportements des couches de SiO_2 et SiN vis-à-vis leurs différentes propriétés de barrière mentionnées plus haut.

D'autres points intéressants à étudier dans ce contexte sont les suivants :

- La caractérisation des défauts dans des couches barrières obtenues par PVD (comparaison entre la densité de défauts et la perméation avec les couches déposées par PECVD).
- L'effet du substrat : Polymères avec différentes rugosités et chimies de surface, par exemple PET, PEN et PP de type commercial ou optique si disponible.
- L'effet du prétraitement sur :
  - l'adhérence des couches aux polymères ;

- les contraintes résiduelles des couches plus épaisses ;
- la modification de la rugosité de surface du polymère et son rôle sur la densité de défauts dans des couches obtenues par PECVD et PVD, etc.

Bibliographie

[1] R. M. BARRER, *Diffusion In and Through Solids*, Cambridge University Press, New York, 1941.

[2] W. PRINS AND J. J. HERMANS, J. Phys. Chem., 63 (1959), pp. 716–719.

[3] E. H. H. JAMIESON AND A. H. WINDLE, J. Mater. Sci., 18 (1983), pp. 64–80.

[4] P. MERCEA, L. MURESAN, V. MECEA, AND D. SILIPAS, J. of Membrane Sci., 35 (1988), pp. 291–300.

[5] T. A. BEU, Materials Chem. and phys., 26 (1990), pp. 309–322.

[6] J. WEISS AND C. LEPPIN, Thin Solid Films, 174 (1989), pp. 155–158.

[7] M. IZU, B. DOTTER, AND S. R. OVSHINSKI, in Proc. 36th SVC Annu. Tech. Conf., 1993, pp. 333–340.

[8] R. J. NELSON AND H. CHATHAM, in Proc. 34rd SVC Annu. Tech. Conf., 1991, pp. 113–117.

[9] M. SANCHEZ-URRUTIA, H. P. SCHREIBER, AND M. R. WERTHEIMER, J. Appl. Polym. Sci.; Appl. Polym. Symp., 42 (1988), p. 305.

[10] C. MISSIANO, E. SIMONETTI, F. STAFFETTI, AND G. TAGLIONE, in 35th SVC Ann. Tech. Conf. Proc., 1992, pp. 28–41.

[11] T. G. KRUG, in Proc. 33rd SVC Annu. Tech. Conf., Washington, DC, 1990, pp. 163–169.

[12] W. RIEMER, Thin Solid Fims, 14 (1972), p. 79.

[13] P. F. STRATTON AND C. MOORE, in Proc. Intern. Packaging Conf., Bristol, England, 1986.

[14] J. D. AFFINITO, M. E. GROSS, C. A. CORONADO, G. L. GRAFF, E. N. GREENWELL, AND P. M. MARTIN, Thin Solid Films, 290/291 (1996), pp. 63–67.

[15] J. T. FELTS, Journal of Plastic Film and Sheeting, 9 (1993), pp. 139–158.

[16] G. ROSSI AND M. NULMAN, J. Appl. Phys., 74 (1993), pp. 5471–5475.

[17] H. CHATHAM, Surf. and Coatings Technol., 78 (1996), pp. 1–9.

[18] J. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU, O. KÜTTEL, AND M. R. WERTHEIMER, in Proc.36th SVC Ann. Tech. Conf., Dallas TX, 1993, p. 445.

[19] J. T. FELTS, in Proc. 33rd SVC Ann. Tech. Conf., Washington, DC, 1990, pp. 184–193.

[20] W. J. KOROS AND R. T. CHERN, *Handbook of Separation Process Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1987, ch. 20.

[21] W. S. DALE, MRS Bulletin, 19 (1994), pp. 14–17.

[22] L. DE ROSA, T. MONETTA, L. NICODEMO, AND F. BELLUCCI, in Plasma Processing of Polymers, R. d'Agostino, P. Favia, and F. Fracassi, eds., vol. 346, The Netherlands, 1996, Kluwer Academics, p. 273.

