

Titre: Caractérisation des propriétés mécaniques de couches minces déposées par plasma et de surfaces polymériques traitées par plasma
Title:

Auteur: Sigrid Dahl
Author:

Date: 1999

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Dahl, S. (1999). Caractérisation des propriétés mécaniques de couches minces déposées par plasma et de surfaces polymériques traitées par plasma [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/8813/>

Document en libre accès dans PolyPublie

Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/8813/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Ludvik Martinu
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE COUCHES
MINCES DÉPOSÉES PAR PLASMA ET DE SURFACES POLYMÉRIQUES
TRAITÉES PAR PLASMA

SIGRID DAHL

DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET DE GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

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

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 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.

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.

0-612-48846-2

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

**CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DE COUCHES
MINCES DÉPOSÉES PAR PLASMA ET DE SURFACES POLYMÉRIQUES
TRAITÉES PAR PLASMA**

présenté par: DAHL Sigrid

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

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

M. BAÏLON Jean-Paul, D.Sc.A., président

M. MARTINU Ludvik, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme. SAPIEHA Jolanta, M.Sc.A., membre et codirecteur de recherche

M. HAJEK Vaclav, Ph.D., membre

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier Jolanta qui a fait en sorte que ce projet soit des plus intéressants. Merci pour ses conseils, son support chaleureux et son optimisme!

Un énorme merci aussi à Ludvik qui m'a beaucoup aidé dans l'achèvement de ces travaux.

Un gros merci à Suzie pour les heures passées à "démonter" l'AFM et à Gérard pour celles passées à chercher mes rayures au MEB.

Un grand merci aux équipes de Plzen, de Nancy et de Varennes qui m'ont accueillie pour effectuer différentes mesures : Merci au prof. Vlcek, au prof. Von Stebut, à David et à Martin.

Sans oublier bien sûr les membres du labo pour l'ambiance agréable et chaleureuse qu'ils ont su créer. Merci à Daniel pour les réponses apportées à mes nombreuses questions, merci à Alex pour les discussions philosophiques, merci à Dan pour les leçons d'anglais, merci à Vasek pour les cafés, merci à Abdel pour les soirées, merci à Farhad, Mohamed, Miro, Oleg, Vlad.

Finalement, un merci spécial à Jérôme pour sa présence et son soutien.

RÉSUMÉ

Les revêtements fonctionnels appliqués aux polymères constituent souvent une protection mécanique. Leurs propriétés mécaniques, et tout particulièrement leur adhésion et leur résistance à la rayure, sont alors très importantes.

Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) entraîne la formation d'une interphase entre le substrat et la couche, ce qui induit une amélioration importante de l'adhésion sur les surfaces polymériques. L'exposition de la surface à différents plasmas, préalablement au dépôt de couches minces, modifie les propriétés de l'interphase créée lors du dépôt.

Au cours de ce travail, plusieurs techniques d'indentation (Fisherscope H100, NHT) et de rayures (MST, LLMST) sont utilisées pour la caractérisation des propriétés mécaniques de deux types de revêtements (SiO_2 et $SiN_{1,3}$) déposés par PECVD sur différents substrats (polycarbonate (PC), silicium et verre), et de la surface du PC modifiée par plasmas (d'azote et d'hélium). La microscopie à force atomique (AFM) est employée comme technique d'indentation. Les capacités et les limites des différentes techniques utilisées sont discutées tout au long de cette étude.

Pour approfondir la caractérisation de la surface du PC, la composition chimique et structurale est analysée par la spectroscopie des photoélectrons induits par des rayons-X (XPS) et la topographie est étudiée par l'AFM.

On observe une modification de la dureté, de l'élasticité et de la rigidité d'une mince couche à la surface du PC traité par des plasmas. La création de cette couche, aussi appelée interphase, est attribuée à la réticulation de la surface causée par les radiations ultraviolettes lointaines (VUV). La comparaison de l'effet des plasmas d'hélium et d'azote démontre que le plasma d'hélium crée une couche plus dure, plus fragile et plus mince que celle créée par le plasma d'azote.

Le dépôt d'un revêtement de SiO_2 sur le PC traité par plasma démontre que la présence d'une interphase durcie établit une variation progressive de la dureté du revêtement au substrat. Cette progression réduit les contraintes mécaniques et améliore l'adhésion du revêtement. La caractérisation de revêtements de $SiN_{1,3}$ déposés sur des substrats de PC exposés à différents plasmas prouve aussi que l'augmenta-

tion de l'adhésion et de la résistance à la rayure engendrée par le prétraitement de la surface est reliée à la présence d'une interphase.

ABSTRACT

Functional coatings on polymers frequently provide good mechanical protection. As such their mechanical properties, in particular their adhesion and scratch resistance, are very important. Plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD) of films generally leads to better adhesion compared to other fabrication techniques. During PECVD, an interphase between the substrate and the coating is created. In addition, exposure of the substrates to different plasmas prior to the deposition can be used to control of the microstructure of this interphase.

In this work, several indentation (Fisherscope H100, NHT) and scratch techniques (MST, LLMST) are used for the characterisation of the mechanical properties of two types of coatings (SiO_2 and $SiN_{1.3}$), plasma deposited on different substrates (polycarbonate (PC), silicon and glass), and of plasma (N_2 and He) modified PC surfaces. Atomic force microscopy (AFM) is also used as an indentation technique. The applications and limitations of these techniques are discussed.

To complement the mechanical characterisation, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is used for chemical and structural analysis while AFM is used to image the surface topography.

Hardness, elasticity and stiffness were found to increase after plasma exposition of the PC surface. Modification of the mechanical properties of a thin surface layer, also called interphase, is due to a crosslinking effect of the vacuum ultraviolet radiations (VUV) from the plasma. The interphase created by He plasma is harder, more brittle and thinner than the one created by N_2 plasma.

Deposition of a SiO_2 film on plasma modified PC shows that the presence of the interphase prior to the deposition establish a progressive hardness variation from the coating to the substrate. This progression reduces the mechanical stress between the coating and the substrate, resulting in an improved coating adhesion. Similarly, the presence of the interphase improved the adhesion and scratch resistance of $SiN_{1.3}$ films deposited on plasma modified PC.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xiv
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES	xvi
INTRODUCTION	1
0.1 La création d'une interphase	2
0.2 Les techniques de caractérisation des propriétés mécaniques	3
0.3 Le choix des traitements plasma	5
0.4 Les objectifs	5
CHAPITRE 1 : THÉORIE	8
1.1 Définition des propriétés mécaniques	8
1.1.1 L'élasticité	8
1.1.2 La dureté	9
1.1.3 L'adhésion	10
1.2 Caractérisation des propriétés mécaniques	11
1.2.1 L'indentation quasi-statique	11
1.2.2 La rayure	21
1.2.3 La microscopie à force atomique	24
CHAPITRE 2 : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	35
2.1 Les techniques de caractérisation des propriétés mécaniques	35

2.1.1	Les techniques d'indentation	35
2.1.2	Les techniques de rayure	37
2.2	Les dépôts et traitements	39
2.3	Les substrats	41
2.4	Les techniques complémentaires	42
2.4.1	Microscopie à force atomique	42
2.4.2	Microscopie électronique à balayage	42
2.4.3	Profilomètre	42
2.4.4	Spectroscopie des photoélectrons à rayon-X	43
CHAPITRE 3 : PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES SUBSTRATS		44
3.1	Résultats de la micro-indentation	44
3.2	Discussion	47
CHAPITRE 4 : PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES REVÊTEMENTS		49
4.1	Revêtements de SiO_2	49
4.1.1	Résultats de la micro-indentation	49
4.2	Revêtements de $SiN_{1,3}$	53
4.2.1	Résultats de la micro-indentation	54
4.2.2	Résultats de la nano-indentation	55
4.2.3	Résultats de la microrayure	57
4.2.4	Résultats de la microrayure à faible force	58
4.3	Discussion	60
CHAPITRE 5 : PROPRIÉTÉS CHIMIQUES, MICROSTRUCTURALES ET MÉCANIQUES DE SURFACES DE POLYCAR- BONATE TRAITÉES		62
5.1	Propriétés chimiques et microstructurales	62
5.2	Topographie	65
5.3	Résultats de la micro-indentation	67
5.3.1	Effet de la fréquence MW/RF versus MW pour un plasma d'azote	68
5.3.2	Comparaison des plasmas d'azote et d'hélium	69

5.4 Résultats de la micro-indentation à faible force	71
5.5 Résultats de la nano-indentation avec l'AFM	73
5.6 Courbes de force avec l'AFM	76
5.7 Résultats de la microrayure	77
5.8 Résultats de la microrayure à faible force	79
CHAPITRE 6 : DISCUSSION GÉNÉRALE	85
CONCLUSION	88
BIBLIOGRAPHIE	91

LISTE DES TABLEAUX

1.1 Pointes d'indentation	12
2.1 Appareils utilisés pour l'indentation.	36
2.2 Caractéristiques des pointes AFM utilisées pour la caractérisation des propriétés mécaniques.	37
2.3 Appareils utilisés pour la rayure.	37
2.4 Conditions expérimentales des traitements plasma.	40
2.5 Conditions expérimentales des dépôts par PECVD.	41
3.1 Résultats de la micro-indentation du Si, du verre et du PC (Fisherscope H100).	46
4.1 Résultats de la micro-indentation de couches de SiO_2 déposées sur PC traité par plasma de N_2 , sur Si et sur verre (Fisherscope H100).	51
4.2 Résultats de la micro-indentation d'une couche de $SiN_{1,3}$ de $1,5\mu m$ déposée sur Si et verre (Fisherscope H100).	55
4.3 Profondeur de pénétration de la pointe lors de la nano-indentation à différentes forces maximales dans une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC et PC traité par plasma de N_2 et de He (Nanoscope IIIa)	57
4.4 Résultats de la microrayure d'une couche de $SiN_{1,3}$ de $1\mu m$ déposée sur PC traité par plasma de N_2 et de He (LLMST).	59
5.1 Pourcentage atomique de C, O et N dans le PC avant et après traitement.	62
5.2 Identification des pics XPS déconvolus (C(1s), O(1s) et N(1s)), de l'aire exprimée en pourcentage de l'aire totale et des structures chimiques correspondantes.	64
5.3 Résultats de la micro-indentation du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He pendant 1 min (Fisherscope H100).	67
5.4 Résultats de la micro-indentation du PC et PC traité par plasmas de N_2 , de He et de He/N_2 (NHT).	72

LISTE DES FIGURES

1	Modèle de la région interfaciale créée suite au dépôt d'une couche mince par PECVD sur un substrat polymérique prétraité ^[4]	3
2	Gamme de forces des appareils utilisés.	4
3	Charge critique d'un revêtement de $SiN_{1,3}$ déposé sur le polycarbonate traité par différents plasmas.	5
1.1	Courbes de déformation et d'indentation typiques des matériaux dont les comportements sont : a) élastique b) rigide-plastique c) élasto- plastique.	13
1.2	Courbe d'indentation.	15
1.3	Indentation d'un matériau élasto-plastique.	17
1.4	Profondeur de pénétration effective et profondeur de pénétration réelle d'un indenteur imparfait.	19
1.5	Rayure d'une surface.	21
1.6	Schéma d'un AFM.	25
1.7	Calcul de la constante de force des porte-à-faux des pointes AFM.	27
1.8	Modification de la surface du polycarbonate suite à l'application d'une force de contact trop importante (quelques centaines de nN) lors du balayage.	29
1.9	Courbe de force.	31
2.1	Schéma du principe du test de micro-rayure à faible force (LLMST).	38
2.2	Schéma du réacteur plasma à double-fréquence.	39
2.3	Structure chimique du polycarbonate.	41
3.1	Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation (Fisherscope H100) : a) PC b) Si c) verre.	45
4.1	a) Dureté Vickers du PC et d'une couche de SiO_2 de 1,2 μm déposée sur PC traité par plasma de N_2 en fonction de la force appliquée b) Courbes d'indentation pour le calcul de la dureté de la couche de SiO_2 (Fisherscope H100).	50

4.2	Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation (Fisherscope H100) : a) $PC/N_2//SiO_2$ (2,6 μm) b) $Si//SiO_2$ (2,6 μm) c) verre// SiO_2 (2,6 μm).	52
4.3	Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation (Fisherscope H100) : a) $Si/N_2//SiN_{1,3}$ b) verre// $N_2//SiN_{1,3}$	54
4.4	Courbes d'indentation obtenues par nano-indentation du Si et d'une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC et PC traité par plasma de N_2 et de He (NanoScope IIIa).	56
4.5	Dureté sclérométrique d'une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC et PC traité par plasmas de N_2 et de He (MST).	57
4.6	Profils de rayures effectuées à 2 N sur une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC et PC traité par plasmas de He et de He/N_2 (MST).	59
5.1	Pics XPS déconvolus, C(1s), O(1s) et N(1s), du PC non traité et traité par plasma de N_2 et de He pendant 2 minutes.	63
5.2	Images AFM (10 $\mu m \times 10 \mu m$ de NanoScope Dimension 3100 en mode "tapping") : a) PC ; b) PC/N_2 ; c) PC/He	66
5.3	Dureté Vickers du PC traité en fonction de la profondeur de pénétration (Fisherscope H100). Traitements plasmas de N_2 : a) MW b) MW/RF.	69
5.4	Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation du Si, du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He (Fisherscope H100).	70
5.5	Dureté Vickers du PC traité par plasmas MW de N_2 et de He en fonction de la profondeur de pénétration (Fisherscope H100).	71
5.6	Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation à faible force du PC et PC traité par plasmas de N_2 et de He (NHT).	72
5.7	Courbes d'indentation obtenues par nano-indentation du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He et de He/N_2 (Nanoscope IIIa).	73
5.8	Nanodureté du PC et du PC traité par plasmas de N_2 , de He et de He/N_2 (Nanoscope IIIa).	75
5.9	Courbes de force du PC et du PC traité par plasma de N_2 (Topometrix).	77

5.10 Dureté sclérométrique du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He (MST).	78
5.11 Profils de rayures effectuées à 2 N sur PC et PC traité par plasma de He/N_2 (MST) : a) 1 passage b) 20 passages.	79
5.12 Images MEB de rayures à force progressive : a) PC b) PC/N_2 (1 min) c) PC/N_2 (5 min) d) PC/N_2 (15 min) e) Débris sur la surface de PC/N_2 (5 min).	80
5.13 Dureté sclérométrique en fonction de la force du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He (LLMST).	81
5.14 a) Images AFM des rayures effectuées à 3 mN sur PC, PC/N_2 , PC/He et $PC/He/N_2$ b) Profil des rayures.	82
5.15 Images AFM des rayures après 20 passages effectuées à une force sous-critique (1,5 mN) sur PC, PC/N_2 , PC/He et $PC/He/N_2$	83
6.1 Illustration de la variation de la dureté dans un système revêtement/polycarbonate.	87

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

AFM “Atomic Force Microscopy”, microscopie à force atomique
LLMST “Low Load Microscratch Tester”, microrayure à faible force
MST “Microscratch Tester”, microrayure
MW “microwave”, micro-onde
NHT “Nano-hardness Tester”, micro-indentation à faible force
PC polycarbonate
PECVD “Plasma enhanced chemical vapor deposition”, dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
RF radiofréquence
sccm “standard cubic centimeter per second”, centimètre cubique par seconde
VUV “Vacuum Ultraviolet”, photons ultraviolets ($\lambda < 200$ nm)
XPS “X-ray Photoelectron Spectroscopy”, spectroscopie photoélectrique par rayons X

A aire déformée

A_f aire de la couche déformée

A_m aire de contact entre la pointe et la surface mesurée

A_s aire du substrat déformée

d déplacement vertical du porte-à-faux d'une pointe AFM

D diagonale de la marque résiduelle suite à l'indentation

E module d'Young

E_r module d'Young réduit

F force normale appliquée

F_A force d'adhésion

F_c forces capillaires

- F_{max} force normale appliquée maximale
- F_t force tangeantielle
- F_{vw} forces de Van der Waals
- h profondeur de pénétration de la pointe
- h_c profondeur sur laquelle il y a contact entre la pointe et la surface
- h_{eff} profondeur de pénétration effective
- h_f profondeur de la marque résiduelle suite à l'indentation
- h_{lim} profondeur de pénétration à partir de laquelle la géométrie de la pointe n'est plus idéale
- h_{max} profondeur de pénétration de la pointe à la force maximale
- f déplacement vertical de la lame du LLMST
- f_R fréquence de résonance du porte-à-faux
- h_s déplacement vertical de la surface au périmètre du contact
- H dureté
- H_C dureté composite
- H_f dureté de la couche
- H_s dureté du substrat
- H_S dureté sclérométrique
- k constante de force
- k_T, k_R constante de force de porte-à-faux de géométrie triangulaire et rectangulaire
- l largeur d'une rayure
- l_C largeur d'une rayure lors du détachement du revêtement
- l_d distance entre les défauts
- l_g taille des grains
- m^* masse du porte-à-faux
- N_C nombre de passages critique
- r rayon de contact entre deux sphères

R rayons de courbure d'une sphère

R_{elas} retour élastique

S rigidité

S_s sensibilité du photodétecteur de l'AFM

t_p épaisseur du porte-à-faux

V volume des déformations plastiques totales

V_D tension du photodétecteur

V_f volume des déformations plastiques de la couche

V_s volumes des déformations plastiques du substrat

W_A énergie d'adhésion

z déplacement de la céramique piézo-électrique

γ distorsion du matériau

γ_x , γ_y et γ_{xy} énergies de surface des matériaux *x* et *y* en contact et énergie de l'interface

γ_{LV} , γ_{SL} énergies de surface liquide-vapeur et solide-liquide

ϵ facteur de géométrie de la pointe

ε déformation

θ angle de contact entre la pointe et la surface

μ coefficient de friction

ν coefficient de Poisson

σ tension

σ_a contraintes intrinsèques

σ_d résistance à la déformation

σ_t contraintes locales responsables du détachement

τ tension de cisaillement appliquée

INTRODUCTION

Déjà à l'époque des Égyptiens (2 000 ans av. J.-C.) le recouvrement de matériaux avec des couches minces d'or était une pratique courante comme en témoignent les bijoux et les sarcophages, vestiges de cette époque. L'évolution de ces revêtements, originellement décoratifs, en des revêtements fonctionnels (optique, protecteur, barrière de perméation...) découle des avancées technologiques des dernières années dans de nombreux domaines dont l'industrie de l'automobile, l'industrie aérospatiale, la microélectronique, l'optique, l'optoélectronique et les biotechnologies. Les revêtements prennent aujourd'hui la forme de simples couches minces, de multicouches, ou de couches minces composites appliquées à différents matériaux selon l'utilisation.

Pour de nombreuses applications, les critères de sélection des matériaux sont un léger poids et un faible coût. Les polymères sont donc privilégiés au détriment des matériaux traditionnels tels les métaux, les verres et le céramiques. Cependant, les propriétés de surface des polymères, se résumant par une faible énergie de surface, à l'origine de leur mauvaise adhésion, et par une piètre résistance à la rayure et à l'abrasion, restreignent leur emploi. L'apposition de revêtements fonctionnels permet d'améliorer leur résistance surfacique (protecteur), en plus d'étendre leur usage à diverses applications (optique, barrière de perméation...). Puisque les revêtements appliqués aux substrats polymériques doivent répondre à plusieurs exigences, les revêtements multifonctionnels sont des plus pertinents. Notre laboratoire conçoit des revêtements optiques à base de matériaux siliceux, SiO_2 et $SiN_{1,3}$ dont les indices de réfraction sont respectivement bas et élevés, obtenus par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) double fréquence à basse température^[50]. Étant durs et denses, ces revêtements offrent, en plus de propriétés optiques intéressantes, une protection mécanique^[49,67] et une barrière de perméation contre les vapeurs et les gaz^[20,25]. Le substrat polymérique utilisé pour cette étude est le polycarbonate (PC) dont de nombreux usages relèvent entre autre des domaines de l'optique et du stockage de données (CD-ROM).

Toutefois, une limite demeure : la piètre adhésion de surface des polymères. L'adhésion des systèmes revêtement/substrat, de même que leur stabilité et leurs

contraintes, sont les facteurs déterminants de l'efficacité des revêtements.

Différents traitements chimiques ou physiques ont alors été développés afin d'augmenter l'adhésion des surfaces polymériques, sans toutefois affecter les propriétés du volume. Parmi les principaux traitements, on retrouve les traitements chimiques liquides, les traitements mécaniques, l'exposition à des flammes et à des décharges couronnes et les traitements par procédés plasma à basse pression^[36, 37, 45, 69]. De nombreuses modifications de la surface résultent des traitements par procédés plasma. En plus de l'élimination de la couche de contamination, ceux-ci peuvent provoquer la réticulation, l'augmentation de la rugosité, l'augmentation de l'énergie de surface, et la modification de la composition chimique de la surface par l'incorporation de différents groupements chimiques. La présence de ces groupements entraîne la création de liens covalents entre le revêtement et le substrat polymérique^[36, 37, 45, 49, 69]. Ils sont donc très intéressants pour l'amélioration de l'adhésion de surfaces polymériques particulièrement dans le contexte de prétraitements, *in situ*, préalables au dépôt de revêtements par PECVD.

0.1 La création d'une interphase

L'étude, effectuée dans notre laboratoire, des propriétés de revêtements déposés par PECVD sur des surfaces polymériques, révèle la présence d'une région interfaciale, "interphase" (voir figure 1), entre le polymère et le revêtement, dont les propriétés sont différentes de celles du volume^[4, 24, 38, 45, 49]. La formation de cette interphase est due aux effets synergiques des ions énergiques, des radicaux et des photons du plasma avec le substrat polymérique^[45]. Sa présence entraîne une amélioration de l'adhésion entre le polymère et le revêtement^[24, 38, 45, 49]. L'épaisseur de l'interphase telle que mesurée par des techniques optiques^[4, 38] et autres^[24] est d'environ 50-100 nm.

Or, en modifiant la structure et la composition de la surface du polymère, le prétraitement plasma modifie les propriétés de l'interphase créée lors du dépôt de revêtements. Cette modification s'effectue en créant une "interphase" avant que le dépôt ne soit effectué, ce qui change les propriétés de la région interfaciale créée lors du dépôt. En agissant sur la région interfaciale, le traitement plasma permet

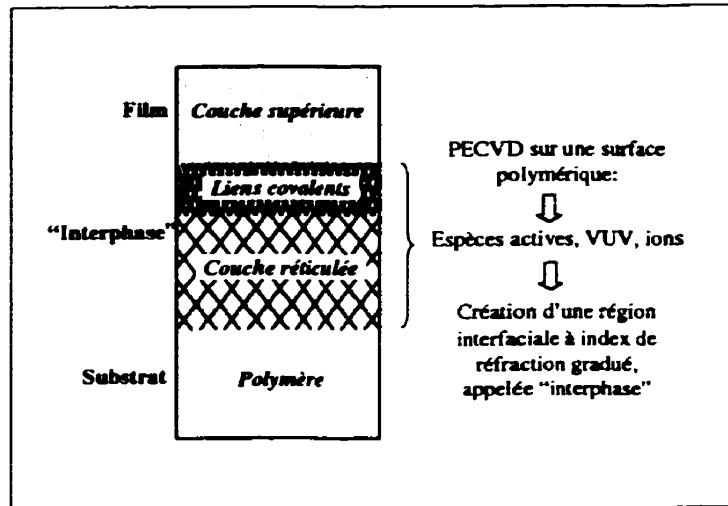


FIG. 1: Modèle de la région interfaciale créée suite au dépôt d'une couche mince par PECVD sur un substrat polymérique prétraité^[4].

donc de faire varier l'adhésion des revêtements siliceux.

Les propriétés de cette interphase sont critiques lorsqu'il s'agit de l'adhésion des systèmes revêtement/substrat. Pour mieux comprendre l'effet du traitement par procédé plasma sur l'adhésion de revêtements sur les polymères, il est essentiel d'étudier la composition, la morphologie et tout particulièrement les propriétés mécaniques (élasticité, dureté, adhésion) de la surface des polymères suite au traitement plasma. Puisque l'épaisseur modifiée suite au traitement et à l'application d'un revêtement, est généralement très mince ($\ll \mu\text{m}$), cette étude requiert des techniques extrêmement sensibles qui permettent la caractérisation des propriétés mécaniques en minimisant la contribution du substrat.

0.2 Les techniques de caractérisation des propriétés mécaniques

De nombreuses techniques ont été développées pour l'étude des propriétés mécaniques des matériaux tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle microscopique. Cependant, peu sont suffisamment sensibles pour limiter l'étude des propriétés mé-

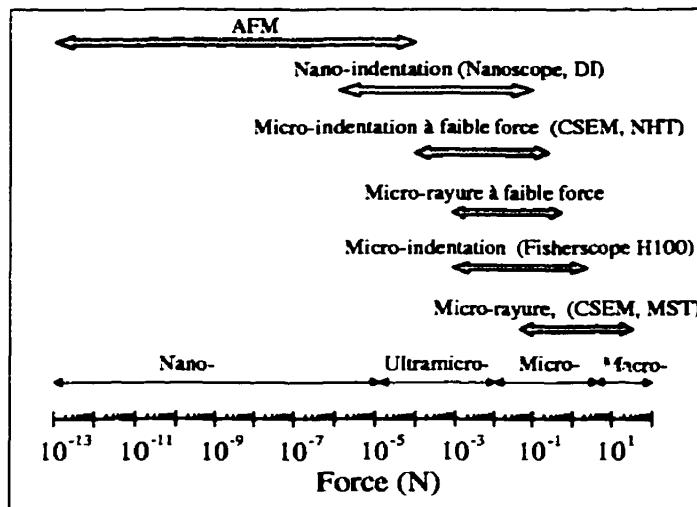


FIG. 2: Gamme de forces des appareils utilisés.

caniques à l'épaisseur modifiée. En effet, afin d'éviter la contribution du substrat lors de la mesure de la dureté d'un film, la profondeur de pénétration de la pointe ne doit pas dépasser 10-25% de l'épaisseur du film [73].

La démarche utilisée au cours de ce projet consiste en une approche multitechnique. Les techniques utilisées sont l'indentation et la rayure avec différentes pointes et différentes gammes de forces, permettant une étude graduelle des propriétés de la région interfaciale de même que la comparaison de chacune des techniques (voir figure 2).

Pour permettre l'étude à l'échelle nanométrique, la microscopie à force atomique (AFM) a été utilisée comme technique d'indentation. Cela constitue une méthode innovatrice dans la mesure où la mission première de l'AFM est bien sûre l'imagerie de surface. Cependant, les images contiennent des informations concernant l'adhésion et la friction entre la pointe et la surface, et l'élasticité et la rigidité de la surface^[8, 18, 26, 46, 59]. L'AFM s'avère donc un outil très prometteur pour l'étude des propriétés mécaniques^[9, 13, 26, 40, 43, 46, 59, 65, 77, 78] et tribologiques^[10, 19, 60] des surfaces, bien que novice dans le domaine.

0.3 Le choix des traitements plasma

L'étude de l'effet de différents traitements plasma sur l'adhésion d'un système particulier, celui d'un revêtement de $SiN_{1,3}$ déposé sur le polycarbonate ($SiN_{1,3}/PC$), a été effectuée en mesurant la force critique (F_C) de ce revêtement. La force critique correspond à la force nécessaire au détachement partiel ou total de la couche de son substrat. La figure 3 représente la variation de la force critique d'un revêtement de $SiN_{1,3}$ déposé sur le polycarbonate exposé à différents plasmas. Cette étude a permis de choisir les traitements plasma à utiliser pour l'optimisation de l'adhésion de revêtements siliceux déposés sur le polycarbonate.

Avec un film mince, les résultats démontrent que les traitements plasma d'argon et d'azote sont plus efficaces. Puis avec un film plus épais, les résultats attestent que l'efficacité des plasmas d'hélium et d'hélium/azote (plasmas d'hélium et d'azote appliqués successivement) est comparable à celle du plasma d'azote. Dans la mesure où seule l'augmentation de l'adhésion est pertinente, il est important de noter qu'elle n'est pas comparable pour des films d'épaisseurs différentes. Pour ce travail, les traitements plasmas choisis sont ceux des plasmas d'azote, d'hélium et d'hélium/azote.

