

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. PIERRE-LUC ETCHEPARE

le jeudi 23 juillet 2015

Titre :

REVETEMENTS BARRIERE D'ALUMINE AMORPHE APPLIQUES A L'INTERIEUR DE FLACONS PHARMACEUTIQUES EN VERRE, PAR LE PROCEDE DE DEPOT CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

M. CONSTANTIN VAHLAS

Rapporteurs :

M. ALAIN DOLLET, CNRS

M. PASCAL TRISTANT, UNIVERSITE DE LIMOGES

Membre(s) du jury :

M. DOMINIQUE MASSIOT, CNRS PARIS, Président

M. CONSTANTIN VAHLAS, INP TOULOUSE, Membre

M. JOËL ALEXIS, ECOLE NATIONALE D'INGENIEUR DE TARBES, Membre

Mme BRIGITTE CAUSSAT, INP TOULOUSE, Membre

A mes parents et à ma sœur, qui m'ont toujours soutenu.

Par ces quelques mots, je souhaite remercier toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, directement ou malgré elles, à cette aventure qu'est la thèse. Sans elles, je n'aurais pu mener à bien ce projet de trois ans et, c'est pourquoi, je leur en suis entièrement reconnaissant.

Tout d'abord, je tiens à remercier les rapporteurs de mon manuscrit de thèse, Alain Dollet, Directeur de recherche à l'Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes du CNRS, ainsi que Pascal Tristant, Professeur du laboratoire des Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface. Je leur suis reconnaissant pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, pour leur lecture approfondie du manuscrit, les remarques avisées qu'ils m'ont transmises et pour leur compréhension à propos des délais d'examen raccourcis.

Je remercie aussi Joël Alexis, Professeur du Laboratoire Génie de Production de l'ENIT, d'avoir accepté d'examiner ma thèse et pour ses commentaires constructifs sur les caractéristiques physico-chimiques de la couche d'alumine amorphe. Mes remerciements vont également à Dominique Massiot, Directeur de recherche de l'Institut de Chimie du CNRS pour avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance et pour ses encouragements.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Constantin Vahlas, Directeur de recherche au Centre Inter-Universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), pour sa grande disponibilité, pour son écoute dans les bons comme dans les mauvais moments et pour son aide pendant ces trois années de travail en commun. Par ses conseils et son expérience dans de nombreux domaines, j'ai beaucoup appris, scientifiquement et humainement. Je remercie fortement ma co-directrice de thèse, Brigitte Caussat, Professeur au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse, pour son soutien sans faille, ses encouragements, pour sa connaissance sur les procédés CVD et pour la rigueur qu'elle m'a transmise.

Ma reconnaissance va aussi à Hugues Vergnes, Maitre de Conférences au LGC, pour son aide précieuse dans la modélisation du procédé CVD, pour sa pédagogie et sa bonne humeur, ainsi que Diane Samélor, Ingénieur d'étude au CIRIMAT, pour ses compétences dans l'élaboration et la caractérisation des couches minces, et pour sa gentillesse pendant ces trois ans.

Je tiens à remercier Jingwei Zhang, Directeur R&D pour l'entreprise SGD pour la confiance qu'il a eu en moi, en décidant d'une part de donner suite à ce projet, et d'autre part en me recrutant pour effectuer le transfert technologique, à l'échelle industrielle. Un

grand merci à Caroline Brasme, qui a co-dirigé le début de ma thèse pour l'entreprise SGD, pour son écoute et sa bonne humeur, son extrême disponibilité, ainsi que pour tous ses conseils pour caractériser au mieux la propriété barrière de la couche d'alumine amorphe.

Merci également à Francis Maury, Directeur du CIRIMAT, pour l'accueil qui m'a été réservé dans son laboratoire.

Je voudrais surtout remercier les personnes qui m'ont fait profiter de leurs expertises concernant les techniques d'analyses et de caractérisations : Yannick Thebault et Djar Oquab pour le MEB, Cédric Charvillat pour la DRX et l'AFM, Viviane Turq, Valérie Flaud (ICG, Montpellier), Loïc Baggetto et Jérôme Esvan pour le XPS, Olivier Marsan pour la spectroscopie Raman, Olivier Debieu pour l'ellipsométrie, Philippe de Parseval pour la Microsonde Castaing et Didier Pichard (SGD) pour l'ICP. Je n'oublie pas Ronan Mainguy, Alexandre Freulon et Gilles Humbert pour leur aide et leurs conseils avisés.

J'exprime un grand merci à Daniel Sadowski, pour avoir conçu le réacteur CVD dédié au dépôt à l'intérieur de flacons en verre, et pour ses conseils techniques dans la modification et l'amélioration continue de ce réacteur. Merci pour son écoute et sa bonne humeur, pour nos discussions culinaires, derniers objets high-tech ou made in France, pour les bons plans du weekend, mais aussi et surtout pour m'avoir transmis sa passion de la course à pied.

Je pense très fortement à tous mes amis avec qui j'ai partagé le bureau : dans le désordre, Sabrina, Hassan, Fouzi, Jean-Baptiste, Samuel, Marie, Ophélie… Merci pour votre soutien dans les moments difficiles, merci pour nos grands fou-rires, pour les discussions sérieuses et celles qui le sont un peu moins. Merci à tous mes collègues et amis au CIRIMAT, avec qui j'ai partagé de nombreux moments au laboratoire et en dehors : Jonathan, Aurélien, Eliane, Nicolas, Claire, Yannis, Jany, Katia, Alexandre, Loïc, Jean, Clément, Fatah, Pauline, Guillaume, Aurélie, Maxime, Pierre, Emmanuelle, Caminde, Ugras, Aneesha, Benoît, Charline, Françoise, Koenraad, Sylvaine, Mathilde, Rosanne…

Enfin, je souhaiterais remercier chaleureusement toute ma famille, en particulier mes parents et ma sœur, mes repères et ma source de réconfort, qui ont à chaque fois cru en moi, notamment dans mon projet d'effectuer une thèse, et qui ont toujours été à mes côtés pour me soutenir. Je ne les remercierai jamais suffisamment de m'avoir offert les meilleures conditions pour réussir mes huit années d'étude.

Sommaire

Introduction 11

Chapitre I : Revêtements barrière à l'intérieur d'un flacon en verre : motivations, matériaux et procédés d'élaboration. 17

I.1. La fabrication du flacon en verre. 18

I.1.1. Le verre : définition, élaboration et propriétés. 18
I.1.2. La fabrication industrielle du verre creux 23
I.1.3. Le flacon pharmaceutique 28

I.2. La corrosion du verre : faits, mécanismes, conséquences, enjeux. 31

I.2.1. Diffusion dans le réseau vitreux. 31

I.2.1.1. Diffusion ionique 31
I.2.1.2. Interdiffusion ionique 32

I.2.2. Corrosion du verre 33

I.2.2.1. Hydratation de la structure vitreuse 33
I.2.2.2. Dissolution du réseau. 34
I.2.2.3. Echange ionique entre le verre et l'eau. 36

I.3. Solutions existantes pour augmenter la durabilité chimique d'un flacon 43

I.3.1. Le verre borosilicaté (Type I). 44
I.3.2. Le verre traité en surface (Type II). 45
I.3.3. Les revêtements barrières. 46
I.3.4. Le revêtement d'alumine amorphe 49

I.4. Le dépôt d'une couche mince à l'intérieur d'un flacon 52

I.5. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'alumine amorphe à partir du TIA. 58

I.5.1. La technique CVD 58

I.5.1.1. Description générale. 58
I.5.1.2. Régimes cinétique et diffusionnel en CVD. 60

I.5.2. MOCVD de l'alumine amorphe à partir du Tri-Isopropoxyde d'aluminium (TIA). 62

I.5.2.1. Sélection du précurseur 62
1.5.2.2. Présentation de la molécule de TIA. 64
I.5.2.3. Evaporation et transport du TIA. 66
1.5.2.4. Réactions, composition et régimes de dépôt en fonction de la température. 69

Conclusions 72

Chapitre II : Méthodes et techniques expérimentales et de calcul. 75

II.1. Méthodes, techniques expérimentales 76

II.1.1. Cahier des charges. 76
II.1.2. Présentation du flacon. 77
II.1.3. Conception, montage et mise au point du réacteur. 78

II.1.3.1 Chambre réactionnelle. 79
II.1.3.2 Régulation de la température. 81
II.1.3.3 Régulation de la pression – Système de pompage et d'évacuation. 82
II.1.3.4 Régulation des débits de gaz. 82
II.1.3.5 Système d'injection liquide directe. 83

II.1.4. Protocole de dépôt. 84
II.1.5. Mise en solution du TIA – choix du solvant. 88

II.1.5.1 Etude bibliographique. 88
II.1.5.2 Définition d'une analyse conjointe. 89
II.1.5.3 Analyse conjointe appliquée à la sélection du solvant le plus approprié à la dissolution et le transport du TIA. 90
II.1.5.4 Etude de vieillissement des solutions. 95

II.1.6. Caractérisations physico-chimiques et structurales. 100

II.1.6.1 Diffraction des rayons X. 100
II.1.6.2 Microscope Electronique en Balayage – Spectroscopie à dispersion d'énergie. 100
II.1.6.3 Microsonde électronique de Castaing. 101
II.1.6.4 Spectrométrie photo-électronique X. 101
II.1.6.5 Microscope à force atomique. 102
II.1.6.6 Scratch-Test. 103
II.1.6.7 Vieillissement en autoclave et analyse titrimétrique pour la mesure de la résistance hydrolytique. 103
II.1.6.8 Spectrométrie par torche à plasma. 105

II.2. Modélisation du procédé : méthodes et techniques de calcul. 106

II.2.1. Equations de continuité, de conservation de la quantité de mouvement, bilan de chaleur et de conservation en transfert de matière. 106
II.2.2. Définition de la géométrie. 107
II.2.3. Maillage de la géométrie. 107
II.2.4. Résolution des équations sous Fluent. 113
II.2.5. Définition des hypothèses et conditions aux limites. 115

Conclusions. 119

Chapitre III : MOCVD d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon à 5 Torr : 121

Expériences et simulations. 121

III.1. Dépôts sur substrats de silicium 122

III.1.1. DLI-MOCVD de couches minces d'alumine : composition élémentaire 123
III.1.2. DLI-MOCVD de couches minces d'alumine : caractéristiques structurales 125
III.1.3. DLI-MOCVD de couches minces d'alumine : caractéristiques microstructurales 125

III.2 Dépôts préliminaires sur flacons entiers 127
III.3 Méthodologie de l'étude d'amélioration du procédé. 130
III.4 Résultats 133

III.4.1. Résultats expérimentaux et simulation du *Dépôt A* 133
III.4.2. Résultats expérimentaux et simulation du *Dépôt B* 137
III.4.3. Résultats expérimentaux et simulation du *Dépôt C* 142

III.5 Description de la réaction de dépôt et des phénomènes se produisant à l'intérieur du flacon. 146

III.5.1 Profils d'épaisseur expérimentaux et simulés 146
III.5.2. Régime limité par le transfert de matière 147
III.5.3. Phénomène de jet impactant 150
III.5.4. Quantification des boucles de recirculation de la phase gazeuse 150
III.5.5. Réactions chimiques en phase homogène 152

Conclusions 152

Chapitre IV : MOCVD à pressions sub-atmosphériques de films d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon. 155

IV.1. Dépôts d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon à 200 Torr 157
IV.2. Dépôts d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon à 730 Torr 163
IV.3. Diagramme de causes et discussion. 165
Conclusions 175

Chapitre V : Propriétés barrière et vieillissement hydrothermal de couches minces d'alumine amorphe sur flacons en verre. 177

Conditions opératoires et caractérisations. 178

V.1. Caractérisations du relargage et de la diffusion des ions alcalins du verre. 179

V.1.1. Résistance hydrolytique d'un flacon Type III revêtu d'une couche d'alumine amorphe. 179
V.1.2. Relargage en solution aqueuse de cations alcalins. 182
V.1.3. Diffusion de cations alcalins dans la couche d'alumine amorphe. 187

V.2. Corrosion par vieillissement hydrothermal du verre revêtu d'une couche d'alumine amorphe. 190

V.2.1. Microstructure de la couche d'alumine amorphe corrodée. 190
V.2.2. Rugosité de surface de la couche d'alumine amorphe corrodée. 194
V.2.3. Adhérence de la couche d'alumine amorphe corrodée. 195

Conclusions 200

Conclusions générales et perspectives. 203

Annexe 1 211

Annexe 2 216

Annexe 3 220

Annexe 4 223

Références bibliographiques 225

Introduction

Les progrès de la recherche pharmaceutique sont tels qu'il existe aujourd'hui des molécules médicamenteuses pour soigner un nombre de plus en plus important de pathologies, pour des vaccins ou encore pour prolonger l'espérance de vie. Les caractéristiques de ces molécules toujours plus complexes mais également sensibles à leur environnement, doivent être préservées sur l'ensemble de leur cycle de vie, de leur préparation jusqu'à leur administration. En particulier, leur stockage parfois à long terme dans des flacons en métal, en polymère ou en verre doit être totalement impassible. Des interactions existent cependant entre le contenu en phase liquide et son contenant, qui d'une part dégradent les caractéristiques du premier et d'autre part diminuent la durabilité chimique du second. Il est alors impératif de vérifier au préalable, avant la mise d'un produit pharmaceutique sur le marché, sa compatibilité avec le ou les matériaux constituant(s) le flacon qui le contient. Si dans l'esprit commun le verre est perçu comme un matériau « inerte », plusieurs dizaines de millions de flacons en verre sont rappelés chaque année car leur surface s'est délaminée sous la forme de paillettes en suspension dans la solution contenue. L'intégrité des flacons en verre vis-à-vis de leur contenu est notamment définie par leur résistance à la cession de substances solubles dans la solution en contact, appelée résistance hydrolytique, et par leur résistance à la corrosion en surface.

Quelques solutions aujourd'hui ont été explorées pour améliorer la résistance des flacons en verre. Bien que l'industrie de l'emballage pharmaceutique soit stable, pérenne et de forte activité, l'innovation face à cette problématique est peu valorisée, lente et incrémentale, contrairement à des industries plus récentes comme celles de l'information et de communication ou de l'énergie. Pourtant, une activité de recherche et développement dont l'objectif est de produire des flacons plus résistants et plus neutres, compatibles avec le cahier des charges des laboratoires pharmaceutiques, permettrait aux sociétés industrielles qui implémentent ces solutions de prendre une avance technologique et de se démarquer de leurs concurrents.

Une solution existante pour fortement réduire les interactions entre le flacon et son contenu liquide, donc pour assurer la protection de la surface du verre et pour améliorer la stabilité du contenu au cours du stockage, est l'application d'un revêtement barrière de fine épaisseur sur les parois internes du flacon. Un tel produit est déjà développé et commercialisé par la société Schott, qui consiste en un flacon en verre revêtu d'une couche de silice par un procédé de dépôt par lot en reprise. La société SGD souhaite également investir dans cette innovation technologique des couches barrière, en explorant cependant une voie différente qui

se distingue selon deux aspects, la nature du revêtement et le procédé de traitement des flacons. En effet, le matériau de la couche barrière proposé, alternatif à la silice, est l'alumine amorphe. Sa morphologie dense, sans joints de grains et sa structure désordonnée à courte distance d'une part, et les performances déjà référencées en tant que barrière à la corrosion saline et à l'oxydation à haute température d'autre part font de l'alumine un matériau prometteur pour répondre au cahier des charges d'une couche barrière. Cette couche devra de plus être déposée par un traitement en continu sur une ligne de fabrication, impliquant deux contraintes technologiques majeures : élaborer le revêtement d'alumine à pression sub-atmosphérique et atteindre des vitesses de dépôt compatibles avec les cadences de production. Ce travail constitue l'objet de la présente thèse.

Peu de techniques de dépôt satisfont un tel cahier des charges. Les dépôts par voie liquide ne sont pas compatibles avec la température des flacons sur la ligne de fabrication. Les dépôts par voie physique nécessitent que la source du matériau à déposer soit en vis-à-vis de la surface à revêtir et permettent un revêtement conforme majoritairement sur substrat plan. Les vitesses obtenues par dépôt de couches atomiques sont *a priori* insuffisantes pour respecter les cadences de production. La technique sélectionnée est alors le dépôt chimique en phase vapeur (CVD), qui présente l'avantage de pouvoir revêtir, par des procédés souvent économiques, la surface de pièces de géométries complexes par une couche d'épaisseur relativement uniforme et dont les caractéristiques peuvent être simplement optimisées. Malgré ces avantages sur le principe, plusieurs difficultés restent à lever pour implémenter un procédé CVD d'alumine amorphe sur une ligne de production de flacons pharmaceutiques. Il faut tout d'abord considérer le coût et la disponibilité des précurseurs. Le tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA), précurseur métal-organique, est choisi pour élaborer des couches d'alumine amorphe. Sa volatilité élevée, sa manipulation sans risque et son faible coût sont des critères déterminants pour la conception d'un procédé industriel robuste. La molécule de TIA est cependant sensible à l'humidité et au vieillissement. La technique de *Direct Liquid Injection* (DLI) ou injection liquide directe, associée au procédé CVD offre des avantages notoires en termes d'évaporation et de transport du TIA. Le précurseur est dissout dans un solvant, lui conférant une meilleure stabilité, et la solution formée est atomisée par des injecteurs en fines gouttes qui sont évaporées instantanément par un apport important de chaleur. La DLI garantit un meilleur contrôle de la quantité de matière grâce aux paramètres d'injection et la génération de forts débits de vapeur.

Un réacteur DLI-MOCVD est donc conçu et réalisé au laboratoire du CIRIMAT dans une configuration de dépôt qui reproduit l'environnement dans lequel se trouve le flacon sur le convoyeur d'une ligne de production. Compte-tenu du nombre important de paramètres et de la géométrie complexe du flacon – une cavité avec une section étroite en entrée – le procédé doit impérativement être optimisé sous peine d'obtenir un dépôt non uniforme en épaisseur et de favoriser des réactions en phase gazeuse. Une approche exclusivement expérimentale, par la méthode essais-erreurs paraît légitime face à cette problématique. Cette activité est malgré tout chronophage, peu efficace et ne présente aucun avantage pour le transfert industriel, non pas de changement d'échelle (communément appelé *scale-up*) mais vers l'adaptation du procédé à l'environnement d'une ligne de production, à pression atmosphérique et contraint à des cadences élevées.

L'approche qui est mise en place dans ce travail de thèse est une interaction entre la modélisation du procédé et les résultats expérimentaux. Le modèle représente les profils locaux de vitesse d'écoulement, de température et de concentration des espèces gazeuses dans l'enceinte réactionnelle, ainsi que les vitesses locales de croissance, s'appuyant sur une loi cinétique hétérogène apparente de décomposition du TIA en alumine. Il permet une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques se produisant à l'intérieur du flacon et conduit ainsi à l'amélioration de la configuration du réacteur pour obtenir une couche mince transparente et d'épaisseur relativement uniforme. Cette activité s'appuiera sur l'expertise du LGC en modélisation des procédés CVD. Les expériences et simulations de dépôts de films d'alumine sont initiées dans un premier temps à pression réduite, qui s'appuie sur les connaissances et le savoir-faire des deux laboratoires. En particulier, la cinétique de la réaction de décomposition du TIA a été définie et validée pour une pression de 5 Torr. Une fois la mise au point du procédé à basse pression, tant d'un point de vue expérimental que numérique, une étude prospective de dépôt d'alumine amorphe à pression atmosphérique sur flacon sera menée. Elle permettra de soulever plusieurs problématiques dans cette première étape du transfert industriel.

En parallèle, il conviendra d'étudier les caractéristiques intrinsèques de la couche d'alumine amorphe déposée sur la surface interne des flacons. Les techniques de caractérisation physicochimique et structurale, microscopique et spectrométrique, seront classiquement utilisées pour cette étude. Ces activités seront réalisées grâce à l'environnement instrumental du CIRIMAT. La performance barrière sera évaluée par une mesure de résistance hydrolytique, définie par la Pharmacopée Européenne 8.0. Les flacons revêtus,

remplis d'eau ultra-pure, subissent un vieillissement en autoclave pendant 1 h à 121 °C qui simule un stockage à long terme. La concentration des ions issus du verre extraits en solution sera quantifiée. Des analyses complémentaires réalisées à la fois dans les laboratoires du CIRIMAT et de la société SGD, apporteront des informations précieuses dans la compréhension des mécanismes de corrosion de la couche.

Sur la base de ces éléments, le manuscrit est organisé en 5 chapitres. Le Chapitre I, dont le titre est « Revêtements barrière à l'intérieur d'un flacon en verre : motivations, matériaux et procédés d'élaboration », introduit le procédé de fabrication du flacon. Il décrit son endommagement dû à l'(inter-)diffusion et les échanges ioniques avec le liquide contenu, ainsi que les solutions existantes pour augmenter sa durabilité chimique, en détaillant les caractéristiques des couches d'alumine amorphe. Enfin, il résume le procédé CVD de dépôt d'alumine amorphe à partir de TIA. Dans le Chapitre II, intitulé « Méthodes et techniques expérimentales et de calcul », le cahier des charges du dépôt de la couche barrière d'alumine, en termes de matériau et de procédé d'élaboration, ainsi que la géométrie du flacon à revêtir sont présentés. La conception et le montage du réacteur sont détaillés, suivis par la description du protocole de dépôt et de la mise en solution du précurseur. Une analyse conjointe appliquée à la sélection du solvant est incluse dans cette partie. Les techniques de caractérisation des films sont ensuite résumées, suivies par une description détaillée des méthodes et techniques de calcul pour la modélisation du procédé. Le Chapitre III, intitulé « MOCVD d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon à 5 Torr » regroupe les travaux expérimentaux et théoriques dédiés à l'obtention de films conformes sur la surface interne des flacons, dans des conditions de pression pour lesquelles les données cinétiques de la réaction chimique globale sont disponibles. Le chapitre débute par la présentation des résultats de dépôt dans ces conditions sur coupons plans, permettant de vérifier les caractéristiques des films. Le passage aux dépôts sur flacon s'effectue suivant trois configurations géométriques et thermiques qui sont modélisées et dont les films obtenus sont caractérisés de manière exhaustive. Comme il a été mentionné plus haut, la stratégie adoptée est fondée sur des boucles d'interaction entre expériences et simulations. Le Chapitre IV, dont le titre est « MOCVD à pressions sub-atmosphériques de films d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon » expose les résultats de l'étude prospective des dépôts d'alumine à pression élevée, dans un premier temps à 200 Torr, puis par une augmentation incrémentale à 730 Torr. Le chapitre se termine par une discussion des différentes problématiques rencontrées, s'appuyant sur un diagramme d'Ishikawa, afin de proposer des hypothèses sur

leurs origines. Enfin, le Chapitre V, intitulé « Propriétés barrière et vieillissement hydrothermal de couches minces d'alumine amorphe sur flacons en verre » présente et discute les caractérisations du relargage et de la diffusion des ions alcalins du verre revêtu, ainsi que la corrosion de la surface du flacon par vieillissement hydrothermal. Le manuscrit se termine par une discussion sur les conclusions de ces travaux et sur les perspectives qui se dégagent.

Chapitre I : Revêtements barrière à l'intérieur d'un flacon en verre : motivations, matériaux et procédés d'élaboration.

I.1. La fabrication du flacon en verre.

I.1.1. Le verre : définition, élaboration et propriétés.[1]

Le verre est un matériau céramique caractérisé par sa structure amorphe. La position et l'arrangement des atomes qui le constituent sont désordonnés ou non périodiques, ce qui différencie le verre des matériaux cristallins. La structure du verre est comparable à celle d'un liquide dans lequel les atomes, liés entre eux, sont figés. Cet état, thermodynamiquement hors-équilibre, est obtenu après une transformation caractéristique des matériaux amorphes, la transition vitreuse. Le diagramme Volume-Température ou Enthalpie-Température, présenté en Figure I.1 illustre cette transformation.

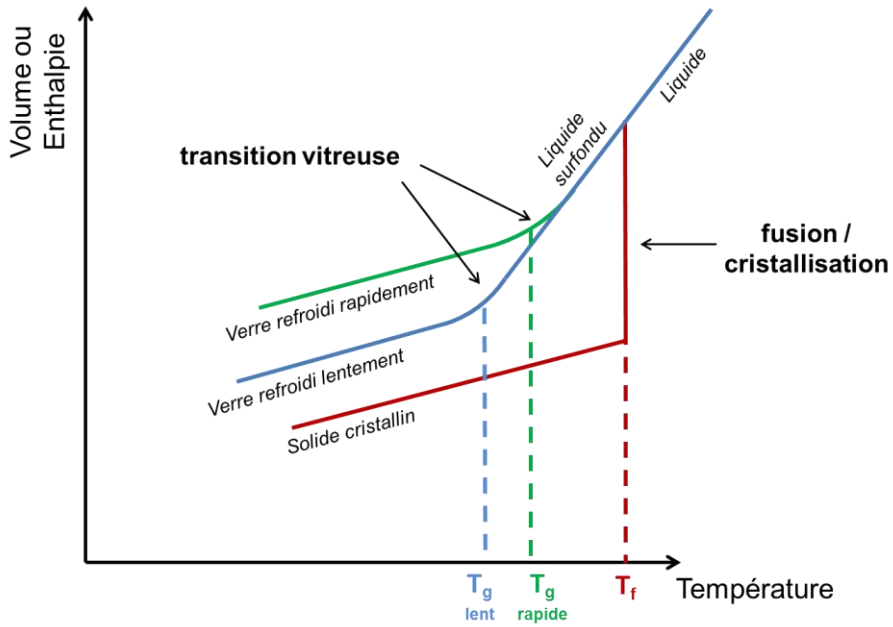


Figure I. 1 : Diagramme volume-enthalpie en fonction de la température pour l'élaboration de matériaux vitreux et cristallins – Représentation schématique du domaine de transition vitreuse.

La majorité des verres est composée d'oxydes. Les matières premières sont mélangées et le mélange vitrifiable est chauffé jusqu'à une température supérieure à la température de fusion T_f. Le mélange d'oxydes fondus est à l'état liquide et homogène ; les

[1] Ces informations sur le verre sont inspirées de l'ouvrage *Le verre, science et technologie*, Barton, J. Guillemet, C. EDP Sciences ed., 2005 [1].

atomes sont dans un état désordonné et mobiles. Un refroidissement pour une température inférieure à la température de fusion doit conduire à un changement d'état du liquide en un matériau avec une structure cristalline. L'enthalpie ou le volume chute alors brutalement. Lorsque le liquide est suffisamment visqueux, il ne se cristallise pas pour des températures inférieures à T_f; un liquide en surfusion est alors obtenu. Sa structure se réarrange avec la diminution de la température sans variation importante du volume ou de l'enthalpie. En diminuant encore la température, le liquide surfondu devient de plus en plus visqueux, avec une viscosité de l'ordre de 10^{12} Pa.s, jusqu'à ce que les atomes qui le constituent ne puissent plus se réarranger malgré la variation de température et se figent dans un état désordonné. Le liquide surfondu se transforme progressivement, en fonction de la vitesse de refroidissement, en un solide amorphe à la température de transition vitreuse. Cette transformation s'accompagne d'une diminution de la pente de la courbe d'enthalpie ou du volume et est réversible. La température de transition vitreuse délimite le domaine d'équilibre de l'état liquide de celui de l'état solide amorphe. En général, il s'agit plutôt d'un intervalle de températures que d'une température unique, compte tenu des faibles variations de volume et d'enthalpie lors de la transition vitreuse. L'élaboration du verre est donc contrôlée par la température de refroidissement et par la viscosité du liquide surfondu, qui doit être suffisamment élevée pour éviter toute cristallisation relativement faible pour les opérations de formage. A l'état vitreux, ces matériaux ont une énergie interne en excès de telle sorte qu'en les chauffant, leur structure se transforme avant d'avoir atteint la température de fusion [2].

Le verre à l'état solide est considéré homogène et isotrope de par sa structure atomique continue et désordonnée. Il est transparent aux rayonnements et est caractérisé par son indice de réfraction n_D, qui quantifie la vitesse de propagation de la lumière dans le verre (n_D = 1,520 pour un verre sodocalcique [1]). En fonction de la longueur d'onde, le rayonnement pour un verre de composition donnée peut être transmis ou absorbé. Il possède un comportement mécaniquement fragile, avec un module d'élasticité élevé, de 66 GPa pour un verre sodocalcique [1]. Sa dureté est modérément élevée, de l'ordre de 5 GPa à température ambiante [1], et sa résistance aux chocs thermiques est faible. Le coefficient de dilatation thermique est relativement important ($9{,}2.10^{-6}$ K^{-1} [1] pour un verre sodocalcique), et dépend notamment de la teneur en oxydes modificateurs. Le verre borosilicaté est plus résistant aux chocs thermiques que le verre sodocalcique. A cause des liaisons fortes dans le

réseau vitreux entre Si et O, l'amplitude des oscillations thermiques est faible, conférant au verre de bonnes propriétés d'isolation thermique. Le verre peut également être utilisé en tant que matériau diélectrique.

Dans les verres à base d'oxydes de structure désordonnée en trois dimensions, le réseau vitreux est constitué de cations, petits et porteurs de charge élevée, au centre de polyèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Zachariasen définit trois règles supplémentaires pour décrire le réseau du verre : (1) les atomes d'oxygène sont liés à un ou deux cations au maximum, (2) les polyèdres sont liés entre eux par les sommets uniquement et (3) chaque polyèdre partage au moins trois de ses sommets avec les polyèdres voisins. Les liaisons entre cations et anions sont covalentes ou ioniques. En fonction de leur coordinence, les cations sont formateurs ou modificateurs de réseau, ou encore peuvent avoir un rôle intermédiaire.

Les cations formateurs ou vitrifiants sont généralement caractérisés par des coordinences de 3, 4 voire 5. Ce sont ces cations qui constituent le réseau vitreux. Les principaux oxydes formateurs sont SiO_2, B_2O_3, GeO_2, P_2O_5, As_2O_5 et V_2O_5. Leur température de fusion intrinsèque est très élevée (1 723 °C par exemple pour le verre de silice) et le liquide en fusion est très visqueux, donc difficile à mettre en forme. En étant refroidi lentement, ils peuvent former des verres à eux seuls.

Les cations modificateurs ou fondants sont utilisés pour abaisser la température de fusion des mélanges vitrifiables et diminuer leur viscosité, ce qui facilite l'élaboration du verre [3]. Les principaux oxydes modificateurs sont des oxydes d'éléments alcalins (Li_2O, Na_2O, K_2O,…) et d'alcalino-terreux (CaO, BaO,…). Ils provoquent la rupture locale d'une chaine du réseau vitreux des oxydes formateurs. Dans le cas d'un verre à base de silice, le réseau –O–Si–O–Si–O– est divisé en deux groupements –O–Si–O^-. Les atomes d'oxygène pontant, liés à deux cations formateurs par des liaisons covalentes, sont transformés en atomes d'oxygène non-pontant, liés à un seul cation modificateur par des liaisons ioniques. La Figure I.2 présente la rupture d'une liaison –Si–O–Si– entre deux tétraèdres par un oxyde alcalin Na_2O et un oxyde alcalino-terreux CaO. L'oxyde alcalin forme deux atomes d'oxygène non-pontant, chacun lié à un cation Na^+, alors que l'oxyde alcalino-terreux forme deux atomes d'oxygène non-pontant liés au même cation Ca^{2+}.

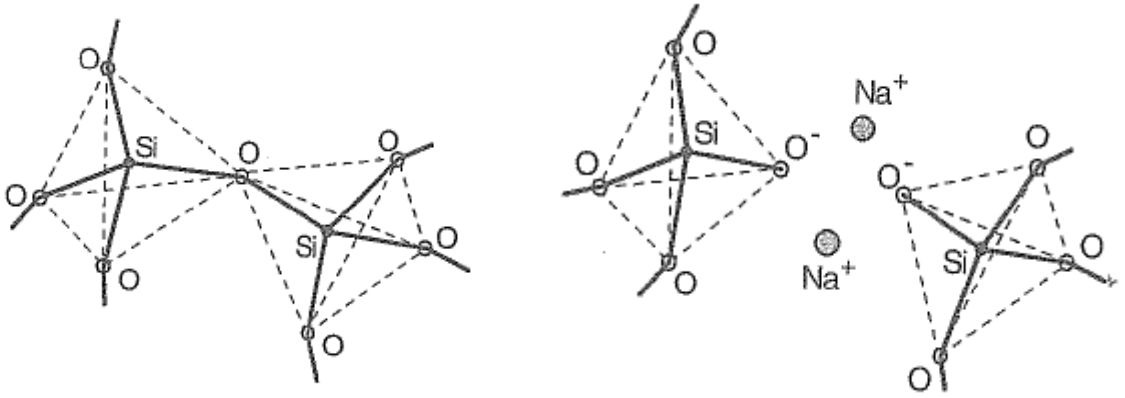


Figure I. 2 : Rupture d'une liaison Si—O par introduction d'une molécule Na_2O dans le réseau de silice.

Pour les alcalino-terreux, bien que le type de liaison change avec l'introduction d'un cation modificateur, les connexions du réseau restent maintenues par l'intermédiaire de l'ion divalent (Ca^{2+} ici). La Figure I.3 illustre la structure dans le plan d'un verre silicaté alcalin avec le réseau formateur de silice et les atomes d'oxygène non-pontant au sein de la matrice, générés par l'ajout de cations alcalins et alcalino-terreux dans le mélange vitrifiable. Le quatrième sommet des tétraèdres est situé au-dessus ou en dessous du plan représenté. Ces oxydes ne peuvent pas constituer à eux seuls des verres.

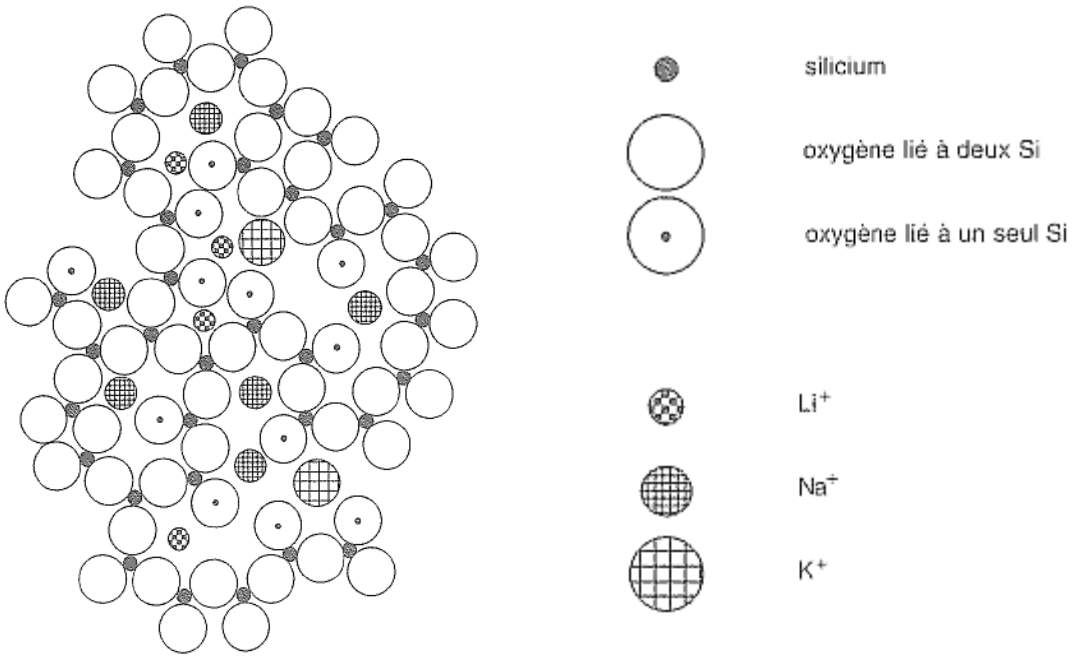


Figure I. 3 : Structure en deux dimensions d'un verre de silicate alcalin.

Il existe une autre catégorie d'oxydes, appelés oxydes intermédiaires, dont la fonction est moins nettement définie et qui peuvent jouer, selon la composition du verre, le rôle de formateur ou de modificateur (B_2O_3, TiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, BeO, MgO, ZnO, …). Si la teneur en ions alcalins ou alcalino-terreux est suffisamment importante dans le mélange vitrifiable, les cations intermédiaires se comportent comme des cations formateurs de réseau. L'alumine introduite seule dans la silice pure adopte une coordinence de 6 et devient un oxyde fondant. En présence d'ions alcalins et alcalino-terreux, l'ion Al^{3+} se comporte en cation formateur et se substitue à l'ion Si^{4+}, si un cation alcalin à son voisinage compense la charge négative excédentaire. Deux ions Al^{3+} sont donc introduits à la place de deux ions Si^{4+} liés chacun à un oxygène non-pontant –O–Si–O^-, de par la présence des ions alcalins. Par la compensation de charge, les deux atomes d'oxygène non-pontant sont alors remplacés par un seul oxygène pontant, formant une nouvelle chaine –O–Al–O–Al–O–. Le réseau atteint un maximum de vitrification, c'est-à-dire un maximum d'atomes d'oxygène pontant, lorsque les concentrations molaires d'alumine et d'oxydes de sodium sont égales [4].

D'autres études sur les verres silicatés menées par spectrométrie d'absorption des rayons X utilisant le rayonnement synchrotron (EXAFS) et par diffusion de neutrons avec substitution isotopique (NSIS) ont permis de définir un autre modèle de la structure du verre. A la différence du modèle de Zachariasen qui considère un réseau continu et désordonné, le deuxième modèle, appelé « réseau aléatoire modifié », suggère la coexistence de deux réseaux interconnectés, constitués de groupements d'oxydes formateurs pour le premier et de groupements d'oxydes modificateurs pour le second, comme le représente la Figure I.4.

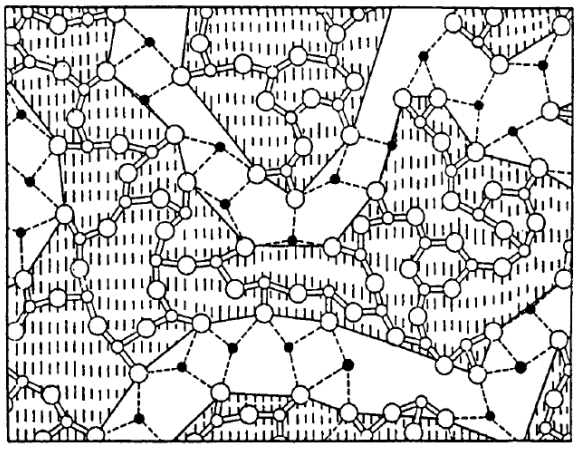


Figure I. 4 : Représentation de « réseau aléatoire modifié » pour un verre de silicate. Les zones grisées correspondent au réseau de silice alors que les canaux blancs sont formés par les cations modificateurs alcalins.

La composition chimique type d'un verre sodocalcique est définie en fraction massique dans le Tableau I.1.

Tableau I. 1 : Formulation type du mélange vitrifiable d'un verre sodocalcique [5].

Oxydes	Fraction massique
SiO_2	73,40 %
Na_2O	12,79 %
CaO	10,80 %
Al_2O_3	1,56 %
MgO	0,80 %
K_2O	0,25 %
SO_3	0,14 %
Fe_2O_3	0,07 %
TiO_2	0,04 %
BaO	0,02 %

I.1.2. La fabrication industrielle du verre creux

Le formage du verre creux à l'échelle industrielle est divisé en plusieurs étapes, résumées sur le schéma global en Figure I.5. Tout d'abord, les matières premières d'oxydes, souvent sous forme de carbonates naturels, sont mélangées et stockées dans des silos d'alimentation des fours de fusion. Du calcin, constitué de verre de récupération recyclé, peut être ajouté. Le mélange vitrifiable est fondu dans des fours à bassin fonctionnant en continu dont la surface peut atteindre 150 m^2 pour la fabrication du verre creux. Les températures de fusion du verre sodocalcique et du verre borosilicaté varient en fonction de la formulation du verre et sont de l'ordre de 1 450 et 1 650 °C, respectivement. Une étape d'affinage est nécessaire pour éliminer les bulles de gaz carbonique insolubles dans le mélange vitreux en fusion. Une zone du four pour le conditionnement thermique permet d'ajuster la température du verre fondu et donc sa viscosité avant l'élaboration [5,6].

Le verre en fusion est ensuite acheminé par des canaux de distribution en réfractaire appelés feeders jusqu'aux machines de formage. A l'extrémité d'un feeder, le verre en fusion

est découpé à intervalle régulier par des lames de ciseaux en acier réfractaire en gouttes appelées « paraisons ». La masse de la paraison est proportionnelle au volume du récipient fabriqué. Les paraisons tombent dans les machines de formage via un distributeur mobile et des glissières [5-7].

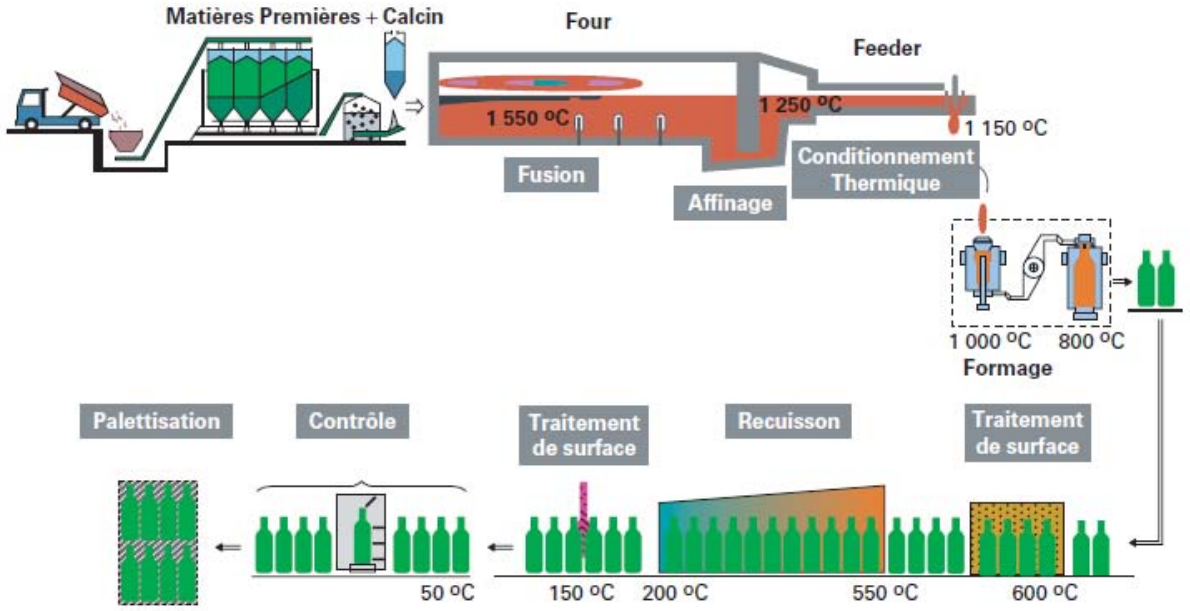


Figure I. 5 : Différentes étapes du procédé de fabrication d'un verre creux moulé [5].

Le formage consiste à mettre en forme la paraison, alors à des températures avoisinant les 1 000 °C, par moulage à l'aide d'un poinçon métallique ou de l'air comprimé. Le procédé pressé-soufflé est plutôt destiné à la mise en forme de pots et bocaux. Le formage d'objets comportant un col étroit, comme les flacons ou les bouteilles, est réalisé en plusieurs étapes par le procédé soufflé-soufflé, et nécessite généralement deux moules. Ce procédé est illustré en Figure I.6.

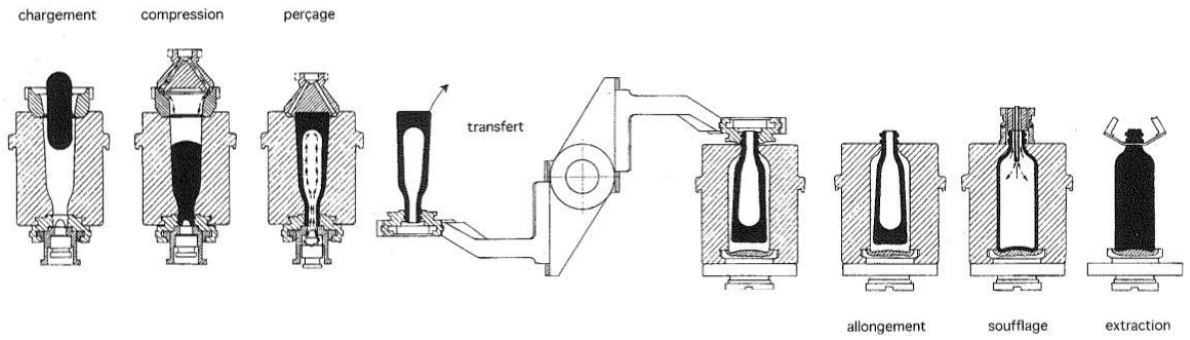


Figure I. 6 : Différentes étapes du procédé soufflé-soufflé [1].

La paraison tombe par gravité à l'intérieur d'un premier moule, constitué du moule ébaucheur et, à son extrémité inférieure, du moule de la bague. A son extrémité supérieure, une fois que la paraison est à l'intérieur, le moule est fermé par un fond ébaucheur. Une injection instantanée d'air comprimé par le fond ébaucheur pousse le verre surfondu contre le moule de la bague. L'empreinte de la bague est réalisée dès cette étape. De l'air comprimé est ensuite soufflé par le moule de la bague pour étirer la paraison sur les parois du moule ébaucheur, formant ainsi une cavité. Les différents constituants du moule s'ouvrent et libèrent l'ébauche du flacon dont la température en surface est comprise entre 750 et 800 °C. Celle-ci, maintenue par le moule de la bague, est retournée (bague vers le haut) et transférée à l'intérieur du moule finisseur. L'ébauche alors s'allonge sous son propre poids jusqu'à entrer en contact avec le fond du moule finisseur. Une seconde étape de soufflage d'air comprimé par la bague contraint les parois de l'ébauche à prendre l'empreinte du moule. L'épaisseur du flacon est alors relativement homogène. Le flacon dans sa forme définitive est extrait du moule et attrapé par une pince qui le pose sur une plaque perforée. Par les trous de la plaque, une ventilation d'air permet de poursuivre pendant quelques secondes le refroidissement ce qui évite la déformation, voire l'effondrement, du flacon. Il est ensuite transféré sur un convoyeur en direction de l'arche de recuisson [1,7,8].

En sortie du moule finisseur, les flacons refroidissent brutalement jusqu'à une température de 650 °C. Cette diminution de la température est plus importante en surface que dans le cœur, ce qui génère des contraintes à l'intérieur du matériau. Pour libérer les tensions internes du verre, les flacons sont remontés en température jusqu'au point de relâchement des contraintes puis refroidis progressivement dans un four tunnel appelé « arche de recuisson ». Des traitements de surface, en majorité sur la surface extérieure, notamment pour renforcer les

propriétés mécaniques, peuvent être effectués en amont (dépôt d'oxyde d'étain) ou en aval de l'arche de recuisson (dépôt d'une émulsion pour une meilleure lubrification entre les flacons).

Dans le domaine de l'emballage pharmaceutique, à la sortie de l'arche, les flacons entrent en salle blanche de classe 100 000 pour les opérations de contrôle automatique (contrôle mécanique, contrôle du bouchage, contrôle dimensionnel, détection de défauts éventuels, présence de corps étrangers, …). Les flacons sont enfin regroupés, conditionnés et emballés par lots en salle blanche.

Les flacons peuvent aussi être fabriqués à partir de tubes de verre sodocalcique ou borosilicaté, obtenus par étirage. Il existe deux procédés pour étirer le verre sous forme de tube. Le procédé Danner, schématisé en Figure I.7a, consiste à rependre un filet de verre surfondu sur toute la surface d'un manchon en métal réfractaire horizontal chauffé. Le manchon est en rotation à une vitesse d'environ 10 tours/minutes pour que le verre se dépose en continu sur ses parois. De l'air est soufflé à l'intérieur du manchon et le verre ainsi écarté est étiré pour former un tube. Le diamètre et l'épaisseur du tube dépendent de la température du manchon et de l'air soufflé, de la pression de l'air et de la vitesse d'étirage [1]. Le procédé Vello, représenté par les Figures I.7b et I.7c permet la formation d'un tube par étirage vertical. Le verre surfondu est contenu dans une cuvette en matériau réfractaire comprenant dans sa partie inférieure un orifice. Dans l'axe de l'orifice est introduit un tube vertical en acier dont l'extrémité inférieure, en dehors de la cuvette, a une géométrie conique. Le verre s'écoule entre les parois de l'orifice et les parois du tube en acier. Le débit de verre est régulé par la position verticale du tube par rapport à la cuvette. De l'air est soufflé à l'intérieur du tube en acier pour étirer le verre. Un procédé équivalent permet l'étirage du verre vers le haut (Figure I.7c). Le fond de la cuvette est traversé par une buse introduite dans le verre surfondu. De l'air est soufflé au travers de la buse pour faire remonter le verre surfondu à l'intérieur d'un cylindre refroidisseur. Il permet de diminuer progressivement la viscosité du verre pour former le tube [1].

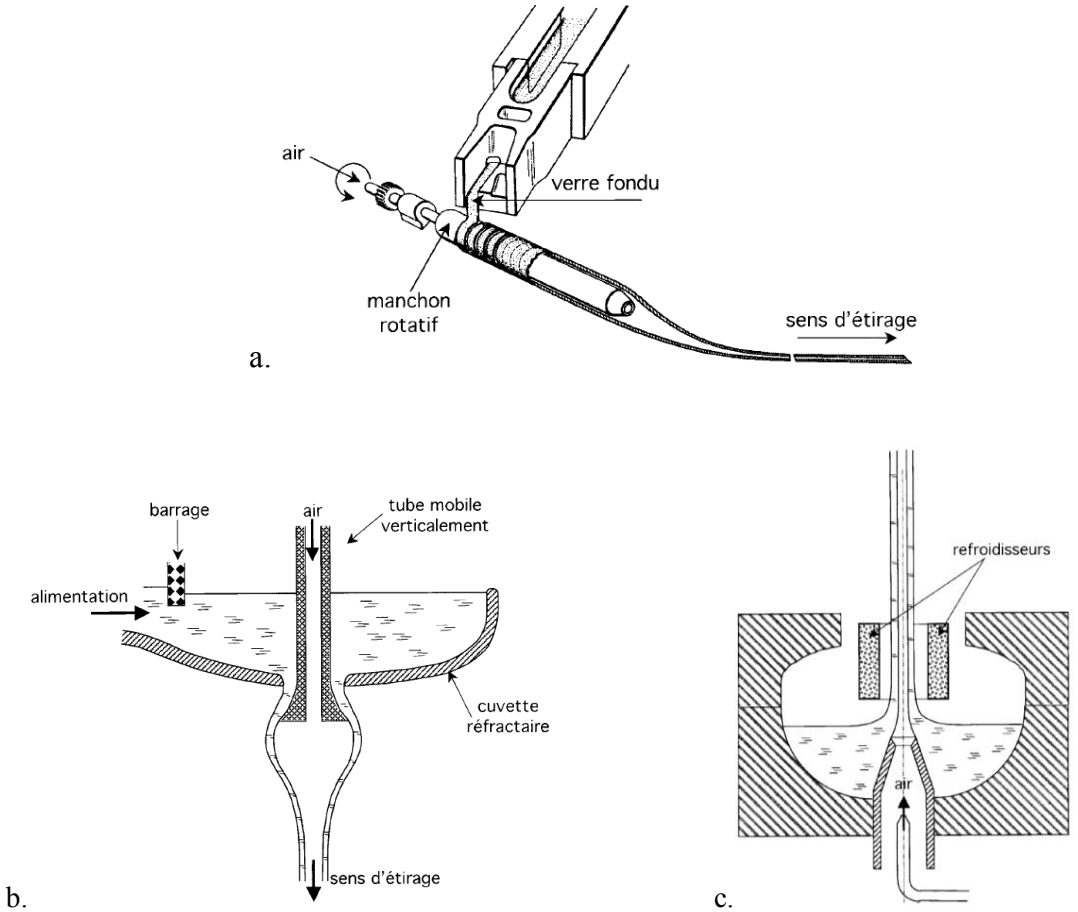


Figure I. 7 : Représentation schématique des procédés Danner (a) et Vello par étirage vers le bas (b) et par étirage vers le haut (c) pour la fabrication de tube de verre [1].

Les tubes en verre ainsi formés sont introduits en position verticale sur une machine de production en carrousel, qui effectue simultanément plusieurs étapes de la fabrication du flacon (Figure I.8). Le tube est fixé par un mandrin supérieur et un mandrin inférieur. La partie supérieure du tube est chauffée localement puis des machines de formage rotatives définissent la géométrie du col et de l'épaule. Le col est ensuite percé au chalumeau et l'intérieur de la bague formée est alésé. Une étape de brûlage permet de polir la surface du verre. La partie inférieure est chauffée progressivement puis un fort gradient thermique est imposé, alors que la partie supérieure est entrainée en rotation par une machine maintenant la bague. Par ce procédé, le flacon est séparé du tube d'origine, et le fond plat du flacon est formé par brûlage. Enfin, les flacons sont déposés sur un convoyeur qui les véhicule à l'intérieur de l'arche de recuisson puis aux différents postes de contrôle et de conditionnement.



Figure I. 8 : Machine automatisée de fabrication de flacons à partir de tubes de verre (document SPAMI, Italie).

Les avantages de la fabrication des flacons par tube est qu'ils sont plus légers et que les parois sont plus fines avec une épaisseur uniforme. Le procédé de fabrication par tube ne nécessitant pas une faible viscosité pour l'élaboration, la teneur en oxydes modificateurs est plus faible que celle utilisée pour la fabrication par moulage.

I.1.3. Le flacon pharmaceutique

Les flacons en verre sont destinés entre autres au conditionnement de produits pharmaceutiques. Ces derniers existent sous différentes formes :

- Les formes orales sèches, comme le contenu des gélules, les comprimés enrobés, non enrobés ou effervescents, etc. ;
- Les formes humides, comme les pommades, les gels, les crèmes, les pâtes, les suspensions et les sirops, etc. ;

Les préparations pour usage parentéral sont stérilisées pour éviter la pénétration et la propagation de micro-organismes, et sont destinées à être injectées, perfusées ou implantées. Ces préparations sont généralement contenues dans des ampoules, des flacons avec des fermetures étanches ou des seringues pré-remplies [9].

La principale fonction d'un emballage pharmaceutique est de protéger de l'environnement extérieur et de conserver le principe actif et les vertus de la forme pharmaceutique contenue. Il constitue l'emballage primaire en étant directement en contact avec le produit à contenir et protéger. Le produit pharmaceutique doit être stable tout au long de son conditionnement, du remplissage jusqu'au stockage, et ne doit pas être altéré par le contenant.

Les critères de sélection d'un matériau pour le conditionnement d'un produit pharmaceutique sont : (1) sa transparence, pour une vérification visuelle rapide du contenu ; (2) son inertie par rapport à la préparation en contact, pour éviter en particulier la production et le rejet d'éléments étrangers au produit contenu ; (3) son imperméabilité, de telle sorte que le produit ne diffuse pas dans ou à travers le contenant.

Avant qu'un produit pharmaceutique ne soit mis sur le marché, des études doivent être menées sur son conditionnement et notamment sa stabilité pendant le stockage. Les interactions entre l'emballage et le produit en contact doivent être considérées dans l'objectif de déterminer le couple contenant/contenu optimal.

Malgré sa fragilité, le verre présente de nombreux avantages dans le conditionnement de produits pharmaceutiques. Il est apprécié du point de vue de l'hygiène et de la sécurité pour son inertie et sa non-toxicité. Il est étanche et imperméable aux agents gazeux et liquides extérieurs, parfaitement transparent pour la valorisation ou la vérification du produit contenu et réputé inaltérable. De par son mode de production, de la disponibilité des matières premières et de sa recyclabilité, il présente un bon rapport qualité/prix.

Un des indicateurs de l'inertie d'un emballage en verre est sa résistance hydrolytique. Elle correspond à la résistance du verre « à la cession de substances minérales solubles dans l'eau, dans des conditions déterminées de contact entre la surface intérieure du récipient […] et l'eau » [10]. Elle est mesurée par le titrage des alcalins issus de la surface interne du verre et relargués dans l'eau en contact, après un cycle de stérilisation à 121 °C et 2 bar pendant une heure. Elle s'exprime en volume d'acide chlorhydrique HCl concentré à 0,01 M nécessaire pour titrer l'alcalinité de la solution. Plus un verre aura une résistance hydrolytique élevée, plus le volume d'HCl pour titrer l'alcalinité de la solution sera faible. La quantité de matière d'ions relargués n'est pas normalisée par rapport au volume du flacon. Ce test de vieillissement accéléré est relativement sévère en comparaison avec les conditions de

stockage des flacons, pendant plusieurs semaines à 25°C, et favorise les potentiels mécanismes de corrosion. La Pharmacopée [10], un ouvrage réglementaire destiné aux professionnels de la santé, définit différents types de verre selon leur résistance hydrolytique et recommande leur utilisation en fonction du produit pharmaceutique à contenir. Elle précise également le protocole de mesure de la résistance hydrolytique.

Les flacons de Type I sont en verre borosilicaté (avec entre 5 et 13 % en masse d'oxyde de bore) qui présentent une résistance hydrolytique très élevée due à leur composition chimique. Ces flacons sont principalement utilisés pour conditionner des préparations à usage parentéral.

Les flacons de Type II sont en verre sodocalcique dont la surface a été désalcalinisée par un traitement au sulfate d'ammonium. Leur résistance hydrolytique est élevée également. Ces flacons sont plutôt destinés au conditionnement de lyophilisats ou de préparations à usage parentérale acides ou neutres [9,10].

Les flacons de Type III sont en verres sodocalcique et leur résistance hydrolytique est faible. Ils sont utilisés pour conserver des produits pharmaceutiques sous formes sèches ou des sirops et des suspensions buvables [9,10]. Le prix d'un flacon de Type III est inférieur à celui d'un flacon de Type I.

A titre d'exemple, pour un flacon d'un volume de 50 mL, la Pharmacopée Européenne définie la résistance hydrolytique limite pour des flacons de Type I et II à 0,5 mL d'HCl (0,01 M) et à 4,8 mL d'HCl (0,01 M) pour des flacons de Type III. La valeur de résistance hydrolytique dépend de la contenance du flacon et de la surface en contact avec la solution contenue [9,10]. Plus le rapport surface sur volume est important, plus la résistance hydrolytique est faible. Pour une préparation donnée, il est toujours possible d'utiliser un flacon dont la résistance hydrolytique est supérieure à celle du flacon qui est recommandée.

I.2. La corrosion du verre : faits, mécanismes, conséquences, enjeux.

I.2.1. Diffusion dans le réseau vitreux.

I.2.1.1. Diffusion ionique

Les verres sodocalciques contiennent des cations alcalins et alcalino-terreux liés à des atomes d'oxygènes non-pontant par des liaisons ioniques. Ces ions sont mobiles et peuvent diffuser à travers le réseau vitreux. La diffusion d'ions dans le verre peut être décrite par la loi de Fick, qui relie la densité de flux de matière $\vec{J}$ (en $mol.m^{-2}.s^{-1}$) à la concentration c (en $mol.m^{-3}$) de l'espèce diffusante et le coefficient de diffusion D (en $m^2.s^{-1}$) de l'espèce dans un milieu donné :

$$\vec{J} = D.\overrightarrow{grad\ c} \tag{I.1}$$

Lorsque la concentration d'un cation est homogène dans le verre, il n'existe pas de gradient de concentration et le flux de matière est nul. Cependant une augmentation de la température permet à chaque cation mobile de diffuser de manière aléatoire. Ce phénomène est appelé autodiffusion.

Le coefficient de diffusion d'une espèce dépend de la température selon une loi d'Arrhenius :

$$D = D_0.\exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{I.2}$$

avec D_0 une constante pré-exponentielle (en $m^2.s^{-1}$), E_a l'énergie d'activation ou la hauteur de la barrière énergétique à franchir pour que le cation brise sa liaison avec les atomes d'oxygène non-pontant voisins et quitte son site (en $J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits (8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température en K. A titre d'exemple, l'énergie d'activation pour la diffusion du sodium est comprise entre 90 et 125 $kJ.mol^{-1}$ [1]. La vitesse de diffusion d'un

cation à travers le réseau est également inversement proportionnelle à son rayon atomique. Ceci peut être expliqué par l'encombrement formé par les chaines –Si–O–Si–O–Si– du réseau qui limite la propagation de cation de grandes tailles.

La diffusion des cations modificateurs est en particulier influencée par la composition du verre. Plus la concentration massique d'un oxyde dans le verre est importante, plus la diffusion du cation de cet oxyde sera élevée. D'autres effets liés à la composition du verre sont rapportés dans la littérature. L'« effet d'alcalin mixte » [11] montre que la diffusion de l'alcalin en plus faible concentration est toujours supérieure à celle de l'alcalin majoritaire. L'« effet d'alcalino-terreux » précise que des cations divalents de grande taille, en concentration suffisante, diminuent la diffusion des cations monovalents, comme le sodium. Ainsi, un cation divalent de petite taille, comme Mg^{2+} polarise plus l'oxygène qu'un cation monovalent, comme Na^{+}. La force d'attraction entre l'oxygène et Na^{+} diminue, permettant à l'ion sodium d'être plus mobile.

I.2.1.2. Interdiffusion ionique

Le verre est régulièrement en contact avec un milieu comprenant des ions de nature différente à ceux présents dans le verre. Si ces ions sont suffisamment mobiles, ils peuvent interagir avec la structure du verre au cours d'un phénomène d'interdiffusion ionique. La diffusion des ions étrangers E à travers le verre ne peut se produire que s'il y a une diffusion et une extraction des ions du verre V hors de la structure de telle sorte qu'en tout point les charges électroniques des ions se compensent. Même si l'un des ions est plus mobile qu'un autre, les flux ioniques et les gradients de concentration sont respectivement égaux. Le coefficient d'interdiffusion $\widetilde{D}$ est défini par la formule suivante [12-14] :

$$\widetilde{D} = \frac{D_V . D_E}{N_V . D_V + N_E . D_E} \qquad (I.3)$$

avec D_V et D_E les coefficients de diffusion respectivement des cations du verre et des ions étrangers et N_V et N_E les rapports de concentrations :

$$N_V = \frac{c_V}{c_V + c_E} \qquad \text{et} \qquad N_E = \frac{c_E}{c_V + c_E} \qquad (I.4)$$

La composition du verre joue aussi ici un rôle important. D'après la formule, si la concentration des cations du verre est grande devant celle des ions étrangers, le coefficient d'interdiffusion $\widetilde{D}$ sera égal, à une constante près, au coefficient de diffusion des ions minoritaires. Ce raisonnement peut être appliqué à un revêtement barrière ou les cations V sont les ions de l'oxyde formant le revêtement.

I.2.2. Corrosion du verre

La durabilité chimique d'un verre caractérise sa résistance à la corrosion produite par l'eau, une atmosphère humide ou plus généralement un agent chimique. La description de la corrosion du verre considère principalement des solutions aqueuses non renouvelées et dont le temps de contact avec la surface du verre est long (par exemple, le stockage d'une solution aqueuse plutôt qu'une goutte de pluie sur une vitre). La corrosion du verre peut être décrite en plusieurs étapes à partir de phénomènes de diffusion et des réactions acido-basiques impliquant une molécule d'eau, un proton ou un ion hydroxyde avec un cation du verre ou le réseau de silice –Si–O–Si–O–Si–.

I.2.2.1. Hydratation de la structure vitreuse

La molécule d'eau pénètre à l'intérieur de la structure par deux mécanismes. Elle peut diffuser dans les espaces libres entre les atomes d'oxygène du réseau ou par réaction d'hydrolyse avec la structure de silice. La diffusion de l'eau dépend de l'espace entre les atomes d'oxygène du réseau du verre. Si la cavité est de faible dimension devant la taille de la molécule d'eau, alors cette dernière diffuse par réaction d'hydrolyse.

Pour les verres sodocalciques, la concentration en cations modificateurs est importante, ce qui augmente le nombre d'atomes d'oxygène non-pontant. De par le grand rayon ionique des cations modificateurs qui déforme le réseau et les ruptures locales des chaînes de silice –Si–O–Si–O–Si– par les atomes d'oxygène non-pontant, la structure du verre est plus ouverte et se dilate. Les cavités à l'intérieur des chaines formées par le réseau de silice sont plus larges et, après extraction des ions alcalins, permettent la diffusion des ions de la solution aqueuse, en particulier de la molécule d'eau. Le mécanisme de transport de la

molécule d'eau est donc contrôlé par les contraintes stériques définies par la dimension de ces cavités [4,15,16].

I.2.2.2. Dissolution du réseau.