[23] J. CRANK, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1975.

[24] M. WESSLING, T. V. BOOMGARD, M. H. V. MULDER, AND C. A. SMOLDERS, Macromol. Chem., 70/71 (1993), p. 379.

[25] L. A. ERREDE, *Molecular Interpretations of Sorption in Polymers*, Spring-Verlag, Berlin, 1991.

[26] F. W. BILLMAYER, *Textbook of Polymer Science*, Wiley & Sons, New York, 1984.

[27] Y. P. YAMPOLSKII AND V. V. VOLKOV, J. Membrane. Sci., 64 (1991), pp. 191–228.

[28] R. W. MAC DONALD, J. Appl. Polym. Sci., 26 (1981), p. 2239.

[29] H. YASUDA AND V. STANNET, *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, NY, 1975.

[30] C. J. VAN AMEROGEN, J. Appl. Phys., 17 (1946), p. 972.

[31] D. W. VAN KLEVELEN, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdan, 1990.

[32] C. E. ROGERS, J. Comyn., (1985).

[33] R. J. PACE AND D. A. DATYNER, J. Polym. Sci., 17 (1979), pp. 437–451.

[34] T. M. AMINABHAVI AND U. SHANTHALMURPHY AITHAL, Rev. Macromol. Chem. Phys., 31 (1991), p. 117.

[35] W. J. KOROS AND G. K. FLEMING, J. Membrane Sci., 83 (1993), pp. 1–80.

[36] A. D1434-82, *Standard test method for determining gas permeability characteristics of plastic film and sheeting*, tech. rep., American Society for Testing and Materials, 1982.

[37] A. F1249-90, *Standard test method for water vapor transmission rate through plastic film and sheeting using a modulated infrared sensor*, tech. rep., American Society for Testing and Materials, 1990.

[38] S. GUJRATHI, P. AUBRY, L. LEMAY, AND J.-P. MARTIN, Can. J. Phys., 64 (1987), p. 950.

[39] L. C. FELDMAN, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier Publishing Co., New York, 1986.

[40] J. I. GOLDSTEIN, D. E. NEWBURY, P. ECHLIN, D. C. JOY, C. FIORI, AND E. LIFSHIN, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenun, New York, 1981.

[41] G. THOMAS AND M. J. GORINGE, *Transmission Electron Microscopy of Materials*, Wiley, New York, 1979.

[42] E. BORN AND E. WOLF, *Principles of Optics*, Pergamon, Oxford, 1980.

[43] N. J. HARRICK, *Internal Reflection Spectroscopy*, Interscience Publications, New York, 1967.

[44] J. L. KOENIG, *Spectroscopy of Polymers*, ACS Professional Reference Books, Washington DC, 1992.

[45] B. CHAPMAN, *Glow Discharge Processes*, Wiley-Interscience, New York, 1980.

[46] M. A. LIEBERMAN AND A. J. LICHTENBERG, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, John Wiley and Sons, New York, 1994.

[47] S. M. ROSSNAGEL AND J. J. CUOMO, *Handbook of Plasma Processing Technology*, Noyes Publication, New Jersey, 1990.

[48] R. A. POWELL AND S. M. ROSSNAGEL, *PVD for Microelectronics : Sputter Deposition Applied to Semiconductor Manufacturing*, vol. 26, Academic Press, Toronto, 1999.

[49] K. K. SCHUEGRAF, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques : Principles, Methods, Equipment and Applications*, Noyes Publications, NJ, 1988.

[50] P. K. GHOSH, *Introduction to Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons, New York, 1983.

[51] D. BRIGGS, *Pratical Surface Analysis : by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley and Sons, Toronto, 1983.

[52] J. B. PAWLEY, *Handbook of Biological Confocal Microscopy*, Plenum Press, New York, NY, 1990.

[53] C. POMOT AND J. PELLETIER, *Microwave Excited Plasma*, Elsevier, Amsterdam, 1992, ch. 13.