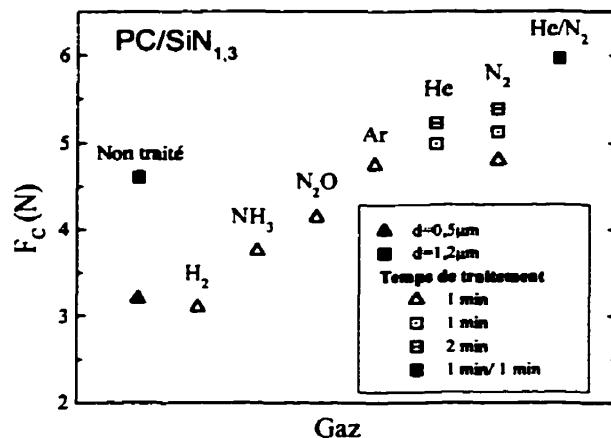


FIG. 3: Charge critique d'un revêtement de $SiN_{1,3}$ déposé sur le polycarbonate traité par différents plasmas.

0.4 Les objectifs

Ce projet vise l'étude des propriétés mécaniques de revêtements siliceux déposés sur un substrat polymérique (polycarbonate) afin d'optimiser l'adhésion de ces revêtements et donc leur efficacité. Pour déterminer les conditions de traitement menant à une adhésion optimale, il est important d'établir une corrélation entre les modifications survenues dans la région interfaciale lors des traitements, et l'adhésion et la résistance à la rayure des revêtements.

Les objectifs de ce projet sont donc :

1. La caractérisation détaillée des propriétés chimiques, microstructurales et mécaniques de la région interfaciale créée suite aux traitements plasma (N_2 , He , He/N_2).
2. La comparaison des différentes techniques de caractérisation des propriétés mécaniques utilisées, et l'évaluation des possibilités de l'AFM comme technique de mesure des propriétés mécaniques de surfaces et des revêtements.

Dans un premier temps, on retrouve dans ce mémoire la définition des propriétés mécaniques étudiées de même que les notions de base requises pour l'étude de ces propriétés, par le biais de l'indentation et de la rayure. Le fonctionnement de l'AFM est décrit afin d'expliquer son usage dans le domaine de la caractérisation des propriétés mécaniques. Dans le chapitre 2 portant sur la méthodologie, on procède à la présentation des expérimentations effectuées. Une importance moindre est accordée à la description du système de dépôt et à la préparation des échantillons. La présentation des résultats est répartie en trois chapitres. Le chapitre 3 est consacré à l'analyse des propriétés mécaniques des substrats utilisés (Si, verre, PC). Puis, le chapitre 4 est dédié à la caractérisation mécanique de deux revêtements (SiO_2 et $SiN_{1,3}$) déposés sur différents substrats. Finalement, le chapitre 5 renferme le cœur de ce travail, il présente les résultats d'une caractérisation mécanique, chimique et microstructurale détaillée de la surface du polycarbonate suite aux trois traitements plasma énumérés ci-haut.

Notons que des résultats de ces travaux découle la publication de deux articles :

- S. Dahl, D. Rats, J. Von Stebut, L. Martinu and J. E. Klemburg-Sapieha, *Micro-Mechanical Characterization of Plasma Treated Polymers*, *Thin Solid*

Films, sous presse.

- S. Dahl and J. E. Klemberg-Sapieha, *Nano-Scale Mechanical Characterization of Plasma Treated Polymer Surfaces*, Plasma Deposition and Treatment of Polymers, Materials Research Society Proceedings, 511, Warrandale, (1999).

CHAPITRE 1

THÉORIE

1.1 Définition des propriétés mécaniques

Avant même que ne lui soit vouée toute fonction, la propriété d'un revêtement la plus importante est sans contredit son adhésion. De plus, selon l'application, d'autres propriétés mécaniques peuvent jouer un rôle important et ce tout particulièrement dans le contexte de revêtements protecteurs. Ces travaux sont limités à l'étude des propriétés mécaniques les plus pertinentes pour la caractérisation des revêtements. On retrouve les propriétés élastiques (module de Young (E), module de cisaillement et coefficient de Poisson (ν)), la dureté (H), et finalement l'adhésion. L'étude des propriétés élastiques et de la dureté de la surface des substrats polymériques est particulièrement importante puisqu'elles sont critiques pour l'adhésion des revêtements.

1.1.1 L'élasticité

C'est au 17ième siècle que Robert Hooke énonça la loi, concernant la déformation des corps élastiques, qui stipule que pour les petites déformations, n'excédant pas la limite d'élasticité du matériau, "l'allongement est proportionnel à la force" .

La constante d'élasticité, qui porte aussi le nom de module de Young, correspond au facteur de proportionnalité entre la tension appliquée (σ) à un matériau et la déformation (ε) qui y est générée tel qu'énoncé par la loi de Hooke pour des matériaux homogènes isotropes^[74] :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.1)$$

Le module de cisaillement correspond au facteur de proportionnalité entre la cission appliquée (τ) et le cisaillement du matériau (γ)^[74].

Le coefficient de Poisson correspond au rapport entre l'allongement d'un matériau suite à l'application d'une tension et les contractions qui apparaissent dans

les directions opposées^[74]. Sa valeur est typiquement inférieure à 0,5.

Lorsqu'une pression hydrostatique est appliquée à un cristal isotrope ou un matériau amorphe, on obtient $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon$. La relation entre la contrainte et la déformation s'exprime alors comme suit :

$$\sigma = \frac{E}{(1 - 2\nu)}\varepsilon \quad (1.2)$$

Il existe de nombreuses techniques de mesure du module de Young pour des matériaux volumiques homogènes. Ces techniques sont divisées en deux catégories ; les techniques quasi-statiques basées sur la mesure de la déformation d'un matériau sous tension et les techniques dynamiques basées sur la fréquence de résonance ou la propagation d'ondes dans un matériau sous tension^[8].

Cependant, dans le cas de couches minces, la mesure du module de Young est plus complexe, particulièrement lorsque la couche ne peut être retirée du substrat et être caractérisée individuellement^[8].

1.1.2 La dureté

La dureté correspond à la résistance à la pénétration d'un matériau. La valeur de la dureté est obtenue par le rapport de la force normale (F) et l'aire déformée (A)^[8] :

$$H = \frac{F}{A} \quad (1.3)$$

Dans le cas de matériaux cristallins ou polycristallins, la dureté des matériaux est influencée par leur microstructure. La contrainte nécessaire au déplacement d'une dislocation est inversement proportionnelle à la distance entre les défauts (l_d) (précipités, joints de grains ou autres dislocations). La résistance à la déformation (σ_d), donnée par l'équation de Hall-Petch, est inversement proportionnelle à la taille des grains (l_g)^[61] :

$$\sigma_d = \sigma_a + K l_g^{-1/2} \quad (1.4)$$

où σ_a correspond aux contraintes de friction du réseau et K est une constante du matériau. L'équation 1.4 est valable pour les couches minces comme pour les matériaux massifs. Dans le cas des couches minces, les valeurs de l_d et de l_g sont

comparables à l'épaisseur de la couche. Les films minces cristallins et polycristallins présentent donc une plus grande résistance aux dislocations et à la déformation que les films plus épais.

Les techniques de mesure de la dureté se regroupent en trois catégories : les techniques d'indentation quasi-statique, les techniques d'indentation dynamique et la rayure^[75]. L'indentation quasi-statique est de loin la technique la plus utilisée. La dureté est évaluée à partir de la pression sous l'indenteur telle qu'exprimée par l'équation 1.3. Lors de l'indentation dynamique, la dureté est évaluée à partir de l'énergie à l'impact et la taille de la marque. Alors que lors de la rayure, qui est la plus vieille de ces techniques, la dureté est évaluée à partir de la force normale appliquée et de la largeur de la rayure.

1.1.3 L'adhésion

L'adhésion correspond, selon "l'American Society for Testing and Materials" (ASTM) à l'état dans lequel deux surfaces sont retenues ensemble par des forces à l'interface qui peuvent être des forces de valence ou à l'emboîtement mécanique de deux surfaces, ou les deux.

La force d'adhésion (F_A) s'exprime en N/m^2 et correspond à la difficulté rencontrée pour séparer deux morceaux de matière qui sont réunis par une surface commune. On parle de rupture cohésive lorsque le bris se produit dans le substrat et de rupture adhésive lorsqu'il se produit à l'interface du substrat et de la couche^[61].

Du point de vue thermodynamique, le travail d'adhésion (W_A) correspond à l'énergie nécessaire pour séparer deux surfaces.

$$W_A = \gamma_x + \gamma_y - \gamma_{xy} \quad W_A > 0 \text{ (adhésion)} \quad W_A < 0 \text{ (non-adhésion)} \quad (1.5)$$

où γ_x et γ_y sont les énergies de surface du substrat et de la couche et γ_{xy} est l'énergie de l'interface.

Il existe plusieurs mécanismes possibles en cause dans le phénomène de l'adhésion. Quatre sont pertinents dans le cas de l'adhésion appliquée à une surface polymérique : l'engrenage mécanique sur une surface rugueuse, la formation d'une

couche faiblement liée à la surface, la formation de liens chimiques et la formation de liens électrostatiques^[57]. Un de ces mécanismes, ou une combinaison de plusieurs, détermine l'adhésion d'une couche mince sur un polymère.

La quantification de la force d'adhésion est néanmoins complexe. Il existe deux approches possibles, soit l'approche microscopique par la mesure des liens et interactions à l'interface, soit l'approche macroscopique par l'évaluation de la qualité du système couche/substrat et son énergie de séparation. Cette dernière approche renferme de nombreux tests dont ceux de rayure, de traction et de pelage^[61].

1.2 Caractérisation des propriétés mécaniques

La caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux au cours de ce projet a été effectuée par des techniques d'indentation et de rayure. Les principes de base ainsi que les modèles théoriques les plus appropriés pour les revêtements durs sur substrats polymériques sont présentés.

1.2.1 L'indentation quasi-statique

Le principe des tests d'indentation consiste à pénétrer la surface d'un matériau à l'aide d'un indenteur appliqué avec une force et une vitesse déterminées, et à évaluer la nature de la déformation ainsi que l'aire de la surface déformée.

Les indenteurs sont constitués de matériaux durs, plus durs que le matériau testé. On utilise généralement le diamant. De plus, ils doivent être d'une forme bien définie. Les indenteurs sont disponibles avec différentes géométries : sphérique, conique ou pyramidale (voir tableau 1.1). Les indenteurs coniques (Rockwell) présentent différents rayons de courbure.

La définition de l'aire déformée utilisée pour le calcul de la dureté varie selon la géométrie de la pointe. Pour les tests de dureté classiques, l'aire déformée correspond à l'aire de contact entre la pointe et la surface (Brinell et Vickers) ou à l'aire de contact projetée (Knoop et Berkovich)^[8]. Le calcul de la dureté étant effectué à partir de l'aire déformée (voir équation 1.3), la valeur de la dureté dépend de la géométrie de l'indenteur causant la déformation. On parle alors de dureté Vickers H_V , de dureté Knoop H_K , de dureté Berkovich H_B ...

Type	Géométrie	Angle entre les faces	Aire de contact projetée
Brinell	sphère		
Berkovich	pyramide triangulaire	65, 3°	$23,76h_c^2$ ^[8]
Pointe AFM	pyramide triangulaire	60°	$0,8h_c^2$
Vickers	pyramide à base carrée	136°	$24,5h_c^2$ ^[8]
Knoop	pyramide à base losange		

TAB. 1.1: Pointes d'indentation

Le choix de la géométrie de la pointe repose sur la nature du matériau testé et sur la force appliquée.

Il existe deux façons d'évaluer l'aire déformée, soit en visualisant la marque à la surface, soit en procédant à une mesure *in situ* de la profondeur de pénétration. Lorsque la force appliquée est suffisamment importante, la déformation à la surface peut facilement être vue par la microscopie optique. L'aire déformée, projetée ou courbe, est donc facilement calculée. Cependant, lorsque l'on s'intéresse à la dureté de surfaces traitées ou de couches minces, la force avec laquelle la pointe est appliquée doit être réduite afin de limiter la profondeur de pénétration de la pointe. On parle alors de micro- (mN) voir même de nano- indentation (μN). Les termes micro- et nano- font référence à la profondeur de pénétration de la pointe qui est typiquement de l'ordre des μm et des nm respectivement. Pour contrer les problèmes engendrés par la visualisation de la marque à de telles forces, on procède lors de l'indentation à la mesure *in situ* de la profondeur de pénétration et de la force appliquée (appelée en anglais "depth-sensing indentation"); cela permet de tracer une courbe d'indentation (voir figure 1.2). Cette courbe, composée de deux parties (charge et décharge), permet d'évaluer la dureté et le module de Young du matériau testé. L'allure de la courbe dépend du comportement des matériaux à l'indentation.

1.2.1.1 Comportement des matériaux

Lorsque soumis à des tests d'indentations, les matériaux adoptent un comportement élastique, rigide-plastique ou élasto-plastique. Pour un solide de nature élastique la déformation, uniquement élastique, dépend de son module de Young

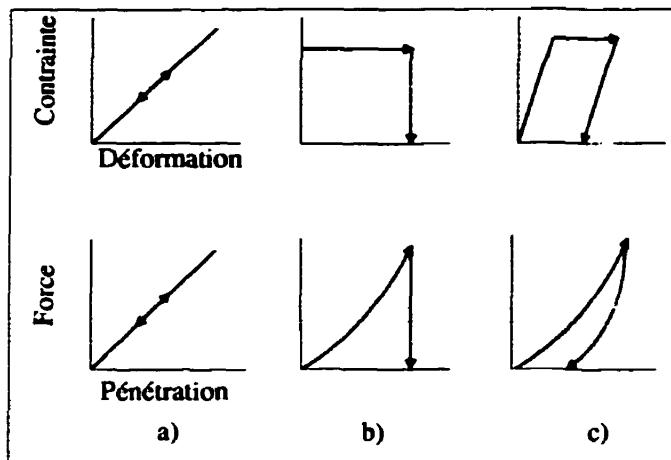


FIG. 1.1: Courbes de déformation et d'indentation typiques des matériaux dont les comportements sont : a) élastique b) rigide-plastique c) élasto- plastique.

(figure 1.1 a)). L'indentation ne laisse aucune empreinte. Les solides au comportement rigide-plastique subissent une déformation plastique considérable par rapport à la déformation élastique qui elle est négligeable. La déformation plastique est définitive (figure 1.1 b)). Toutefois, pour un solide au comportement élasto-plastique, le matériau subit d'abord une déformation élastique, jusqu'à ce que la limite d'élasticité soit atteinte, puis apparaît une déformation plastique (figure 1.1 c)). À la décharge se produit un retour de la déformation élastique alors que la déformation plastique demeure. Un quatrième comportement possible est celui des matériaux fragiles qui se fracturent une fois leur limite d'élasticité atteinte.

1.2.1.2 Aire de contact

Le calcul de l'aire déformée, à partir de la mesure in situ de la profondeur de pénétration, requiert une connaissance précise de la géométrie de l'indenteur mais aussi, une connaissance de l'aire de contact entre la pointe et la surface. Plusieurs modèles permettent de calculer l'aire de contact entre une pointe et une surface subissant une déformation élastique. Cependant, la modélisation de l'aire de contact

lors d'une déformation plastique est un problème beaucoup plus complexe. Incorporer les déformations plastiques aux modèles des déformations élastiques existants s'avère tout aussi ardu puisque les équations constitutives sont non linéaires et de nombreux paramètres du matériau doivent être introduits (limite d'élasticité, coefficient de consolidation...)[62].

Un premier modèle du contact élastique entre un indenteur asymétrique et un corps élastique a été développé par Boussinesq à la fin du 19^{ème} siècle. Dans ce modèle, les contraintes et la déformation sont obtenues à partir de la théorie du potentiel[62]. Cette méthode a été utilisée par la suite pour des indenteurs de différentes géométries.

Un second modèle, celui de Hertz, a été développé à la même période. Hertz analyse le contact élastique entre deux sphères de rayons différents (R_1, R_2) et de modules de Young différents (E_1, E_2). En posant $R_1 = \infty$ et $R_2 = R$, pour une profondeur de pénétration h , on obtient le rayon de contact r suivant[62, 77] :

$$r = (Rh)^{1/2} \quad (1.6)$$

Finalement, un troisième modèle, celui de Sneddon, complète la liste des principaux travaux dans le domaine. C'est avec ce modèle de l'aire de contact élastique que l'analyse des propriétés mécaniques des matériaux à partir des courbes d'indentation est effectuée. Sneddon analyse le contact élastique entre un paraboloïde de révolution et une surface plane. Son modèle permet d'établir le lien entre la force appliquée et la profondeur de pénétration lors d'une indentation[72] :

$$F = \frac{\xi E}{1 - \nu^2} h^m \quad (1.7)$$

où ξ et m sont des constantes qui dépendent de la géométrie du contact. Par exemple $m = 1$ pour un cylindre plat, $m = 1,5$ pour une sphère ou un paraboloïde de révolution et $m = 2$ pour un cône.

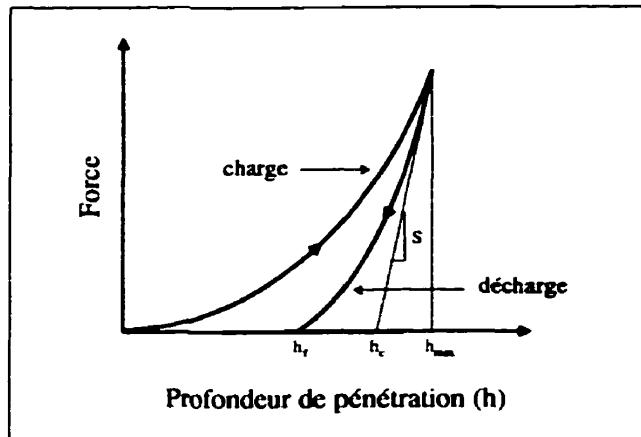


FIG. 1.2: Courbe d'indentation.

1.2.1.3 Calcul du module de Young, de la dureté et du retour élastique

Le cas le plus général, c'est-à-dire celui des matériaux élasto-plastiques, est étudié pour l'analyse des courbes d'indentation.

Lors de la charge apparaissent des déformations élastique et plastique. Toutefois la partie supérieure de la courbe de décharge correspond à un phénomène essentiellement élastique. La non-linéarité de cette courbe est due à une variation de l'aire de contact lors de la déformation plastique. Le module de Young peut donc être obtenu à partir de la pente de la partie supérieure de la courbe de décharge^[62] :

$$S = \frac{dF}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (1.8)$$

où S est la raideur mesurée expérimentalement, E_r le module de Young réduit et A l'aire de contact projetée mesurée à la force maximale. Cette équation est applicable à tous les types d'indentateurs (des paraboloïdes de révolution aux pyramides)^[62]. Le module de Young réduit est défini par :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (1.9)$$

où E et ν sont les constantes élastiques de la surface et E_i et ν_i sont celles de l'indenteur.

La dureté est obtenue par le rapport de la force appliquée et de l'aire déformée plastiquement (voir équation 1.3).

Le retour élastique (R_{elas}) peut être calculé à partir des courbes d'indentation :

$$R_{elas} = \frac{h_{max} - h_f}{h_{max}} \quad (1.10)$$

où h_{max} est la profondeur de pénétration maximale (à F_{max}) et h_f la profondeur résiduelle de la marque une fois le cycle d'indentation terminé (voir figure 1.2).

Le calcul du module de Young nécessite la connaissance de l'aire de contact entre la pointe et la surface à la force maximale. Notons que l'aire de contact à la charge maximale peut aussi être utilisée pour le calcul de la dureté lorsque l'aire déformée résiduelle ne peut être évaluée.

L'aire de contact entre la pointe et la surface peut être calculée à partir de la profondeur de contact (h_c), sachant que $A = Bh_c^2$ (B est le facteur de géométrie de la pointe). Pour les différents indenteurs utilisés, l'expression de l'aire de contact projetée en fonction de la profondeur de contact est présentée au tableau 1.1. La profondeur de contact est obtenue à partir des courbes d'indentation. Sa définition dépend du modèle utilisé pour l'analyse des courbes d'indentation. Deux modèles appliqués à des matériaux élasto-plastiques sont présentés ici :

- Modèle de Doerner et Nix^[27]

Selon le modèle développé par Doerner *et al.*, le tiers supérieur de la courbe de décharge est linéaire. La pente de cette partie linéaire permet de déterminer la rigidité de la surface. La profondeur de contact est obtenue par l'intersection de la tangente du tiers supérieur de la courbe de décharge et de l'axe des abscisses.

- Modèle de Oliver et Pharr^[62]

Selon le modèle développé par Oliver *et al.*, présenté à la figure 1.3, la profondeur de contact correspond à la distance verticale sur laquelle il y a contact lors de la décharge. En effet, lors de la décharge la surface indentée adopte la forme de l'indenteur et la maintient jusqu'à ce qu'une certaine profondeur

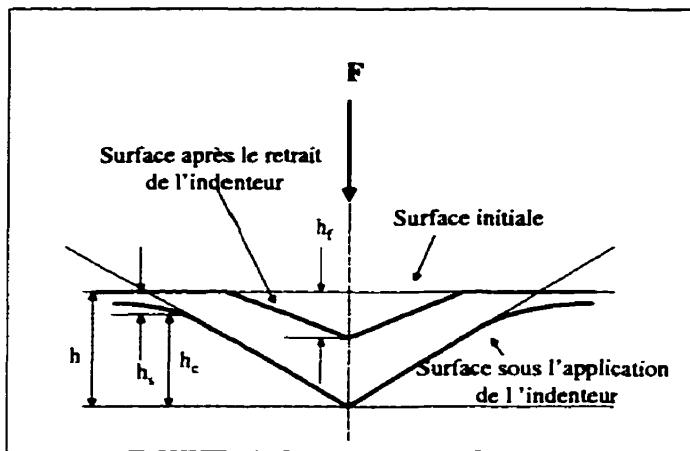


FIG. 1.3: Indentation d'un matériau élasto-plastique.

soit atteinte ; on la nomme profondeur de contact h_c .

Tel que démontré à la figure 1.3, h est le déplacement total effectué, h_s le déplacement vertical de la surface au périmètre du contact et :

$$h = h_c + h_s \quad (1.11)$$

Pour le calcul de h_c il faut donc connaître la valeur de h_s , à une profondeur h donnée. Selon le modèle de l'aire de contact développé par Sneddon, la profondeur de la déformation de la surface à l'extérieur de la surface de contact est déterminée par l'expression suivante [72] :

$$h_s = \epsilon(h) = \epsilon \frac{F}{S} \quad (1.12)$$

où ϵ est un facteur de géométrie, F et S sont la force appliquée et la raideur du matériau. Selon Oliver, le tiers supérieur de la courbe de décharge n'est pas linéaire. La raideur est alors déterminée à partir de la pente à la force maximale. Or, pour un matériau élasto-plastique h correspond à la somme des déplacements élastique et plastique. Afin de respecter les hypothèses d'un

contact purement élastique avancées par Sneddon, l'expression $(h - h_f)$ apparaît au lieu de h :

$$h_s = \epsilon(h - h_f) = \epsilon \frac{F}{S} \quad (1.13)$$

À la force maximale, on obtient donc :

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{F_{max}}{S} \quad (1.14)$$

$\epsilon = 0,72$ pour un indenteur conique et $\epsilon = 1$ pour un indenteur cylindrique^[62]. Toutefois, les valeurs de dureté obtenues à partir de cette expression risquent de différer de celles obtenues par une mesure directe de l'aire déformée résiduelle puisque seule une fraction de l'aire de contact calculée sous la charge maximale engendre une déformation plastique, donc résiduelle. L'aire de contact résiduelle observée peut alors être plus petite que l'aire de contact calculée sous la charge maximale ; cette dernière étant causée en réalité par des déformations élastique et plastique.

1.2.1.4 Limites de validité des modèles pour le calcul du module de Young et de la dureté

La géométrie des indenteurs pyramidaux (Berkovich, Vickers, Knoop) n'est jamais parfaite. Leur extrémité est généralement arrondie. Lorsque la profondeur de pénétration est très faible, la valeur obtenue à partir de l'expression de l'aire de contact, développée ci haut pour une géométrie parfaite, est inférieure à l'aire de contact réelle. Le module de Young et la dureté sont alors surestimés.

Pour des indentations superficielles, différentes solutions permettent de tenir compte des imperfections de la pointe.

Une première solution consiste à caractériser l'indenteur en déterminant sa profondeur effective (h_{eff}). La profondeur effective étant la profondeur nécessaire à un indenteur parfait, c'est-à-dire dont la géométrie est idéale, pour obtenir une aire de contact projetée égale à celle obtenue par un indenteur réel (h) (voir figure 1.4). Elle peut être obtenue en indentant un matériau mou créant des empreintes de taille suffisamment importante pour être vues. Connaissant le facteur de géométrie

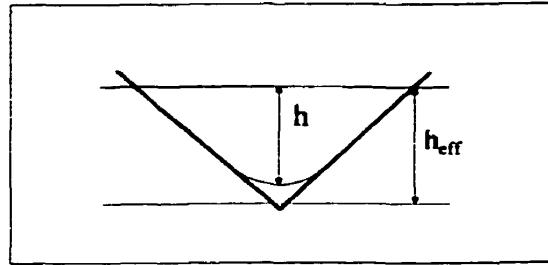


FIG. 1.4: Profondeur de pénétration effective et profondeur de pénétration réelle d'un indenteur imparfait.

(B) propre à l'indenteur, on obtient :

$$h_{eff} = \left(\frac{A_m}{B} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

où A_m est l'aire de contact projetée mesurée de l'empreinte.

Le cas échéant, une seconde solution consiste à observer l'extrémité de l'indenteur afin de déterminer le rayon de courbure. En considérant une géométrie sphérique, l'aire projetée peut être calculée par :

$$A = \pi(2rh_c - h_c^2) \quad \text{si } h_c \leq h_{lim} \quad (1.16)$$

La profondeur de pénétration limite h_{lim} est déterminée par le rayon de courbure et l'angle d'ouverture de l'indenteur.

1.2.1.5 Calcul de la dureté de couches minces

Tel que mentionné plus haut, la profondeur de pénétration de l'indenteur doit être limitée pour la mesure des propriétés mécaniques d'une couche mince. Le rapport limite entre la profondeur de pénétration et l'épaisseur de la couche varie selon les propriétés de la couche et du substrat. Le cas le plus sensible étant celui

d'une couche dure sur un substrat mou. Lorsque la profondeur de pénétration excède celle préconisée, la dureté mesurée est une dureté composite (H_C), c'est-à-dire un mélange de la dureté du substrat (H_s) et de celle de la couche (H_f).

La description d'un modèle analytique permettant d'évaluer les contributions de chacune des parties de la dureté composite, requiert une connaissance détaillée des comportements plastique et élastique de la couche et du substrat, de même qu'une connaissance des propriétés interfaciales et de la friction entre l'indenteur et la couche. Trois modèles ont été développés^[8, 35].

Le premier modèle, basé sur une loi des mélanges des volumes déformés, exige la connaissance du rapport des volumes de la couche et du substrat déformés plastiquement^[70] :

$$H_C = H_f \frac{V_f}{V} + H_s \frac{V_s}{V} \quad (1.17)$$

où V_f et V_s sont les volumes des déformations plastiques de la couche et du substrat respectivement et $V = V_f + V_s$.

Le second modèle, développé grâce à la méthode des éléments finis, nécessite la connaissance du rapport entre la profondeur de pénétration et l'épaisseur de la couche, du module de Young et de la limite d'élasticité^[6, 7].