I.2.2.2.1. Mécanismes

Lorsque le pH de la solution en contact est suffisamment alcalin, l'hydrolyse du réseau de silice par les molécules d'eau se produit, catalysée par les ions hydroxydes OH^-. La réaction d'hydrolyse est définie par les équations suivantes [12] :

$$\text{–Si–O–Si–} + OH^- \rightarrow \text{–Si–}O^- + \text{HO–Si–} \quad \text{(I.5)}$$

$$\text{–Si–}O^- + H_2O \rightarrow \text{–Si–OH} + OH^- \quad \text{(I.6)}$$

$$\text{–Si–O–Si–} + H_2O \rightarrow \text{–Si–OH} + \text{HO–Si–} \quad \text{(I.7)}$$

La structure du verre est directement attaquée avec la rupture locale des chaines de silice –Si–O–Si–, par l'ion hydroxyde dans un premier temps pour former en extrémité de chaine un groupement silanol –Si–OH et en vis-à-vis un groupement –Si–O^-. La molécule d'eau ensuite hydrolyse le groupement –Si–O^- en silanol –Si–OH et produit un ion hydroxyde OH^-. La proportion de verre hydrolysée dépend directement du temps de contact avec la solution aqueuse. Excepté pour des pH très élevés, la vitesse de dissolution du réseau est plus faible que celle de diffusion de la molécule d'eau dans la structure [4].

Lorsque plusieurs liaisons –Si–O voisines sont rompues, le réseau du verre se fragmente et se détache sous la forme d'acide silicique –Si–(OH)_4. Si, de plus, le pH de la solution devient supérieur à 8, l'acide silicique est ionisé par les ions hydroxydes selon la réaction suivante :

$$\text{–Si–(OH)}_4 + OH^- \rightarrow (OH)_3\text{–Si–}O^- + H_2O \quad \text{(I.8)}$$

Ceci a pour conséquence d'augmenter la solubilité de l'acide silicique [4], de favoriser sa formation et d'augmenter la cinétique de dissolution de la structure du verre.

I.2.2.2.2. Conséquences

Si la solution est saturée en acide silicique ou en silice, il est possible que la dissolution de la structure du verre s'accompagne de la nucléation d'une phase dans la solution en contact qui précipite et se dépose sur la surface du verre. Cette phase peut être obtenue par une recombinaison des éléments hydratés extraits du verre ou de particules de silice colloïdales. Ce phénomène est appelé dissolution incongruente [16].

Les éléments métalliques, comme l'aluminium et le silicium, peuvent se complexer avec des ligands provenant de la solution qui ont une forte affinité pour ces éléments. Il existe par exemple une affinité entre les acides aminés et l'aluminium, et du citrate et du gluconate avec le silicium. Ces substances pourraient être responsables de l'extraction d'éléments métalliques du verre [3,17-20].

La nature et la concentration des extractibles peuvent avoir des conséquences importantes sur le conditionnement d'un produit pharmaceutique, notamment pour des solutions injectables utilisées pour la nutrition parentérale. Lorsqu'une substance est administrée oralement, elle est transportée dans le système gastro-intestinal et absorbée par les capillaires sanguins si elle constitue un nutriment, rejetée sinon. Pour des substances introduites par voie parentérale, elles pénètrent directement dans les vaisseaux sanguins où elles ne rencontrent aucune barrière. Des études ont montré les conséquences à l'échelle humaine du relargage de cations du verre dans des solutions aqueuses injectables, que les industriels pharmaceutiques décrivent, à tort, comme des impuretés [3,21].

Le silicium n'est pas reconnu comme une espèce toxique pour l'homme même s'il existe peu d'informations à ce sujet. Il est considéré comme un élément nutritif essentiel et sa concentration en moyenne dans le plasma est de 170 µg/L. Il peut être à l'origine de maladies du poumon [3]. Au contraire, l'aluminium est un élément non vital pour l'homme. Il est supposé que la contamination des solutions de nutrition parentérale par l'aluminium issu de la surface du verre soit à l'origine de malformations des os, de problèmes de développement neurologique chez les enfants prématurés, ou d'effets toxiques pour les patients nourris par voie parentérale ou ayant subi des brulures [17-19]. Les sociétés savantes « American Societies for Clinical Nutrition, for Parenteral and Enteral Nutrition and for Pediatric Gastroenterology and Nutrition » ont proposé une restriction de la teneur en aluminium des flacons de grand volume à un maximum de 25 µg/L [17-19]. Elles estiment qu'une

administration d'aluminium délivrée par nutrition parentérale est sure à une dose d'environ 2 µg/kg/jr et dangereuse pour une dose d'environ 15 – 30 µg/kg/jr [21].

I.2.2.3. Echange ionique entre le verre et l'eau.

I.2.2.3.1. Mécanismes

Le phénomène d'échange ionique entre le verre et l'eau est une réaction d'hydrolyse de la structure vitreuse, appelé également lessivage [12]. La molécule d'eau diffuse dans la structure du verre. Au voisinage d'un cation modificateur, elle se dissocie en un proton H^+ et un ion hydroxyde OH^-. L'ion modificateur, comme l'ion sodium, échange son site avec le proton H^+ ou l'ion hydronium H_3O^+ pour former un groupement silanol –Si–OH. Il est difficile de déterminer si l'ion H^+ diffuse plutôt que l'ion H_3O^+ [14]. Ce phénomène est considéré comme une dissolution sélective du verre. La réaction d'échange ionique est décrite par l'équation suivante :

$$–Si–O–Si–O^-:Na^+ + H_2O \rightarrow –Si–O–Si–OH + Na^+ + OH^- \qquad (I.9)$$

Cette réaction se produit en général pour des pH faibles [4]. Les ions Na^+ et OH^- sont extraits de la structure, ce qui a pour double conséquence de relarguer des ions alcalins dans la solution aqueuse et d'augmenter le pH de la solution. Pour un verre de silice, sans ions modificateurs de réseau, il n'existe pas de réaction d'échange ionique et de production d'ions hydroxyde. Le pH reste inférieur à 8, ce qui limite la dissolution de la structure. C'est pourquoi un verre de silice pur, ou un verre avec peu d'ions modificateurs est plus résistant à la corrosion par une solution aqueuse [1,4].

L'interface entre le verre désalcalinisé et/ou hydraté et le verre non attaqué (ou verre « sec ») se déplace avec la progression des réactions de corrosion, et les mécanismes de diffusion se produisent à travers une frontière mobile [12,13]. La vitesse de réaction d'échange ionique, et la concentration en ions alcalins relargués augmentent proportionnellement avec la racine carrée du temps de contact de la solution aqueuse avec le verre [13,22]. La cinétique d'échange ionique est contrôlée par l'interdiffusion entre le proton de la solution et l'alcalin du verre [4,12-14]. Lorsque le verre contient plusieurs ions

modificateurs, chacun d'eux est sujet à un mécanisme d'échange ionique avec des gradients de concentration et des cinétiques spécifiques.

Les couches superficielles du réseau sont passivées, et le proton est plus solidement lié à l'oxygène que le cation alcalin. Le verre conserve sa transparence puisque cette réaction d'hydrolyse n'affecte pas le réseau.

Les deux mécanismes d'échange ionique et de dissolution se produisent simultanément et sont directement couplés [4,13].

Le relargage des ions alcalins et la dissolution partielle du réseau génère une structure encore plus ouverte avec des cavités vides entre les chaines de silice. La structure peut être assimilée à un gel riche en silice, fragile mécaniquement et rugueux en surface [4,13,22]. Il est aussi possible que ce gel soit formé par une re-polymérisation des groupements silanols Si-OH pour former des chaînes –Si–O–Si–O–Si–. La diffusion de cations monovalents et de la molécule d'eau est alors facilitée jusqu'à ce que l'épaisseur du gel de silice soit suffisamment importante et que ce gel agisse comme barrière de diffusion, limitant ainsi la corrosion de la surface du verre [12-14].

I.2.2.3.2. Conséquences

La réaction d'échange ionique a pour conséquence également d'augmenter le pH de la solution aqueuse, avec la formation importante d'ions hydroxydes. Si la solution aqueuse n'est pas renouvelée, la concentration en ion hydroxyde OH^- et donc le pH de la solution augmentent d'après la réaction d'échange ionique, et conduisent au mécanisme de dissolution du réseau. Cette modification du pH a une forte influence sur le conditionnement et la stabilité d'un produit pharmaceutique. Les molécules actives en solution sont de plus en plus complexes et très sensibles aux modifications du milieu. Notamment pour les médicaments à faibles dosages, le relargage de cations du verre peut désactiver certains groupements de la molécule ayant une vertu pharmaceutique [15,23]. En fonction du pH, des particules ou des molécules en suspension peuvent coaguler et sédimenter.

La formation du gel de silice, caractérisé par un réseau lâche et fragile, peut conduire à un phénomène de délamination de l'extrême surface du verre, en contact avec la solution. De manière générale, la délamination est initiée par des défauts de surface, et notamment par la présence de piqures.

Piqures

La corrosion par piqure à la surface du flacon peut se produire, et peut être comparée à celle observée sur les métaux et les alliages [22]. Des micrographies de la surface du verre obtenues par observation au Microscope Electronique en Balayage (MEB) sont rapportées dans la littérature et exposées en Figures I.9a, b et d.

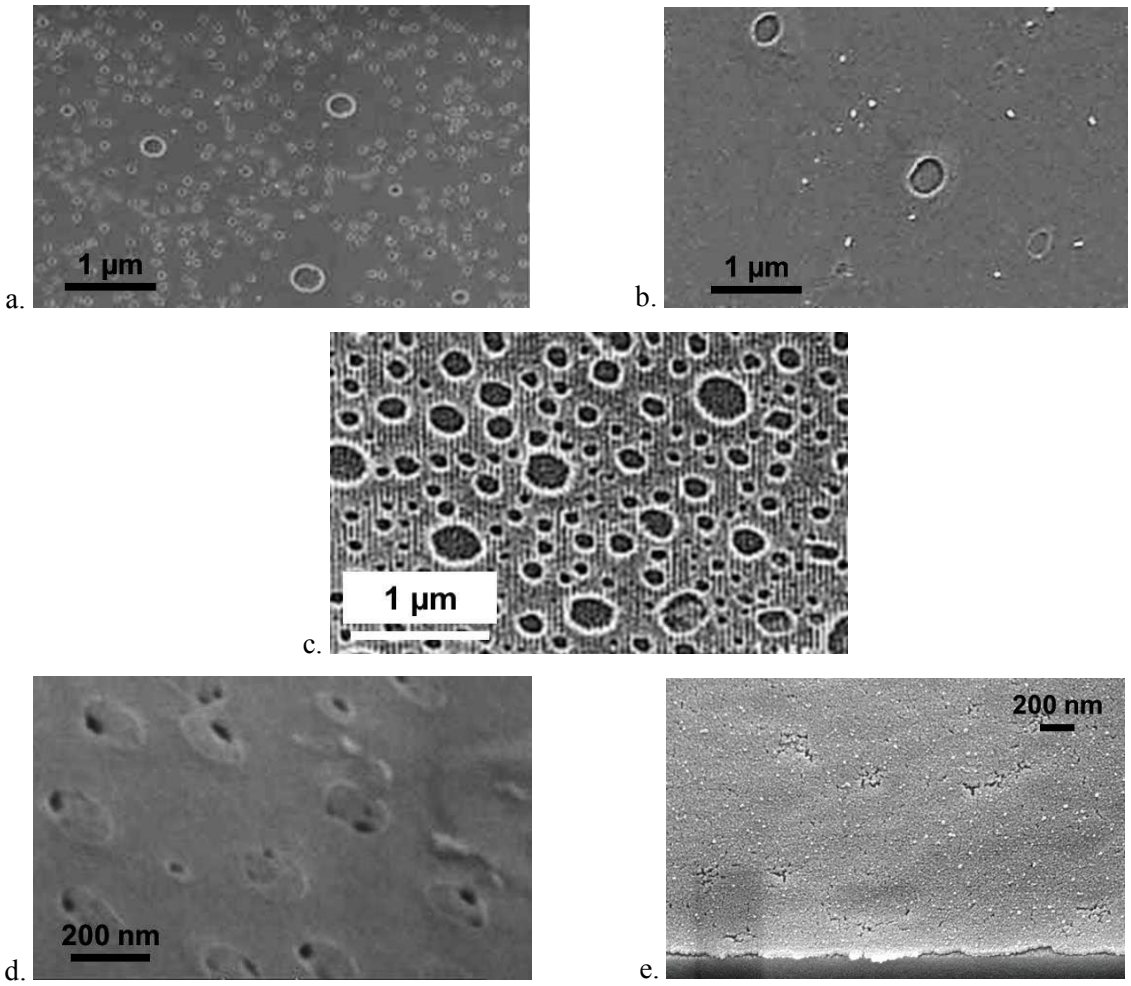


Figure I. 9 : Micrographies MEB de la surface de flacons en verre attaqués au contact d'une solution aqueuse et présentant des phénomènes de corrosion par piqure (a, b et d [16], c [24] et e [25]).

Le phénomène de piqure est souvent observé pour des flacons de Type I ou II traités au sulfate d'ammonium. Iacocca et al [16] présentent la microstructure de surface d'un flacon de Type I, à partir de tubes, non traités (a et b) et traités au sulfate d'ammonium (d), en contact avec une solution aqueuse dont le pH est initialement à 8,2 pendant 8 semaines à 30 °C. Les piqures obtenues sont initiées par des défauts de surface. Pour les flacons non

traités, l'origine des piqures peut être au cours de l'élaboration du tube ou lors des étapes de conversion du tube en flacon. Pour des flacons traités au sulfate d'ammonium, les piqures proviennent de la désalcalinisation de la surface pour extraire localement le sodium et les cations modificateurs de la structure, générant des pores ouverts de 200 nm environ de profondeur. Ennis et al. [26] observent un phénomène de piqure comparable, présenté en Figure I.9c, pour des flacons de Type I à partir de tubes et désalcalinisés en surface au sulfate d'ammonium. Ces flacons contiennent une solution injectable de Cidofovir (molécule antivirale) dissout dans l'eau, avec un pH compris entre 7,0 et 8,0, subissant un à trois cycles de stérilisation pendant 19 minutes à 123 °C. La Figure I.9d montre la surface d'un flacon de Type I non traité après trois mois de stockage à 40 °C (et 75 % d'humidité relative) d'une solution de 0,01 M de phosphate à pH 7, avec 0,15 M de NaCl et 0,005 % de polysorbate 20 [25]. Une fine pellicule se forme sur la surface, probablement un gel de silice hydraté, avec des piqures nanométriques locales. La solution aqueuse diffuse alors dans ces défauts de surface, où la concentration ionique augmente, ce qui implique une vitesse de dissolution plus rapide qu'à la surface plane du verre en contact avec la solution. La molécule du produit contenu dans le flacon peut également catalyser la réaction de dissolution et la corrosion par piqure [16]. Ce phénomène peut être comparé à la corrosion par piqure d'un alliage d'aluminium, initiée par la rupture locale du film de passivation. Ceci dénote les premiers signes de la délamination de l'extrême surface du verre. Le traitement de surface au sulfate d'ammonium influe sur la corrosion de la surface du verre en augmentant la concentration de piqures [24].

Cratères et paillettes

Après l'initiation de la piqure, la solution aqueuse diffuse sous la surface du verre. Elle dissout la structure de silice lorsque le pH de la solution est basique. Lorsque la concentration de piqures est importante et que celles-ci sont relativement proches, l'extrême surface du verre est détachée par rupture du réseau vitreux [22]. Des cratères de tailles micrométriques d'une profondeur d'environ 200 nm sont formés à la surface du verre. Des micrographies des cratères observés au MEB sont présentées en Figure I.10.

Iacocca et al. [15] ont rapporté la délamination de l'extrême surface d'un flacon de Type I en contact avec une solution aqueuse à pH de 8,2 pendant 30 jours à 40 °C (Figure I.10a). Des crevasses de très faibles profondeurs apparaissent, témoignant de la profondeur de

diffusion de la molécule d'eau. Des piqures sont également visibles à l'intérieur d'une zone délaminée, ce qui signifie que les piqures ayant conduit à la rupture de l'extrême surface du flacon étaient initialement profondes ou que la corrosion du verre se poursuit sur une nouvelle surface non encore dissoute. Iacocca et al [15] ont aussi observé la formation de cratères pour un flacon de Type I désalcalinisé en surface, stérilisé deux fois pendant 15 minutes à 122 – 125 °C, et en contact avec une solution d'acide glutarique stockée pendant 14 jours à 40 °C.

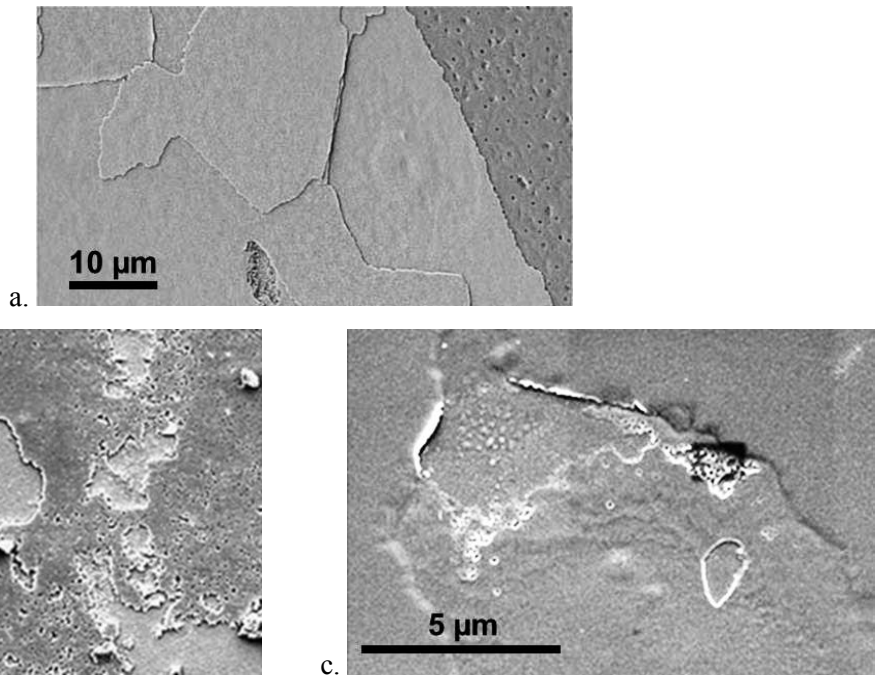


Figure I. 10 : Micrographies MEB de la surface de flacons attaqués au contact d'une solution aqueuse et présentant un phénomène avancé de corrosion avec la délamination partielle de la surface du verre (a [16] et b [15]) et d'un revêtement de silice sur du verre (c) [15].

La Figure I.10b montre des piqures de plusieurs centaines de nanomètres de diamètre et des cratères dont la taille est de l'ordre de 15 à 20 µm. Ce phénomène de corrosion est également observé par Iacocca et al. pour un flacon de Type I non désalcalinisé sur lequel un revêtement de silice a été déposé (Figure I.10c), dans les mêmes conditions de stérilisation et de stockage de l'acide glutarique [15]. Des piqures sont initiées à travers le revêtement et la couche est délaminée.

En contrepartie, le fragment de verre qui s'est détaché de l'extrême surface du flacon forme une paillette insoluble de plusieurs dizaines de microns. Les paillettes ont des conséquences néfastes pour le conditionnement de produits pharmaceutiques, en particulier

pour des produits injectables. La formation de paillettes peut avoir lieu après des mois voire des années de stockage à température ambiante. La Figure I.11a présente un exemple de conditionnement d'une solution à l'intérieur d'un flacon ayant provoqué la formation de paillettes [27]. Les paillettes, visibles à l'œil nu, sont dispersées dans la solution.

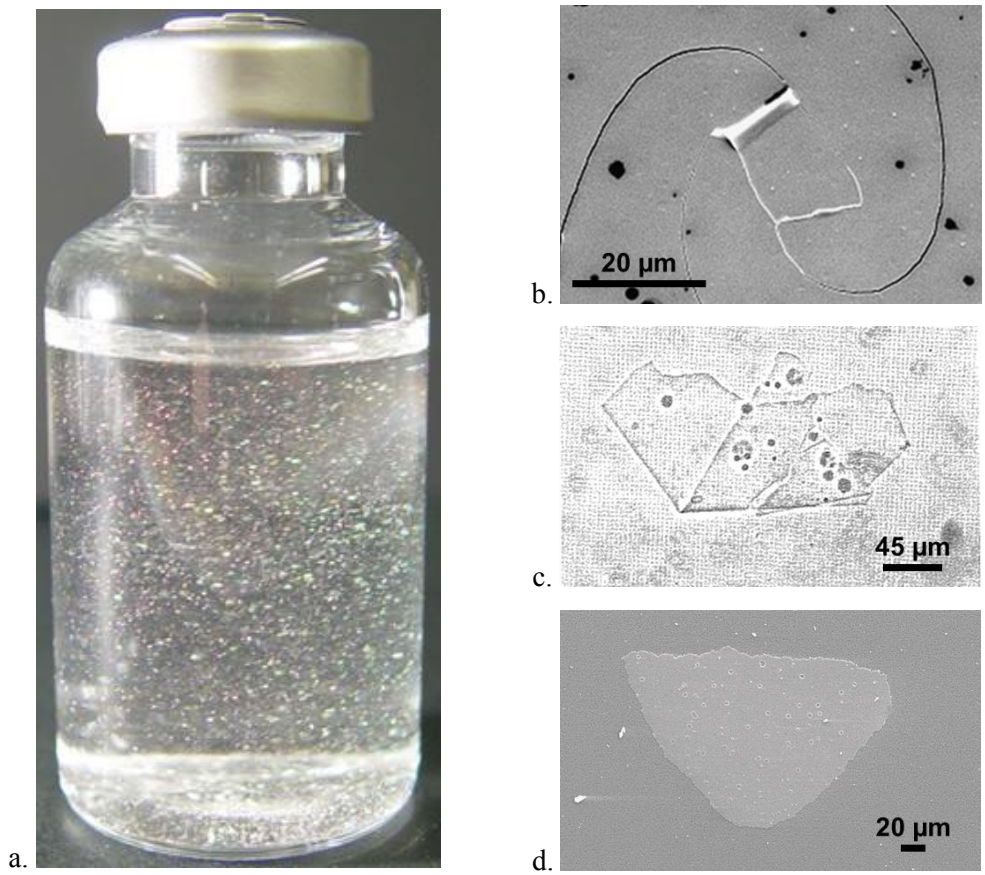


Figure I. 11 : Phénomène avancé de corrosion du verre avec la formation de paillettes micrométriques, issues de l'extrême surface du flacon : observation macroscopique de la solution conditionnée à l'intérieur d'un flacon, comprenant des paillettes en suspension (a) [27], micrographie MEB d'une paillette en cours de délamination (b) [15] et micrographies optique (c) [24] et MEB (d) [27] de paillettes filtrées.

La micrographie par MEB en Figure I.11b montre les premiers signes de délamination de l'extrême surface d'un flacon de Type I non traité, stérilisé deux fois pendant 15 minutes à 122 – 125 °C, et en contact avec une solution d'acide glutarique stockée pendant 14 jours à 40 °C [15]. Une paillette d'une vingtaine de microns, dont les dimensions sont comparables à celles des cratères reportés dans la littérature, se détache progressivement.

Il est rapporté dans la littérature que le procédé d'élaboration du flacon a également des conséquences sur sa durabilité chimique. En effet, un flacon de Type I étiré, issu d'un

tube, est chauffé localement sur les parois du fond et de la bague lors de la conversion à des températures supérieures à 1 000 °C. Ceci a pour conséquence une évaporation locale d'ions bore et sodium de la surface interne du fond du flacon et d'une recondensation sur les parois latérales plus froides. La fragilisation locale du réseau peut être à l'origine de la délamination de la surface du verre. Un flacon moulé, n'étant pas chauffé à de telles températures à la sortie de la machine de formage, présente donc un risque moindre à la délamination.

Les paillettes ne sédimentent pas et restent en suspension. Elles sont recueillies par filtration de la solution ont pu être observées au MEB. Les paillettes ont une taille de plusieurs dizaines de microns et ont une forme facettée. Iacocca et al. [16] mesurent l'épaisseur d'une paillette par Microscopie à Force Atomique (AFM) à environ 200 nm. Haines et al. [27] constatent la formation de paillettes d'une centaine de microns (Figure I.11c) sans préciser le type de flacons ni les conditions de stockage. Des piqures sont encore présentes à la surface de la paillette, ce qui confirme que la corrosion par piqure est à l'origine de la délamination de la surface du verre. La paillette présentée en Figure I.11d provient d'une ampoule de Type I en contact avec une solution parentérale, et est observée avec un microscope optique en champ clair par Roseman et al. [24]. Les auteurs précisent ici que l'épaisseur de la paillette est inférieure à 1 µm.

Les mécanismes de corrosion et leurs conséquences peuvent être résumés dans un schéma présenté en Figure I.12. En fonction du pH, deux principaux mécanismes se produisent à la surface du verre : l'échange ionique entre les cations alcalins (Na^+,…) et les protons de la solution, conduisant à une dissolution partielle, et d'autre part la dissolution du réseau de silice par les ions hydroxydes. L'échange ionique relargue des cations du verre dans la solution, qui peuvent interagir avec le contenu et rend le pH de la solution aqueuse en contact plus alcaline. Ce mécanisme peut conduire aussi à la formation d'un gel de silice en surface, constitué d'un réseau lâche et fragile. Des défauts de surface ou piqures initient la délamination de la surface du verre, à l'origine de cratères et de paillettes. Il en résulte un verre dont la structure évolue avec la profondeur : (1) une zone intérieure non modifiée ; (2) une région où le réseau vitreux n'est pas altéré mais où les alcalins sont partiellement remplacés par des protons ; (3) sur la surface, un gel avec une structure ouverte, dans laquelle les molécules d'eau peuvent facilement diffuser, est formé par l'hydrolyse partielle du réseau de silice.

Les mécanismes de corrosion dépendent de la composition chimique, de la température, du temps de contact et de l'histoire du verre [12,16,28].

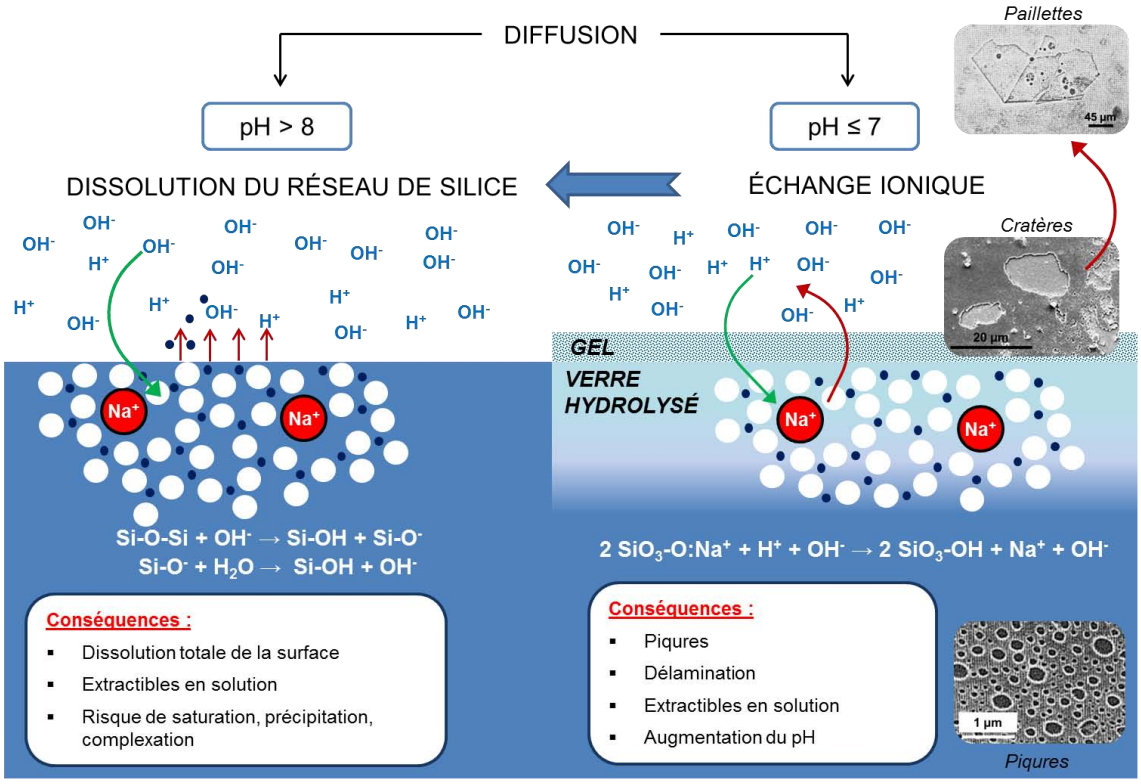


Figure I. 12 : Schéma bilan des mécanismes de corrosion de la surface du verre.

I.3. Solutions existantes pour augmenter la durabilité chimique d'un flacon

Face à ces phénomènes de corrosion des flacons en verre, différentes solutions ont été proposées et parmi elles, certaines ont été développées à l'échelle industrielle.

Il est important de préciser que des solutions aqueuses peuvent être conditionnées dans des flacons métalliques ou en polymères. Ces matériaux présentent d'autres inconvénients et sont également soumis à des interactions avec l'environnement extérieur d'une part, et avec le produit contenu d'autre part. Les contenants en métal ou en alliage ne sont pas transparents, sont sensibles à la corrosion en milieu aqueux et sont susceptibles de

relarguer des métaux lourds toxiques pour l'homme. Les flacons en polymère, comme le polytéréphtalate d'éthylène (PET), sont intéressants pour leur transparence et leur faible coût de production mais présentent généralement une forte perméabilité aux gaz comme la vapeur d'eau, le dioxygène et le dioxyde de carbone. Ils peuvent être affectés par la diffusion de molécules plus importantes, présentes notamment dans les colles utilisées pour les étiquettes sur les parois externes des flacons [29]. Pour ces raisons, les alternatives au flacon en verre sodocalcique (Type III) seront uniquement présentées.

I.3.1. Le verre borosilicaté (Type I).

La première solution envisagée est de réduire dans la composition du verre la concentration en oxydes modificateurs, qui initient les mécanismes de corrosion. La structure vitreuse est alors constituée d'un plus grand nombre de cations formateurs de réseau et d'atomes d'oxygène pontant. Le verre utilisé dans le domaine de l'emballage, en particulier pour le conditionnement de produits pharmaceutiques, qui répond à ce critère est le verre de Type I ou verre borosilicaté ou encore verre Pyrex® [30]. La teneur en oxyde de bore B_2O_3 est élevée (environ 12 % massique, en fonction du procédé de fabrication des flacons) au détriment des teneurs en oxydes modificateurs. La composition du verre de Type I utilisé pour les flacons pharmaceutiques est exposée dans le Tableau I.2. Il est important de noter la concentration relativement importante d'oxyde d'aluminium qui a la même fonction que l'oxyde de bore dans le mélange vitrifiable.

Tableau I. 2 : Formulation type du mélange vitrifiable d'un verre borosilicaté (Type I) [1]

Oxydes	Fraction massique
SiO_2	62 %
B_2O_3	12 %
$Na_2O + K_2O$	10 %
Al_2O_3	6 %
BaO	2 %
ZnO	1 %

L'oxyde de bore a un rôle particulier puisqu'il constitue à la fois un oxyde formateur de réseau et un fluidifiant, en fonction de la composition du mélange vitrifiable. D'abord, le bore forme trois liaisons avec des atomes d'oxygène dans une structure triangulaire en deux dimensions, alors que le silicium, lié à quatre atomes d'oxygène, constitue un tétraèdre en trois dimensions. Il en résulte une structure du verre relativement moins rigide et un mélange vitrifiable moins visqueux. Dans la structure, il occupe la place d'un site tétraédrique du silicium à proximité d'un cation alcalin pour compenser son déficit de charges (degré d'oxydation + III pour le bore contre + IV pour le silicium). Il transforme à cette occasion un atome d'oxygène non-pontant, initialement lié au cation alcalin, en oxygène pontant et rigidifie le réseau [1,4]. En revanche, si l'oxyde de bore est en excès par rapport aux oxydes alcalins et alcalino-terreux, il devient oxyde modificateur, diminue la viscosité du mélange vitrifiable et devient plus sensible à la corrosion [31]. Dans cette configuration, le verre aurait tendance à se séparer en une phase boratée, plus susceptible d'être attaquée par la solution aqueuse et une phase silicatée. Les meilleures performances de résistance hydrolytique sont obtenues lorsque les teneurs massiques en B_2O_3 et Na_2O sont proches.

Le verre de Type I présente l'avantage de contenir peu de cations modificateurs mais, pour les compositions habituellement employées, il génère un mélange vitrifiable relativement plus visqueux qu'un verre sodocalcique [1]. La structure du verre borosilicaté explique sa résistance hydrolytique élevée et sa bonne propriété anti-corrosion. En comparaison avec un verre sodocalcique, il dispose de meilleures propriétés mécaniques et une résistance aux chocs thermiques plus grande. Cependant, le coût de production de flacons de Type I est élevé par rapport à celui de flacons de Type III. La température de fusion du mélange vitrifiable est plus élevée pour un verre de Type I et sa viscosité plus importante est contraignante pour son élaboration.

I.3.2. Le verre traité en surface (Type II).

Une autre alternative est d'extraire les cations alcalins et alcalino-terreux de la surface d'un verre sodocalcique au cours de la fabrication du flacon. La Pharmacopée définit les verres de Type II et Type III, qui sont des verres sodocalciques, de composition identique dans la masse. Le flacon de type II est un flacon en verre type III traité en surface interne sur ligne de production du verre pour améliorer la résistance hydrolytique. Plusieurs procédés

existent pour extraire les cations modificateurs de la surface du verre. La surface du flacon peut être exposée à des gaz acides de soufre tels que SO_2 ou SO_3 à 300 °C sous vide et un champ électrique est imposé pour extraire les ions sodium. Le flacon peut aussi être introduit dans un bain d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique à la température d'ébullition [30]. La résistance hydrolytique est plus élevée que celle d'un flacon en verre Type III et parfois égale à celle d'un flacon Type I. Les inconvénients de ce procédé sont son manque de répétabilité, l'utilisation d'acides ou de produits à base de soufre et son faible rendement (temps de procédé long) [30]. Bien que la résistance hydrolytique soit élevée, traduite par une faible concentration d'extractibles, la surface d'un verre de Type II présentent de nombreux défauts, notamment des piqures de corrosion dues à son élaboration et qui conduisent à la délamination partielle de l'extrême surface [16,24].

I.3.3. Les revêtements barrières.

Une troisième solution est le dépôt d'une couche mince barrière sur la surface interne des flacons. Il existe plusieurs catégories de matériaux disposant de propriétés barrières et qui sont déposés sur des flacons. Les revêtements comme le DLC (Diamond Like Carbone ou carbone adamantin) [32,33], le carbone hydrogéné [34] ou l'alumine [35-37] avec des applications comme barrière de diffusion de gaz (O_2, H_2O, CO_2…) ne seront pas abordés, le verre étant considéré imperméable aux gaz. Les propriétés des couches minces ciblées sont la résistance à la corrosion et la résistance à l'échange ionique, en particulier au relargage d'ions alcalins. Une étude bibliographique a permis de faire un état de l'art des différents matériaux barrières existant et de comparer leurs procédés d'élaboration et leurs performances. La performance de la couche déposée est quantifiée par le « barrier improvement factor » BIF qui est le rapport de la valeur d'une caractéristique de la propriété barrière (comme la concentration d'ions Na^+ relargués) pour le substrat nu sur la valeur de cette même caractéristique pour le substrat revêtu [37]. Arbitrairement, les valeurs du BIF inférieures à 2 sont exprimées avec un chiffre significatif alors que les valeurs supérieures à 2 sont arrondies au nombre entier le plus proche. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau A1 en Annexe 1.

D'après cette étude bibliographique, les matériaux les plus utilisés comme revêtement barrière à la diffusion des ions alcalins sont des oxydes, principalement la silice SiO_2 [23,29,38-47], mais également l'oxyde de titane TiO_2 [30,40,47,48], l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 [47], la zircone ZrO_2 [48] et des mélanges binaires ou ternaires d'oxydes à base de silice, comme SiO_2-TiO_2 [40,44], SiO_2-ZrO_2 [40,41,44], SiO_2-B_2O_3 [40], SiO_2-P_2O_5 [40], SiO_2-SnO_2 [49], SiO_2-Al_2O_3 [44], SiO_2-CeO_2 [44] et SiO_2-TiO_2-ZrO_2 [40] et l'oxyde de zinc/étain (ZTO) [48]. La structure très désordonnée, composée majoritairement de cations formateurs, pourrait expliquer les performances barrière de ces couches minces de mélanges binaire et ternaire. D'autres matériaux à base de silicium, comme le nitrure de silicium SiN_x [38], l'oxynitrure de silicium SiO_xN_y [39] et l'oxycarbure de silicium SiO_xC_y [50] sont aussi élaborés comme couche protectrice à la diffusion du sodium. Une des caractéristiques de la majorité de ces revêtements est leur structure amorphe. Une couche amorphe présente une structure désordonnée donc *a priori* défavorable à la diffusion d'espèces ioniques. Certains auteurs ne précisent pas explicitement la structure des couches minces déposées mais celles-ci peuvent être considérées amorphes compte-tenu des conditions opératoires utilisées pour leur élaboration (notamment de faibles températures). Ces films ont alors la structure d'un verre, composé essentiellement d'ions formateurs de réseau (Si, Ti, Zr, Al, B, …) et d'atomes d'oxygène pontant. N'étant pas cristallisées, les couches ne présentent pas de joints de grains qui sont considérés généralement comme des chemins préférentiels de diffusion de la matière. La structure amorphe peut donc expliquer les propriétés barrières de ces couches minces d'oxydes.

Deux autres paramètres ont une influence sur les performances des couches barrières. De nombreux auteurs rapportent qu'un film plus dense confère une meilleure résistance au relargage des ions alcalins et à la diffusion de la solution aqueuse dans la structure [40,42-44,48,50]. Pour des couches denses, la structure est probablement plus compacte et les cavités à l'intérieur des chaines du réseau sont de plus petites dimensions, ce qui limite la diffusion des ions alcalins. La densité de la couche mince dépend en particulier du procédé d'élaboration et de ses conditions opératoires. Dans une moindre mesure, l'épaisseur de la couche déposée a un effet sur la propriété barrière [40,47]. Dans la littérature, l'épaisseur des revêtements barrières est comprise entre quelques nanomètres et la dizaine de microns, avec une valeur médiane de l'ordre de la centaine de nanomètres. L'épaisseur et la densité, et donc les conditions opératoires et le procédé d'élaboration, ont une influence sur la valeur du BIF.

De manière générale, le revêtement de SiO_2 présente de très bonnes performances avec des valeurs de BIF élevées [29,40,42]. Des mélanges binaires d'oxydes sont également intéressants pour leur propriété barrière. Pour la couche de SiO_2-Al_2O_3, Nocuń et al. [44] ont montré que l'apport d'ions aluminium dans la structure de silice, pour une certaine concentration, était bénéfique contre la diffusion des ions sodium. Un comportement similaire a été obtenu avec des couches de SiO_2-ZrO_2 et SiO_2-B_2O_3 [40]. Cependant, au-delà d'une certaine concentration, les ions aluminium sont en excès dans la couche. Ceci peut conduire à la séparation dans le mélange binaire par précipitation d'une phase riche en alumine, créant un chemin préférentiel pour la diffusion des ions sodium, qui se traduit par des valeurs de BIF plus faibles [44].

Différentes techniques sont utilisées pour le dépôt de couches minces barrières: CVD [23,29,42,47,49,50], pyrolyse [46], sol-gel [40,41,44,45], pulvérisation cathodique magnétron [38,39,42,48], spray [30]… Il est important de noter qu'elles ne sont pas toutes adaptées au traitement de surface d'un flacon. Par exemple, le procédé sol-gel utilisant l'enrobage par immersion serait difficile à mettre en œuvre, compte-tenu de la géométrie complexe du flacon. Il en est de même pour le procédé de dépôt de couches de TiO_2 par pulvérisation de sprays à l'intérieur d'un flacon, qui génère des hétérogénéités en épaisseur et des couches dont la microstructure poreuse est composée d'agglomérats de particules [30]. Le procédé a une influence sur la performance barrière de la couche. Mizuhashi et al. [42] ont déposé une même couche de silice par différents procédés et ont notamment montré que le procédé CVD permettait d'atteindre une valeur de BIF de deux à dix fois plus élevée que celles obtenues par des procédés d'évaporation et de pulvérisation cathodique. Ce résultat n'a pas de validité générique et il est possible que les procédés étudiés n'aient pas été optimisés. Les avantages des procédés de dépôt chimique par voie sèche dans le cas du traitement de la surface interne de flacons résident en leur capacité de produire des films d'épaisseur homogène dans des configurations verticales où la surface à revêtir est perpendiculaire à la direction de la phase gazeuse. Quoi qu'il en soit, il est nécessaire de privilégier des procédés permettant de déposer des couches denses pour de meilleures performances barrières. Les procédés de dépôt à hautes températures ont l'inconvénient cependant de favoriser la diffusion du sodium au cours de la formation de la couche.

En fonction du domaine d'application de ces couches barrières (microélectronique, photocatalyse, pharmacie,…), il existe plusieurs méthodes pour observer la migration et

l'extraction des ions alcalins : un traitement thermique à sec [39,42] ou un traitement thermique en environnement aqueux [23,29,30,43,47]. Plusieurs techniques de caractérisation sont employées pour caractériser la propriété barrière. Elles mettent en œuvre soit une analyse de la solution aqueuse en contact (concentrations d'alcalin extraits) [23,29,30,40,43,46,47], soit une analyse de la concentration d'alcalins en surface de la couche barrière ou dans la couche déposée par-dessus [42,44,48], soit enfin une analyse de la concentration d'alcalins à différentes profondeurs de la couche [29,39,45,49]. En revanche, très peu d'informations sont communiquées par les auteurs sur les conséquences de la corrosion en milieu aqueux sur la microstructure en surface des couches.

Le revêtement de SiO_2 semble être un candidat intéressant pour la protection de la surface interne des flacons contre le relargage d'ions alcalins et contre la corrosion du verre. Cependant, plusieurs études de corrosion à température modérée (entre 40 et 100 °C) par des solutions aqueuses agressives ont montré sur le long terme une dégradation voire une dissolution de la couche de silice déposée [15,51].

I.3.4. Le revêtement d'alumine amorphe.

L'alumine amorphe est un matériau prometteur en tant que couche barrière à la diffusion des ions alcalins et à la corrosion du verre. L'alumine est souvent associée à la silice dans un mélange binaire [44] mais, à notre connaissance, aucune étude ne montre les performances barrière d'une couche d'alumine pure.

Tout d'abord, la couche est un oxyde amorphe comme la grande majorité des films barrières décrits dans la littérature. Elaborée par CVD avec pour précurseur le tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA), la couche présente une microstructure dense. Deux micrographies des couches d'alumine obtenues par Sovar [52] et Balcaen [53] et al. sont présentées en Figure I.13. Le film ne présente pas de porosité, la surface est lisse, peu rugueuse et sans défauts, ce qui limite théoriquement la corrosion par piqure.

Des études de corrosion dans des solutions salines de NaCl concentrée à 0,1 M ont montré les performances barrières de la couche d'alumine amorphe déposée sur des substrats d'acier inoxydable et d'alliage de titane [54-56]. Ce revêtement présente une bonne propriété anti-corrosion saline à haute température [53]. Cependant, aucune étude n'a été menée sur la corrosion d'un substrat de verre sodocalcique revêtu d'un film d'alumine.

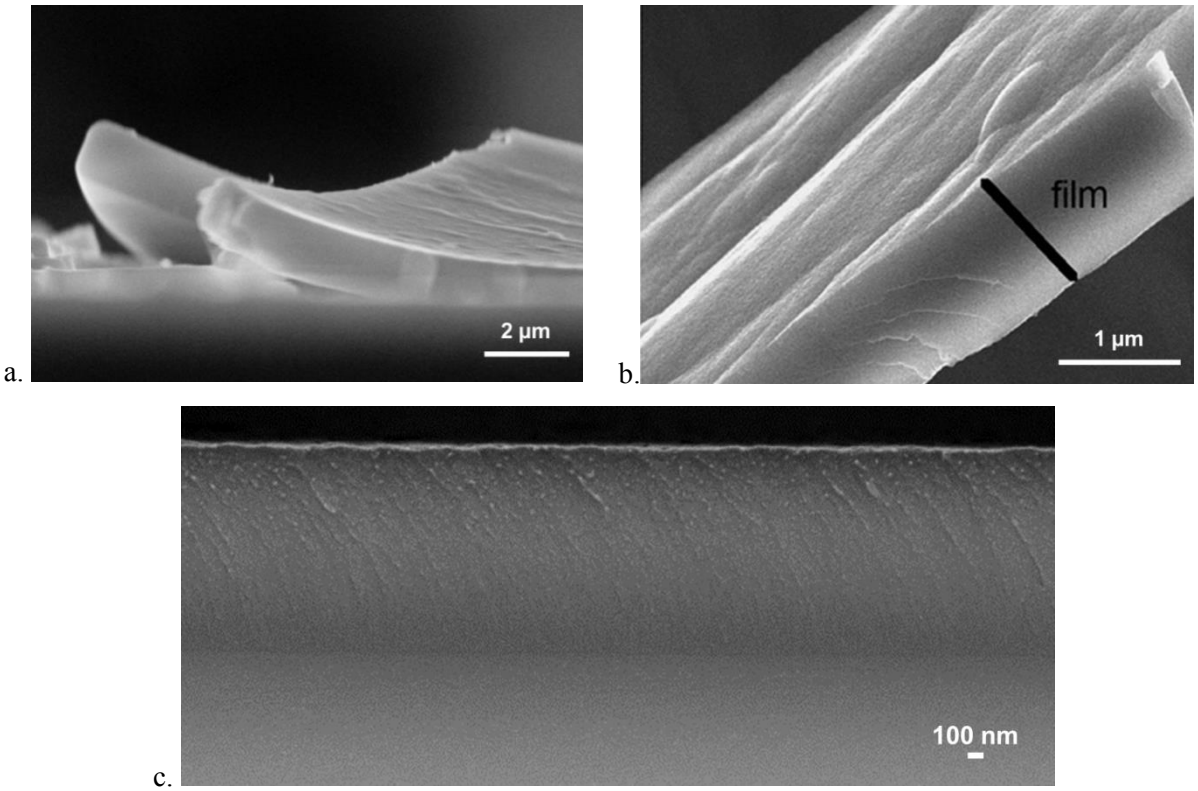


Figure I. 13 : Micrographies MEB du revêtement d'alumine amorphe déposé par CVD avec une microstructure dense et avec une surface lisse (a [52], b [53] et c : observation par MEB-FEG en mode d'électrons rétrodiffusés d'une couche d'alumine sur substrat de silicium déposée à 520 °C).

Afin de caractériser la structure amorphe et en particulier l'environnement local des atomes d'aluminium au sein de la couche d'alumine, élaborée par CVD à partir du TIA, en fonction de la température de dépôt, Sarou-Kanian et al. [57] ont réalisé une étude de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à très haut champ. Cette étude a permis de montrer la présence d'atomes d'aluminium dans des sites tétraédriques $^{[4]}$Al et octaédriques $^{[6]}$Al ainsi que des atomes d'aluminium penta-coordonnés $^{[5]}$Al. L'évolution de la fraction atomique des atomes d'aluminium $^{[4]}$Al, $^{[5]}$Al et $^{[6]}$Al et les variations du déplacement chimique en fonction de la température de dépôt sont présentées en Figure I.14. Il est important de préciser que des nano-cristaux d'alumine gamma apparaissent dans la matrice amorphe pour des températures de dépôt supérieures à 700 °C [58]. Les atomes d'aluminium avec une coordination de 4 et 6 présentent respectivement un maximum à 55 $\%_{at.}$ et un minimum à 5 $\%_{at.}$ pour des températures de dépôt comprises entre 450 et 600 °C, alors que la fraction atomique d'aluminium penta-coordonné est constante et relativement élevée, avec une valeur de 40 $\%_{at.}$ en moyenne dans cette intervalle. La Figure I.14b montre que pour des températures

comprises entre 450 et 600 °C, les déplacements chimiques pour les atomes d'aluminium $^{[4]}$Al, $^{[5]}$Al et $^{[6]}$Al sont maximaux, ce qui correspond à un maximum de désordre de la structure de la couche d'alumine, donc à une organisation des atomes d'aluminium et d'oxygène désordonnée à courte distance. Le caractère « amorphe » de la couche d'alumine est par conséquent très élevé dans cet intervalle de température, le film étant constitué d'un maximum d'atomes d'aluminium $^{[4]}$Al et $^{[5]}$Al et un minimum d'atomes $^{[6]}$Al. Les auteurs précisent que la structure amorphe de l'alumine est une bonne caractéristique d'une barrière de diffusion.

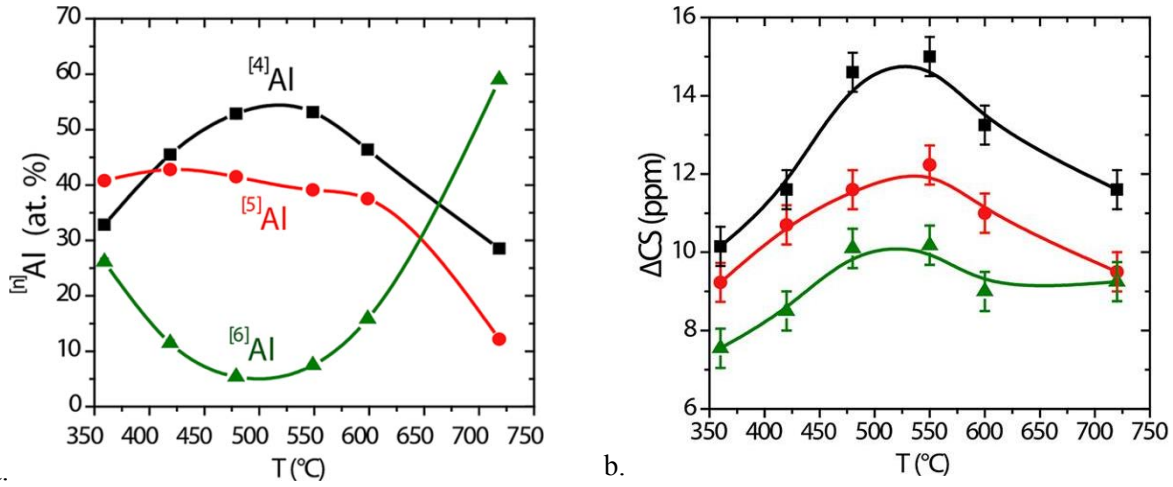


Figure I. 14 : Etude par RMN en très haut champ de la structure amorphe de l'alumine, en fonction de la température de dépôt : évolution de la fraction atomique (a) et évolution du déplacement chimique (b) des atomes d'aluminium tétra-, penta- et octa-coordonnés [57].

La structure de la couche d'alumine, avec les variations de l'environnement local des atomes d'aluminium $^{[4]}$Al, $^{[5]}$Al et $^{[6]}$Al en fonction de la température de dépôt, a été corrélée avec les propriétés mécaniques, de mouillabilité et de résistance à la corrosion. Cette étude est exposée en Figure I.15. Les propriétés optimales ont été mesurées pour des températures de dépôt comprises entre 450 et 600 °C, qui correspond également aux maxima des atomes d'aluminium tétra et penta-coordonnées, et au minimum d'atomes d'aluminium octa-coordonnés, donc à une couche d'alumine très désordonnée et amorphe. Il est important de noter l'intérêt du procédé CVD qui permet en modifiant la température de dépôt, d'obtenir des couches de nature différente, de structure plus ou moins désordonnée, et d'ajuster ou moduler leurs propriétés intrinsèques.

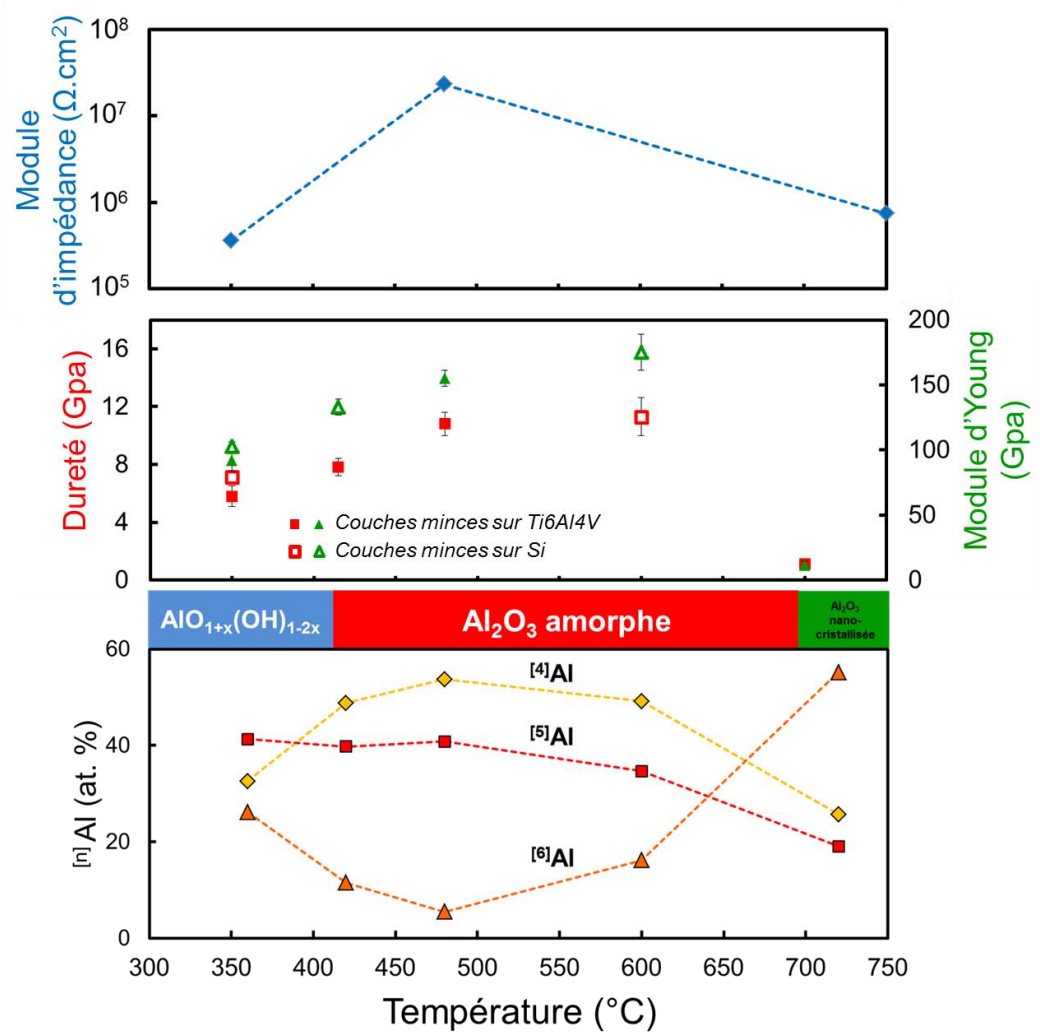


Figure I. 15 : Evolutions de la structure, de la composition et des propriétés des couches minces d'alumine élaborées par CVD en fonction de la température de dépôt [53,56,57]

I.4. Le dépôt d'une couche mince à l'intérieur d'un flacon

Le dépôt d'une couche mince à l'intérieur d'un corps creux ne peut pas être appréhendé, d'un point de vue du procédé, de la même manière que le traitement de surface sur un substrat plan. Les espèces utilisées pour le revêtement doivent entrer à travers la bague du flacon, un orifice étroit ou étranglement, et l'excès de matière et/ou les produits de la réaction qui génèrent la couche mince doivent sortir par ce même orifice. Il en résulte que, si les espèces sont sous forme gazeuse ou liquide (solution, suspension,…), les profils

d'écoulement et les débits de fluides à l'intérieur du corps creux doivent être optimisés pour éviter les phénomènes de turbulence et pour une répartition uniforme des espèces à proximité des parois du flacon. En effet, la surface interne du flacon doit être recouverte entièrement par le revêtement et l'épaisseur de la couche déposée sur les parois doit être la plus uniforme possible. Pour que le film soit dense, comme le préconisent les auteurs élaborant des revêtements barrières contre la diffusion des alcalins, les espèces doivent disposer d'une certaine énergie pour réagir et/ou adhérer aux parois du flacon. Le temps ou la vitesse de préparation de la bouteille (positionnement du flacon, mise en régime du procédé de dépôt, préparation/activation de la surface…) et du dépôt doivent être pris en compte.

Un état de l'art non exhaustif des procédés de dépôt d'un revêtement à l'intérieur d'un flacon en verre ou d'une bouteille en plastique a été réalisé. Cette étude a permis d'établir les principales caractéristiques de ces procédés et d'en définir leurs limitations, comme détaillé en Annexe 2.

Les couches déposées sur les parois internes d'un flacon ou d'une bouteille en verre ou en plastique sont des oxydes (SiO_2 [29,47,59-62], Al_2O_3 [37], TiO_2 [30],…) ou des carbones amorphes (adamantin (DLC) [32,33,63-67] ou hydrogéné (a-C:H) [34,68,69]) possédant des propriétés barrières contre la diffusion des alcalins et la perméabilité des gaz. Les techniques utilisées sont principalement des dépôts par voie sèche, en grande majorité des dépôts chimiques en phase vapeur, assistés par plasma (PECVD) radio-fréquence ou micro-ondes [29,33,34,47,59,60,62-67,69-74]. Cette technique est adaptée au dépôt à l'intérieur d'un corps creux car elle permet : (1) un bon contrôle de la composition et de la microstructure de la couche ; (2) le contrôle du profil de concentration des espèces réactives à l'intérieur du flacon, en agissant notamment sur l'écoulement du gaz ; (3) le dépôt d'un film d'épaisseur uniforme sur les parois. Le plasma présente un intérêt pour le dépôt de couches minces, denses et uniformes en épaisseur, sur des substrats sensibles à la température et de géométrie complexe comme les bouteilles en plastique [63] et également pour activer la surface avant dépôt [29,59]. Groner et al. [37] ont utilisé la technique de dépôt de couches atomiques (ALD) pour revêtir d'une couche barrière l'intérieur d'une bouteille. Cette technique permet d'élaborer des couches de très haute pureté d'épaisseur uniforme, y compris sur la surface d'un substrat de géométrie complexe, mais son principal inconvénient est une vitesse de dépôt faible, incompatible avec les cadences de production de bouteilles et de flacon. La

pulvérisation d'un spray de solution a aussi été employée pour déposer une couche mince à l'intérieur de flacons en verre par Schweiger et al. [30] et Bauvin et al. [75]. Cette technique conduit à déposer un agglomérat de particules de différentes tailles, donc un film relativement épais et poreux, *a priori* peu adhérent, et aussi d'épaisseur hétérogène le long des parois du flacon. La technique de PECVD pulsée (PICVD) [29] présente l'avantage de fonctionner par cycles de quelques millisecondes pendant lesquels la phase gazeuse est d'abord introduite dans le flacon, réagit ensuite par l'action d'un plasma et enfin l'excédent de matière ou les produits de la réaction sont évacués du flacon. Ainsi, la phase gazeuse entrante et sortante ne traverse jamais simultanément l'orifice étroit de la bague.

La majorité des dépôts sont réalisés à basse pression, inférieure à 1 Torr. Les pressions de dépôt faibles augmentent le coefficient de diffusion des espèces gazeuses et permettent d'obtenir des couches plus uniformes en épaisseur, de plus haute pureté et une meilleure couverture de la surface [76]. Cependant, la vitesse de dépôt est plus faible qu'à haute pression. Au contraire, des pressions élevées favorisent les réactions des espèces en phase gazeuse, notamment en diminuant le libre parcours moyens des espèces et en augmentant la probabilité de collisions.

Dans les procédés de dépôt CVD [29,32-34,47,59,60,63,64,68,70], les débits de la phase gazeuse réactive sont compris entre 3 et 604 sccm (cm^3/min dans les conditions standards) avec une valeur médiane de 100 sccm. Ces valeurs de débit sont relativement plus faibles que celles utilisées pour le traitement de surface de substrat plan. Elles dépendent aussi du volume intérieur des flacons et des bouteilles. En effet, un flacon avec une faible contenance nécessitera un débit de gaz plus faible qu'une bouteille avec un grand volume.

Les vitesses de dépôt sont comprises entre 0,07 et 216 µm/h, avec une valeur médiane d'environ 8 µm/h [32-34,47,59,60,63,64,66-68,70,73]. Elles dépendent du matériau du film déposé et donc du précurseur utilisé, des conditions opératoires et de l'aire de la surface à revêtir. L'épaisseur de la couche mince varie entre 1 et 1 000 nm, avec une valeur médiane de 100 nm [32,47,60,62-65,67,70,71,73,74]. Le temps de dépôt varie entre 0,5 et 200 secondes. A titre d'exemple, le dépôt d'un film de 100 nm d'épaisseur avec une vitesse de dépôt de 8 µm/h est réalisé en 45 secondes. Cette vitesse de dépôt pourrait répondre aux contraintes de cadences de production industrielle de flacons, comprises entre 200 et 500 flacons par minute, en traitant en simultanée plusieurs dizaines de flacons.

La Figure I.16 présente six exemples de configurations de réacteur pour le dépôt d'une couche mince sur les parois internes d'un flacon ou d'une bouteille. L'enceinte réactionnelle est souvent composée uniquement du flacon à revêtir, le système d'apport des espèces réactives et le groupe de pompage étant directement connecté à la bague. Très peu d'études montrent un flacon ou une bouteille à revêtir à l'intérieur d'un réacteur. La position du flacon ou de la bouteille peut être horizontale ou verticale avec la bague vers le haut, ou verticale avec la bague vers le bas. Les procédés dont la chambre réactionnelle est constituée uniquement de l'intérieur du flacon ou de la bouteille sont mis en œuvre en post-fabrication ou en reprise, et non simultanément sur une ligne de production. L'inconvénient d'un traitement de surface en reprise est le temps d'installation du flacon, de mise en régime du réacteur et d'évacuation de la pièce revêtue. Il est nécessaire de fournir de nouveau de l'énergie au flacon pour activer les espèces réactives et réaliser un dépôt sur les parois. Au contraire, un traitement sur une ligne de production bénéficie de flacons chauds, suite à leur élaboration, avec de plus un état de surface très propre et réactif, mais contraint d'opérer à pression atmosphérique et avec des vitesses de dépôt élevées. L'encombrement d'un dispositif implanté sur une ligne de production est plus limité qu'un procédé en reprise.

En majorité, l'injecteur qui apporte la ou les espèce(s) réactive(s) est positionné à l'intérieur du flacon, sinon à hauteur de la bague. Il est généralement constitué d'un tube cylindrique de faible diamètre par rapport au diamètre de la section de la bague, et peut également servir d'électrode pour les procédés PECVD. La phase gazeuse sort alors du flacon par l'espace libre entre les parois de la bague et l'injecteur. Mackowski et al. [67] ajoutent des fils métalliques rétractables en contact avec l'injecteur, qui est perforé sur toute la longueur pour introduire la phase gazeuse réactive dans un volume restreint à l'intérieur du flacon (Figure I.16b). Bauvin et al. [75] utilisent un injecteur animé d'un mouvement de translation vertical pour optimiser le procédé de dépôt par pulvérisation d'un spray sur toute la hauteur du flacon (Figure I.16c).

L'avantage de positionner l'injecteur à l'intérieur du flacon ou de la bouteille est que seul le flux de gaz sortant s'écoule à travers l'orifice étroit de la bague, alors qu'une configuration avec l'injecteur hors du flacon contraint de faire pénétrer et évacuer la phase gazeuse par le même section étroite de la bague.