[54] F. BOUNASRI, M. MOISAN, G. SAUVÉ, AND J. PELLETIER, J. Vac. Sci. Technol. B, 11 (1993), p. 1859.

[55] M. MOISAN, C. BARBEAU, R. CLAUDE, C. M. FERREIRA, J. MARGOT, J. PARASZCZAK, A. B. SÁ, G. SAUVÉ, AND M. R. WERTHEIMER, J. Vac. Sci. Technol. B, 9 (1991), pp. 8–25.

[56] R. MESSIER, J. E. YEHODA, AND L. J. PILIONE, in Proc. of the Intern. Conf. on Phenom. in Ionized Gazes, K. H. Becker, W. Carr, and E. Kunhardt, eds., vol. 363, Woodbury, 1995.

[57] K. H. MULLER, *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, Noyes Publications, Park Ridge, 1990.

[58] R. MESSIER, A. P. GIRI, AND R. A. ROY, J. Vac. Sci. Technol. A, 2 (1984), p. 500.

[59] J. MUSIL, in Elementary Process and Chemical Reactions in Low Temperature Plasma, Casta, Slovakia, 1992, p. 177.

[60] J. M. A. HARPER, J. J. CUOMO, R. J. GAMBINO, AND H. R. KAUFMAN, *Ion Bombardment Modification of Surfaces*, Elsevier, Amsterdam, 1992.

[61] L. MARTINU, J. KLEMBERG-SAPIEHA, O. KÜTTEL, A. RAVEH, AND M. WERTHEIMER, J. Vac. Sci. Technol. A, 12 (1994), pp. 1360–1364.

[62] J. A. THORTON AND D. W. HOFFMAN, J. Vac. Sci. Technol. A, 3 (1985), p. 576.

[63] L. MARTINU, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, AND M. R. WERTHEIMER, Appl. Phys. Lett., 54 (1989), pp. 2645–2647.

[64] J. KLEMBERG-SAPIEHA, O. KÜTTEL, L. MARTINU, AND M. WERTHEIMER, Thin Solid Films, 193/194 (1990), pp. 965–972.

[65] L. MARTINU AND M. R. WERTHEIMER, in Plasma Processing of materials, J. Pouch and S. A. Alterowitz, eds., Aedermannsdorf, 1994, Trans. Tech. Publications, p. 405.

[66] A. L. CAUCHI, Bulletin des Sciences Mathématiques, 14 (1830), pp. 6–10.

[67] F. URBACH, Phys. Rev., (1953), p. 1189.

[68] MOCON, *OX-TRAN® 2/20 Operator's Manual*, MOCON/Modern Controls, Inc., Minneapolis, 1997.

[69] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, D. POITRAS, L. MARTINU, N. L. S. YAMASAKI, AND C. W. LANTMAN, J. Vac. Sci. Technol. A, 15 (1997), pp. 985–991.

[70] S. C. GUJRATHI, D. POITRAS, J. KLEMBERG-SAPIEHA, AND L. MARTINU, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 118 (1996), pp. 560–565.

[71] N. SCHÜHLER, A. S. DA SILVA SOBRINHO, J. KLEMBERG-SAPIEHA, M. ANDREWS, AND M. WERTHEIMER, in Proc. 39^{th} SVC Ann. Tech. Conf., Philadelphia, PA, 1996, pp. 285–289.

[72] H. C. LAGOWSKI, in Proc. 39^{th} SVC Ann. Tech. Conf., Philadelphia. PA, 1996, pp. 398–403.

[73] L. H. SHARPE, in The Interfacial Interactions in Polymeric Composites, G. Akovali, ed., vol. 230 of Proc. NATO–ASI Series E : Applied Sciences, Kluwer, Dordrecht, 1993.

[74] S. SCHILLER, U. HEISIG, AND S. PANZER, *Electron Beam Technology*, John Wiley and Sons, New York, 1982.

[75] R. GROLEAU, S. C. GUJRATHI, AND J.-P. MARTIN, Nucl. Instr. and Meth. B, 218 (1983), p. 11.

[76] E. SZILÁGYI AND F. PÁSZTI, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, 85 (1994), p. 616.