Le troisième modèle, basé sur une loi des mélanges de l'aire déformée, ne requiert que la connaissance du rapport de la profondeur de pénétration et de l'épaisseur de la couche^[35] :

$$H_C = H_f \frac{A_f}{A} + H_s \frac{A_s}{A} \quad (1.18)$$

où A_f et A_s sont les aires déformées de la couche et du substrat respectivement et $A = A_f + A_s$. A_f et A_s peuvent être exprimées en fonction de la profondeur de pénétration et de l'épaisseur de la couche, connaissant le rapport de la diagonale (D) de l'aire déformée et de la profondeur de pénétration. Pour un indenteur de type Vickers $D = 7h_c$, on obtient donc :

$$H_f = H_s + \frac{H_C - H_s}{2Ct/h_c - C^2(t/h_c)^2} \quad \begin{array}{ll} \text{si } H_f > H_s, & C = 2\sin^2 11^\circ \\ \text{si } H_f < H_s, & C = 2\sin^2 22^\circ \end{array} \quad (1.19)$$

où t est l'épaisseur du film.

1.2.2 La rayure

Le test de rayure a été développée par Friedrich Mohs qui en 1822 établissait une échelle semi-quantitative de dureté à partir des mesures effectuées sur dix minéraux (du talc au diamant).

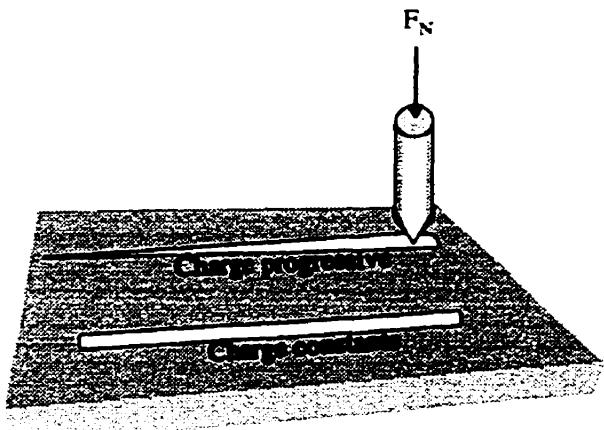


FIG. 1.5: Rayure d'une surface.

Le principe de ce test consiste à rayer la surface d'un matériau à l'aide d'une pointe très dure en appliquant une charge constante ou croissante, tel que présenté à la figure 1.5. La rayure d'un matériau permet de déduire la dureté sclérométrique (H_S), le coefficient de friction (μ), la résistance à la rayure avec le nombre de passages critique (N_C) et l'adhésion d'une couche à un substrat avec la force normale critique (F_C).

1.2.2.1 Calcul de la dureté, du coefficient de friction et de l'adhésion

La dureté sclérométrique est calculée à partir de la largeur des rayures. Elle est obtenue par le rapport de la force normale appliquée et l'aire déformée (voir équation 1.3). Toutefois, l'aire déformée dans cette équation est celle de la moitié avant de l'extrémité sphérique de la pointe, puisque l'on suppose que seule cette

partie est responsable de la déformation^[12]. La mesure de la largeur du trait (l) produit lors de la rayure permet de calculer l'aire déformée, connaissant la forme de la pointe. L'expression de la dureté sclérométrique obtenue avec une pointe Rockwell est^[12] :

$$H_S = \frac{8F}{\pi l^2} \quad (1.20)$$

Le coefficient de friction est obtenu par le rapport de la force tangentielle (F_t) et la force normale appliquée tout au long de la rayure^[8, 22] :

$$\mu = \frac{F_t}{F} \quad (1.21)$$

Le nombre de passages critique est défini comme le nombre de passages, sur une même rayure, nécessaire à l'endommagement de la surface, c'est-à-dire à la rupture du revêtement ou de la surface traitée.

Néanmoins, le principal intérêt de la rayure pour la caractérisation de revêtements réside dans sa capacité à évaluer la tenue mécanique, ou encore l'adhésion, d'une couche sur son substrat. Lors du choix de la technique utilisée, il faut s'assurer que la rupture apparaisse à l'interface et non dans le substrat ou dans la couche ; la rupture doit être adhésive et non cohésive tel que décrit à la section 1.1.3, page 10. La rayure est donc un test d'adhésion bien adapté aux revêtements très minces.

L'adhésion d'une couche peut être évaluée à partir de la force normale critique F_C . Celle-ci est mesurée lors d'une rayure effectuée avec une charge progressive ou lors de mesures à plusieurs forces constantes successives. Cette force critique correspond à la force nécessaire au détachement partiel ou total de la couche de son substrat. Différentes techniques, dont l'observation à l'aide de microscopes optique ou électronique et l'émission d'ondes acoustiques, sont utilisées afin de déterminer la force normale critique. L'enregistrement de l'émission acoustique s'avère particulièrement intéressante dans le cas de couches dures et fragiles, déposées sur un substrat moins dur, puisque la rupture du revêtement s'accompagne alors d'une brusque augmentation de l'émission acoustique, due à la libération soudaine de l'énergie élastique accumulée pendant la déformation^[22].

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour l'évaluation quantitative

de l'adhésion à partir des tests de rayure. Seuls les principaux seront brièvement mentionnés.

Un premier modèle, celui de Benjamin et Weaver, est basé sur les théories de l'indentation des matériaux rigide-plastiques^[3].

Un second modèle, celui de Laugier, exprime l'adhésion en fonction de l'énergie de déformation libérée lors de l'enlèvement de la couche^[41, 42]. Il suppose que cette énergie provient de l'énergie de surface nécessaire à la formation d'une fissure à l'interface couche-substrat et qu'elle est égale à l'énergie dégagée lors de la déformation plastique du substrat :

$$W_A = \frac{\sigma_t^2 t}{2E_f} \quad (1.22)$$

où σ_t correspond aux contraintes locales responsables du détachement et E_f est le module de Young de la couche. Cependant, les équations utilisées par Laugier pour le calcul de σ_t ne réfèrent qu'à des déformations élastiques. Son modèle n'est donc pas valable pour les matériaux élasto-plastiques.

Finalement un troisième modèle, développé par Bull, Burnett et Rickerby, fait suite aux travaux de Laugier en tenant compte des contraintes à l'origine de déformations élastiques et plastiques^[15, 16]. Dans un premier temps, Burnett et Rickerby ont identifié trois composantes distinctes des contraintes locales responsables du détachement de la couche :

- contrainte d'indentation plastique et élastique ;
- contrainte interne de la couche ;
- contrainte provenant du frottement.

Bull a ensuite exprimé chacune de ces contraintes en terme de leur contribution au coefficient de friction de la surface mesuré.

En supposant encore une fois que seule l'aire de la moitié avant de la pointe cause la déformation de la surface, la force normale critique, lorsqu'elle est exprimée en fonction des contraintes locales responsables du détachement de la couche, correspond à^[16] :

$$F_C = \frac{\pi l_C^2 \sigma_t}{8} \quad (1.23)$$

où l_C correspond à la largeur de la rayure lors du détachement.

En combinant les équations 1.22 et 1.23 on obtient une expression du travail d'adhésion en fonction de la force normale critique :

$$W_A = \frac{t}{2E_f} \left(\frac{8F_C}{\pi l_C^2} \right)^2 \quad (1.24)$$

Toutefois, la force normale critique dépend de plusieurs paramètres, dont le rayon de courbure de la pointe, le taux de chargement, les propriétés mécaniques de la couche et du substrat, l'épaisseur de la couche, les contraintes internes de la couche et le coefficient de friction entre la couche et la pointe. Le travail d'adhésion tel que décrit à la section 1.1.3, page 10, n'en demeure pas moins difficile à évaluer.

1.2.3 La microscopie à force atomique

L'AFM a été utilisée comme technique d'indentation pour la caractérisation des propriétés mécaniques, mais aussi pour visualiser la topographie de la surface et les rayures effectuées par la microrayure à faible force. La caractérisation des propriétés mécaniques a été effectuées avec les courbes des forces subites par la pointe en fonction du déplacement de la céramique piézo-électrique supportant la pointe. Ces courbes sont appelées "courbes de force".

Une description des principes et des différents modes de fonctionnement de l'AFM permet de comprendre les possibilités de ce microscope en tant que technique d'indentation.

1.2.3.1 Principes de fonctionnement

L'AFM est une technique de caractérisation des matériaux très récente. Sa création découle de l'invention de la microscopie à effet tunnel (STM) en 1981 par Binning, Rohrer, Gerber et Weibel chez IBM à Zurich en Suisse^[17]. Cette invention prometteuse a d'ailleurs valu à Binning et Rohrer le Prix Nobel de Physique en 1986^[17]. Le STM est donc le prédecesseur d'une nouvelle génération de microscopes : les microscopes à sonde balayante (SPM, en anglais "Scanning Probe microscope"). L'avènement du STM révolutionne le monde de la microscopie en créant un nouveau type de microscopie basée sur l'interaction d'une pointe avec

la surface d'un échantillon, et non plus seulement sur l'interaction d'un faisceau lumineux ou électronique avec l'échantillon. Le STM étant limité à l'étude de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs, en 1986 Binning, Quate et Gerber ont développé l'AFM qui permet l'étude de tous types de matériaux, des conducteurs aux isolants^[8, 17]. Ce microscope est maintenant le plus utilisé des SPM. Depuis, de nombreux autres SPM ont été développés à partir de ces deux systèmes pionniers.

Le principe de base de la microscopie à force atomique relève de l'interaction entre une pointe fine et la surface d'un échantillon. Les différentes forces de répulsion et d'attraction présentes entre la pointe et la surface font fléchir l'extrémité libre du porte-à-faux supportant la pointe (voir figure 1.6). La nature répulsive ou attractive et l'intensité de ces forces dépendent de la distance entre la pointe et la surface. L'amplitude de la flexion du porte-à-faux varie en fonction de l'intensité des forces agissant sur la pointe, donc de la distance entre la pointe et la surface, et obéit à la loi de Hooke : la force nécessaire à un déplacement (d) étant égale à $F = -kd$ où k est la constante de force du porte-à-faux^[17].

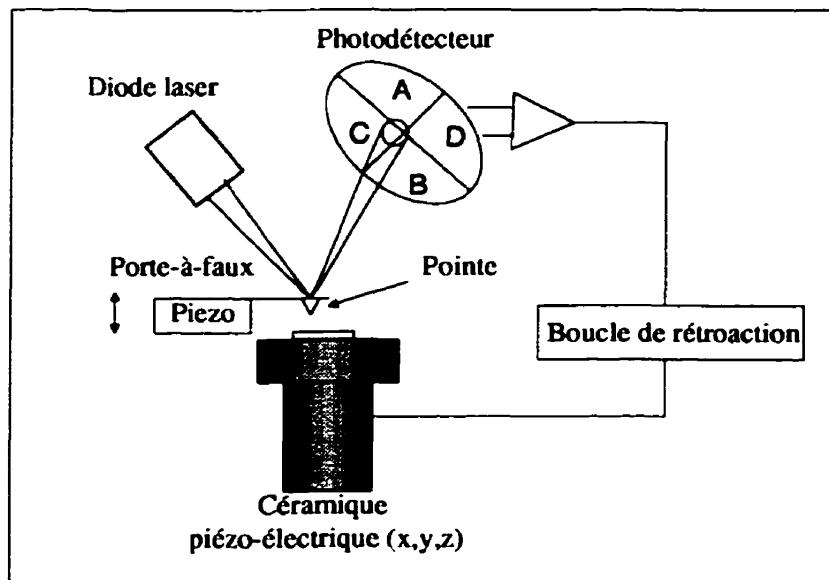


FIG. 1.6: Schéma d'un AFM.

Pour mesurer l'amplitude de la flexion du porte-à-faux il existe plusieurs techniques faisant appel à différents phénomènes physiques, notamment l'effet tunnel^[11], l'interférométrie^[28, 33, 51–53], la piézoélectricité^[71], la capacité^[30, 58] et la réflexion d'un faisceau laser^[48, 54–56]. La réflexion d'un faisceau émanant d'une diode laser est de loin la technique la plus populaire. Elle consiste à diriger un faisceau laser sur l'extrémité réfléchissante du porte-à-faux en dessous de laquelle se trouve la pointe. Le faisceau est ensuite réfléchi au centre d'un photodétecteur divisé en quatre quadrants (voir figure 1.6). Le déplacement vertical du porte-à-faux dû à la flexion est proportionnel à la différence d'intensité lumineuse mesurée sur les quadrants supérieur et inférieur du photodétecteur ($\Delta_{AB} = A - B$, où A et B sont les signaux en volts provenant des quadrants supérieur et inférieur respectivement)^[47]. Une mesure du déplacement vertical, par le biais de la différence d'intensité entre deux quadrants permet d'évaluer la variation de la distance entre la pointe et la surface.

Lors du balayage de la surface par la pointe AFM, le signal émanant du photodétecteur relatif au déplacement vertical du porte-à-faux permet donc de tracer la topographie de la surface. Cependant, afin d'éviter le bris de la pointe dans le cas d'une topographie accidentée, on retrouve dans la majorité des systèmes une boucle de rétroaction entre le signal émis par le photodétecteur et une céramique piezo-électrique qui supporte l'échantillon (voir figure 1.6). Le déplacement vertical du porte-à-faux est alors contré par un déplacement vertical de la surface de sorte que la distance entre la pointe et la surface demeure constante. C'est alors à partir du signal électrique envoyé à la céramique piézo-électrique que la topographie de la surface est tracée. Cette céramique piézo-électrique permet aussi le déplacement latéral de l'échantillon lors du balayage.

1.2.3.2 Pointes

Les pointes constituent l'élément critique de la microscopie à force atomique. Le rayon de courbure de la pointe limite la résolution latérale puisque l'image obtenue résulte de la convolution entre la forme de la pointe et celle de la surface. Typiquement, le rayon de courbure des pointes est compris entre 5 nm et 50 nm^[76]. Les porte-à-faux sont fabriqués par des procédés de micro-usinage. Les pointes

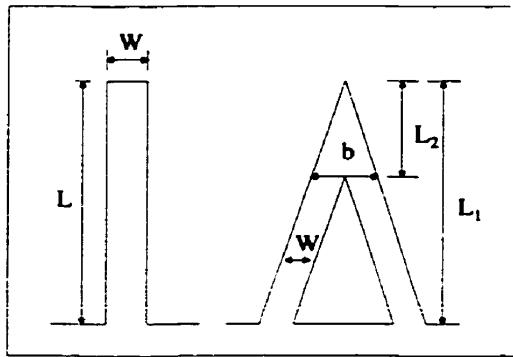


FIG. 1.7: Calcul de la constante de force des porte-à-faux des pointes AFM.

sont ensuite obtenues par gravure isotrope (pointe conique) ou anisotrope (pointe pyramidale). Il existe plusieurs géométries, longueurs et épaisseurs possibles des porte-à-faux, selon la constante d'élasticité et la fréquence de résonance désirées ; celles-ci diffèrent selon le mode de fonctionnement de l'AFM. Pour le mode contact, les valeurs usuelles de la constante de force sont comprises entre 0,01 N/m et 1 N/m alors que pour le mode non-contact elles sont comprises entre 1 N/m et 100 N/m, selon les applications. La figure 1.7 présente les deux géométries les plus courantes soient la géométrie triangulaire (k_T) et la géométrie rectangulaire (k_R), les constantes de force sont calculées selon les équations suivantes^[76] :

$$k_T = \frac{Et_p^2 w}{4L^2}$$

$$k_R = \frac{Et_p^3 wb}{2b(L_1^3 - L_2^3) + 6wL_2^3} \quad (1.25)$$

où t_p est l'épaisseur du porte-à-faux. La fréquence de résonance du porte-à-faux doit être suffisamment grande pour ne pas nuire à la vitesse de réponse de la pointe mais ne doit pas excéder la fréquence de coupure de la bande passante des composantes électroniques de l'AFM qui est d'environ 500 kHz. La fréquence de résonance (f_R) est obtenue par :

$$f_R = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m^*}} \quad (1.26)$$

où m^* est égal à 0,24 fois la masse du porte-à-faux^[76]. Cette formule s'avère néanmoins très approximative, en particulier dans le cas d'un porte-à-faux de forme triangulaire ; d'où la grande marge d'erreur sur les spécifications des fabricants. Pour caractériser avec plus de précision la fréquence de résonance, comme le requiert les modes non-contact et de modulation de force, les systèmes AFM possèdent un amplificateur "lock-in" permettant de mesurer le signal de flexion provenant du photodétecteur en fonction de la fréquence^[34]. Dans le cas de l'imagerie, les matériaux utilisés pour la fabrication des pointes et des porte-à-faux sont généralement le silicium et le nitre de silicium. Ce dernier étant beaucoup plus dur que le silicium, l'usure de la pointe en mode contact est amoindrie. Puisque les interactions entre la pointe et la surface varient selon la nature du matériau de la pointe, il est aussi possible de recouvrir les pointes faites de silicium ou de nitre de silicium avec d'autres matériaux, selon les propriétés que l'on désire mesurer.

1.2.3.3 Modes d'acquisition

Les principaux modes de fonctionnement sont décrits ci dessous.

1. Mode contact

Le fonctionnement du mode contact correspond à celui décrit précédemment.

La pointe est approchée vers l'échantillon jusqu'à ce qu'il y ait un contact entre la pointe et la surface. La notion de contact entre la pointe et la surface n'est pas absolue, le contact est défini comme étant la distance à partir de laquelle les premières forces de répulsion sont détectées^[18]. Lors du contact, la distance entre la pointe et la surface est de l'ordre de quelques nanomètres et est contrôlée par la valeur de la force de contact fixée préalablement. En pratique, ce n'est pas la force de contact qui est fixée mais bien la tension de contact, c'est-à-dire le signal Δ_{AB} du photodétecteur. Connaissant la sensibilité (S_s) du photodétecteur qui correspond au rapport entre la tension du photodétecteur (V_D) au déplacement vertical du porte-à-faux en nanomètres (V/nm), il est possible de calculer le déplacement du porte-à-faux. La force nécessaire à un déplacement x est obtenue grâce à la constante de force k :

$$F = V_D \cdot 1/S_s \cdot k \quad (1.27)$$

Cette force de contact varie d'un à plusieurs centaines de nanonewtons. La gamme des forces possibles dépend de la rigidité du porte-à-faux de la pointe. Une force de contact trop importante peut causer une détérioration de la surface tel que démontrée à la figure 1.8.

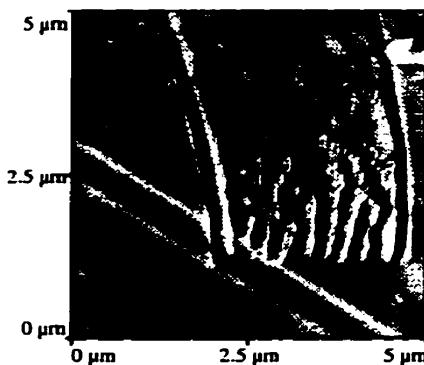


FIG. 1.8: Modification de la surface du polycarbonate suite à l'application d'une force de contact trop importante (quelques centaines de nN) lors du balayage.

En mode contact, la force de friction entre la pointe et la surface lors d'un balayage cause une flexion latérale du porte-à-faux. La détection de la flexion latérale permet de mesurer la force de friction. Elle s'effectue de la même façon que la détection de la flexion verticale, c'est-à-dire en mesurant la différence d'intensité lumineuse reçue sur les quadrants latéraux ($\Delta_{CD} = C - D$, où C et D sont les signaux en volts provenant des quadrants latéraux) (voir 1.6). La microscopie à force latérale (LFM), réalisée par la conversion sous forme d'image de la force de friction, mesurée au cours du balayage, permet de visualiser la variation des coefficients de friction sur une surface.

2. Mode non-contact

Pour l'étude de matériaux mous, tels les polymères, le mode non-contact est plus approprié, évitant ainsi d'abîmer la surface (voir figure 1.8). Le principe de fonctionnement diffère de celui du mode contact du fait que ce n'est plus la flexion du porte-à-faux qui permet de quantifier l'interaction pointe-surface, mais la variation de sa fréquence d'oscillation. Le porte-à-faux oscille

à sa fréquence de résonance (100 kHz à 400 kHz), au-dessus de la surface de l'échantillon. Les forces d'interaction agissant entre la pointe et la surface font varier la fréquence de résonance : les forces d'attraction font diminuer la fréquence de résonance alors que les forces de répulsion la font augmenter [47]. La variation de la fréquence de résonance permet d'évaluer la variation de la distance entre la pointe et la surface. Cette variation de la distance est contrôlée par le déplacement du porte-échantillon. Il existe deux types de modes non-contact : le mode non-contact proprement dit et le mode "tapping". Dans le mode non-contact, le porte-à-faux oscille à une amplitude (< 10 nm) et à une distance de la surface tel que la pointe n'entre jamais en contact avec la surface. Avec le mode "tapping" l'amplitude plus importante (20 nm-100 nm) provoque un contact intermittent entre la pointe et la surface [47]. Étant donné le court temps de contact, la pointe ne cause aucune déformation à la surface. Dans le mode "tapping", ce n'est plus la variation de la fréquence de résonance en fonction de la variation de la distance pointe-surface qui est mesurée, mais celle de la racine de la moyenne du signal au carré (en anglais "Mean Square Root").

3. "Courbe de force"

La "courbe de force" obtenue avec l'AFM permet de quantifier l'interaction entre une pointe et une surface et de visualiser la nature attractive ou répulsive des forces alors présentes. Elle est obtenue en traçant l'intensité de l'ensemble des forces d'interaction, en fonction de la distance entre la pointe et la surface (voir 1.9). Cette quantification de l'interaction entre une pointe et une surface permet l'étude des forces de surface, tel que les forces de Van der Waals, capillaires, électrostatiques et de capacité, résultant de l'interaction entre une pointe fine et une surface plane. L'allure d'une "courbe de force" dépend fortement des matériaux constituant la pointe et la surface ainsi que de l'environnement extérieur [76].

Une "courbe de force" se compose de deux parties : l'approche de la pointe et le retrait de la pointe (voir figure 1.9) au cours desquels elle subit une série de forces. Lorsqu'approchée vers la surface, la pointe subit d'abord les effets

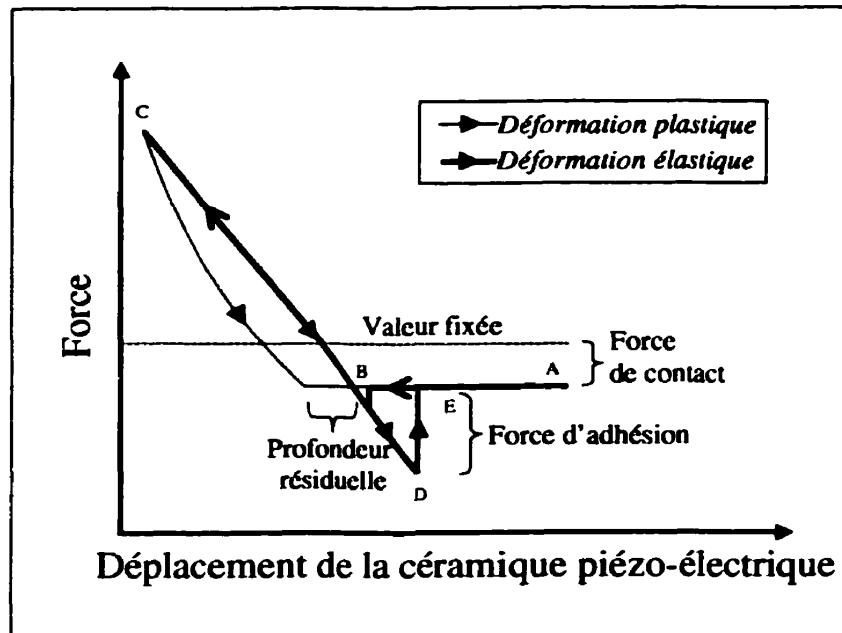


FIG. 1.9: Courbe de force.

de forces d'attraction tel que les forces de Van der Waals [47] :

$$F_{vw} = 4\pi R(\gamma_x \gamma_y)^{1/2} \quad (1.28)$$

où R est le rayon de courbure de la pointe et γ_x et γ_y sont les énergies de surface des matériaux en contact. Le gradient des forces attractives étant inversement proportionnel à la distance entre la pointe et la surface, à une distance suffisamment petite, celui-ci vient à excéder la constante de force du porte-à-faux. Les forces attractives fléchissent alors le porte-à-faux dans la direction de la surface et la pointe entre en contact avec la surface ("jump-in contact point"). Une fois le contact établi, les forces de répulsion fléchissent le porte-à-faux dans la direction opposée à la surface, éloignant la pointe de la surface. Cette répulsion résulte encore une fois des forces de Van der Waals en plus

de l'interaction entre les atomes. En effet, à une distance pointe-surface très faible les forces de Van der Waals sont répulsives plutôt qu'attractives^[8,47]. En plus de la flexion du porte-à-faux, apparaissent des déformations élastique et plastique de la surface. Lorsque la pointe est éloignée de la surface (section CD), la répulsion entre la pointe et la surface diminue. Les "courbes de force" ont habituellement un comportement d'hystérésis lors du retrait de la pointe. L'adhésion entre la pointe et la surface préserve le contact. Cette adhésion est causée par les forces de Van der Waals ou par les forces capillaires (F_c) dues à l'humidité de l'air^[8,47] :

$$F_c = 4\pi R(\gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL}) \quad (1.29)$$

où γ_{LV} et γ_{SL} sont des énergies de surface liquide-vapeur et solide-liquide respectivement et θ est l'angle de contact. La distance à laquelle le contact est perdu ("jump-out contact point") (section DE) est supérieure à celle à laquelle le contact est engagé.

En pratique, on obtient une courbe de la tension, ou du courant, mesurée par le photodétecteur en fonction du déplacement de la céramique piézo-électrique (nm). La tension ou le courant sur l'axe des ordonnées peut être convertie en une force, connaissant la sensibilité du photodétecteur et la constante de force du porte-à-faux (voir l'équation 1.27). Le déplacement de la céramique piézo-électrique (z) lors de la mesure de la "courbe de force" correspond à la somme de la déformation de la surface et de la flexion du porte-à-faux :

$$z = h + d \quad (1.30)$$

Les "courbes de forces" contiennent des informations sur les propriétés mécaniques de la surface étudiée. La pente de la courbe (section BC), lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon, permet d'évaluer la rigidité de la surface. Plus la pente est abrupte, plus la surface est rigide. Si l'on suppose que la déformation de la surface lors de l'application de la pointe est uniquement élastique, le module de Young peut être évalué grâce à la théorie de l'aire de

contact de Hertz appliquée à la partie décharge de la courbe de force [46, 59] :

$$h = F^{2/3} \left(\frac{((1 - \nu^2)/4E)^2}{R} \right)^{1/3} \quad (1.31)$$

où F est la force appliquée. Le calcul de E nécessite la connaissance précise de la constante de force et du rayon de courbure de la pointe R ainsi que la sensibilité du photodétecteur S , faute de quoi le rapport des modules d'Young peut être évalué à partir du rapport des rigidités des surfaces a et b :

$$\frac{S_a}{S_b} \propto \frac{E_{ra}}{E_{rb}} \quad (1.32)$$

L'hystérésis permet d'évaluer l'adhésion entre la pointe et la surface, si les mesures sont exécutées dans un environnement où les forces capillaires peuvent être négligées, ou sinon contrôlées.

1.2.3.4 Nano-indentation avec l'AFM

Lorsque des pointes dures montées sur des porte-à-faux rigides sont utilisées dans le mode de courbe de force, l'AFM peut être employé comme technique d'indentation. Les "courbes de force" obtenues dans ces conditions sont converties en courbes d'indentation. Ces dernières contiennent des informations sur les propriétés mécaniques des surfaces à l'échelle nanométrique. La conversion d'une "courbe de force" en courbe d'indentation nécessite la distinction entre la flexion du porte-à-faux et la pénétration de la pointe dans la surface (voir équation 1.30). Pour ce faire, le système doit être préalablement calibré afin de déterminer à une force de contact donnée, la flexion du porte-à-faux et de soustraire cette valeur au déplacement de la céramique piézo-électrique.