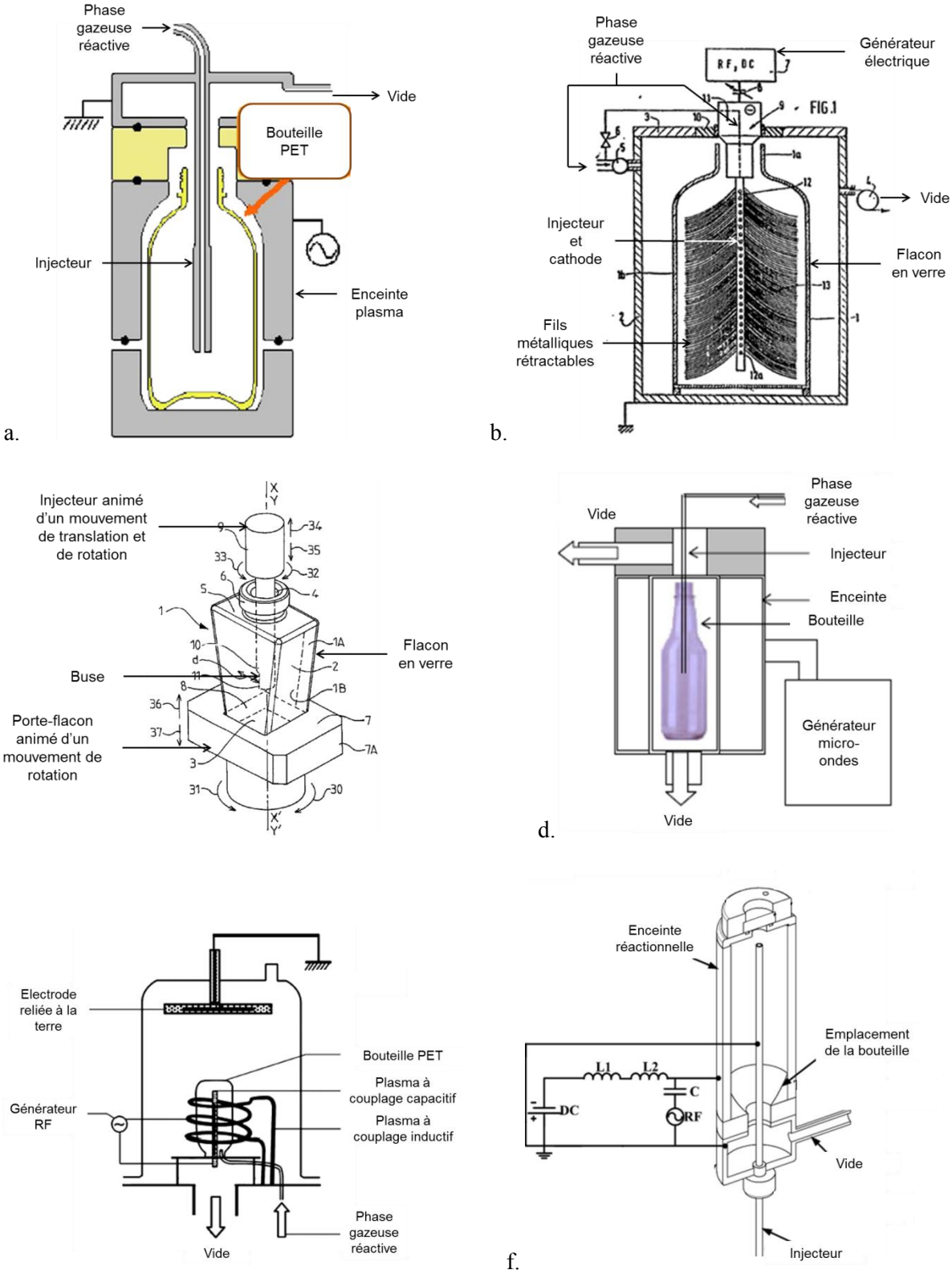


Figure I. 16 : Procédés de dépôt d'un revêtement sur la surface interne de flacons ou bouteilles par PECVD en position verticale vers le haut (a [33], b [67] et d [34]), et vers le bas (e [66] et f [65]) et par pulvérisation de spray (c [75]).

Cependant, ce choix présente trois principaux inconvénients pour le dépôt de couches minces sur une ligne de production : (1) la difficulté de positionner et centrer dans l'axe l'injecteur par rapport au flacon ; (2) l'introduction et la sortie de l'injecteur dans le flacon nécessite un certain temps qui n'est *a priori* pas compatible avec les cadences de production et (3) dans un environnement chaud, à l'intérieur du flacon, la température des parois de l'injecteur risque d'être élevée et de favoriser la décomposition prématurée de la ou les espèce(s) gazeuse(s) réactive(s).

A l'issue de cette synthèse bibliographique, la technique CVD est retenue pour déposer un revêtement barrière à l'intérieur de flacons en verre sur une ligne de production. La réaction de dépôt doit être activée thermiquement plutôt que par plasma car la génération d'une décharge électrique entre des électrodes à l'intérieur et à l'extérieur d'un flacon à traiter en ligne paraît difficile à mettre en œuvre. Le flacon sera positionné verticalement, la bague vers le haut, de la même manière qu'à sa sortie du moule, et l'injecteur sera disposé à l'extérieur du flacon.

I.5. Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur d'alumine amorphe à partir du TIA.

I.5.1. La technique CVD.

I.5.1.1. Description générale.

La technique de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (CVD) consiste en la formation d'un matériau solide par réaction, activée par une source d'énergie, d'espèces gazeuses réactives sur la surface d'un substrat. Ainsi, une molécule appelée précurseur, contenant les éléments du matériau à déposer, est évaporée ou est déjà présente en phase gazeuse. Un gaz inerte, appelé gaz vecteur, transporte par convection la phase gazeuse réactive dans la chambre réactionnelle, à l'intérieur de laquelle se trouve la pièce à recouvrir. Un gaz réactif, susceptible d'activer la réaction de dépôt est parfois introduit en aval du dispositif d'évaporation et en amont du réacteur. Les molécules du précurseur diffusent au voisinage du substrat et sont adsorbés sur la surface.

Une source d'énergie active les étapes de migration à la surface et de chimisorption du précurseur pour former le dépôt d'une couche mince solide. Les réactions chimiques mises en jeu lors du dépôt peuvent être activées thermiquement, ou par une décharge électrique en utilisant un plasma dans la phase gazeuse (CVD assisté par plasma), ou par micro-ondes, ou bien par laser ou encore par rayonnement ultraviolet (photo-CVD). Pour les procédés CVD activés thermiquement, il existe plusieurs dispositifs de chauffage : résistif, par induction haute fréquence, par rayonnement et avec une plaque chauffante. Les réacteurs sont alors divisés en deux catégories. La première correspond à celle des réacteurs à parois chaudes pour lesquels le chauffage a lieu par les parois de l'enceinte réactionnelle. A l'intérieur du réacteur, la température est relativement isotherme. La phase gazeuse est chauffée, ce qui peut conduire à des réactions en phase homogène du précurseur. Le précurseur est consommé et se dépose également sur les parois du réacteur dont la température est élevée, ce qui implique un plus faible rendement et nécessite un nettoyage régulier de l'enceinte. La deuxième catégorie est celle des réacteurs à parois froides. Le substrat est chauffé directement, à l'intérieur de

l'enceinte. Il existe alors des gradients de température dans la chambre réactionnelle, mais le précurseur ne se décompose que près de la surface du substrat.

La configuration et le volume du réacteur sont définis notamment en fonction de la géométrie et de la taille de la ou des pièces à revêtir. Il est recommandé en général que le volume du réacteur soit suffisamment faible pour éviter les réactions du précurseur en phase gazeuse [77]. Les dépôts peuvent être réalisés sous vide (Low Pressure CVD), ultra-vide (Ultra-high vacuum CVD) ou à plus haute pression, notamment à pression atmosphérique (Atmospheric pressure CVD) [76,78].

Les sous-produits gazeux de la réaction sont désorbés de la surface du substrat et diffusent en phase gazeuse. Ils sont évacués avec la phase gazeuse réactive en excès hors du réacteur par un système de pompage.

Le dépôt de couches atomiques (ALD) est aussi une technique de dépôt chimique par voie sèche qui introduit chaque précurseur séquentiellement dans la chambre réactionnelle pour former des couches ultra minces. Cette technique est intéressante car elle permet de déposer des couches de grande pureté et d'épaisseur uniforme sur des surfaces de géométrie complexe (marches, cavités,…), mais les vitesses de dépôts obtenues sont généralement faibles.

La technique CVD présente l'avantage de pouvoir revêtir la surface de pièces de géométries complexes, avec des couches minces d'épaisseur uniforme. En comparaison avec les autres techniques de dépôt par voie sèche, elle peut être économique en investissement et en fonctionnement, avec comme seule réserve majeure le coût des précurseurs. Elle permet aussi de réaliser des dépôts à pression atmosphérique, ce qui facilite son intégration aisée dans une chaine de production en continu (verre float, acier au défilé…), et permet d'atteindre des vitesses de dépôt élevées, idéales pour des applications industrielles. Il est possible de déposer une large sélection de matériaux (métaux, carbures, nitrures, borures, oxydes, sulfures et polymères), de maitriser leur structure cristalline, leur stœchiométrie et morphologie de surface. Cependant, les procédés CVD sont subordonnés à la disponibilité des précurseurs synthétisés existants. Ceux-ci peuvent être toxiques ou corrosifs, présentant un risque pour l'homme et l'environnement, parfois pyrophoriques, sensibles à l'air ou l'humidité... De par le grand nombre de paramètres expérimentaux et les mécanismes chimiques, souvent

complexes mis en jeu, les procédés CVD sont difficiles à optimiser. Une des conséquences est que malgré un potentiel élevé, les procédés CVD implantés industriellement, et les couches minces obtenues, sont souvent très simples.

I.5.1.2. Régimes cinétique et diffusionnel en CVD.

Le dépôt chimique en phase vapeur est composé de plusieurs étapes successives, en particulier la diffusion dans l'enceinte réactionnelle et les réactions de migration – décomposition – chimisorption à la surface du substrat. Ces mécanismes dépendent à la fois de la température et de la concentration en précurseur dans la phase gazeuse. Il existe toujours une étape limitante qui, d'un point de vue de la vitesse de dépôt, va conditionner toutes les autres. Il en résulte différents régimes de dépôt, suivant la nature de l'étape limitante [76,78]. Le diagramme d'Arrhenius, dont un exemple général est exposé en Figure I.17, représente trois régimes en fonction de la température de dépôt. Ce diagramme n'a de sens que si la réaction globale qui régit le procédé, et donc la composition de la couche déposée sont identiques, quelle que soit la température de dépôt.

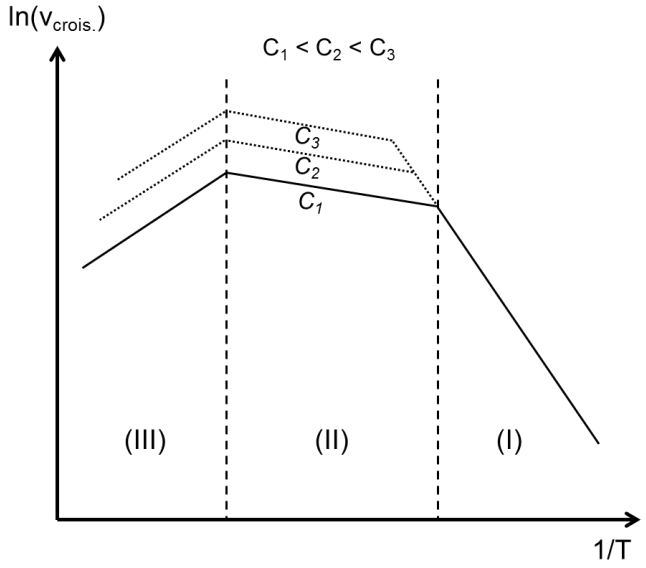


Figure I. 17 : Diagramme d'Arrhenius pour un procédé CVD
Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température.

A basses températures (régime I), la vitesse de dépôt est contrôlée par la cinétique des réactions chimiques de surface. L'apport en précurseur est en excès par rapport à la

quantité consommée par les réactions de surface. La cinétique des réactions de surface est dépendante de la température. La vitesse de dépôt de la couche est directement proportionnelle à la température, et le coefficient directeur de la droite pour le régime I correspond à l'énergie d'activation globale Ea, des réactions de surface. Ce régime dit chimique permet, dans des réacteurs isothermes, d'obtenir des films d'épaisseur uniforme. Dans la plupart des procédés CVD, les paramètres expérimentaux sont choisis pour opérer à une température élevée au sein de ce régime.

Lorsque la température augmente (régime II), la cinétique des réactions de surface est maximale de telle sorte que toutes les molécules qui ont diffusé sont consommées sur le substrat. La vitesse de dépôt est alors limitée par l'apport de matière et donc par l'étape de diffusion. Le gradient de concentration est grand à proximité du substrat. Dans ce régime dit diffusionnel, la température impacte la diffusivité des espèces mais a une influence limitée sur la vitesse de dépôt. Ce sont donc l'augmentation de la concentration initiale de précurseur ou du débit de la phase gazeuse qui permettront d'augmenter la vitesse de dépôt.

Pour de très hautes températures, un régime (III) lié à des phénomènes compétitifs peut exister. La température élevée provoque la décomposition prématurée des molécules du précurseur dans la phase gazeuse. Cela peut conduire à la nucléation/croissance de particules dans le gaz qui peuvent sédimenter par gravité sur la couche mince déposée. La molécule peut également être dégradée sous l'effet de la charge thermique, et des ligands sont alors incorporés et contaminent le film déposé. En contrepartie, la concentration de précurseur au voisinage du substrat est plus faible, ce qui implique une diminution de la vitesse de dépôt [79].

Influence de la pression sur la vitesse de dépôt.

La pression est un paramètre sensible ayant une influence sur la vitesse de dépôt de la couche. En fonction des conditions opératoires et de la nature du précurseur, l'augmentation de la pression peut conduire à des vitesses de dépôt faibles ou élevées. L'augmentation de la pression totale génère une pression partielle de précurseur plus importante (pour une fraction molaire identique), donc *a priori* une vitesse de dépôt élevée [76]. Cependant, pour un procédé opérant en régime diffusionnel, une augmentation de la pression conduit à une diffusion des espèces moins importante (la diffusivité d'une espèce gazeuse étant inversement proportionnelle à la pression), donc à une vitesse de dépôt plus

faible. De plus, le libre parcours moyen des molécules du précurseur décroit en augmentant la pression, ce qui provoque des collisions entre molécules et des réactions en phase homogène. La concentration du précurseur dans la phase gazeuse diminue et conduit par conséquent à de plus faibles vitesses de dépôt.

I.5.2. MOCVD de l'alumine amorphe à partir du Tri-Isopropoxyde d'aluminium (TIA).

Dans les molécules de précurseurs métal-organiques, le ou les éléments à déposer sont liés à des ligands par des liaisons avec des atomes de carbone, oxygène et azote le plus souvent. Ces liaisons sont plus fragiles que dans les sels métalliques (par exemple les halogénures classiquement utilisés) et se décomposent alors à des températures inférieures. Ainsi, les procédés MOCVD sont mis en œuvre généralement à plus faibles températures, ce qui élargit la gamme de matériaux à déposer et de substrats à revêtir. Ils permettent en particulier de déposer une couche mince sur des surfaces thermiquement fragiles. L'inconvénient majeur des composés métallo-organiques est le contrôle de la chimie de décomposition du précurseur qui se traduit par un risque d'incorporation de résidus organiques. Il est donc nécessaire de concevoir ces composés moléculaires en assurant la maitrise de leur comportement dans toutes les étapes du procédé, de leur stockage et évaporation jusqu'à leur décomposition sur la surface en croissance.

I.5.2.1. Sélection du précurseur

La sélection d'un précurseur est une étape importante puisque les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés de la couche mince requises dépendront directement de son mécanisme de décomposition, donc de la structure chimique et de la réactivité du précurseur. Le choix du précurseur s'appuie sur les différents critères suivants [52] :

- une bonne stabilité chimique dans le temps, ne se dégradant ni pendant le stockage ni pendant le dépôt ;
- un caractère non toxique, ni cancérigène, ni mutagène, ni reprotoxique, ni corrosif ;

- non dangereux pour l'homme ou pour l'environnement au cours de son utilisation (non pyrophorique, non explosif, …)
- une tension de vapeur élevée à une température relativement basse (inférieure à 150 °C, voire 100 °C) pour être facilement transporté dans la chambre réactionnelle et pour générer des débits de vapeur importants ;
- une température de décomposition élevée par rapport à sa température d'évaporation pour que le précurseur ne réagisse pas prématurément en phase gazeuse et que la composition de celle-ci reste constante au cours du dépôt ; et une température compatible avec la stabilité thermique du substrat ;
- des produits de réaction suffisamment volatils ;
- une bonne pureté, une disponibilité à l'achat et un prix relativement abordable.

Plusieurs précurseurs métal-organiques de l'alumine existent, en plus du tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA), comme le 2-éthylhexanoate d'aluminium, le trisec-butoxyde d'aluminium, l'éthylacétoacétate de di-isopropoxyde aluminium, l'acétylacétonate d'aluminium, l'acétylacétonate de dialkyle aluminium et le diméthyl-isopropoxyde d'aluminium [52]. Les précurseurs nécessitant une source d'oxygène additionnelle pour la formation d'alumine ont été écartés. Pour des raisons de sécurité sur la ligne de traitement de flacons, le diméthyl-isopropoxyde d'aluminium, qui est pyrophorique, n'a pas été retenu. Il reste alors les acétylacétonates d'aluminium et d'alkylaliminium, le tri-sec-butoxyde d'aluminium et le tri-iso-propoxyde d'aluminium. Les acétylacétonates d'aluminium et d'alkylaluminium génèrent une importante contamination en carbone. L'équation d'Antoine pour le tri-sec-butoxyde d'aluminium n'est pas connue pour un grand intervalle de température, mais sa tension de vapeur à 138 °C est faible et il se décompose facilement en présence d'humidité. Les caractéristiques physico-chimiques du TIA sont relativement bien connues [52,80-82] et ce précurseur est communément employé pour les dépôts de couches minces d'alumine [52-58,83-88].

1.5.2.2. Présentation de la molécule de TIA.

Les propriétés physiques et chimiques du tri-isopropoxyde d'aluminium sont présentées dans le Tableau I.3.

Tableau I. 3 : Caractéristiques physico-chimiques du TIA

Identification	Nom	Tri-isopropoxyde d'aluminium			
	Nombre CAS	555-31-7			
	Apparence	Poudre blanche			
Caractéristiques chimiques	Formule chimique	$Al[(CH_3)_2CHO]_3 = C_9H_{21}AlO_3$			
	Structure moléculaire	Tétramère (phase gazeuse)			
	Composition	C 52,93 %	H 10,36 %	Al 13,21 %	O 23,50 %
	Masse moléculaire	204,25 g/mol			
	Stabilité chimique	Stable dans des conditions normales de P et T			
	Polarité	Apolaire			
	Produits de décomposition	Oxyde d'aluminium hydraté, hydroxyde d'aluminium, alcool isopropylique			
Caractéristiques physiques	Densité	1,036 g/cm^3			
	T_f	118 à 137 °C			
	T_{eb}	140 à 150 °C			
	Solubilité	Décomposition – réaction en présence d'eau/vapeur d'eau			
Hygiène et Sécurité	Toxicité	Irritation des yeux, de la peau – Intoxications respiratoires et digestives – Dépressions nerveuses			
	Produits dangereux de décomposition	$CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$, vapeurs irritantes et toxiques			

De plus, le TIA répond à la majorité des critères de sélection d'un précurseur énoncés précédemment. En effet, il peut être manipulé et stocké facilement, et il est non toxique et peu couteux. Il possède une tension de vapeur suffisamment élevée pour générer des débits de vapeur important, sans décomposition prématurée en phase gazeuse. Une fois

liquéfié, il peut être conservé en surfusion à une température de 80 °C et, pendant le dépôt, produire des vapeurs à des températures proches de 110 °C [52].

La molécule de TIA, présentée en Figure I.18, est constituée d'un atome d'aluminium pour trois atomes d'oxygène et trois groupes isopropyles $CH(CH_3)_2$. La formule générale de la molécule est $[Al(O^iPr)_3]_n$, dans laquelle le degré d'association n dépend de l'état physique du composé (solide, liquide ou gazeux), son histoire thermique et ses conditions de stockage. Tant à l'état solide qu'à l'état gazeux, le TIA est généralement de forme tétramère. La structure centrale de la molécule, avec les liaisons Al-O, est comparable à celle observée dans la structure cristalline de l'alumine Al_2O_3, de AlO(OH) et de $Al(OH)_3$ [52,80,81].

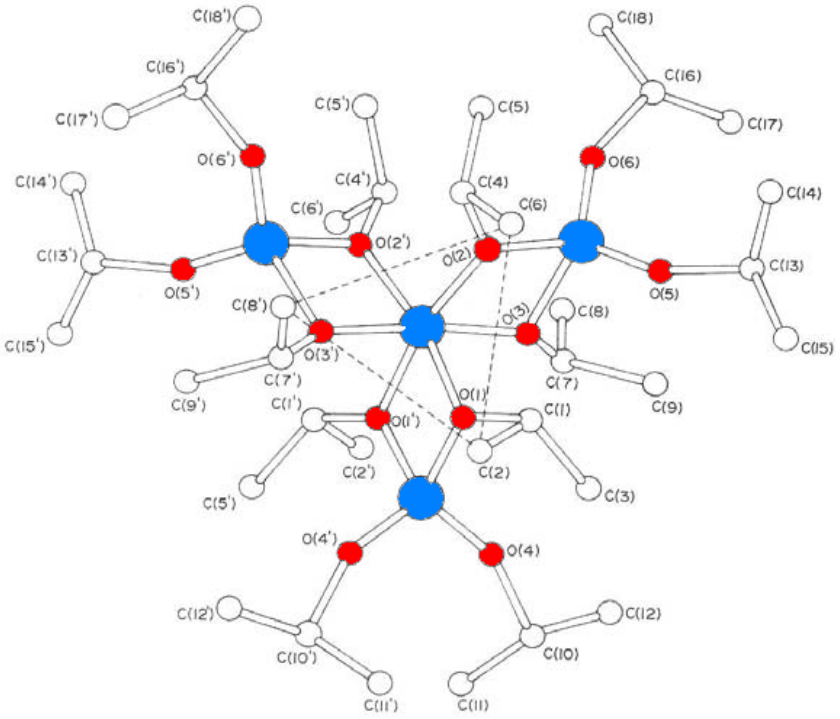


Figure I. 18 : Structure moléculaire du TIA : les atomes d'aluminium sont colorés en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en blanc [80].

Cette molécule n'est pas constituée d'entités monomères auto-assemblées par des liaisons faibles. L'atome d'aluminium central est lié à six atomes d'oxygène avec une coordination octaédrique. Chacun des trois atomes d'aluminium périphériques est lié à quatre atomes d'oxygène en coordinence tétraédrique. Une partie de ces oxygènes relient les atomes

d'aluminium périphérique à l'atome d'aluminium central. Les longueurs des liaisons Al-O mesurent entre 1,63 et 1,78 Å pour des liaisons tétraédriques et entre 1,93 et 1,94 Å pour des liaisons octaédriques. Ces longueurs sont comparables à celles des liaisons fortes relevées dans les structures cristallines de Al_2O_3, AlO(OH) et $Al(OH)_3$ qui sont des composés iono-covalents. A cause de la force de ces liaisons, le TIA conserve une structure oligomère dans la phase gazeuse [52,80].

Le vieillissement du TIA est observé lors d'un stockage à long terme de la molécule. Il s'explique par une polymérisation lente qui permet aux atomes d'aluminium périphériques, dans la structure du tétramère d'augmenter leur coordinence de 4 à 6. La présence de vapeur d'eau est également nuisible car elle favorise l'hydrolyse partielle en hydroxyalcoxydes $Al(O^iPr)_{3-n}(OH)_n$ (n=1, 2) et l'hydrolyse totale en hydroxyde $Al(OH)_3$, composés peu ou pas volatils. Sovar et al. [80] montrent par une étude de spectroscopie d'absorption infra-rouge que le vieillissement résultant de l'hydrolyse par la vapeur d'eau provoque la présence de groupements hydroxyles –OH, la disparition des groupements isopropyl $–CH(CH_3)_2$ et la formation du n-propanol CH_3-CH_2-CH_2-OH à la place de l'isopropanol. La molécule de TIA peut également être dégradée lorsqu'elle est maintenue en état de surfusion à une température de 80 °C. Le chauffage prolongé et l'exposition à l'air pourraient engendrer une perte de volatilité, avec la décomposition partielle et la libération d'impuretés volatiles [52,80].

I.5.2.3. Evaporation et transport du TIA.

Il existe plusieurs systèmes pour évaporer des précurseurs solides et les transporter par le gaz vecteur à l'intérieur du réacteur. La sélection du dispositif d'évaporation et de transport est primordiale pour des précurseurs sensibles à la vapeur d'eau et au vieillissement comme la molécule de TIA. Ce dispositif peut également avoir une influence sur les caractéristiques physico-chimiques de la couche mince. Une récente revue fait la synthèse des brevets déposés sur ces technologies. Parmi celles-ci, les transports par un bulleur et par un dispositif d'injection liquide directe sont présentés [89].

Transport par un bulleur.

Le précurseur solide est disposé à l'intérieur d'un tube métallique ou en verre à double parois. Le bulleur est chauffé en utilisant un manteau chauffant ou un bain thermostaté afin de générer des vapeurs du précurseur. A l'aide d'un système de vannes by-pass, le gaz vecteur pur est introduit sous pression par le tube interne plongeant dans le précurseur fondu. Le gaz vecteur se charge en vapeurs de précurseur. Lorsqu'elle est saturée, la phase gazeuse réactive est transportée vers la chambre réactionnelle. La température du bulleur et la pression du gaz vecteur permettent de contrôler la fraction molaire de précurseur dans la phase gazeuse. Un schéma du bulleur est présenté en Figure I.19.

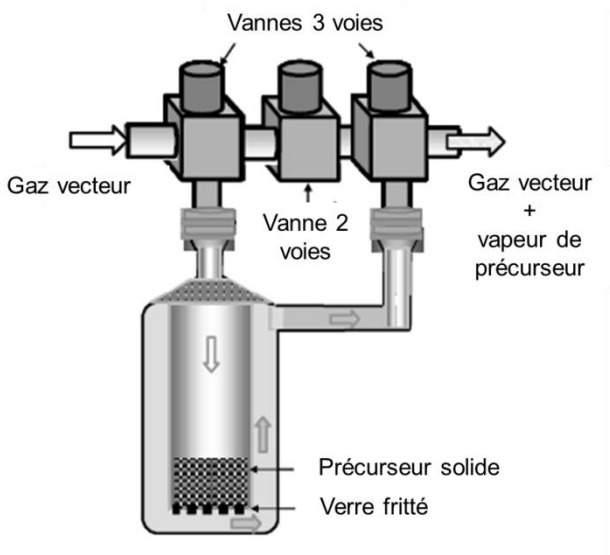


Figure I. 19 : Représentation schématique d'un saturateur pour le transport de vapeurs de précurseur.

Ce dispositif présente certains inconvénients. Il ne permet ni un contrôle optimal de la fraction molaire de précurseur, ni une stabilité du débit, ni une reproductibilité du procédé d'évaporation. De plus, la totalité du précurseur est maintenue à la température d'évaporation, ce qui peut à long terme dégrader les caractéristiques de la molécule. Ce dispositif n'est donc pas optimal pour l'évaporation et le transport du TIA.

Transport par Injection Liquide Directe.

Le principe de l'Injection Liquide Directe (DLI) est de dissoudre le précurseur dans un solvant approprié, puis d'injecter la solution liquide formée sous forme de fines

gouttelettes qui, de par leurs tailles, vont être évaporées instantanément dans une chambre chauffée. Le schéma du dispositif DLI Vapbox (Kemstream®) est exposé en Figure I.20.

Le précurseur est dissout dans un solvant pour une concentration donnée inférieure à la concentration de saturation. Le précurseur solide doit être parfaitement soluble dans le solvant afin que la solution soit homogène. Un précurseur liquide peut également être dilué dans un solvant. La solution est contenue dans un réservoir, dans lequel le gaz vecteur est introduit sous pression. La solution est atomisée, c'est-à-dire fractionnée en fines gouttelettes, par un injecteur de technologie automobile modifié, appelé injecteur liquide. Le débit injecté de la solution est contrôlé par le temps et la fréquence d'ouverture de l'injecteur. La taille et la distribution en tailles des gouttelettes dépendent notamment de la viscosité et de la tension de surface de la solution. L'aérosol formé est introduit en régime pulsé dans une chambre de très faible volume dans laquelle il est mélangé avec le gaz vecteur de mélange. Le débit du gaz de mélange est contrôlé par un débitmètre massique mesureur. La phase binaire gaz vecteur – gouttes de solution est ensuite atomisée par un second injecteur, l'injecteur de mélange dans une enceinte thermostatée, la chambre d'évaporation, à une température supérieure ou égale à la température d'évaporation du précurseur (et du solvant). Etant de petites tailles (de l'ordre de 10 µm de diamètre [90]), les gouttelettes sont évaporées instantanément, ce qui permet de générer des débits importants de phase gazeuse réactive. Les paramètres d'injection de l'injecteur liquide et de l'injecteur de mélange ne sont pas obligatoirement identiques.

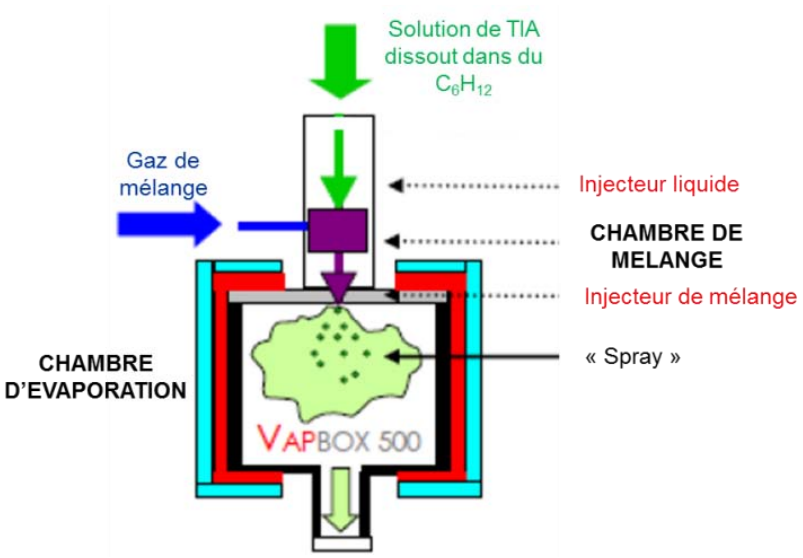


Figure I. 20 : Représentation schématique du dispositif DLI (Vapbox 500®, KEMSTREAM).

Les lignes et les chambres de ce dispositif peuvent être directement nettoyées après dépôt en injectant et évaporant le solvant pur sous flux du gaz vecteur. Le solvant peut dissoudre et transporter les résidus de précurseur éventuellement déposé sur les parois du système DLI. Dans certains cas, le conditionnement du précurseur dissout dans un solvant est plus stable que celui dans un réservoir maintenu en température. La DLI présente de nombreux avantages, comme le contrôle optimal du débit de précurseur injecté, évaporé et donc transporté à l'intérieur du réacteur, la stabilité d'une molécule sensible comme le TIA et la possibilité de générer des débits de phase gazeuse réactive élevés, favorable aux vitesses élevées de dépôt.

1.5.2.4. Réactions, composition et régimes de dépôt en fonction de la température.

Le dépôt de couches minces d'alumine à partir du TIA a été abondamment étudié et est bien décrit dans la littérature. Les films sont élaborés dans des réacteurs à mur chauds ou à murs froids, sur des substrats majoritairement en silicium ou en d'acier, mais également sur du verre, aussi bien à faible pression (0,08 Torr) qu'à pression atmosphérique (730 Torr). De même, les températures de dépôt utilisées varient entre 200 et 1 080 °C. Certains auteurs utilisent une source de dioxygène ou de vapeur d'eau comme co-réactif. Les vitesses de dépôt mesurées sont comprises entre 0,15 et 2,5 µm/h.

Il résulte de ces études des observations et des résultats récurrents. La réaction apparente de décomposition du TIA tétramère gazeux en alumine solide est définie par l'équation I.10 :

$$[Al(OC_3H_7)_3]_{4\,(g)} \rightarrow 2\ Al_2O_{3\,(s)} + 12\ C_3H_{6\,(g)} + 6\ H_2O_{\,(g)} \qquad (I.10)$$

Les régimes de dépôt et la composition de la couche dépendent simultanément de la température. Ceci signifie que l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température est divisée en deux parties distinctes, qui différent à la fois par le régime de fonctionnement et par la composition du film. Le diagramme de la vitesse de dépôt en fonction de la température, défini par Sovar [52], est présenté en Figure I.21.

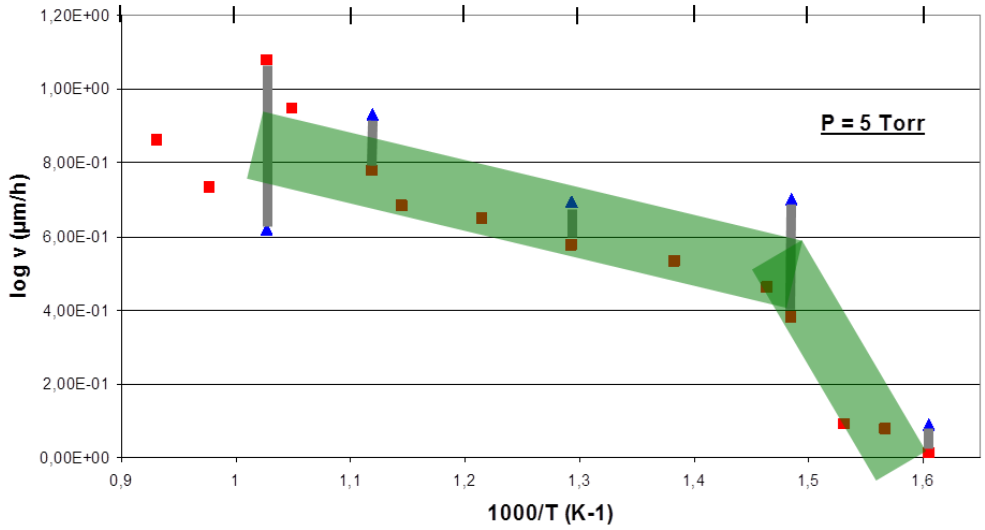


Figure I. 21 : Diagramme de la vitesse de dépôt en fonction de la température pour des couches d'alumine élaborées à une pression de 5 Torr [52].

Pour un dépôt élaboré à 5 Torr à partir du TIA sublimé par bullage sans gaz réactif, la réaction principale de dépôt de la couche pour des températures inférieures à 415 °C conduit à la formation d'une phase hydroxylée $AlO_{1+x/2}(OH)_{1-x}$ ($0 < x < 1$) dont la proportion de groupements hydroxyles diminue avec l'augmentation de la température. Il en est de même avec la vitesse de dépôt, témoignant du régime chimique. L'alumine hydroxylée formée ne diffracte pas les rayons X.

L'alumine amorphe stœchiométrique est obtenue pour des températures de dépôt supérieures à 415 °C. Dans ce domaine, la vitesse de dépôt dépend peu de la température, ce qui correspond au régime limité par le transfert de matière. Ce large intervalle de température assure un procédé de dépôt robuste, mais ne conduit pas forcement à des couches d'épaisseur homogène sur des grandes surfaces.

Pour des températures supérieures à 650 – 700 °C, des nanoparticules d'alumine γ apparaissent dans la matrice amorphe [58] et/ou des réactions homogènes peuvent se produire [83]. La formation d'une telle microstructure, avec la présence de joints de grains est néfaste pour la durabilité chimique de la couche, et donc pour ses propriétés barrière [53,55].

Pour obtenir des propriétés dont les performances sont optimales, telles que décrites dans le paragraphe I.3.4, il est nécessaire d'élaborer des couches à des températures supérieures à 415 °C qui correspond au régime limité en apport de matière.

L'addition de vapeur d'eau dans la phase réactive résulte en la diminution de la température de dépôt d'alumine amorphe jusqu'à 350 °C. Les couches déposées à des températures de 250 et 300 °C comportent des groupements hydroxyles. De même, l'énergie d'activation générale de ces réactions dans le régime diffusionnel (pour lequel de l'alumine pure est formée) est légèrement inférieure lorsque la vapeur d'eau est introduite dans la phase gazeuse (9 $kJ.mol^{-1}$) qu'en l'absence de celle-ci (12 $kJ.mol^{-1}$) [80].

Différents mécanismes ont été proposés dans la littérature pour décrire la décomposition du TIA en alumine. Ils font intervenir des espèces intermédiaires qui sont, selon les auteurs l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ ou l'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH). Ces molécules sont formées en phase gazeuse par réaction de pyrolyse, seules ou en présence d'une molécule d'eau, pour des températures supérieures à 225 °C, puis sont adsorbées à la surface du substrat. La réaction de pyrolyse produit également du propène C_3H_6 ou du propanol C_3H_7OH en présence de vapeur d'eau, qui se décompose ensuite en une molécule d'eau et une molécule de propène. Le TIA partiellement hydrolysé, de la forme $Al(OC_3H_7)_2(OH)$ ou $Al(OC_3H_7)(OH)_2$ peut également être pyrolysé pour former AlO(OH). Les molécules $Al(OH)_3$ et AlO(OH), ou une espèce intermédiaire de type $AlO_{1+x/2}(OH)_{1-x}$ ($0 < x < 1$), à la surface du substrat, subissent alors une réaction de déshydratation pour former de l'alumine solide [52]. Cela signifie que pour des températures inférieures à 415 °C, les molécules d'alumine hydroxylée sont adsorbées à la surface mais n'ont pas suffisamment d'énergie pour être déshydratées en alumine ; elles forment alors un solide amorphe d'alumine partiellement ou totalement hydroxylé.

Conclusions

Les flacons en verre sont des contenants idéaux pour le conditionnement de produits pharmaceutiques car ils sont transparents, imperméables, relativement durables chimiquement, peu chers et recyclables. Ils peuvent être fabriqués sur une ligne de production à des cadences élevées, de l'ordre de 200 à 500 flacons par minute, par le procédé de moulage soufflé-soufflé ou à partir de tube de verre. En général, des oxydes alcalins sont ajoutés au mélange vitrifiable dans l'objectif de diminuer la viscosité, facilitant l'élaboration des flacons. Cette alcalinité au sein du réseau vitreux est néfaste pour la durabilité chimique du verre, lorsque celui-ci est en contact avec une solution aqueuse, puisqu'elle initie l'hydratation puis la dissolution de la structure. Les alcalins sont extraits et relargués en solution. La surface du verre fragilisée, se présentant sous la forme d'un gel, est corrodée dans un premier temps par des piqures locales. Ensuite des fragments de taille micrométrique se délaminent et forment en contrepartie des cratères ouverts sur la surface. Simultanément, le pH de la solution aqueuse contenue évolue, dégradant ou rendant inactifs certains ligands de la molécule pharmaceutique. La durabilité chimique, également appelée résistance hydrolytique, peut être améliorée en ajoutant dans la composition du mélange vitrifiable de l'oxyde de bore, qui rigidifie le réseau, ou alors en désalcalinisant par un traitement chimique la surface du verre. Une troisième perspective est le dépôt d'un revêtement barrière sur la surface interne des flacons, pendant leur production ou en reprise. Les matériaux utilisés pour ces revêtements barrière sont généralement des oxydes, comme la silice, l'alumine ou l'oxyde de titane, se présentant sous la forme d'une couche dense, amorphe et sans défauts de surface. Les revêtements de silice sont déjà déposés à l'intérieur de flacon en verre borosilicaté et présentent de très bonnes performances. Les films d'alumine amorphe sont également prometteurs car ils sont denses et lisses, montrent de bonnes propriétés barrière à la corrosion saline et ont une structure très désordonnée, composée d'atomes d'aluminium tétra-, penta- et octa-coordonnés, certainement barrière à la diffusion d'ions alcalins. La difficulté réside dans le dépôt sur la surface interne d'un flacon, caractérisé par un volume creux avec un orifice étroit. Parmi les différentes techniques de dépôt existantes, le dépôt chimique en phase vapeur parait être le plus approprié pour revêtir avec une épaisseur relativement uniforme et avec une vitesse de dépôt élevée la totalité de la surface du flacon. Les procédés CVD sont souples et permettent en modifiant les paramètres opératoires, de contrôler la composition et la

microstructure de la couche. Les réactions de dépôt à l'intérieur d'un flacon sont généralement activées par un plasma, et les espèces gazeuses réactives sont introduites directement à l'intérieur du flacon par un injecteur plongeant. Ces traitements sont effectués individuellement pour chaque flacon et en reprise. Pour répondre au cahier des charges qui requiert de déposer un revêtement amorphe à l'intérieur d'un flacon moulé, si possible sur une ligne de production, nous avons sélectionné la technique CVD activée thermiquement, équipée d'un dispositif d'Injection Liquide Directe pour générer des débits de gaz réactifs importants, compatibles avec de fortes vitesses de dépôt. Le défi d'un tel procédé est alors de faire pénétrer et ressortir la phase gazeuse réactive simultanément par le même orifice étroit, d'atteindre des vitesses de dépôt compatibles avec les cadences de production et si possible d'opérer à une pression relativement élevée, voire proche de la pression atmosphérique.

Chapitre II :

Méthodes et techniques expérimentales et de calcul.

II.1. Méthodes, techniques expérimentales

II.1.1. Cahier des charges.

Le procédé de dépôt d'un revêtement d'alumine amorphe sur la surface interne de flacon en verre Type III doit être implanté sur une ligne de production, entre le moment où le flacon, à la sortie du moule, est déposé sur le convoyeur, et celui où il entre à l'intérieur de l'arche de recuisson. Cette contrainte conduit à la définition du cahier des charges suivant :

- Le flacon est positionné verticalement, bague vers le haut.
- La pression de travail est égale ou proche de la pression atmosphérique.
- La température de dépôt se situe entre 600 °C (température proche de celle des flacons en sortie de moule, fonction du volume du flacon et de la nature du verre sodocalcique ou borosilicaté), et 480 °C (température proche de celle de fin de parcours des flacons avant l'entrée dans l'arche de recuisson).
- Dans l'idéal, une vitesse de traitement des flacons de quelques secondes permettant de répondre à une cadence de production de 200 et 500 flacons par minute, comme expliqué au Chapitre I.
- Une couche mince déposée suffisamment épaisse pour obtenir une résistance hydrolytique (RH) largement inférieure à 3,3 mL d'HCl (0,01M), (valeur moyenne pour des flacons de Type III).
- Une couche mince adhérente, suffisamment fine pour ne pas conduire à une délamination adhésive (au niveau de l'interface avec le flacon) par des contraintes de croissance ou thermique, et pour ne pas offrir au liquide corrosif une quantité de matière (ou une surface développée) trop importante, susceptible à conduire à une délamination, totale ou partielle du film.
- Un procédé engendrant un coût de revient faible pour le flacon.
- Un procédé ne présentant pas de risque pour la santé des opérateurs et l'environnement.

Il s'agit en effet d'un double cahier des charges, concernant tant le matériau que le procédé de dépôt. Ce dernier est subordonné à la configuration existante des lignes de production. Cependant, il peut être infléchi à terme, en fonction de l'identification de fenêtres paramétriques qui conduisent à des revêtements avec des propriétés requises. Par exemple, la

pression de travail peut être légèrement ou plus nettement inférieure à la pression atmosphérique, la température de dépôt peut être décalée par rapport à la gamme ciblée et la vitesse de dépôt peut être légèrement inférieure à celle imposée par les cadences de production. En effet, des solutions techniques en reprise pourraient être mises en place sur les chaines de production pour l'intégration du procédé. Néanmoins, toute intervention sur une usine de fabrication existante représente un coût supplémentaire, qu'il convient de minimiser. Ainsi, nous démarrons cette étude en nous fondant sur les contraintes ci-dessus tout en considérant certains écarts susceptibles de conduire à des performances ciblées.

II.1.2. Présentation du flacon.

Un flacon est un récipient creux généralement de forme cylindrique à sa base et prolongé à son sommet par un orifice plus étroit. Il est composé d'un corps cylindrique droit qui contient le plus grand volume. Le corps est prolongé d'une épaule arrondie et surmonté d'un col droit et de la bague. Le fond est constitué d'un jable droit et un fond plat ou assimilé comme tel dans le domaine du verre creux.

Le flacon sur lequel est déposée une couche mince d'alumine amorphe est un flacon pharmaceutique de Type III pour injectables d'une contenance de 50 mL, avec une bague à sertir de diamètre interne 12,5 mm. Le diamètre externe et la hauteur de ce flacon sont respectivement 42,5 mm et 73 mm. L'épaisseur variable des parois du flacon, liée au procédé de fabrication du verre creux, est comprise entre 1 et 1,5 mm. Des photographies de ce flacon sont présentées en Figure II.1.

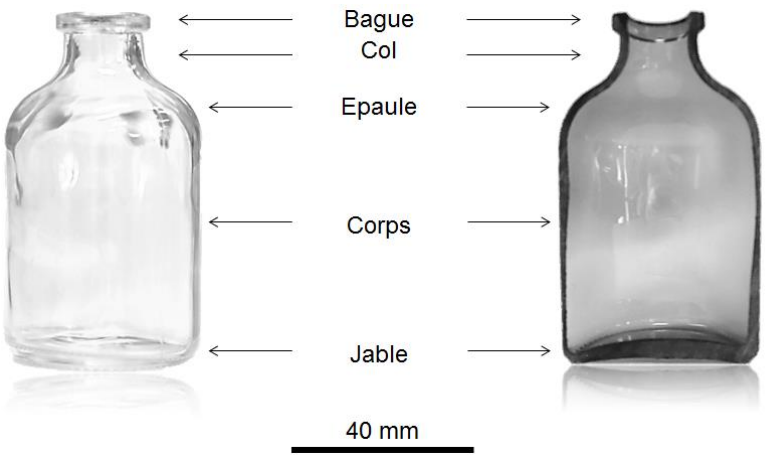


Figure II. 1 : Photographies du flacon en verre entier et en coupe, à la surface duquel est déposée la couche mince d'alumine amorphe.

II.1.3. Conception, montage et mise au point du réacteur.

Le réacteur a été conçu pour répondre au cahier des charges et pour reproduire au mieux, en configuration statique, l'environnement du flacon sur la ligne de production.

Cette étape a permis d'évaluer l'encombrement et le dimensionnement, de définir les pièces nécessaires à la réalisation et d'étudier le déplacement des différents modules du réacteur. Ce dernier a été conçu dans son ensemble en trois dimensions avec le logiciel de Conception Assisté par Ordinateur (CAO) Conception Assistée Tridimensionnelle Interactive Appliquée (CATIA®, Dassault Systèmes). La Figure II.2 présente un dessin en 3D du dispositif expérimental de dépôt CVD sur flacon en verre, sur lequel sont indiqués les différents modules du réacteur et les degrés de liberté.

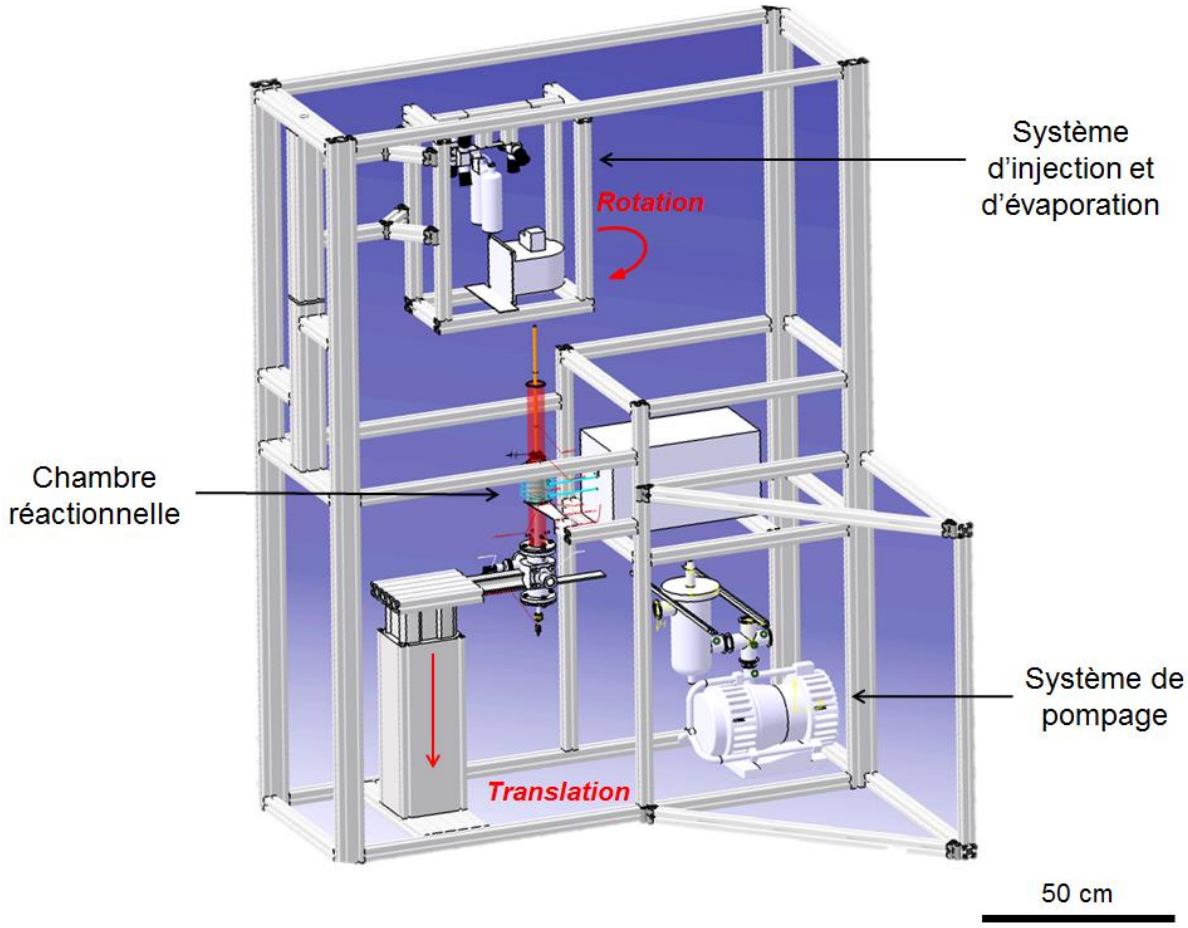


Figure II. 2 : Dessin en trois dimensions réalisé par Conception Assistée par Ordinateur (CAO) du réacteur DLI-MOCVD d'alumine amorphe sur flacon en verre.

Le réacteur DLI-MOCVD est ensuite monté par assemblage de plusieurs sous-systèmes, interconnectés entre eux, comme le montre le schéma en Figure II.3.

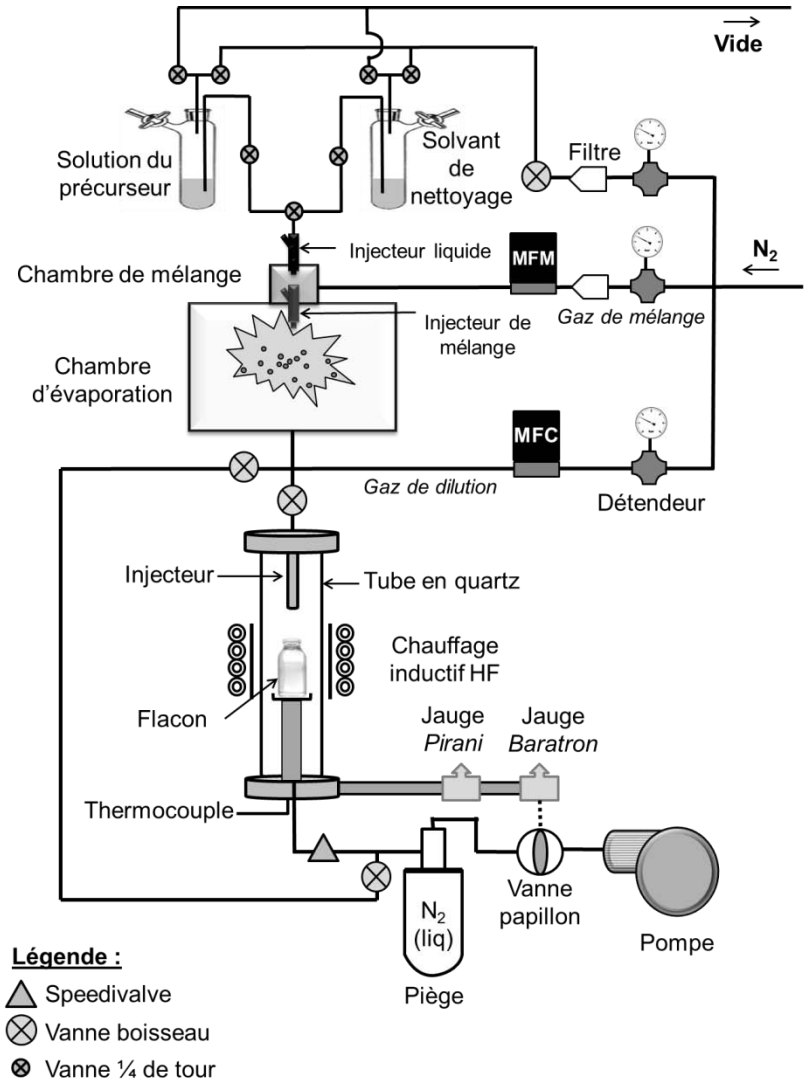


Figure II. 3 : Représentation schématique du réacteur DLI-MOCVD pour l'application d'un revêtement barrière d'alumine amorphe sur les parois d'un flacon en verre.

II.1.3.1 Chambre réactionnelle.

Une photographie de la chambre réactionnelle est présentée en Figure II.4. Elle est constituée d'un tube cylindrique en quartz d'un diamètre interne de 51 mm. L'enceinte est chauffée par induction, où une bobine est couplée à un tube externe et coaxial en acier inoxydable, et alimentée par un générateur haute-fréquence. Localement autour du flacon, la température des parois du tube en quartz est supérieure ou égale à 480 °C, c'est pourquoi le

réacteur est considéré à parois chaudes. Les parois au-dessus et en-dessous du cylindre en acier sont chauffées par conduction du quartz, convection du gaz et rayonnement ; la température aux parois dans ces zones est comprise entre 200 et 250 °C.

Le flacon en verre à revêtir est positionné sur un support métallique et maintenu au niveau du jable. Un tube cylindrique en acier inoxydable dans l'axe du réacteur apporte la phase gazeuse réactive à l'intérieur du réacteur ; il est illustré dans la Figure II.4a par la flèche en gris pointant vers le bas et son extrémité est visible sur la photographie où elle est nommée « injecteur ». Sur cette extrémité, la section du tube en sortie est modifiée par une buse de type diaphragme de diamètre de 2 ou de 5 mm. La distance entre la buse et la bague du flacon est soit de 15 mm, soit de 40 mm. En sortie de la chambre, sous le flacon, plusieurs trous permettent d'évacuer les sous-produits de réaction et la phase gazeuse réactive non consommée vers la pompe. L'écoulement du gaz dans le réacteur est matérialisé par des flèches blanches dans la Figure II.4b.

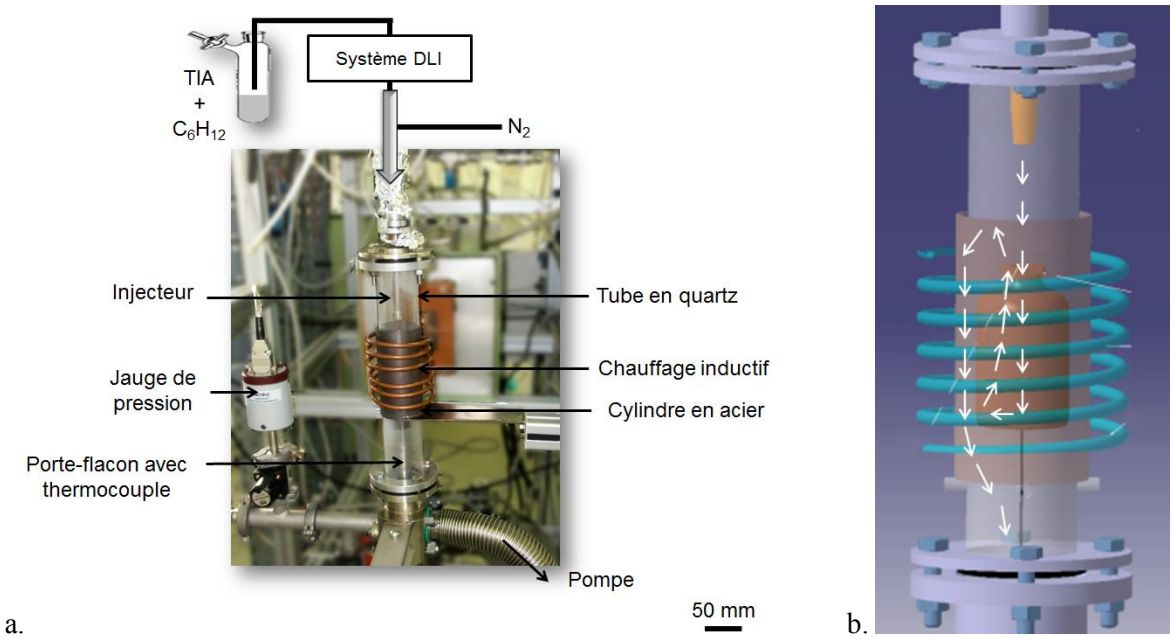


Figure II. 4 : Photographie de la chambre réactionnelle du réacteur DLI-MOCVD (a) et dessin en trois dimensions (CATIA) de la chambre réactionnelle (b). Les flèches blanches matérialisent le sens et la direction de l'écoulement de la phase gazeuse dans le réacteur.

II.1.3.2 Régulation de la température.

Le chauffage par induction est thermorégulé par un régulateur PID utilisant un thermocouple (de régulation) en contact avec le cylindre en acier et une bobine en cuivre délivrant une puissance variable. La température de dépôt est contrôlée par un thermocouple (de mesure) en contact avec la paroi externe sous le flacon en son centre. Tous les dépôts ont été réalisés à une température en ce point de 480 °C, générant, en fonction de la configuration du réacteur, les profils thermiques présentés en Figure II.5.

A la sortie de la chambre d'évaporation et en amont du réacteur, la phase gazeuse est transportée et chauffée dans des tubes en acier inoxydable. Le gaz vecteur de dilution et la phase gazeuse réactive provenant de l'évaporateur sont chauffés par un manteau et des cordons chauffants, régulés pour obtenir une température moyenne sur les parois des tubes en acier inoxydable de 200 °C.

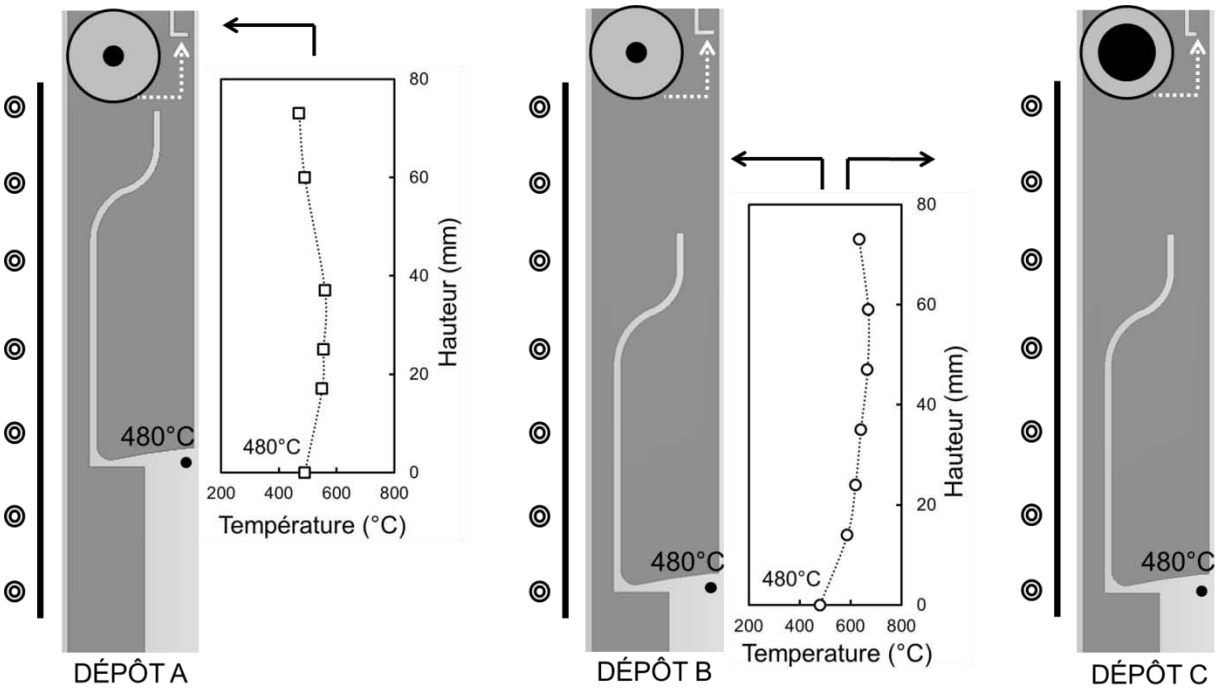


Figure II. 5 : Illustrations schématiques du réacteur dans les configurations A, B et C avec les positions relatives du flacon, du cylindre en acier et de la buse fixe, et les profils thermiques associés, mesurés expérimentalement (points). Les lignes en pointillé sont ajoutées à titre d'indication. Les cercles en haut de chaque illustration représentent la vue de dessous de la buse d'injection avec en noir la section de sortie.

II.1.3.3 Régulation de la pression – Système de pompage et d'évacuation.

Une jauge Pirani (Boc Edwards) (gamme de pression de 5.10^{-3} à 1 Torr) connectée à un afficheur de pression permet de mesurer la pression du vide avant le dépôt. La pression totale à l'intérieur du réacteur lors d'un dépôt est régulée par un système MKS composé d'une jauge Baratron (gamme de pression de 1 à 730 Torr), reliée via un contrôleur de pression à une vanne papillon en amont de la pompe. Le degré d'ouverture de la vanne papillon varie en fonction de la pression de consigne, des débits de gaz dans le réacteur, de la conductance du système et de la capacité de la pompe. Les deux jauges de pression sont placées en sortie de la chambre réactionnelle.

A la sortie du réacteur, les produits de la réaction de décomposition du TIA ainsi que les résidus de solvant sont piégés dans une cuve à double parois contenant de l'azote liquide pour protéger la pompe sèche en aval. Celle-ci est régulièrement purgée par un orifice de vidange, puis est déconnectée afin de nettoyer les éventuels résidus sur les parois.

II.1.3.4 Régulation des débits de gaz.

Le débit de gaz de dilution, entre la sortie de la chambre d'évaporation et le réacteur, est régulé autour d'un débit de consigne par un débitmètre massique contrôleur (MKS, N_2 : 0 – 2 000 sccm) relié à un boitier de contrôle des débits. Le gaz vecteur utilisé est du diazote pur à 99,9992% (Air Products) pressurisé à 5 bar absolu à l'aide d'un détendeur.

La Figure II.6 présente une photographie d'ensemble du réacteur DLI-MOCVD.

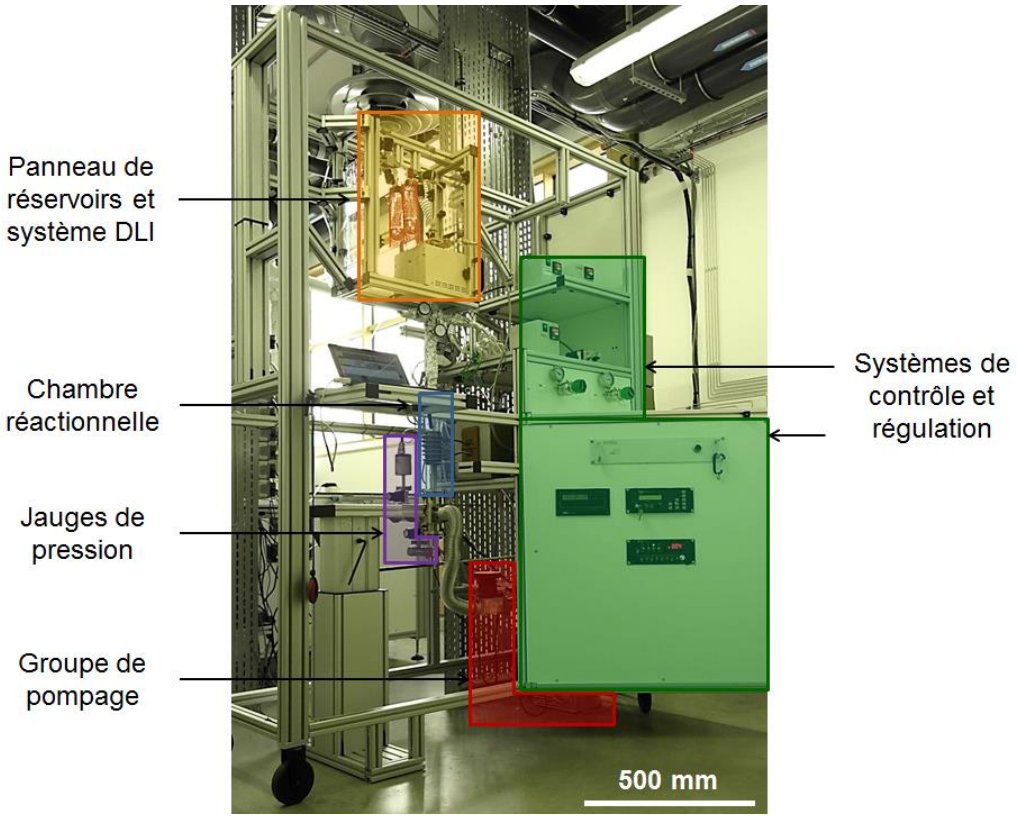


Figure II. 6 : Photographie du réacteur DLI-MOCVD pour l'application d'un revêtement barrière d'alumine amorphe sur les parois d'un flacon en verre.

II.1.3.5 Système d'injection liquide directe.

Le système d'injection liquide directe (DLI) utilisé est une Vapbox 500, de la société Kemstream®. La solution de TIA dans le cyclohexane à une concentration comprise entre 0,0025 et 0,5 M est stockée dans un Schlenk en verre et pressurisée sous azote à 4,5 bar absolu. Un second Schlenk est utilisé pour contenir uniquement du solvant destiné au nettoyage du système d'injection après chaque dépôt. Ces réservoirs sont montés sur un panneau et isolés par des vannes. Le panneau de réservoir est connecté au système d'injection liquide directe par un tube en téflon.