[77] E. H. NICOLLIAN AND J. R. BREWS, *MOS Physics and Technology*, J. Wiley and Sons, New York, 1982.

[78] L. CALCAGNO, G. COMPAGNI, AND G. FOTI, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research. B, 65 (1992), p. 413.

[79] O. AUCIELLO AND R. KELLY, *Ion Bombardment Modification of Surfaces*, Elsevier, New York, 1984.

[80] H. EBEL, C. PÕHN, R. SVAGER, M. WERNLE, M. EBEL, AND A. JABLONSKI, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 50 (1990), p. 109.

[81] D. R. PENN, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 9 (1976), p. 29.

[82] J. C. ROTGER, J. J. PIREAUX, H. CAUDANO, N. A. THORNE, H. M. DUNLOP, AND M. BENMALEK, J. Vac. Sci. Technol. A, 13 (1995), p. 260.

[83] D. ALLARA, A. BACA, AND C. PRYDE, Macromolecules, 11 (1978), pp. 1215–1218.

[84] M. FIRON, C. BONNELLE, AND A. MAYEUX, J. Vac. Sci. Technol. A, 14 (1996), pp. 2488–2492.

[85] A. WROBEL AND M. WERTHEIMER, in Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, R. d'Agostino, ed., Boston, 1990, Academic Press.

[86] L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London, 3^{rd} ed., 1975.

[87] G. DUPONT, H. CAQUINEAU, B. DESPAX, R. BERJOAN, AND A. DOLLET, J. Phys. D : Appl. Phys., 30 (1997), pp. 1064–1076.

[88] J. S. WONG AND Y. S. YEN, Appl. Spectroscopy, 42 (1988), p. 598.

[89] D. W. BERREMAN, Phys. Rev., 130 (1963), p. 2193.

[90] S. VALLON, B. DRÉVILLON, F. PONCIN-EPAILLARD, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, AND L. MARTINU, J. Vac. Sci. Technol. A, 14 (1996), pp. 3194–3201.

[91] S. VALLON, A. HOFRICHTER, L. GUYOT, B. DRÉVILLON, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU, AND F. PONCIN-EPAILLARD, J. Adhesion Sci. Technol., 10 (1996), pp. 1287–1322.

[92] S. VALLON, R. BRENOT, A. HOFRICHTER, B. DRÉVILLON, A. GHEORGHIU, C. SÉNÉMAUD, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU, AND F. POUCIN-EPAILLARD, J. Adhes. Sci. Technol., 10 (1996), p. 1313.

[93] A. BERGERON, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, AND L. MARTINU, J. Vac. Sci. Technol. A, 16 (1998), pp. 3227–3234.

[94] A. HOLLÄNDER, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, AND M. R. WERTHEIMER, J. Polym. Sci. : A : Polym. Chem., 34 (1996), p. 1511.

[95] A. FOZZA, J. ROCH, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, A. KRUSE, A. HOLLÄNDER, AND M. R. WERTHEIMER, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 131 (1997), pp. 205–210.

[96] R. GROLEAU, J. F. CURRIE, M. R. WERTHEIMER, AND K. M. KLEMBERG-SAPIEHA, J. E.AND WANG, Thin Solid Films, 136 (1986), pp. 85–92.

[97] A. S. DA SILVA SOBRINHO, A. BERGERON, N. SCHÜHLER, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU, M. ANDREWS, AND M. R. WERTHEIMER, in Proc. 41st SVC Annu. Tech. Conf., Boston MA, 1998, pp. 121–126.

[98] J. H. PETROPOULOS, *Polymer Membranes*, Springer-Verlag, New York, 1985.

[99] L. J. BONIS, Tappi Journal, 72 (1989), p. 93.

[100] J. M. MOHR AND D. R. RAUL, J. Appl. Polym. Sci., 42 (1990), pp. 1771–1720.

[101] V. M. GRANGER AND M. A. TIGANI, Tappi Journal, 76 (1993), p. 98.