La calibration est faite avec un matériau très dur en mesurant la flexion du porte-à-faux en fonction de la tension de contact préalablement fixée. Le matériau utilisé dans ce projet est le saphir. Étant très dur ($H_V \sim 22$ GPa, $E \sim 400$ GPa [8]), la déformation de sa surface peut être négligée en tout temps ($z = d$). La tension de contact peut être transformée en force de contact connaissant la sensibilité du photodétecteur et la constante de force du porte-à-faux (voir l'équation 1.27).

Les calculs de la dureté et du module de Young sont effectués à partir de la courbe d'indentation.

Lorsque la pointe n'est pas caractérisée, deux problèmes surgissent dans le calcul de la dureté. D'abord, le facteur de géométrie dans l'expression de l'aire de contact est calculé à partir des spécifications obtenues du manufacturier, laissant place à une grande incertitude. En second lieu, la pointe est considérée comme une pyramide triangulaire parfaite alors qu'à son extrémité sa géométrie réelle est parabolique. De sorte qu'en dessous d'une certaine profondeur de pénétration de la pointe h_{lim} un facteur de géométrie différent doit être utilisé pour le calcul de l'aire de contact (voir section 1.2.1.4, page 18). Le calcul de la dureté avec un seul facteur de géométrie donne lieu, à une faible profondeur ($h < h_{lim}$), à une surestimation de la dureté calculée.

Le calcul de h_{lim} requiert une connaissance précise des dimensions de la pointe. Néanmoins, si l'on suppose que l'extrémité parabolique correspond à une demi-sphère de rayon R , on obtient alors $h_{lim} = R$.

CHAPITRE 2

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

2.1 Les techniques de caractérisation des propriétés mécaniques

L'évaluation des propriétés mécaniques a été effectuée en utilisant l'équipement au Laboratoire de Procédés Plasma (LPP) de l'École Polytechnique de Montréal, où en collaboration avec des laboratoires externes. Les indentations ont été effectuées avec quatre systèmes :

- micro-indenteur Fisherscope H100 de Fisher (Université de la Bohème de l'ouest, République Tchèque) ;
- micro-indenteur à faible force "Nano-Hardness Tester" (NHT) du Centre Suisse d'Électronique et de Microtechnique (CSEM) (Laboratoire de Science et Génie des Surfaces (LSGS) de Nancy, France) ;
- AFM NanoScope IIIa de Digital Instrument (INRS, Varennes, Québec) ;
- AFM Discover III de Topometrix (ESCALAB, Montréal, Québec).

Les rayures ont été effectuées avec deux systèmes :

- micro-rayeur "Micro-Scratch Tester" (MST) de CSEM (LPP, Montréal, Québec) ;
- micro-rayeur à faible force (LLMST) ¹ (Laboratoire de Science et Génie des Surfaces, France).

Les paramètres d'utilisation de ces systèmes sont présentés aux tableaux 2.1 et 2.3, où la gamme de forces présentée est celle utilisée.

2.1.1 Les techniques d'indentation

Le Fisherscope et le NHT sont des systèmes d'indentation commerciaux. Ils sont munis de senseurs mesurant l'amplitude de la force et la profondeur de pénétration,

¹Ce système a été développé conjointement par LSGS de l'École des Mines de Nancy et le CSEM.

de sorte que la courbe d'indentation est tracée instantanément après la mesure. La force maximale d'indentation est contrôlée par l'usager.

Appareil	Pointe	Gamme de forces utilisée
Fisherscope H100	Vickers (diamant)	1 - 10 mN
NHT	Vickers (diamant)	1 - 5 mN
AFM NanoScope IIIa	pyramide (diamant)	1 - 10 μ N
AFM Discover III	pyramide (Si)	\sim nN

TAB. 2.1: Appareils utilisés pour l'indentation.

Ces deux systèmes ont été utilisés dans des gammes de forces équivalentes, bien que leur sensibilité pour la mesure de la force et de la profondeur de pénétration soit différente. Les forces maximales d'indentation possibles sont comprises entre 0,4 mN à 1 N pour le Fisherscope et 1 μ N à 300 mN pour le NHT, de sorte qu'une force de quelques mN est à la limite de précision du Fisherscope.

La résolution du Fisherscope sur la mesure de la force appliquée est supérieure à 1 %. La profondeur de pénétration minimum avec cet appareil, c'est-à-dire sous laquelle l'imprécision de la mesure est du même ordre de grandeur que la valeur mesurée, est comprise entre 100 et 200 nm. Pour le NHT, la résolution sur la mesure de la force appliquée est de 1 μ N et la profondeur minimum est de 20 nm.

Pour le calcul du module de Young et de la dureté les courbes d'indentation analysées automatiquement par les logiciels des micro-indentateurs commerciaux. Les courbes mesurées par le Fisherscope sont analysées selon le modèle de Doerner et Nix et celles mesurées par le NHT sont analysées avec le modèle de Oliver et Pharr, tous deux présentés à la section 1.2.1.3, page 16. Le coefficient de Poisson utilisé pour le calcul du module de Young est de 0,4 pour le polycarbonate^[49], de 0,28 pour le silicium^[14], de 0,3 pour SiO_2 et le $SiN_{1,3}$ ^[2], et de 0,23 pour le verre^[63].

Le NanoScope IIIa et le Discover III sont des AFM employés en mode courbe de force. Le NanoScope IIIa est utilisé avec une pointe pyramidale à base triangulaire faite de diamant et montée sur un porte-à-faux rectangulaire en acier inoxydable, et le Discover III est utilisé avec une pointe de Si. Les caractéristiques de ces pointes sont présentées au tableau 2.2.

Pour la conversion des courbes de force obtenues avec NanoScope IIIa en courbes

	Discover III	NanoScope IIIa
Matériaux	Si	diamant
Géométrie	triangulaire	triangulaire
k (N/m)	0,49-1,4	183
f_r (kHz)	23-31	56,8
Rayon (nm)	20	25

TAB. 2.2: Caractéristiques des pointes AFM utilisées pour la caractérisation des propriétés mécaniques.

d'indentation, la flexion du porte-à-faux à une tension de contact donnée doit être connue. Le système (pointe et détecteur) a été calibré avec un échantillon de saphir. La dureté du saphir ($H_V \sim 22$ GPa) est suffisamment importante pour que la pénétration de la pointe soit négligée par rapport à la flexion du porte-à-faux (voir équation 1.30). La flexion du porte-à-faux, obtenue en fonction de la tension de contact, correspond à $d(V) = 18,1 \cdot V + 1,5$. La sensibilité mesurée pour ce système est $\sim 0,0532$ V/nm.

Les calculs de la dureté et du module de Young ont été effectués à partir des courbes d'indentation, selon le modèle de Oliver présenté à la section 1.2.1.3, page 16.

Pour ces mesures, les échantillons ont été découpés en carrés de 1 cm^2 avec une scie après les dépôts et traitements .

2.1.2 Les techniques de rayure

Appareil	Pointe	Vitesse	Changement	Gamme de forces utilisée
MST	Rockwell C 200 μm	10 mm/min	10 N/min	0,5 - 10 N
LLMST	Rockwell C 2 μm	0,3 mm/min	2 mN/min	0,5 - 100 mN

TAB. 2.3: Appareils utilisés pour la rayure.

Le MST est un système commercial. La force normale appliquée et la longueur du trait sont contrôlées par l'usager. La profondeur de pénétration, la force tangentielle et l'émission acoustique sont mesurées automatiquement. La dureté sclé-

rométrique est calculée à partir de la mesure de la largeur de la rayure observée par microscopie optique. Un microscope optique est intégré au système. Pour les rayures à force constante, la largeur est aussi mesurée avec le profilomètre Dektak. La position du microscope optique est calibrée par rapport à celle de la pointe. Lorsqu'une force progressive est appliquée, il est donc possible de connaître exactement la force normale appliquée à l'endroit où la largeur est mesurée. La force critique est déterminée à partir de l'augmentation de l'émission acoustique et du coefficient de friction enregistrée par un détecteur, de même que par l'observation du trait au microscope optique.

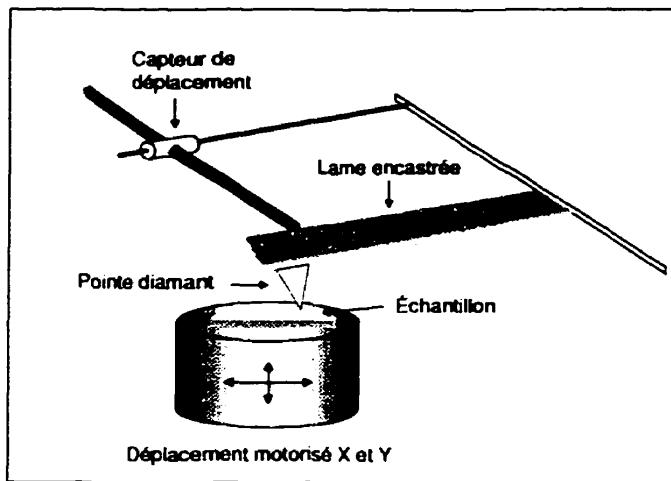


FIG. 2.1: Schéma du principe du test de micro-rayure à faible force (LLMST).

Le LLMST est un prototype développé au LSGS de Nancy. Seule la vitesse de rayure et la longueur du trait sont préalablement déterminées. La profondeur de pénétration de la pointe est mesurée par capteur de déplacement constitué d'un palpeur magnétique. La mise sous charge de l'échantillon est obtenue par l'intermédiaire d'une pointe fixée à l'extrémité libre d'une lame horizontale encastrée (voir figure 2.1). Cette lame est sollicitée en flexion lorsqu'elle arrive en contact avec l'échantillon. La valeur de la flèche (f) de l'extrémité libre de la lame, obtenue à l'aide d'un palpeur placé au-dessus de cette extrémité, permet de déterminer la

force normale appliquée $F = kf$ où k est la constante de force de la lame en flexion [22]. L'observation des rayures au microscope optique et avec un AFM (Surface Imaging System en mode contact) permet de mesurer la largeur des rayures nécessaire au calcul de la dureté sclérométrique. L'AFM permet en plus de tracer le profil des rayures.

Lors des rayures à charge croissante, le taux de chargement est obtenu par le rapport de la force finale appliquée et de la longueur de la rayure. Il permet ensuite de calculer la force normale à l'endroit où la largeur est mesurée. La force critique est déterminée suite à l'observation au microscope optique.

Ces deux systèmes offrent une gamme de forces différentes. Les forces normales possibles varient de 0,5 à 30 N pour le MST et de 0,5 à 100 mN pour le LLMST. Tous deux ont été utilisés avec des pointes Rockwell dont les rayons de courbure sont de 200 μm et de 2 μm pour le MST et le LLMST respectivement.

2.2 Les dépôts et traitements

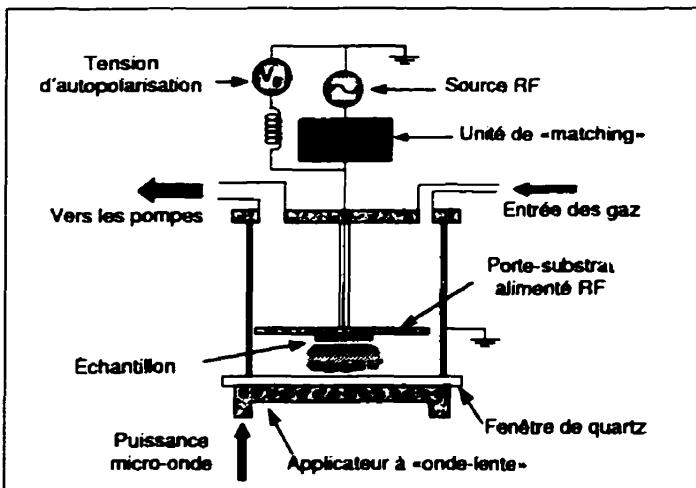


FIG. 2.2: Schéma du réacteur plasma à double-fréquence.

Les dépôts et traitements sont effectués dans le réacteur plasma présenté à la figure 2.2. Une brève description de ce système est présentée ici^[39, 50]. Il s'agit d'un

réacteur double fréquence, micro-onde (MW) (2,45 GHz) et radiofréquence (RF) (13,56 MHz). Le système est constitué d'une électrode porte-échantillon de 15 cm de diamètre polarisée à une fréquence RF. La puissance MW est injectée à travers une fenêtre de quartz faisant face au porte-échantillon. Elle est appliquée à l'aide d'un applicateur de type "onde lente" de 20 cm de longueur. Une pompe turbomoléculaire secondée d'une pompe mécanique maintiennent le vide. La superposition des fréquences d'excitation permet de bénéficier de la forte concentration d'espèces actives générées par l'excitation MW, tout en contrôlant l'énergie des ions, bombardant la surface à l'aide de la tension de polarisation induite par l'excitation RF. On peut donc déposer à basse température des couches denses, et effectuer un compromis entre la qualité des couches et un taux de dépôts acceptable pour des applications à l'échelle industrielle. Ce système peut aussi être utilisé dans les seuls modes MW ou RF. Les prétraitements peuvent alors être effectués dans le même système que les dépôts.

Substrat	PC
Gaz	N_2 ou He
Pression	200 mTorr
Débit	20 sccm
Puissance MW	150 W
Temps de traitement	1, 2 et 15 min

TAB. 2.4: Conditions expérimentales des traitements plasma.

Le traitement du polycarbonate a été effectué avec des plasmas d'azote (PC/N_2), d'hélium (PC/He) et d'hélium/azote ($PC/He/N_2$) dans le mode MW. Le choix des gaz découle de l'étude de l'adhésion du système $PC/SiN_{1,3}$ dont les résultats ont été présentés à la figure 3, page 7. Quelques traitements par plasma d'azote ont aussi été effectués dans le mode MW/RF. Les conditions expérimentales des traitements sont présentées au tableau 2.4.

Les dépôts sont effectués par PECVD dans le mode double fréquence (MW/RF). Les deux revêtements étudiés sont des couches de $SiN_{1,3}$ et de SiO_2 . Avec les conditions de dépôt, ces deux matériaux sont amorphes et hydrogénés et pourraient être désignés par $a - SiN_{1,3} : H$ et $a - SiO_2 : H$. Les précurseurs des couches de

	$SiN_{1,3}$	SiO_2
Substrats	PC, PC/N_2 , PC/He , Si, verre	PC, PC/N_2 , Si, verre
Gaz	NH_3 et SiH_4	N_2O et SiH_4
Pression	80 mTorr	80 mTorr
Débit de SiH_4	8 sccm	8 sccm
Débit de NH_3 ou N_2O	24 sccm	16 sccm
Puissance MW	150 W	150 W
Polarisation induite V_B	-300 V	-300 V

TAB. 2.5: Conditions expérimentales des dépôts par PECVD.

$SiN_{1,3}$ sont un mélange de silane (SiH_4) et d'amoniac (NH_3) et ceux des couches de SiO_2 sont un mélange de silane et de protoxyde d'azote (N_2O). Les conditions expérimentales des dépôts sont présentées au tableau 2.5. L'épaisseur des couches est mesurée avec un profilomètre et varie entre 1 et 2,6 μm . Les revêtements ont été déposés sur les différents substrats.

2.3 Les substrats

En plus du PC, le Si et le verre ont été utilisés pour les dépôts afin d'évaluer l'effet du substrat lors de la caractérisation de revêtements.

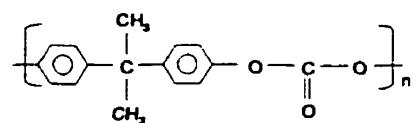


FIG. 2.3: Structure chimique du polycarbonate.

Le PC est un polymère transparent, dont la structure chimique est présentée à la figure 2.3. Les substrats de PC employés sont de forme rectangulaire (75 mm \times 15 mm \times 2 mm) et ont été fabriqués par Netra, une division de Optical Coating

Laboratory Inc., Santa Rosa CA.

Les substrats de Si sont des gauffres de Si (100) monocristallin.

Les substrats de verre sont des lames de microscope prénettoyées, de forme rectangulaire (75 mm × 25 mm × 1,5 mm).

Les substrats de Si et de verre ont été nettoyés par l'exposition au plasma d'argon à une fréquence MW pendant 10 minutes. La pression à l'intérieur de l'enceinte était alors de 200 mTorr, le débit de 80 sccm et la polarisation induite de -150V.

2.4 Les techniques complémentaires

2.4.1 Microscopie à force atomique

Pour une étude qualitative de l'effet des traitements plasma sur la topographie de la surface, le microscope Nanoscope 3100 de Digital Instrument (Université McGill, Montréal) a été utilisé en mode "tapping" .

Pour plus de précision sur la mesure de la largeur des rayures effectuées par LLMST sur le PC non traité et traité, le microscope Surface Imaging System (LSGS, France) a été employé en mode contact pour imager les rayures. Ce système permet aussi de tracer le profil des rayures et d'observer l'usure de la surface et la présences de débris.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage

Les rayures effectuées par le MST sur le PC et le PC/N_2 ont été observées par microscopie électronique à balayage. Le microscope utilisé est JSM-820 de JEOL. Pour ces observations, les échantillons ont dû être recouverts d'une mince couche d'un alliage Au/Pd.

2.4.3 Profilomètre

Le profilomètre utilisé pour mesurer l'épaisseur des couches minces et pour tracer le profil des rayures effectuées avec le MST est un profilomètre Dektak III de Sloan Technology. La pointe est faite de diamant ; le rayon de courbure est de

2,5 μm . La résolution de l'appareil est de 0,1 nm pour la mesure de l'épaisseur des couches et de 1 nm pour la hauteur des profils de rayures.

2.4.4 Spectroscopie des photoélectrons à rayon-X

La composition et la structure chimique de la surface du polycarbonate sont étudiées par la spectroscopie des photoélectrons à rayon-X (XPS). Le modèle de l'appareil est le VG-ESCLAB 3MkII avec l'émission K_{α} du Mg. Cette source est non-monochromatique (1256,6 eV) avec une résolution de 0,8 eV, elle est appliquée à incidence perpendiculaire. L'angle de sortie est de 45°. Le rapport Gausien/Lorentzien pour la séparation des pics, obtenus d'un spectre de haute résolution, est de 40/60 et le critère de FWHM (en anglais "Full Width at Half-Maximum") est de 1,8 eV. La concentration des éléments a été déterminée à partir de l'aire relative des pics et du facteur de sensibilité de chacun des éléments.

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES SUBSTRATS

3.1 Résultats de la micro-indentation

Au cours de l'indentation de systèmes revêtement/substrat, lorsque la force appliquée est suffisamment importante, la déformation engendrée sous la pointe peut se propager jusqu'au substrat. Les substrats doivent donc être caractérisés, afin que leur effet sur les résultats tirés de la caractérisation des couches minces puisse être évalué.

Les substrats ayant servi pour les dépôts de revêtements sont le polycarbonate, le silicium et le verre. Ils ont été caractérisés avec le micro-indenteur (Fisherscope H100) ; ce qui a de plus permis d'évaluer les possibilités du micro-indenteur lorsqu'il est utilisé à de très faibles forces.

Les courbes obtenues à cinq forces maximales sont présentées à la figure 3.1. Notons que pour ces courbes, l'échelle de la profondeur de pénétration de la pointe, présentée sur l'axe des abscisses, a été soumise à une correction ceci tient compte de l'imperfection de la géométrie à l'extrémité de la pointe. Les valeurs correspondent donc à des profondeurs effectives, et non à des profondeurs réelles. La correction appliquée est basée sur les résultats de la caractérisation de l'indenteur, effectuée par l'indentation d'un matériau mou (voir section 1.2.1.4). On retrouve une échelle de profondeurs correspondant aux profondeurs effectives sur l'axe des abscisses de toutes les courbes d'indentation présentées dans ce travail et provenant du Fisherscope H100. Les profondeurs présentées dans les tableaux sont cependant les profondeurs de pénétration réelles de l'indenteur.

Avant de passer à l'observation des valeurs de dureté et d'élasticité recueillies, il est important de se pencher d'abord sur l'observation des courbes d'indentation puisqu'elles seules nous informent sur le comportement du matériau (plastique, élastique, élasto-plastique ou fragile) et sur la validité des mesures, c'est-à-dire sur la présence d'un défaut local.

Le comportement des trois substrats est différent. La figure 3.1 a) démontre

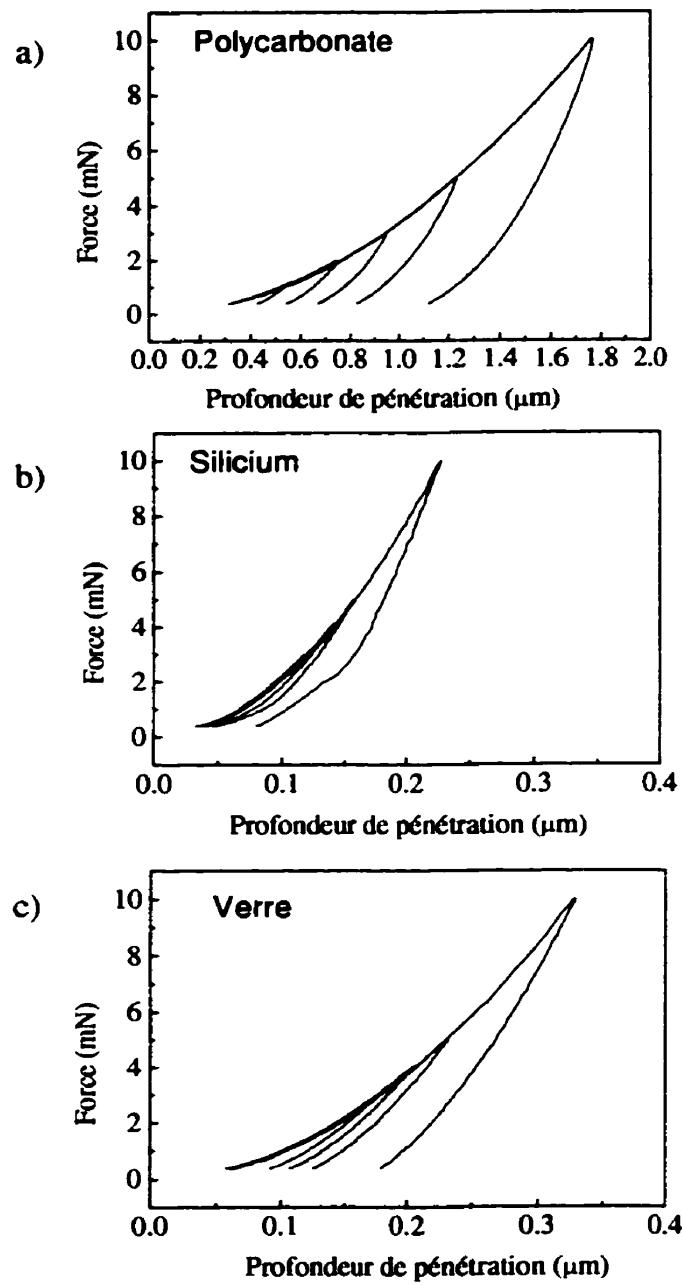


FIG. 3.1: Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation (Fisherscope H100) : a) PC b) Si c) verre.

que le comportement du polycarbonate est celui d'un matériau élasto-plastique. En effet, la déformation plastique est très importante. Elle révèle une petite résistance à l'indentation et donc la faible dureté du polycarbonate.

Le silicium n'est déformé plastiquement que lorsque la force d'indentation est supérieure ou égale à 3 mN ; pour $F < 3$ mN, la déformation est uniquement élastique (voir figure 3.1 b)). La réponse à l'indentation du silicium est très particulière ; les courbes de décharge renferment une discontinuité, principalement visible à 10 mN. Celle-ci est due à une transformation de phase induite à une certaine pression^[21, 64].

Les courbes obtenues pour le verre présentent toutes une déformation plastique (voir figure 3.1 c)). La partie décharge de ces courbes est plus linéaire que celle des courbes du polycarbonate, indiquant que le verre est plus élastique.

Substrat	F (mN)	h_{max} (nm)	H_V (GPa)	ΔH_V	E (GPa)	ΔE
PC	1	420	0,264	0,004	2,58	0,05
	2	637	0,247	0,002	2,70	0,03
	3	815	0,231	0,002	2,69	0,03
	5	1107	0,221	0,002	2,67	0,05
	10	1660	0,209	0,002	2,56	0,03
Si	3	52	41,5	1,8	167	4
	4	67	30,2	1,4	157	5
	5	81	25,3	0,7	156	3
	10	139	20,1	0,3	152	2
Verre	3	96	11,2	0,2	70,6	0,8
	4	119	10,6	0,2	69,7	0,6
	5	143	9,3	0,2	70,9	0,9
	10	230	8,8	0,1	71,7	0,6

TAB. 3.1: Résultats de la micro-indentation du Si, du verre et du PC (Fisherscope H100).

L'aire de contact A utilisée pour le calcul de la dureté est extraite de la profondeur de contact effective de l'indenteur h_{eff} , et non de la profondeur de contact réelle. Rappelons qu'avec cet appareil la profondeur de contact est obtenue suite à une analyse des courbes d'indentation basée sur le modèle de Doerner et Nix, et que l'aire de contact correspond à l'aire courbe déformée (dureté Vickers). On obtient donc pour une pointe Vickers $A = 26,4h_c^2$.

Même en tenant compte de l'imperfection de la géométrie de la pointe, on remarque une diminution de la microdureté Vickers lorsque la force d'indentation croît (voir tableau 3.1, où l'erreur (Δ) correspond à l'écart type des valeurs résultant de cinq mesures différentes). Cette variation de la dureté est particulièrement importante dans le cas du silicium où les profondeurs de pénétration sont les plus faibles.

3.2 Discussion

Malgré la correction établie par le calcul de h_{eff} , l'augmentation de la dureté avec la diminution de la force appliquée peut quand même être due à la géométrie imparfaite de la pointe. En effet, l'usure a pu modifier la géométrie de la pointe. Ainsi, la forme réelle de l'indenteur lors des expérimentations ne correspondrait plus à sa forme réelle initiale lors du calcul de h_{eff} . Ces incertitudes reliées à la géométrie de l'indenteur sont plus marquées à une faible profondeur de pénétration et peuvent donc faire varier la dureté et le module de Young mesurés en fonction de la profondeur.

En dehors de l'usure de la pointe, un deuxième facteur peut agir lorsque des indentations sont effectuées à une faible profondeur de pénétration ; c'est l'imprécision de l'appareil sur la mesure de la profondeur pénétrée. Celle-ci est particulièrement significative pour les mesures effectuées sur des matériaux durs puisqu'à de faibles forces appliquées la profondeur de pénétration est faible. Rappelons que la limite de précision de l'appareil pour la mesure de la profondeur de pénétration de la pointe est comprise entre 100 et 200 nm. L'erreur sur la profondeur de pénétration mesurée a une incidence considérable sur le calcul de la dureté ($\propto 1/h^2$) mais moindre sur le calcul du module de Young ($\propto 1/h$).

Lorsqu'utilisé avec de très faibles forces, sur des matériaux durs, ce micro-indenteur peut donc être limité par la précision sur la géométrie de la pointe lorsqu'elle n'est pas caractérisée, et par la précision sur la mesure de la profondeur pénétrée.

En comparant les résultats obtenus à 10 mN, où la profondeur de pénétration est la plus importante et où ces deux sources d'erreur sont réduites au minimum,

il en résulte une microdureté pour le polycarbonate comparable à celle énoncée dans la littérature pour le matériau massif ($H_V \sim 200$ MPa^[49]) alors que les microduretés calculées pour le silicium et pour le verre sont supérieures aux valeurs présentées dans la littérature pour le matériau massif ($H_V \sim 9-10$ GPa pour le Si et $H_V \sim 5-6$ GPa pour le verre^[63]). À cette force, la dureté mesurée pour le silicium est toutefois similaire à celle obtenue par Berriche *et al.*^[5] avec le même appareil dans des conditions semblables ($H_V \sim 20$ GPa à ~ 20 mN). Suite à ces résultats, les auteurs suggèrent l'emploi d'un autre modèle que ceux de Doerner et Oliver, basé sur le travail plastique (W_p), pour l'analyse des courbes d'indentation. L'application de ce modèle leur a permis d'obtenir pour le silicium des valeurs de dureté s'approchant de celles de la littérature (~ 13 GPa à ~ 20 mN) et dépendant moins de la profondeur pénétrée.