Au cours du dépôt, la solution est atomisée en fines gouttelettes par un injecteur liquide. Celui-ci comporte 8 trous de 6 µm de diamètre chacun; il fonctionne en boucle

ouverte et est contrôlé par la fréquence d'injection et le temps d'ouverture. Le débit de solution injecté $Q_{injecté}$ est calculé par la formule :

$$Q_{injecté} = Q_{statique} \cdot \frac{f.t_{ON}}{1000} \qquad \text{(II.1)}$$

avec f la fréquence en Hz, t_{ON} le temps d'ouverture en ms et $Q_{statique}$ le débit de solution qui s'écoulerait à travers l'injecteur si celui était maintenu en position ouverte (en $g.min^{-1}$). Le débit $Q_{statique}$ est déterminé par l'étalonnage de l'injecteur liquide. Par exemple, pour une fréquence de 3 Hz et un temps d'ouverture de 3,85 ms, le débit de solution est de 0,7 $g.min^{-1}$.

La solution injectée est mélangée au gaz de mélange (diazote pur) pressurisé à 3,5 bar absolu dans la chambre de mélange. Le débit du gaz de mélange est mesuré par un débitmètre massique mesureur (MKS, N_2 : 0 – 20 000 sccm) et contrôlé par le boitier de commande du système d'injection en imposant une fréquence d'ouverture et une consigne de débit massique. La différence entre la pression de la solution injectée et celle de la ligne de gaz de mélange est égale à 1 bar. Le mélange biphasé du gaz vecteur et de la solution est de nouveau atomisé par l'injecteur de mélange sous forme de gouttelettes à l'intérieur de la chambre d'évaporation. Les injecteurs de liquide et de mélange sont ouverts avec un décalage temporel.

La chambre d'évaporation est une cuve en acier inoxydable entourée d'un manteau chauffant, dont la température est régulée par le boitier de contrôle du système d'injection. La chaleur générée pour une température de 200 °C permet l'évaporation instantanée des gouttelettes de solution sans décomposition prématurée du TIA ou évaporation partielle du solvant. Cette évaporation « flash » permet d'atteindre des débits importants de phase gazeuse réactive. En sortie du système d'injection, celle-ci est diluée avec le gaz vecteur et véhiculée jusqu'à l'intérieur du réacteur.

II.1.4. Protocole de dépôt.

Le flacon à revêtir est d'abord nettoyé dans un bain à ultrasons à l'acétone, puis à l'éthanol et séché sous flux d'argon. Le flacon est pesé 3 fois sur une balance de précision (Mettler AE 260 Delta Range) à 0,0001 g près afin de calculer sa masse moyenne avant dépôt.

Il est ensuite posé sur le porte-flacon à l'intérieur du tube en quartz à une distance de 15 mm ou de 40 mm de la sortie de la buse. Le vide est établi dans la chambre réactionnelle puis la chambre d'évaporation jusqu'à atteindre une pression de l'ordre de $2{,}0.10^{-2}$ Torr.

La poudre de TIA (pur à 98%, Acros Organics) est pesée et introduite à l'intérieur d'un réservoir en verre de type Schlenk, en boite à gants sous atmosphère d'argon pur (99,9997%, Air Products) (Figure II.7).

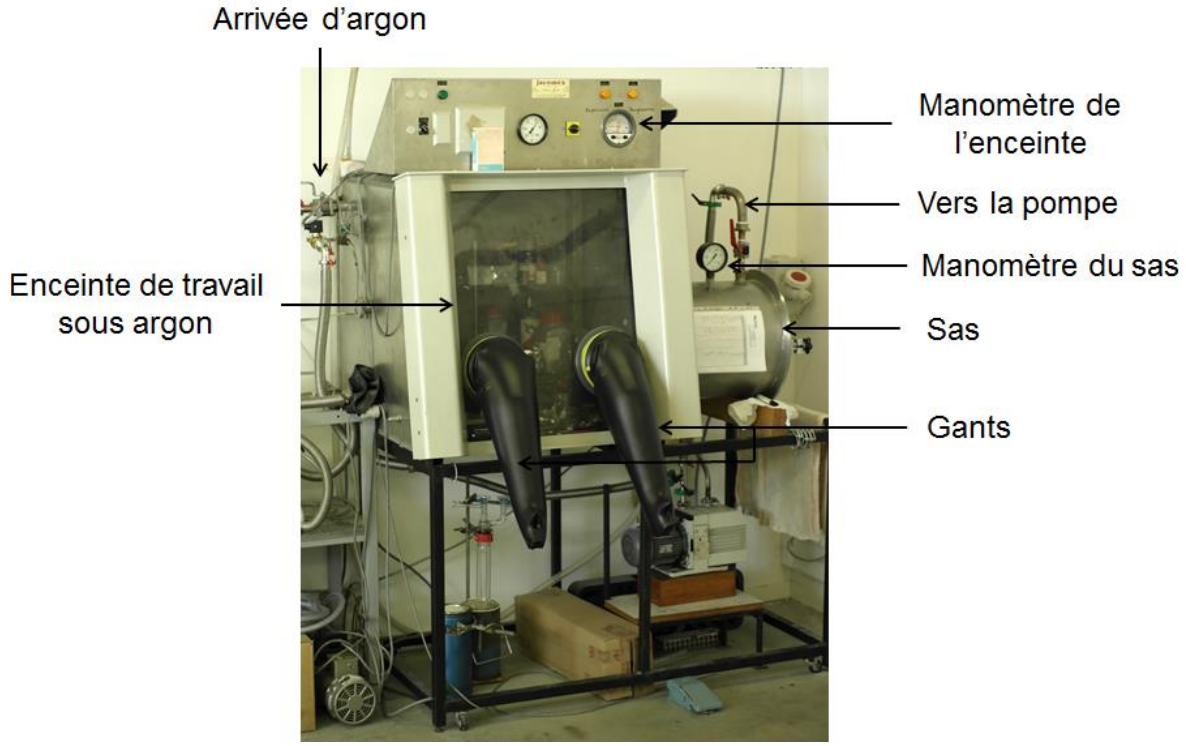


Figure II. 7 : Photographie de la boite à gants utilisée pour la mise en solution du TIA.

Le réservoir scellé est sorti et connecté à une rampe à vide fonctionnant avec un flux d'argon pur (Figure II.8). Un volume de cyclohexane anhydre pur à 99,5% (H_2O < 10 ppm, Acros Organics), prélevé par une seringue en verre purgée à l'argon, est ajouté dans le réservoir pour dissoudre le TIA. Les concentrations des solutions varient entre 0,0025 et 0,5 M. Un second réservoir Schlenk est rempli sous rampe à vide de cyclohexane anhydre pur. Les deux réservoirs sont fixés sur un panneau et isolés par des vannes.

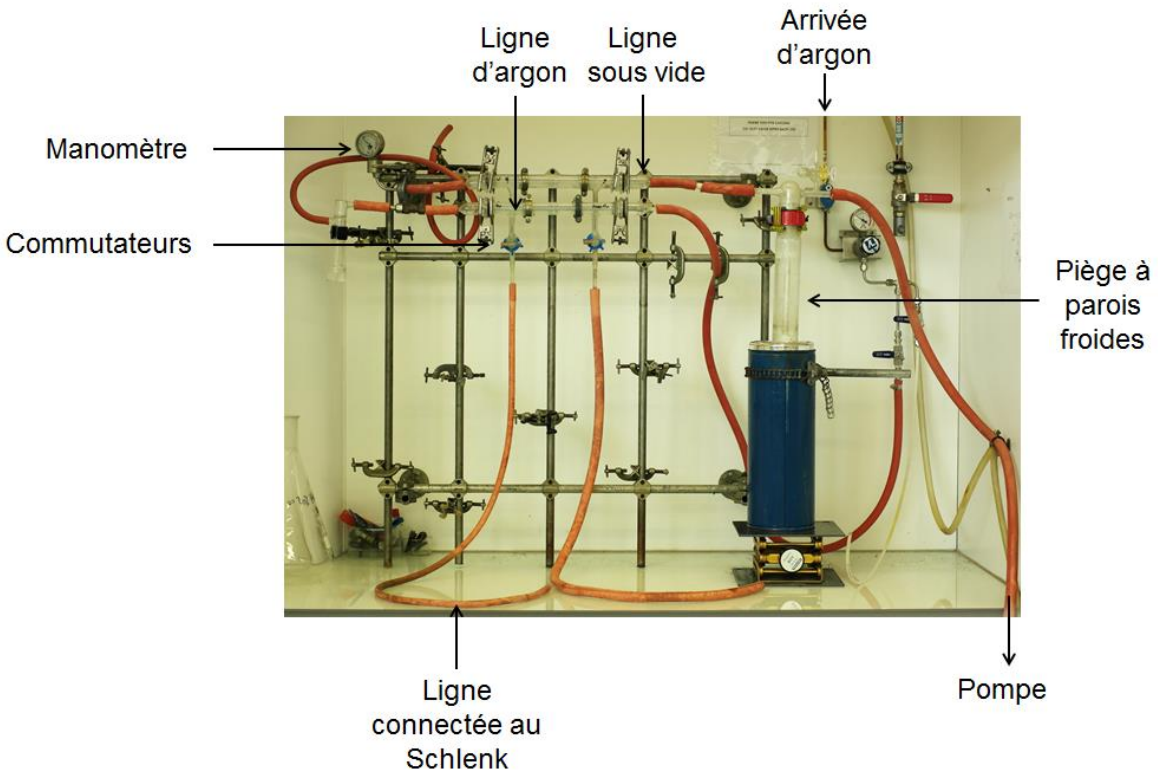


Figure II.8 : Photographie de la rampe à vide utilisée pour la mise en solution du TIA.

Les lignes en amont du panneau de réservoirs, le réacteur et la chambre d'évaporation sont purgés par trois cycles successifs sous vide et sous pression d'azote. La chambre de mélange et la ligne entre l'injecteur de liquide et le panneau de réservoir sont mises sous vide en actionnant les deux injecteurs en boucle ouverte (f = 5 Hz et t_{ON} = 50 ms) pour supprimer les traces éventuelles de vapeur d'eau.

La chambre d'évaporation, la ligne de gaz de dilution et la chambre réactionnelle sont chauffées et régulées en température sous flux d'azote de débit équivalent à celui du dépôt. Le débit injecté d'azote de la ligne de mélange s'ajoute au débit d'azote de la ligne de dilution. La pression de travail est aussi renseignée en consigne de telle sorte que tous les paramètres opératoires soient stabilisés 30 minutes avant le dépôt. Les paramètres d'injection (fréquence, temps d'ouverture, débit de gaz de mélange, nombre de pulses) sont rentrés dans l'interface de contrôle du système DLI. La solution de TIA est ensuite injectée pendant le cycle de dépôt.

A la fin du dépôt, les chambres de réaction, d'évaporation et de mélange sont dans un premier temps purgées sous flux d'azote pendant 30 minutes à la pression de travail. Le tube en quartz est ensuite isolé par des vannes en amont et en aval. Le système DLI et les lignes de

gaz sont nettoyés par l'injection et l'évaporation de cyclohexane pur avec les mêmes paramètres que ceux utilisés pendant le dépôt, puis séchés par un flux d'argon. Les produits de nettoyage sont évacués vers la pompe en amont du piège à parois froides. Les chambres sont enfin refroidies jusqu'à température ambiante. La chambre réactionnelle est remise à l'air afin de pouvoir prélever le flacon revêtu. Ce dernier est pesé trois fois pour déterminer la prise de masse pendant le dépôt (masse déposée sur les parois internes et externes). Un exemple de conditions opératoires utilisées pour un dépôt à 5 Torr est donné dans les Tableaux II.1 et II.2 :

Tableau II. 1 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires d'un dépôt réalisé à une pression de 5 Torr.

Pression de travail	5 Torr
Température de dépôt	480 °C
Température du gaz de dilution	200 °C
Débit de gaz de dilution	100 sccm
Débit de gaz total	587 sccm
Concentration de TIA en solution	0,05 M
$\%_{mol.}$ TIA	$1{,}7.10^{-3}$

Tableau II. 2 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires du système DLI pour un dépôt réalisé à une pression de 5 Torr.

$P_{liq.}$	4,5 bar a.
$P_{mél.}$	3,5 bar a.
Température d'évaporation	200 °C
Fréquence (Inj. mélange et liquide)	3 Hz
Débit de gaz de mélange	300 sccm
Temps d'ouverture de l'injecteur liquide	3,85 ms
Débit de solution	0,7 $g.min^{-1}$
Nombre total d'injections	5 370

II.1.5. Mise en solution du TIA – choix du solvant.

II.1.5.1 Etude bibliographique.

La technologie DLI nécessite de dissoudre le précurseur solide dans un solvant approprié pour l'injecter, l'évaporer et le transporter dans la zone réactionnelle. La sélection du solvant le plus approprié pour un précurseur donné est donc une étape importante dans l'optimisation du procédé. Elle nécessite une étude comparative de plusieurs solvants qui doit tenir compte de leurs caractéristiques physico-chimiques, de leurs contraintes d'utilisation en termes d'hygiène et sécurité, de leur coût, de leur compatibilité avec le précurseur et de leur stabilité chimique dans les conditions de dépôt.

Une première étude bibliographique a été réalisée sur les solvants utilisés dans les procédés CVD ou ALD utilisant la technologie DLI ou la CVD par pression pulsée. Les résultats de cette étude sont présentés en détails sous forme d'un tableau en Annexe 3. Tout d'abord, cette étude montre la grande variété de matériaux déposés en couches minces par la technologie DLI et par pression pulsée. Les précurseurs utilisés sont souvent complexes [91-95] et le transport par solvant apporte de la robustesse et un contrôle correct du procédé. Il est important de noter que très peu d'auteurs précisent leur méthode de sélection du solvant pour dissoudre et transporter leur(s) précurseur(s) [96,97]. Les principaux critères décrits sont l'inertie chimique avec le précurseur, la pression de vapeur saturante, la stabilité thermique, la viscosité, le coût et la disponibilité commerciale, et la toxicité [96,97]. Il est donc intéressant et innovant de proposer une méthodologie pour l'étude comparative et la sélection du solvant le plus approprié au cahier des charges d'un procédé.

Les résultats de l'étude bibliographique révèlent que les solvants les plus utilisés, sans tenir compte de la nature du précurseur, sont majoritairement le toluène (CAS 108-88-3) [85,94,96,98-104], puis dans des proportions égales, le tétrahydrofurane THF (CAS 109-99-9) [91,95,96,105], le N,N-diméthylformanide DMF (CAS 68-12-2) [106-108], le cyclohexane (CAS 110-82-7) [97,109,110] et le méthanol (CAS 67-56-1) [98,111,112]. Parmi ces cinq solvants, le toluène, le THF et le cyclohexane présentent une chaine carbonée cyclique. Plusieurs auteurs effectuent une analyse élémentaire, généralement par spectroscopie photoélectronique X (XPS) pour étudier la composition des couches déposées et vérifier l'absence de carbone provenant de la molécule de solvant [95,97,100,105,110,113]. Une fois

le solvant sélectionné, cette étape d'analyse de la contamination de la couche déposée par le carbone devra être validée. D'autre part, les concentrations de précurseur minimale et maximale sont respectivement 0,005 M [97,110] et 1 M [109,113], avec une valeur moyenne de concentration employée égale à 0,14 M. Une concentration en précurseur de 1 M semble être donc une condition opératoire extrême pour la technologie DLI. Enfin, les solvants utilisés pour dissoudre le TIA sont le n-octane et le toluène avec des concentrations en précurseur de 0,01 à 0,05 M [85,114]. Aucune information n'est donnée sur les motivations de la sélection de ces deux solvants pour dissoudre et transporter le TIA, ni sur la concentration de carbone à la surface du film déposé.

Pour conclure, même si le toluène semble être couramment employé sans justification, il est utile de définir une méthode de sélection du solvant optimal, présentant le meilleur compromis entre les différents critères du cahier des charges.

II.1.5.2 Définition d'une analyse conjointe.

Une analyse conjointe, ou *trade-off*[2], a ensuite été réalisée pour affiner la sélection du solvant. Cette analyse nécessite la série d'étapes suivante :

- Choisir et définir les critères utilisés pour caractériser les produits à comparer. Les critères doivent être appropriés au produit et au domaine d'utilisation. Il est préférable qu'ils soient aussi suffisamment discriminants.
- Recueillir les données caractéristiques de chaque produit comparé pour les différents critères choisis.
- Définir la méthode de calcul qui permettra d'élire le produit qui présente le meilleur compromis parmi les critères établis, répondant au cahier des charges de l'utilisateur ou le consommateur.

[2] Il s'agit à l'origine d'une technique d'analyse marketing qui permet d'expliquer les préférences des consommateurs en fonction des différentes caractéristiques ou attributs d'un produit. Inversement, elle peut permettre d'élire un produit parmi ses concurrents selon des critères d'importance variable du cahier des charges, défini par l'utilisateur ou le consommateur.

II.1.5.3 Analyse conjointe appliquée à la sélection du solvant le plus approprié à la dissolution et le transport du TIA.

Deux premiers critères sont totalement discriminants dans la sélection du solvant : la dissolution complète du précurseur et la toxicité. La molécule de solvant doit avoir le même moment dipolaire que celui de la molécule de précurseur pour assurer une dissolution totale. La molécule de TIA est constituée d'un atome d'aluminium pour trois atomes d'oxygène et trois groupes isopropyles $CH(CH_3)_2$. La formule générale de la molécule est $[Al(O^iPr)_3]_n$ [81]. Tant à l'état solide qu'à l'état gazeux, le TIA est généralement de forme tétramère (n = 4) [80]. Le moment dipolaire de la molécule de TIA est alors égal à 0 Debye. Ainsi, en théorie, seulement des solvants apolaires pourront dissoudre complètement le TIA. De plus, pour des raisons d'hygiène et sécurité, de législation du travail, de respect de l'environnement et en particulier dans le domaine de l'industrie pharmaceutique, les solvants cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques (CMR) sont exclus de la sélection. Ces deux premiers critères permettent de restreindre l'étude à quatre alcanes apolaires et non-CMR : le n-pentane (C_5H_{12}, CAS 109-66-0), le cyclohexane (C_6H_{12}, CAS 110-82-7), le n-heptane (C_7H_{16}, CAS 142-82-5) et le n-octane (C_8H_{18}, CAS 111-65-9).

L'analyse conjointe est appliquée aux quatre alcanes sélectionnés pour la dissolution et le transport du TIA dans le procédé DLI-MOCVD. La première étape consiste à définir la liste non-exhaustive des critères caractéristiques des solvants ayant une influence plus ou moins importante dans le procédé DLI-MOCVD. Les critères sont regroupés dans quatre catégories principales :

MISE EN SOLUTION ET CONDITIONNEMENT DU TIA.

- ***Température de fusion*** : elle correspond en première approche à la température de solidification. Elle doit être suffisamment faible pour éviter que le solvant ne se solidifie à température ambiante et en surpression à l'intérieur du réservoir Schlenk, avant et pendant le dépôt.

- ***Température d'ébullition*** : elle doit être suffisamment élevée pour éviter l'évaporation partielle du solvant à température ambiante et en surpression à l'intérieur du réservoir Schlenk, avant et pendant le dépôt.

- ***Point éclair*** : il correspond à la température minimale pour laquelle la concentration des vapeurs émises est suffisante pour produire avec l'air une déflagration au contact d'une flamme ou d'un point chaud, mais insuffisante pour produire la propagation de la combustion en l'absence de la flamme initiale. Il est nécessaire que le point éclair soit suffisamment élevé par rapport à la température ambiante.

- ***Valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP)*** à 8 h : Il s'agit de la concentration limite d'une espèce chimique dans l'atmosphère de travail qui peut être supportée par un opérateur pour une exposition de 8 h. Ce critère relevant de l'hygiène et la sécurité dépend de la réglementation de chaque pays et n'est pas significatif dans le cas où le solvant est contenu dans des réservoirs parfaitement étanches et lorsque son évacuation est contrôlée.

INJECTION DE LA SOLUTION DE TIA

- M***asse volumique*** à 20 °C : cette grandeur peut avoir une influence sur les performances d'atomisation. Théoriquement, l'injection d'un solvant avec une masse volumique faible générerait des gouttes de petite taille.

- ***Viscosité dynamique*** à 20 °C : c'est un critère déterminant pour un système DLI. En effet, une faible viscosité conduit à une meilleure fragmentation de la solution par l'injecteur et à un débit de solution injecté plus élevé.

- ***Tension de surface*** à 20 °C : elle peut être décrite comme la force s'opposant à la formation d'une nouvelle surface. Comme la viscosité, la tension de surface est un critère déterminant : une faible tension de surface conduit à une meilleure fragmentation de la solution par l'injecteur et à un débit de solution injecté plus élevé.

EVAPORATION ET TRANSPORT DE LA SOLUTION DE TIA

- ***Pression de vapeur saturante à la température d'évaporation*** : il s'agit de la pression à laquelle la phase gazeuse d'une espèce chimique est en équilibre avec sa phase liquide dans un système fermé à la température de 200 °C (Tableau 1). Les pressions de

vapeur saturante sont calculées à partir de l'équation d'Antoine avec les coefficients des quatre alcanes relevés dans le Chemical Properties Handbook [115] et dans l'article de Bleyerveld et al. [116]. Elle doit être suffisamment proche de celle du précurseur pour éviter l'évaporation anticipée du solvant.

COUT

Il peut être exprimé par le rapport entre le coût de chaque alcane sur le coût de l'alcane le moins onéreux. L'étude de ce critère a été réalisée sur des bouteilles de 1 L vendues par le même fournisseur (Sigma Aldrich). La molécule de TIA étant sensible à la vapeur d'eau, la comparaison est établie pour des solvants anhydres au minimum à 99%. La considération de ce critère est importante dans le cadre d'un procédé développé à l'échelle industrielle.

La deuxième étape nécessite de rechercher les données caractéristiques du n-pentane, du cyclohexane, du n-heptane et du n-octane pour les critères ainsi définis. Elles sont exposées dans le Tableau II.3.

Tableau II. 3 : Critères sélectionnés pour l'analyse conjointe de quatre alcanes, le n-pentane, le cyclohexane, le n-heptane et le n-octane, et données caractéristiques correspondantes.

	T_f (°C)	T_{eb} (°C)	Point éclair (°C)	VLEP 8h (ppm)	ρ_l à 20 °C ($g.cm^{-3}$)	η à 20 °C (mPa.s)	γ à 20 °C ($mN.m^{-1}$)	$\log(P_{vs}$ solv.$)/\log(P_{vs}$ TIA) à 200 °C	Coût solv. / Coût C_6H_{12}
n-C_5H_{12}	-129,7	36,1	-49	1000	0,626	0,23	21,80	2,07	1,5
C_6H_{12}	6,6	80,7	-20	200	0,779	0,98	24,95	2,14	1
n-C_7H_{16}	-90,6	98,0	-4	400	0,684	0,42	20,30	1,81	1,2
n-C_8H_{18}	-56,8	125,6	13	300	0,690	0,50	18,77	1,70	5,1

Il est important de noter que certains critères ne sont pas discriminants ou peu représentatifs du cahier des charges du procédé DLI-MOCVD et, de ce fait, doivent être exclus de l'analyse conjointe. Les valeurs de viscosité à 20 °C pour ces quatre solvants sont très proches et toutes acceptables en termes d'injection pour un système DLI. Ce critère n'est pas suffisamment discriminant et donc pas adapté à l'analyse conjointe de sélection de solvant. Il en est de même pour la masse volumique et la tension de surface à 20 °C, qui présentent des valeurs appropriées pour l'injection dans un système DLI.

Au final, les critères retenus sont la température de fusion T_f, la température d'ébullition T_{eb}, le point éclair, la VLEP à 8h, le rapport de pression de vapeur saturante du solvant sur celle du précurseur et le coût.

La troisième étape consiste à préciser la méthode de calcul qui va permettre de sélectionner le solvant qui présente le meilleur compromis parmi les critères sélectionnés. Dans un premier temps, les critères sont classés selon leur degré d'importance en trois catégories : secondaire, important et prépondérant. Un facteur d'importance, suivant les termes de la suite de Fibonacci, respectivement 3, 5 et 8, leur est attribué. Une telle classification applique un poids plus important au critère prépondérant (8).

Dans cette analyse conjointe un facteur d'importance de 8 est arbitrairement donné au coût (facteur économique non négligeable pour un procédé industriel). Un facteur d'importance de 5 est attribué au rapport de pression de vapeur saturante du solvant sur celle du précurseur (critère important pour éviter la pollution voire l'encrassage du système DLI), au point éclair et à la température d'ébullition (pour un procédé de traitement de surface implanté sur une ligne de production à proximité des fours verriers, le risque d'apporter une source de chaleur provoquant la combustion ou l'ébullition du solvant est non négligeable). Enfin un facteur d'importance de 3 est appliqué à la température de fusion, (le risque de solidification à l'intérieur d'un réservoir Schlenk est limité) et à la VLEP à 8h (pour des solvants manipulés sous atmosphère inerte et stockés dans des réservoirs étanches, elle est peu significative).

Un coefficient de mérite compris entre 1 et 5, du plus faible au plus fort, est attribué à chaque valeur des caractéristiques étudiées des solvants. Le Tableau II.4 résume les données pour chaque alcane. Enfin, pour un solvant donné, la somme des produits du facteur d'importance pour chaque critère par le coefficient de mérite correspondant est calculée. Elle permet d'établir un classement du solvant le plus approprié selon des critères discriminants relatifs au cahier des charges du procédé.

Tableau II. 4 : Analyse conjointe de quatre alcanes pour la dissolution et le transport du TIA par DLI. Le facteur d'importance est défini pour chaque critère et le coefficient de mérite est indiqué entre parenthèses pour chaque donnée caractéristique. Le total pour chaque solvant présente la somme des produits du facteur d'importance par le coefficient de mérite.

	T_f (°C)	T_{eb} (°C)	Point éclair (°C)	VLEP 8h (ppm)	log (P_{vs} solv.)/ log (P_{vs} TIA) à 200 °C	Coût solv. / Coût C_6H_{12}	**Total**
Facteur d'importance	3	5	5	3	5	8	-
n-C_5H_{12}	-129,7	36,1	-49	1000	2,07	1,5	-
	(5)	(1)	(1)	(4)	(2)	(3)	**71**
C_6H_{12}	6,6	80,7	-20	200	2,14	1	-
	(3)	(5)	(2)	(2)	(2)	(5)	**100**
n-C_7H_{16}	-90,6	98,0	-4	400	1,81	1,2	-
	(5)	(5)	(2)	(2)	(3)	(3)	**95**
n-C_8H_{18}	-56,8	125,6	13	300	1,70	5,1	-
	(5)	(5)	(4)	(2)	(5)	(1)	**99**

Les avantages du n-pentane sont une température de fusion faible (-129,7 °C) et un prix raisonnable par rapport au prix du cyclohexane. Comparativement aux autres alcanes, il présente moins de risques pour la santé de l'opérateur avec une VLEP relativement élevée (1 000 ppm). Sa température d'ébullition et son point éclair sont cependant faibles (respectivement 36,1 °C et -49 °C), relativement proche de la température ambiante. La pression de vapeur saturante à 200 °C est également importante avec un rapport de 2,07 avec celui du TIA, ce qui présente un risque important d'évaporation anticipée.

Le n-heptane est intéressant pour sa température de fusion faible (-90,6 °C) et sa température d'ébullition élevée (98,0 °C). Il est donc stable dans les conditions de stockage et de manipulation aux températures de travail. Sa VLEP (400 ppm) est plus de deux fois plus faible que celle du n-pentane. Ce solvant présente aussi un bon compromis entre un coût relativement abordable et une pression de vapeur saturante à 200 °C proche de celle du précurseur (rapport 1,81).

La température de fusion du n-octane est faible (-56,8 °C) alors que sa température d'ébullition est élevée (125,6 °C) ; son point éclair est cependant proche de la température ambiante (13 °C). Ce solvant n'est pas totalement stable dans les conditions d'utilisation. De plus, la VLEP du n-octane (300 ppm) est plus de trois fois plus faible que celle du n-pentane (1 000 ppm). L'inconvénient principal est le prix élevé, plus de cinq fois plus cher que le cyclohexane.

Les avantages du cyclohexane sont sa grande stabilité dans les conditions de température de stockage et de manipulation, avec une température de fusion faible (6,6 °C) et une température d'ébullition élevée (80,7 °C). Cependant le point éclair du cyclohexane est faible (-20 °C). La VLEP de cet alcane (200 ppm) est cinq fois plus faible que celle du n-pentane (1000 ppm) mais proche de celles du n-heptane (400 ppm) et du n-octane (300 ppm). La pression de vapeur saturante à 200 °C est élevée par rapport à celle du TIA, mais le rapport des pressions (2,14) est proche de celui du n-heptane (1,81) et du n-pentane (2,07).

Les conclusions préliminaires sur cette analyse conjointe s'appuyant sur des caractéristiques théoriques montrent que le cyclohexane et le n-octane présentent le meilleur compromis pour dissoudre et transporter le TIA. La sélection d'un de ces alcanes doit être validée par une étude expérimentale de la stabilité de solutions de TIA, en fonction de la concentration et du temps de stockage.

II.1.5.4 Etude de vieillissement des solutions.

Le comportement dans le temps de deux caractéristiques des solutions de TIA, la viscosité et la turbidité, a été étudié. En effet, ces deux paramètres sont sensibles au vieillissement. Cette étude a mis à l'épreuve la sélection *a priori* du cyclohexane, présentant le meilleur compromis pour la dissolution et le transport du TIA, et a permis d'apporter des informations importantes à l'échelle industrielle sur le temps de conservation de ces solutions avant leur dégradation.

La viscosité est mesurée par un viscosimètre capillaire à bille, composé d'un tube capillaire d'un volume d'environ 7 mL, d'une bille sphérique en acier inoxydable et d'un bouchon. Le tube capillaire comporte des traits de jauge aux deux extrémités. La solution de TIA est introduite à l'intérieur du tube capillaire en position verticale. La bille immergée en position haute. Le temps de descente de la bille entre les traits de jauge à l'extrémité haute et

ceux à l'extrémité basse est mesuré. Le schéma de fonctionnement du viscosimètre à bille est présenté en Figure II.9. La viscosité est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$\eta = K.(d_b - d_l).t \qquad (II.2)$$

avec η la viscosité en mPa.s, K la constante du viscosimètre égale à 0,3 $mm^2.s^{-2}$, d_b la masse volumique de la bille en acier inoxydable en $g.cm^{-3}$, d_l la masse volumique de la solution (en première approximation, la densité du solvant pur est considérée) en $g.cm^{-3}$, t le temps de descente de la bille entre les traits de jauge en s.

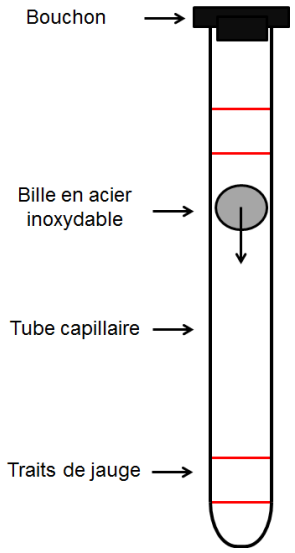


Figure II. 9 : Schéma du fonctionnement d'un viscosimètre à bille.

La technique utilisée pour caractériser la turbidité est la néphélométrie, avec un instrument Hach 2100[3]. Elle permet de mesurer la teneur de particules en suspension qui troublent un milieu gazeux ou liquide. La solution de TIA est versée dans une cuve et placée à l'intérieur du turbidimètre. La technique de néphélométrie consiste à mesurer le rapport de l'intensité de la lumière diffusée à 90° par la solution sur l'intensité de la lumière incidente. Un schéma du principe de fonctionnement est exposé en Figure II.10. La source de lumière incidente est une diode électroluminescente infrarouge avec une longueur d'onde de 860 nm. Un photo-détecteur est disposé en angle droit pour mesurer l'intensité de la lumière diffusée. La turbidité est exprimée en NTU (Nephelometric Turbidity Unit), qui quantifie l'intensité de

[3] Nous remercions Nathalie CLERGERIE (INSA Toulouse) pour les mesures de turbidité.

lumière diffusée par rapport à une suspension étalon. Le système d'acquisition calcule le rapport des deux intensités, avec une précision de 0,01 NTU. La turbidimétrie est principalement utilisée dans l'analyse de la qualité de l'eau. Les valeurs limites de turbidité de l'eau claire (5 NTU) et de l'eau légèrement trouble (30 NTU) seront indiquées à titre de référence. Cette caractérisation doit permettre de quantifier le vieillissement sur une semaine d'une solution de TIA fortement concentrée (1,00 M).

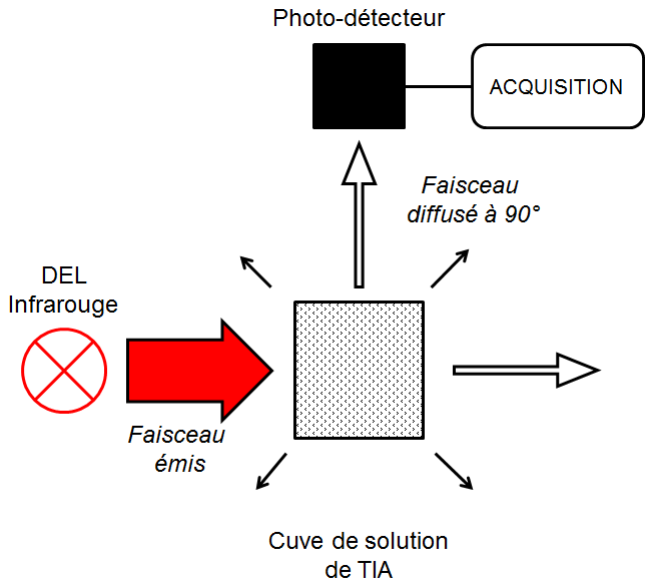


Figure II.10 : Schéma du principe de fonctionnement d'un turbidimètre utilisant la technique de néphélométrie.

La viscosité de chacun des quatre solvants purs est mesurée ainsi que quatre solutions de TIA correspondantes concentrées à 0,05 M. Des solutions de TIA supplémentaires à des concentrations de 0,10 M, 0,15 M, 0,20 M et 1,00 M sont réalisées. Les mesures de turbidité en fonction du temps de conservation sont effectuées avec des solutions de TIA concentrées à 1,00 M. Il est important de noter qu'une concentration en TIA de 1,00 M faciliterait une forte vitesse de dépôt dans un régime CVD limité par le transfert de matière, par un apport par unité de temps significatif de précurseur dans la zone de dépôt. Cependant, il s'agit d'une condition opératoire sévère, notamment pour une solution peu stable :

- pour le fonctionnement du système DLI, pouvant engendrer une saturation et/ou un encrassement des lignes de gaz, des injecteurs et des chambres de mélange et d'évaporation et favoriser des réactions en phase gazeuse ;

- pour le vieillissement de la solution avec des risques de dissolution partielle et/ou de sédimentation du précurseur.

L'histogramme de la Figure II.11 présente la viscosité des quatre solvants purs et des solutions de TIA dans chacun de ces 4 solvants pour une concentration fixée de 0,05 M. Cette concentration est de l'ordre de grandeur de celles couramment utilisées dans les procédés DLI-MOCVD (II.1.5.1.). La viscosité de ces quatre solvants est faible en comparaison avec la viscosité de l'eau (1 mPa.s à 20 °C). La viscosité des solutions de TIA est quasiment égale à celle des solvants purs. Même si la viscosité de la solution de cyclohexane est plus élevée que celle des autres alcanes, elle reste compatible avec les spécifications de la technologie DLI. De plus, les valeurs de viscosité sont trop proches entre elles pour permettre une discrimination des solvants. L'évolution de la viscosité des solutions de TIA dans le cyclohexane en fonction de la concentration en TIA est présentée également en Figure II.11 La viscosité passe de 0,98 mPa.s pour une concentration en TIA de 0,05 M à 2,25 mPa.s pour une concentration de 1 M, valeurs qui sont acceptables pour un procédé DLI.

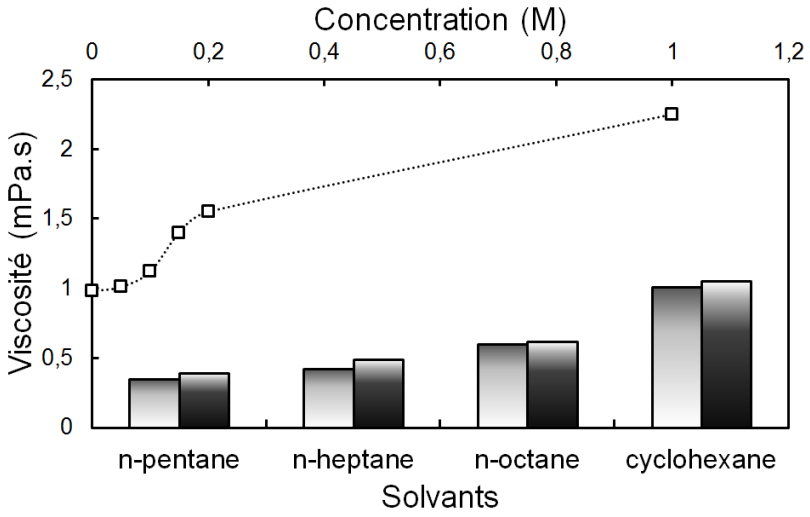


Figure II.11 : Viscosités des solutions de TIA dissout dans le n-pentane, le cyclohexane, le n-heptane et le n-octane pour une concentration fixée à 0,05 M (histogrammes, solvants purs en gris clair et solutions en gris foncé) et évolution de la viscosité des solutions de TIA dissoutes dans le cyclohexane en fonction de la concentration.

La Figure II.12 montre l'évolution de la turbidité des solutions de TIA dans du cyclohexane et, à titre de comparaison, dans du n-octane, concentrées à 1 M, en fonction du vieillissement pendant 7 jours. La turbidité de ces solutions augmente avec le temps. Celle des

solutions avec le cyclohexane est systématiquement plus faible, signifiant une meilleure stabilité que celles avec le n-octane.

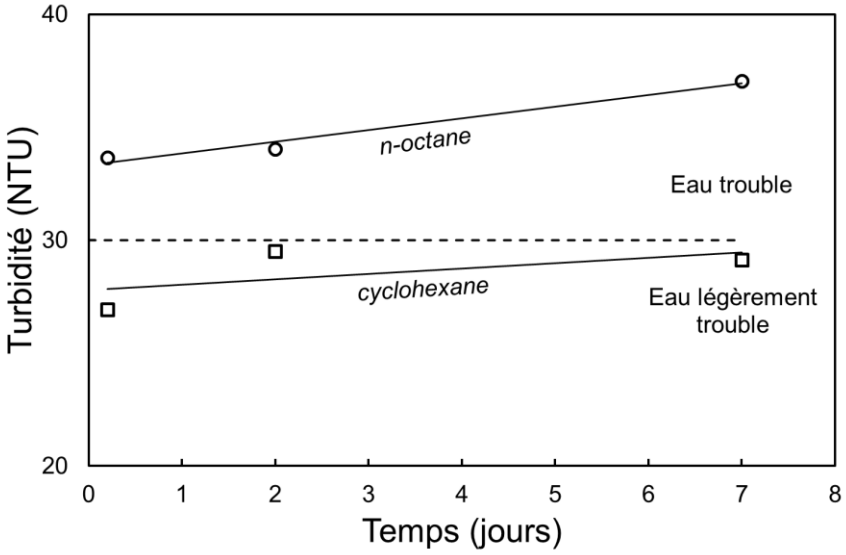


Figure II.12 : Turbidité des solutions de TIA dissout dans du cyclohexane (carrés) et dans le n-octane (ronds). Le trait en pointillé à 30 NTU correspond à la limite entre l'eau légèrement trouble et l'eau trouble.

Pour résumer, une étude bibliographique des procédés de dépôt par DLI et par pression pulsée a montré la variété des solvants utilisés pour dissoudre chaque précurseur et les concentrations généralement employées. Elle a permis de définir des critères de sélection du solvant le plus adapté à un procédé donné. Une analyse conjointe a ensuite été menée sur une présélection de quatre alcanes. Les critères avec différents facteurs d'importance tels que les températures de fusion et d'ébullition, le point éclair, la toxicité, la volatilité et le coût ont été évalués. Le solvant qui présente le meilleur compromis au regard de ces critères est le cyclohexane. Il a été montré ensuite que les solutions de TIA dans le cyclohexane sont stables dans le temps, même pour des concentrations en précurseur élevées. Le cyclohexane est donc sélectionné pour dissoudre et transporter le TIA dans ce procédé.

II.1.6. Caractérisations physico-chimiques et structurales.

II.1.6.1 Diffraction des rayons X.

Des analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées pour étudier la nature cristallisée ou amorphe des couches minces d'alumine déposées. Elles ont été effectuées sur un diffractomètre Seifert 3 000TT à monochromateur graphite arrière et un détecteur multicanal. La longueur d'onde du rayonnement correspond à la raie K_α du cuivre (λ = 1,540598 Å). Le générateur de rayons X opère à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Compte-tenu de l'épaisseur du revêtement d'alumine de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres, la configuration 2θ en incidence rasante fixe (ω = 2 et 4°) a été choisie. L'angle 2θ varie entre 10 et 80°. Les acquisitions des spectres de DRX ont été réalisées sur des couches minces d'alumine déposées sur des wafers de silicium monocristallin orienté (100) et sur flacon en verre.

II.1.6.2 Microscope Electronique en Balayage – Spectroscopie à dispersion d'énergie.

Le Microscope Electronique en Balayage (MEB) a été utilisé pour étudier la microstructure des films déposés sur la surface en verre et mesurer l'épaisseur du revêtement. Les observations ont été réalisées sur un MEB LEO 435VP et un MEB à émission de champ (MEB-FEG) JEOL JSM-7800F. Elles nécessitent une préparation particulière des échantillons. Après dépôt, des lignes de couleur sont tracées sur la surface externe et sur la circonférence autour du flacon, pour représenter les graduations de hauteur. Les flacons sont fracturés mécaniquement. Les fragments de verre revêtus sont récupérés et leurs positions relatives sur le flacon sont identifiées par les lignes de couleur. Les échantillons étant électriquement isolants, ils sont ensuite métallisés d'un fine couche d'argent par pulvérisation cathodique à pression réduite, puis collés sur une plateforme avec du ruban adhésif en graphite, afin d'éviter les effets de charges.

Les observations réalisées avec le MEB LEO 435VP sont obtenues avec une tension d'accélération de 10 kV, un courant de sonde compris entre 40 et 80 pA et une distance de travail de 11 mm. L'épaisseur du revêtement d'alumine est mesurée en coupe transverse, en

orientant la surface de l'échantillon d'un angle compris entre 100 et 180° par rapport au faisceau d'électrons incidents. La microstructure de la couche mince est étudiée en surface et en coupe transverse. L'étude de la microstructure de la couche d'alumine déposée sur substrat de silicium a été effectuée en utilisant le MEB-FEG, avec une tension d'accélération de 10 kV et en sélectionnant le mode d'électrons rétrodiffusés. La distance de travail est de 4 mm.

Le microscope est également équipé d'un analyseur de spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) IMIX-PC (PGT) à diode de germanium. Les conditions imposées pour une analyse qualitative de la composition chimique de la surface du film d'alumine sont une tension d'accélération des électrons de 15 kV, un courant de sonde de 1 500 pA et une distance de travail de 19 mm.

II.1.6.3 Microsonde électronique de Castaing.

Le rapport O/Al dans les couches minces d'alumine déposées sur des substrats de silicium monocristallin orienté (100) a été déterminé par Microsonde Castaing. Elle permet de quantifier avec une résolution élevée la stœchiométrie de la couche d'alumine. De plus, la concentration de carbone au sein de la couche a été mesurée pour étudier la présence de résidus carbonés des produits de réaction ou de la contamination du solvant. L'appareil utilisé est le Cameca SXFive équipé de spectromètres en longueur d'onde, au centre de Micro-caractérisations Raimond Castaing (UMS 3623). Les mesures sont réalisées avec une tension d'accélération de 10 et 15 kV et calibrées avec une référence très pure d'alumine. Pour l'analyse chimique de l'oxygène et de l'aluminium, les échantillons ont été métallisés par une fine couche de carbone pour s'affranchir des effets de charge. Entre 5 et 10 acquisitions sont effectuées en différents points de l'échantillon pour déterminer l'homogénéité spatiale en composition.

II.1.6.4 Spectrométrie photo-électronique X.

La spectrométrie photo-électronique X (XPS) consiste à irradier avec un faisceau de rayons X monochromatiques d'énergie suffisamment importante un échantillon pour provoquer l'ionisation des atomes en surface du matériau à analyser. Un électron de cœur est alors éjecté (effet photo-électrique) et son énergie cinétique est mesurée. L'énergie du photon

X incident permet de rompre la liaison avec les atomes voisins, l'énergie restante étant transmise au photoélectron sous forme d'énergie cinétique. L'énergie de liaison étant caractéristique de l'atome ionisé, il est alors possible de connaître la composition chimique de la surface du matériau en comparant les spectres obtenus à des spectres de référence.

Les analyses XPS ont été réalisées en utilisant un spectromètre Thermo Scientific K-Alpha avec une source de rayons X monochromatique Al K_α (1 486,6 eV). La pression de base dans l'enceinte d'analyse est de 10^{-9} Torr. La calibration en énergie du spectromètre est effectuée à partir des raies spectrales photoélectriques Au4f7/2 (83,9 ± 0,1 eV) and Cu2p3/2 (932,7 ± 0,1 eV). Une source à double faisceaux permet de compenser les charges électroniques. La taille de la zone analysée est d'environ 400 µm de diamètre. Les fractions atomiques des éléments analysés sont déterminées par intégration des pics photo-électriques.

Les analyses élémentaires en profondeur dans la couche d'alumine et dans le substrat du verre sont réalisées après décapage de la couche par un bombardement d'ions Ar accélérés à 2 kV, avec une vitesse d'érosion estimée à 0,08 $nm.s^{-1}$.

II.1.6.5 Microscope à force atomique.

La topographie de surface des couches d'alumine déposées sur le flacon en verre est analysée au microscope à force atomique (AFM). Il a permis en particulier d'étudier l'influence du vieillissement des couches par un cycle de stérilisation sur la rugosité de surface du film protecteur.

Le dispositif utilisé est un microscope Agilent 5500. Les acquisitions sont établies en mode « tapping » à l'air ambiant. Un laser est focalisé sur la pointe qui balaie la surface de l'échantillon. En mode « tapping », le cantilever (pointe et bras) vibre à une fréquence proche de la fréquence de résonance avec une grande amplitude. A chaque oscillation, la pointe entre en contact avec la surface, ce qui diminue l'amplitude des oscillations. La distance entre la pointe et l'échantillon est asservie de telle sorte que l'amplitude des oscillations soit toujours constante. Ce mode présente des avantages par rapport au mode « contact » : le contact intermittent de la pointe sur l'échantillon diminue les forces de frottement. La surface de l'échantillon, supposé dur et dense, est donc moins endommagée et la pointe est moins usée.

Ces mesures sont effectuées avec une pointe en silicium AppNano ACT-50, avec une un rayon de courbure de 10 nm, une constante de raideur de 13 – 77 $N.m^{-1}$ et une fréquence de résonance entre 200 et 400 kHz. La vitesse de balayage est égale à 2 $\mu m.s^{-1}$ sur une ligne. La

surface balayée est de 4 μm^2, ce qui génère une image de 256x256 bits. Le logiciel Pico Image développé par Agilent Technology est utilisé pour exploiter les données brutes.

II.1.6.6 Scratch-Test.

L'adhérence de la couche d'alumine sur flacon en verre a été étudiée par la méthode de scratch-test (norme EN 1071). Cette caractérisation a permis d'évaluer les conséquences du vieillissement hydrothermal par cycle de stérilisation sur l'adhérence du film d'alumine. Une charge croissante est appliquée par la pointe sur la surface de l'échantillon. Ce dernier se déplace sous la pointe à une vitesse donnée dans une direction de l'espace, générant une rayure. Le profil d'émission acoustique est enregistré. Après l'essai, la rayure est observée au microscope optique. En fonction de la charge appliquée, plusieurs modes de fissures peuvent apparaitre au cours d'une même rayure. Le déplacement de la pointe étant directement lié à la charge, il est possible de corréler l'apparition d'un mode de fissure avec la charge correspondante, appelée charge critique.

L'appareil utilisé est un CSM Revetest Instruments. Les échantillons sont rayés avec une pointe diamant de forme sphérique de 200 µm de diamètre, avec un angle au centre de 120°. La vitesse de chargement de l'échantillon sous la pointe est conservée constante à 15 $N.min^{-1}$. La charge appliquée varie de 1 à 30 N, respectivement du début à la fin de la rayure, sur une distance de 4 mm.

II.1.6.7 Vieillissement en autoclave et analyse titrimétrique pour la mesure de la résistance hydrolytique.

La propriété barrière est évaluée par la mesure de résistance hydrolytique. La méthode choisie est l'analyse titrimétrique définie par la Pharmacopée Européenne [10].

La mesure de résistance hydrolytique est effectuée sur des flacons non revêtus et revêtus. Les flacons sont nettoyés à l'eau ultra-pure dans un premier temps. Ils sont ensuite remplis d'eau ultra-pure jusqu'à 90 % de leur capacité maximale et sont placés sur une plateforme dans un autoclave (GETINGE) pendant 60 ± 1 minutes à 121 ± 1 °C sous une pression de 2 bar absolu. De l'eau ultra-pure est également introduite au fond de la cuve de l'autoclave. Pendant l'essai, les ions alcalins du verre (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+},…) sont relargués

dans l'eau en contact. Tous les cations hydrolysables (les alcalins et les alcalino-terreux, mais également les métalloïdes comme le silicium et l'aluminium) sont titrés. Par exemple, pour le sodium dans la solution aqueuse, les ions Na^+ sont hydrolysés et le nombre de moles de Na^+ est équivalent à celui des ions HO^-. Le relargage d'ions alcalins en solution provoque une augmentation du pH.

Après refroidissement, les flacons stérilisés sont prélevés et leur contenu E_1 est collecté dans une éprouvette jusqu'à atteindre un volume total de 100,0 mL puis versé dans un erlenmeyer. Dans une fiole identique à la précédente, le même volume d'eau ultra-pure E_2 est introduit comme blanc. Dans chaque fiole, un volume de 0,2 mL de solution de rouge de méthyle (Carlo Erba) est ajouté pour 100 mL de solution. Il s'agit d'un indicateur coloré rouge pour un pH inférieur à 4,4 et jaune pâle pour un pH supérieur à 6,2.

L'acide chlorhydrique HCl (Chimie Plus) concentré à 0,01 M, contenu dans une burette, est utilisé pour titrer les ions alcalins relargués du verre dans l'eau. En solution, l'acide chlorhydrique est dissocié en ion hydronium et en ion chlorure par la réaction suivante :

$$HCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = H_3O^+_{(aq)} + Cl^- \qquad (II.3)$$

La réaction du titrage acido-basique, considérant les ions Na^+ et Cl^- comme spectateurs, est :

$$H_3O^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = 2\ H_2O_{(l)} \qquad (II.4)$$

Ainsi, le volume d'eau E_2 du blanc est d'abord titré avec de l'acide chlorhydrique. Cette étape permet de titrer les ions HO^- présents initialement dans l'eau avant le cycle en autoclave. Le volume d'acide chlorhydrique est relevé lorsque l'indicateur coloré en solution devient rose/rouge. Le volume d'eau E_1 en contact avec les flacons est titré avec la même solution acide. Ici, les ions HO^- présents dans l'eau avant le cycle d'autoclave et ceux formés exclusivement par le relargage de Na^+ sont titrés. L'acide chlorhydrique est ajouté jusqu'à ce que la couleur de la solution vire au rouge, c'est-à-dire dès que le pH de la solution devient acide et que le nombre de moles d'ions H_3O^+ est supérieur au nombre de moles de HO^-. Le nombre de moles de Na^+ relargué (égal au nombre de mole de HO^-) est donc déduit de la différence de volume d'acide chlorhydrique ajouté pour titrer l'eau en contact des flacons E_1

avec le volume d'acide pour titrer le blanc E_2. Les résultats de résistance hydrolytique sont exprimés en volume d'acide chlorhydrique concentré à 0,01 M, en millilitres (à 0,1 mL près). Plus ce volume est important, plus la concentration d'ions relargués est élevée, plus la résistance hydrolytique est faible.

II.1.6.8 Spectrométrie par torche à plasma.

Les analyses sont réalisées par spectrométrie d'émission optique par torche à plasma (ICP-OES) sur l'eau en contact avec les flacons non revêtus et revêtus après cycle de stérilisation. Elles permettent principalement de quantifier la concentration en ions alcalins, alcalino-terreux et en métaux de transition présents dans l'eau. Ces atomes sont ionisés dans un plasma à 7 000 °C. Les électrons des atomes excités émettent un photon lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, dont l'énergie ou la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. La lumière émise par le plasma est alors détectée et mesurée. Son intensité est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon étalon de concentration connue analysé dans les mêmes conditions

L'analyse spectrométrique est effectuée par un instrument Perkin Elmer Optima 7300 DV par l'entreprise SGD à Mers-les-Bains.

II.2. Modélisation du procédé : méthodes et techniques de calcul.

II.2.1. Equations de continuité, de conservation de la quantité de mouvement, bilan de chaleur et de conservation en transfert de matière.

L'utilisation d'un code CFD (Computational Fluid Dynamics) permet la résolution numérique des équations de Navier-Stokes relatives aux écoulements de fluide et celles représentant les phénomènes locaux de transfert d'énergie et de matière. Elles constituent, en deux dimensions, un système de 4+N équations différentielles qui sont:

- l'équation de continuité ;
- les équations de conservation de la quantité de mouvement ;
- l'équation de la chaleur ;
- N équations de conservation de la masse pour chacune des N espèces gazeuses mises en jeu dans les réactions de décomposition du TIA en alumine.

La forme généralisée de ces équations, pour une variable ϕ donnée, est :

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + div(\rho\vec{v}\varphi) = div(\Gamma\overrightarrow{grad\varphi}) + q_{\varphi} \qquad \text{(II.5)}$$

avec ρ la masse volumique du mélange gazeux (en $kg.m^{-3}$), $\vec{v}$ le vecteur vitesse (dont la norme est exprimée en $m.s^{-1}$) et Γ le coefficient de diffusion (en $m^2.s^{-1}$). Le premier terme correspond au transfert en régime transitoire ou d'accumulation de la variable φ au cours du temps, le second au transport de la variable φ par convection, le troisième à son transport par diffusion et le dernier à un terme source [117].

La résolution de ces équations permet de calculer le champ de pression, de vitesse d'écoulement, de température et de concentration de chaque espèce gazeuse ainsi que la vitesse de dépôt. Toutes ces équations différentielles sont détaillées en Annexe 4, en considérant un mélange gazeux compressible et des coefficients de diffusion non constants. Le rayonnement a été négligé.

Il y a autant d'équations de conservation en transfert de matière que d'espèces présentes. Toutes ces équations comportent un nombre assez important d'inconnues. Pour résoudre ce système, il est nécessaire d'identifier des équations supplémentaires. Les vitesses de réactions chimiques peuvent être reliées aux concentrations des espèces par des lois cinétiques de sorte que le nombre d'équations de conservation soit égal au nombre d'inconnues.

Le dessin et le maillage du réacteur puis les simulations ont été réalisées en utilisant le code de Mécanique des Fluides Dynamique (ou Computational Fluid Dynamic CFD) Fluent 15.0 de la suite ANSYS.

II.2.2. Définition de la géométrie.

La première étape consiste à dessiner à l'aide d'un logiciel de CAO la géométrie du réacteur. Elle va définir le domaine spatial fermé dans lequel seront résolues les équations de transfert. La géométrie est présentée dans la Figure II.13. Les éléments constituant le réacteur, c'est-à-dire le tube en quartz, la buse, le flacon et le porte-flacon sont représentés à partir des cotes de chaque objet. Tous ces éléments sont cylindriques et coaxiaux, le réacteur présente donc un axe de symétrie de révolution. Le domaine spatial de résolution des équations alors considéré est une surface élémentaire définie par une demi-coupe transverse du réacteur en deux dimensions.

II.2.3. Maillage de la géométrie.

Le domaine continu, défini par la géométrie, est ensuite discrétisé spatialement par un maillage. Le domaine est décomposé en une « mosaïque » d'éléments de géométrie élémentaire juxtaposés appelés mailles. Chaque cellule représente un volume fini à l'intérieur duquel les valeurs des variables calculées sont considérées uniformes. Les cellules sont délimitées par des frontières définies par le maillage. Les équations sont résolues aux nœuds du maillage. Une interpolation permet, à partir de la résolution discrète des équations dans chaque maille, d'obtenir une solution sur la totalité du domaine spatial [118].

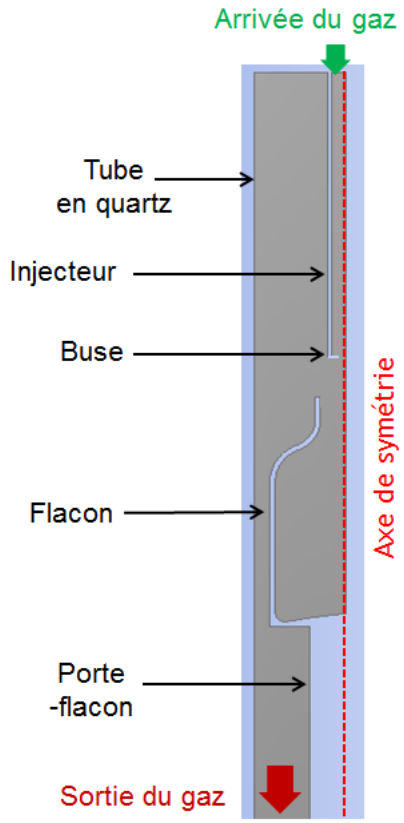


Figure II.13 : Dessin bidimensionnel d'une demi-coupe transverse du réacteur. Il correspond au domaine spatial à l'intérieur duquel sont résolues les équations.

Le maillage est une étape importante pour s'assurer de la validité des simulations. La densité et la qualité du maillage influe sur la convergence, la précision de la solution et sur le temps de calcul. Un maillage structuré, composé en deux dimensions de cellules quadrilatères est préféré à un maillage non structuré qui est créé à partir de cellules quadrilatères et triangulaires. Les différents types de maillage sont exposés en Figure II.14. Un maillage structuré permet un temps de calcul relativement plus court, et généralement un meilleur contrôle de la densité et de la qualité des mailles. Les principaux critères de qualité du maillage sont la valeur de la distorsion de chaque maille, définie par le rapport entre les angles maximum et minimum entre les arêtes d'une même maille et d'autre part le rapport d'aspect, qui correspond, pour un quadrilatère, au rapport des longueurs de la plus grande arête sur la plus petite pour une maillé donnée. Ainsi, un maillage composé d'un nombre important de mailles distordues et/ou avec un rapport d'aspect élevé sera de moins bonne qualité [118,119].

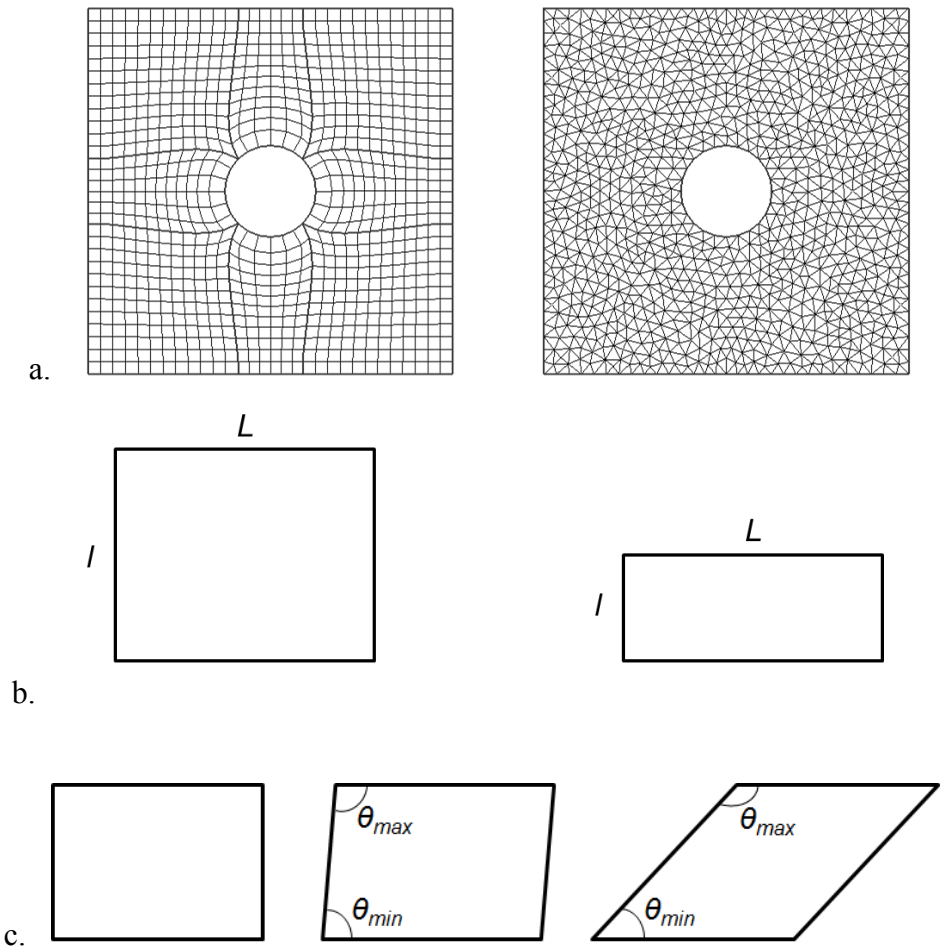


Figure II.14 : Discrétisation spatiale d'une même géométrie (a) avec un maillage structuré (gauche) et avec un maillage non-structuré (droite). Représentation de deux mailles en 2D (b) avec un rapport d'aspect faible (gauche) et un rapport d'aspect élevé (droite). Représentation de trois mailles en 2D (c) sans distorsion (gauche), avec une légère distorsion (milieu) et avec une forte distorsion (droite). Le rapport d'aspect et la distorsion caractérisent la qualité du maillage.

De plus, la densité de mailles dans l'ensemble du domaine spatial doit être suffisamment importante pour obtenir une solution des équations correcte et réaliste. Cependant, un maillage fin de la totalité du volume, impliquant un nombre de mailles important augmente le temps de calcul sans apporter de valeur ajoutée à la simulation. A l'extrême, un maillage trop fin pourra générer de la diffusion numérique, qui est un artefact de calcul lié au maillage.

Un exemple de maillage préliminaire du domaine généré par le logiciel de maillage de Fluent est montré en Figure II.15, avec une vue générale (à gauche) et une vue rapprochée du maillage à proximité de la buse (en haut à droite), de la bague (au milieu à droite) et du coin au fond du flacon (en bas à droite).

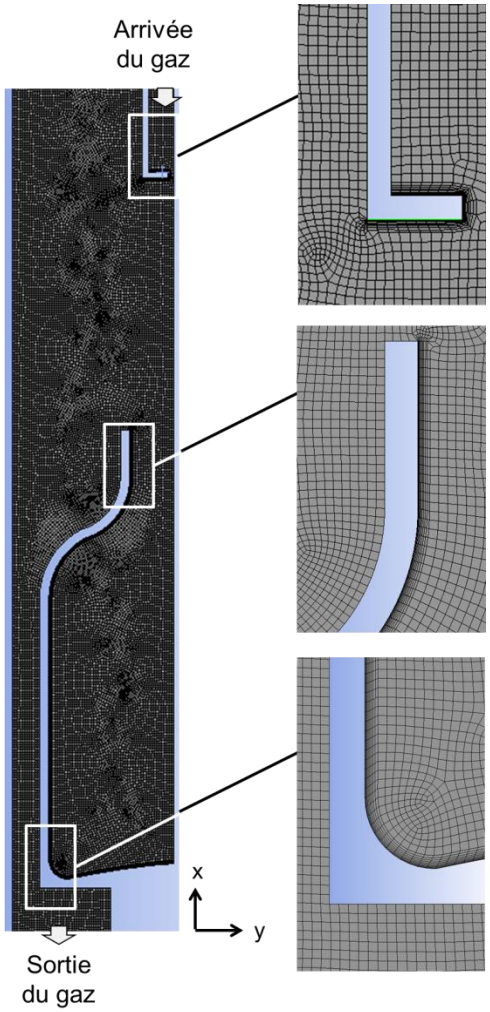


Figure II.15 : Illustrations du maillage préliminaire de la demi-coupe transverse du réacteur.