[102] S. SCHILLER, M. NEUMANN, AND F. MILDE, in Proc. 36th SVC Tech. Conf. Proc., 1996, pp. 371–377.

[103] J. T. FELTS AND A. D. GRUBB, J. Vac. Sci. Technol. A, 10 (1992), p. 1675.

[104] J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, O. M. KÜTTEL, L. MARTINU, AND M. R. WERTHEIMER, Thin Solid Films, 193/194 (1990), p. 965.

[105] M. R. WERTHEIMER, H. R. THOMAS, M. J. PERRI, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, AND L. MARTINU, Pure and Appl. Chem., 68 (1996), p. 1047.

[106] M. R. WERTHEIMER, L. MARTINU, AND M. MOISAN, *Plasma Processing of Polymers*, vol. 346 of Serie E : applied Siciences, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1997.

[107] B. LAMONTAGNE, A. M. WRÓBEL, G. JALBERT, AND M. R. WERTHEIMER, J. Phys. D : Appl. Phys., 20 (1987), pp. 844–850.

[108] F. D. EGITTO, V. VUKANOVIC, AND G. N. TAYLOR, *Plasma Deposition Treatment and Etching of Polymers*, Academic Press, Boston, 1990, ch. 5.

[109] M. R. WERTHEIMER, G. CZEREMUSZKIN, J. CERNY, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, L. MARTINU, AND W. KREMERS, in Proc. 7^{th} Int. Symp. on "Materials in Space Environment", Toulouse, France, 1997, pp. 393–401.

[110] D. G. ZIMCIK AND C. R. MAAG, AIAA J. of Spacecraft and Rockets, 25 (1988), p. 162.

[111] B. A. BANKS AND S. K. RUTLEDGE, in Proc. 4^{th} Int. Conf. on "Spacecraft Materials in Space Environment, Toulouse, 1988, pp. 371–391.

[112] A. S. DA SILVA SOBRINHO, N. SCHÜHLER, J. E. KLEMBERG-SAPIEHA, M. R. WERTHEIMER, M. ANDREWS, AND S. C. GUJRATHI, J. Vac. Sci. Technol. A, 16 (1998), pp. 2021–2030.

[113] A. S. DA SILVA SOBRINHO, G. CZEREMUSZKIN, M. LATRÈCHE, G. DENNLER, AND M. WERTHEIMER, Surface and Coating Technol., (in press).

[114] A. S. DA SILVA SOBRINHO, M. LATRÉCHE, G. GZEREMUSZKIN, J. KLEMBERG-SAPIEHA, AND M. WERTHEIMER, J. Vac. Sci. Technol. A, 16 (1998), pp. 3190–3198.

[115] J. PARASCZAK AND J. HEIDENREICH, *Microwave Discharges : Fundamentals and Applications*, vol. 302 of NATO ASI Series B : Physics, Plenum Press, NY, 1993, p. 445.

[116] KIRK-OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, NY, 3rd ed., 1983.

[117] A. S. DA SILVA SOBRINHO, G. CZEREMUSZKIN, M. LATRÈCHE, AND M. WERTHEIMER, Appl. Phys. A, 68 (1999), pp. 103–105.

[118] B. E. DEAL AND A. S. GROVE, J. Appl. Phys., 36 (1965), p. 3770.

[119] A. S. DA SILVA SOBRINHO, J. CHASLE, G. DENNLER, AND M. R. WERTHEIMER, Plasmas and Polymers, (in press).

[120] S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER, AND H. EYRING, *The Theory of Rate Process*, McGraw–Hill, New York, NY, 1941.

[121] Y. G. TROPSHA AND N. G. HARVEY, J. Phys. Chem. B, 101 (1997), p. 2259.

[122] K. KESSLER, *O_2-und H_2O-Permeation durch SiO_x-beschichtete PET-Folien*, Ph.D. thesis, Federal Technical University of Switzerland (E.T.H.), Zurich, 1994.

[123] A. BERGERON, D. POITRAS, AND L. MARTINU, Optical Engineering, (soumis).