Les modules de Young mesurés pour chacun des échantillons sont quant à eux comparables aux valeurs obtenues dans la littérature pour le polycarbonate ($E \sim 2$ GPa^[49]), le silicium ($E \sim 170$ GPa^[63]) et le verre ($E \sim 70$ GPa^[63]). Les valeurs du module de Young obtenues pour le silicium sont aussi analogues à celles obtenues par Berriche *et al.*^[5].

CHAPITRE 4

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES REVÊTEMENTS

Afin d'évaluer l'effet du prétraitement du polycarbonate sur le comportement mécanique des systèmes revêtement/polycarbonate, il est nécessaire de connaître les propriétés mécaniques des revêtements, indépendamment du substrat. Deux types de revêtements déposés sur les trois substrats présentés précédemment ont été caractérisés. L'emploi du silicium et du verre permet d'évaluer les effets de la nature du substrat sur la dureté et le module de Young d'une couche.

Ce chapitre renferme deux sections : une section consacrée aux revêtements de SiO_2 et une seconde consacrée aux revêtements de $SiN_{1,3}$.

4.1 Revêtements de SiO_2

Des couches de SiO_2 de deux épaisseurs différentes ont été étudiées avec le micro-indenteur (Fisherscope H100).

L'indentation d'une couche de 1,2 μm appliquée sur le PC/N_2 (traité pendant 1 minute) a permis d'évaluer l'effet de l'interphase sur la dureté du système revêtement/polycarbonate lorsque le polycarbonate est prétraité.

Puis, la caractérisation de couches de 2,6 μm déposées sur des substrats de PC/N_2 (traité pendant 1 minute), de silicium et de verre a permis d'évaluer la dureté et le module de Young de ce revêtement et d'estimer l'influence du substrat sur les valeurs acquises avec ce micro-indenteur.

4.1.1 Résultats de la micro-indentation

La figure 4.1 a) démontre que la profondeur de pénétration augmente avec la force appliquée par l'indenteur, et que les contributions de la couche et de l'interphase dans la dureté composite mesurée diminuent de façon significative, jusqu'à ce que la dureté mesurée tende vers celle du polycarbonate. Lorsque la dureté de la couche et du substrat diffèrent (comme dans le cas d'un revêtement dur déposé sur le polycarbonate), la présence d'une interphase modifiée par un traitement plasma

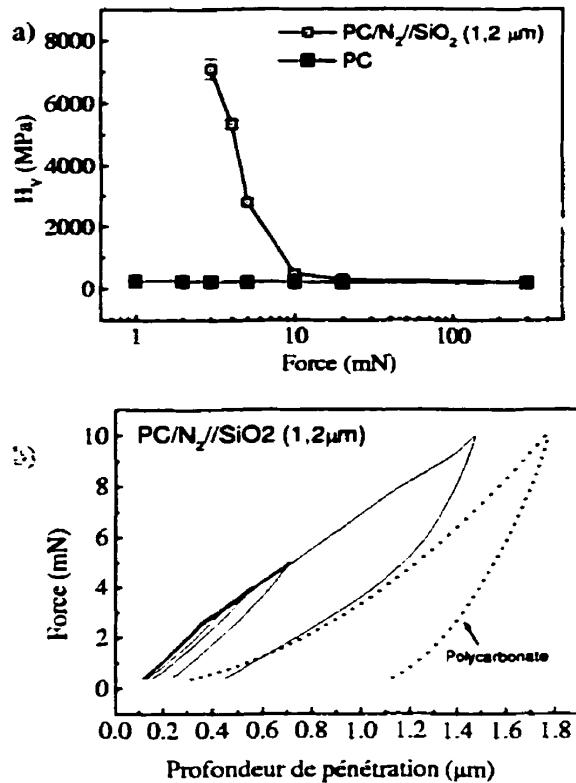


FIG. 4.1: a) Dureté Vickers du PC et d'une couche de SiO_2 de 1,2 μ m déposée sur PC traité par plasma de N_2 en fonction de la force appliquée b) Courbes d'indentatation pour le calcul de la dureté de la couche de SiO_2 (Fisherscope H100).

donne lieu néanmoins à une variation graduelle de la dureté. Ceci laisse supposer que la dureté de l'interphase est comprise entre celle de la couche et celle du substrat. L'effet du traitement plasma sur la dureté de l'interphase fait l'objet du prochain chapitre.

Pour une couche de SiO_2 de 1,2 μ m, les valeurs de dureté acquises à l'application des plus petites forces varient en fonction de la force appliquée. Ceci signifie que la dureté de cette couche n'a pas été mesurée sans qu'il n'y ait de contribution de la part du substrat.

En observant les courbes d'indentation à la figure 4.1 b), on remarque, lorsque

Système	F (mN)	h_{max} (nm)	H_V (GPa)	ΔH_V	E (GPa)	ΔE
$PC/N_2//SiO_2$ $2,6 \mu m$	3	205	9,1	1,4	28,2	0,3
	4	270	8,9	1,0	24,5	0,2
	5	319	8,9	1,6	24,2	0,2
	10	612	8,1	0,9	18,2	0,2
$Si//SiO_2$ $2,6 \mu m$	3	109	8,9	0,1	69,0	0,8
	4	136	8,3	0,1	69,0	0,7
	5	151	9,4	0,2	72,6	1,0
	10	242	9,0	0,1	73,6	0,8
$Verre//SiO_2$	3	134	6,0	0,1	52,5	0,7
	4	163	6,1	0,1	52,7	0,4
	5	188	5,7	0,1	55,3	0,6
	10	307	4,8	0,1	56	0,5

TAB. 4.1: Résultats de la micro-indentation de couches de SiO_2 déposées sur PC traité par plasma de N_2 , sur Si et sur verre (Fisherscope H100).

$F = 3, 4, 5 \text{ mN}$, que la partie charge des courbes est discontinue et que la partie décharge est linéaire. Cette discontinuité indique que la couche ne supporte plus la contrainte appliquée et qu'il y a aussi une déformation plastique du substrat. Ceci implique donc une importante contribution du substrat dans la valeur de la dureté. Lorsque $F = 10 \text{ mN}$, la profondeur de pénétration excède l'épaisseur de cette couche. En effet, la partie décharge de la courbe d'indentation obtenue à 10 mN présente le même comportement non linéaire que celui observé sur les courbes du polycarbonate, indiquant que le substrat est déformé plastiquement et que la couche est délamинée. La contribution du substrat dans la dureté composite mesurée est donc prédominante.

Parallèlement, des couches de $2,6 \mu m$ déposées sur le PC/N_2 , le silicium et le verre ont été caractérisées. Les courbes d'indentation ont été prises à différentes forces (voir figure 4.2).

À $F = 10 \text{ mN}$, la courbe d'indentation de la couche déposée sur le PC/N_2 présente une discontinuité très similaire à celle des courbes de la couche de $1,2 \mu m$ effectuées à $F = 3, 4, 5 \text{ mN}$ (voir figures 4.1 b) et 4.2 a)). Il y a une déformation plastique du substrat.

En comparant la dureté des couches déposées sur les différents substrats, on

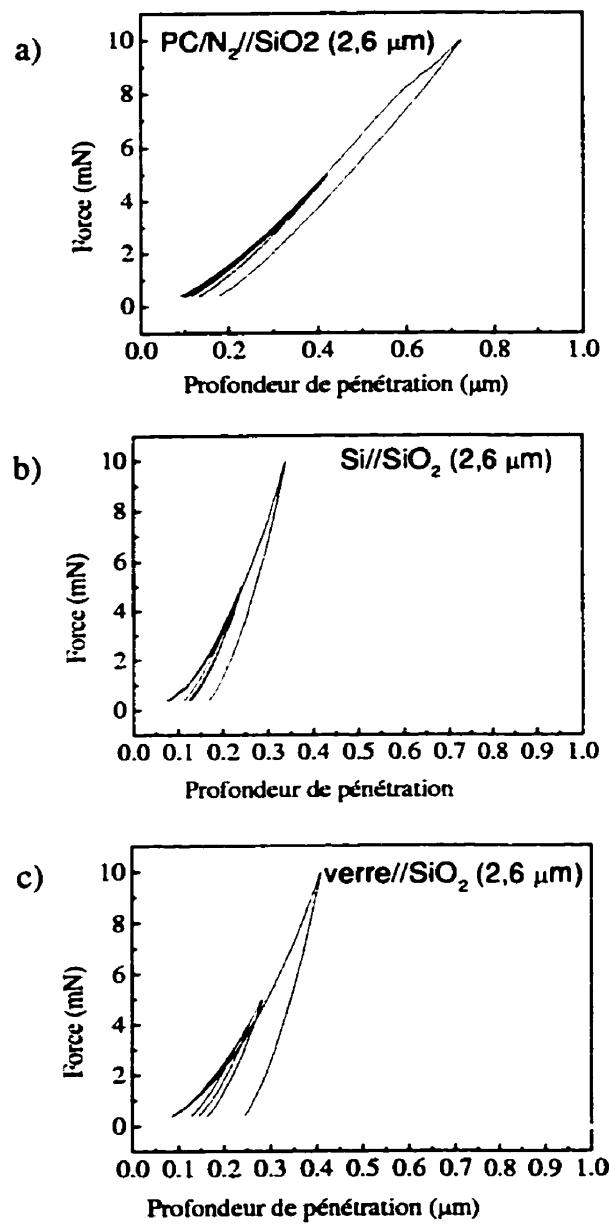


FIG. 4.2: Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation (Fisherscope H100) : a) $PC/N_2//SiO_2$ (2,6 μm) b) $Si//SiO_2$ (2,6 μm) c) $verre//SiO_2$ (2,6 μm).

remarque que la couche est plus dure lorsqu'apposée sur le PC/N_2 et sur le silicium, que sur un substrat de verre. Sur le PC/N_2 et sur le silicium la dureté correspond à la valeur présentée dans la littérature pour un revêtement de SiO_2 , déposé par PECVD ($H_V \sim 8$ GPa)^[2]. La plus faible dureté de la couche déposée sur le verre peut être due à une moins bonne adhésion du SiO_2 sur ce substrat

Pour la couche déposée sur le PC/N_2 (couche dure déposée sur un substrat mou), lorsque la force maximale appliquée est égale à 3, 4 ou 5 mN, la profondeur maximale pénétrée est inférieure à 15 % de l'épaisseur de la couche. On n'observe donc pas l'effet du substrat sur les duretés mesurées ; en effet les valeurs obtenues sont stables. On peut affirmer que la dureté mesurée est celle de la couche, et non une dureté composite.

Pour la couche appliquée sur le silicium (couche molle déposée sur un substrat dur), la profondeur maximale pénétrée est aussi inférieure à 15 % de l'épaisseur de la couche. Malgré la légère variation des valeurs de dureté obtenues, la dureté mesurée est encore une fois celle de la couche.

La nature du substrat influence cependant le module de Young de façon plus prononcée. Le module de Young de la couche déposée sur le silicium correspond à la valeur obtenue dans la littérature ($E \sim 70$ GPa)^[2] alors que ceux des couches déposées sur le PC/N_2 et le verre sont inférieurs. Notons de plus qu'il y a une diminution du module de Young, lorsque la profondeur de pénétration augmente, pour la couche déposée sur le PC/N_2 (substrat mou) et une légère augmentation pour les couches déposées sur le silicium et le verre (substrats durs).

4.2 Revêtements de $SiN_{1,3}$

La caractérisation de couches de $SiN_{1,3}$ est plus exhaustive que celle des couches de SiO_2 présentée précédemment.

Elle a permis d'évaluer la dureté et le module de Young d'un revêtement $SiN_{1,3}$ et d'étudier l'effet de la nature du substrat sur ces résultats acquis avec le micro-indenteur (Fisherscope H100), puis d'observer l'effet de l'interphase sur les propriétés mécaniques de ce revêtement lorsque déposé sur le polycarbonate traité, et ce par le biais de la nano-indentation (AFM), de la microrayure (MST) et de la

microrayure à faible force (LLMST).

4.2.1 Résultats de la micro-indentation

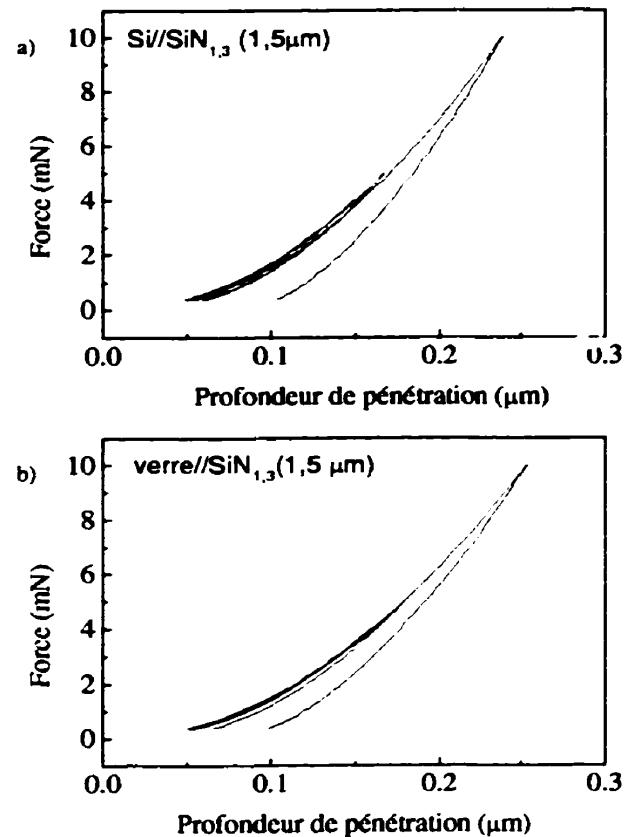


FIG. 4.3: Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation (Fisherscope H100) : a) *Si/N₂/SiN_{1.3}* b) *verre/N₂/SiN_{1.3}*.

La micro-indentation de deux couches de $SiN_{1.3}$ de $1.5 \mu m$ déposées sur le silicium et le verre a été effectuée afin que la dureté et le module de Young d'un revêtement de $SiN_{1.3}$ puissent être évalués. Les courbes ont été acquises à différentes forces.

Les courbes de la couche appliquée sur le silicium présentent quelques irrégularités.

Système	F (mN)	h_{max} (nm)	H_V (GPa)	ΔH_V	E (GPa)	ΔE
Si// $SiN_{1,3}$ 1,5 μm	3	65	24,4	1,4	125,2	3,8
	4	76	28,2	1,2	138,0	3,3
	5	89	26,0	0,9	137,6	3,1
	10	149	22,0	0,5	136,7	1,9
Verre// $SiN_{1,3}$ 1,5 μm	3	68	26,7	0,3	116,2	1,0
	4	83	27,1	0,7	119,5	1,5
	5	99	23,8	0,4	118,1	1,4
	10	163	21,9	0,3	118,3	1,2

TAB. 4.2: Résultats de la micro-indentation d'une couche de $SiN_{1,3}$ de 1,5 μm déposée sur Si et verre (Fisherscope H100).

larités (voir figure 4.3 a)), probablement dues à la non-uniformité du revêtement. La partie charge des courbes obtenues à 4 et 5 mN ne coïncide pas avec celle des courbes obtenues à 3 et 10 mN ; ce qui explique la discontinuité des valeurs de dureté calculées (voir tableau 4.2). Ces valeurs sont cependant acceptables.

Les courbes obtenues pour la couche déposée sur le verre sont plus régulières (voir figure 4.3 b)).

La microdureté Vickers de cette couche de $SiN_{1,3}$, qu'elle soit déposée sur le silicium ou sur le verre ne présente pas de différence significative alors que le module de Young est légèrement inférieur lorsque la couche est apposée sur le verre (voir tableau 4.2). Sur les deux substrats, la dureté obtenue est supérieure à celle présentée dans la littérature pour un revêtement de Si_3N_4 déposé par PECVD ($H_V \sim 14$ GPa^[2]). Dans le cas de la couche déposées sur le verre, on remarque une légère diminution de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration (voir tableau 4.2).

Le module de Young de la couche déposée sur le substrat de silicium est comparable aux valeurs de la littérature ($E > 145$ GPa)^[2]. Par contre, celui de la couche déposée sur le verre est légèrement inférieur.

4.2.2 Résultats de la nano-indentation

Une deuxième série d'indentation, à des forces beaucoup plus faibles, a été effectuée, afin d'évaluer cette fois l'effet de la modification de l'interphase sur la

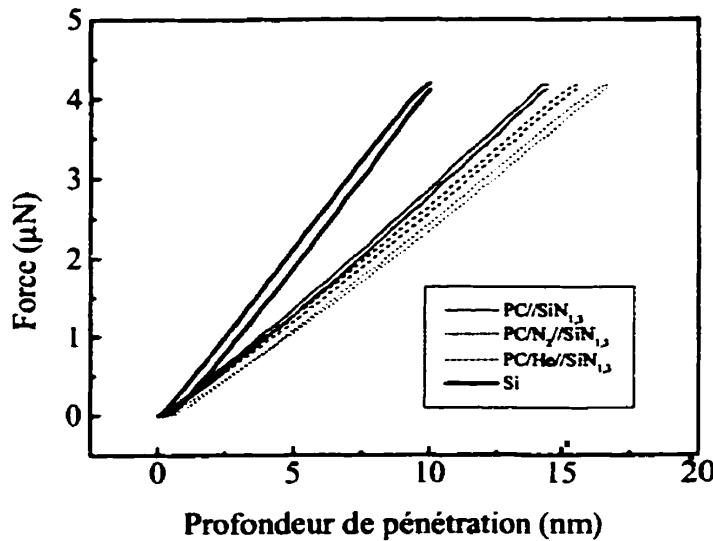


FIG. 4.4: Courbes d'indentation obtenues par nano-indentation du Si et d'une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC et PC traité par plasma de N_2 et de He (Nano-Scope IIIa).

résistance à la déformation et la rigidité d'une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur le polycarbonate.

Des couches de $SiN_{1,3}$ de 1 μm déposées sur le PC, le PC/N_2 et le PC/He (traités pendant 2 minutes) ont été soumises à plusieurs indentations à différentes forces maximales, énoncées au tableau 4.3. Ces indentations ont aussi été réalisées sur un échantillon de silicium pour des fins de comparaison.

Tel que démontré par la figure 4.4, les courbes d'indentation ne présentent aucune déformation plastique. À des forces d'indentation de l'ordre du μN , leur comportement est élastique. Il n'est donc pas approprié de calculer la dureté avec l'un des modèles présentés à la section 1.2.1.3, page 15, développés pour les courbes d'indentation typiques des matériaux élasto-plastiques. Puisque les déformations sont élastiques, seules les profondeurs de pénétration maximales sont étudiées ici, dont les valeurs exactes sont données au tableau 4.3. Ces valeurs sont une moyenne des résultats obtenus de deux à trois mesures et ne tiennent pas compte des imperfections de la pointe.

La rigidité des couches de $SiN_{1,3}$ peut être comparée qualitativement à celle du

Système	h_{max}					
	2,1 μN	2,8 μN	3,5 μN	4,2 μN	5,2 μN	6,2 μN
PC//SiN	8,2	10,3	12,9	15	17,4	18,7
PC/ N_2 //SiN	9,7	12,8	13,0	15,9	19,4	21,0
PC/He//SiN	8,8	10,9	12,7	15,2	17,9	21,8

TAB. 4.3: Profondeur de pénétration de la pointe lors de la nano-indentation à différentes forces maximales dans une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC et PC traité par plasma de N_2 et de He (NanoScope IIIa)

silicium en observant de la pente des courbes de force présentées à la figure 4.4. Celle du silicium est dans tous les cas supérieure. La rigidité des couches déposées sur les surfaces traitées est inférieure à celle de la couche déposée sur la surface non traitée.

4.2.3 Résultats de la microrayure

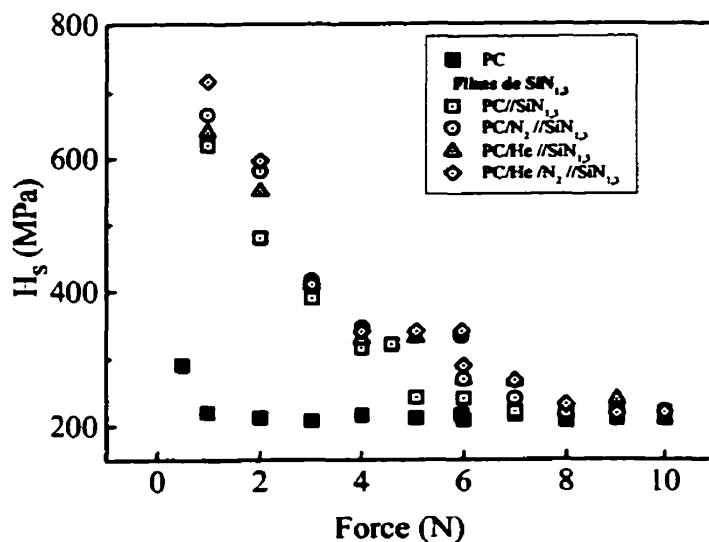


FIG. 4.5: Dureté sclérométrique d'une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC et PC traité par plasmas de N_2 et de He (MST).

La rayure à différentes forces constantes d'une couche $SiN_{1,3}$ de 1,2 μm déposée sur quatre substrats : PC, PC/N_2 , PC/He et $PC/He/N_2$ traités pendant 2

minutes, permet d'évaluer l'effet de la modification de l'interphase sur la dureté sclérométrique et l'adhésion de cette couche au polycarbonate. Ces valeurs sont la moyenne des résultats provenant de cinq rayures différentes. Pour le calcul de la dureté, la mesure de la largeur des traits est effectuée à partir d'observations sur le microscope optique de l'appareil.

À la figure 4.5, on remarque une diminution de la dureté des couches à mesure que la force augmente ; la dureté mesurée est une valeur composite. Les duretés sont plus importantes pour les couches déposées sur le polycarbonate traité. On peut donc supposer que les traitements plasma durcissent l'interphase, la variation de la dureté de la couche au substrat est donc plus graduelle. La chute de dureté drastique à partir d'une certaine force est due à l'application d'une force excédant la force critique. Cette force est comprise entre 4 et 5 N pour la couche déposée sur la surface non traitée et entre 4 et 6 N pour celles déposées sur les surfaces traitées par plasma. Ce qui démontre l'amélioration de l'adhésion suite au prétraitement plasma. Le profil des rayures effectuées à 2 N, obtenu par profilométrie Dektak, confirme l'augmentation de la résistance à la rayure plus importante pour les couches déposées sur une surface prétraitée par plasma. À titre d'exemple la figure 4.6 présente le profil des couches déposées sur le polycarbonate traité par plasma d'hélium et d'hélium/azote.

La microrayure n'est cependant pas suffisamment sensible pour que les différents prétraitements puissent être comparés entre eux ; l'effet de chacun des prétraitements ne peut être distingué puisque les forces appliquées sont relativement importantes.

4.2.4 Résultats de la microrayure à faible force

Une deuxième série de tests de rayure a donc été complétée avec un système de microrayure à faible force.

Des rayures à force progressive ont d'abord été effectuées sur une couche de 1 μm déposée sur le *PC/N₂* et le *PC/He*, en augmentant la force entre 0 et 5 mN, afin d'évaluer la force critique. Cette dernière a été déterminée suite à l'observation sous un microscope optique. Les valeurs présentées au tableau 4.4 sont la moyenne des résultats de trois rayures différentes. L'adhésion de la couche de *SiN_{1,3}* déposée

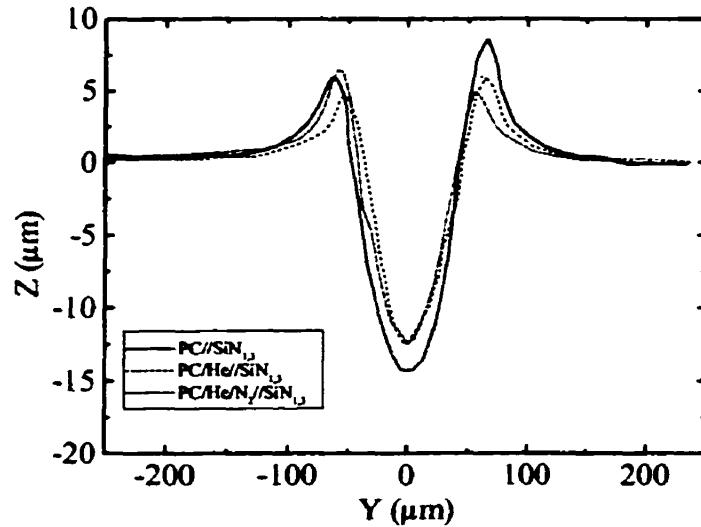


FIG. 4.6: Profils de rayures effectuées à 2 N sur une couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC et PC traité par plasmas de He et de He/N_2 (MST).

sur la surface traitée par plasma d'hélium est plus importante que sur celle déposée sur la surface traitée par plasma d'azote (voir tableau 4.4).

Une série de rayures à passages multiples (1, 10, 20, 50 et 100 passes) a été effectuée à une force constante inférieure à la force critique ($F = 1,5$ mN). L'observation de ces rayures avec un microscope optique a permis de déterminer le nombre critique de passages N_C . Ce dernier est plus important pour la couche déposée sur le polycarbonate traité par plasma d'hélium que pour celle déposée sur le polycarbonate traité par plasma d'azote.

Système	F_C (mN)	N_C à 1,5 mN
$PC/N_2//SiN_{1,3}$	1,7	30
$PC/He//SiN_{1,3}$	2,25	50

TAB. 4.4: Résultats de la microrayure d'une couche de $SiN_{1,3}$ de $1\mu m$ déposée sur PC traité par plasma de N_2 et de He (LLMST).

4.3 Discussion

La micro-indentation a permis d'évaluer la dureté des films de SiO_2 de façon assez précise. Cependant, les duretés obtenues pour les couches de $SiN_{1,3}$ sont très importantes. Elles sont peut-être dues à l'application d'un modèle inapproprié pour l'analyse de la dureté. En effet, la dureté observée pour la couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur le silicium est similaire à celle obtenue par Berriche *et al.*^[5], pour une couche de Si_3N_4 déposée sur silicium par PECVD ($H_V \sim 20 - 30$ GPa). Les mesures ont été effectuées avec le même appareil dans des conditions semblables. Suite à ces résultats, les auteurs suggèrent encore une fois l'emploi du modèle basé sur le travail plastique pour l'analyse des courbes d'indentation. L'application de ce modèle leur a permis d'obtenir des valeurs de dureté s'approchant de celles de la littérature ($H_V \sim 14$ GPa^[2]). Puisque la profondeur pénétrée dans le $SiN_{1,3}$ est très faible, les grandes duretés mesurées sont peut-être aussi dues en partie à l'imprécision de l'appareil (géométrie de la pointe et incertitude sur la mesure de la profondeur de pénétration).

Les duretés mesurées pour le polycarbonate et les films de SiO_2 , par la micro-indentation, donnent de bons résultats, alors que celles du silicium, du verre et des films de $SiN_{1,3}$ sont supérieures aux valeurs présentées dans la littérature. Si l'on suppose que ces écarts sont dûs uniquement à l'imprécision de l'appareil, il apparaît contradictoire que les résultats pour les films de SiO_2 déposés sur le polycarbonate traité et le silicium soient exactes. La profondeur de pénétration au cours de ces mesures est aussi très faible (du même ordre de grandeur que celle obtenue dans le silicium et le verre) si l'on considère que la profondeur limite est comprise entre 100 et 200 nm. Ceci permet de supposer que pour les matériaux élasto-plastiques dont le module de Young est élevé, tels le silicium et le $SiN_{1,3}$, les modèles pour l'analyse des courbes d'indentation développés par Doerner et Oliver, ne sont peut-être pas optimaux.

Retenons néanmoins que la dureté des revêtements de SiO_2 étudiés est de l'ordre de 8 GPa, et que les revêtements de $SiN_{1,3}$ sont plus durs et surtout plus rigides ; la grande dureté mesurée pour les revêtements de $SiN_{1,3}$ peut être attribuée à leur rigidité plus élevée.