Le maillage est resserré à proximité des parois pour estimer au mieux les phénomènes de transfert dont dépend la réaction de décomposition sur la paroi du TIA en alumine. Il est primordial de s'assurer en particulier que l'épaisseur de la couche limite de diffusion des espèces à proximité des parois est grande devant la somme des épaisseurs des premières mailles. La Figure II.16 montre le profil de la fraction molaire de TIA sur une section horizontale à mi-hauteur du flacon, entre les parois et l'axe de symétrie. Chaque point de la courbe correspond à une maille. L'épaisseur de la couche limite peut être définie par la distance à partir de laquelle le gradient de concentration d'une espèce du gaz est très faible ou nul. La couche limite s'établit ici entre la paroi du flacon et l'axe de symétrie. Sur la courbe de la Figure II.16, le nombre de maille est grand et l'épaisseur de chaque maille (la distance entre deux points) est faible devant l'épaisseur de la couche limite de diffusion du TIA. Cette étude permet de valider la densité de mailles acceptables à proximité des parois.

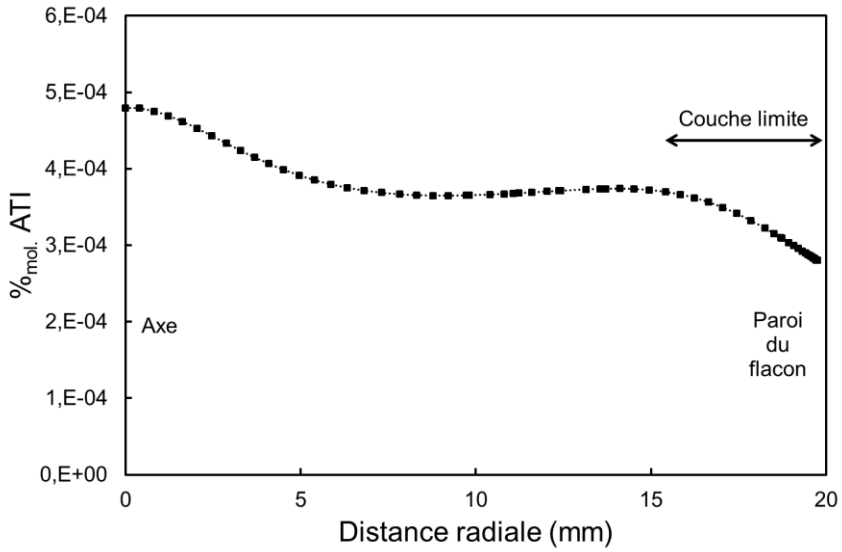
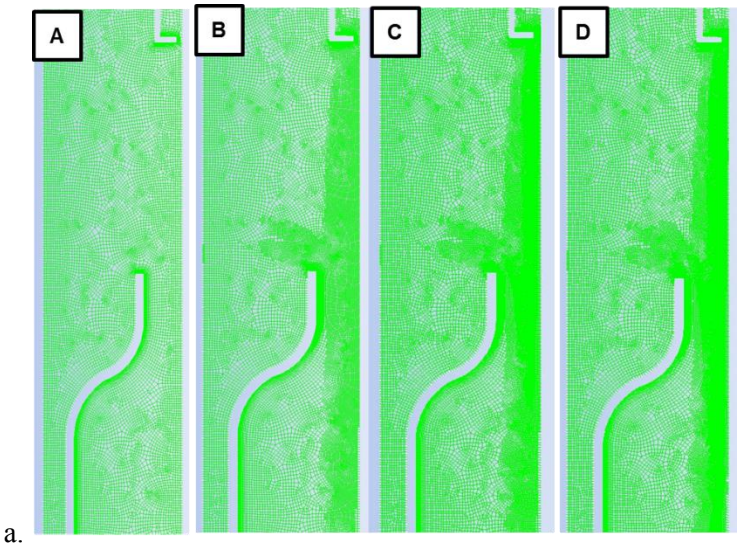


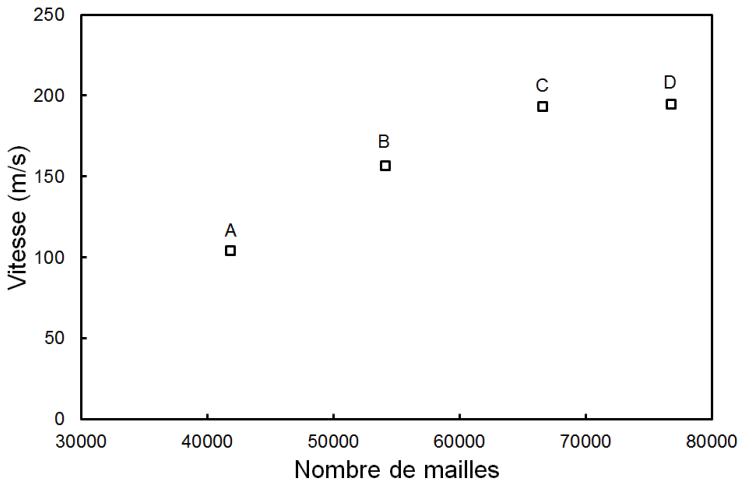
Figure II.16 : Evolution de la fraction molaire de TIA à une hauteur du flacon de 10 mm en fonction de la distance radiale, entre la paroi interne et l'axe de symétrie pour étudier l'épaisseur de la couche limite de diffusion, pour la configuration du *Dépôt B*. Chaque point représente un nœud du maillage et la distance entre deux nœuds correspond à l'épaisseur de la maille.

Il est nécessaire avant tout calcul de vérifier l'indépendance de la densité de maillage sur les résultats simulés. En général, le maillage doit être raffiné dans les régions présentant de forts gradients pour obtenir une solution suffisamment résolue qui décrit de manière réaliste les phénomènes de transfert. De manière systématique, il est nécessaire d'analyser l'évolution d'une grandeur calculée en fonction du nombre de mailles. L'indicateur utilisé ici est la vitesse de la phase gazeuse. Un maillage fin doit permettre d'obtenir une meilleure résolution de la masse volumique et de la viscosité de la phase gazeuse, propriétés qui ont une influence sur la vitesse de l'écoulement. La vérification de l'indépendance de la densité du maillage est présentée pour une seule configuration du réacteur, mais cette étape a été réalisée de manière récurrente pour chaque configuration simulée.

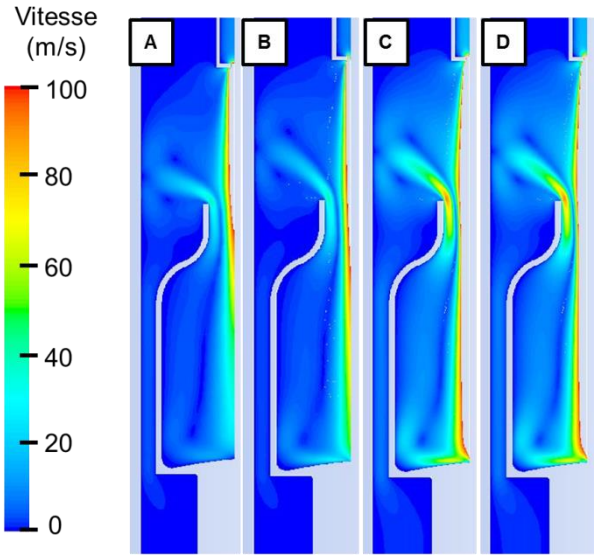
Le maillage est alors raffiné successivement, à partir du maillage initial A, présenté également en Figure II.15, jusqu'à ce que la vitesse du gaz n'évolue plus avec l'augmentation du nombre de mailles. La région raffinée correspond principalement à celle entre la sortie de la buse et l'entrée du flacon, dans laquelle se trouvent de forts gradients. La Figure II.17a montre le raffinement successif du maillage A (41 799 mailles) en maillages B (54 111 mailles), C (66 576 mailles) puis D (76 737 mailles). La Figure II.17b présente l'évolution de la vitesse calculée de la phase gazeuse entrante sur l'axe de symétrie à mi-hauteur du flacon en fonction du nombre total de mailles pour les maillages A, B, C et D.



a.



b.



c.

Figure II. 17 : Evolution de la densité de maillage dans une région à forts gradients entre la buse et le flacon (a). Influence du nombre de mailles sur la vitesse de la phase gazeuse entrante sur l'axe de symétrie à mi-hauteur du flacon (b) et sur le champ des vitesses calculées à l'intérieur du réacteur (c).

En augmentant d'abord le nombre de mailles du maillage A pour générer le maillage B, puis du maillage B pour former le maillage C, la vitesse calculée de la phase gazeuse entrante augmente. Pour ces trois maillages, cette grandeur calculée est donc dépendante de la densité de mailles. La densité de mailles est insuffisante pour que la solution calculée soit indépendante du maillage. Par contre, en augmentant le nombre de mailles du maillage C pour générer le maillage D, la vitesse calculée du gaz est sensiblement égale (respectivement 193 et 195 $m.s^{-1}$).

Le maillage C est donc le maillage qui sera utilisé : en effet, le maillage B n'est pas suffisamment dense pour que la solution calculée soit indépendante du maillage, et le maillage D, plus dense ne modifie pas la solution par rapport à celle calculée à partir du maillage C qui comporte moins de mailles. La Figure II.17c montre l'influence de la densité de mailles pour les maillages A, B, C et D sur le profil d'écoulement du gaz à l'intérieur du flacon. Pour un maillage relativement moins dense comme les maillages A et B, la vitesse calculée est sous-estimée notamment dans l'axe, au fond et à la sortie du flacon. Pour les maillages C et D suffisamment denses, les vitesses calculées sont plus élevées et les profils d'écoulement du gaz sont similaires. A l'issue de cette étude, les simulations dans cette configuration du réacteur sont réalisées sur un volume constitué de 66 576 mailles. Pour les autres configurations du réacteur qui ont été simulés, le maillage est composé de 48 638 (Dépôt A) et 100 620 mailles (Dépôt C).

II.2.4. Résolution des équations sous Fluent.

Devant la complexité des équations aux dérivées partielles présentées dans le paragraphe II.2.1, la résolution par une approche numérique est nécessaire. Elle est effectuée avec le code CFD Fluent par la méthode des volumes finis. Il s'agit d'une méthode intermédiaire entre la méthode aux différences finies pour laquelle les équations sont discrétisées, et la méthode des éléments finis pour laquelle les solutions sont approchées. C'est une méthode robuste qui permet en particulier de traiter des termes sources complexes et non-linéaires [118].

La première étape consiste à discrétiser la totalité du domaine spatial de calcul en un nombre suffisant de volumes finis élémentaires juxtaposés appelés mailles. Les équations de Navier-Stockes sont résolues dans des volumes de contrôle dont le centre est le nœud des

mailles. La Figure II.18 présente un volume de contrôle centré sur un nœud du maillage et les termes de flux aux interfaces. Les termes de flux sont intégrés sur les quatre interfaces du volume de contrôle quadrilatère puis sommés et le terme source est intégré sur le volume. Les conditions aux limites locales, aux interfaces, sont les valeurs des variables qui ont été calculées dans les mailles voisines. Pour chaque terme de flux, les variables des équations de conservation sont ensuite approximées. Puis elles sont stockées au centre du volume, au niveau du nœud de maillage, et interpolées aux faces du volume de contrôle selon un schéma de discrétisation. Il en résulte des équations algébriques linéaires. Une solution pour chaque variable sur l'ensemble du domaine est obtenue par interpolation des solutions en chaque nœud du maillage [118].

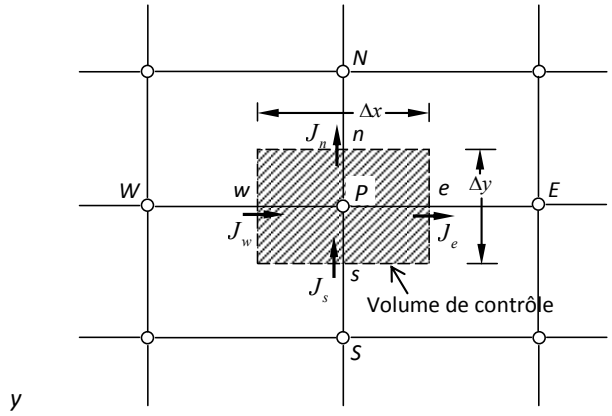


Figure II. 178 : Volume de contrôle centré sur un nœud du maillage et termes de flux intégrés aux interfaces pour un écoulement bidimensionnel.

Les équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement (QDM) en deux dimensions génèrent trois équations à trois inconnues : la pression et les deux composantes de la vitesse d'écoulement du gaz. Pour résoudre numériquement de façon séquentielle ces trois équations, un algorithme est utilisé pour coupler les variables pression-vitesse. L'algorithme SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) est choisi dans cette étude. L'équation de conservation de la QDM est résolue en fixant la valeur du gradient de pression pour discrétiser les vecteurs vitesses. La solution du champ des vitesses est injectée dans l'équation de continuité pour calculer le gradient de pression. Celui-ci est comparé avec la valeur de gradient de pression fixé initialement, puis réinjecté dans l'équation de conservation de la QDM. Les équations de l'énergie et de conservation de la matière sont ensuite résolues.

La résolution numérique des équations est effectuée par une méthode itérative selon laquelle le même algorithme est répété pendant un nombre d'itérations tendant vers l'infini jusqu'à la convergence asymptotique de la solution. La convergence est déterminée par l'évolution des résidus, qui sont la différence entre la solution d'une variable à l'itération n-1 (ou solution approchée) et la solution à l'itération n (ou solution exacte). La convergence renseigne sur le degré d'équilibre des équations. La solution est considérée avoir convergé lorsque l'ensemble des résidus pour chaque variable tend vers un plateau asymptotique [118].

II.2.5. Définition des hypothèses et conditions aux limites.

Pour permettre la résolution des équations différentielles, il est nécessaire au préalable de définir des conditions aux limites aux frontières du domaine spatial de calcul. Des hypothèses sont également exprimées pour simplifier le système d'équations et diminuer le temps de calcul. Les calculs sont effectués en régime stationnaire car le temps du régime transitoire simulé est négligeable devant la durée du dépôt. Le terme d'accumulation au cours du temps pour chaque équation est donc nul. Le mélange des espèces gazeuses est assimilé à un gaz parfait, qui suit l'équation d'état:

$$P.V = n.R.T \tag{II.6}$$

avec P la pression du gaz (en Pa), V le volume occupé par le gaz (en m^3), n la quantité de matière (en mole), R la constante universelle des gaz parfaits (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) et T la température absolue (en K). La masse volumique de chaque espèce est calculée à partir de l'équation des gaz parfaits.

Le mélange de gaz est compressible, ce qui signifie que pour un volume fermé et une température constants, une augmentation de la quantité de matière se traduit par une augmentation de la pression totale dans le volume. Cette hypothèse est validée par le calcul du nombre de Mach dans le diazote gazeux, qui est l'espèce majoritaire. Le nombre de Mach établit le rapport entre la vitesse de l'écoulement d'un fluide et la vitesse du son dans ce fluide :

$$\mathbf{Ma} = \frac{v}{c} = v.\sqrt{\frac{\rho}{\gamma p}} \tag{II.7}$$

avec c la vitesse du son dans l'azote gazeux (en $m.s^{-1}$) et γ le coefficient adiabatique de l'azote gazeux, qui est le rapport des capacités calorifiques molaires isobare c_p et isochore c_v, égal à 1,4 [120]. Le fluide est considéré compressible lorsque le nombre de Mach est supérieur à 0,3, incompressible sinon. Pour les vitesses élevées en sortie de la buse à 5 Torr, le nombre de Mach est de l'ordre de 1,4, ce qui justifie l'hypothèse d'un gaz compressible.

L'écoulement du gaz est considéré laminaire. Cette hypothèse est vérifiée par le calcul du nombre de Reynolds, défini par l'équation suivante :

$$\mathbf{Re} = \frac{\rho v L}{\eta} \tag{II.8}$$

avec ρ la masse volumique du mélange de gaz (en $kg.m^{-3}$), v la vitesse (en $m.s^{-1}$), L une dimension caractéristique (ici le diamètre de sortie de la buse) et η la viscosité dynamique du mélange de gaz (en Pa.s). Il compare les forces d'inertie aux forces visqueuses. Le nombre de Reynolds maximum, calculé au niveau de l'orifice en sortie de la buse où la vitesse est la plus élevée, est égal à 525. Cette valeur est suffisamment faible pour considérer que l'écoulement est laminaire.

Les propriétés de chaque espèce gazeuse, comme le coefficient de diffusion, la conductivité thermique, la viscosité sont calculées à partir de la théorie cinétique des gaz. Cette théorie permet de décrire des caractéristiques macroscopiques d'un gaz à partir du déplacement et des interactions microscopiques des particules qui le compose. Elle fait l'hypothèse que :

- les molécules sont des sphères de diamètre négligeable devant les distances inter-moléculaires, et réparties uniformément dans le volume considéré.
- les molécules entrent uniquement en collision entres elles et avec les parois du réacteur avec des chocs de type élastique.
- la trajectoire des molécules est rectiligne, sans direction préférentielle dans le volume.

Les interactions entre molécules décrites dans la théorie cinétique des gaz sont régies par des calculs statistiques de collision et par les paramètres de Lennard-Jones ε et σ. Ces deux paramètres sont respectivement le potentiel d'énergie d'équilibre et la distance pour laquelle les forces d'attraction et de répulsion entre deux molécules semblables sont égales. Ils sont constants et propres à chaque atome ou molécule. Les paramètres de Lennard-Jones

pour le diazote et l'eau ont été sélectionnés dans la base de données de Fluent alors que ceux du cyclohexane et du propylène proviennent de tables définies par Bird et al. [121]. Les paramètres de Lennard-Jones du TIA ne sont pas donnés dans la littérature ; les paramètres du n-décane, une molécule simple avec un nombre semblable d'atomes de carbone, ont donc été utilisés à la place. La fraction molaire du TIA dans le mélange gazeux étant faible, une erreur de quelques pourcents sur ces valeurs ne doit pas affecter les résultats des simulations. Une loi de mélange permet ensuite de calculer les propriétés de la phase gazeuse. En particulier, la loi de Chapman-Enskog est utilisée pour calculer le coefficient de diffusion du mélange gazeux.

Un modèle cinétique a été implémenté dans le code de calcul pour simuler le dépôt d'alumine à partir du TIA. Seule la réaction globale de décomposition du TIA en alumine sur les parois est considérée. Les réactions en phase gazeuse, si elles existent, ne sont pas modélisées. La chaleur dégagée par la réaction de surface est négligeable devant la chaleur générée par le système de chauffage par induction. La réaction hétérogène globale apparente de décomposition du TIA est [80] :

$$[Al(OC_3H_7)_3]_{4\,(g)} \rightarrow 2\ Al_2O_{3\,(s)} + 12\ C_3H_{6\,(g)} + 6\ H_2O_{\,(g)} \qquad \text{(II.9)}$$

où g et s précisent respectivement que les espèces sont gazeuse ou solide. La molécule de TIA est considérée dans sa forme tétramère en phase gazeuse. La loi cinétique de la réaction apparente hétérogène est régie par l'équation décrite par Hofman et al. [122] :

$$R_{si} = k_0.\exp(-\frac{E_a}{RT}).[TIA]^n \qquad \text{(II.10)}$$

avec R_{si} la vitesse de réaction (en $kg.m^{-2}s^{-1}$), k_0 un facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation (en $J.mol^{-1}$), T la température (en K), [ATI] la concentration de TIA (en $mol.m^{-3}$) et n l'ordre de réaction apparent. Les paramètres cinétiques utilisés sont issus de l'étude de Vergnes et al. [88] menée dans un réacteur à murs chauds horizontal sur substrats de silicium à 5 Torr pour des températures comprises entre 450 et 500 °C. Ces paramètres sont:

$$k_0 = 5{,}81\ 107\ kg.m^{2.5}.(mol^{-1.5}s^{-1})$$
$$E_a = 78{,}1\ kJ.mol^{-1}$$
$$n = 1{,}5$$

Les conditions aux limites imposées en entrée de réacteur, c'est-à-dire à l'extrémité haute de l'injecteur sont un débit massique de gaz et les fractions molaires de TIA, de cyclohexane et d'azote fixées aux valeurs d'entrée. Ces valeurs sont calculées à partir de la concentration en TIA de la solution, du débit de solution injecté puis évaporé et des débits massiques de gaz vecteur, générés par le système DLI. La température du gaz en entrée est fixée à 200 °C.

En sortie de réacteur, les conditions aux limites sont la pression totale fixée, correspondant à la pression opératoire de 666 Pa (5 Torr), et la température du gaz en sortie, imposée à 250 °C. Les conditions de Danckwerts sont choisies pour les concentrations des espèces en sortie, avec des densités de flux diffusif nulles.

La cinétique de réaction apparente de décomposition du TIA est appliquée sur les parois du tube en quartz, du flacon et de l'injecteur. La densité de flux massique de chaque espèce sur les parois est supposée égale à celle générée par la cinétique de réaction hétérogène. Le profil thermique mesuré expérimentalement est imposé comme conditions aux limites aux parois du flacon, afin de permettre la résolution de l'équation de l'énergie. Il est déterminé en imposant une température de consigne de 480 °C au point situé en contact de la paroi externe sous le flacon et dans l'axe sous un débit d'azote total égal à celui utilisé en conditions de dépôt. Un thermocouple permet de mesurer le profil thermique sur les parois latérales du flacon. La température du gaz sur l'axe de symétrie a aussi été mesurée. Les valeurs expérimentales de température en plusieurs points du flacon et le champ de température calculé à l'intérieur du réacteur à partir du profil thermique expérimental sont présentées respectivement en Figure II.19a et Figure II.19b. Il est important de noter qu'à partir de valeurs de température discrètes aux parois, le modèle génère un champ de température dont les valeurs sont proches de celles mesurées expérimentalement, notamment dans la partie inférieure du flacon. Les valeurs expérimentales de température à hauteur de la bague et en sortie de la buse sont supérieures à celles simulées. Il est possible qu'à cet endroit le thermocouple soit légèrement désaxé et que la température mesurée soit surestimée.

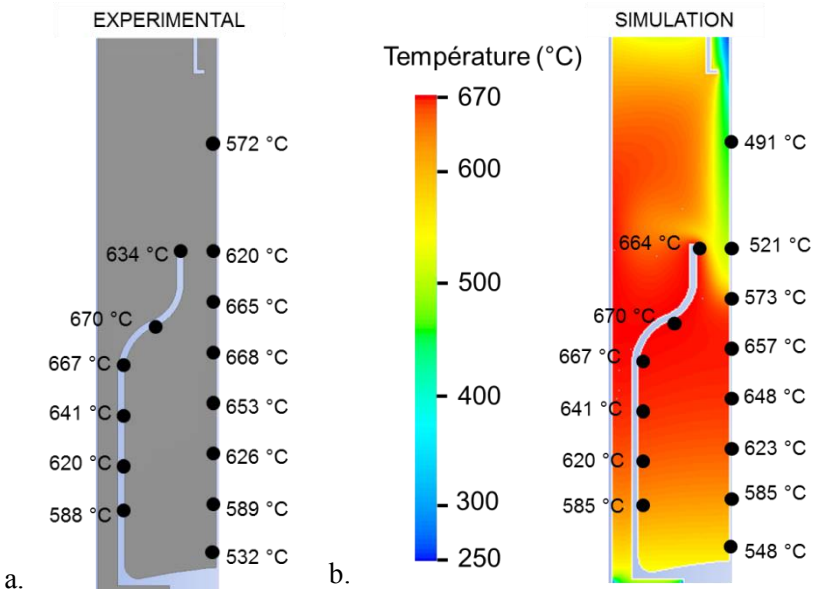


Figure II. 19 : Températures mesurées à l'intérieur du flacon sur les parois et dans l'axe avec un thermocouple dans la configuration C (a). Champ de température correspondant simulé par le modèle à partir du profil thermique appliqué comme conditions aux limites sur les parois (b).

La cinétique chimique de la réaction et le profil thermique aux parois sont décrits dans des sous-programmes (macro) rédigés en langage C, et imposés comme conditions aux limites au code CFD. De plus, une condition de non-glissement est utilisée, qui suppose que la vitesse d'écoulement aux parois est nulle. Sur l'axe de symétrie, des conditions de Danckwerts ont été appliqués à la pression, la vitesse d'écoulement, la température et aux concentrations.

Conclusions.

Un réacteur DLI-MOCVD a été conçu et réalisé pour l'application d'un revêtement barrière d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon en verre de Type III. Ce réacteur répond au cahier des charges industriel, notamment en représentant l'environnement du flacon sur une ligne de production et en atteignant des vitesses de dépôt de l'ordre de grandeur des cadences de production. La technologie d'injection liquide directe DLI a été adoptée pour le transport du TIA. Elle apporte de la stabilité au procédé en lui conférant un meilleur contrôle des débits massiques de précurseur et de l'évaporation. Elle génère des débits de gaz élevés pour que l'apport de TIA dans le flacon induise de fortes vitesses de

dépôt de la couche déposée. Contrairement à la technologie de transport par bullage, le précurseur est dissout dans un solvant. Une analyse conjointe a été réalisée pour sélectionner le cyclohexane comme solvant qui présente le meilleur compromis parmi des critères de stockage et de manipulation, de dissolution, d'injection, d'évaporation, de toxicité, de coût et de stabilité.

Les flacons revêtus dans ce réacteur ont ensuite été étudiés. Des techniques de caractérisation ont été définies pour analyser la nature, la structure, la microstructure et les propriétés, en particulier en surface, de la couche mince d'alumine déposée. La méthode de mesure de la résistance à la diffusion des ions alcalins a été décrite pour évaluer la performance barrière des couches d'alumine.

Un modèle numérique du réacteur a également été conçu pour décrire les phénomènes de transfert à l'intérieur du réacteur et du flacon. Il tient compte de la réaction globale de surface de décomposition du TIA et du profil thermique aux parois du flacon. Les équations différentielles de conservation sont discrétisées aux nœuds d'un maillage et résolues pour représenter les vitesses d'écoulement de gaz, les champs de pression, de température et de concentration de chaque espèce chimique ainsi que la vitesse de dépôt. Les résultats des simulations des dépôts doivent permettre d'optimiser la configuration du réacteur et guider dans le choix des conditions opératoires. Les outils expérimentaux et numériques qui viennent d'être détaillés seront appliqués au chapitre suivant pour l'élaboration et la caractérisation de revêtements d'alumine sur les flacons et à la modélisation de ce procédé, à une pression totale de 5 Torr.

Chapitre III :
MOCVD d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon à 5 Torr : Expériences et simulations.

III.1. Dépôts sur substrats de silicium

Des couches minces d'alumine ont été déposées sur des substrats de silicium de dimension 10 x 10 mm (à partir de wafers de silicium Si(100) Sil'tronix) dans l'objectif de comparer la composition, la structure et la microstructure de films obtenus à partir de TIA en solution transporté par un système DLI, aux films analogues obtenus antérieurement à partir de TIA surfondu et évaporé par bullage. Cette étude permet en particulier d'évaluer les conséquences de l'utilisation d'un solvant, corps tiers supposé inerte chimiquement, sur les caractéristiques de la couche mince. Le substrat plan de silicium, plus approprié aux différentes techniques de caractérisation, est préféré à la surface concave du flacon en verre.

Les dépôts d'alumine ont été synthétisés dans un premier temps dans un réacteur horizontal à mur chaud équipé d'un bulleur dans lequel le TIA évaporé est transporté sous flux d'azote. Ce réacteur est décrit à plusieurs reprises dans la littérature [52,53,58]. La campagne de dépôts pour la définition des constantes k_0, E_a et n de la loi cinétique apparente de décomposition du TIA (Chapitre II) [88] a notamment été effectuée dans ce réacteur. Ensuite, le bulleur a été remplacé par un système DLI. La configuration du réacteur a été conservée pour comparer les caractéristiques des couches déposées dans une même enceinte, avec des conditions opératoires similaires, avec deux systèmes différents d'évaporation et de transport du TIA.

Les substrats de silicium ont été placés sur un support en acier inoxydable à l'intérieur d'un tube en quartz de 25 mm de diamètre et de 300 mm de longueur, chauffé par une résistance chauffante. Quatre dépôts ont été réalisés pour des températures de 360, 420, 490 et 560 °C pour le TIA transporté par DLI, et six dépôts ont été obtenus par bullage du TIA pour des températures de 420, 480, 520, 550 et 620 °C. Ces dépôts ont été réalisés à une pression fixée à 5 Torr. Le débit massique total de gaz est de 814 sccm et la fraction molaire de TIA en entrée est de $8{,}2.10^{-3}$. L'équipement DLI utilisé est une Vapbox (Kemstream®) dont les conditions opératoires sont comparables à celles utilisées pour le procédé DLI-MOCVD à l'intérieur de flacons en verre (Tableaux II.1 et II.2).

III.1.1. DLI-MOCVD de couches minces d'alumine : composition élémentaire

La composition des couches minces en fonction de la température de dépôt a été étudiée par EPMA pour la stœchiométrie de l'alumine (rapport atomique O/Al) et par XPS et EPMA pour la concentration de carbone. Les résultats sont présentés en Figure III.1. Les triangles bleus et les losanges verts correspondent au rapport O/Al pour des films d'alumine déposés respectivement par DLI et par bullage du TIA. Les ronds noirs indiquent la concentration en carbone déterminée par XPS de la couche d'alumine élaborée par DLI. Deux mesures complémentaires sur des films d'alumine obtenus par DLI-MOCVD sur flacon en verre sont représentées par les carrés rouges pour le rapport O/Al et des carrés blancs pour la concentration de carbone, mesurée par EPMA.

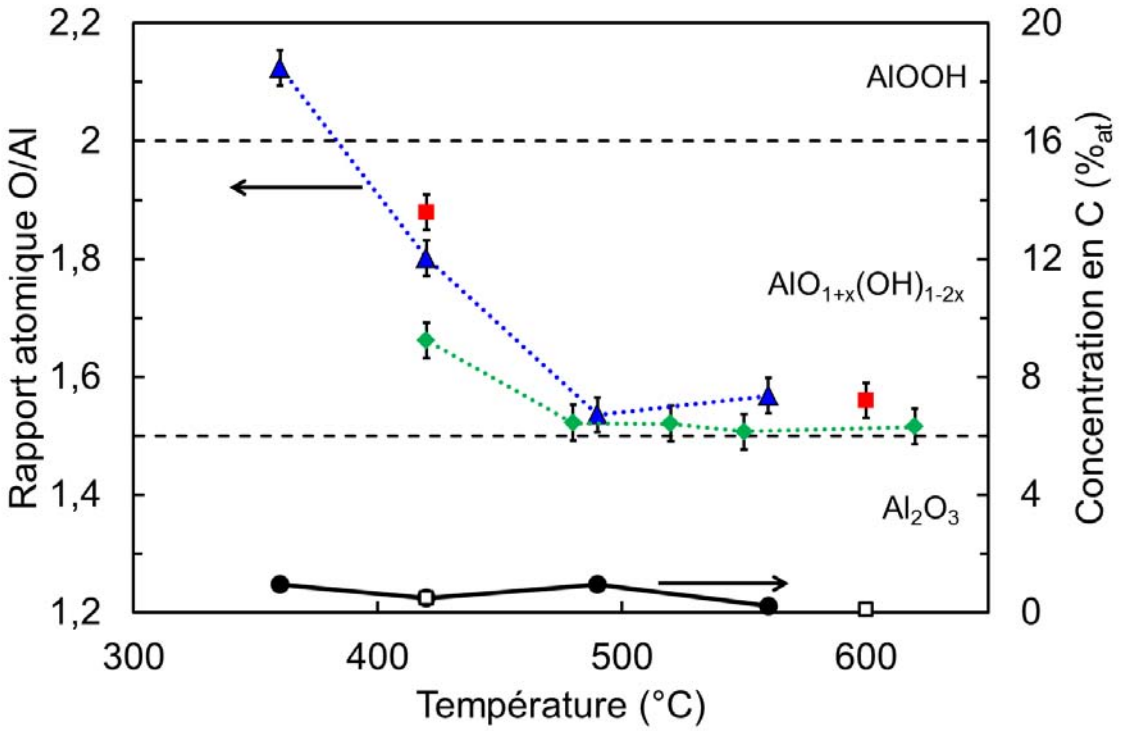


Figure III. 1 : Composition élémentaire des couches minces d'alumine déposées sur substrats de silicium en fonction de la température de dépôt. Rapports atomique O/Al (EPMA) pour des films élaborés par bullage de TIA (losanges verts) et par DLI du TIA dans les réacteurs horizontal (triangles bleus) et vertical (carrés rouges). Concentration en carbone pour des films élaborés par bullage de TIA (XPS, ronds noirs) et par DLI du TIA (EPMA, carrés blancs).

Dans ce diagramme, la composition de l'alumine stœchiométrique est représentée par un segment horizontal en pointillé qui coupe l'ordonnée à une valeur du rapport O/Al égale à 1,5. Le deuxième segment horizontal au niveau de la valeur du rapport O/Al égale à 2 indique la composition de la boehmite, l'oxyhydroxyde d'aluminium AlOOH. Pour un rapport compris entre 1,5 et 2, l'alumine est partiellement hydroxylée de la forme $AlO_{1+x}(OH)_{1-2x}$, x variant avec la température de dépôt.

Pour les films élaborés par bullage du TIA, de l'alumine partiellement hydroxylée est obtenue pour une température de 420 °C (rapports O/Al de 1,66), alors qu'entre 480 et 620 °C, l'alumine est considérée stœchiométrique (rapports compris entre 1,51 et 1,52). La température à partir de laquelle l'alumine devient stœchiométrique est comprise entre 420 et 480 °C. Des études précédentes réalisées dans notre équipe par Gleizes et al. [58] ont montré que la transition entre la phase d'alumine hydroxylée et la phase d'alumine stœchiométrique avait lieu à une température supérieure à 415 °C. Malgré tout, la température à partir de laquelle les couches d'alumine que nous avons déposées sont stœchiométriques semble plus élevée que celle indiqué par Gleizes et al. [58].

La même tendance de la composition de la couche en fonction de la température est observée pour les couches préparées par DLI-MOCVD. Les films déposés dans le réacteur horizontal à 360 et 420 °C présentent des groupements hydroxyle (rapports O/Al de 2,12 et 1,80) alors que les couches déposées à 490 et 560 °C sont relativement stœchiométriques (rapports O/Al de 1,54 et 1,57). La concentration de groupements OH diminue avec l'augmentation de la température de dépôt. Elle est cependant plus élevée que pour des couches élaborées par bullage du TIA. Les valeurs obtenues pour les dépôts par DLI dans le réacteur vertical, dans lequel les dépôts seront ensuite effectués sur des flacons en verre, pour des températures de 420 et 600 °C suivent cette tendance, avec des rapports O/Al égaux respectivement à 1,88 et 1,56. L'évaporation et le transport par DLI conduit donc à une concentration légèrement plus importante de groupements OH dans la couche d'alumine.

La concentration en carbone dans la couche d'alumine déposée sur substrat de silicium ou sur le flacon en verre, par bullage du TIA ou par DLI, est inférieure à 1 % pour toutes les températures de dépôt.

III.1.2. DLI-MOCVD de couches minces d'alumine : caractéristiques structurales

Les diagrammes DRX des couches d'alumine élaborées par DLI sur substrat de silicium Si(100) en fonction de la température de dépôt sont présentés en Figure III.2. Les principaux pics de diffraction de l'alumine γ y sont indiqués en noir (fiche JCPDS 10-425). Pour toutes les températures de dépôt, aucun pic de diffraction témoignant la présence d'une phase cristalline n'est détecté. Ainsi, les couches minces d'alumine élaborées entre 360 et 560 °C peuvent être considérées amorphes. Des résultats comparables ont été obtenus avec des couches minces d'alumine déposées par bullage du TIA [53]; [58].

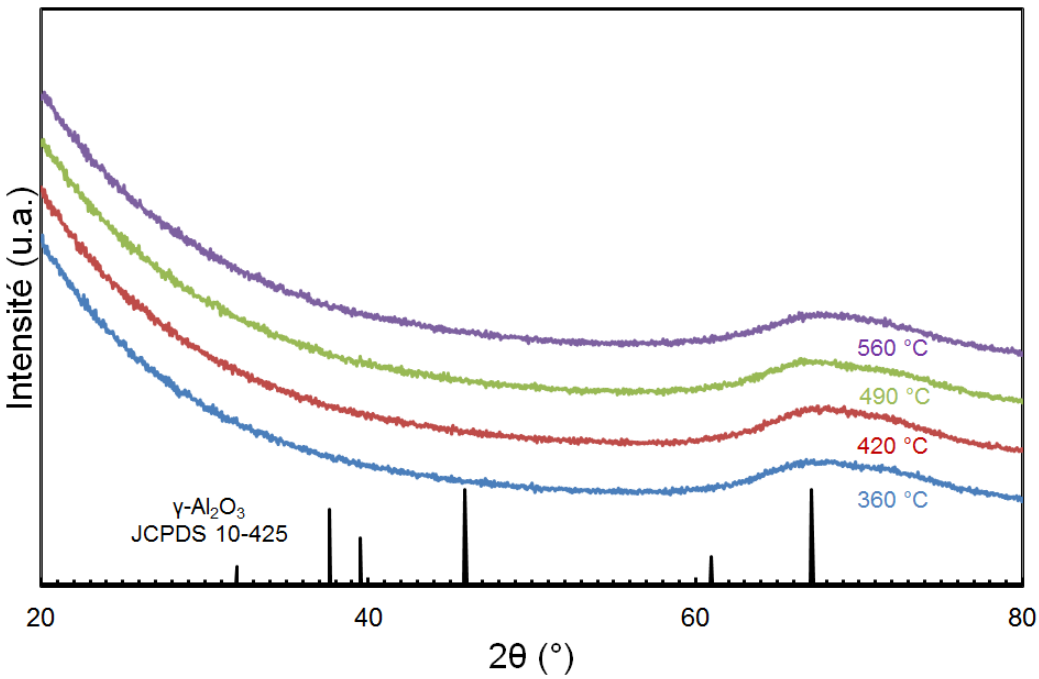


Figure III. 2 : Diagrammes DRX pour des couches d'alumine déposées à 360, 420, 490 et 560 °C à partir de la DLI du TIA. Le diagramme de l'alumine γ (JCPDS 10-425) est ajouté à titre de comparaison.

III.1.3. DLI-MOCVD de couches minces d'alumine : caractéristiques microstructurales

Les microstructures des couches minces d'alumine amorphe élaborées par DLI et par bullage à des températures respectivement de 480 et 520 °C sont observées par MEB-FEG en

mode d'électrons rétrodiffusés et exposées en Figure III.3. La couche mince déposée par bullage du TIA sur substrat de silicium est dense et lisse. Cette microstructure est comparable à celle observée dans la littérature [53]. Le film d'alumine élaboré par DLI présente une porosité plus élevée et une légère rugosité en surface. Il est composé de nodules d'une dizaine de nanomètres de diamètre superposés en colonne, entre lesquels se trouvent des nano-cavités.

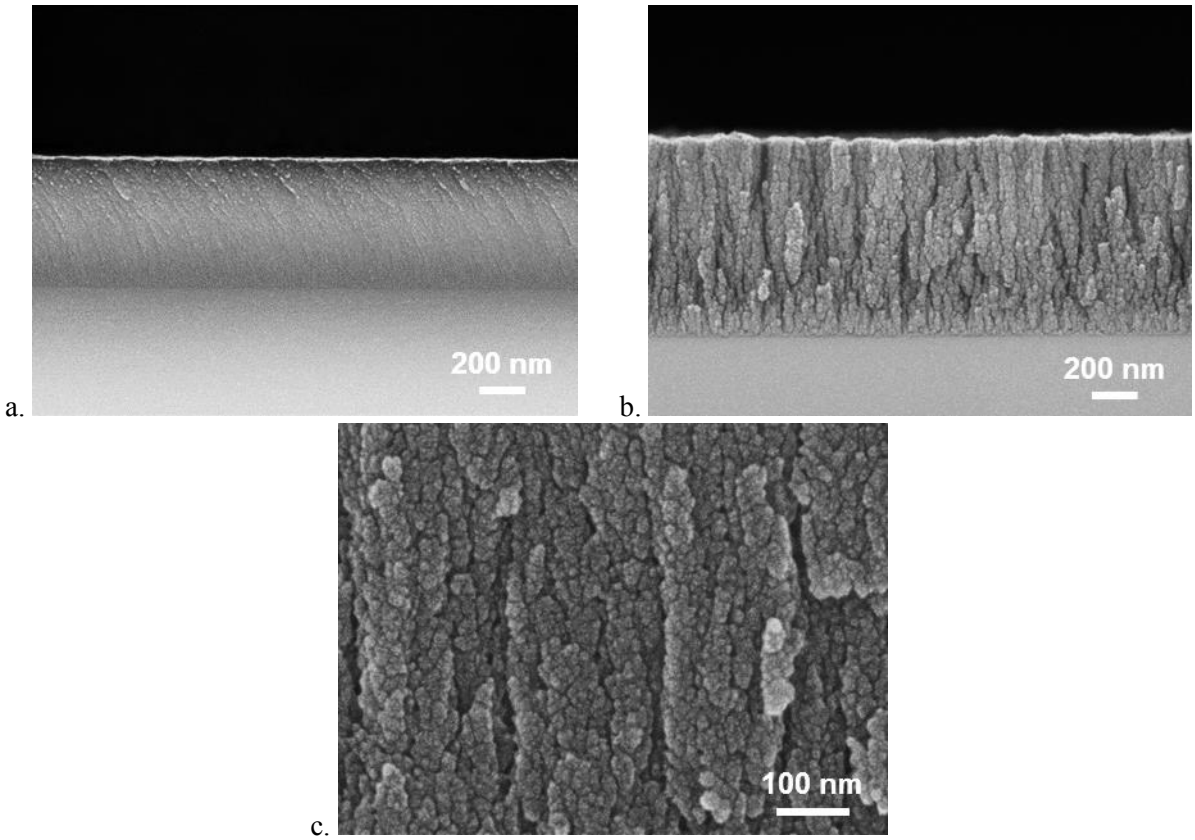


Figure III. 3 : Micrographies par MEB-FEG en mode d'électrons rétrodiffusés d'une coupe transverse de couches minces d'alumine amorphe déposées sur substrat de silicium, à 520 °C par bullage du TIA (a) et à 480 °C par DLI du TIA (b et c).

L'utilisation du cyclohexane pour l'évaporation et le transport du TIA et/ou d'une technique d'apport de matière pulsé par la DLI engendre des modifications dans la composition et la microstructure de la couche déposée. Les films d'alumine obtenus par DLI sont plus poreux, avec de très fins grains et légèrement plus rugueux que ceux élaborés par bullage du TIA. Des groupements hydroxyles sont encore présents en concentration importante dans des couches déposées par DLI à 420 °C alors que leur concentration est plus faible dans des couches déposées par bullage du TIA à 420 °C. Dans la suite de l'étude, pour

déposer une couche d'alumine amorphe et stœchiométrique, la température du flacon en verre est fixée à 480 °C sur le centre de la surface externe au fond du flacon (voir chapitre II).

III.2 Dépôts préliminaires sur flacons entiers

Des dépôts préliminaires ont été réalisés sur des flacons en verre dans le réacteur vertical à mur chaud, dont la configuration et les conditions opératoires sont précisées au Chapitre II. Une première campagne a été effectuée pour évaluer l'influence du débit total du gaz vecteur (N_2), composé du débit de gaz de mélange et du débit de gaz de dilution, sur les caractéristiques des couches minces d'alumine. Les conditions opératoires explorées dans cette campagne pour ces *Dépôts P1, P2 et A* sont présentées dans le Tableau III.1 :

Tableau III. 1 : Conditions opératoires des *Dépôts P1, P2* et *A* sur flacons en verre.

Paramètres	*Dépôt P1*	*Dépôt P2*	*Dépôt A*
Q_{N2} dilution (sccm)	1 300	500	100
Q_{N2} mélange (sccm)	600	300	300
Q_{N2} total (sccm)	1 900	800	400

Cette première série de trois dépôts présente des résultats comparables avec des caractéristiques macroscopiques récurrentes. Les photographies des flacons revêtus P1, P2 et A en vue de côté et vue de dessous sont exposées en Figure III.4 Des irisations colorées sont présentes sur les parois du flacon, témoignant d'un dépôt effectif mais également d'une inhomogénéité en épaisseur de la couche d'alumine. De telles irisations ne sont pas rédhibitoires selon le cahier des charges. Une couche blanche tapisse la partie inférieure des parois latérales et celles de la bague. La vue de dessous (Figure III.4 c, d et e) révèle la présence d'une surépaisseur matérialisée par une couche blanche locale et/ou d'un écaillage de la couche mince déposée. Une observation à la loupe binoculaire de l'impact sur le fond du flacon de la phase gazeuse réactive pour le *Dépôt P2* est exposée à titre d'exemple en Figure III.5. Elle montre une superposition de couches épaisses localement avec des phénomènes de craquelures et de délamination. Il est possible qu'il existe à cet endroit, sur la paroi du flacon

en vis-à-vis de la bague, un apport de précurseur important et de fort flux convectifs engendrant une vitesse de dépôt élevée.

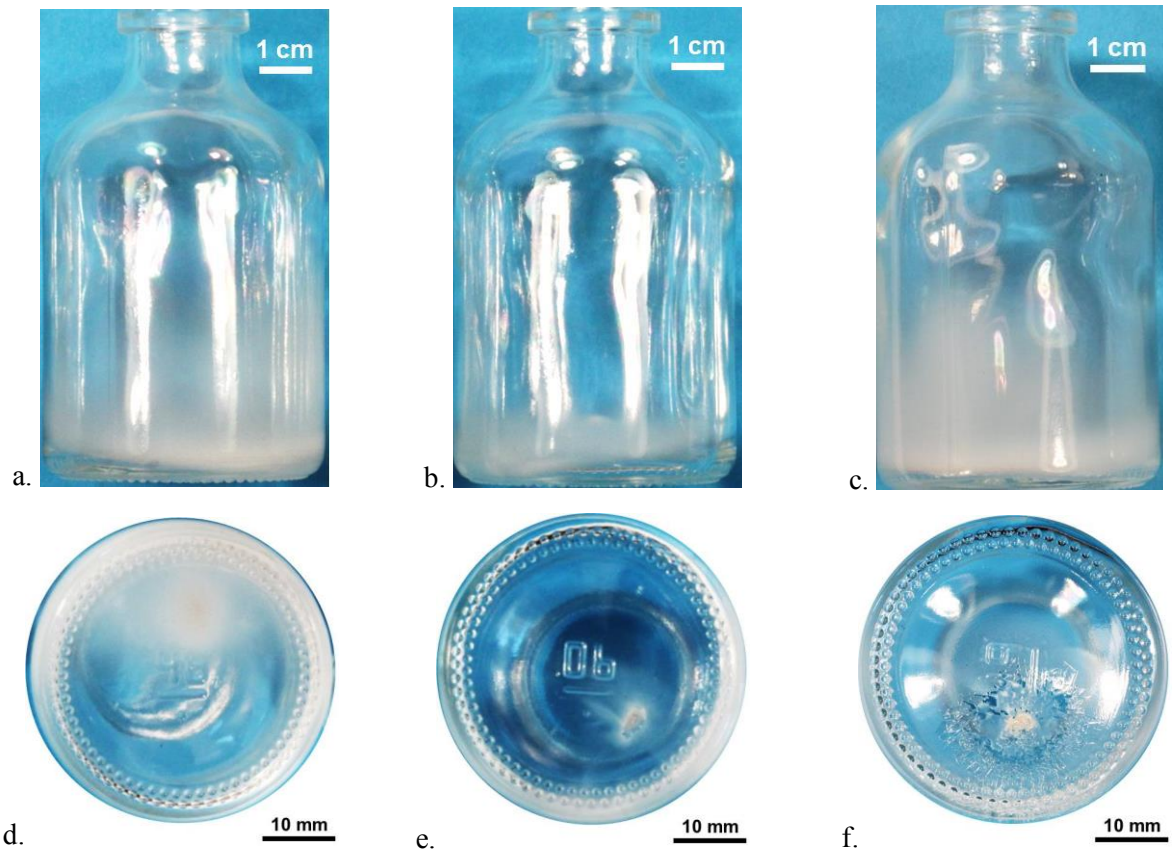


Figure III. 4 : Photographies en vue de côté (a, b et c) et vue de dessous (d, e et f) des flacons revêtus pour les *Dépôts P1* (a et d), *P2* (b et e) et *A* (c et f).

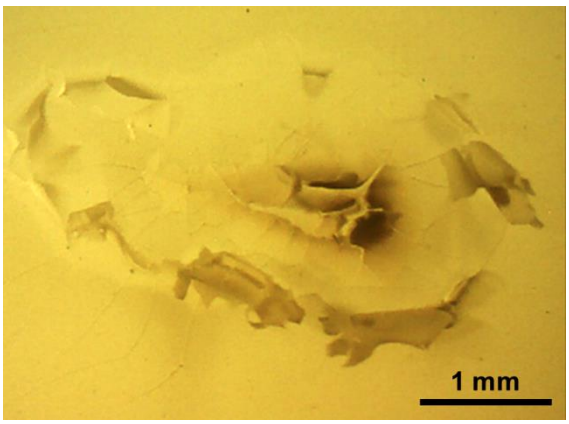


Figure III. 5 : *Dépôt P2*. Photographie à la loupe binoculaire de la couche d'alumine blanche sur la surface au fond du flacon.

Les microstructures de la couche mince d'alumine déposée sur les parois latérales du flacon, à la fois la couche blanche et celle présentant des irisations, sont observées par MEB et représentées par les micrographies en Figure III.6 pour le *Dépôt A*. La couche mince irisée sur les parois latérales du flacon, correspond à un film relativement dense et lisse avec une croissance colonnaire (Figure III.6a). La microstructure est comparable à celle des dépôts réalisés sur substrats de silicium (Figure III.3). Sur la partie inférieure des parois latérales (Figures III.6b) et sur les parois de la bague (Figure III.6c), un agglomérat de particules sphériques d'un diamètre de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres est déposé sur la surface d'une couche plus dense. Ces nodules ont coalescés probablement sous l'action de la chaleur pendant la formation du dépôt. Cet agglomérat donne macroscopiquement l'aspect d'une couche blanche pulvérulente et épaisse observée en Figure III.4.

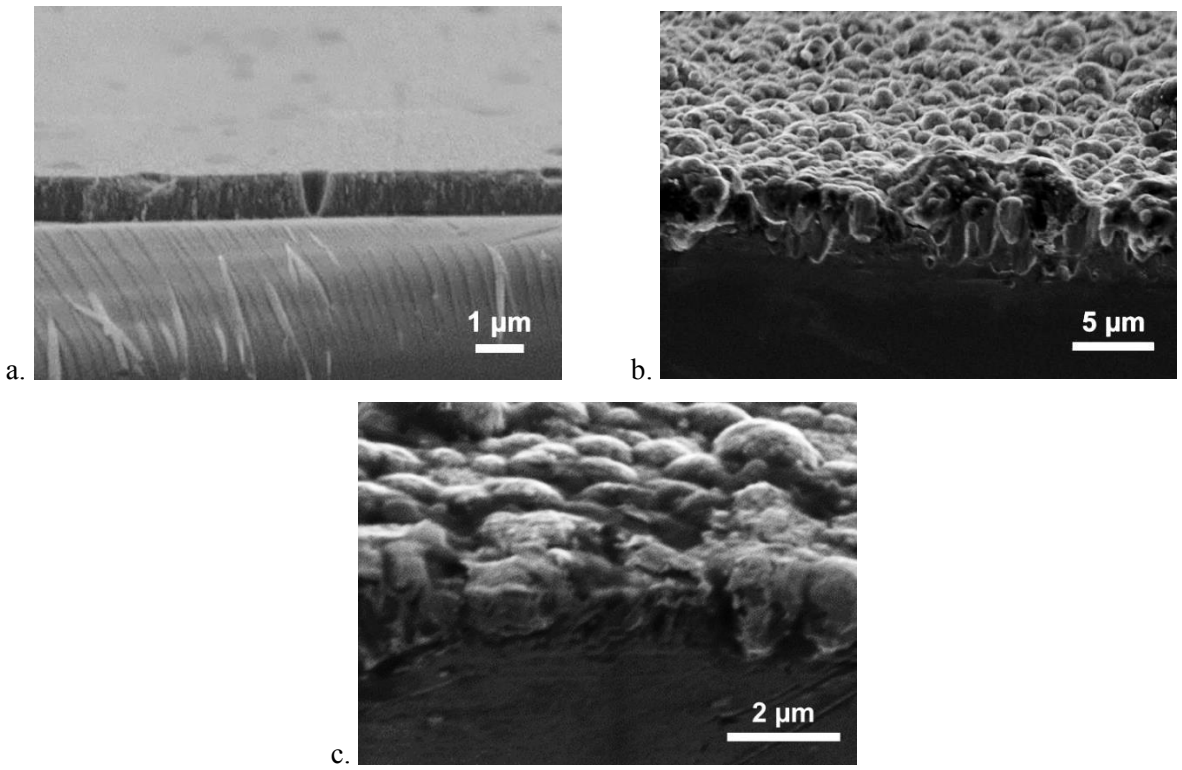


Figure III. 6 : Micrographies MEB en coupe transverse de la couche mince d'alumine amorphe sur flacon en verre pour le *Dépôt A* sur la partie supérieure des parois latérales présentant des irisations colorées (a), sur la partie inférieure des parois latérales(b) et sur la bague (c), correspondant à la couche blanche pulvérulente.

III.3 Méthodologie de l'étude d'amélioration du procédé.

Cette première étude démontre la faisabilité d'un dépôt d'une couche mince d'alumine amorphe sur la partie supérieure des parois latérales d'un flacon en verre. Elle révèle également la présence de régions situées plutôt vers le fond du flacon et sur la bague, qui sont revêtues d'une couche dont les caractéristiques, tant microstructurales que d'épaisseur, ne sont pas satisfaisantes. Ainsi, l'approche expérimentale est nécessaire mais pas suffisante. Elle ne permet d'expliquer ni les phénomènes à l'origine du dépôt d'une couche blanche pulvérulente, composée d'un agglomérat de particules, ni la délamination de la couche au fond du flacon. Dans un tel procédé, la compréhension de l'organisation des flux de gaz entrant et sortant par un unique orifice, des phénomènes de transport convectif de gaz importante pouvant conduire à un jet impactant, et de l'apport de précurseur aux parois, en particulier pour un procédé en régime limité par le transfert de matière, est primordiale.

Une étude *in situ* par spectrométrie de masse [123] permettrait de mesurer expérimentalement la concentration de chaque espèce pour mieux comprendre les transferts de matière se produisant au cours du dépôt, mais elle nécessite un équipement dédié et un montage expérimental délicat. Cette méthode n'est adaptée que pour les espèces stables ayant une durée de vie suffisante. De même, une étude expérimentale détaillée de l'écoulement du gaz à l'intérieur du flacon, à l'aide de traceurs [124] pourrait conduire à un meilleur contrôle des flux de gaz dans le réacteur, mais ne tiendrait pas compte des phénomènes chimiques. La méthode sélectionnée dans cette étude consiste en une approche couplée combinant étude expérimentale et modélisation du procédé. Le modèle doit contribuer à l'explication des phénomènes de transfert et du mécanisme de dépôt, et guider dans les choix des conditions opératoires et de la géométrie du réacteur les plus favorables pour que la couche mince d'alumine réponde au cahier des charges, en limitant le nombre de dépôts expérimentaux.

Pour s'affranchir des artefacts observés au cours des trois dépôts préliminaires et obtenir une couche mince d'alumine transparente avec des caractéristiques comparables à celles observées pour les films déposés sur silicium, il semble nécessaire d'intervenir sur la vitesse d'écoulement du gaz. Une liste non-exhaustive de paramètres opératoires susceptibles de modifier le flux de la phase gazeuse est présentée :

– le débit total de gaz vecteur, qui correspond à la somme des débits de gaz de mélange et de gaz de dilution. C'est la condition opératoire qui semble la plus simple à mettre

en œuvre. Cependant, la première campagne des *Dépôts P1, P2 et A* montre qu'en diminuant le débit total de diazote de 1 900 à 400 sccm, les phénomènes de couche blanche pulvérulente et de délamination de couches épaisses sur le fond sont toujours présents. Une diminution supplémentaire du débit total ne serait *a priori* pas significative pour faire disparaitre ces artefacts. Par ailleurs, afin d'assurer une évaporation optimale de la solution de TIA, les spécifications techniques du système DLI ne permettent pas de réduire considérablement le débit de gaz de mélange. Ce paramètre ne sera pas abordé dans la suite de l'étude.

– la pression du dépôt, qui, si elle était augmentée, réduirait considérablement la vitesse de la phase gazeuse à l'intérieur du flacon mais qui doit faire croître la vitesse de dépôt. Ce paramètre sera étudié plus en détail dans le Chapitre IV.

– la distance de la bague du flacon par rapport à la buse. Ce paramètre doit influencer le profil d'écoulement de la phase gazeuse à l'intérieur du flacon, pour un débit de gaz fixé en entrée de réacteur. Dans les procédés de dépôts existants pour revêtir l'intérieur d'un flacon ou d'une bouteille, l'injecteur est majoritairement positionné à l'intérieur du volume creux [33,34,65,67] ou à hauteur de la bague [66]. Pour un même débit de gaz et une même géométrie de buse, approcher l'injecteur de la surface du fond du flacon augmente la probabilité de former un jet impactant. Cette proposition est également contraignante pour le dépôt de couches minces à l'intérieur de flacons en dynamique sur un convoyeur d'une ligne de production. Pour un procédé CVD activé thermiquement, la température sur les parois de la buse risque d'être importante si elle n'est pas équipée d'un circuit de refroidissement, conduisant ainsi à la formation d'une couche à cet endroit. La concentration en précurseur dans la phase gazeuse peut être appauvrie significativement et la couche déposée peut à terme obstruer partiellement voire totalement la buse. L'injecteur sera préférentiellement positionné au-dessus de la bague.

– la géométrie de la buse et en particulier son diamètre interne en sortie. En fonction de la géométrie de la buse, il va être possible de modifier la puissance et la morphologie du jet de gaz (jet plat, jet rectiligne, jet conique,…). Dans notre étude, pour des raisons pratiques, la géométrie de la buse a été définie par un tube cylindrique dont l'extrémité en sortie est un diaphragme plat, mais des buses avec des géométries coniques peuvent également être utilisées. Le diamètre interne en sortie doit modifier l'écoulement de la phase gazeuse : un diamètre faible doit augmenter la vitesse de gaz et le gradient de

pression, contrairement à un diamètre interne plus grand qui, de plus, doit générer un flux de gaz plus diffus.

– l'utilisation d'un procédé par cycle de dépôts en régime transitoire ou pulsé, comme le Plasma Impulsed CVD (PICVD) [29]. Il doit permettre à la phase gazeuse réactive de pénétrer à l'intérieur du flacon en réduisant les interactions entre le flux entrant et le flux sortant. Ce type de fonctionnement discontinu peut être réalisé, il est même attractif. Cependant, il nécessiterait des vitesses de dépôt très élevées et une optimisation fine des paramètres d'injection du gaz.

La réalisation d'expériences étudiant chacun de ces paramètres serait longue et couteuse en caractérisations. De plus, elle ne permettrait pas de comprendre les phénomènes en jeu localement dans le flacon. Nous avons donc décidé de simuler numériquement le réacteur et d'étudier ainsi l'influence de quelques paramètres sur le comportement du procédé, avant de réaliser les expériences. L'étude de l'influence de deux de ces paramètres sur l'écoulement du gaz à l'intérieur du flacon a été effectuée en considérant trois configurations du réacteur, *Dépôt A*, *Dépôt B* et *Dépôt C*, dont les caractéristiques sont résumées dans le Tableau III.2. Les profils thermiques expérimentaux associés à ces trois configurations du réacteur ont été présentés en Figure II.5.

Tableau III. 2 : Tableau récapitulatif des deux paramètres variables de la configuration du réacteur pour les *Dépôts A*, *B* et *C*.

Paramètres	*Dépôt A*	*Dépôt B*	*Dépôt C*
Distance buse – bague du flacon (mm)	15	40	40
Diamètre interne de la section en sortie de la buse (mm)	2	2	5

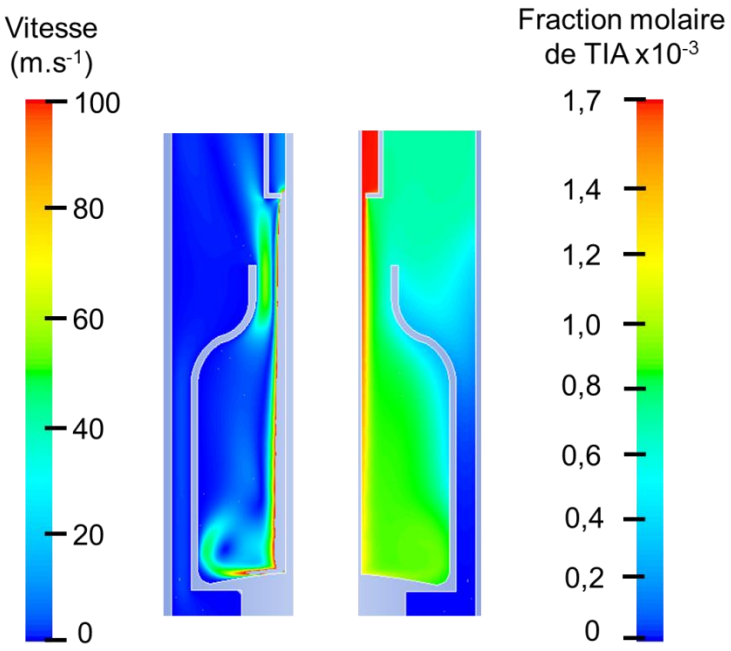
Systématiquement pour chacun des *Dépôts A, B et C*, trois grandeurs physiques modélisées seront représentées : la vitesse du gaz, exprimée à la fois par le champ des modules de la vitesse locale et le champ des vecteurs vitesse, la fraction molaire du TIA et l'épaisseur de la couche déposée. En vis-à-vis, l'observation macroscopique du flacon revêtu et la microstructure de la couche déposée sur les parois du flacon, donneront des informations complémentaires et seront confrontées aux résultats de la simulation. En particulier, les profils d'épaisseur de la couche d'alumine déposée expérimentalement et ceux fournis par la

modélisation seront comparés. Cette démarche a pour but d'obtenir une vue d'ensemble de phénomènes se produisant à l'intérieur du flacon et d'étudier leur évolution en fonction des différentes configurations du réacteur. Une synthèse permettra d'évaluer l'apport d'un modèle dans la compréhension et l'amélioration d'un procédé de dépôt MOCVD à l'intérieur d'un flacon.

III.4 Résultats

III.4.1. Résultats expérimentaux et simulation du *Dépôt A*

Les profils de vitesse du gaz et de fraction molaire de TIA sont présentés pour le *Dépôt A* en Figure III.7. Pour une meilleure représentation de l'écoulement du gaz à l'intérieur du flacon, l'échelle représentant les vitesses a été saturée à une valeur de 100 $m.s^{-1}$.



a. b.

Figure III. 7 : Profils du champ des vitesses du gaz (a) et du champ de fraction molaire du TIA (b) pour le *Dépôt A*. Les vitesses supérieures à 100 $m.s^{-1}$ sont saturées pour une meilleure représentation de l'écoulement à l'intérieur du flacon.

Le gaz sort de la buse avec une vitesse très élevée de 539 $m.s^{-1}$. Ceci s'explique par la section étroite de sortie de la buse qui fonctionne comme un diaphragme et génère de forts gradients de vitesse. La pression dans la buse, non représentée ici, est également importante et

le passage du gaz à travers l'orifice étroit de la buse s'accompagne en sortie d'une détente. Le temps de séjour du gaz dans la buse est donc court. Le flux de gaz pénètre dans le flacon avec une direction parallèle à l'axe de symétrie. Les vitesses du gaz à l'intérieur du flacon sont comprises entre 0 et 445 $m.s^{-1}$. La phase gazeuse arrive près de la surface interne du fond du flacon, perpendiculairement à celle-ci, avec un très fort gradient de vitesse. A quelques millimètres de la paroi du fond du flacon, la vitesse est de l'ordre de 100 $m.s^{-1}$. La direction et le sens du flux de gaz sont brutalement modifiés par la présence du fond pour atteindre la partie basse des parois latérales. La vitesse à proximité de la paroi du coin du flacon est de l'ordre de 35 $m.s^{-1}$. Ceci signifie que le premier impact de la phase gazeuse sur la surface au fond a réduit au minimum d'un facteur 3 la vitesse du gaz. Sur les parois latérales et celles de l'épaule, les vitesses sont plus faibles avec des valeurs comprises entre 0 et 5 $m.s^{-1}$. Le flux de gaz sort du flacon au voisinage des parois de la bague avec des vitesses importantes atteignant localement jusqu'à 59 $m.s^{-1}$, et est en contact avec la phase gazeuse entrante qui contraint son écoulement.

Le profil de fraction molaire de TIA à proximité des parois internes du flacon n'est pas uniforme, avec des valeurs comprises entre 0,4 et $1,2.10^{-3}$. La concentration de précurseur à l'intérieur du flacon est relativement importante : le champ de fraction molaire montre que 70 % du TIA à l'entrée de l'injecteur atteint la surface interne au fond du flacon et la partie inférieure des parois latérales. Sur les parois de l'épaule et sur la partie supérieure des parois latérales, la fraction molaire de TIA est localement plus faible, comprise entre 0,4 et $0,6.10^{-3}$. Ces résultats peuvent être corrélés avec l'observation macroscopique du flacon revêtu (Figure III.4) et la microstructure de la couche déposée (Figure III.6), en particulier le film blanc pulvérulent, qui se trouve dans les régions de fortes vitesses et donc d'apport de matière important.