La plus grande sensibilité du module de Young à la nature du substrat est due au fait que la déformation de ce dernier peut être élastique en dessous de la profondeur pénétrée par la pointe, et ainsi affecter le module de Young mesuré. En effet, puisque la déformation élastique engendrée par l'indentateur est plus étendue que la déformation plastique, le module de Young des couches minces est plus influencé par la nature du substrat que ne l'est la dureté^[44].

L'effet de la modification de l'interphase, par le prétraitement plasma de la surface, sur la résistance à la déformation élastique et l'adhésion des revêtements sera discuté à la lumière des résultats présentés au chapitre suivant.

CHAPITRE 5

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES, MICROSTRUCTURALES ET MÉCANIQUES DE SURFACES DE POLYCARBONATE TRAITÉES

Pour comprendre l'action du prétraitement du polycarbonate sur le comportement mécanique des systèmes revêtement/polycarbonate, il est essentiel d'étudier séparément l'effet des plasmas sur la surface du substrat. Pour ce faire, les propriétés chimiques et mécaniques du polycarbonate traité par différents plasmas (d'azote, d'hélium et d'hélium/azote) ont été caractérisées. Les résultats d'une caractérisation chimique et microstructurale sont d'abord présentés, suivis des résultats d'une caractérisation mécanique effectuée grâce à différentes techniques d'indentation et de rayure.

Les possibilités et les limites de ces techniques sont aussi discutées.

5.1 Propriétés chimiques et microstructurales

Dans un premier temps, l'effet des traitements plasma d'azote et d'hélium sur la composition chimique et la structure de la surface du polymère est étudié par XPS.

Les différents groupements décelés, de même que la composition atomique mesurée, par l'analyse XPS du polycarbonate révèle une composition conforme à la structure chimique du polymère (voir figure 5.1). Le spectre de haute résolution C(1s) démontre clairement la présence des groupements C-C et C-H (pic C1), du groupement C-O (C2), du groupement carbonate (C4) et des shake-up associés

	C(% at.)	O(% at.)	N(% at.)
PC "théorique"	84,2	15,8	...
PC	85	15	...
PC/N ₂	78,4	12,6	9,0
PC/He	90,4	9,6	...

TAB. 5.1: Pourcentage atomique de C, O et N dans le PC avant et après traitement.

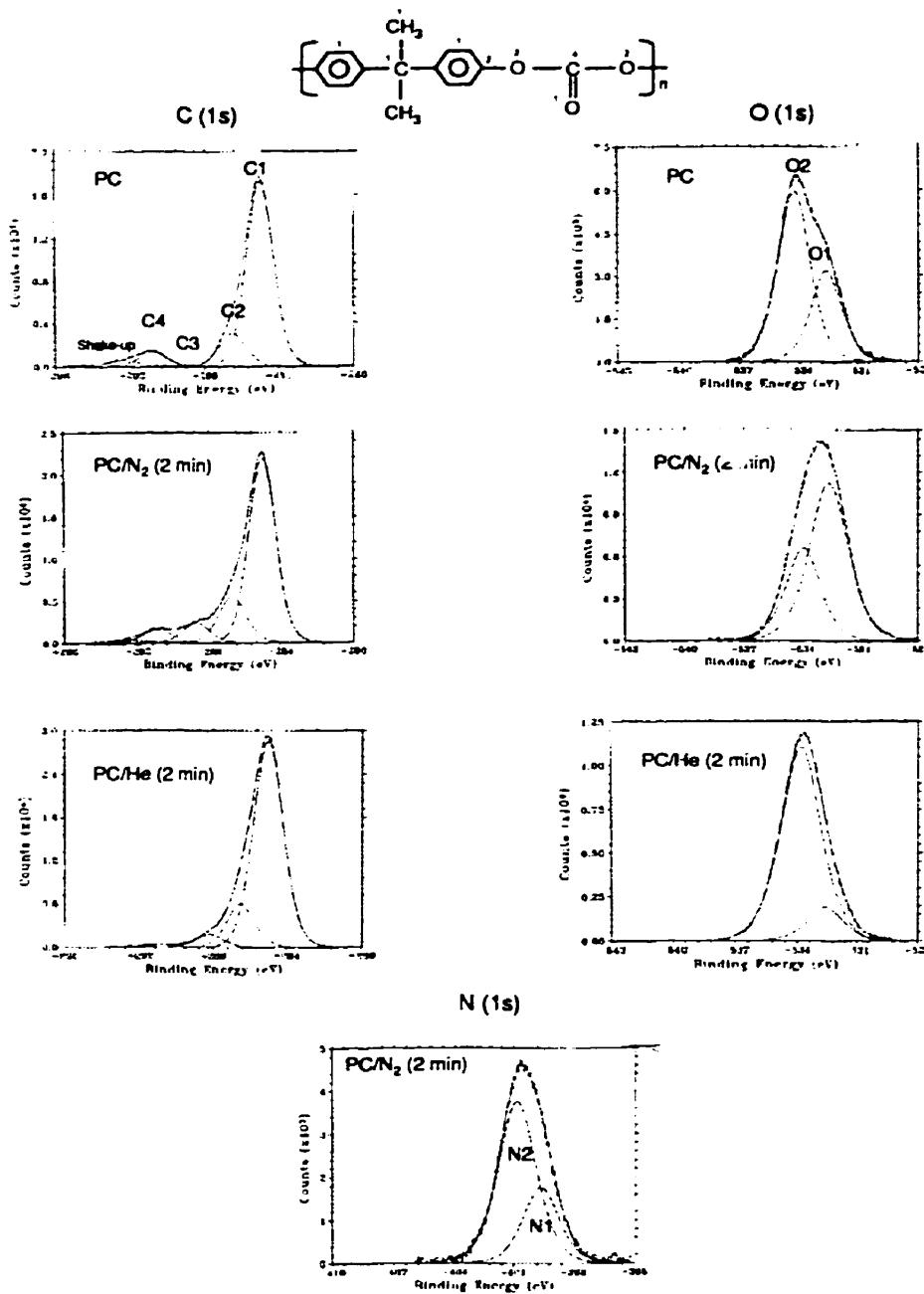


FIG. 5.1: Pics XPS déconvolusés, C(1s), O(1s) et N(1s), du PC non traité et traité par plasma de N_2 et de He pendant 2 minutes.

Pics	PC énergie de liaison (eV)	aire %	PC/N ₂ énergie de liaison (eV)	aire %	PC/He énergie de liaison (eV)	aire %
C1	285,0 C-C, C-H	77,0	285,0 C-C, C-H	67,1	285,0 C-C, C-H	78,7
C2	286,5 C-O	13,8	286,7 C-O, C-N	18,3	286,5 C-O	15,5
C3	...		288,7 C=O, O=C-N	7,9	288,2 C=O	4,6
C4	290,9 O-C-O O	6,2	290,9 O-C-O O	5,3	290,9 O-C-O O	1,0
Shake-up	292,5	3,0	292,5	1,4	292,5	0,2
O1	532,6 C=O	34,1	532,6 C=O	65,8	532,6 C=O	13,6
O2	534,3 C-O	65,9	533,9 C-O	34,2	533,8 C-O	86,4
N1	...		399,6 C-N	30,5	...	
N2	...		400,8 O=C-N	69,5	...	

TAB. 5.2: Identification des pics XPS déconvolus (C(1s), O(1s) et N(1s)), de l'aire exprimée en pourcentage de l'aire totale et des structures chimiques correspondantes.

aux liaisons arômatiques^[1]. Le spectre O(1s) démontre la présence des groupements C=O (O1) et C-O (O2).

Suite à un traitement par plasma d'azote de 2 minutes, un nouveau groupement chimique est introduit à la surface du polycarbonate. Les résultats démontrent la présence d'azote avec une concentration atomique atteignant 9 %. Un nouveau pic, celui des liaisons C=O et O=C-N (C3), apparaît sur le spectre de haute résolution C(1s). De plus, le spectre N(1s) démontre la présence des groupements C-N (N1) et O=C-N (N2). Le bris des liens arômatiques, décelé par la diminution de l'aire du pic de "shake-up", et le bris des groupements carbonate, décelé par la diminution de l'aire du pic C4, peuvent s'expliquer par l'introduction de ces nouveaux groupements à la surface et par la réticulation de la surface. Celle-ci semble être à l'origine de la formation d'une mince couche dure, plus dure que le matériau massif. L'amélioration de l'adhésion sur le *PC/N₂* peut s'expliquer en partie par l'introduction de groupements azotés à la surface du polymère, favorisant la création de liens covalents (comme Si-N-C) avec les revêtements siliceux.

Le traitement par plasma d'hélium de 2 minutes, n'introduit pas de nouveaux éléments à la surface mais modifie tout de même la structure chimique de la surface. On observe une modification de l'aire des pics par rapport à celle des pics du polycarbonate. Pendant le traitement, la surface est exposée à des radiations ultraviolettes lointaines (VUV, $\lambda < 200$ nm), incluant une forte émission à 59 nm^[68, 79]. L'énergie (>10 eV) de ces photons VUV permet de briser les liens créant ainsi des radicaux libres et la réticulation de la surface^[31, 45]. Les résultats présentés aux tableaux 5.1 et 5.2 démontrent effectivement une diminution considérable de la concentration d'oxygène, le bris de liens arômatiques et le bris de groupements carbonate, pouvant être associés à la réticulation de la surface.

5.2 Topographie

Les images acquises en mode "tapping" démontrent l'effet des traitements d'azote et d'hélium de 2 minutes sur la topographie de la surface. Après ces deux traitements, la surface semble être moins lisse. L'apparition d'une structure proéminente, formée de longs filaments entremêlés, peut être due à l'ablation des couches super-

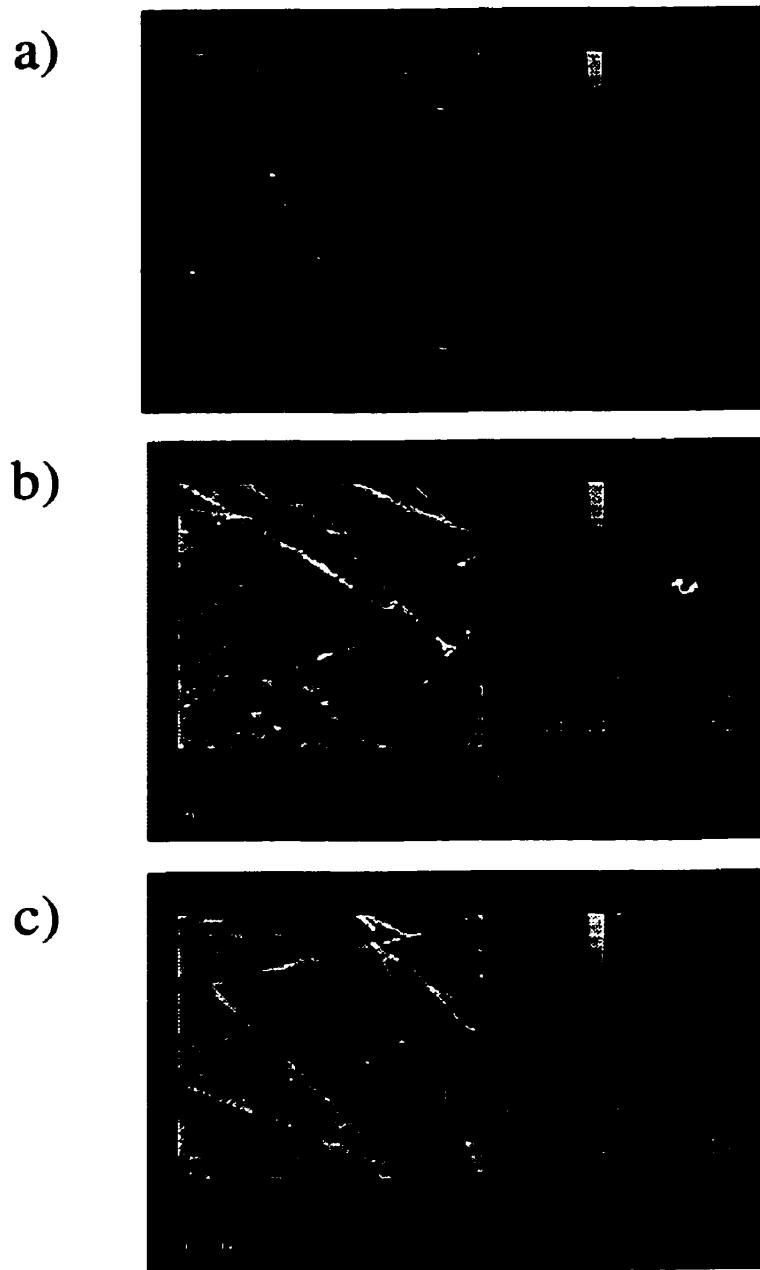


FIG. 5.2: Images AFM ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de NanoScope Dimension 3100 en mode “tapping”): a) PC; b) *PC/N2*; c) *PC/He*.

ficielles. En effet, comme le démontre la figure 5.2 a), des filaments sous-jacents à une mince pellicule lisse semblent présents à la surface du polycarbonate. Cette structure filamenteuse résulte du moulage du polymère.

5.3 Résultats de la micro-indentation

Échantillon	F (mN)	h_{max} (nm)	H_V (MPa)	ΔH_V	E (GPa)	ΔE
PC	1	420	264	4	2,58	0,05
	2	637	247	2	2,70	0,03
	3	815	231	2	2,69	0,03
	5	1107	221	2	2,67	0,05
PC/ N_2 (MW)	1	409	294	4	2,62	0,05
	2	641	243	2	2,69	0,03
	3	822	232	2	2,67	0,03
	5	1109	219	2	2,70	0,03
PC/ N_2 (RF/MW)	1	419	265	4	2,58	0,05
	2	640	243	2	2,69	0,03
	3	822	233	2	2,67	0,03
	5	1110	221	2	2,68	0,03
PC/He (MW)	1	405	285	4	2,69	0,05
	2	638	249	2	2,65	0,03
	3	815	240	3	2,64	0,03
	5	1104	226	2	2,69	0,04

TAB. 5.3: Résultats de la micro-indentation du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He pendant 1 min (Fisherscope H100).

Le tableau 5.3 présente la microdureté Vickers et le module de Young du polycarbonate avant et après des traitements d'azote et d'hélium pendant 1 minute obtenus par la micro-indentation (Fisherscope H100) à différentes forces maximales. Un traitement plasma MW/RF d'azote a cette fois été ajouté afin de comparer l'effet des fréquences MW et MW/RF puisque l'énergie des ions est alors différentes.

Même à la plus faible force, la profondeur de pénétration d'environ 400 nm excède l'épaisseur de l'interphase, que l'on suppose être comprise entre 50-100 nm [4, 24, 38]. La microdureté mesurée sur les surfaces traitées est donc une dureté composite.

Lorsque mesurée à la plus faible force, la dureté des surfaces traitées par plasmas MW d'azote et d'hélium est plus importante que celle du polycarbonate. En augmentant la profondeur de pénétration, la dureté diminue et tend vers celle mesurée pour le polycarbonate. La dureté de la surface n'est cependant pas améliorée par le traitement plasma MW/RF d'azote.

On n'observe pas de différence entre le module de Young des surfaces traitées et celui du polycarbonate. Ce qui encore une fois démontre que le substrat (le polycarbonate volumique dans ce cas) contribue de façon très importante à l'élasticité mesurée d'une couche (couche réticulée ici).

5.3.1 Effet de la fréquence MW/RF versus MW pour un plasma d'azote

Puisque le flux et l'énergie des ions sont influencés par la fréquence du plasma, les effets de plasmas MW et MW/RF ont été comparés.

Pour ce faire, la figure 5.3 présente la microdureté Vickers du PC non traité et traité avec deux traitements plasma d'azote différents (MW et MW/RF) en fonction de la profondeur de pénétration. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des résultats obtenus de cinq indentations. Une augmentation de dureté d'environ 30 MPa est mesurée après seulement 1 minute de traitement MW ; cette augmentation n'est détectée qu'avec la plus faible force d'indentation correspondant à une profondeur de pénétration de 400 nm. Après 15 minutes de traitement, une augmentation de dureté d'environ 20 MPa est détectée aux profondeurs de pénétration allant de 400 nm à 1100 nm, ce qui laisse présager la présence d'une interphase plus épaisse. Les travaux de Bergeron *et al.* ont démontré suite à une étude par ellipsométrie qu'un traitement par plasma MW d'azote mène à la création d'une interphase d'environ 100 et 200 nm après 1 et 15 minutes, respectivement^[4].

Pour le traitement MW/RF, une augmentation de dureté d'environ 20 MPa n'est observée que pour l'échantillon traité pendant 15 minutes. Cette augmentation n'est détectée qu'à la plus faible force d'indentation.

Contrairement à ce qui se produit pour les dépôts PECVD^[38], l'application de la double fréquence (MW/RF) pour les traitement plasma d'azote ne conduit pas à la création d'une surface plus dure, du moins lorsque les temps de traitement n'excèdent pas 15 minutes. La modification de la dureté de surface se produit plus

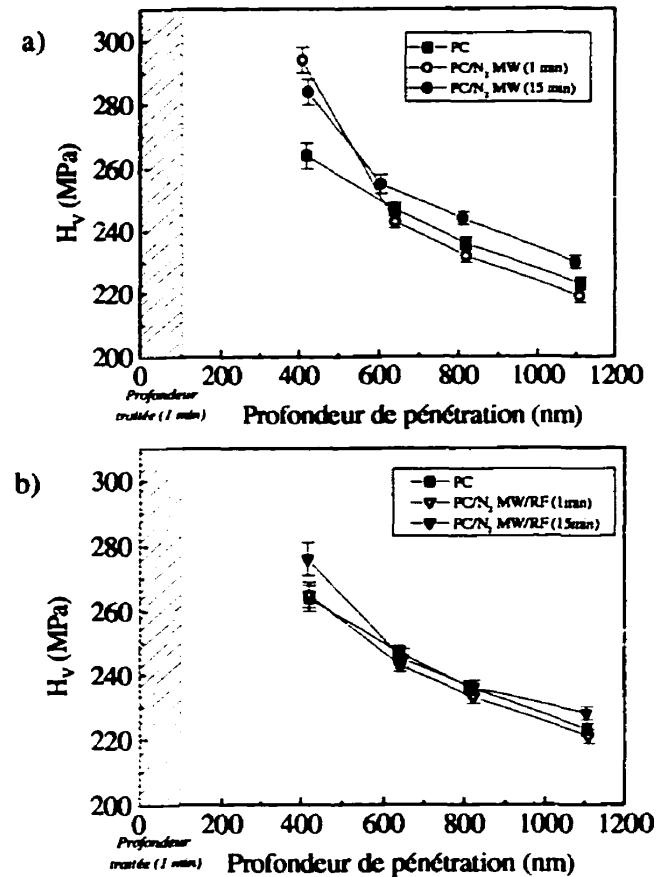


FIG. 5.3: Dureté Vickers du PC traité en fonction de la profondeur de pénétration (Fisherscope H100). Traitements plasmas de N_2 : a) MW b) MW/RF.

rapidement avec une fréquence MW. Le rapport réticulation/gravure est peut-être plus important pour les plasmas MW que pour les plasma MW/RF.

5.3.2 Comparaison des plasmas d'azote et d'hélium

Les courbes d'indentation du polycarbonate non traité et traité par plasma d'azote et d'hélium pendant 1 minute sont présentées à la figure 5.4. On remarque une légère différence dans la pente de la partie charge entre la surface non traitée et celles traitées. Cette différence, bien que très faible par rapport à celle existant

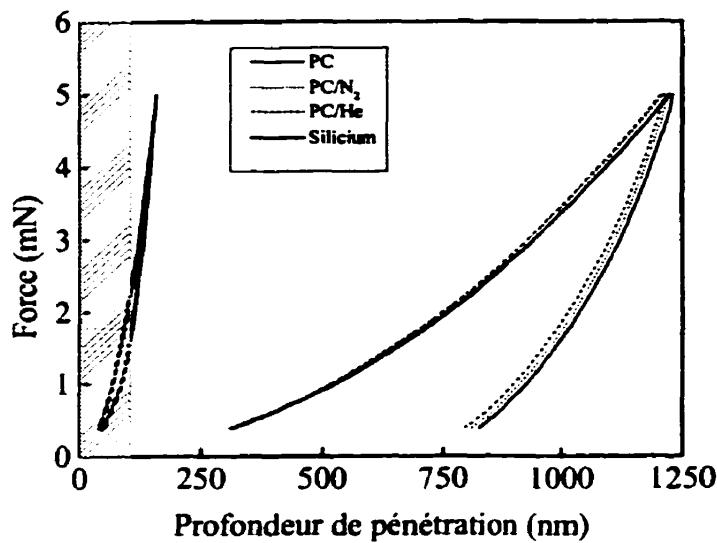


FIG. 5.4: Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation du Si, du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He (Fisherscope H100).

entre la courbe du silicium et celle du polycarbonate, laisse présager une différence de dureté sur une couche très superficielle.

La figure 5.5, où les barres d'erreur correspondent à l'écart-type des résultats obtenus de cinq mesures, présente la microdureté Vickers de ces trois échantillons en fonction de la profondeur pénétrée. Étant donnée l'erreur statistique, la différence de dureté entre les deux traitements n'est pas significative. Pour les deux traitements, une augmentation de la dureté n'est détectée qu'à la plus faible force d'indentation où la dureté du PC/He mesurée est comparable à celle du PC/N_2 , toutes deux d'environ 290 MPa.

Malgré l'imprécision de ce micro-indenteur discutée aux chapitres précédents, les résultats obtenus sur le polycarbonate sont significatifs puisqu'à la plus faible force, où la contribution de l'interphase dans la dureté composite a le plus de poids, une différence de dureté est mesurée malgré la profondeur de pénétration de l'ordre de 400 nm. La contribution du substrat n'est toutefois pas négligeable. Une différence de dureté est mesurée entre les échantillons non traité et traité, alors qu'aucune variation de l'élasticité n'est mesurée. Ce qui s'explique encore une fois

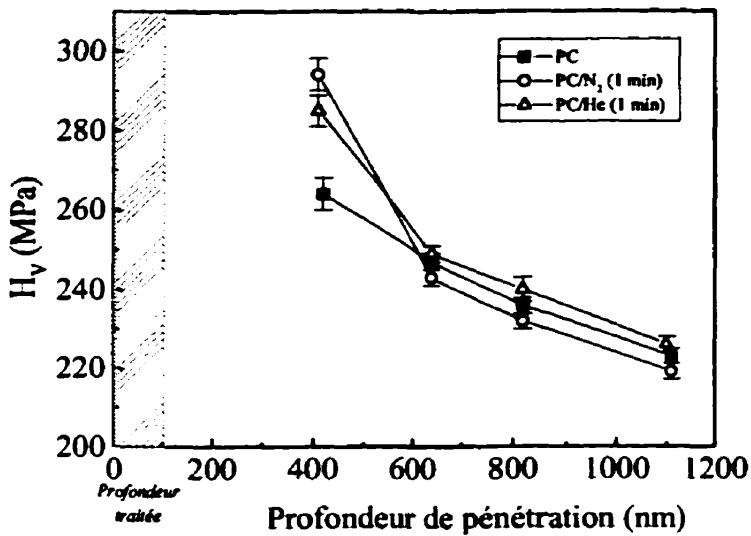


FIG. 5.5: Dureté Vickers du PC traité par plasmas MW de N_2 et de He en fonction de la profondeur de pénétration (Fisherscope H100).

par la plus grande influence du substrat sur le module de Young mesuré que sur la dureté mesurée. Dans ce cas le substrat des deux interphases est le polycarbonate.

5.4 Résultats de la micro-indentation à faible force

Les résultats d'une deuxième série d'indentations réalisée, avec un système de micro-indentation beaucoup plus sensible (NHT) sont présentés au tableau 5.4. Un temps de traitement de 2 minutes a été choisi cette fois afin d'augmenter l'épaisseur de l'interphase et donc de faciliter sa caractérisation. L'étude avec un temps de traitement de 15 minutes n'a pas été poursuivie puisque les traitements se sont avérés efficaces dès la première minute. Un troisième traitement est ajouté, soit la succession des plasmas d'hélium et d'azote qui s'est aussi avéré efficace pour l'augmentation de l'adhésion de revêtements sur le polycarbonate (voir figure 3) .

Sur les courbes d'indentation démontrées à la figure 5.6 on remarque que la profondeur de pénétration est diminuée considérablement suite aux traitements. Pour ces courbes d'indentation la force maximale a été maintenue pendant 10 secondes avant le retrait de l'indenteur, laissant le temps au polymère de s'adapter à

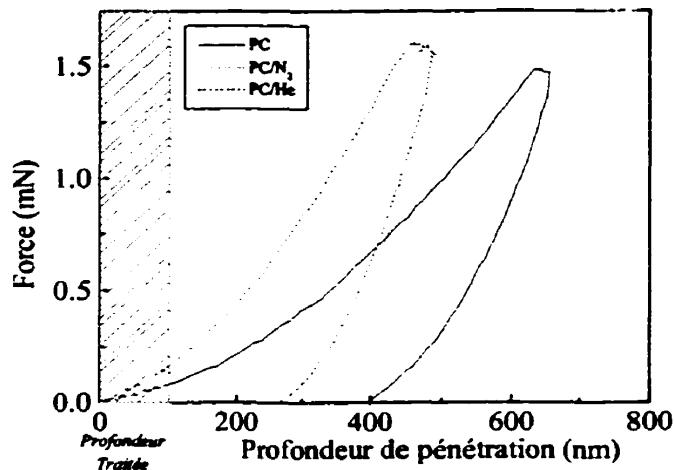


FIG. 5.6: Courbes d'indentation obtenues par micro-indentation à faible force du PC et PC traité par plasmas de N_2 et de He (NHT).

la déformation induite par l'indenteur. À forces égales, la profondeur de pénétration maximale obtenue avec ce type de mesures est plus importante que celle obtenue avec une simple indentation, tel que celles effectuées par la micro-indentation.

Échantillon	F (mN)	h_{max} (nm)	H_V (MPa)	ΔH_V	E (GPa)	ΔE	E_b/E_a
PC	1,5	656	201	5	2,28	0,05	
	5	1103	196	4	2,4	0,04	
PC/N_2	1,5	498	357	11	4,14	0,11	1,8
	5	870	321	9	3,96	0,18	1,7
PC/He	1,5	490	380	24	4,13	0,15	1,8
	5	867	322	8	4,07	0,12	1,7
$PC/He/N_2$	1,5	511	331	9	4,06	0,09	1,8
	5	869	313	11	4,08	0,03	1,7

TAB. 5.4: Résultats de la micro-indentation du PC et PC traité par plasmas de N_2 , de He et de He/N_2 (NHT).

La microdureté Vickers mesurée est toujours une dureté composite, puisque la profondeur de pénétration est supérieure à l'épaisseur de l'interphase.

Lorsque mesurée à 1,5 mN, la dureté des surfaces traitées est supérieure à celle de la surface du polycarbonate, malgré la profondeur de pénétration de la pointe

d'environ 500 nm. Le module de Young est aussi augmenté d'un facteur 1,8 par les trois traitements.

La profondeur de pénétration étant plus importante à 5 mN, la microdureté des surfaces traitées mesurée est plus faible (voir tableau 5.4). À cette force, la différence de microdureté entre les trois traitements n'est pas significative étant donnée l'erreur statistique. Le module de Young est augmenté d'un facteur 1,7.

L'importante augmentation de dureté et de rigidité mesurée avec ce système pour les surfaces traitées est due en partie à la plus grande précision de l'appareil, mais aussi au fait que le temps de traitement des échantillons étudiés est plus important, 2 minutes au lieu de 1 minute.

La profondeur de pénétration dans le polycarbonate (de quelques centaines de nm) excède encore une fois de beaucoup l'épaisseur de l'interphase. Pour limiter cette étude aux propriétés de l'interphase, les forces appliquées doivent être réduites à des μN , ce que permet la nano-indentation.

5.5 Résultats de la nano-indentation avec l'AFM

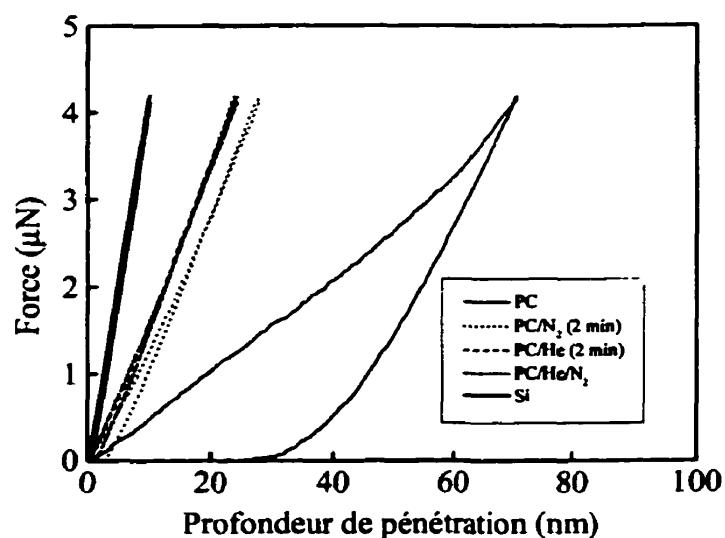


FIG. 5.7: Courbes d'indentation obtenues par nano-indentation du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He et de He/N_2 (Nanoscope IIIa).

La nano-indentation effectuée avec un AFM, muni d'une pointe de diamant, permet l'application de très faibles forces et donc de limiter la pénétration à l'interphase. Les courbes d'indentation obtenues par la conversion des courbes de force sont présentées à la figure 5.7.

L'importante déformation plastique du polycarbonate est considérablement réduite suite aux trois traitements de surface, indiquant que la surface est plus élastique que plastique. La profondeur de pénétration est aussi réduite, indiquant une plus grande résistance à la déformation et donc une plus grande dureté. De plus, l'augmentation de la pente de la partie décharge indique une augmentation de la rigidité, et donc du module de Young.

Échantillon	h_f	h_{max}	R_{elas} (%)
PC	27,0	68,0	60
PC/N_2	2,9	26,2	89
PC/He	2,1	23,4	91
$PC/He/N_2$	1,3	24,4	95

TAB. 5.5: Retour élastique suite à la nano-indentation à $4,2 \mu\text{N}$ du PC et et du PC traité par plasmas de N_2 et de He et de He/N_2 (Nanoscope IIIa).

Le retour élastique est calculé suite aux indentations à une force maximale de $4,2 \mu\text{N}$ (voir figure 5.7 et tableau 5.5). Il passe de 60 % à environ 90 % suite aux traitements, ce qui confirme l'augmentation de la rigidité.

La figure 5.8 présente la variation de la dureté en fonction de la profondeur maximale de pénétration. La pointe utilisée étant une pointe pyramidale triangulaire, la dureté calculée n'est plus une dureté Vickers. Puisque la pointe n'a pas été caractérisée, deux sources d'erreur importantes surgissent dans le calcul de la dureté.

La première source d'erreur est due aux dimensions de la pointe : l'aire de contact est calculée à partir des dimensions de la pointe obtenues du fabricant, laissant place à une grande incertitude ($\pm 50\%$). Une seconde échelle d'ordonnées a été ajoutée à la figure 5.8. Cette échelle est celle de la dureté relative (H/H_{PC}) et permet d'éliminer le facteur de géométrie du calcul de l'aire de contact, éliminant

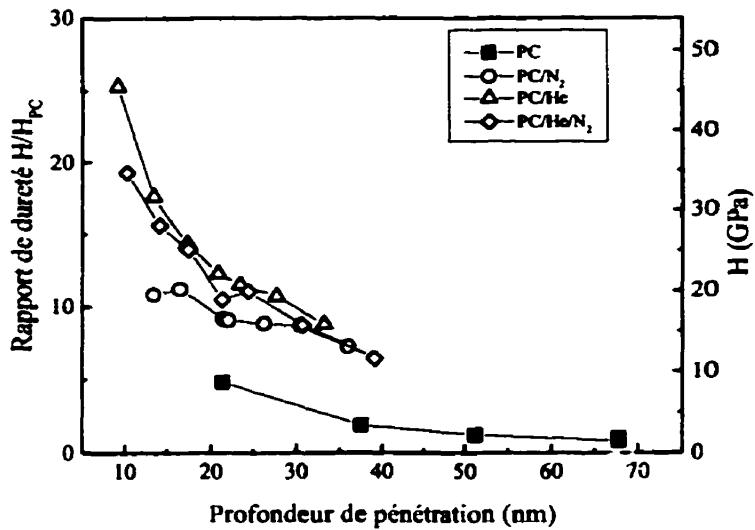


FIG. 5.8: Nanodureté du PC et du PC traité par plasmas de N_2 , de He et de He/N_2 (Nanoscope IIIa).

ainsi l'effet de l'incertitude sur les dimensions de la pointe :

$$H/H_{PC} = \frac{F}{h_c^2} \cdot \frac{h_{PC}^2}{F_{PC}} \quad (5.1)$$

La dureté H_{PC} utilisée pour ce calcul est 200 MPa, c'est-à-dire H_{PC} obtenue à $F_{PC} = 4,2 \mu\text{N}$.

La seconde source d'erreurs est due au fait que la pointe est considérée comme étant une pyramide triangulaire parfaite alors qu'à son extrémité sa forme réelle est parabolique ; en dessous d'une certaine profondeur de pénétration (h_{lim}), la géométrie parabolique de la pointe prédomine et devrait être utilisée pour le calcul de l'aire de contact (voir section 1.2.1.4). h_{lim} peut être estimée par le rayon de courbure de l'extrémité parabolique de la pointe qui est inférieur à 25 nm. Le calcul de la dureté, en ne considérant que la géométrie pyramidale, donne lieu à une faible profondeur ($h_{max} < h_{lim}$) à une surestimation de la dureté calculée puisque l'aire de contact est alors sous estimée.

Les valeurs de dureté, absolue ou relative, présentées à la figure 5.8 sont donc surestimées lorsque $h_{max} < 25$ nm. Ce qui explique l'importante dureté du poly-

carbonate mesurée à 20 nm. Néanmoins à ces faibles profondeurs de pénétration, la dureté des surfaces traitées, et particulièrement celles traitées avec un plasma d'hélium, est plus importante que celle du polycarbonate. On remarque aussi que les surfaces traitées par les plasmas d'hélium ou d'hélium/azote sont plus dures que la surface traité par le plasma d'azote.

En augmentant la profondeur de pénétration, la dureté diminue et tend vers une même valeur pour toutes les surfaces, puisque la contribution de l'interphase dans la valeur de la dureté composite diminue.

La nano-indentation permet de comparer le comportement de la surface, la dureté relative et la profondeur de pénétration maximale de différents matériaux. La quantification des résultats, même suite à une caractérisation précise de la pointe, n'est pas triviale. En effet, avec cet appareil l'angle de contact entre la pointe et la surface varie avec la profondeur de pénétration. Le rapprochement de la pointe vers la surface ne se fait pas par un déplacement de la pointe dans la direction perpendiculaire à la surface mais bien par la rotation du porte-à-faux autour de l'extrémité qui est fixée. Ne connaissant pas l'angle de contact, déterminé par l'épaisseur de l'échantillon et la profondeur de pénétration, il est impossible de déterminer avec précision l'aire de contact et donc la dureté de la surface.

5.6 Courbes de force avec l'AFM

Afin de limiter l'étude à la région superficielle de l'interphase, des courbes de force ont été effectuées avec un AFM muni cette fois d'une pointe d'imagerie.

Les courbes de force du polycarbonate non traité et traité avec un plasma d'azote pendant 1 et 15 minutes sont présentées à la figure 5.9. Ces courbes sont obtenues avec une pointe d'imagerie dont la constante de force est comprise entre 0,49 et 1,4 N/m. La force appliquée est de l'ordre du nN.

L'augmentation de la pente indique une augmentation de la rigidité due au traitement.

Les forces d'adhésion entre la pointe et la surface sont aussi modifiées par le traitement. Comme l'adhésion entre la pointe et la surface est influencée par la contamination de la surface de même que par l'humidité de l'air, il est difficile

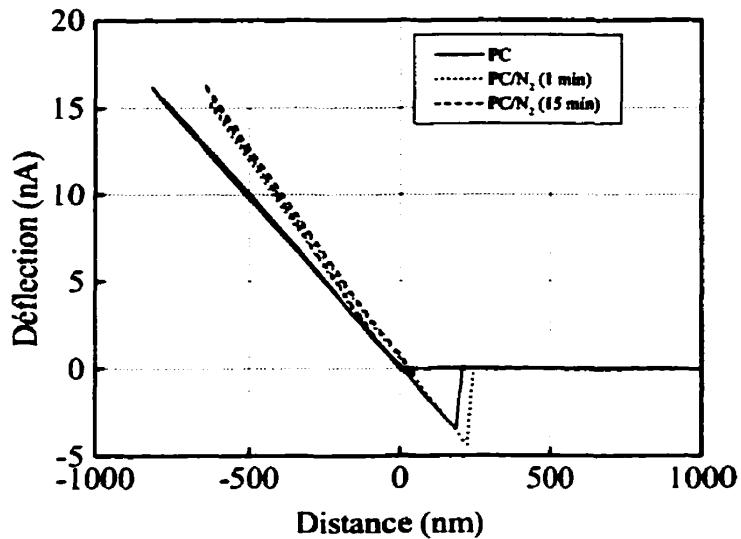


FIG. 5.9: Courbes de force du PC et du PC traité par plasma de N_2 (Topometrix).

d'évaluer quantitativement la force d'adhésion entre la pointe et la surface. La diminution de l'adhésion de la surface traitée pendant 15 minutes par rapport à celles non traitée et traitée pendant 1 minute n'en demeure pas moins significative.

5.7 Résultats de la microrayure

Les techniques d'indentation ont permis d'évaluer l'effet des traitements plasma sur la dureté et l'élasticité. L'approche dynamique, des techniques de rayures complète la caractérisation de l'interphase créée par les traitements. La rayure (MST) permet d'évaluer la dureté sclérométrique, mais aussi la force critique, les mécanismes d'endommagement de même que l'usure de la surface.

La dureté sclérométrique, calculée à différentes forces à partir de rayures à force constante, du polycarbonate non traité et traité par les plasmas d'azote et d'hélium pendant 2 minutes est montrée à la figure 5.10. La très grande dureté calculée à 0,5 N est probablement due à l'imprécision de l'appareil de même qu'à la déformation de la surface plus élastique que plastique avec une faible force appliquée. Néanmoins, on observe avec de petites forces une plus grande dureté pour les surfaces traitées. À mesure que la force augmente, la dureté mesurée pour chacun des

échantillons tend vers une même valeur, soit celle mesurée pour le polycarbonate.

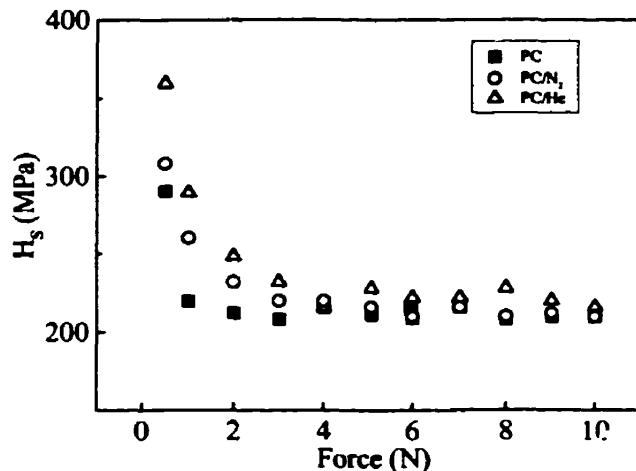


FIG. 5.10: Dureté sclérométrique du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He (MST).

Le profil de rayures à force constante (2 N), tracé par profilométrie, confirme l'amélioration de la résistance à la pénétration et à l'usure engendrée par les traitements plasma ; la profondeur de pénétration de la pointe est réduite (voir figure 5.11). Ceci permet de supposer qu'une couche plus dure à la surface empêche la pénétration de la pointe.

L'observation des rayures à force progressive (0,5 - 10 N), effectuées sur le polycarbonate et le PC/N_2 par microscopie électronique fait voir clairement la présence de débris à l'intérieur et en bordure des rayures sur les surfaces traitées (voir figure 5.12). La quantité de débris est plus importante après 5 et 15 minutes de traitement qu'après 1 minute. Ces fragments attestent de la présence d'une mince couche réticulée à la surface de l'échantillon dont la dureté est différente de celle du substrat (voir figure 5.12 e)). L'épaisseur de ces fragments, mesurée à partir des images obtenues en microscopie électronique, est de l'ordre de 100 nm .

Bien que l'augmentation de la dureté mesurée sur les surfaces traitées soit significative, la profondeur de pénétration de la pointe avec le MST est telle que les résultats sont fortement influencés par le matériau volumique.

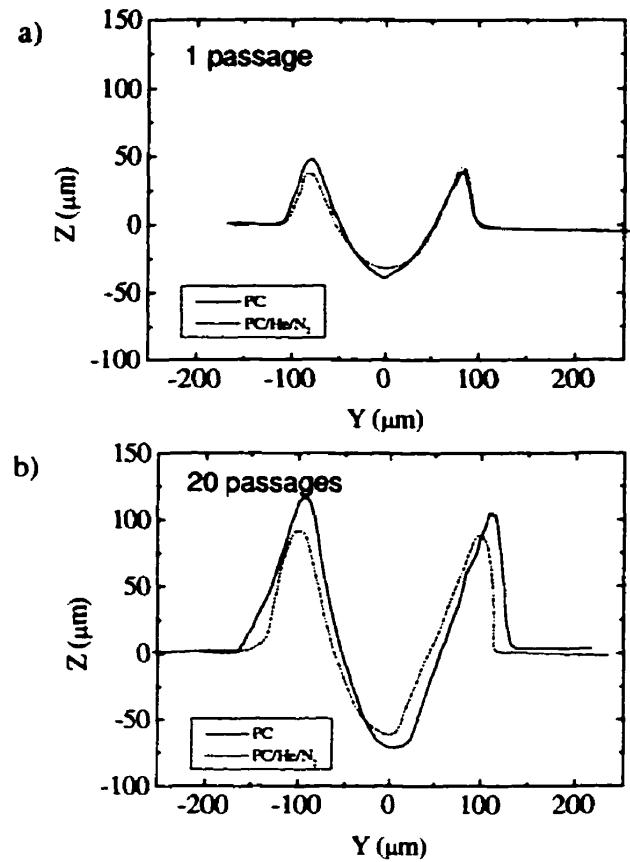


FIG. 5.11: Profils de rayures effectuées à 2 N sur PC et PC traité par plasma de He/N_2 (MST) : a) 1 passage b) 20 passages.

5.8 Résultats de la microrayure à faible force

Une deuxième série de rayures a été complétée avec un appareil de microrayure plus sensible (LLMST). La dureté sclérométrique calculée à partir de ces rayures est présentée à la figure 5.13, où les barres d'erreur correspondent à l'écart type de trois valeurs de dureté calculées à partir de trois rayures différentes.

La force critique déterminée à partir de rayures à force progressive (1 - 4 mN) est de 3 mN et de 2 mN pour le PC/N_2 et le PC/He , respectivement.

Les deux traitements plasma entraînent une importante hausse de la dureté sclé-

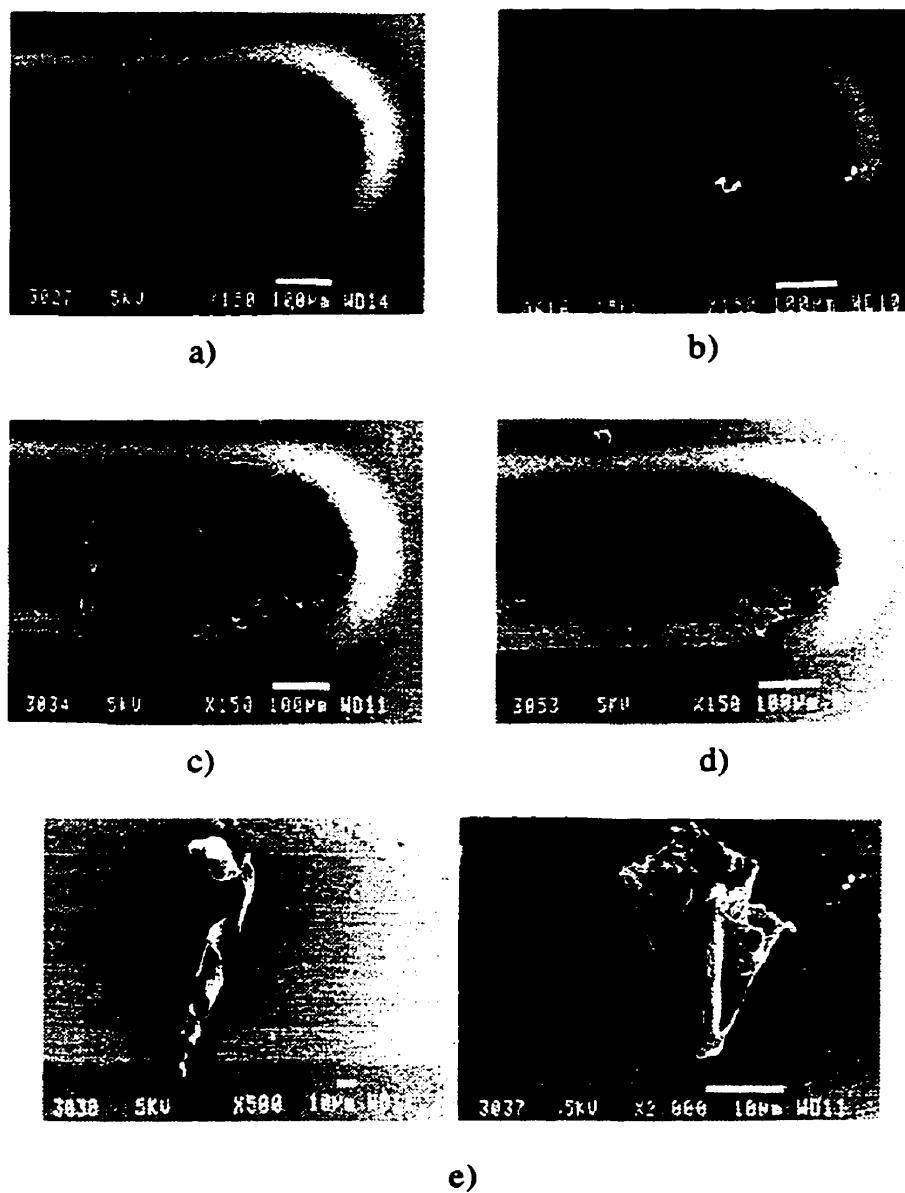


FIG. 5.12: Images MEB de rayures à force progressive : a) PC b) PC/N_2 (1 min) c) PC/N_2 (5 min) d) PC/N_2 (15 min) e) Débris sur la surface de PC/N_2 (5 min).

rométrique (voir figure 5.13), bien qu'elle soit cette fois plus prononcée dans le cas du *PC/N₂* que du *PC/He*. Il est important de mentionner que lorsque $F < 2$ mN, les rayures effectuées sur les surfaces traitées sont trop étroites et trop superficielles pour être visibles avec un microscope optique. La dureté sclérométrique plus importante pour le *PC/N₂* est probablement due au fait que la surface du *PC/He* est abîmée plus facilement ($F_C = 2$ mN). La dureté mesurée sur le *PC/He* alors n'est plus celle de l'interphase, mais une combinaison de la dureté de l'interphase et du matériau volumique.

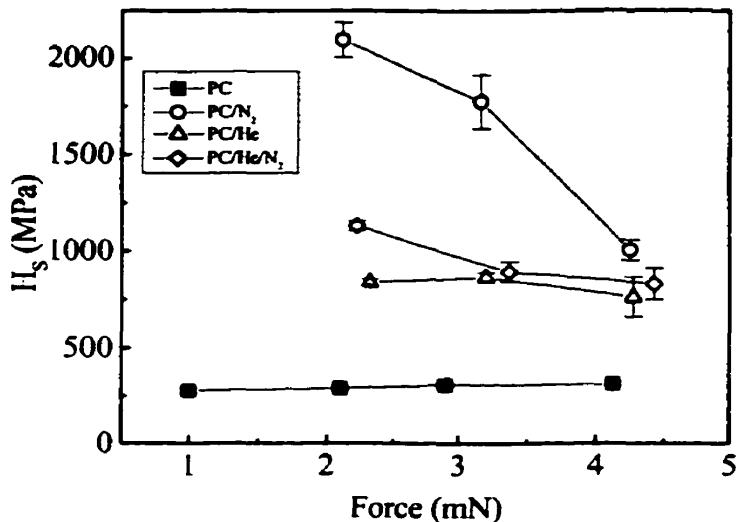


FIG. 5.13: Dureté sclérométrique en fonction de la force du PC et du PC traité par plasmas de N_2 et de He (LLMST).

La comparaison de ces résultats, à ceux obtenus précédemment, confirme que les mesures faites avec la microrayure à faible force permettent une plus grande sensibilité. Les valeurs de dureté sclérométrique obtenues avec la microrayure sont plus faibles que celles provenant de la microrayure à faible force, puisqu'à une faible force appliquée (\sim mN) et avec une pointe de faible rayon de courbure ($2 \mu\text{m}$), les contraintes créées par la pointe sont concentrées près de la surface. Ces contraintes sont beaucoup plus profondes avec une plus grande force ($\sim N$) et une plus grosse pointe ($200 \mu\text{m}$) tel que le démontre la modélisation effectuée par *Rats et al*^[66].

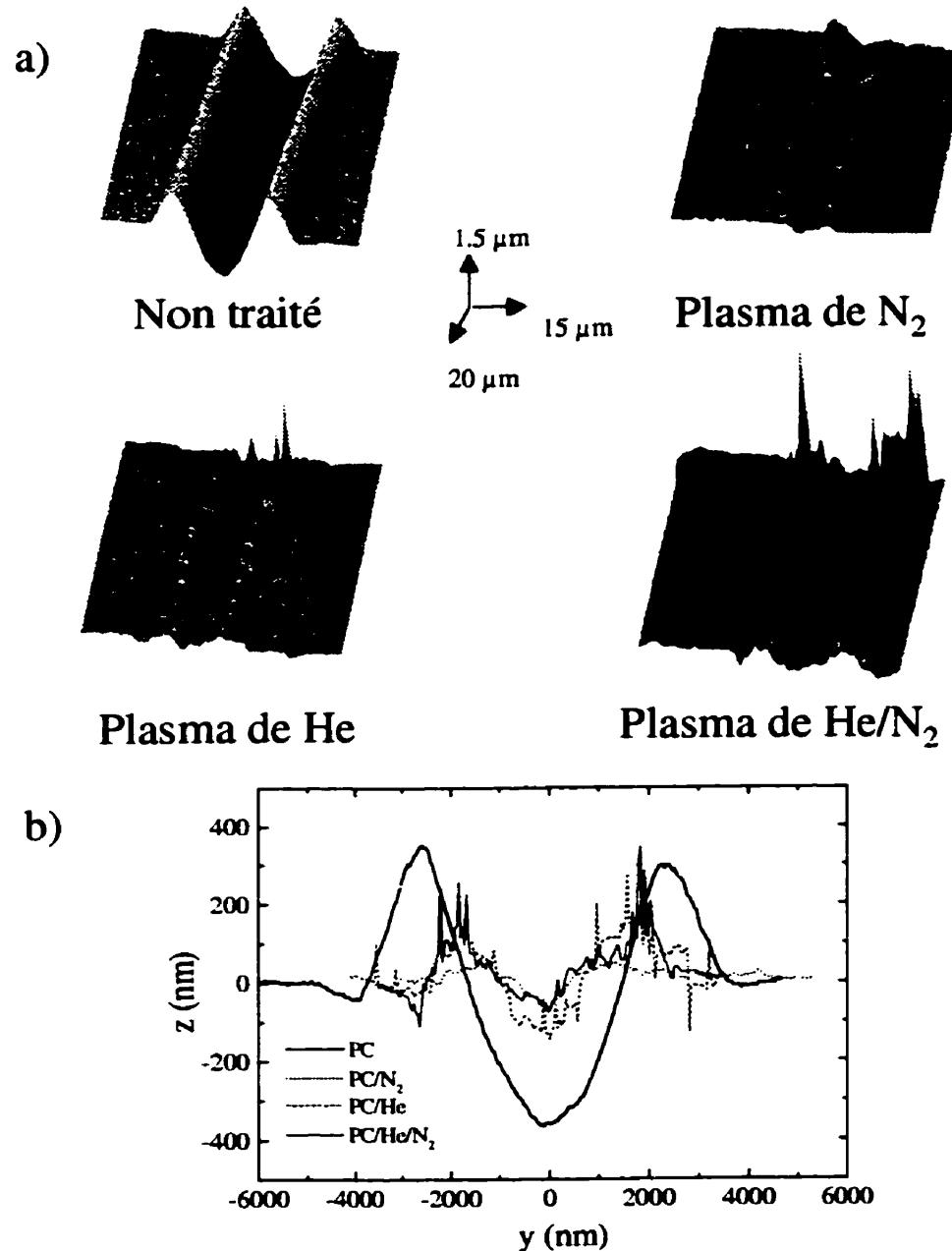


FIG. 5.14: a) Images AFM des rayures effectuées à 3 mN sur PC, PC/N_2 , PC/He et $PC/He/N_2$ b) Profil des rayures.

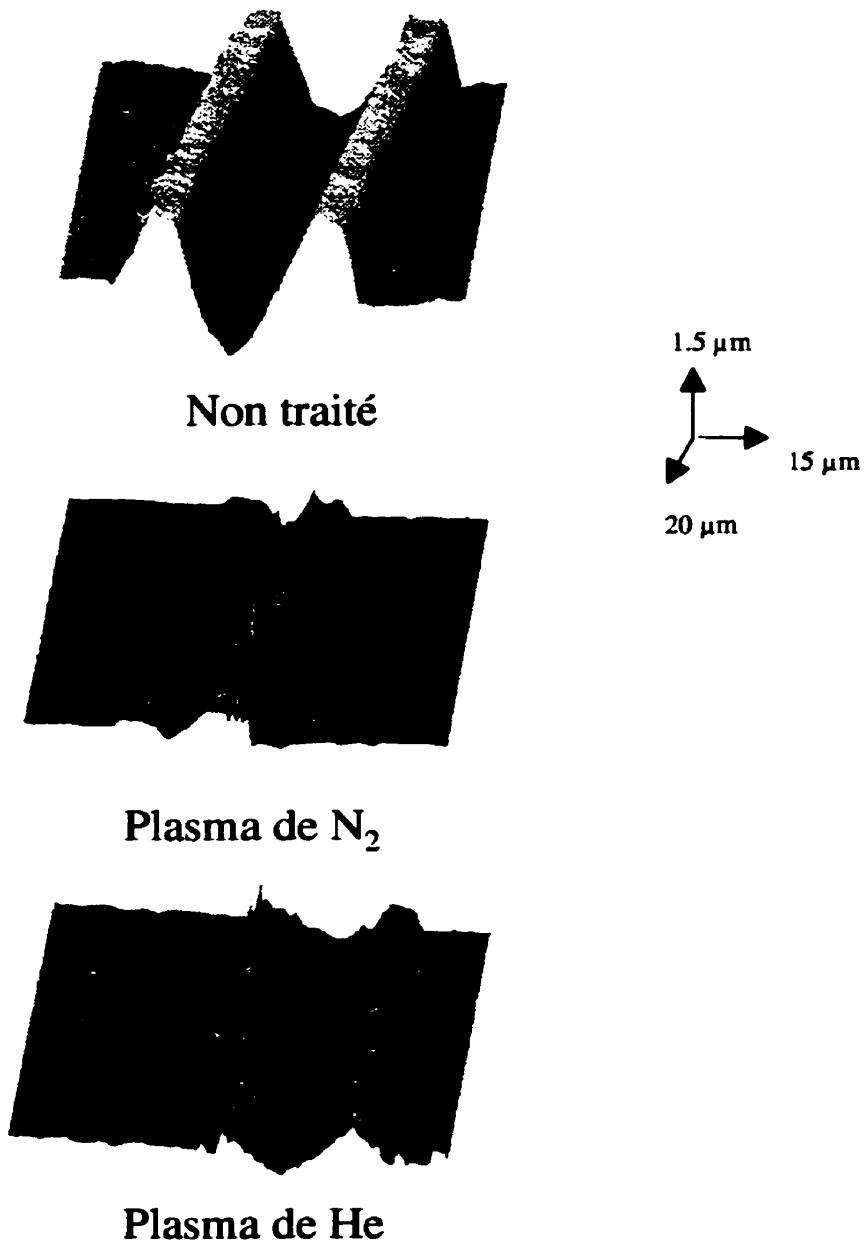


FIG. 5.15: Images AFM des rayures après 20 passages effectuées à une force sous-critique (1,5 mN) sur PC, PC/N₂, PC/He et PC/He/N₂.