Les champs des vecteurs vitesses dans deux régions de forts gradients, entre la bague et la buse d'une part et au fond du flacon d'autre part, sont représentés en Figure III.8. Les vecteurs vitesse sont normalisés, leur norme respective est définie par la couleur qui leur est attribuée, saturée à une valeur de 150 $m.s^{-1}$ (fond du flacon, Fig. III.8 a) et 400 $m.s^{-1}$ (haut du flacon, Fig. III.8 b). Dans ces deux zones, la direction et le sens des vecteurs vitesse montrent que le flux de gaz entrant (dirigé vers le fond du flacon) est mélangé au flux de gaz sortant, de plus faible amplitude. Une partie de la phase gazeuse sortant de la bague du flacon est

projetée sur la buse et se mélange au flux de gaz à la sortie du diaphragme de la buse. Il existe des boucles de recirculation de gaz dans les deux régions où l'apport de matière est important (Figure III.7).

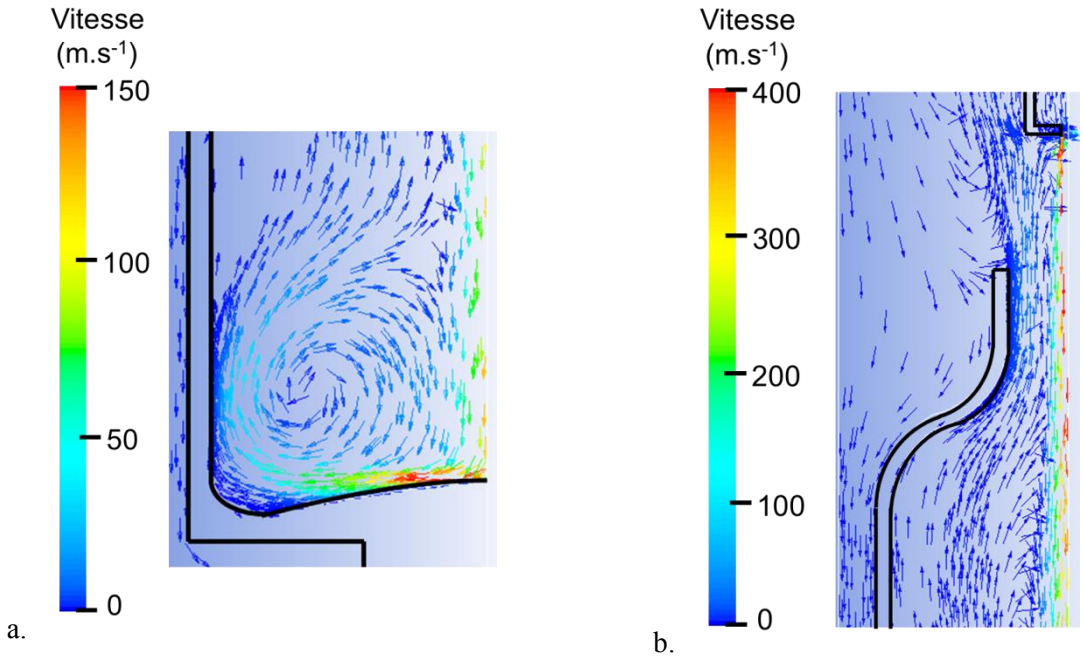


Figure III. 8 : Profils des vecteurs vitesse au fond du flacon (a) et entre la bague du flacon et la buse (b) pour le *Dépôt A*. Les vecteurs vitesse sont normalisés. L'échelle représentant la vitesse est saturée à une valeur respectivement de 150 $m.s^{-1}$ et 400 $m.s^{-1}$ pour une meilleure représentation de la recirculation du gaz.

Les profils d'épaisseurs expérimental et simulé de la couche d'alumine déposée sont présentés en Figure III.9. Le profil d'épaisseur expérimental présente deux surépaisseurs sur la partie inférieure des parois latérales et sur les parois de la bague. Celles-ci peuvent être corrélées avec l'observation des couches blanches pulvérulentes (Figures III.4 et III.6). Sur la partie supérieure des parois latérales (entre 20 et 55 mm), la couche mince d'alumine est relativement uniforme en épaisseur. Elle correspond aux parois revêtues d'une couche transparente irisée (Figure III.4). Dans cette région, l'épaisseur moyenne est égale à 800 nm avec un écart à la moyenne de ± 200 nm ou 25 %. Cet écart est, dans l'absolu, élevé pour un procédé CVD, qui permet en général un dépôt uniforme sur des substrats de géométries complexes, notamment en micro-électronique [125,126]. Cependant, il doit être replacé dans le contexte d'un dépôt à l'intérieur d'une surface creuse à orifice étroit. Boutroy et al. obtiennent un dépôt de carbone amorphe hydrogéné sur les parois internes d'une bouteille de

PET par un procédé CVD assisté par plasma micro-ondes à faible pression avec une uniformité en épaisseur de ± 15 % [34]. Il existe une bonne correspondance des deux profils sur la partie supérieure des parois latérales (entre 20 et 55 mm). Dans le cas présent, ce profil d'épaisseur local entre 20 et 55 mm est acceptable tant que la transparence, l'adhérence et les propriétés barrières de la couche déposée répondent au cahier des charges.

Par ailleurs, le modèle représente une surépaisseur sous-estimée par rapport à celle mesurée expérimentalement à l'entrée (entre 55 et 73 mm) avec des valeurs maximales d'épaisseur respectivement de 600 et 1 800 nm. Sur la partie inférieure des parois latérales (entre 0 et 20 mm), région qui est associée macroscopiquement à la couche blanche pulvérulente, l'épaisseur maximale mesurée expérimentalement est égale à 5 600 nm et l'épaisseur maximale simulée équivaut à 1 300 nm. Le modèle sous évalue localement d'un facteur 4 la surépaisseur de la couche déposée.

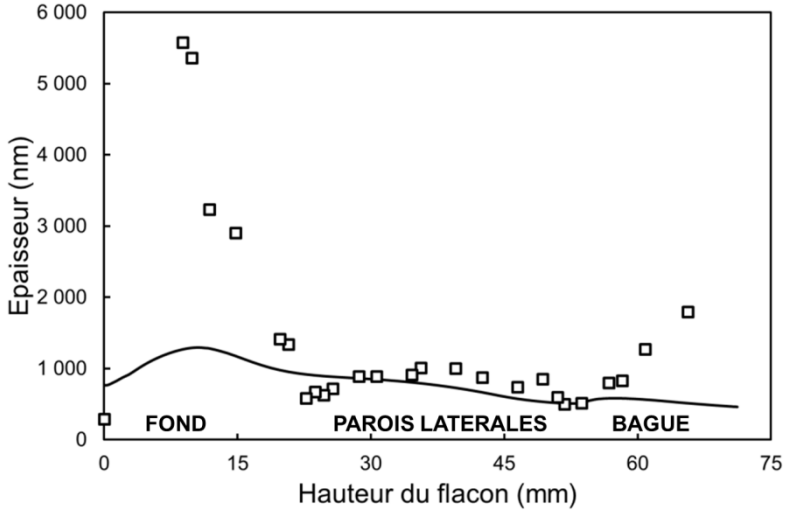


Figure III. 9 : Profils d'épaisseur expérimental (carrés blancs) et simulé (ligne continue) de la couche d'alumine sur les parois du flacon pour le *Dépôt A*. La hauteur 0 correspond au fond du flacon, les parois latérales sont comprises entre 0 et 46 mm, l'épaule et la bague entre 46 et 73 mm.

Le taux de conversion expérimental est calculé par le rapport entre le nombre de moles d'Al dans la couche déposée sur les parois (déterminé par pesée du flacon avant et après le dépôt) et le nombre de moles total d'Al du TIA injecté par le système DLI. Le taux de conversion simulé est égal au rapport entre le nombre de moles d'Al du TIA consommé à l'intérieur du flacon (déterminé par la différence des flux molaires de TIA entrant et sortant) et le nombre de moles d'Al du TIA en entrée de l'injecteur du réacteur.

Les taux de conversion expérimental et simulé sont égaux à 64 % et 41 %, respectivement. Le taux de conversion simulé est plus faible car seul le dépôt sur les parois internes est considéré, contrairement au taux expérimental qui prend en compte la masse totale de la couche sur les parois interne et externe du flacon. D'autre part, le taux de conversion simulé ne tient pas compte de la surépaisseur de la couche blanche déposée.

Pour diminuer les vitesses du gaz et l'apport de TIA à l'intérieur du flacon, et pour limiter la recirculation du gaz, la distance entre la bague et la buse est augmentée.

III.4.2. Résultats expérimentaux et simulation du *Dépôt B*

Les profils de vitesse du gaz et de fraction molaire de TIA pour le *Dépôt B* sont présentés en Figure III.10. Le profil de l'écoulement du gaz à l'intérieur du flacon est comparable à celui du *Dépôt A* : la phase gazeuse pénètre dans le flacon avec un flux parallèle à l'axe de symétrie jusqu'à impacter la surface interne du fond ; la direction et le sens du flux de gaz sont modifiés pour atteindre la partie inférieure des parois latérales avec un gradient de vitesse moindre. Le flux de gaz remonte en direction de la bague où il est contraint dans une section étroite entre les parois et le flux de gaz entrant. La vitesse de la phase gazeuse en sortie de buse est égale à 530 $m.s^{-1}$. Les vitesses à l'intérieur du flacon, comprises entre 0 et 300 $m.s^{-1}$, sont plus faibles que celles obtenues pour le *Dépôt A*. Ceci est dû à l'augmentation de la distance entre la buse et la bague. D'autre part, les vitesses sur la partie supérieure des parois latérales et l'épaule, comprises entre 0 et 5 $m.s^{-1}$, sont du même ordre de grandeur que celles simulées dans le *Dépôt A*.

Le profil de fraction molaire de TIA à proximité des parois internes du flacon est relativement plus faible que pour le *Dépôt A*, avec des valeurs comprises entre 0,1 et $0{,}7.10^{-3}$. La concentration de précurseur à l'intérieur du flacon est également moindre puisque 29 % du TIA à l'entrée de l'injecteur atteint la surface interne au fond du flacon et la partie inférieure des parois latérales (contre 70 % pour le *Dépôt A*). Dans la configuration du *Dépôt B*, le profil thermique présente des températures plus élevées, le TIA est davantage consommé à l'intérieur de la buse avant d'entrer dans le flacon.

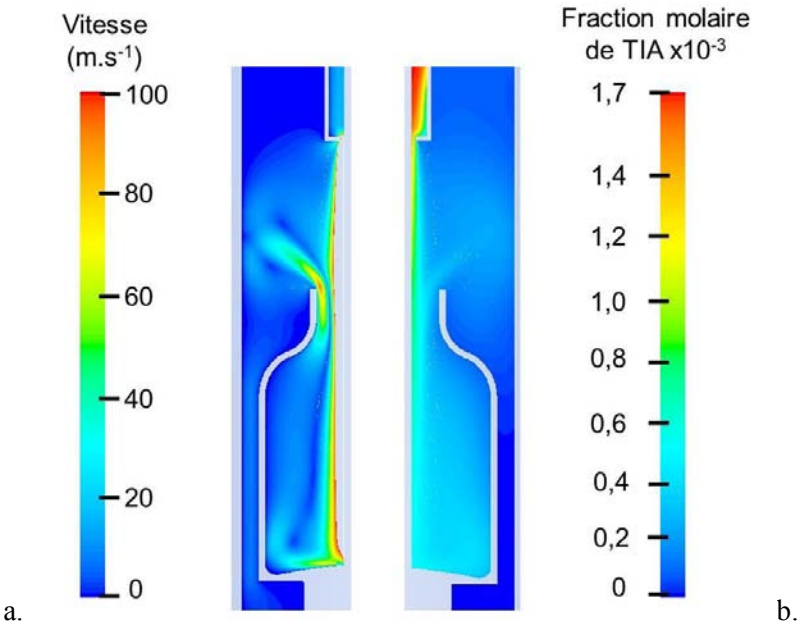


Figure III. 10 : Profils du champ des vitesses du gaz (a) et du champ de fraction molaire du TIA (b) pour le *Dépôt B*. L'échelle représentant la vitesse est saturée à une valeur de 100 $m.s^{-1}$ pour une meilleure représentation de l'écoulement à l'intérieur du flacon.

Les champs des vecteurs vitesses au voisinage de la bague et de la buse d'une part et au fond du flacon d'autre part, sont représentés en Figure III .11. Au fond du flacon, le flux de gaz montant vers la bague perturbe beaucoup moins fortement le flux de gaz entrant, contrairement au *Dépôt A*. Cependant le flux de gaz impacte toujours le fond du flacon. Au niveau de la bague, la direction et le sens des vecteurs vitesse montrent qu'une faible fraction de la phase gazeuse sortant de la bague se mélange au flux de gaz à la sortie de la buse. Il existe localement une boucle de recirculation de la phase gazeuse mais ce phénomène est moins important que lors du *Dépôt A*.

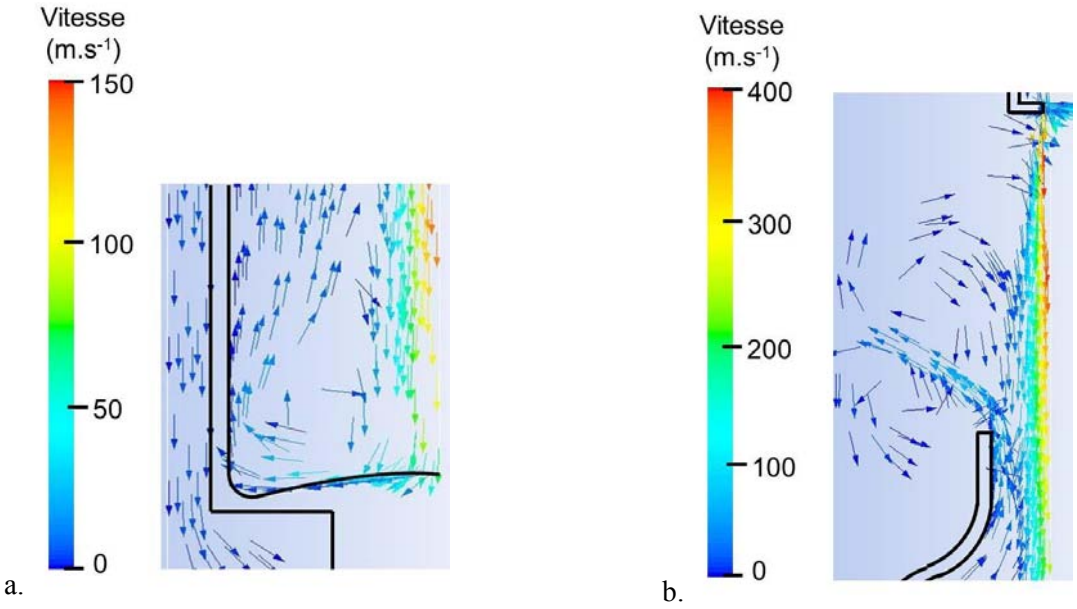


Figure III. 11 : Profils des vecteurs vitesse au fond du flacon (a) et entre la bague du flacon et la buse (b) pour le *Dépôt B*. Les vecteurs vitesse sont normalisés. L'échelle représentant la vitesse est saturée à une valeur de 150 $m.s^{-1}$ et 400 $m.s^{-1}$ pour une meilleure représentation de la recirculation du gaz.

Les photographies vue de côté et vue de dessous du flacon revêtu dans la configuration du *Dépôt B* sont exposées en Figure III.12. Des irisations colorées sont présentes sur la partie supérieure des parois latérales. Contrairement au *Dépôt A*, des irisations sont également visibles sur les parois de la bague. Une couche blanche pulvérulente est encore déposée sur la partie inférieure des parois latérales. Au fond du flacon, un impact blanc composé de couches très épaisses délaminées est toujours présent.

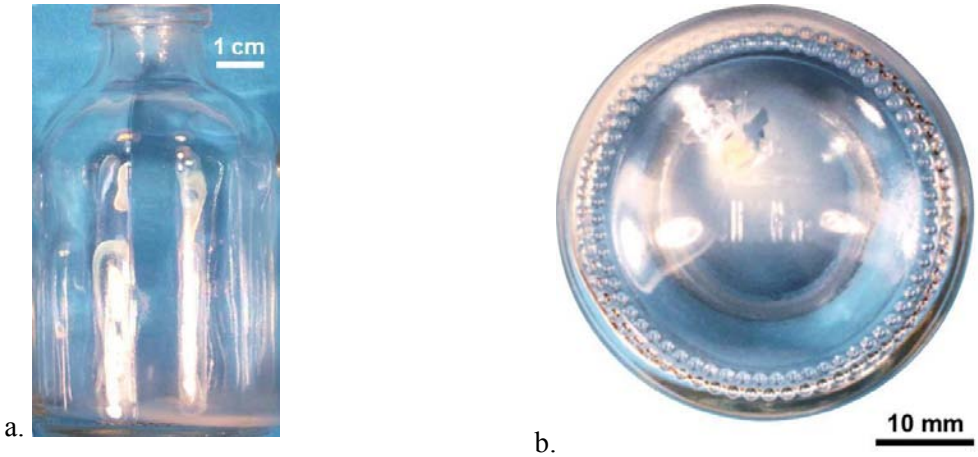
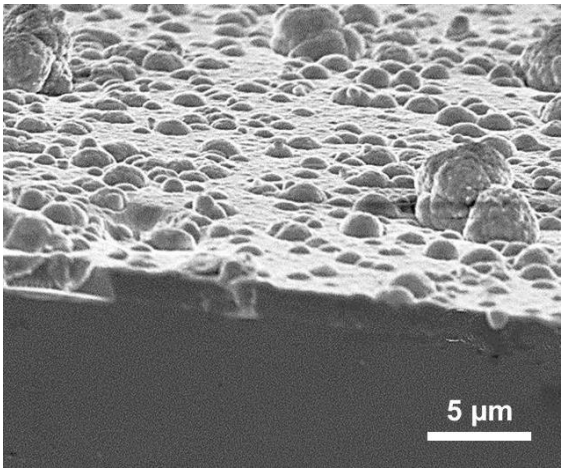


Figure III. 12 : Photographies en vue de côté (a) et vue de dessous (d) du flacon revêtu pour le *Dépôt B*.

Les microstructures observées par MEB de la couche blanche et la couche mince d'alumine présentant des irisations, sont représentées en Figure III.13. La couche mince irisée et transparente sur la partie supérieure des parois latérales et sur les parois de la bague présente une microstructure dense et avec une légère rugosité en surface, comparable à celle des couches élaborées sur substrat de silicium. Sur la partie inférieure des parois latérales, la couche blanche est composée d'un film dense sur lequel sont dispersées des particules sphériques. La densité surfacique de ces particules parait plus faible que celle observée pour le *Dépôt A*.

a. 

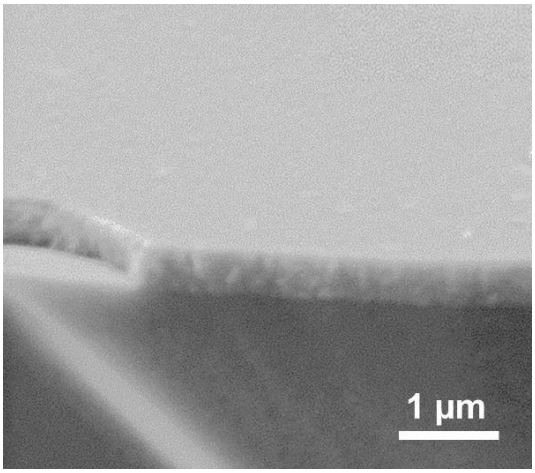
b. 

Figure III. 13 : Micrographies MEB en coupe transverse de la couche mince d'alumine amorphe sur flacon en verre sur la partie inférieure des parois latérales, correspondant à la couche blanche pulvérulente (a) et sur la partie supérieure des parois latérales présentant des irisations colorées (b).

Les profils d'épaisseurs expérimental et simulé de la couche d'alumine pour le *Dépôt B* sont présentés en Figure III.14 La comparaison des profils expérimentaux du *Dépôt A* (Figure III.9) et du *Dépôt B* (Figure III.14), montre que dans la deuxième configuration, l'épaisseur de la couche déposée est globalement plus faible, car une fraction de TIA inférieure entre à l'intérieur du flacon. Deux couches très épaisses sont de nouveau déposées au fond du flacon et sur la bague, avec des épaisseurs maximales mesurées pour le *Dépôt B* inférieures à celles du *Dépôt A* (à titre d'exemple, au fond du flacon, l'épaisseur maximale est de 5 600 nm pour les conditions de *Dépôt A*, contre 2 125 nm pour le *Dépôt B*). Cependant, sur les parois de la bague, la surépaisseur mesurée expérimentalement correspond à une couche transparente, irisée et relativement dense, contrairement au *Dépôt A*. La surépaisseur sur la partie inférieure des parois latérales peut quant à elle être corrélée aux micrographies de

la Figure III.13a, qui montre une couche épaisse et pulvérulente. Sur la partie supérieure des parois latérales (entre 20 et 55 mm), la couche mince d'alumine est relativement uniforme en épaisseur. Dans cette région, l'épaisseur moyenne est égale à 315 nm avec un écart à la moyenne de ± 100 nm ou 32 %.

Par ailleurs, il existe une bonne correspondance des deux profils sur la partie supérieure des parois latérales et sur la bague du flacon (entre 20 et 73 mm). En particulier, le modèle représente correctement la légère surépaisseur sur la paroi de la bague (entre 55 et 73 mm), avec une épaisseur maximale égale à 980 nm, sur laquelle se trouve une couche transparente et irisée. Sur la partie inférieure des parois latérales (entre 0 et 20 mm), le modèle sous-évalue localement d'un facteur 5 la surépaisseur de la couche déposée. Les taux de conversion expérimental et simulé sont respectivement de 40 et 34 %, inférieurs à ceux du *Dépôt A*. Une fraction du TIA a déjà été consommée avant d'entrer à l'intérieur du flacon, en particulier sur les parois de la buse, sa concentration est alors plus faible, ce qui diminue la vitesse de dépôt en comparaison avec le *Dépôt A*.

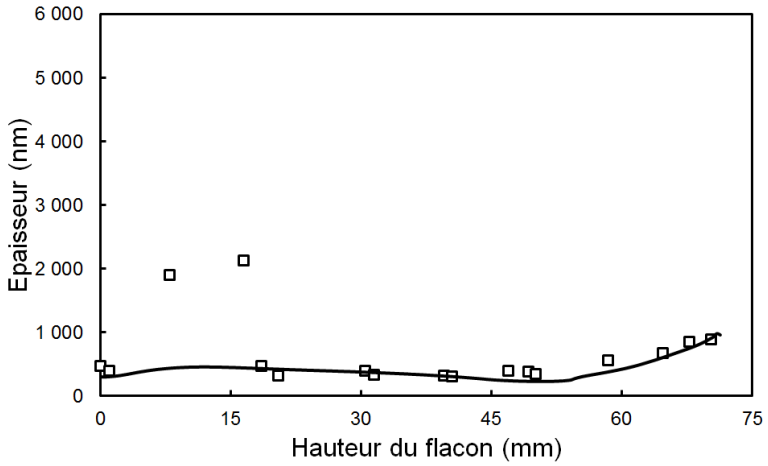


Figure III. 14 : Profils d'épaisseur expérimental (carrés blancs) et simulé (ligne continue) de la couche d'alumine sur les parois du flacon pour le *Dépôt B*. La hauteur 0 correspond au fond du flacon, les parois latérales sont comprises entre 0 et 46 mm, l'épaule et la bague entre 46 et 73 mm.

En conclusion, l'éloignement de la buse par rapport à la bague diminue la vitesse du gaz dans le flacon. Dans cette configuration du réacteur, la température sur les parois de la buse est plus élevée, ce qui implique augmentation de la consommation de TIA en entrée de l'injecteur. La fraction de TIA qui pénètre dans le flacon est plus faible. La diminution du flux de gaz entrant et de l'apport en TIA conduit à une réduction de l'épaisseur déposée. Bien que

l'apport en TIA ait diminué dans le flacon, la couche blanche épaisse et pulvérulente est encore présente sur la partie inférieure des parois latérales, ainsi qu'une zone au fond du flacon où la couche est localement délaminée. Par ailleurs, la couche plus épaisse sur les parois de la bague n'est plus blanche, également dû à un appauvrissement en TIA de la phase gazeuse. Les vitesses du gaz à l'intérieur du flacon sont encore élevées dans cette configuration du réacteur. Elles conduisent à une boucle de recirculation de gaz à la sortie de la bague. C'est pourquoi, dans la configuration du *Dépôt C*, le diamètre interne en sortie de la buse va être augmenté.

III.4.3. Résultats expérimentaux et simulation du *Dépôt C*

Les profils de vitesse du gaz et de fraction molaire de TIA pour le *Dépôt C* sont présentés en Figure III.15. La phase gazeuse pénètre à l'intérieur du flacon et remonte en direction de la bague. Il existe un gradient de vitesse relativement élevé pour le flux de gaz sortant, entre les parois de la bague et le flux de gaz entrant. La vitesse de la phase gazeuse en sortie de buse est considérablement plus faible, avec une valeur maximale égale à 154 $m.s^{-1}$. Les vitesses à l'intérieur du flacon, sont comprises entre 0 et 100 $m.s^{-1}$; elles sont donc plus faibles que celles obtenues pour les *Dépôts A et B*. Ceci est dû à l'augmentation du diamètre interne de la section de sortie de la buse qui génère un flux de gaz plus diffus. Le profil des vitesses est plus uniforme que dans les configurations de *Dépôts A et B*, notamment à proximité des parois.

Le profil de fraction molaire de TIA est plus faible et plus uniforme que pour le *Dépôt B*, avec des valeurs au fond et sur les parois latérales du flacon, comprises entre 0,1 et $0{,}3.10^{-3}$. La concentration de précurseur à l'intérieur du flacon est également moindre puisque 6 % du TIA à l'entrée de l'injecteur atteint la partie inférieure des parois latérales. Ici aussi une fraction du TIA est consommée à l'intérieur de la buse, diminuant l'apport de matière à l'intérieur du flacon.

Les champs des vecteurs vitesse au voisinage de la bague et de la buse d'une part et au fond du flacon d'autre part, sont représentés en Figure III.16. Contrairement aux *Dépôts A et B*, la configuration du *Dépôt C* ne génère plus dans ces deux régions de boucles de recirculation de gaz ni de flux de gaz impactant le fond du flacon (normes des vecteurs vitesse faibles à proximité de la paroi).

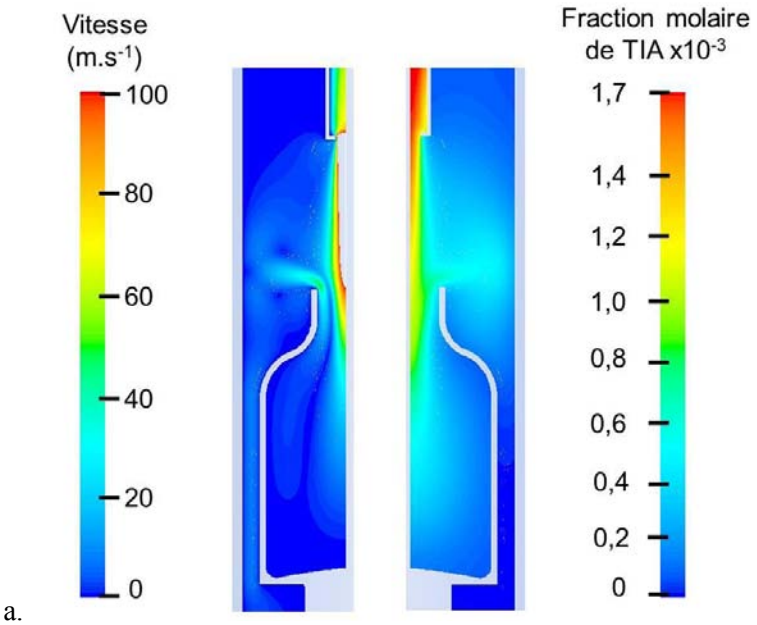


Figure III. 15 : Profils du champ des vitesses du gaz (a) et du champ de fraction molaire du TIA (b) pour le *Dépôt C*. L'échelle représentant la vitesse est saturée à une valeur de 100 $m.s^{-1}$ pour une meilleure représentation de l'écoulement à l'intérieur du flacon.

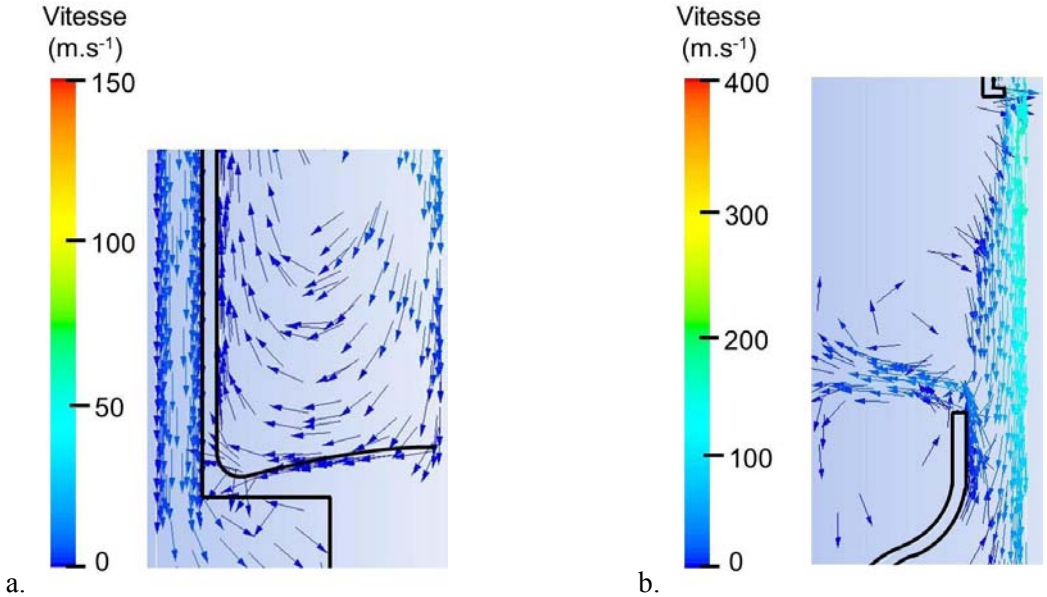


Figure III. 16 : Profils des vecteurs vitesse au fond du flacon (a) et entre la bague du flacon et la buse (b) pour le *Dépôt C*. Les vecteurs vitesse sont normalisés. L'échelle représentant la vitesse est saturée à une valeur respectivement de 150 $m.s^{-1}$ et 400 $m.s^{-1}$ pour une meilleure représentation de la recirculation du gaz.

Les profils d'épaisseurs expérimental et simulé de la couche d'alumine pour le *Dépôt C* sont présentés en Figure III.17. La comparaison des profils expérimentaux du *Dépôt B* (Figure III.14) et du *Dépôt C* (Figure III.17), montre que dans la troisième configuration, l'épaisseur de la couche déposée est globalement plus faible, car la fraction de TIA qui entre dans le flacon est inférieure à celle du *Dépôt B*. La couche très épaisse déposée au fond du flacon dans la configuration B n'est plus observée pour le *Dépôt C*. Sur les parois latérales (entre 0 et 55 mm), la couche mince d'alumine est uniforme en première approximation avec une épaisseur moyenne égale à 190 nm et un écart à la moyenne de ± 150 nm. Par contre, une surépaisseur est toujours mesurée sur les parois de la bague, dont l'épaisseur maximale pour le *Dépôt C* (3 070 nm) est supérieure à celle du *Dépôt B* (980 nm). Celle-ci est probablement due à l'apport de TIA et les flux convectif importants ainsi qu'à la température élevée dans cette zone.

Il existe une bonne correspondance des deux profils sur l'ensemble des parois du flacon, en particulier au niveau de la bague (entre 55 et 73 mm), où le modèle représente correctement la surépaisseur. Les taux de conversion expérimental et simulé sont respectivement 29 et 19 %, donc inférieurs à ceux des *Dépôts A et B*.

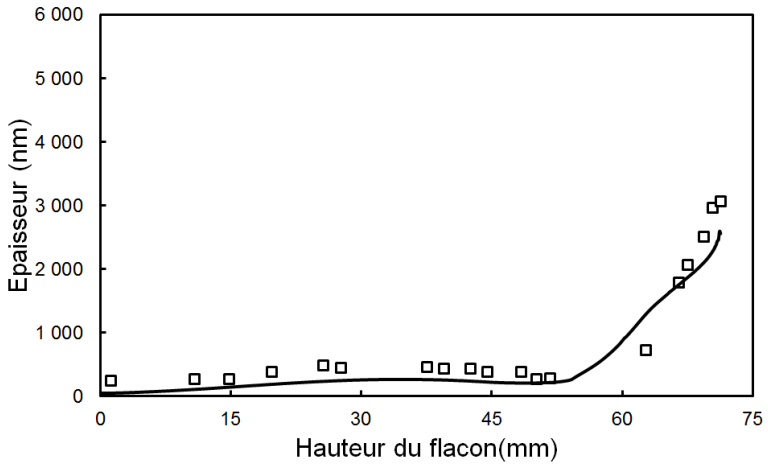


Figure III. 17 : Profils d'épaisseur expérimental (carrés blancs) et simulé (ligne continue) de la couche d'alumine sur les parois du flacon pour le *Dépôt C*. La hauteur 0 correspond au fond, les parois latérales sont comprises entre 0 et 46 mm, l'épaule et la bague entre 46 et 73 mm.

Les photographies du flacon revêtu dans la configuration du *Dépôt C*, vue de côté et vue de dessous, sont exposées en Figure III.18. Des irisations colorées sont présentes sur l'ensemble des parois du flacon et il n'existe plus de couche blanche.

a. 

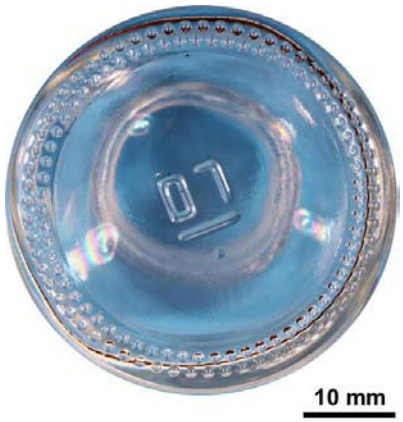
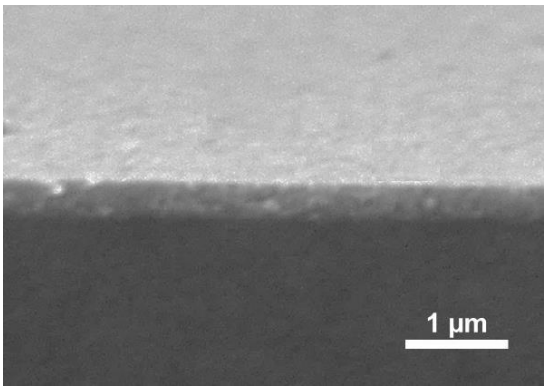
b. 

Figure III. 18 : Photographies en vue de côté (a) et vue de dessous (d) du flacon revêtu pour le *Dépôt C*.

La microstructure de la couche mince d'alumine, montrée en Figure III.19 est dense et légèrement rugueuse. Elle présente une croissance colonnaire. La résolution des micrographies ne permet pas d'affirmer si de très fins grains existent mais cette microstructure est comparable à celle qui a été observée pour des couches déposées sur substrat de silicium (Figure III.3).

a. 

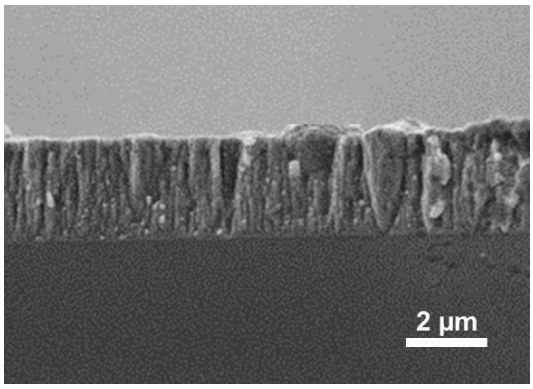
b. 

Figure III. 19 : Micrographies MEB en coupe transverse de la couche mince d'alumine amorphe sur les parois du flacon en verre sur les parois latérales (a) et sur la bague (b).

III.5 Description de la réaction de dépôt et des phénomènes se produisant à l'intérieur du flacon.

III.5.1 Profils d'épaisseur expérimentaux et simulés

Cette étude est fondée sur une approche combinée entre résultats expérimentaux et modélisation. D'une part, les micrographies MEB et les profils d'épaisseur montrent qu'une couche mince d'alumine transparente, de microstructure relativement dense (Figures III.6a, III.13b et II.19) est déposée pour une hauteur de flacon de 20 à 55 mm pour le *Dépôts A*, sur la partie supérieure des parois latérales et de la bague pour le *Dépôt B*, et sur la totalité des parois du flacon pour le *Dépôt C*. Pour le *Dépôt A*, des couches de fortes épaisseurs, blanches et pulvérulentes sont déposées sur les parois au fond du flacon et celle de la bague. Une couche épaisse et blanche est aussi observée au fond du flacon du *Dépôt B*. Ces surépaisseurs sont dues à des phénomènes parasites et complexes lors de la formation de la couche dense d'alumine.

Les simulations réussissent à prédire correctement le dépôt des couches d'alumine relativement denses et transparentes avec des irisations pour les *Dépôts A* (entre 20 et 55 mm), *B* (entre 20 et 73 nm) et *C* (sur la totalité des parois). La loi cinétique apparente de décomposition du TIA utilisée dans le modèle représente l'ensemble des réactions hétérogènes sur la paroi du flacon, mais ne décrit pas les réactions en phase gazeuse. L'accord satisfaisant sur les parois du flacon définies ci-dessus témoigne que la couche d'alumine est formée uniquement par des réactions de surface. D'autre part, le modèle sous-estime les surépaisseurs associées aux couches blanches, notamment au fond du flacon (entre 0 et 20 mm) pour les *Dépôts A et B* et sur les parois de la bague pour le *Dépôt A*. Ceci peut signifier que le TIA réagit en surface pour former une couche dense – ce qui est représenté par le modèle – et que les nodules sphériques déposés à la surface, constituant la couche blanche, proviennent de réactions en phase gazeuse non simulées. Les cinétiques des réactions en phase homogène pour le TIA n'étant pas explicitement décrites dans la littérature, le dépôt de la couche blanche pulvérulente n'a pu être modélisé. L'objectif étant de déposer une couche d'alumine transparente et irisée, des actions sont mises en place, en modifiant la géométrie du réacteur, pour éviter les réactions en phase gazeuse plutôt que pour définir un modèle qui permettrait de les représenter.

III.5.2. Régime limité par le transfert de matière

Les couches minces d'alumine sont élaborées dans le régime limité par le transfert de matière. Pour obtenir des couches minces uniformes en épaisseur sur toute la hauteur du flacon et limiter la formation d'une couche blanche pulvérulente, il aurait pu être judicieux d'élaborer les films d'alumine dans le régime chimique. Pour cela, le transfert de matière pourrait être augmenté. La concentration en TIA plus élevée conduirait donc à des vitesses de dépôt plus importantes mais risquerait de favoriser des réactions en phase homogène.

Une deuxième possibilité est de diminuer la température de dépôt. Pour les couches d'alumine élaborées à partir du TIA, l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température est divisée en deux parties distinctes, qui diffèrent à la fois par le régime de dépôt et par la composition de la couche (Figure I.21). Au-delà de 415 °C, le régime limité par le transfert de matière est prépondérant, pour lequel de l'alumine stœchiométrique est formée. Pour des températures inférieures à 415 °C, les couches sont élaborées dans le régime chimique mais cependant de l'alumine hydroxylée est formée. Ainsi, il est difficile de trouver les conditions opératoires permettant de réaliser un dépôt d'alumine stœchiométrique sans favoriser des réactions en phase gazeuse dans le régime chimique. C'est pourquoi l'ensemble des dépôts a été effectué dans le régime limité par le transfert de matière.

L'existence du régime limité par le transfert de matière dans notre procédé peut être vérifiée à partir du modèle. Trois simulations ont été réalisées dans la configuration du *Dépôt C*, en multipliant le facteur pré-exponentiel k_0 dans la loi cinétique de décomposition du TIA (Equation II.10) par un facteur f égal à 0,1 et 10 pour respectivement réduire ou accélérer la vitesse de la réaction. Les résultats de ces simulations sont présentés en Figure III.20. Sur les parois latérales, entre 0 et 55 mm, le profil d'épaisseur n'est pas impacté par l'augmentation d'un facteur 100 (de 0,1 à 10) de la vitesse de la réaction hétérogène. La vitesse de dépôt est donc dans cette zone indépendante de la loi cinétique. Ceci signifie que le dépôt a lieu dans un régime limité par le transfert de matière. Sur les parois de la bague, de 55 à 73 mm, le profil d'épaisseur est affecté par la valeur du facteur pré-exponentiel. Plus la valeur de f est élevée, plus la vitesse de dépôt et la quantité d'alumine déposée sont importantes.

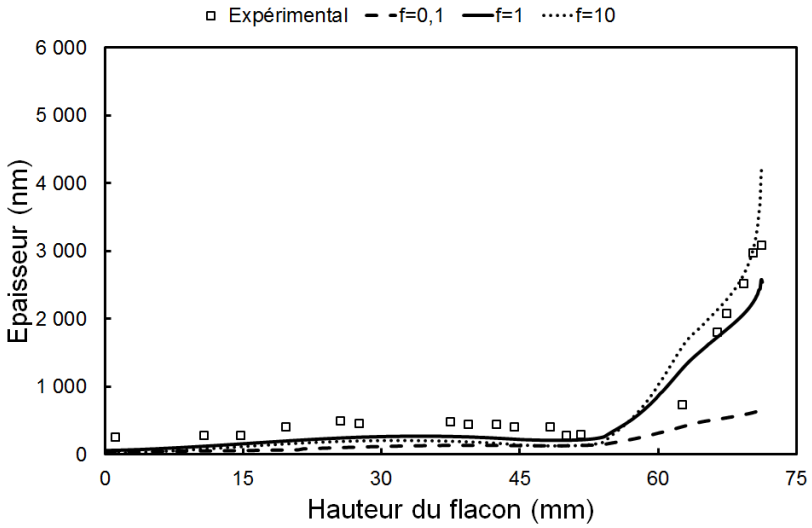


Figure III. 20 : Profil d'épaisseur expérimental du *Dépôt C* et profils d'épaisseur simulés pour différents facteurs pré-exponentiel ($k_0' = f.k_0$, k_0 étant le constante déterminée par Vergnes et al. [88]) dans la loi cinétique de décomposition du TIA sur la surface.

Cependant, l'augmentation d'un facteur 10 (de 0,1 à 1 ou de 1 à 10) de la vitesse de réaction de décomposition hétérogène du TIA conduit à une augmentation de la vitesse de dépôt, d'un facteur inférieur à 10. Dans cette région du flacon, plus la vitesse de réaction est lente (f = 0,1), moins le régime limité par le transfert de matière est prédominant et plus le profil d'épaisseur de la couche déposée est uniforme (a contrario plus la vitesse de réaction de décomposition du TIA est élevée, plus le régime limité par le transfert de matière est prépondérant, conduisant à un film moins uniforme en épaisseur). Ces résultats s'appuyant sur des simulations confirment donc que ce procédé tel qu'il est décrit dans le modèle opère dans le régime limité par le transfert de matière.

Il est important de souligner ici la sensibilité des profils d'épaisseur à certains paramètres comme les constantes de la loi cinétique, les coefficients de diffusion de la phase gazeuse, les modèles de calcul des caractéristiques physico-chimiques (capacité calorifique, viscosité,…) de chaque espèce, et en général les champs des variables calculés lors des simulations comme la vitesse, la température, etc. Pour confirmer la nature du régime de fonctionnement du procédé, l'étude de la sensibilité du profil d'épaisseur par le coefficient de diffusion du TIA (D_{TIA}). Trois simulations supplémentaires du *Dépôt C* ont été effectuées, considérant des valeurs de D_{TIA} égales à 80, 90 et 120 % de la valeur calculée par la loi de Chapman-Enskog, et ont été comparées au profil d'épaisseur expérimental. Les résultats sont présentés en Figure III.21.

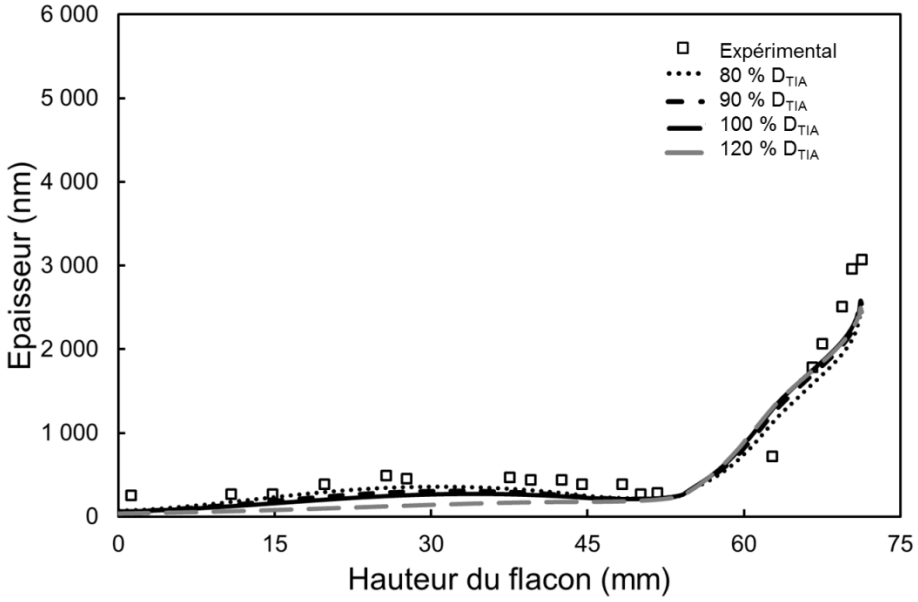


Figure III. 21 : Profil d'épaisseur expérimental du *Dépôt C* et profils d'épaisseur simulés pour différentes valeurs de D_{TIA} calculées à partir de la loi de Chapman-Enskog.

Sur les parois latérales, de 0 à 55 mm, la valeur du coefficient de diffusion du TIA (D_{TIA}) modifie légèrement la vitesse de croissance de la couche. L'épaisseur de la couche déposée est égale à 131 nm en moyenne sur les parois latérales pour un D_{TIA} de 120 % de la valeur calculée par la loi de Chapman-Enskog et à 248 nm pour un D_{TIA} de 80 %. L'augmentation du D_{TIA} conduit à des flux diffusifs plus importants, donc a un fort apport de matière, notamment à proximité des parois de la bague du flacon. Dans cette zone, la consommation du TIA est plus élevée. La vitesse de dépôt plus faible au fond et sur les parois latérales du flacon lorsque le D_{TIA} croît est certainement due à une phase gazeuse moins concentrée en TIA, appauvrie à l'entrée du flacon. Ces résultats confirment que dans cette région, le dépôt est réalisé en régime limité par le transfert de matière, qui dépend en particulier du coefficient de diffusion du précurseur. Sur les parois de la bague, entre 55 et 73 mm, le calcul du D_{TIA} n'a pas une grande influence sur le profil d'épaisseur. Dans cette région, le régime limité par le transfert de matière est moins prépondérant (Figure III.20). La théorie de Chapman-Enskog utilisée dans le modèle donne des valeurs de D_{TIA} relativement bien estimées pour calculer la vitesse de dépôt du film d'alumine sur les parois, même si un ajustement fin de ces valeurs aurait probablement permis une meilleure corrélation entre les profils d'épaisseur expérimentaux et simulés.

III.5.3. Phénomène de jet impactant

Un phénomène de jet impactant est observé pour les *Dépôts A et B* sur la surface au fond du flacon. Les jets impactants de gaz ou de liquide sur une surface solide sont caractérisés et modélisés dans la littérature, notamment en fonction du diamètre de la section en sortie de la buse et de la distance entre la buse et la surface impactée [127,128]. Yu et al. [128] observent expérimentalement le jet impactant d'un flux d'acétone gazeux en sortie d'un injecteur commercial par imagerie par fluorescence (Planar-Lanser-induced Fluorescence). Ils rapportent l'accumulation de matière localement sur la paroi impactée et la diminution considérable de la vitesse du gaz. Dubs et al. [127] utilisent les équations de Navier-Stokes pour simuler l'écoulement supersonique du jet impactant d'un gaz parfait compressible. Ils décrivent la structure du jet impactant simulé, dans les régions en sortie de buse et à proximité de la paroi impactée. Le champ du nombre de Mach est étudié en fonction de la dimension de la section en sortie de la buse et de la distance à la paroi.

Le jet impactant se matérialise dans cette étude par un flux de gaz axial avec un fort gradient de vitesse qui entre en contact avec une surface orthogonale en vis-à-vis, puis la modification brutale de direction et du sens des vecteurs vitesse. Il a pour conséquence un apport de précurseur élevé et donc la formation d'une couche épaisse ayant tendance à se délaminer. Le jet impactant gazeux vient fragiliser localement la couche déposée. La surface du fond du flacon semble absorber l'énergie cinétique de la phase gazeuse arrivant avec une vitesse très élevée, qui se traduit par une diminution notoire de la norme des vitesses après impact. Il est montré que ce phénomène peut être évité en particulier pour un large diamètre interne en sortie de buse.

III.5.4. Quantification des boucles de recirculation de la phase gazeuse

Les profils du champ des vecteurs vitesse ont montré des boucles de recirculation de gaz au fond du flacon et entre la buse et la bague pour les *Dépôts A et B* (Figure III.22). Les vitesses élevées en sortie de buse et à l'intérieur du flacon sont majoritairement à l'origine de ces forts flux convectifs. Yu et al. [128] ont montré que le jet de gaz impactant crée des vortex

ou tourbillons le long des parois en périphérie de l'impact et un mélange avec le gaz environnant.

Le phénomène de boucle de recirculation de gaz a pu être quantifié par les simulations. Le flux massique de TIA entrant (vecteurs vitesse dirigés vers le fond du flacon) est intégré sur une section horizontale donnée du flacon ou de la buse. La valeur obtenue est normalisée par le flux massique de TIA à l'entrée de l'injecteur. Les rapports des flux massiques de TIA intégrés sur différentes sections sont présentés en Figure III.22. Plus le TIA est consommé à l'intérieur du flacon, plus le rapport de flux massique diminue. Par contre, un rapport supérieur à 100 % signifie que sur la section donnée, le flux massique de TIA entrant dans le flacon est supérieur à celui en entrée de l'injecteur et que donc un flux de TIA sortant s'ajoute au flux massique de TIA entrant par les boucles de recirculation.

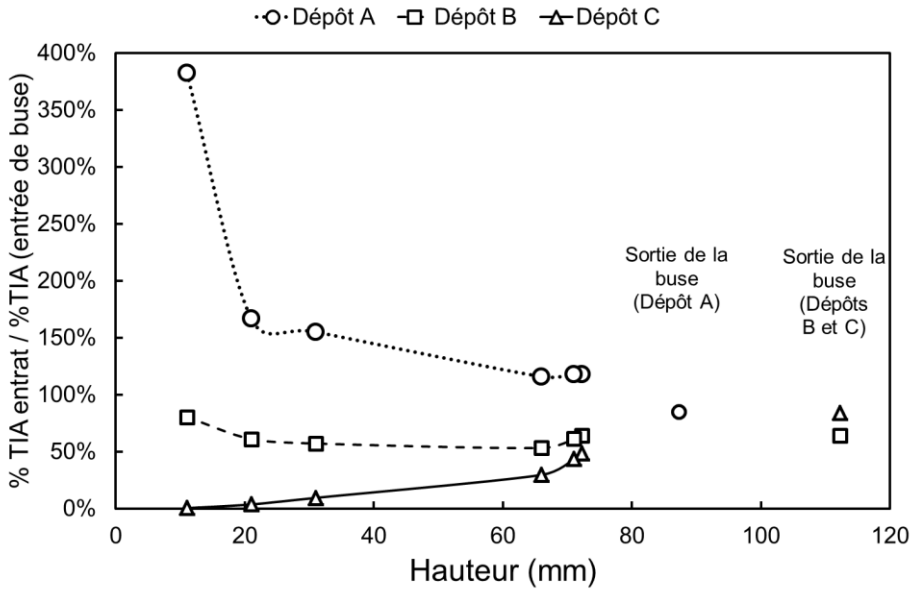


Figure III. 22 : Rapport du flux massique de TIA intégré sur une section horizontale donnée du flacon sur le flux massique de TIA en entrée de l'injecteur, pour différentes sections sur la hauteur du flacon et en sortie de buse.

Pour le *Dépôt A*, les rapports des flux massiques intégrés sur les sections horizontales à l'intérieur du flacon sont tous supérieurs à 100 %. En particulier le rapport des flux massiques de TIA augmente au fond du flacon. Le rapport des flux massiques de TIA à hauteur de la bague est plus élevé que celui à la sortie de la buse. Ceci confirme qu'il existe deux boucles de recirculation de gaz, en sortie de la bague et au fond du flacon. Pour le *Dépôt*

B, les rapports à l'intérieur du flacon sont plus faibles que ceux du *Dépôt A*. Au fond du flacon, entre 10 et 30 mm, le flux massique de TIA augmente, mais le rapport reste inférieur à 1. Il existe donc une recirculation de gaz, mais ces résultats témoignent que l'augmentation de la distance entre la bague et la buse permet une amélioration du procédé par rapport au *Dépôt A*. Pour le *Dépôt C*, pour lequel le flux convectif à l'intérieur du flacon est faible, le TIA est consommé aux parois et le flux massique de TIA entrant diminue linéairement en direction du fond, et le rapport est constamment inférieur à 1. Cette configuration a donc permis de s'affranchir du phénomène de recirculation de la phase gazeuse. Par ailleurs, il aurait certainement été possible de quantifier ce phénomène par des simulations réalisées en régime transitoire.

III.5.5. Réactions chimiques en phase homogène

Des réactions du TIA en phase homogène peuvent expliquer la présence, au fond du flacon notamment, d'une couche blanche pulvérulente composée de particules sphériques à la surface d'un film dense, dans des régions de forts flux convectifs et donc d'apport de matière important. Ainsi, les phénomènes de jet impactant et de recirculation de gaz peuvent être à l'origine de chocs entre molécules de TIA, conduisant à la germination et la formation de poudres au sein de la phase gazeuse. Les particules générées dans le gaz, à partir d'une certaine masse, sont entraînées par le jet de gaz au fond du flacon et s'agglomèrent sur la surface de la couche mince d'alumine en croissance. La molécule de TIA peut également réagir en phase gazeuse avec les sous-produits de la réaction de décomposition du TIA en surface, notamment avec la vapeur d'eau, pour former des espèces hydroxylées qui peuvent servir de germes à la croissance de poudres. Ces réactions n'apparaissent plus au cours du *Dépôt C*, pour lequel il n'existe plus de jet de gaz impactant ni de recirculation de gaz.

Conclusions

Les dépôts préliminaires par DLI sur substrats de silicium ont montré que la couche d'alumine déposée est stœchiométrique avec une faible concentration de groupements hydroxyles et sans résidus carbonés, pour des températures entre 490 et 600 °C. Le film est

amorphe et présente une microstructure rugueuse en surface et légèrement poreuse, avec de très fins grains superposés en colonne. L'utilisation dans le procédé DLI d'un corps tiers, le cyclohexane, inerte chimiquement, semble modifier la composition et la microstructure de la couche, mais ne pollue pas la couche de résidus carbonés.

Les couches d'alumine ont été ensuite déposées à l'intérieur d'un flacon en verre, où l'écoulement de la phase gazeuse réactive et l'apport de matière jouent un rôle prépondérant. Les films obtenus dans la première configuration du réacteur présentaient des couches très épaisses, blanches et pulvérulentes, principalement sur la partie inférieure des parois du flacon. Dans un objectif de compréhension des phénomènes physico-chimiques se produisant à l'intérieur du flacon pendant le dépôt et du mécanisme de formation de la couche, les résultats expérimentaux ont été associés à une approche de modélisation numérique du procédé. Le modèle utilise les équations de Navier-Stokes et une loi cinétique de décomposition du TIA en surface pour représenter les champs locaux de vitesses, de fractions molaires de TIA et de vitesses de dépôt de la couche. L'influence de deux paramètres, la distance entre le flacon et la buse d'une part, et le diamètre interne de la section en sortie de buse d'autre part a été étudié sur l'écoulement de la phase gazeuse et l'apport de TIA aux parois. Les simulations permettent de formuler des hypothèses sur la présence de jet de gaz impactant, de recirculations de gaz et de probables réactions du TIA en phase homogène. L'augmentation de la distance entre la buse et la bague et du diamètre interne en sortie de buse a permis de diminuer de manière globale l'épaisseur déposée, et en particulier de s'affranchir de la couche blanche épaisse au fond du flacon.

Cette démarche par interactions entre résultats expérimentaux et simulations a permis de mieux comprendre et améliorer le procédé. Au final, le modèle a servi de guide dans le choix de la géométrie du réacteur et des conditions opératoires pour répondre au cahier des charges en déposant une couche mince transparente, relativement conforme – avec une épaisseur plus importante sur les parois de la bague – et dont la microstructure est comparable à celle observée pour des films élaborés sur substrat de silicium. Fort de cette expérience, des dépôts de films d'alumine peuvent être élaborés par ce même procédé à pression sub-atmosphérique, en vue d'un transfert sur une ligne de production. Par ailleurs, la performance barrière et la résistance à la corrosion au cours d'un vieillissement hydrothermal de la couche d'alumine amorphe doivent ensuite être évaluées.

Chapitre IV :

MOCVD à pressions sub-atmosphériques de films d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon.

En vue de l'implantation du procédé de traitement de la surface interne des flacons sur une ligne de production, entre la sortie des moules finisseurs et l'entrée dans l'arche de recuisson, il serait convenable de pouvoir déposer la couche d'alumine amorphe à pression atmosphérique ou légèrement inférieure. La pression de dépôt est en effet un paramètre déterminant pour le transfert technologique. Cependant, l'augmentation de la pression de 5 Torr à la pression atmosphérique peut impliquer des changements significatifs sur l'évaporation du précurseur, l'écoulement du gaz ou encore les mécanismes réactionnels en phase homogène et hétérogène. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées sur les conséquences dues à la modification de la pression totale. Pour une fraction molaire donnée, l'augmentation de la pression totale doit conduire théoriquement à des pressions partielles de TIA plus élevées. La vitesse du gaz est plus faible et davantage uniforme à l'intérieur du réacteur, ce qui résulte en la diminution de l'apport par convection du TIA et à l'augmentation du temps de séjour à l'intérieur du flacon. Il est probable également que la section étroite de la bague génère une pression supérieure à l'intérieur qu'à l'extérieur du flacon, susceptible de réduire la pénétration de la phase gazeuse entrante. Dans cette étude exploratoire des dépôts à haute pression, la procédure qui a été adoptée est d'augmenter dans un premier temps la pression d'un facteur 40, de 5 à 200 Torr, pour observer des changements significatifs en termes d'évaporation de la solution de TIA par le procédé DLI et des cinétiques de réactions à la surface du flacon. Si des résultats satisfaisants sont obtenus à l'issus de cette étape, le procédé de dépôt à 200 Torr pourra déjà être valorisé industriellement. Ensuite, la pression totale sera augmentée d'un facteur inférieur à 4 pour élaborer de manière préliminaire et prospective des couches minces d'alumine à pression atmosphérique.

IV.1. Dépôts d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon à 200 Torr

Des dépôts d'alumine ont été élaborés à une pression de 200 Torr. La configuration de réacteur a été modifiée comme présenté en Figure IV.1. La distance entre le flacon et la buse est de 40 mm et le diamètre interne en sortie de la buse est de 5 mm. Le système de chauffage, avec la bobine à induction et le cylindre en acier inoxydable thermorégulé, a été translaté vers le bas de telle sorte qu'en imposant une température de 480 °C au fond et au centre du flacon, le profil thermique expérimental corresponde à celui exposé en Figure IV.1. Les couches étant élaborées dans le régime diffusionnel (cf. Chapitre III), cette modification du profil thermique a une conséquence limitée sur la vitesse de dépôt.

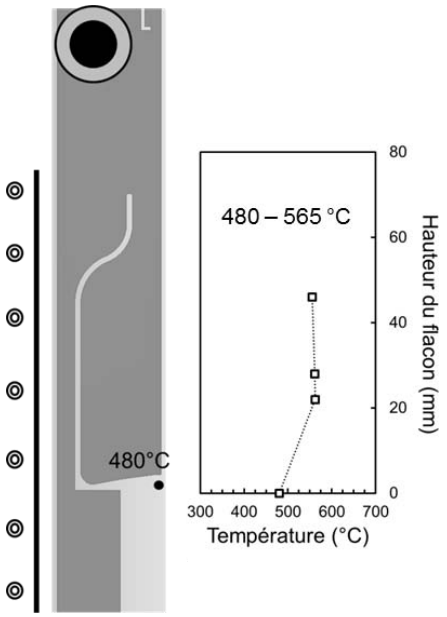


Figure IV. 1 : Illustration schématique du réacteur avec la position relative du flacon, du cylindre en acier par rapport à la position de la buse fixe, et le profil thermique associé, déterminé expérimentalement à une pression de 200 Torr et un débit d'azote de 1500 sccm. Les lignes en pointillé sont ajoutées à titre d'indication. Le cercle en haut de l'illustration représente la vue de dessous de la buse avec en noir la section de sortie

Les débits de diazote de dilution et de mélange sont respectivement égaux à 1000 et 300 sccm. La température de la chambre d'évaporation est fixée à 225°C. Dans cette campagne de dépôts à 200 Torr, trois paramètres opératoires sont étudiés : le débit de solution

qui dépend de la fréquence et du temps d'ouverture de l'injecteur de liquide, la concentration de TIA en solution et le temps de dépôt. Les conditions expérimentales de la série de dépôts 200-A à 200-F ainsi que les masses d'alumine déposées, calculées par différence de masses mesurées avant et après dépôt, sont présentées dans le Tableau IV.1.

Tableau IV. 1 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires testées pour des dépôts à une pression de 200 Torr, de la masse d'alumine déposée et de l'intensité de la couche blanche sur la bague.

	200-A	**200-B**	**200-C**	**200-D**	**200-E**	**200-F**
f (Hz)	3	3	3	3	3	3
t_{ON} (ms)	1,91	1,91	3,85	3,85	3,85	3,85
Q_{sol} ($g.min^{-1}$)	0,34	0,34	0,7	0,7	0,7	0,7
C (M)	0,050	0,050	0,025	0,025	0,025	0,025
P_{TIA} ($.10^{-2}$ Torr)*	6,9	6,9	6,7	6,7	6,7	6,7
Temps de dépôt (min)	30	20	60	20	45	75
Masse d'Al_2O_3 déposée (mg) ± 0,2 mg	4,8	4,2	1,6	0,5	1,0	1,7
Intensité de la couche blanche sur la bague	Moyenne		Absente			

* A titre indicatif, la pression partielle de TIA pour les dépôts élaborés à 5 Torr est égale à $8,5.10^{-3}$ Torr.

Les photographies des flacons revêtus 200-B et 200-E en entier en vue de face (a), de la bague en perspective (b) et du fond du flacon en vue de dessous (c) sont exposées respectivement en Figure IV.2 et Figure IV.3. Le flacon revêtu 200-B présente un dépôt blanc au niveau de la bague et de très légères irisations au fond du flacon et dans la partie inférieure des parois latérales. Sur le flacon 200-E, le dépôt blanc sur la bague a disparu, mais de très légères irisations sont encore visibles au fond et sur la partie inférieure des parois latérales. Pour les dépôts 200-B et 200-E, aucun dépôt blanc n'est observé sur l'anneau au-dessus de la bague, en vis-à-vis de la buse (Figures IV-2b et IV-3b). Cette observation signifie qu'*a priori* la molécule de TIA ne commence pas à réagir à l'intérieur de la chambre d'évaporation ou de la buse, auquel cas des particules blanches seraient déposées sur toute la surface du flacon.

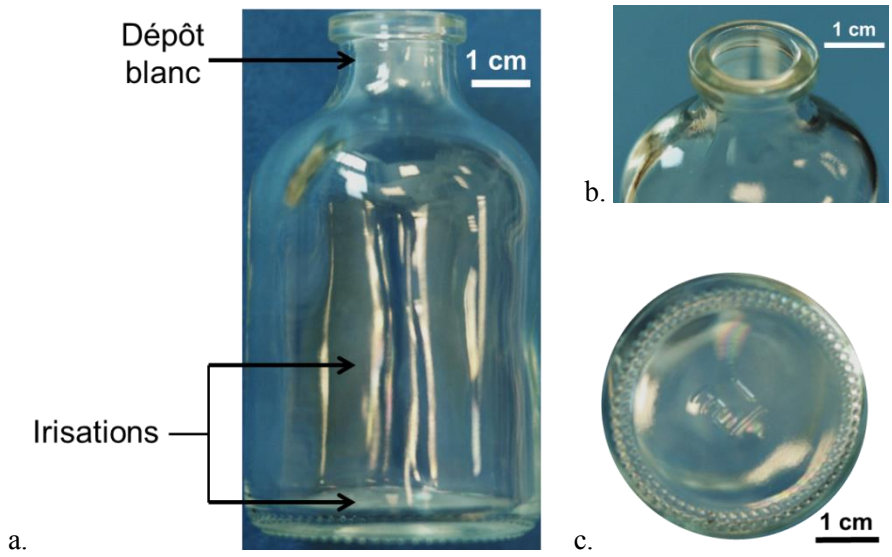


Figure IV. 2 : Dépôt 200-B. Photographies en vue de côté (a) en perspective (b) et en vue de dessous (c) du flacon revêtu.

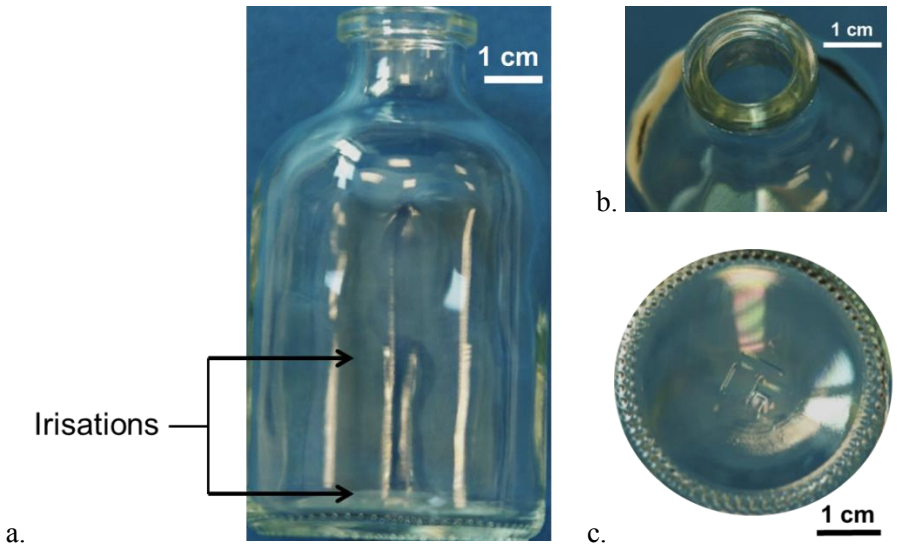


Figure IV. 3 : Dépôt 200-E. Photographies en vue de côté (a) en perspective (b) et en vue de dessous (c) du flacon revêtu.

Bien que la pression partielle de TIA soit plus élevée à 200 Torr (6,7 – 6,9.10^{-2} Torr) qu'à 5 Torr (8,5.10^{-3} Torr), pour des fractions molaires différentes, la masse d'alumine déposée est plus faible à haute pression. La masse déposée plus élevée pour les dépôts 200-A et 200-B que pour les dépôts 200-C à 200-F peut être en partie expliquée par la présence du dépôt blanc sur la bague. Les résultats de mesures de prise de masse et les photographies des flacons revêtus montrent que, pour une pression partielle de TIA relativement égale (6,7 et

$6{,}9.10^{-3}$ Torr), la diminution de la concentration du TIA en solution et l'augmentation du débit de solution conduisent à la disparition du dépôt blanc sur la bague et à une diminution de la masse d'alumine déposée. La diminution d'un facteur 2 de la concentration de TIA (de 0,050 à 0,025 M) et l'augmentation d'un facteur 2 du débit de solution (de 0,34 à 0,7 $g.min^{-1}$) impliquent une fraction molaire de TIA égale (3,5 et $3{,}4.10^{-4}$) mais une fraction molaire de cyclohexane plus importante (6,4 et $12{,}4.10^{-2}$). Ainsi, une plus grande fraction molaire de cyclohexane permettrait un meilleur transport du TIA évaporé, de la chambre d'évaporation à la zone réactionnelle. Cependant l'adsorption d'une plus grande quantité de molécules de cyclohexane à la surface du verre pourrait limiter l'adsorption des molécules de TIA et donc diminuer la vitesse de dépôt de la couche d'alumine.

L'évolution de la masse d'alumine déposée en fonction du temps de dépôt est exposée en Figure IV.4, pour les dépôts 200-C à 200-F qui ne présentent pas de couche blanche. La masse d'alumine varie linéairement avec le temps de dépôt, ce qui témoigne de la robustesse du procédé. La régression linéaire des données de la Figure IV.4 produit une droite qui avoisine l'origine des axes, indiquant que le temps d'incubation est négligeable.

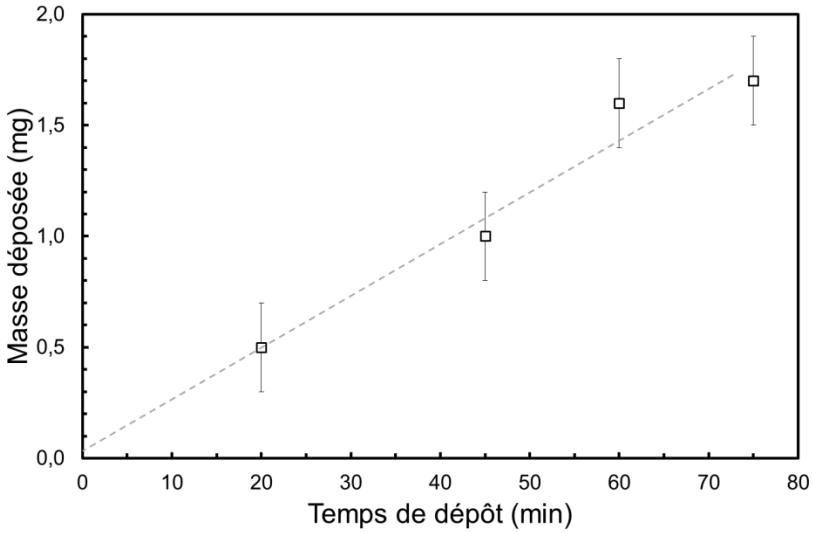


Figure IV. 4 : Evolution de la masse d'alumine déposée en fonction du temps de dépôt pour une pression de 200 Torr.

Les micrographies MEB de la couche d'alumine amorphe sur la surface interne du flacon en verre pour différentes hauteurs dans les conditions 200-F sont présentées en Figure IV.5. La couche d'alumine apparait dense et lisse, avec une très légère rugosité de surface.

Les épaisseurs mesurées sont faibles, comprises entre 80 et 160 nm pour les micrographies présentées. Cependant, il n'est pas possible de conclure au sujet de la présence de la couche d'alumine sur la totalité de la surface interne du flacon. En effet, l'épaisseur de la couche à certains endroits est trop fine pour être mesurée, compte-tenu de la résolution du MEB utilisé dans cette étude.

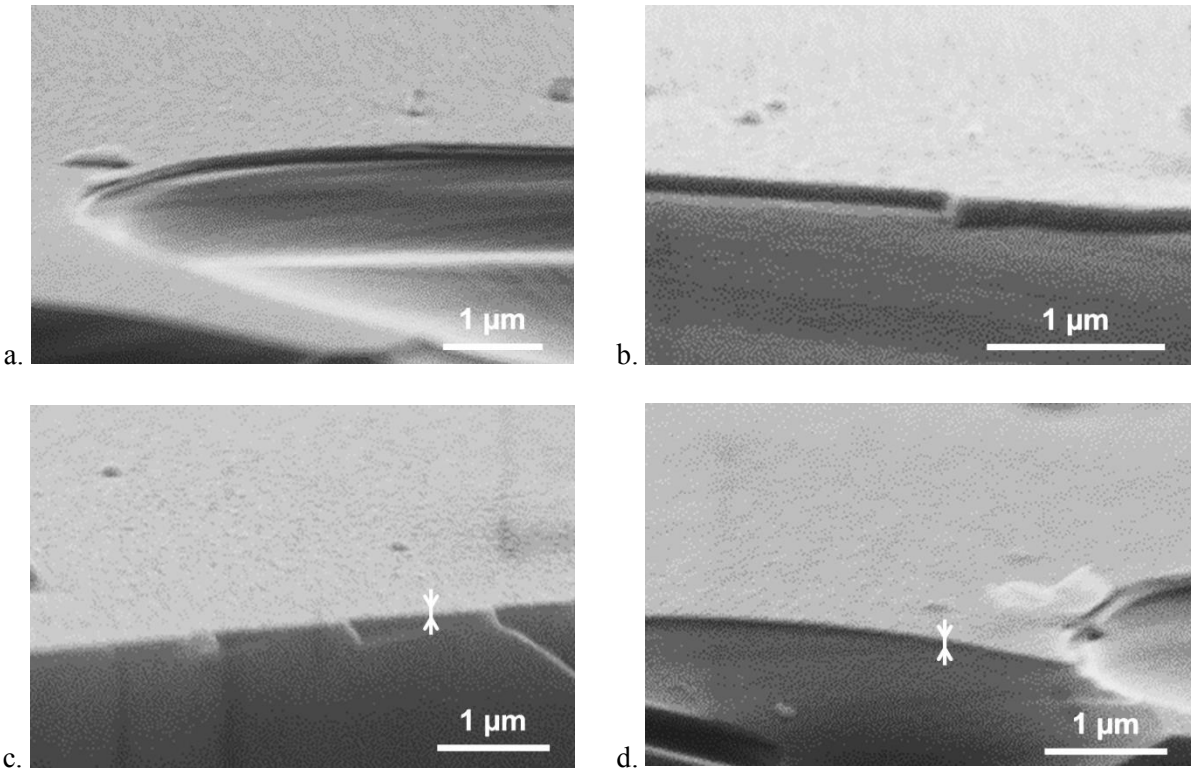


Figure IV. 5 : Micrographies MEB en coupe transverse de la couche mince d'alumine amorphe sur les parois du flacon en verre.

Une étude de la composition élémentaire de la couche d'alumine déposée dans les conditions 200-C a été réalisée par une analyse EDS qualitative. Elle permet par ailleurs de vérifier la présence de la couche d'alumine en plusieurs points de la surface interne du flacon. Les diagrammes obtenus pour différentes hauteurs du flacon sont exposés en Figure IV.6. Les éléments détectés sont l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le sodium, le calcium et l'argent. La présence d'argent provient de l'étape de métallisation de l'échantillon, nécessaire à l'évacuation des charges sur la surface isolante de l'alumine. Le diagramme du verre non revêtu est indiqué en Figure IV.6a à titre de comparaison.

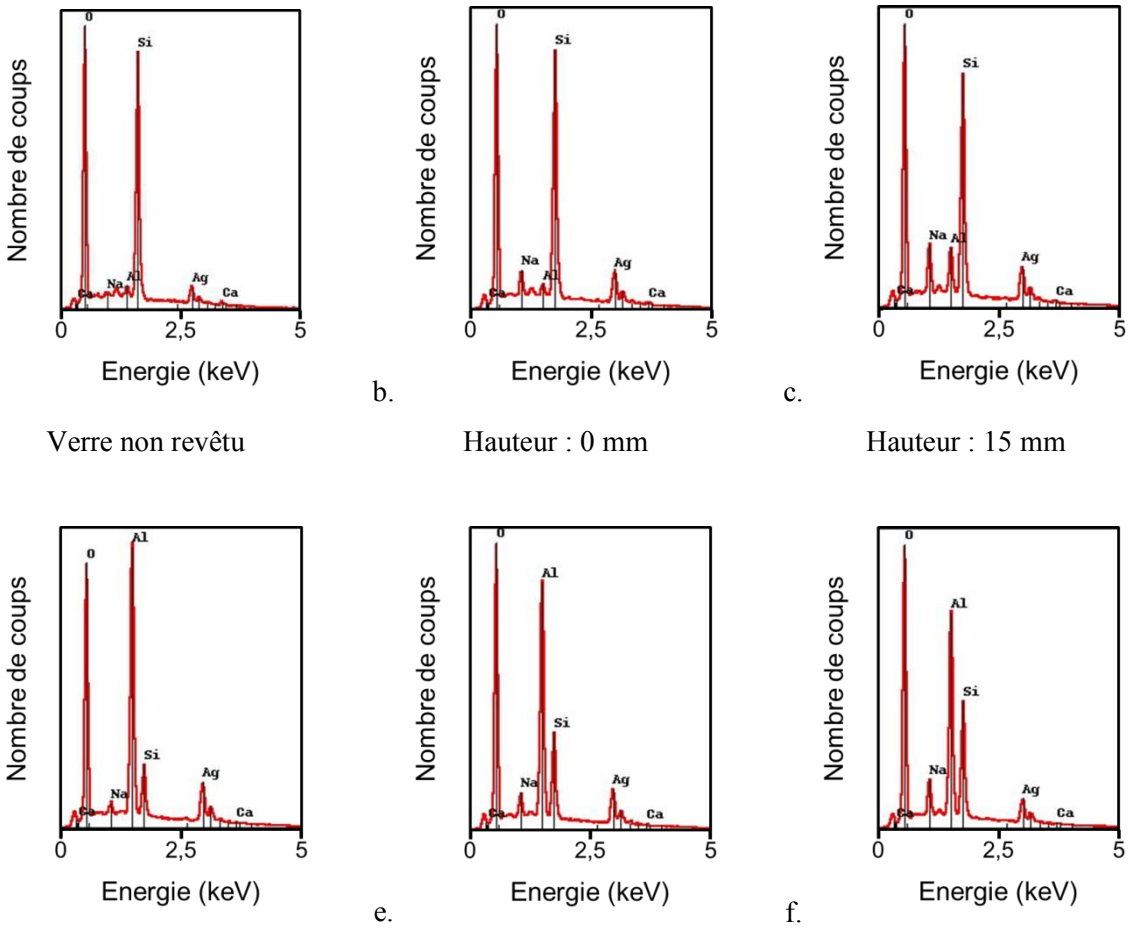


Figure IV. 6 : Analyse élémentaire qualitative par EDS pour plusieurs hauteurs du flacon 200-C revêtu à une pression de 200 Torr.

La détection systématique d'aluminium et d'oxygène montre que la couche d'alumine est présente sur les parois latérales internes (de 15 à 40 mm) et sur la bague du flacon (70 mm). Dans le coin du flacon (à 0 mm), le diagramme obtenu est sensiblement similaire à celui du verre non revêtu. Le film d'alumine à cet endroit présente une très faible épaisseur voire il est absent. A haute pression, la diffusion de la molécule de TIA à proximité de la surface à revêtir est plus faible. Dans une zone peu accessible par le flux gazeux comme le coin du flacon, il est possible que la proportion de molécules de TIA qui atteignent la surface soit plus faible.

Ainsi, des flacons ont été revêtus d'une couche d'alumine transparente à une pression de 200 Torr, notamment en augmentant la fraction molaire de cyclohexane, au détriment de vitesses de dépôt élevées. L'augmentation de la pression partielle de précurseur présente le

risque de favoriser des réactions en phase gazeuse, ce qui diminuerait la concentration de TIA disponible et au final la vitesse de dépôt. La couche d'alumine déposée est dense, avec une très légère rugosité de surface, et dont les épaisseurs mesurées sont très faibles. Il est possible qu'une partie de la surface interne du flacon ne soit pas revêtue.

IV.2. Dépôts d'alumine amorphe sur les parois internes d'un flacon à 730 Torr

Des dépôts d'alumine amorphe à l'intérieur de flacons en verre ont ensuite été élaborés à 730 Torr (pression sub-atmosphérique). La température de la chambre d'évaporation est maintenue à 225 °C. Les conditions expérimentales de la série de dépôts 730-A à 730-D ainsi que les masses d'alumine déposées sont présentées dans le Tableau IV.2.

Tableau IV. 2 : Tableau récapitulatif des conditions opératoires testées pour des dépôts à une pression de 730 Torr, de la masse d'alumine déposée et de l'intensité de la couche blanche sur la bague.

	730-A	**730-B**	**730-C**	**730-D**
f (Hz)	6	6	12	3
t_{ON} (ms)	1	1	3	3,85
Q_{sol} ($g.min^{-1}$)	0,35	0,35	2,1	0,7
C (M)	0,0025	0,010	0,010	0,025
$Q_{N2\text{-mélange}}$ (sccm)	700	700	700	700
$Q_{N2\text{-dilution}}$ (sccm)	1300	1300	1300	1950
P_{TIA} ($.10^{-2}$ Torr)	0,85	3,5	17	12,8
Temps de dépôt (min)	60	60	12	60
Masse d'Al_2O_3 déposée (mg) ± 0,2 mg	0,0	0,0	0,7	0,4
Intensité de la couche blanche sur la bague	Absente	Absente	Elevée	Très faible

En fixant la pression partielle de TIA à la valeur de $8,5.10^{-3}$ Torr qui a été utilisée dans les dépôts à 5 Torr, puis à $3,5.10^{-2}$ Torr, la masse d'alumine déposée en soixante minutes n'a pu être mesurée. Aucune irisation et aucune couche blanche n'est observée sur la surface

du flacon. Pour les dépôts 730-C et 730-D élaborés avec une pression partielle de TIA plus élevée, la masse d'alumine déposée augmente significativement mais est accompagnée par la formation d'une couche blanche sur les parois internes de la bague. Les photographies des flacons revêtus 730-C en entier en vue de face (a), de la bague en perspective (b) et du fond du flacon en vue de dessous (c) sont exposées respectivement en Figure IV.7. Le flacon revêtu 730-C présente une couche blanche intense au niveau de la bague mais aucune irisation au fond du flacon et sur les parois latérales. Les flacons 730-A et 730-B ne présentent aucun signe distinctif (ni de couche blanche ni d'irisation). Pour l'ensemble des dépôts 730-A à 730-D, aucun dépôt blanc n'est observé sur l'anneau au-dessus de la bague. Comme pour la série de dépôts à 200 Torr, cette observation signifie *a priori* que la molécule de TIA ne réagit pas en phase gazeuse à l'intérieur de la chambre d'évaporation et avant de pénétrer dans le flacon.

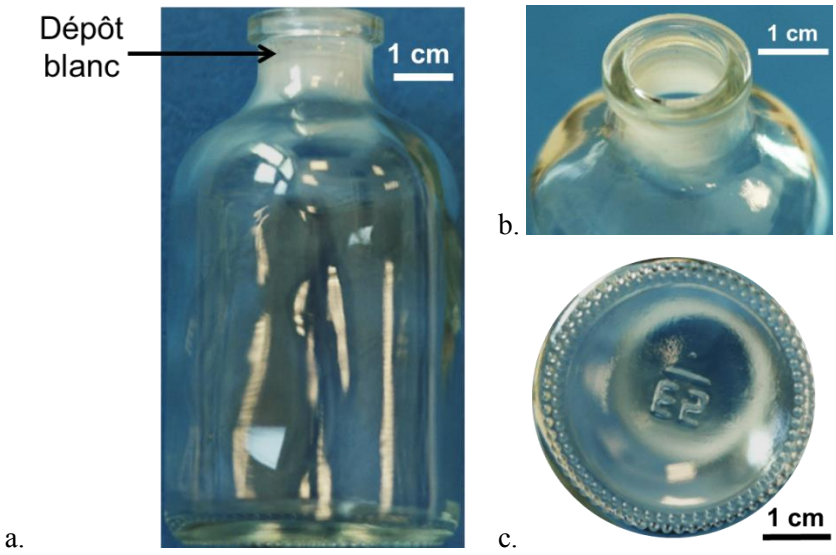


Figure IV. 7 : Dépôt 730-C. Photographies en vue de côté (a) en perspective (b) et en vue de dessous (c) du flacon revêtu.

La masse d'alumine déposée et l'intensité de la couche blanche sur les parois de la bague croît avec l'augmentation de la pression partielle et avec la fraction molaire de TIA. Le fait que la couche d'alumine soit déposée majoritairement sur les parois de la bague peut provenir de la pénétration très limitée du flux de gaz entrant dans le flacon ou d'une phase gazeuse très concentrée en TIA qui réagit en phase homogène et/ou hétérogène à hauteur de la bague. Il existe alors une pression partielle de TIA, comprise entre 3,5 et $12{,}8.10^{-2}$ Torr, qui est suffisamment faible pour ne pas générer de réaction en phase gazeuse, probablement à

l'origine de la couche blanche sur les parois de la bague, et assez importante pour permettre le dépôt d'une couche d'alumine transparente présentant des irisations.

Dans cette étude prospective des dépôts d'alumine à haute pression, plusieurs phénomènes caractéristiques ont pu être relevés, comme la vitesse de dépôt faible et la formation dans certaines conditions d'une couche blanche sur les parois de la bague. Il est nécessaire de décrire les origines possibles de ces phénomènes, afin de mieux les comprendre et de proposer des actions permettant de s'affranchir de ces derniers.

IV.3. Diagramme de causes et discussion.

Un diagramme de causes, également appelé diagramme d'Ishikawa, a été établi pour définir de manière non exhaustive les causes de la faible vitesse de dépôt et de l'apparition d'une couche blanche sur les parois de la bague, pour les dépôts d'alumine élaborés à l'intérieur des flacons à des pressions totales de 200 et 730 Torr. Ce diagramme est exposé en Figure IV.8 et est détaillé selon quatre axes principaux : (1) la préparation de la surface du flacon, (2) l'évaporation du TIA, (3) l'écoulement de la phase gazeuse à l'intérieur du flacon et (4) les mécanismes réactionnels.

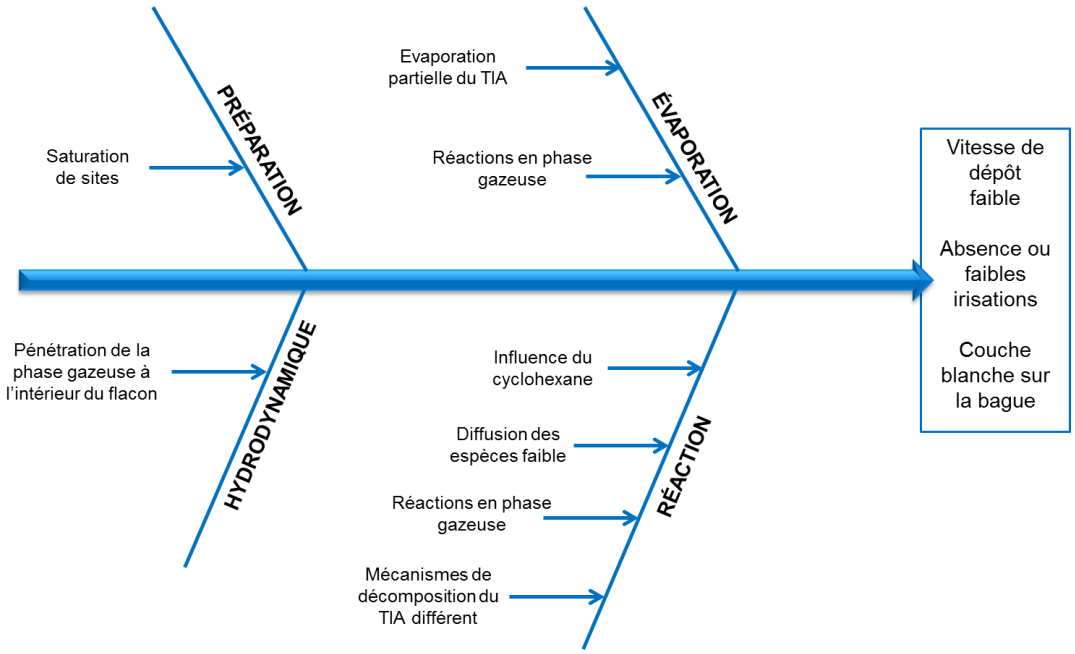


Figure IV. 8 : Diagramme de causes des problématiques rencontrées pour le dépôt d'alumine amorphe à l'intérieur d'un flacon à haute pression.

Préparation de la surface du flacon.

La préparation de la surface du flacon avant dépôt peut avoir une importance non négligeable sur les cinétiques de réaction hétérogène. Le protocole de préparation, appliqué pour les dépôts effectués à 5, 200 et 730 Torr, consiste à dégraisser la surface dans un bain d'acétone sous ultrasons, puis à la nettoyer dans un bain d'éthanol sous ultrasons. La surface du flacon est ensuite séchée dans un premier temps sous flux d'argon puis dans une étuve à 60 °C pendant plusieurs heures. Au cours de la mise en régime du réacteur, un flux d'azote pur est introduit dans le flacon à un débit et sous une pression totale équivalents à ceux utilisés pendant le dépôt. Il est possible que la surface soit recouverte d'espèces adsorbées, notamment de molécules d'azote, qui empêcheraient la physisorption, la diffusion de surface et la chimisorption de la molécule de TIA à la surface du verre et la germination de l'alumine. Ce phénomène serait d'autant plus important que la pression totale dans l'enceinte est élevée. La disponibilité de sites libres étant plus limitée, la réactivité de surface serait plus faible, ce qui aurait tendance à diminuer la vitesse de dépôt. Cette contrainte est susceptible d'être levée au cours d'un traitement en ligne, puisque les flacons sortant du moule présentent une surface pure et très réactive, ce qui favorise les mécanismes d'adsorption et augmente la cinétique des réactions de surface. L'utilisation d'un autre protocole de préparation de la surface peut également être envisagée pour augmenter la densité surfacique de sites disponibles à la germination du film.

Evaporation du TIA.

Dans cette étude, il est supposé que les conditions d'injection et de température dans le système DLI permettent l'évaporation totale du TIA, à basse pression comme à pression sub-atmosphérique. Le système DLI atomise une solution de TIA en gouttelettes qui sont évaporées instantanément dans la chambre d'évaporation. Les conditions d'injection et de température nécessaires à une évaporation totale de la solution pour une pression de dépôt de 5 Torr ne sont peut-être pas adaptées au bon fonctionnement de la Vapbox® à haute pression.

La taille des gouttelettes atomisées a une importance primordiale sur le rendement de l'évaporation. Plusieurs paramètres opératoires permettent de modifier la taille des gouttelettes injectées. Douard et al. [96] préconisent notamment des temps d'ouverture courts de l'injecteur de liquide, inférieurs à 0,5 ms pour générer des gouttelettes avec un volume et une surface développée faibles. La cinétique d'évaporation est alors plus rapide pour des

gouttelettes de volume faible. La diminution du temps d'ouverture peut être compensée par l'augmentation de la fréquence d'injection afin de maintenir constant l'apport de matière à la zone de dépôt. Le temps de séjour de gouttes de solution en phase liquide dans la chambre de mélange est quasiment nul, ce qui diminue la probabilité d'évaporation partielle et de condensation de la solution. En augmentant la pression totale dans le réacteur, le différentiel de pression entre l'amont et l'aval de l'injecteur de mélange diminue (de 3,5 à 2,5 bar absolu). Il en résulte des gouttelettes de plus grandes tailles qui nécessiteront pour une température donnée, un temps d'évaporation plus long.

L'étude des mécanismes d'évaporation à l'échelle de la gouttelette, à basse et haute pression, confirme ce raisonnement. A basse pression, l'évaporation est décrite en deux étapes. Le diamètre des gouttelettes est inférieur au libre parcours moyen des molécules de précurseur et de solvant. La pression de vapeur du mélange précurseur/solvant étant largement plus élevée que la pression du réacteur, la gouttelette consomme de son énergie (enthalpie) pour libérer les molécules à sa surface, jusqu'à diminuer par deux son volume. La gouttelette est refroidie intensément jusqu'à ce que la pression de vapeur de la solution atteigne la pression du réacteur. Cette étape instantanée est suivie d'une étape plus lente pendant laquelle le flux de chaleur pour évaporer le volume de gouttelette restant est apporté par rayonnement des parois de la chambre. A pression élevée, ces mécanismes ne s'appliquent plus. L'évaporation doit être décrite dans le régime continu, pour lequel le libre parcours moyen des molécules est petit devant le diamètre des gouttelettes. Il existe alors une couche limite autour des gouttelettes, à travers laquelle les molécules diffusent. Il est possible aussi que des gradients de concentration soient présents dans la gouttelette, engendrant une évaporation préférentielle des molécules légères. Il en résulte à haute pression une cinétique d'évaporation des gouttelettes plus lente[4].

La vitesse d'écoulement du gaz dans le dispositif DLI peut également avoir une influence sur la qualité de l'évaporation. En effet, pour un débit de gaz donné, l'augmentation de la pression totale vient diminuer la vitesse de la phase gazeuse et augmenter son temps de séjour dans la chambre d'évaporation. Si les conditions d'injection et de température ne sont pas suffisantes pour une évaporation instantanée, la concentration de gouttelettes augmente

[4] Raphaël BOICHOT, SIMAP, 2015, travail en cours de publication.

jusqu'à atteindre un état de saturation dans le gaz, puis un phénomène de nucléation en phase homogène risque de se produire.

De plus, la concentration de TIA en solution doit être suffisamment faible pour que la pression partielle en précurseur soit inférieure à sa pression de vapeur saturante. Il convient de diluer le précurseur en solution pour générer des gouttelettes faiblement concentrées. Il est nécessaire alors de trouver un compromis entre une évaporation totale du TIA qui nécessite des faibles fractions molaires et une vitesse de dépôt élevée qui requiert des pressions partielles importantes.

L'augmentation de la pression totale peut aussi accroitre la probabilité de réaction du TIA en phase gazeuse. Les risques de collisions entre molécules de précurseur, et donc de réaction en phase homogène sont plus importants à une pression de 730 Torr qu'à une pression de 5 Torr. De plus, à basse pression, l'écoulement des gouttelettes atomisées dans le fluide est considéré laminaire, alors qu'il est turbulent à de plus hautes pressions[4].

Il est envisageable de modifier la géométrie ou les dimensions de la chambre d'évaporation, d'augmenter la température ou d'utiliser un gaz vecteur plus caloporteur, pour augmenter l'apport d'enthalpie aux gouttelettes atomisées et générer une évaporation instantanée et totale. Cependant, une température trop importante dans la chambre d'évaporation risque de dégrader ou décomposer le précurseur. L'installation d'un dispositif de piège à froid à l'intérieur de la chambre d'évaporation, à la sortie de l'injecteur permettrait de comparer la quantité de matière de TIA en entrée puis en sortie de la chambre, et d'évaluer ainsi l'efficacité de l'évaporation.

Cette discussion révèle que le choix de TIA pour le dépôt d'alumine peut être reconsidéré à la vue de nouveaux critères, qui correspondent à son transport par une technologie DLI. Ainsi, l'utilisation d'un précurseur de l'alumine avec une pression de vapeur saturante plus élevée que celle du TIA, comme le triméthyl-aluminium (TMA) et le diméthyl-isopropoxyde d'aluminium (DMIA) permettrait, dans des conditions de température, de pression et d'injection similaire, une meilleure évaporation. En contrepartie, ces précurseurs peuvent nécessiter parfois une source d'oxygène additionnelle, ils sont 15 à 150 fois plus couteux que le TIA, ils présentent des risques lors de la manipulation (pyrophorique, corrosif, inflammable…) et restent sensibles à l'humidité. Quoi qu'il en soit, la reconsidération du choix du précurseur est à ce stade prématurée et sort du cadre de cette étude.

Hydrodynamique de la phase gazeuse à l'intérieur du flacon.

Il a été montré dans le chapitre précédent que le flux convectif de la phase gazeuse pour des dépôts à une pression totale de 5 Torr tenait un rôle déterminant. Les simulations de l'écoulement à 5, 200 et 730 Torr sont présentées en Figure IV.9. Pour une meilleure visualisation de l'écoulement, les vitesses supérieures à 10 $m.s^{-1}$ ont été saturées. En conservant les hypothèses exprimées dans le Chapitre II, les simulations montrent qu'avec des vitesses plus faibles qu'à 5 Torr, la phase gazeuse réactive pénètre à l'intérieur du flacon. La vitesse en sortie de buse est de 11 $m.s^{-1}$ à 200 Torr pour un débit de gaz de 1 485 sccm et de 5 $m.s^{-1}$ à 730 Torr pour un débit de 2 555 sccm, alors qu'elle est de 150 $m.s^{-1}$ pour un débit de 585 sccm, à une pression totale de 5 Torr. Aux pressions de 200 et 730 Torr, l'écoulement est plus laminaire et moins diffus qu'à 5 Torr. Le gradient de vitesses entre la sortie de la buse et le fond du flacon est plus faible aux hautes pressions qu'à 5 Torr.

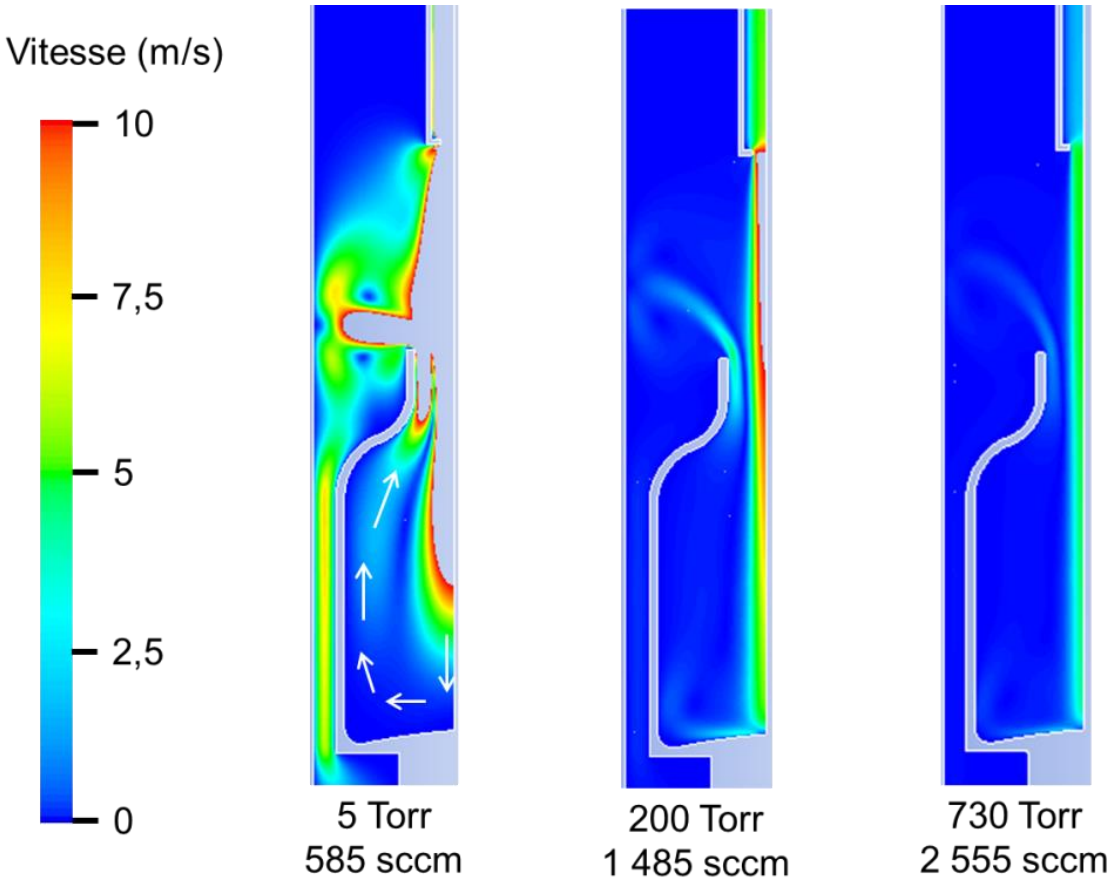


Figure IV. 9 : Profil du champ des vitesses du gaz à 5 Torr (pour un débit total de gaz de Q_{tot} = 585 sccm), 200 Torr (Q_{tot} = 1 485 sccm) et 730 Torr (Q_{tot} = 2 555 sccm).

Des réserves peuvent cependant être émises sur l'exactitude des solutions des simulations à 200 et 730 Torr. En effet, les profils d'écoulements présentés en Figure IV.9 ne permettent pas d'expliquer les faibles masses d'alumine déposées et la présence d'une couche blanche sur les parois internes de la bague, si ce n'est une réactivité de surface du TIA réduite à pression atmosphérique. L'indicateur utilisé pour valider le modèle est la confrontation du champ de température simulé dans le réacteur avec les mesures de températures expérimentales sur les parois du flacon et du gaz dans l'axe. Le champ de températures calculé est obtenu en imposant comme condition aux limites le profil thermique mesuré expérimentalement sur les parois du flacon et du réacteur. Les températures du gaz sont intrinsèquement liées à la convection et donc à l'écoulement. La comparaison du champ de températures simulé et des mesures de température à divers points sur les parois et dans l'axe de symétrie du flacon est présentée en Figure IV.10 pour une pression totale de 730 Torr et un débit de gaz de 3 000 sccm. Des lignes de champ définies arbitrairement sont indiquées sur le profil thermique expérimental pour une meilleure visualisation.

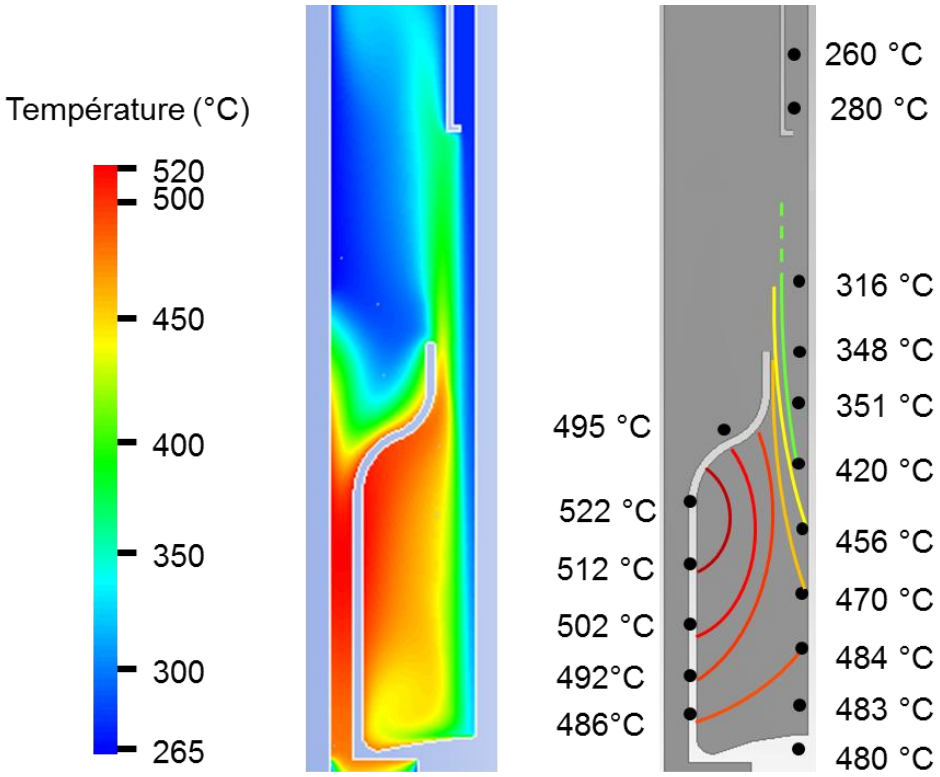


Figure IV. 10 : Profil du champ de température simulé et profil thermique expérimental pour une pression totale de 730 Torr avec un débit total d'azote de 3 000 sccm.

Il a été vérifié que les grandeurs physiques, telles que la capacité calorifique isobare et la conductivité thermique du gaz à 730 Torr sont correctement calculées par le modèle.

Pour le champ simulé, la température du gaz dans l'axe est relativement proche de la température du gaz imposée en entrée (280 °C) ; elle est comprise entre 280 et 340 °C ; i.e. inférieure à la température du gaz au voisinage des parois du flacon (480 à 520 °C). La phase gazeuse entrante et froide pénètre à l'intérieur du flacon et est réchauffée au voisinage des parois. Le profil thermique expérimental montre des températures élevées et relativement uniformes sur les parois latérales et l'épaule du flacon (entre 486 et 522 °C), et également des du gaz dans l'axe, dans la partie inférieure (entre 470 et 484 °C). Les températures du gaz à proximité des parois de la bague sont plus faibles que celles mesurées à proximité des parois du fond du flacon (entre 316 et 420 °C). Il existe donc un fort gradient thermique pour la phase gazeuse, à hauteur de la bague et de l'épaule du flacon.

La comparaison entre les résultats des mesures et de calcul des températures montre que les hypothèses et les conditions aux limites imposées ne permettent pas de simuler correctement ni le champ de température, ni l'écoulement du gaz dans le flacon à haute pression. Il est possible qu'à pression atmosphérique, le transfert thermique par convection dans le jet entrant étant plus faible, le thermocouple de mesure soit davantage soumis au rayonnement qu'à 5 Torr. La température mesurée ne serait pas celle du gaz mais plutôt celle du métal constituant l'extrémité du thermocouple, soumis au rayonnement et à la convection, ce qui pourrait expliquer les écarts de températures observés entre expérience et simulation. Par ailleurs, les débits massiques sont plus élevés à haute pression, apportant une masse de gaz plus froide, mais les temps de séjour dans le réacteur sont plus longs. Il est donc difficile de savoir quel phénomène est majoritaire pour valider ou non les mesures expérimentales de température.

Cependant, le profil thermique expérimental semble indiquer qu'un volume de gaz chaud se trouve au fond du flacon et que la phase gazeuse entrante et froide ne réussit pas à pénétrer à l'intérieur du flacon au-delà de la bague. L'orifice étroit de la bague pourrait constituer un véritable étranglement pour la phase gazeuse à des pressions élevées, alors que le gaz en surpression à l'intérieur du flacon empêcherait la phase gazeuse d'entrer. Ces observations pourraient expliquer pourquoi à 730 Torr, la couche est déposée majoritairement sur les parois internes de la bague.

Un dépôt a été réalisé sur un demi-flacon, pour lequel l'épaule et la bague ont été retirées par découpe à la scie diamantée, à une pression totale de 730 Torr, dans les mêmes conditions de température, de débit de gaz et d'apport en TIA. Le demi-flacon présente de très légères irisations uniquement au fond du flacon, accompagnées d'un très léger voile blanc. La masse d'alumine déposée en 12 minutes est égale à 1,7 ± 0,2 mg, contre 0,7 ± 0,2 mg pour un flacon entier revêtu dans les mêmes conditions. La section étroite formée par la bague du flacon a donc une influence non négligeable sur l'écoulement du gaz à haute pression. La faible masse déposée dans le demi-flacon par rapport aux essais à 5 Torr tendrait quand même à montrer que la réactivité de surface du TIA est plus faible à pression atmosphérique, à moins qu'il ait réagit en amont du réacteur.

Mécanismes réactionnels.

L'influence de la pression totale sur les réactions de surface doit également être prise en compte pour expliquer le dépôt d'une faible masse d'alumine. Dans un premier temps, nous avons vérifié que la cinétique de la réaction de décomposition de TIA définie à 5 Torr permet de simuler correctement les dépôts à haute pression. Le dépôt 200-F a alors été simulé pour obtenir le profil calculé d'épaisseur de la couche d'alumine sur les parois internes du flacon. La comparaison avec le profil d'épaisseur expérimental est présentée en Figure IV.11. De manière générale, le profil simulé surestime l'épaisseur de la couche déposée. Le profil expérimental présente une couche d'épaisseur uniforme sur les parois latérales (de 10 à 40 mm) avec une épaisseur moyenne de 130 nm. Une couche plus épaisse est déposée sur les parois de la bague (entre 60 et 70 mm) jusqu'à 670 nm. Le profil d'épaisseur simulé montre deux surépaisseurs, sur les parois de la bague (jusqu'à 1,7 µm) et dans la partie inférieure des parois latérales (jusqu'à 2,6 µm). Contrairement aux *Dépôts A et B* du Chapitre III, les surépaisseurs simulées ne correspondent pas à des couches blanches pulvérulentes, qui n'ont pas été observées ici. Cette correspondance non-satisfaisante des profils d'épaisseur peut provenir du transport de TIA par convection non correctement simulé et de la cinétique de réaction de décomposition du TIA à 200 Torr qui n'est pas connue. Une campagne de dépôts dans un réacteur simplifié et sur substrat plan serait alors nécessaire pour définir cette cinétique à haute pression.

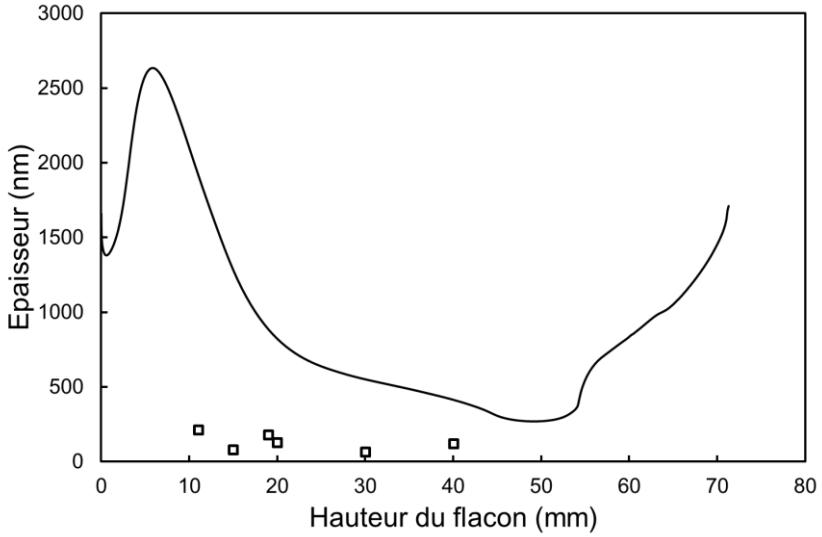


Figure IV. 11 : Profils d'épaisseur expérimentaux (carrés blancs) et simulés (ligne continue) de la couche d'alumine sur les parois du flacon pour le dépôt 200-F.

La présence d'un dépôt blanc pulvérulent sur les parois du réacteur pour le dépôt 730-A indique que l'apport en TIA à l'intérieur du réacteur est relativement élevé et qu'il ne constitue pas un facteur limitant pour les réactions de surface. Cependant, la diffusion des espèces à proximité de la surface du substrat diminue à haute pression. Ce point est d'autant plus important que les couches d'alumine amorphe sont élaborées dans le régime diffusionnel. Ceci pourrait expliquer, entre autre, la diminution de la vitesse de dépôt en augmentant la pression totale.

Le cyclohexane peut avoir une influence sur les mécanismes réactionnels à la surface. Etant plus volatil que le TIA, il est possible que les molécules de cyclohexane occupent des sites libres à la surface du verre, en particulier à pression élevée, qui limitent les réactions d'adsorption, germination et chimisorption du TIA. Des dépôts réalisés à 730 Torr par sublimation du TIA permettraient d'infirmer ou confirmer cette hypothèse.

Des auteurs rapportent aussi la diminution de la vitesse de dépôt avec l'augmentation de la pression totale. Blittersdorf et al. [83] élaborent par CVD des couches minces d'alumine sur des substrats en acier inoxydable à une température de 1 000 °C et pour des pressions totales comprises entre 37,5 et 187,5 Torr. Le diagramme en Figure IV.12a présente la vitesse de dépôt en fonction de la pression totale. Cependant, le matériau déposé est de l'alumine γ ou α, et la microstructure présente des particules sphériques qui peuvent témoigner de réactions

du TIA en phase homogène. Ces réactions diminuent la concentration de TIA en phase gazeuse disponible au voisinage des parois du flacon et ainsi la vitesse de dépôt.

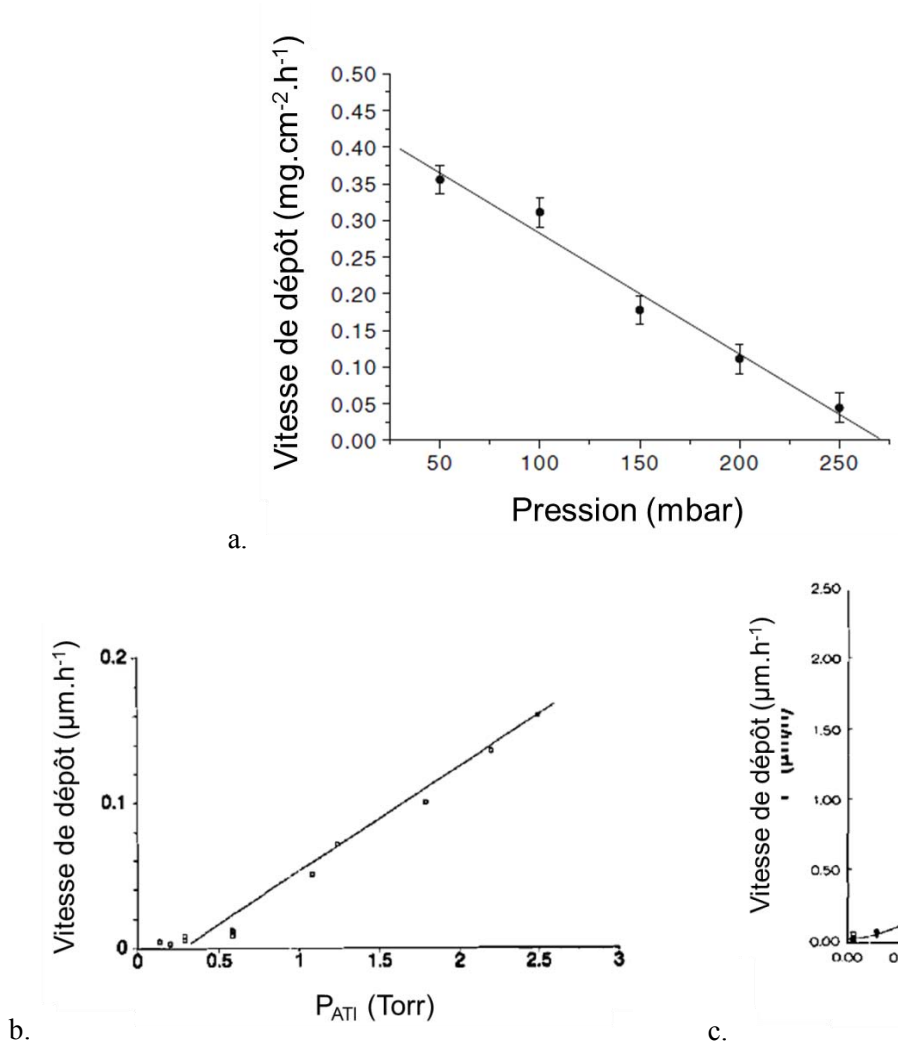


Figure IV. 12 : Vitesses de dépôt de couches d'alumine pour une température de 1 000 °C en fonction de la pression totale [83] (a). Vitesses de dépôt de couche d'alumine en fonction de la pression partielle en TIA à pression atmosphérique (b) et à 3 Torr (c) [122].

Hofman et al. [122] décrivent un phénomène équivalent pour des dépôts d'alumine sur un substrat d'alliage pour des pressions de 3 et 760 Torr, sans préciser explicitement la température de dépôt. Les diagrammes de vitesse de dépôt en fonction de la pression partielle de TIA à pression atmosphérique et à 3 Torr sont présentés respectivement en Figure IV.12b et Figure IV.12c. La vitesse de dépôt croît avec l'augmentation de la pression partielle du précurseur, mais est globalement plus faible à pression atmosphérique qu'à 3 Torr. Les auteurs constatent la formation de poudre due à des réactions en phase homogène pour des

températures de dépôt élevées, qui diminue la concentration de TIA en phase gazeuse. L'appauvrissement en TIA dans la phase gazeuse, plus marqué à haute pression, pourrait expliquer les faibles vitesses de dépôt.

Des mécanismes de décomposition du TIA à pressions plus élevées, différents de ceux qui ont été étudiés à 5 Torr peuvent aussi être une explication envisageable aux faibles vitesses de dépôt. Très peu de mécanismes cinétiques sont décrits dans la littérature [61,88,122]. Cependant Hofman et al. [122] distinguent deux ordres de réactions différents à basse pression (n = 2) et à pression atmosphérique (n = 1), ce qui dénote l'existence de deux mécanismes différents de décomposition du TIA et de dépôt d'alumine.

Conclusions

Des couches minces d'alumine amorphe ont pu être élaborées à l'intérieur du flacon à une pression de 200 Torr. Les films obtenus sont transparents et présentent de légères irisations. En augmentant la pression totale d'un facteur 40 par rapport à la pression initiale de 5 Torr, la vitesse de dépôt est plus faible. Cependant, les épaisseurs déposées de la couche d'alumine sont peut-être d'ores et déjà suffisantes pour assurer une performance barrière répondant au cahier des charges. Une étude de la résistance hydrolytique et du relargage des ions alcalins en solution en fonction de l'épaisseur du film déposé doit donc être menée.

Le procédé de dépôt à une pression de 200 Torr peut déjà être industrialisé pour un traitement des flacons en reprise et présente un réel intérêt technologique. Un tel procédé à une pression sub-atmosphérique nécessite un investissement matériel et financier moins important que pour un procédé de dépôt opérant à une pression de 5 Torr.

L'étude préliminaire des dépôts à une pression de 730 Torr a permis de révéler les contraintes de l'utilisation du TIA et d'un procédé DLI à pression atmosphérique. Des essais de dépôt par bullage du TIA permettraient de mieux comprendre les origines de la diminution de la vitesse de dépôt. Une meilleure préparation du flacon et une amélioration des mécanismes d'injection et d'évaporation de la solution pourraient permettre d'obtenir des vitesses de dépôt plus importantes. En modifiant certains paramètres du modèle, la simulation peut s'avérer précieuse dans la compréhension et l'optimisation du procédé à pression élevée. Il sera alors nécessaire de définir, par une campagne de dépôts dédiés, en faisant varier la

concentration en entrée de TIA et la température de dépôt, la cinétique de la réaction de décomposition du TIA à 730 Torr.

Chapitre V :

Propriétés barrière et vieillissement hydrothermal de couches minces d'alumine amorphe sur flacons en verre.

Conditions opératoires et caractérisations.

Pour étudier les conséquences de la corrosion par un vieillissement hydrothermal, une campagne de dépôts de couches minces d'alumine amorphe a été réalisée sur les parois internes de flacons en verre dans les conditions opératoires décrites dans les Tableaux II.1 et II.2. Lors de cette campagne, le débit de solution injecté et/ou le temps de dépôt ont été deux paramètres variables qui ont permis d'élaborer des films de différentes épaisseurs. La configuration du réacteur a été modifiée pour la série de dépôts D et est présentée en Figure V.1. La distance entre le flacon et la buse est de 40 mm et le diamètre interne en sortie de la buse est de 5 mm. Le système de chauffage avec la bobine à induction et le cylindre en acier inoxydable thermorégulé a été translaté vers le bas de telle sorte qu'en imposant une température de 480 °C au fond et au centre du flacon, le profil thermique expérimental correspond à celui exposé en Figure V.1. Les couches étant élaborées dans le régime diffusionnel (cf. Chapitre III), cette modification du profil thermique a une conséquence limitée sur la vitesse de dépôt.

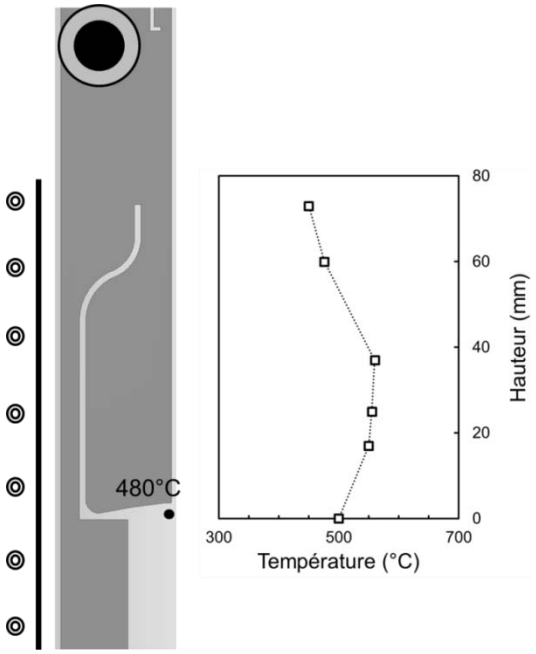


Figure V. 1 : Illustration schématique du réacteur avec la position relative du flacon, du cylindre en acier par rapport à la position de la buse fixe, et le profil thermique associé, déterminé expérimentalement. Les lignes en pointillé sont ajoutées à titre d'indication. Le cercle en haut représente la vue de dessous de la buse avec en noir la section de sortie.

Une série de 11 flacons revêtus d'une couche d'alumine amorphe, appelés D1 à D11, est présentée dans cette étude (pour différentes épaisseurs). Après élaboration, les flacons revêtus subissent un vieillissement hydrothermal en autoclave (un astérisque mentionne que les flacons ont été autoclavés). La performance barrière des films est quantifiée par la mesure de résistance hydrolytique et par ICP. La diffusion des cations à travers la couche déposée est étudiée par XPS. Les conséquences du vieillissement sur la microstructure, la topographie de surface et l'adhérence du revêtement d'alumine amorphe sont évaluées respectivement par MEB, AFM et méthode de scratch-test. Les caractérisations et analyses menées sur chaque flacon sont résumées dans le Tableau V.1.

Tableau V. 1 : Tableau récapitulatif des caractérisations réalisées sur les flacons revêtus d'une couche d'alumine D1* à D11* après vieillissement hydrothermal.

Flacons	**D1***	**D2***	**D3***	**D4***	**D5***	**D6***	**D7***	**D8***	**D9***	**D10***	**D11***
RH	X	X					X	X	X	X	X
ICP			X	X	X	X					
XPS	X										
MEB, AFM et scratch test		X									

V.1. Caractérisations du relargage et de la diffusion des ions alcalins du verre.

V.1.1. Résistance hydrolytique d'un flacon Type III revêtu d'une couche d'alumine amorphe.

La corrosion du verre est généralement initiée par un échange ionique entre les molécules d'eau et le proton H^+ qui diffusent dans la structure d'une part, et les ions alcalins qui sont extraits du verre d'autre part. Cette interdiffusion ionique crée une structure vitreuse plus poreuse et fragile. Il existe cependant des verres qui présentent une bonne durabilité

chimique, comme les verres borosilicatés utilisés pour les flacons de Type I, qui relarguent très peu d'ions alcalins en solution. Ils sont donc adaptés au conditionnement sur une longue durée d'une solution aqueuse. La résistance hydrolytique définie dans la Pharmacopée [10] quantifie la concentration de cations alcalins relargués dans la solution aqueuse en contact, après un vieillissement hydrothermal. Ce test consiste à remplir des flacons à 90 % de leur capacité maximale d'eau ultra-pure et de leur faire subir un cycle d'autoclave pendant 60 minutes à 121 °C et à une pression de 2 bar absolu, pour simuler un vieillissement de plusieurs mois de stockage. Une couche barrière avec une propriété d'anti-diffusion des ions alcalins peut aussi être déposée sur la surface du verre. Ainsi, la performance barrière de la couche sera évaluée par la résistance hydrolytique. D'après la littérature, la microstructure [40,42-44,48,51] et l'épaisseur [40,47] de la couche mince sont deux paramètres, intrinsèquement liés à leurs procédés d'élaboration, qui ont une influence importante sur les performances barrière.

Les résultats de résistance hydrolytique de flacons en verre de Type III revêtus d'une couche mince d'alumine amorphe en fonction de l'épaisseur de celle-ci sont présentés en Figure V.2. La valeur de résistance hydrolytique limite pour un flacon de Type I (verre borosilicaté) et la valeur de résistance hydrolytique moyenne pour un flacon de Type III sont ajoutées sur le graphique à titre de comparaison. Une courbe de tendance de la forme polynomiale est indiquée entre les points expérimentaux et montre une valeur de résistance hydrolytique maximale (un volume d'acide chlorhydrique à 0,01 M minimal) pour une épaisseur proche de 350 nm.

L'épaisseur déposée sur la surface interne du flacon est calculée à partir de la masse d'alumine amorphe déposée, en considérant une masse volumique de 3,4 $g.cm^{-3}$ [52] et en faisant l'hypothèse que la totalité de l'alumine est déposée uniquement à l'intérieur du flacon (et non sur les parois externes). Cette épaisseur calculée est proche de celle mesurée par MEB en coupe transverse sur les parois latérales du flacon. Les parois latérales et celles du fond du flacon, sur lesquelles l'épaisseur du film est relativement uniforme (Figure III.17) représentent 72 % de la surface interne en contact avec la solution. La détermination de l'épaisseur du film par observation microscopique sur la totalité d'une section entre l'entrée et le fond du flacon, avec de plus des mesures statistiques sur d'autres endroits par révolution fournirait un profil exact sur la surface interne. Néanmoins, ce type de mesures chronophages n'a pas été réalisé dans le cadre de ce travail. A la place, les mesures réalisées ne permettent

pas un positionnement précis des valeurs présentées en abscisse du diagramme de la Figure V.2 mais le décalage éventuel est faible.

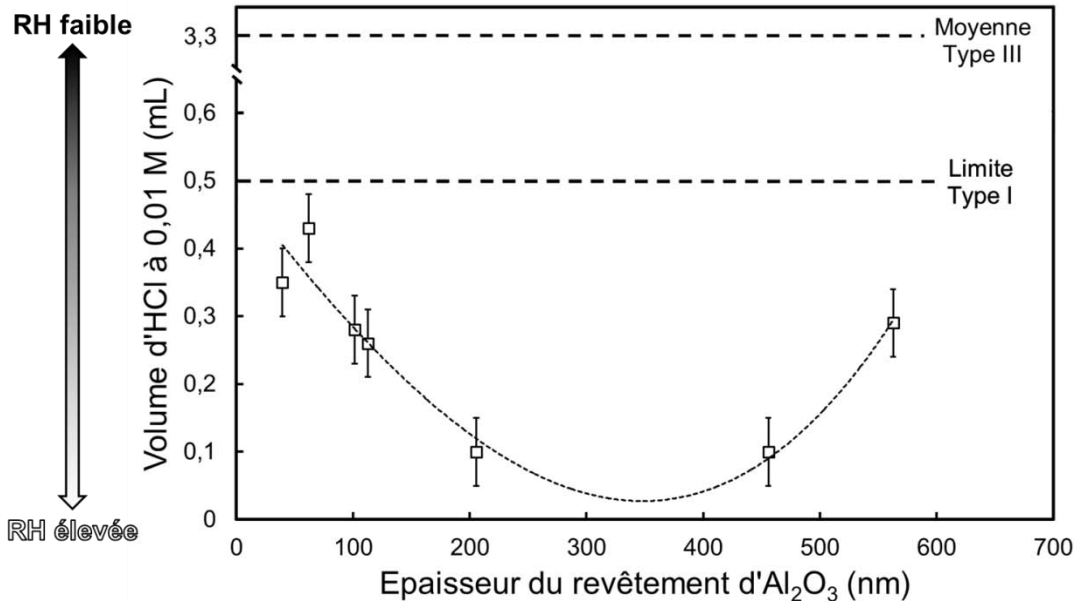


Figure V. 2 : Evolution de la résistance hydrolytique d'un flacon en verre de Type III revêtu d'une couche d'alumine amorphe en fonction de l'épaisseur moyenne estimée de la couche déposée.

Pour des couches de fines épaisseurs comprises entre 39 et 113 nm, la résistance hydrolytique varie entre 0,26 et 0,43 mL d'HCl à 0,01 M. Lorsque l'épaisseur moyenne du film est plus élevée (563 nm), la résistance hydrolytique est également plus faible, avec une valeur de 0,29 mL d'HCl. La résistance hydrolytique ne croît pas linéairement avec l'augmentation de l'épaisseur. Elle est maximale (0,1 mL d'HCl) lorsque l'épaisseur du film est comprise entre 200 et 400 nm. Les résistances hydrolytiques mesurées des flacons de Type III revêtus d'une couche d'alumine sont donc comprises entre 0,10 et 0,43 mL d'HCl. Elles sont inférieures à la limite d'un flacon Type I (0,5 mL d'HCl) quelle que soit l'épaisseur du film. Le facteur d'amélioration barrière (*barrier improvement factor*, BIF) pour la couche d'alumine par rapport à la résistance hydrolytique moyenne d'un verre de Type III non revêtu (3,3 mL d'HCl) varie entre 7,7 et 33. Le revêtement d'alumine présente donc du point de vue du relargage d'ions alcalins, une très bonne performance barrière. Cependant, une couche d'épaisseur moyenne de 350 nm doit être élaborée pour valider la tendance de cette courbe, ainsi que des couches d'épaisseur suffisamment faible pour pouvoir observer une éventuelle diminution de la performance barrière. En effet, il est fortement possible que des couches

avec des épaisseurs trop fines ne bloquent pas efficacement la diffusion des ions alcalins sur le long terme. Au contraire, des couches trop épaisses sont généralement moins adhérentes au substrat et pourraient se délaminer au cours du vieillissement, conduisant à une résistance hydrolytique plus faible. L'épaisseur a donc une influence sur la performance de la couche et il existe une épaisseur optimale qui confère une propriété barrière et une adhérence à la surface du verre satisfaisantes.