La figure 5.14 a) présente les images AFM en trois dimensions des rayures effectuées à 3 mN, c'est-à-dire à $F > F_C$ pour PC/He . On remarque différents modes d'endommagement sur les surfaces traitées, selon la nature du plasma. Pour le polycarbonate non traité, le substrat a été partiellement poussé à l'extérieur du trait ; une déformation plastique importante est constatée. Sur le PC/N_2 , l'endommagement observé à 3 mN n'est pas très important alors que sur le PC/He et le $PC/He/N_2$ la surface est endommagée de façon significative à 3 mN où $F > F_C$. Une quantité considérable de débris en bordure des rayures est présente sur les surfaces traitées, particulièrement sur le PC/He . Les profils de rayures de la figure 5.14 b) démontrent clairement l'augmentation de la résistance à la rayure causée par les traitements plasma.

Des rayures à passages multiples (1, 10, 20, 50 et 100 passages), à une force sous-critique ($F = 1,5$ mN), informent sur la résistance à l'usure de la surface. La figure 5.15 montre les images AFM en trois dimensions des rayures après 20 passages. Des fissures de fatigue apparaissent au fond de la rayure sur le polycarbonate non traité seulement. Sur les échantillons traités par plasma, les débris sont transportés par la pointe et s'accumulent à la fin de la rayure (voir figure 5.12 b), c) et d)) ; PC/He possède plus de débris que PC/N_2 . Le nombre de passages critique est d'environ 10 pour les échantillons traités par plasma, alors que pour le polycarbonate non traité, des déformations plastiques significatives apparaissent dès la première rayure.

CHAPITRE 6

DISCUSSION GÉNÉRALE

La présente étude des propriétés mécaniques de la surface du polycarbonate suite aux traitements par plasmas montre que ces derniers engendrent la formation d'une mince couche plus dure que le matériau volumique. Cette couche, aussi appelée interphase, résulte principalement de la réticulation de la surface causée par les photons VUV et les ions des plasmas.

En étudiant la variation de l'épaisseur de l'interphase en fonction du temps de traitement par plasmas, Bergeron *et al.*^[4] démontrent que les importants flux de photons VUV et d'ions des plasmas d'hélium et d'azote induisent une modification rapide de la surface du polycarbonate. Cependant, puisque l'énergie des ions est relativement faible, leur profondeur de pénétration est limitée à quelques nanomètres ; la profondeur de l'interphase serait principalement déterminée par la profondeur de pénétration des photons VUV. De plus l'analyse XPS, révélant la présence de nouveaux groupements azotés, suggère que l'azote atomique présent dans le plasma d'azote réagit chimiquement avec la surface du polycarbonate. Ce plasma fournit aussi des ions plus énergétiques que ceux du plasma d'hélium, susceptibles d'induire une réticulation de la surface, bien que leur pénétration soit superficielle (quelques nanomètres). Selon Bergeron *et al.*^[4], l'introduction de nouveaux groupements combinée à la réticulation peut se produire plus lentement que la réticulation, et que la profondeur affectée croît avec le temps. Le plasma d'azote est donc susceptible de créer une interphase plus épaisse que celle formée par le plasma d'hélium.

En effet, la dureté et la résistance à la rayure du *PC/N₂* et de *PC/He* démontrent que les couches réticulées formées par le plasma d'hélium sont plus dures mais plus fragiles que celles créées par le plasma d'azote, où l'introduction de groupements azotés est combiné à la réticulation. Cette plus grande fragilité du *PC/He* peut être due à une réticulation plus importante de l'interphase, mais aussi à une interphase plus mince que celle du *PC/N₂*. Bergeron *et al.*^[4] montrent qu'en augmentant le temps de traitement, l'épaisseur de l'interphase par le plasma d'azote

augmente, alors que celle créée par le plasma d'hélium sature après un certain temps (~ 1 minute). Après 1 à 2 minutes de traitement, l'interphase créée par le plasma d'hélium devrait être d'environ 60 nm et celle provenant du plasma d'azote entre 60 - 100 nm [4]. Cette différence d'épaisseur est aussi suggérée par la diminution de la dureté en fonction de la profondeur de pénétration obtenue par la nano-indentation. Elle est plus abrupte pour les surfaces traitées par les plasmas d'hélium et d'hélium/azote que pour celle traitée par le plasma d'azote. La diminution de la dureté plus graduelle pour la surface modifiée par le plasma d'azote indique qu'elle est plus épaisse, et qu'il peut y avoir aussi une variation graduelle de la réticulation, donc des propriétés mécaniques, à mesure que l'on pénètre dans le polycarbonate.

La plus faible résistance à la déformation mesurée par la nano-indentation de la couche de $SiN_{1,3}$ déposée sur PC/N_2 (voir figure 4.4), indique encore une fois que l'interphase créée par le plasma d'azote est plus épaisse que celle créée par le plasma d'hélium. L'ensemble formé par la couche et l'interphase étant plus épais dans le cas d'une déposée sur le PC/N_2 , il offre donc une moins grande résistance à la déformation que lorsque la couche est déposée sur le PC/He (voir équation de Hall-Petch 1.4, page 9).

Notons que le comportement de la surface traitée par le plasma d'hélium/azote est similaire à celui de la surface traitée par le plasma d'hélium. Ceci s'explique par la réticulation de la surface qui se produit lors de la première partie du traitement. Dans la seconde partie du traitement, en plus des photons VUV, on retrouve des ions et de l'azote atomique. Ces derniers interagissent différemment avec la surface préalablement réticulée qu'ils ne le font avec la surface du polycarbonate vierge. Une étude XPS de cette surface permettrait de tirer plus de conclusions à ce sujet.

Lorsqu'un revêtement est appliqué par PECVD sur une surface polymérique traitée, la dureté entre la couche et le substrat varie plus progressivement, la dureté de l'interphase étant comprise entre celle de la couche et celle du substrat. Cette progression fait diminuer les contraintes présentes entre le film et le substrat, et contribue à l'amélioration de l'adhésion.

La variation de la dureté dans un système revêtement/polymère peut être illustrée à l'aide du modèle présenté à la figure 6.1, dévoloppé à partir des résultats

de Bergeron *et al.*^[4] concernant l'épaisseur de l'interphase et de ceux obtenus de la nano-indentation présentés à la figure 5.8.

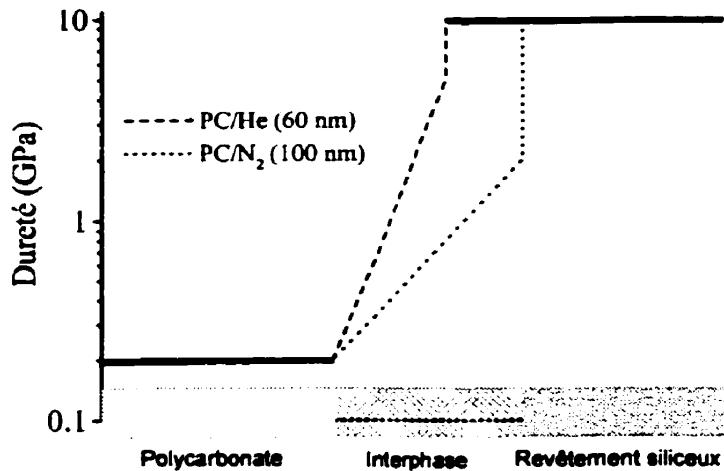


FIG. 6.1: Illustration de la variation de la dureté dans un système revêtement/polycarbonate.

En augmentant la dureté de l'interphase et en la faisant varier graduellement en fonction de son épaisseur, il serait possible de réduire la variation abrupte de dureté à la limite entre l'interphase et le revêtement. L'amélioration de l'adhésion qui résulte de la progression créée par la présence de l'interphase serait alors encore plus importante.

CONCLUSION

La présente étude a permis, dans un premier temps, de mieux comprendre l'effet des plasmas d'azote et d'hélium sur les propriétés chimiques, microstructurales et mécaniques de la surface du polycarbonate, et de prouver l'efficacité de ces plasmas à l'amélioration de l'adhésion et de la résistance à la rayure de revêtements siliceux déposés sur le polycarbonate.

Il a été démontré que :

- L'interaction du plasma avec la surface du polycarbonate modifie la dureté et la rigidité d'une mince couche superficielle, appelée interphase. Cette modification est attribuée à la réticulation de la surface causée par la radiation VUV.
- L'interphase créée par le traitement plasma d'hélium est plus dure, plus fragile et plus mince que celle créée par le plasma d'azote.
- Le durcissement de la région interfaciale établit une variation progressive de la dureté du revêtement au substrat. Cette progression réduit les contraintes mécaniques et améliore l'adhésion du revêtement.
- La présence de groupements azotés est décelée uniquement à la surface du polycarbonate traité par plasma d'azote. Ceci nous a laissé supposer que l'augmentation de l'adhésion d'un revêtement de $SiN_{1,3}$ sur le polycarbonate peut être attribuée aussi à la formation de liens covalents entre le revêtement et le substrat, lorsque celui-ci est préalablement exposé au plasma d'azote.

Par son approche multitechnique, cette étude a aussi rendu possible l'évaluation des capacités de différentes techniques d'indentation et de rayure pour la caractérisation de revêtements et de surfaces.

Avec les techniques basées sur la déformation du matériau, la profondeur de la déformation est déterminante. Lorsqu'elle est relativement importante par rapport à l'épaisseur du revêtement ou de la surface testés, les propriétés du substrat ou du matériau volumique influencent les propriétés mécaniques mesurées, et tout particulièrement le module d'Young. Néanmoins, les courbes d'indentation demeurent les seuls résultats vérifiables de l'indentation. Leur importance capitale découle de

leur possibilité à évaluer la validité des mesures de même que le comportement du matériau, sa rigidité et sa résistance à la déformation.

Pour la caractérisation mécanique des revêtements, les techniques de rayures sont plus appropriées que les techniques d'indentation puisqu'elles permettent d'évaluer, en plus de leur dureté, leur adhésion et leur résistance à l'usure. Par la rayure les revêtements subissent une sollicitation mécanique très similaire à celles auxquelles ils seront naturellement soumis.

Pour les surfaces polymériques modifiées par plasmas, l'indentation et la rayure sont toutes deux très pertinentes. Les techniques d'indentation avec une pointe Vickers utilisant des forces de l'ordre des millinewtons donnent cependant lieu à des profondeurs de pénétration excédant l'épaisseur de l'interphase ; la dureté ainsi mesurée doit être considérée comme une dureté composite. Pour cette raison, la micro-indentation avec le Fisherscope H100 est trop peu précise pour que les effets de différents traitements puissent être distingués, bien qu'elle permette d'observer l'augmentation de la dureté de la surface du polycarbonate suite à son exposition aux plasmas. Les résultats de la micro-indentation à faible force sont plus précis, mais tout de même limités quant à la distinction des traitements. Seules les indentations effectuées avec un AFM muni d'une pointe de diamant limitent la pénétration de la pointe à l'interphase et permettent d'évaluer sa résistance à la pénétration en minimisant la contribution du matériau volumique. L'AFM muni d'une pointe d'imagerie restreint la pénétration de la pointe aux premières couches de la surface. La comparaison qualitative de la rigidité et de l'adhésion de surfaces est alors possible. Les tests de rayure du MST avec une pointe Rockwell décèlent la variation de la dureté et de la résistance à la rayure, même à des forces de l'ordre des newtons. Cependant, pour la distinction des effets de différents traitements, la microrayure à faible force est nécessaire.

Travaux subséquents

Afin de compléter la caractérisation mécanique de l'interphase créée par les plasma d'azote et d'hélium, il serait intéressant de poursuivre les tests de nano-

indentation avec un indenteur très bien caractérisé (extrémité de la pointe), afin de quantifier sa dureté et son module de Young.

Puis, la caractérisation du polycarbonate exposé uniquement à des radiations VUV permettrait d'évaluer le rôle des radiations VUV dans la création de l'interphase. De plus, pour mieux comprendre l'effet de l'alternance des plasmas d'hélium et d'azote (hélium/azote), il serait intéressant de procéder à l'analyse des propriétés chimique et microstructurale.

Finalement, dans le but d'optimiser l'adhésion et la résistance à la rayure des revêtements, ceux-ci devraient être soumis à une étude plus exhaustive, incluant des tests de rayure et de passages multiples afin que l'effet du prétraitement de la surface sur les mécanismes d'endommagement des revêtements soit étudié.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BEAMSON G., BRIGGS D., *High Resolution XPS of Organic Polymers*, John Wiley & sons, New York, (1992).
- [2] BECK U., SMITH D.T., REINERS G., DAPKUNAS S.J., "Mechanical properties of SiO_2 and Si_3N_4 coatings : a BAM/NIST co-operative project", *Thin Solid Films*, 332, 164-171, (1998).
- [3] BENJAMIN P., WEAVER C., "Adhesion of metal films to glass", *Proc. Roy. Soc. A*, 254, 177-183, (1960).
- [4] BERGERON A., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., MARTINU L., "Structure of the interfacial region between polycarbonate and plasma-deposited $SiN_{1,3}$ and SiO_2 optical coatings studied by ellipsometry", *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 3227-3234, (1998).
- [5] BERRICHE R., MARTINU L., HOLT R.T., WALLACE W., "NMP indentation studies on thin films of Si_3N_4 and SiO_2 ", NRC-IRA, Ottawa, Report LTR-ST-1980, (1994).
- [6] BHATTACHARYA A.K., NIX W.D., "Finite element simulation of indentation experiments", *Int. J. Solids Struct.*, 24, 881-891, (1988).
- [7] BHATTACHARYA A.K., "Analysis of elastic and plastic deformation associated with indentation testing of thin films on substrates", *Int. J. Solids Struct.*, 24, 1287-1298, (1988).
- [8] BHUSHAN B., "Nanomechanical properties of solid surfaces and thin films", *Handbook of Micro/Nano Tribology*, Bhushan B. CRC Press, New York, 322-396, (1995).
- [9] BHUSHAN B., KOINKAR V.N., "Nanoindentation hardness measurements using atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 64 (13), 1653-1655, (1994).
- [10] BHUSHAN B., KULKARNI A.V., "Effect of normal load on microscale friction measurements", *Thin Solid Films* 278, 49-56 (1996).
- [11] BINNING G., QUATE C.F., GERBER C., "Atomic force microscopy", *Phys. Rev., Lett.*, 56, 930-933, (1986).

- [12] BLAU P.J., *ASM Handbook*, 18, 414, (1992).
- [13] BOSCHUNG E., HEUBERGER M., DIETLER G., "Energy dissipation during nanoscale indentation of polymers with an atomic force microscope", *Appl. Phys. Lett.* 64 (14), 1794-1796, (1994).
- [14] BRANTLEY W.A., "Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices" *J. Appl. Phys.* 44, 534, (1973).
- [15] BULL S.J., RICKERBY D.S., MATTHEWS A., LEYLAND A.R., PACE J., VALLI J., *Surf. Coat. Technol.*, 36, , (1988).
- [16] BURNETT P.J., RICKERBY D.S., "The scratch adhesion test : An elastic-plastic indentation analysis", *Thin Solid Films*, 157, 233-254, (1988).
- [17] BURNHAM N.A., COLTON R.J., *Force Microscopy in Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, Bonnell D. A., VCH Publisher, Inc., New York, (1993).
- [18] BURNHAM N.A., COLTON R.J., POLLOCK H.M., "Interpratation of force curves in force microscopy" *Nanotechnology* 4, 64-80, (1993).
- [19] CARPICK R.W., OGLETREE D.F., SALMERON M., "Lateral Stiffness : A new nanomechanical measurement for the determination of shear strengths with friction force microscopy", *Appl. Phys. Lett.* 70 (12) 1548-1550, (1997).
- [20] CHATMAN H., "Oxygen diffusion barrier properties of transparent oxide coatings on polymeric substrates", *Surface and Coating Technology*, 78, 1-9, (1996).
- [21] CLARKE D.R., KROLL M.C., KIRCHNER P.D., COOK R.F., "Amorphization and conductivity of silicon and germanium induced by indentation", *Phys. Rev. Lett.*, 60, 2156-2159, (1988).
- [22] CONSIGLIO R., *Tenue mécanique de couches très minces sur substrats fragiles : développement d'un dispositif spécifique de micro-rayure et modélisation élastique par éléments frontières du contact glissant sphère/plan*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, (1997).
- [23] CORTNEY T. H., *Mechanical Behaviour of Materials*, McGraw-Hill Publishing Company, New York, 46-79, (1990).

- [24] DA SILVA SOBRINHO A.S., SCHÜLER N., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., WERTHEIMER M.R., ANDREWS M., GUJRATHI S.C., "Plasma-deposited silicon oxide and silicon nitride films on poly(ethyleneterephthalate) : a multi-technique study of the interface region", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(4), 2021-2030 , (1998).
- [25] DA SILVA SOBRINHO A.S., LATRÈCHE A.S., CZEREMUSZIN G., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., WERTHEIMER M.R., "Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by dual frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 (6), 3190-3198, (1998).
- [26] DEVECCHIO D., BHUSHAN B., "Localized surface elasticity measurements using atomic force", *Rev. Sci. Inst.*, 68, 4498-4505, (1998).
- [27] DOERNER M.F., NIX W.D., "A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments", *J. Mater. Res.*, 1, 601-609, (1986).
- [28] ERLANDSSON R., McCLELLAND G.M., MATE C.M., CHIANG S., "Atomic force microscopy using optical interferometry", *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 266-270, (1988).
- [29] FOZZA A.C., KRUSE A., HOLLANDER A., RICARD A., WERTHEIMER M.R., "Vacuum ultraviolet to visible emission of some pure gases and their mixtures used for plasma processing", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16, 72-77, (1998).
- [30] GODDENHENRICH T., LEMKE H., HARTMANN U., HEIDEN C., "Force microscope with capacitive displacement detection", *J. Vac. Sci. Technol.*, A8, 383-387, (1990).
- [31] HOLLANDER A., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., WERTHEIMER M.R., *J. Polym. Sci.-A : Polym. Chem.* 33, 2013 (1995).
- [32] INDERMÜHLE P.-F., *Microfabricated Probes with Integrated Functions for Scanning Probe Microscopy*, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel, Suisse, (1998)
- [33] JARVIS S.P., ORAL A., WEIHS T.P., PETHICA J.B., "A novel force microscope and point contact probe", *Rev. Sci. Instrum.*, 64, 3515-3520, (1993).
- [34] JEFFREY L.H., BECHOEFER J., "Calibration in atomic-force microscope tips", *Rev. Sci. Instrum.*, 64 (7), 1868-1873, (1997).

- [35] JÖNSSON B., HOGMARK S., "Hardness measurements of thin films" *Thin Solid Films*, 114, 257-269, (1984).
- [36] KLEMBERG-SAPIEHA J.E., MARTINU L., KÜTTEL O.M., WERTHEIMER M.R., "Modifiaction of polymer surfaces by dual frequency plasma", *Metallized Plastics 2*, Mittal K.L., Plenum Press, New York, 315-329, (1991).
- [37] KLEMBERG-SAPIEHA J.E., MARTINU L., SAPIEHA S., WERTHEIMER M.R., "Control and modifiaction of surfaces and interfaces by corona and low pressure plasma", *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*, Akovali G., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 201-222, (1993).
- [38] KLEMBERG-SAPIEHA J.E., POITRAS D., MARTINU L., YAMASAKI N.L., LANTMAN C.W., "Effect of interface on the characteristics of functional films deposited on polycarbonate in dual-frequency plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15, 985-, (1997).
- [39] KLEMBERG-SAPIEHA J.E., KÜTTEL O.M., MARTINU L., WERTHEIMER M.R., "Dual microwave-R.F. plasma deposition of functional coatings", *Thin Solid Films*, 193/194, 965-972, (1990).
- [40] KULKARNI A.V., BHUSHAN B., "Nanoscale mechanical property measurements using modified atomic force microscopy", *Thin Solid Films* 290-291, 206-210, (1996).
- [41] LAUGIER M., "The development of the scratch test technique for the determination of the adhesion of coatings", *Thin Solid Films*, 76, 289-294, (1981).
- [42] LAUGIER M., "An energy approch to the adhesion of coatings using the scratch test", *Thin Solid Films*, 117, 243-249, (1984).
- [43] LEMOINE P., MC LAUGHLIN J., "Nanomechanical measurements on polymers using contact mode atomic force microscopy", *Thin Solid Films* 339, 258-264, (1999).
- [44] LOBODA M.J., FERBER M.K., "Characterization of the mechanical properties of *a*-SiC :H films", *J. Mater. Res.*, 8, 2908-2915, (1993).
- [45] LISTON E.M., MARTINU L. WERTHEIMER M.R., "Plasma surface modification of polymers for improved adhesion : a critical review", *J. Adh. Sci. Technol.* 7, 1091-1127, (1993).

- [46] MAGONOV S.N., RENEKER D.H., "Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27, 175-222, (1997).
- [47] MAGONOV S.N., WHANGBO M.-H., *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH Publisher Inc., Weinheim, 1-45, (1996).
- [48] MARTI O., COLCHERO J., MLYNEK J., "Combined scanning force and friction microscopy of mica", *Nanotechnology*, 1, 141, (1990).
- [49] MARTINU L., "Mechanical testing of hard coatings on plastics", *Plasma Processing of Polymers*, D'agostino R., Favia P., Fracassi F. eds., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 247-272, (1997).
- [50] MARTINU L. KLEMBERG-SAPIEHA J.E., WERTHEIMER, "Dual-mode microwave/radio frequency plasma deposition of dielectric thin films ", *Appl. Phys. Lett.*, 52, 2645- , (1989).
- [51] MATE C.M., "Atomic-force-microscope study of polymer lubricants on silicon surfaces", *Phys. Rev. Lett.*, 68, 3323-3326, (1992).
- [52] MATE C.M., McCLELLAND G.M., ERLANDSSON R., CHIANG S., "Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface", *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1942-1945, (1987).
- [53] McCLELLAND G.M., ERLANDSSON R., CHIANG S., *Atomic Force Microscopy : General Principles and a New Implementation*, D.O. Thompson and D.E. Chimenti, New York 6B, 1307-1314, (1987).
- [54] MEYER G., AMER N.M., "Novel optical approach to atomic force microscopy", *Appl. Phys. Lett.*, 53, 1045-1047, (1988).
- [55] MEYER G., AMER N.M., "Optical-beam-deflection atomic force microscopy : The NaCl (001) Surfaces", *Appl. Phys. Lett.*, 56, 2100-2101, (1990).
- [56] MEYER G., AMER N.M., "Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope", *Appl. Phys. Lett.*, 57, 2089-2091, (1990).
- [57] MITTAL K.L. "Adhesion aspects of metallization of organic polymer surfaces", *J. Vac. Sci. Technol.* 13, 19-25, (1976).

- [58] NEUBAUER G., COBEN S.R., McCLELLAND G.M., HORNE D., MATE C.M., "Force microscopy with a bidirectional capacitance sensor", *Rev. Sci. Instrum.*, 61, 2296-2308, (1990).
- [59] NIE H.-Y., MOTOMATSU M., MIZUTANI W., TOKUMOTO H., "Local elasticity measurement on polymers using atomic force microscopy", *Thin Solid Films* 273, 143-148, (1996).
- [60] OGLETREE D.F., CARPICK R.W., SALMERON M., "Calibration of frictional forces in atomic force microscopy", *Rev. Sci. Instrum.* 67 (9), 3298-3306, (1996).
- [61] OHRING M., *The Materials Sciences of Thin Films*, Academic Press, Boston, (1992).
- [62] OLIVER W.C., PHARR G.M., "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *J. Mater. Res.*, 7, 1564-1583, (1992).
- [63] PHARR G.M., HARDING D.S., OLIVER W.C., "Measurement of fracture toughness in thin films and small volumes using nanoindentation methods", *Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultra-fine microstructures*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 449-461, (1993).
- [64] PHARR G.M., OLIVER W.C., CLARKE D.R., "Hysteresis and discontinuity in the indentation load-displacement behavior of silicon", *Scripta Metallurgica*, 23, 1949-1952, (1989).
- [65] PERSCH G., BORN CH. UTESCH B., "Ultrathin-film hardness investigations by a modified atomic force microscope", *Appl. Phys. A* 59, 29-32, (1994).
- [66] RATS D., MARTINU L., VON STEBUT J., "Mechanical properties of plasma-deposited SiO_xN_y coatings on polymer substrates using low load carrying-capacity techniques", 6th Int. Conf. on Plasma Surf. Eng., Garmisch-Partenkirchen, Germany, (1998).
- [67] RATS D., POITRAS D., SORO M., MARTINU L., VON STEBUT J., "Mechanical properties of plasma-deposited silicon-based inhomogeneous optical coatings", *Surface and Coatings Technology*, 111, 220-228, (1999).

- [68] SAMSON J.A.R., *Techniques of Vacuum Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York (1967).
- [69] SAPIEHA S., CERNY J., KLEMBERG-SAPIEHA J.E., MARTINU L. "Corona versus low pressure plasma treatment : effect on surface properties and adhesion of polymers", *J. Adhesion* 42, 91-102, (1993).
- [70] SARGENT P.M., "Use of the indentation size effect on microhardness of materials characterization", *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, P.J. Blau and B.R. Lawn, STP 889, ASTM, Philadelphie ,160-174, (1986).
- [71] SMITH D. P. E., "AFM at low temperature using piezoresistive sensors", *Forces in Scanning Probe Methods*, Kluwer Academic, Dordrecht, (1995).
- [72] SNEDDON J.N., *Fourier Transforms*, McGraw-Hill Book Company inc., New York, 431-449, (1951).
- [73] "Standard test for microhardness of materials", *Annual Book of Standards*, 3.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 469, (1989).
- [74] STEPHENSON R. J., *Mechanics and Properties of Matter 2ND Edition*, John Wiley and Sons New York, 246-294, (1960).
- [75] TABOR D., *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1951).
- [76] TORTONESE M., "Cantilivers and tips for atomic force microscopy", *IEEE Engineering in medicine and biology*, 28-33, (1997).
- [77] VANLANDINGHAM M.R., MCKNIGHT S.H., PALMESE G.R., ELINGS J.R., HUANG X. BOGETTI T.A., EDULJEE R.F., GILLESPIE J.W. Jr "Nanoscale indentation of polymer systems using the atomic force microscope", *J. Adhesion*, 64, 31-59, (1997).
- [78] WEISENHORN A.L., KHORSANDI M., KASAS S., GOTZOS V., BUTT H.-J., "Deformation and height anomaly of soft surfaces studied with AFM", *Nanotechnology* 4, 106-113 (1993).
- [79] WERTHEIMER M.R., FOZZA A.C., HOLLANDER A., "Industrial processing of polymers by low-pressure plasmas : the role of VUV", *Journal NIMB*, 1409, 1-11, (1999).

- [80] ZABEIDA O., MARTINU L., "Ion bombardment energies in large area microwave plasma", *J. App. Phys.*, 85, 6366-6372, (1999).