Les performances des couches minces d'alumine amorphe peuvent être comparées à celles de couches barrières de nature différente, comme la silice déposée par PICVD [23,29] et l'oxyde de titane élaboré par pulvérisation de sprays [30], sur des flacons en verre. Les films de SiO_2 de 150 à 190 nm d'épaisseur déposés sur des flacons de Type I présentent des BIF compris entre 100 et 350 alors que les couches de TiO_2 déposées sur des flacons de Types I et III donnent des BIF respectivement de 1,1 et 7. La couche d'alumine amorphe sur un flacon en verre de Type III présente donc une bonne performance barrière, avec des valeurs de BIF intermédiaires entre celles qui ont été obtenues pour des couches de TiO_2 et de SiO_2.

V.1.2. Relargage en solution aqueuse de cations alcalins.

Dans l'objectif de comprendre les mécanismes de corrosion de la couche d'alumine au cours d'un vieillissement hydrothermal, il est important d'associer les mesures de résistance hydrolytique à une étude plus approfondie de la concentration de chaque élément extrait par spectrométrie par torche à plasma (ICP), bien qu'une telle étude ne soit pas imposée par la Pharmacopée. Néanmoins, cette analyse nécessite une acidification de la solution en contact pour solubiliser les hydroxydes formés à partir des cations relargués. En effet, après le cycle en autoclave, les flacons sont agités et de l'acide nitrique concentré à 75 $\%_{vol.}$ est ajouté soit dans l'eau en contact directement dans le flacon, soit dans l'eau en contact versée dans un récipient en plastique. Cette deuxième méthode est davantage exempte d'artefacts, puisque l'addition d'acide nitrique dans l'eau contenue dans le flacon présente le risque d'interactions complémentaires avec les parois de celui-ci. Le volume d'acide nitrique ajouté est compris entre 1 $\%_{vol.}$ et 23 $\%_{vol}$.

Avant l'introduction d'acide nitrique et après agitation, l'eau en contact du flacon autoclavé présente un aspect limpide et n'est pas trouble. L'introduction de 1$\%_{vol.}$ d'acide

nitrique directement à l'intérieur du flacon et après agitation initie la formation des paillettes sous la forme de lamelles en suspension dans l'eau en contact. Une analyse élémentaire par EDS montre uniquement la présence d'atomes d'aluminium et d'oxygène, ce qui indique que ces paillettes sont des lamelles de la couche mince d'alumine déposée.

Pour comprendre si ces paillettes sont formées par le vieillissement lors du cycle en autoclave et/ou par l'introduction d'acide nitrique, une étude des concentrations en extractibles par ICP est menée sur des solutions acidifiées à l'intérieur du flacon D3* ou hors du flacon D4*, dans un bécher. La fraction volumique totale d'acide nitrique ajouté est de 23 $\%_{vol}$. Dans une étape préliminaire, il a été vérifié que le volume d'acide nitrique ajouté n'a pas d'influence significative sur les concentrations en extractibles mesurés. Les résultats des mesures par ICP de la concentration des extractibles dans l'eau en contact sont présentées dans le Tableau V.2.

Tableau V. 2 : Influence de l'introduction de l'acide nitrique à l'intérieure ou à l'extérieur du flacon sur les concentrations en extractibles mesurées par ICP d'un flacon en verre revêtu d'une couche d'alumine amorphe.

Eléments relargués (µg/L)	**Flacon nu**	**Flacon D3* (42 nm)**	**Flacon D4* (48 nm)**
Introduction de HNO_3	**A l'intérieur du flacon**	**A l'intérieur du flacon**	**A l'extérieur du flacon**
Si	11 020	30	2
Na	4 638	536	501
K	276	28	31
Ca	3 576	316	101
Al	554	4 273	105
Mg	-	61	17
Somme totale (µg/L)	20 064	5 244	757
Somme totale sans Al (µg/L)	19 510	971	652

Les concentrations mesurées en alcalins, alcalino-terreux et en silicium extraits du verre sont faibles, en introduisant l'acide nitrique à l'intérieur ou à l'extérieur du flacon.

La concentration totale des extractibles sans tenir compte de la concentration en ions aluminium (971 et 652 µg/L) est entre 20 et 30 fois plus faible que celle pour un flacon non revêtu (19 510 µg/L). La concentration d'ions aluminium quant à elle, est très élevée (4 273 µg/L), près de 8 fois supérieure à celle d'un flacon en verre de Type III (554 µg/L), lorsque l'acidification est réalisée à l'intérieur du flacon.

Lorsque l'acide nitrique est introduit à l'extérieur du flacon, la concentration d'ions aluminium est faible (105 µg/L), inférieure à celle d'un flacon Type III. Les concentrations en cations alcalins, alcalino-terreux et silicium sont quant à elles légèrement sous-estimées par rapport aux concentrations mesurées après acidification dans le flacon. L'ajout d'acide nitrique à l'extérieur du flacon évite le risque de délamination et d'interactions avec la couche d'alumine mais n'est pas représentatif de la concentration d'ions relargués. Ce protocole n'est pas conservé dans la suite de l'étude.

Ces résultats confirment la bonne performance barrière de la couche d'alumine amorphe au relargage des alcalins, alcalino-terreux et Si. La forte concentration en ions aluminium est probablement due à la délamination partielle ou totale de la couche d'alumine, probablement de sa partie externe, plus fragile après le cycle en autoclave, lors de l'introduction de l'acide nitrique à l'intérieur du flacon. L'acide hydrolyse l'alumine en surface déjà fragilisée par le vieillissement hydrothermal et rompe les dernières liaisons –O–Al–O– jusqu'à la délamination de la couche.

Des mesures supplémentaires de concentrations en extractibles sont réalisées afin de vérifier si, après un premier cycle en autoclave et une acidification à l'intérieur du flacon, qui cause la formation de paillettes, la couche d'alumine amorphe est totalement ou partiellement délaminée. Le flacon D5* subit un premier cycle en autoclave. L'eau en contact est acidifiée par ajout de 1 $\%_{vol.}$ d'acide nitrique directement dans le flacon, responsable de la formation de paillettes. Une analyse ICP est réalisée sur la solution en contact et les concentrations en extractibles sont présentées dans le Tableau V.3. Le flacon est ensuite vidé, rincé trois fois à l'eau ultra-pure et subit un deuxième cycle en autoclave. L'eau en contact est acidifiée directement dans le flacon avec 1 $\%_{vol.}$ d'acide nitrique. Les paillettes se forment de nouveau et les concentrations en extractibles sont mesurées et exposées dans le Tableau V.3.

Les concentrations en extractibles alcalins, alcalino-terreux et silicium issus du verre sont faibles après le premier (789 µg/L) et le second cycle (283 µg/L) en autoclave. Cependant, la concentration des ions silicium et alcalino-terreux augmentent alors que celle

des ions alcalins diminuent après le deuxième cycle en autoclave. Pour ce qui est de la concentration d'ion aluminium relargué, elle est importante après le premier vieillissement hydrothermal mais elle diminue significativement après le second (7 244 et 1 244 µg/L, respectivement). Ces résultats confirment de nouveau la performance barrière de la couche d'alumine amorphe au relargage des alcalins, alcalino-terreux et Si après deux cycles en autoclave et acidification dans le flacon. La délamination sous forme de paillettes lors de l'acidification après le premier cycle en autoclave n'est que partielle puisque la performance barrière de la couche est toujours présente après le deuxième cycle en autoclave.

Tableau V. 3 : Concentrations en extractibles mesurées par ICP d'un flacon en verre revêtu d'une couche d'alumine amorphe.

Eléments relargués (µg/L)	**Flacon nu**	**Flacon D5* (383 nm)** 1er cycle en autoclave	**Flacon D5* (383 nm)** 2ème cycle en autoclave	**Flacon D6* (17 nm)**
Si	11 020	13	32	26
Na	4 638	538	82	340
K	276	139	35	50
Ca	3 576	90	114	33
Al	554	7 244	1 244	154
Mg	-	9	20	7
Somme totale (µg/L)	20 064	8 033	1 527	610
Somme totale sans Al (µg/L)	19 510	789	283	456

Le flacon D6* est revêtu d'une couche d'alumine de très faible épaisseur, estimée à 17 nm. Après un cycle en autoclave, la solution en contact est acidifiée directement à l'intérieur du flacon à 1 $\%_{vol}$. Aucune paillette ne se forme dans l'eau en contact après acidification et agitation du flacon. Les concentrations en ions alcalins, alcalino-terreux, silicium et aluminium, indiquées dans le Tableau V.3, sont faibles (610 µg/L) et 33 fois inférieures à celles d'un flacon non revêtu (20 090 µg/L). La concentration en sodium extrait (340 µg/L) est également 1,5 fois plus faible que celle pour un flacon revêtu d'une couche plus épaisse (538 µg/L). Finley et al. [48] rapportent également que des couches de ZrO_2, TiO_2 et d'oxyde de zinc-étain d'une dizaine de nanomètres présentent de bonnes

performances comme barrière de diffusion aux alcalins. Ce résultat prometteur, tant pour la bonne performance barrière que pour le relargage d'ions aluminium, pour une couche d'alumine amorphe de très faible épaisseur doit être confirmé par des mesures supplémentaires.

Le relargage d'ions aluminium est particulièrement important lorsque l'acide est introduit dans le flacon. La concentration d'ions Al^{3+} relargués en solution est plus élevée pour les flacons revêtus que pour le flacon nu et dépend probablement de l'épaisseur de la couche. Le film déposé, fragilisé par le cycle en autoclave, se délamine partiellement après acidification dans le flacon. Il est possible qu'après les réactions d'échange ionique avec les éléments de la solution en contact, la structure de la couche d'alumine soit dissoute par la rupture de liaisons –Al–O–Al– et hydratée par des ions hydroxydes et des molécules d'eau. Une acidification hors flacon n'a pas d'influence sur la couche déposée. Elle sous-estime légèrement la concentration en extractibles du verre (Na^+, Ca^{2+}, Si^{4+},…) et ne fournit pas une information représentative de la performance barrière et de la résistance à la corrosion de la couche.

La concentration d'ions alcalins et alcalino-terreux relargués en solution est plus faible pour un flacon revêtu d'une couche d'alumine amorphe que pour un flacon nu. En particulier, le film barrière diminue de 8 à 13 fois la concentration en ions Na^+ relargués. Ces résultats peuvent être corrélés avec les mesures de résistance hydrolytique (Figure V.2). La couche d'alumine amorphe agit donc comme une barrière de diffusion aux ions alcalins et alcalino-terreux du verre. Après deux cycles en autoclave et acidifications successives, la performance barrière est toujours constatée. Cependant, les concentrations des ions alcalins relargués, bien que très faibles, ne sont pas nulles. Ceci peut signifier que la couche comporte localement des défauts (rupture ou délamination du film,….) par lesquels les ions sont extraits ou bien les cations alcalins diffusent très modérément à travers la couche. Cette hypothèse est réaliste compte-tenu de la microstructure plus poreuse et colonnaire, et de la surface plus rugueuse des films d'alumine déposés par DLI (Figures III.3b et III.3c) que ceux déposées par sublimation de TIA (Figure III.a). De fines couches d'alumine de quelques dizaines de nanomètres semblent prometteuses à la vue des faibles concentrations en extractibles du verre et d'ions aluminium, toutes significativement inférieures à celles d'un flacon non revêtu.

V.1.3. Diffusion de cations alcalins dans la couche d'alumine amorphe.

Dans l'étape d'échange ionique de la corrosion d'un verre nu ou d'un verre revêtu d'une couche mince, une fraction des cations alcalins diffuse à travers la structure vitreuse et éventuellement à travers celle du film et est ensuite relarguée en solution. La performance barrière de la couche est évaluée en quantifiant les concentrations des extractibles comme ci-dessus (par titrimétrie/résistance hydrolytique et par ICP). En complément de cette détermination de la performance pure, il est également utile d'étudier la diffusion des ions alcalins en profondeur, de la surface du film en contact avec la solution à l'interface avec le verre et jusque dans la partie du flacon appauvrie par l'extraction des ions alcalins.

Ainsi, les concentrations des éléments atomiques principaux présents dans le verre et dans le film (O, Si, Al, Na, Ca, Mg, C) sont mesurées par XPS pour le dépôt D1 avant le cycle en autoclave et D1* après celui-ci. L'analyse élémentaire est réalisée pour différentes profondeurs de la couche d'alumine et du volume « semi-infini » du verre, la matière superficielle étant décapée par un bombardement ionique entre chaque analyse. Il en résulte des profils de concentration pour chaque élément en fonction de la profondeur (de 0 à 300 nm) présentés en Figure V.3.

Ces deux profils de fraction atomique de différents éléments en fonction de la profondeur peuvent être divisés chacun en quatre parties. Avant le cycle en autoclave, à l'extrême surface, de 0 à 15 nm de profondeur, la couche est composée d'oxygène, d'aluminium et de carbone. Les autres cations, comme le calcium, le sodium et le magnésium issus du verre ne sont pas détectés. Ceci montre que les ions alcalins ne diffusent pas pendant le dépôt. La fraction atomique du carbone en surface est importante (1,8 – 21 $\%_{at.}$) et augmente en s'approchant de la surface. En plus de la contamination due à l'exposition à l'air de l'échantillon, les atomes de carbone peuvent provenir de la décomposition/pyrolyse du TIA et du cyclohexane. Entre 15 et 110 nm, les fractions atomiques en oxygène et en aluminium sont relativement constantes en fonction de la profondeur et proches d'un rapport 3/2, ce qui témoigne de la présence d'une couche d'alumine de composition nominale. Dans la troisième région, entre 110 et 260 nm, il existe une interphase large entre la couche d'alumine et le verre, composée d'un aluminosilicate. La fraction molaire d'aluminium diminue (de 41 à 5 $\%_{at.}$) alors que celle de silicium augmente (de 2 à 28 $\%_{at.}$), la fraction

molaire en oxygène étant constante par ailleurs. Il est possible qu'au cours de la croissance de la couche, sous l'action de la chaleur, les ions aluminium et les ions silicium interdiffusent pour former un aluminosilicate de composition hétérogène en fonction de la profondeur. Cette interphase d'alumine-silice présente une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres. Cependant, la largeur significative apparente de cette zone peut être attribuée en partie aux artefacts dus au décapage ionique de la surface. Les fractions molaires de Na, Ca et Mg, issus du verre, augmentent très légèrement (jusqu'à respectivement 3,2 $\%_{at.}$, 3,5 $\%_{at.}$ et 1,2 $\%_{at.}$) pour une profondeur comprise entre 130 et 260 nm. Il est possible que les cations alcalins ou alcalino-terreux aient pu diffuser, sous l'action de la chaleur, pendant la croissance de la couche, puis ont été bloqués par le film d'alumine. Enfin, à des profondeurs plus élevées (> 260 nm), les fractions molaires de chaque élément sont constantes. Il s'agit du cœur de la structure du verre.

Un profil de fraction atomique des différents éléments en fonction de la profondeur relativement équivalent est obtenu après le cycle en autoclave (Figure V.3b). A la surface, entre 0 et 15 nm, très peu voire aucun ion alcalin du verre ne traverse complètement la couche pour être relargué en solution, ce qui témoigne de la performance barrière du film d'alumine. La fraction atomique en oxygène augmente relativement en s'approchant de la surface. Il est possible que le film d'alumine amorphe contiennent quelques groupements hydroxyles pour former du $AlO_{1+x/2}(OH)_{1-x}$ en surface, qui augmentent la teneur en oxygène. La fraction atomique du carbone en surface est également importante (1,8 – 9 $\%_{at.}$). Ici la contamination en carbone peut aussi provenir d'espèces carbonatées à partir de CO_2 dissous formées au cours du cycle de stérilisation et qui se sont déposées en surface. La couche d'alumine amorphe est présente entre 15 et 80 nm, pour laquelle les fractions atomiques en oxygène et en aluminium sont constantes. A cette profondeur de la couche, le carbone n'est plus détecté, la couche n'est donc ni affectée par une pollution de résidus carbonés ni a priori par la corrosion générée par le vieillissement hydrothermal. De plus, les fractions atomiques en Na, Ca et Mg sont nulles, ce qui confirme la performance barrière de la couche.

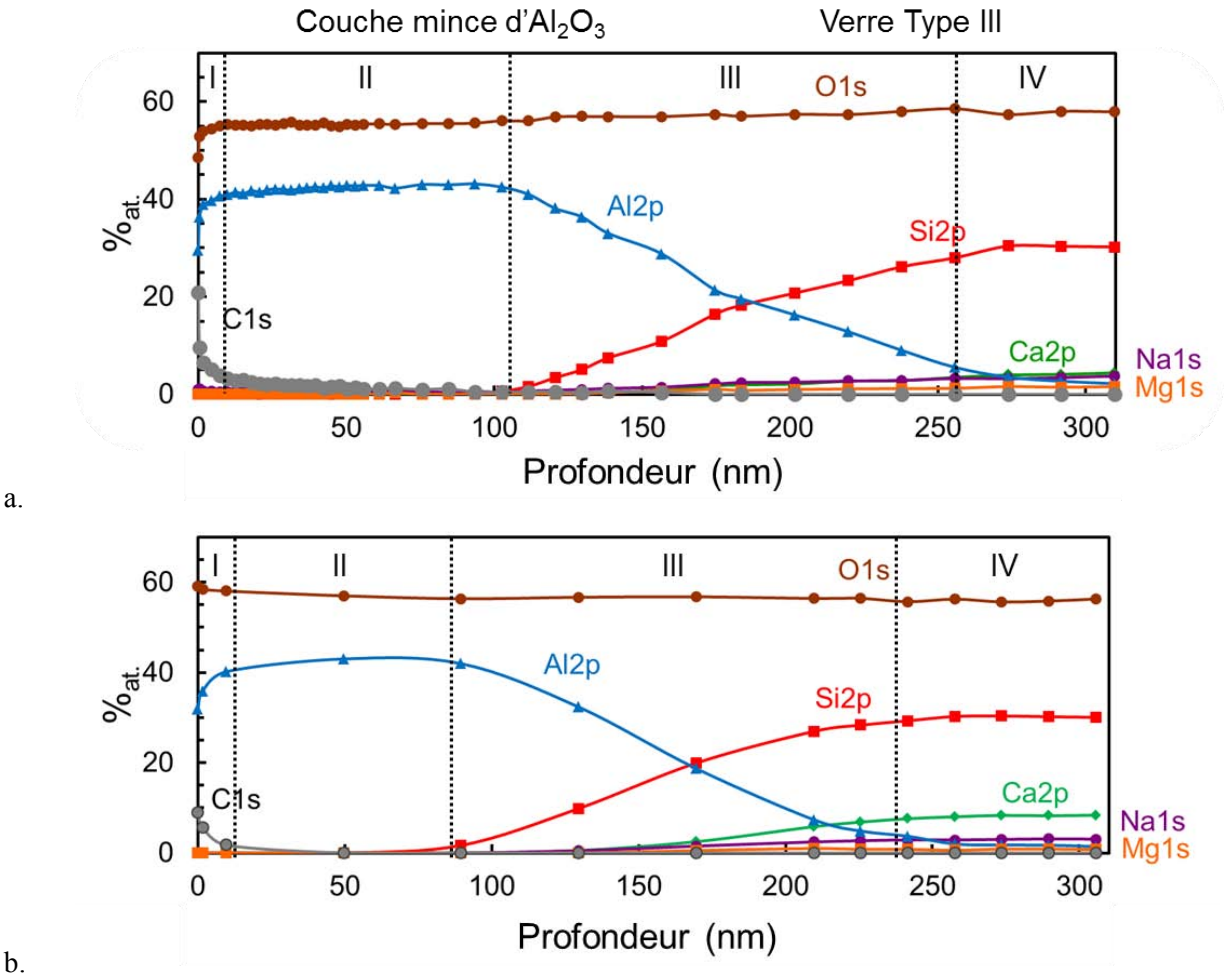


Figure V. 3 : Profils de fraction atomique d'éléments chimiques (O, Si, Al, Na, Ca, Mg et C) à travers la couche d'alumine amorphe et de la structure du verre (I : surface de la couche ; II : couche d'Al_2O_3 amorphe ; III : interface couche/flacon et IV : flacon) avant (a) et après le cycle en autoclave.

Entre 80 et 235 nm, l'interphase d'alumine-silice est présente après le cycle en autoclave. Les variations de fraction molaire d'aluminium (de 41,9 à 1,9 $\%_{at.}$) et de silicium (de 1,7 à 30,2 $\%_{at.}$) sont comparables à celles des fractions molaires de ces éléments avant la stérilisation. La fraction molaire en oxygène reste également constante. Cette zone d'interdiffusion semble ne pas être altérée par le vieillissement hydrothermal. Les deux interphases d'aluminosilicate présentent des épaisseurs similaires avant et après le cycle en autoclave. En s'approchant du cœur du verre, les fractions molaires de sodium, calcium et magnésium augmentent très progressivement (jusqu'à respectivement 2,9 $\%_{at.}$, 8,0 $\%_{at.}$ et 0,6 $\%_{at.}$) pour une profondeur comprise entre 130 et 235 nm. Ceci montre que la zone

d'interdiffusion dans un premier temps, puis la couche d'alumine ensuite, empêchent la migration des ions alcalins et alcalino-terreux hors du verre.

La couche d'alumine amorphe déposée sur un flacon en verre de Type III présente de bonnes performances barrière, avec une résistance hydrolytique relativement élevée, déterminée par titrimétrie, et avec de faibles concentrations en extractibles alcalins, alcalino-terreux et en ions silicium. Ces observations sont confirmées par la diffusion quasi nulle des ions issus du verre à travers la couche d'alumine au cours d'un vieillissement hydrothermal. De par sa structure désordonnée et sa microstructure dense, qui caractérisent un film amorphe, l'alumine est un matériau prometteur contre les mécanismes d'échange ionique entre le verre et la solution en contact. Cependant, la surface de la couche semble être fragilisée par le vieillissement hydrothermal, notamment avec l'introduction d'acide après le cycle en autoclave qui provoque la délamination du film sous la forme de paillettes en suspension. Les conséquences de la corrosion de la couche d'alumine amorphe par l'eau contenue, au cours du vieillissement hydrothermal, doivent donc être étudiées pour juger la performance barrière du revêtement.

V.2. Corrosion par vieillissement hydrothermal du verre revêtu d'une couche d'alumine amorphe.

V.2.1. Microstructure de la couche d'alumine amorphe corrodée.

Les conséquences de la corrosion par un vieillissement hydrothermal sur la morphologie en profondeur et en surface de la couche d'alumine ont été étudiées. Des micrographies MEB des films d'alumine déposés sur la surface interne de flacons en verre avant (dépôt D2) et après le cycle de stérilisation (dépôt D2*) sont exposées respectivement en Figures V.4a et V.4c et en Figures V.4b et V.4d. Pour faciliter la caractérisation, des couches d'épaisseur plus importante ont été sélectionnées, notamment au niveau des parois de l'épaule du flacon.

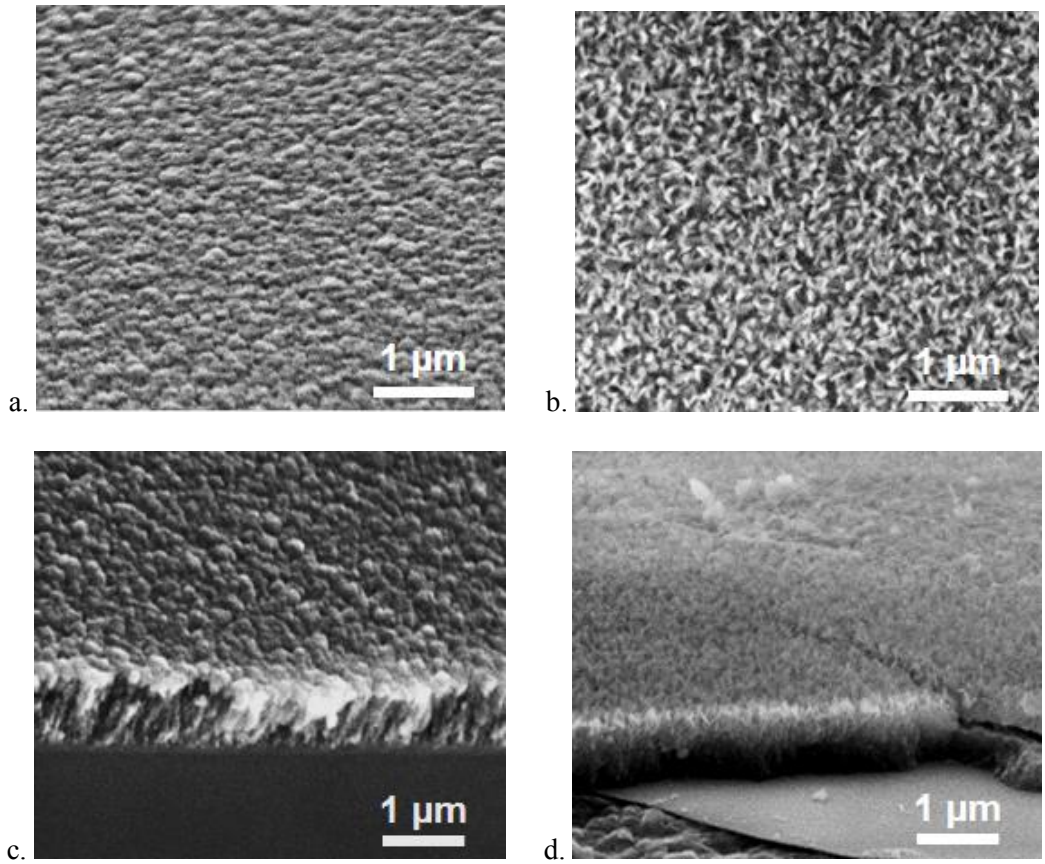


Figure V. 4 : Micrographies MEB en surface et en coupe transverse de couches minces d'alumine amorphe déposées sur un flacon en verre, avant (a et c) et après (b et d) un vieillissement hydrothermal.

La couche avant vieillissement est relativement rugueuse en surface (Figure V.4a) et présente sur la micrographie en coupe transverse (Figure V.4b) une structure colonnaire. Cette microstructure est comparable à celle observée en Figure III.3 pour des couches minces d'alumine déposées par DLI du TIA à 480 °C sur des substrats de silicium. Il est cependant difficile de déterminer si la couche déposée sur le flacon en verre est poreuse.

Après stérilisation, la couche présente deux parties différenciées par leur microstructure (Figure V.4d). La surface du film d'alumine est significativement plus rugueuse et poreuse avec de fines aiguilles et des cavités nanométriques alors que la couche en profondeur jusqu'à l'interface avec le substrat en verre paraît plus dense. La région poreuse et rugueuse, directement exposée à la solution aqueuse, correspond à la partie du film qui a été corrodée tandis que la couche inférieure n'a pas été endommagée par la corrosion. La corrosion de la couche se produit par une dissolution partielle du réseau amorphe de l'alumine

jusqu'à une certaine profondeur, qui dépend probablement du temps de contact, de la température du cycle de stérilisation ou stockage et de la nature et du pH de la solution.

Une telle microstructure a été précédemment observée par Klause et al. [51] pour une couche de SiO_2 déposée sur un flacon en verre de Type I, en contact avec des solutions aqueuses pour des pH de 5,5 et 7 et à des températures de 60 et 90 °C. La micrographie MEB en coupe transverse de la couche de SiO_2 est présentée en Figure V.5. Le temps de stockage varie de 7 heures (pour un pH de 7 et à 60 °C) à 42 jours (pour un pH de 5,5 et à 60 °C). Les auteurs quantifient la dissolution du film par sa réduction d'épaisseur, pouvant atteindre jusqu'à 180 nm, et qui dépend linéairement du temps de contact. La vitesse de dissolution augmente également avec des températures élevées et des pH alcalins. La couche attaquée par une solution de pH égal à 5,5, à 60 °C pendant 15 jours présente une forte rugosité de surface avec la formation de pics et de cavités de plusieurs dizaines de nanomètres.

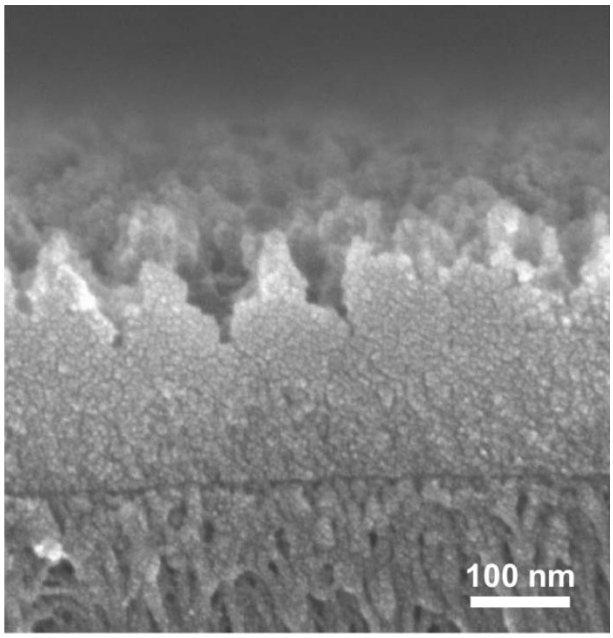
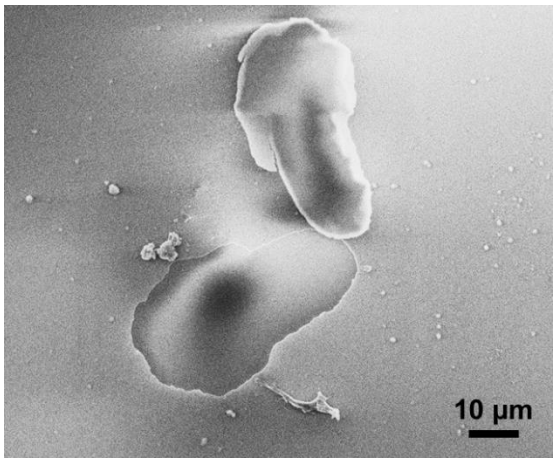


Figure V. 5 : Micrographie d'une couche mince de SiO_2 déposée sur un verre de Type I après un vieillissement hydrothermal observée par Klause et al. [51].

La dissolution dépend de la microstructure de la couche : en effet, un film comportant des défauts ou une structure colonnaire avec des interfaces crée une structure plus poreuse et conduit à une corrosion accélérée. Il est précisé aussi que le stockage d'une solution aqueuse pendant 24 heures pour un pH de 7 et à une température de 90 °C conduit à une vitesse de dissolution comparable à celle pour le stockage de la même solution pendant

6 mois pour un pH de 5,5 à 60 °C. Ceci confirme que les paramètres opératoires de stockage dans notre étude, à savoir une température de 121 °C, un pH de 7 et un temps de contact minimum d'une heure, sont des conditions sévères témoignant d'un vieillissement hydrothermal accéléré.

Le dépôt d'une couche d'alumine amorphe a également été réalisé sur la surface interne du fond d'un flacon, découpé avant l'élaboration du film. La couche mince subit ensuite un vieillissement hydrothermal par un cycle en autoclave pendant 60 minutes à 121 °C. L'objectif est d'étudier l'état de surface du film et en particulier de vérifier la formation de paillettes et de cratères dus au vieillissement, sans potentiellement dégrader la couche par une fracture du flacon revêtu après dépôt. Deux micrographies de la surface du film après vieillissement hydrothermal sont exposées en Figure V.6. Elles mettent en évidence la formation de paillettes à l'extrême surface de la couche, de longueur de l'ordre de 40 µm. La dimension des paillettes du film est comparable à celle des paillettes issues d'un verre nu (Figure I.11). L'empreinte des paillettes est aussi visible sous forme d'un cratère à la surface de la couche. Bien que la densité surfacique de cratères sur l'échantillon observé soit relativement faible, le revêtement d'alumine est donc fragilisé en surface et est partiellement délaminé par le vieillissement hydrothermal.

a. 

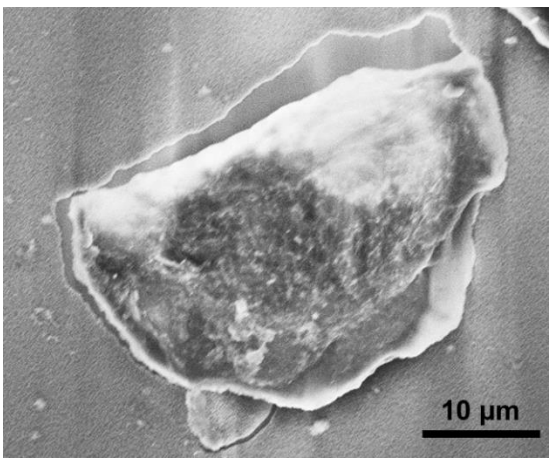
b. 

Figure V. 6 : Micrographies de paillettes et de cratères à la surface de la couche d'alumine amorphe, après vieillissement hydrothermal.

V.2.2. Rugosité de surface de la couche d'alumine amorphe corrodée.

La Microscopie à Force Atomique (AFM) a été utilisée pour mesurer la topographie de surface en trois dimensions des couches minces d'alumine amorphe déposées sur des flacons, ayant subi un vieillissement hydrothermal en autoclave (dépôts D2 et D2*). Des surfaces de 2 x 2 μm^2 de ces couches sont présentées en Figure V.7. Les valeurs de rugosité RMS (*root mean square*, ou moyenne quadratique), qui correspond à la racine de la moyenne des carrés des valeurs de rugosité, sont indiquées dans le Tableau V.4.

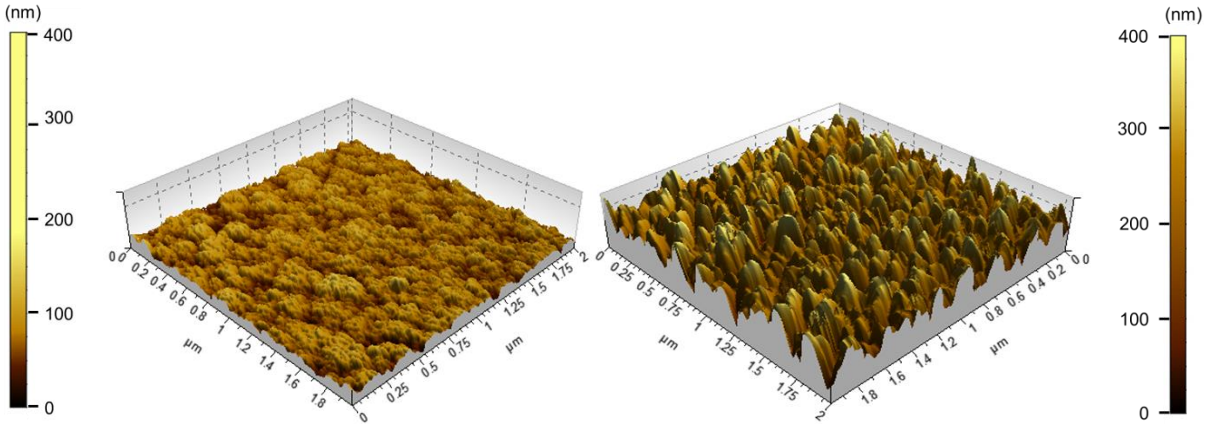


Figure V. 7 : Topographie de surface en trois dimensions des couches minces d'alumine amorphe déposées sur des flacons, avant et après vieillissement hydrothermal.

La rugosité RMS de flacons non revêtus est faible, à la fois avant (R_{RMS} = 0,3 nm) et après (R_{RMS} = 0,7 nm) le vieillissement hydrothermal, ce qui signifie que leur surface est lisse et plane. Le cycle de stérilisation augmente malgré tout par un facteur supérieur à 2 la rugosité RMS de surface du verre nu. Avant le vieillissement hydrothermal, la couche mince d'alumine amorphe présente une surface légèrement rugueuse, avec une valeur de rugosité RMS de 17,1 nm. Cette topographie de surface mesurée peut être corrélée à l'observation MEB exposée en Figure V.4a. Par ailleurs, la rugosité RMS du film d'alumine déposé sur les parois d'un flacon en verre est supérieure par DLI-MOCVD à celle mesurée par Sovar [52] sur une couche d'alumine équivalente déposée sur un substrat de silicium par MOCVD avec sublimation du TIA (R_{RMS} = 3,43 nm), pour une température de dépôt et une épaisseur

comparables. La surface du verre étant plus rugueuse que celle d'un wafer de silicium d'une part, et la technique DLI qui provoque par pression pulsée une atomisation de la solution de TIA d'autre part, peuvent expliquer la topographie de la Figure V.4a, différente de celle observée par Sovar [52].

Tableau V. 4 : Rugosité RMS de la surface de flacons nus et revêtus d'une couche d'alumine amorphe avant et après vieillissement hydrothermal.

	Flacons non revêtus		**Flacons revêtus**	
	Avant vieillissement	Après vieillissement	Avant vieillissement	Après vieillissement
Rugosité RMS (nm)	0,3	0,7	17,1 ± 0,6	61,2 ± 1,2

Le cycle de stérilisation conduit à une forte augmentation de la rugosité RMS, égale à 61,7 nm. La couche mince d'alumine amorphe devient plus poreuse en surface. La rugosité RMS est multipliée par un facteur de 3,6 par rapport à une couche d'alumine non corrodée. La corrosion se produit par dissolution partielle de la couche, formant à la surface de fines aiguilles et des cavités de plusieurs dizaines de nanomètres. Les mécanismes de corrosion sont probablement initiés par des défauts de surface dus à sa rugosité élevée (R_{RMS} = 17,1 nm) et/ou la présence de joints de grains [55] et de pores au sein de la couche, liés en particulier à l'utilisation d'un dispositif DLI. Avec une telle rugosité après autoclave, il est possible que localement la couche d'alumine avec de fines épaisseurs soit dissoute entièrement et laisse à nu la surface du verre. Cependant, la rugosité de surface peut être fonction de l'épaisseur de la couche déposée. Ceci démontre la dégradation en surface de la couche mince dans un environnement aqueux à relativement haute température.

V.2.3. Adhérence de la couche d'alumine amorphe corrodée.

Les conséquences du vieillissement hydrothermal sur l'adhérence de la couche mince sur le verre ont été mises en évidence par essai de rayure pour les dépôts D2 et D2*. Une observation au MEB a été réalisée en plusieurs points d'intérêt de la rayure effectuée par Scratch-test sur des films d'alumine avant et après le cycle de stérilisation, pour des

épaisseurs de couches similaires (respectivement 1 050 et 960 nm). Les micrographies MEB sont présentées respectivement en Figures V.8a, V.8b et V.8c (avant vieillissement) et en Figures V.8d, V.8e, V.8f et V.8g (après vieillissement).

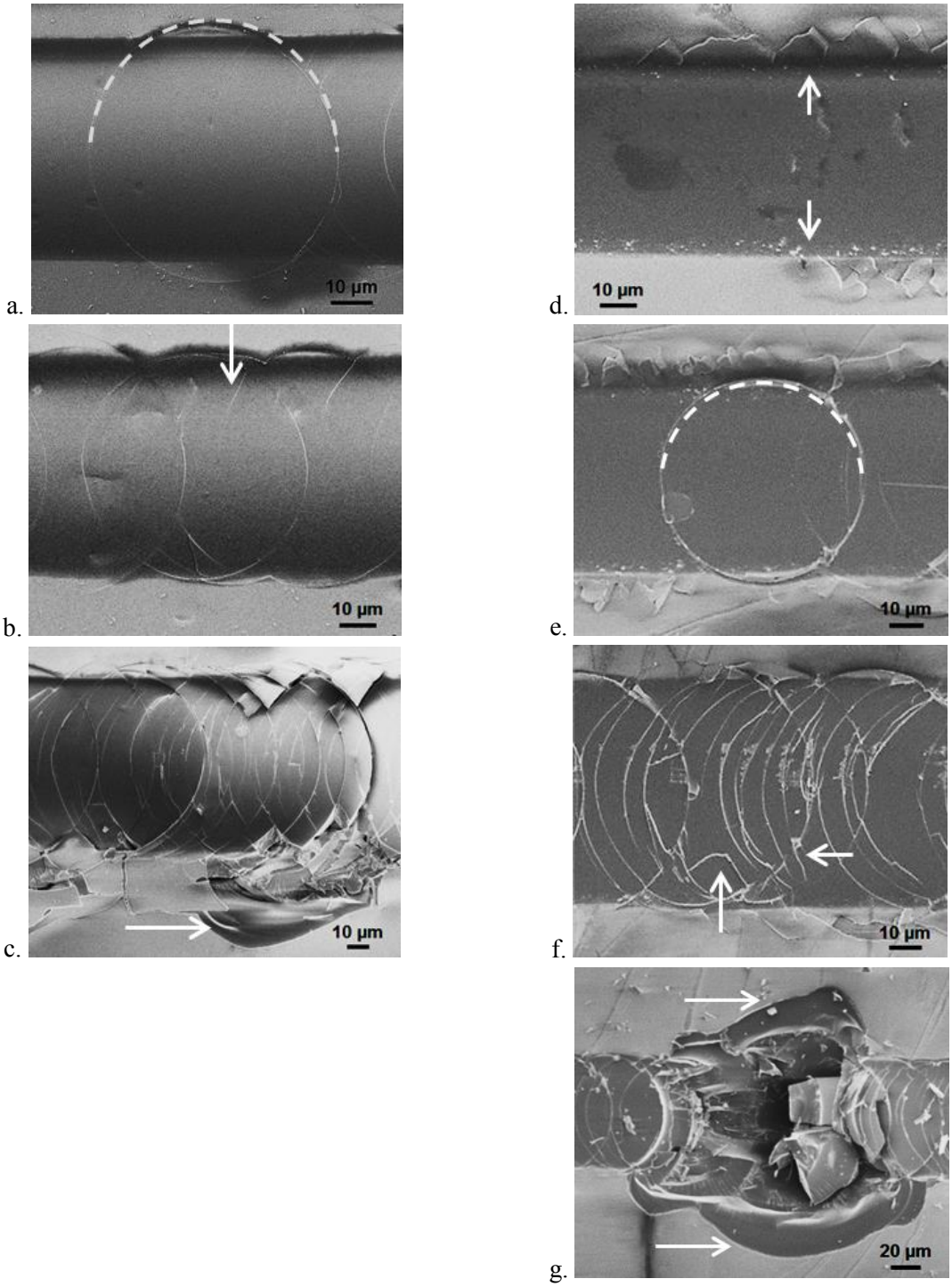


Figure V. 8 : Micrographies MEB de rayures sur la couche d'alumine amorphe déposée sur la surface du verre, avant (a, b et c) et après (d, e, f et g) vieillissement hydrothermal.

Au cours de la rayure, un signal d'émission acoustique est mesuré, généré par le contact de la pointe diamant sur le film d'alumine ou sur le verre. Ce signal est tracé en fonction de la charge croissante appliquée sur la pointe, dont un exemple est exposé en Figure V.9 pour une rayure sur du verre revêtu avant vieillissement. A partir des micrographies MEB (Figures V.8) et du signal d'émission acoustique (Figure V.9), il est possible de définir différents régimes de fissuration ou décohésion de la couche [129].

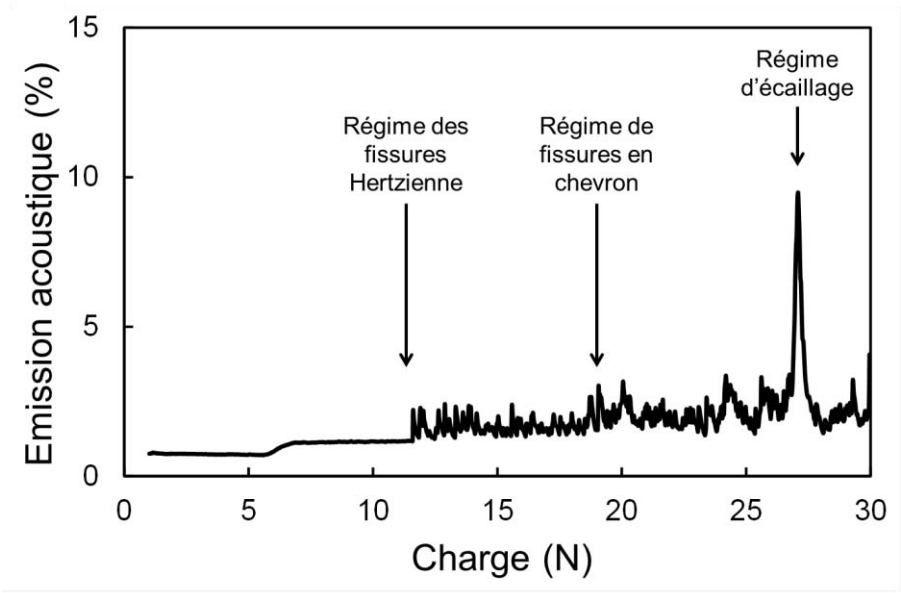


Figure V. 9 : Signal d'émission acoustique en fonction de la charge imposée par l'indenteur sur la surface du système couche d'alumine/verre.

Le premier régime de fissures (Figures V.8a et V.8e) est déterminé par l'apparition de la marque de la pointe, sous la forme de fissures circulaires dites Hertzienne [130] à l'intérieur du sillon de la rayure. Les fissurations témoignent d'un relâchement des contraintes induites sous l'avancée de l'indenteur. Ces observations sont corrélées aux premiers pics d'émission acoustique de très faible intensité, qui montrent la dégradation irréversible du film sous la charge de la pointe. La caractéristique du deuxième régime (Figures V.8b et V.8f) est la propagation de fissures en chevron à 145° par rapport à la direction de déplacement de l'échantillon sous la pointe. Les fissures en chevron sont caractéristiques des revêtements céramiques [129]. Les pics d'émission acoustique mesurés sont relativement plus intenses.

Ces modes de fissuration sont caractéristiques de couches dures et fragiles, avec des fissurations à l'intérieur du film [129]. Les fissures se propagent à travers la couche dure,

générant des contraintes mécaniques en compression en amont de la pointe et des contraintes en tension an aval de la pointe. Lin et al. [131] obtiennent pour une couche d'alumine amorphe dure sur du verre un mode de fissures dans le film, à l'arrière de la pointe (demi-cercle dans la direction contraire du déplacement de l'échantillon), qui témoignent de contraintes en tension dans la couche. Les auteurs en déduisent que le film est très adhérent à la surface du verre. Cependant, les paramètres opératoires sélectionnés par les auteurs, tels que l'utilisation d'une pointe avec un diamètre de l'extrémité sphérique quasiment deux fois plus petit et une vitesse de rayure dix fois plus grande, différent de ceux qui sont utilisés dans notre étude. Une vitesse plus lente, permettant une meilleure relaxation des contraintes, peut notamment expliquer la différence avec le régime Hertzien (cercle entier avec contraintes en compression à l'avant et en tension à l'arrière de la pointe) observé dans notre étude. De plus, les auteurs ne mesurent pas la charge critique pour le régime d'écaillage.

A plus fortes charges, le troisième régime (Figures V.8c et V.8g) correspond à l'écaillage total de la couche et la mise à nu du substrat. Une analyse élémentaire par EDS révèle dans certaines régions en périphérie de la rayure, indiquées par les flèches dans les Figures V.8c et V.8g, la présence particulière de Si, O, Na et Ca, éléments de la composition du verre, ce qui confirme que la couche d'alumine amorphe s'est totalement écaillée laissant le flacon dénudé à cet endroit. Il est marqué par un pic intense d'émission acoustique caractéristique d'un fort endommagement de la couche (conduisant à sa délamination), voire à l'endommagement de la surface du verre. Ce régime d'écaillage apparait pour des charges critiques élevées, permettant de considérer une adhérence satisfaisante de la couche d'alumine sur la surface du verre.

Un régime supplémentaire est observé pour un flacon revêtu après vieillissement hydrothermal avec l'apparition de fissures en chevron sur les bords extérieurs de la rayure sans mise à nu du substrat (Figure V.8d). Ce régime apparait pour des faibles charges appliquées et survient avant le mode de fissures Hertzienne. Il peut être apparenté au mode d'écaillage avec relaxation d'énergie (*recovery spallation*) [132]. Après le passage de la pointe, le film subit une déformation plastique, et l'énergie élastique est relaxée mais des contraintes résiduelles sont toujours présentes dans le système couche/substrat. Les contraintes sont relâchées par la propagation de fissures à l'intérieur du film en périphérie du sillon creusé par l'indenteur.

Les charges critiques sont mesurées au début de chaque régime de fissures/écaillage et les résultats sont présentés dans le Tableau V.5.

Tableau V. 5 : Charges critiques mesurées par scratch-test pour les régimes des fissures et d'écaillage de la couche d'alumine amorphe avant et après vieillissement hydrothermal.

	Charge critique (N)			
	Régime d'écaillage en chevron avec relaxation d'énergie	Régime des fissures Hertzienne	Régime des fissures en chevron	Régime d'écaillage
Avant vieillissement	-	12,2 ± 3,5	16,8 ± 2,0	25,5 ± 1,7
Après vieillissement	11,9 ± 2,3	22,2 ± 2,9	24,1 ± 1,0	27,5 ± 1,7

Avant vieillissement, les charges critiques mesurées sont relativement élevées, en particulier pour le régime d'écaillage. Ceci peut se traduire par une adhérence satisfaisante de la couche sur le substrat (25,5 N). Pour un système couche/substrat ayant subi un vieillissement hydrothermal, le régime supplémentaire d'écaillage avec relaxation des contraintes au bord de la rayure intervient pour une charge critique faible (11,9 N) et prématurément avant l'apparition du régime des fissures Hertzienne (22,2 N). Les charges critiques mesurées sur l'échantillon après le cycle de stérilisation pour les régimes des fissures Hertzienne (22,2 N) et des fissures en chevron (24,1 N) sont supérieures à celles déterminées sur l'échantillon non vieilli (respectivement 12,2 N et 16,8 N). Par contre, les charges critiques mesurées pour le régime d'écaillage sont égales, à l'incertitude de mesure près, pour les échantillons avant et après vieillissement (respectivement 25,5 N et 27,5 N). Ces résultats pourraient être expliqués par le fait que la couche d'alumine stérilisée présente deux zones de caractéristiques différentes, comme le suggère la micrographie MEB en Figure V.4d. En surface, le film est plus poreux et rugueux, donc plus fragile, alors qu'en profondeur, la couche n'est pas endommagée par la corrosion reste dure et dense. L'adhérence de cette couche plus profonde sur le verre est satisfaisante et de plus n'est pas affectée par le cycle en autoclave. A faibles charges, l'indenteur est appliqué à la surface de la couche corrodée,

génère un écaillage au bord de la rayure et s'enfonce dans le film fragile. Pour des charges plus élevées, la pointe est en contact avec la partie de la couche non endommagée, ce qui se traduit par des régimes de fissures et d'écaillage similaires à ceux observés sur un système couche/substrat non corrodé.

Conclusions

La couche d'alumine amorphe présente une bonne performance barrière. Les concentrations en extractibles issus du verre et relargués dans la solution en contact, mesurés à la fois par titrimétrie et par ICP, sont faibles. L'acidification de l'eau à l'intérieur du flacon conduit à la délamination partielle de la couche fragilisée par le vieillissement en autoclave et a pour conséquence un relargage important d'ions aluminium. Malgré tout, la couche barrière d'alumine est toujours efficace après deux cycles en autoclave et acidifications successives. De plus, pour des couches d'alumine de très fine épaisseur, les premières mesures montrent de faibles concentrations en extractibles, à la fois du verre et des ions aluminium, significativement inférieures à celles d'un flacon non revêtu. La barrière de diffusion ionique a pu être vérifiée par une analyse XPS. Les cations alcalins et alcalino-terreux présents dans la composition du verre ne diffusent pas à travers la couche d'alumine amorphe dans des conditions normalisées préconisées par la Pharmacopée. Les résultats de BIF font de l'alumine amorphe un matériau prometteur pour une application en tant que couche barrière à la diffusion des ions alcalins. Cependant, après le test de relargage, la composition de la couche est modifiée en surface, avec la présence d'un excès d'oxygène et de résidus carbonés. La concentration d'ions aluminium relarguée en solution est particulièrement élevée et révèle une probable dissolution en surface du film d'alumine. En effet, après vieillissement hydrothermal, la surface de la couche d'alumine est plus rugueuse avec une topographie en forme de pics et de cavités de taille de la dizaine de nanomètres. Le film d'alumine est partiellement dissout jusqu'à une certaine profondeur, qui dépend de la nature de la solution en contact et des conditions opératoires de vieillissement. La surface fragilisée de la couche peut également être délaminée sous la forme de paillettes. Ces observations peuvent être expliquées par la microstructure de la couche d'alumine qui présente une porosité nanométrique et/ou une croissance colonnaire. Il peut s'agir d'une contrepartie à la reproductibilité et la robustesse du transport du précurseur dans la zone de dépôt, apportée par

la technologie de l'injection liquide directe. Une optimisation des paramètres opératoires du procédé d'élaboration, en particulier la température de dépôt, ou un traitement thermique post-dépôt, pourraient permettre une densification de la couche et en limiter sa dissolution, sans toutefois garantir la microstructure souhaitée. Ces résultats semblent indiquer que la couche d'alumine est constituée de deux parties, une externe caractérisée par une structure lâche et poreuse, et une interne, adhérente à la surface du verre et caractérisée par une structure plus compacte. C'est la dissolution de la première partie, moins résistante, qui, pendant le cycle en autoclave conduit au relargage d'une grande concentration d'ions aluminium dans l'eau. Il est possible que ce système de deux couches existe pour toute épaisseur, au-dessus d'une certaine valeur. En dessous de celle-ci, seulement une couche uniforme et dense est formée, avec une bonne performance barrière, la sous-couche externe et poreuse ne s'étant pas encore développée.

Conclusions générales et perspectives.

Depuis plusieurs dizaines d'années, les progrès de la médecine et de l'industrie pharmaceutique sont si importants en matière de conception et d'élaboration de molécules médicamenteuses que de nombreuses pathologies pourraient être aujourd'hui soignées. Ces molécules en phase liquide ne sont cependant pas mises sur le marché car aucun flacon suffisamment résistant et intègre ne peut les conditionner de manière stable au cours de plusieurs mois de stockage. Le verre, constitué d'un réseau de silice dans lequel sont ajoutés des oxydes alcalins et alcalino-terreux pour faciliter la fabrication des flacons, est un matériau généralement considéré inerte chimiquement. Cependant, après un essai de vieillissement, les cations issus du verre sont relargués dans la solution en contact et la surface du flacon est corrodée jusqu'à se délaminer et former des paillettes en suspension dans le liquide, laissant à la surface des cratères ouverts. Ce phénomène peut modifier le pH de la solution et provoquer des conséquences irréversibles sur la stabilité et l'activité des molécules contenues. Il est donc primordial que les avancées d'intérêt pour la santé publique sur ces molécules soient accompagnées d'innovations technologiques dans le domaine du conditionnement pharmaceutique.

Seulement trois types de flacons en verre sont actuellement disponibles sur le marché, classés par ordre croissant de leur résistance hydrolytique : les flacons en verre sodocalcique non traités (Type III) et désalcalinisés en surface par un traitement chimique (Type II), ainsi que les verres borosilicaté (Type I). Une approche innovante pour conférer de la valeur ajoutée à un flacon pharmaceutique est d'appliquer sur sa surface interne un revêtement barrière. Les matériaux utilisés pour de tels revêtements, différents de ceux employés pour réduire la perméabilité des gaz des bouteilles en plastiques, sont généralement des oxydes en phase amorphe, sous la forme d'une couche dense et sans défauts de surface. La société SCHOTT, précurseur dans le domaine des flacons revêtus, exploite déjà le dépôt d'une couche barrière de silice sur un flacon de Type I par un procédé CVD en reprise et par lot. Pour proposer une solution alternative, tant au niveau matériau que procédé, la société SGD souhaite déposer directement sur une ligne de production en continue, un revêtement d'alumine amorphe par un procédé CVD activé thermiquement. Le cahier des charges définit alors d'élaborer une couche transparente avec une bonne performance barrière sur un flacon de Type III, à la pression atmosphérique et avec des cadences de production élevées. Le choix de l'alumine est justifié par sa morphologie dense et lisse sans joints de grains, sa structure très désordonnée à courte distance, composée d'atomes d'aluminium tétra-, penta- et octa-coordonnés, certainement barrière à la diffusion d'ions alcalins. Ses bonnes propriétés barrière

à la corrosion saline et à l'oxydation à haute température en font un matériau prometteur. Les couches d'alumine sont élaborées en utilisant le tri-isopropoxyde d'aluminium (TIA), précurseur métal-organique déjà étudié dans les laboratoires CIRIMAT et LGC. Le TIA est compatible avec l'environnement industriel car, en plus de sa volatilité relativement élevée, son coût est très abordable et il n'est pas dangereux et peu sensible, contrairement à d'autres précurseurs de l'alumine.

Les technologies qui ont déjà été développées et industrialisées pour revêtir la paroi interne de flacons en verre ou de bouteilles en plastique opèrent en reprise, en dehors de la ligne de fabrication. Les dépôts sont communément élaborés par CVD assisté par plasma à basse pression, dans un régime pulsé. En effet, la CVD permet de déposer des couches d'épaisseur uniforme sur des surfaces de géométrie complexe comme le flacon et d'atteindre des vitesses de dépôt élevées pour répondre aux cahiers des charges industriels. En ajustant les conditions opératoires d'un procédé CVD, il est possible de contrôler précisément la composition et la microstructure de la couche afin d'obtenir les propriétés fonctionnelles désirées – en l'occurrence la performance barrière des couches denses ainsi élaborées.

Le cahier des charges que nous avons défini consiste à déposer une couche mince d'alumine barrière par un procédé CVD activé thermiquement, à la pression atmosphérique, et avec des vitesses de dépôt élevées. Le défi d'un tel procédé est alors de faire pénétrer et ressortir la phase gazeuse réactive simultanément par le même orifice étroit, en particulier à pression atmosphérique. Un dispositif d'injection liquide directe (DLI) a été choisi pour évaporer et transporter le précurseur car, avec le contrôle de la quantité de matière réactive en phase gazeuse et la génération de débits de vapeur élevés, il apporte de la robustesse et de bons rendements, nécessaires à une application industrielle. Le précurseur est alors dissout dans un solvant approprié sélectionné par une analyse conjointe à partir de critères physicochimiques, économique et de sécurité. Le cyclohexane a été retenu pour dissoudre et transporter le TIA par DLI. Ainsi, un réacteur DLI-MOCVD a été conçu en ayant pour objectif de reproduire l'environnement d'un flacon sur une ligne de production, en statique.

Avant de revêtir les parois internes d'un flacon, une première étape de mesure et d'analyse des caractéristiques physicochimiques de la couche d'alumine déposée à une pression de 5 Torr a été nécessaire afin d'une part de comparer ces caractéristiques à l'état de l'art, ensuite d'étudier l'influence éventuelle de la technologie DLI sur celles-ci comparativement à une technologie classique d'évaporation sans solvant et enfin pour pouvoir corréler ces caractéristiques à la propriété barrière ciblée. Les films d'alumine sont

amorphes et stœchiométriques pour des températures de dépôt comprises entre 490 et 560 °C. La composition des couches élaborées entre 360 et 420 °C varie entre la boehmite AlOOH et l'alumine partiellement hydroxylée $AlO_{1+x}(OH)_{1-2x}$ (x étant compris entre 0 et ½ et augmentant avec la température). La microstructure est légèrement rugueuse en surface et poreuse, composée d'une superposition de grains fins en colonne. La composition et la microstructure présentent des différences avec celles des couchés déposées par transport de TIA pur. La concentration en carbone est très faible indiquant que le cyclohexane, inerte chimiquement, ne se décompose pas prématurément pendant le dépôt.

Le dépôt d'une couche d'alumine est ensuite réalisé à l'intérieur d'un flacon à une pression de 5 Torr et une température de 480 °C imposée sur la surface inférieure au fond du flacon. Dans un premier temps, les conditions opératoires et la configuration du réacteur s'appuient sur l'état de l'art et ne sont pas optimisées. Les débits de gaz totaux sont supérieurs ou égaux à 585 sccm, l'injecteur est positionné au-dessus de la bague à une distance de 15 mm et la géométrie de la buse est un diaphragme avec un diamètre interne de sortie de 2 mm. Le flacon est revêtu d'une couche non uniforme en épaisseur. Les parois latérales sont transparentes et irisées avec des couches de microstructure comparable à celle des films élaborées sur substrat de silicium, alors que des couches blanches très épaisses, comportant des agglomérats de particules sont déposées au fond du flacon et sur les parois de la bague. Un tel flacon ne répondant pas au cahier des charges, les conditions opératoires du procédé en termes d'écoulement de la phase gazeuse et de l'apport de matière doivent être améliorées. Pour cela, nous avons choisi une approche combinant les résultats expérimentaux et la modélisation du procédé. Un modèle numérique a été conçu pour décrire les phénomènes de transfert à l'intérieur du flacon. Il tient compte de la réaction apparente de décomposition hétérogène du TIA et du profil thermique expérimental sur les parois du flacon. La résolution des équations différentielles de Navier-Stokes relatives aux écoulements de fluide et celles représentant les phénomènes locaux de transfert d'énergie et de matière permettent de représenter les champs de vitesse, de température, de fractions molaires de TIA et de vitesses de dépôt de la couche. Les formations d'un jet de gaz impactant, de recirculations de gaz et de potentielles réactions du TIA en phase gazeuse sont révélées par les simulations des dépôts dans les configurations non optimales. L'augmentation successive de la distance entre la buse et la bague d'une part, et du diamètre interne en sortie de buse d'autre part modifie l'écoulement du gaz et l'apport du TIA dans le flacon et permet de déposer un film moins épais sans formation d'une surépaisseur blanche et pulvérulente au fond et sur la bague du

flacon. Cette démarche par interactions entre résultats expérimentaux et simulations permet d'améliorer le procédé par une meilleure compréhension des phénomènes physicochimiques se produisant à l'intérieur du flacon et du mécanisme de formation de la couche dans le régime limité par le transfert de matière. La modélisation apporte une aide précieuse dans la sélection efficace de la géométrie du réacteur et des conditions opératoires pour élaborer un flacon revêtu d'une couche mince d'alumine amorphe transparente et relativement conforme répondant au cahier des charges.

En vue d'un transfert du procédé sur une ligne de production, une campagne de dépôt a été réalisée à pression sub-atmosphérique. Cette étude prospective démontre la faisabilité de revêtir la surface interne d'un flacon à une pression de 200 Torr avec une couche d'alumine très fine, transparente et irisée, mais avec une vitesse de dépôt plus faible que celle pour les films synthétisés à 5 Torr. Il est notamment nécessaire de diminuer la concentration de TIA en solution pour que les gouttes atomisées sous plus diluées pour un meilleur transport du précurseur. Les conditions opératoires pour déposer une couche équivalente à 730 Torr n'ont pas encore été déterminées. A cette pression, les flacons sont revêtus d'une couche blanche sur les parois de la bague et *a priori* aucune couche n'est déposée sur les parois internes. A l'issue de cette étude préliminaire, une liste non-exhaustive des causes à l'origine des faibles vitesses de dépôt aux pressions sub-atmosphériques est présentée sous la forme d'un diagramme d'Ishikawa. Cette analyse révèle les contraintes d'utilisation combinée d'un procédé DLI et du TIA – de son évaporation et de ses mécanismes de réaction – à haute pression. Ainsi, une amélioration de la préparation du flacon et des paramètres DLI devrait permettre d'obtenir des films avec des vitesses de dépôt plus élevées. La modélisation aide à la compréhension de certains de ces phénomènes et sert de guide dans la sélection des paramètres opératoires pour l'optimisation du procédé à haute pression.

La propriété fonctionnelle de la couche d'alumine amorphe déposée à l'intérieur de flacons de Type III à 5 Torr a été évaluée par ICP et par titrimétrie après un vieillissement en autoclave pendant 1 h à 121 °C en contact avec de l'eau ultra-pure. Ce test accéléré, décrit par la Pharmacopée Européenne 8.0, simule le stockage d'une solution aqueuse pendant plusieurs mois à température ambiante. Le film d'alumine présente une bonne performance barrière car les concentrations en cations alcalins, alcalino-terreux et silicium issus du verre et relargués en solution sont faibles et nettement inférieures à celles d'un flacon de Type III non revêtu. L'acidification de la solution dans le flacon après le cycle en autoclave délamine partiellement la couche d'alumine qui a été fragilisée au cours du vieillissement. Elle a également pour

conséquence un fort relargage d'ions aluminium. D'après les profils de concentration élémentaire en profondeur déterminés par XPS, le film d'alumine amorphe se comporte comme une barrière de diffusion des ions alcalins. Une première étude sur une couche d'alumine de quelques dizaines de nanomètres montre que tout en conservant sa propriété barrière, le film est résistant à l'acidification du flacon après vieillissement avec une faible concentration d'ions aluminium extraits. Le vieillissement hydrothermal provoque la corrosion de la couche d'alumine. La surface est plus rugueuse avec la formation de pics et de cavités et est partiellement dissoute jusqu'à une certaine profondeur. La surface ainsi fragilisée peut être localement délaminée sous la forme de paillettes. La résistance modérée du film à la corrosion hydrothermale est intrinsèquement liée à sa microstructure légèrement poreuse avec la superposition de fins grains en colonne, obtenue avec un procédé DLI-CVD, due à une superposition de très fins grains.

Un regard plus critique a été porté sur ces derniers résultats. Au final, d'après les résultats de résistance hydrolytique mesurés selon la Pharmacopée Européenne (titrimétrie), la couche d'alumine amorphe présente une très bonne performance barrière. Cependant, cette méthode considère uniquement le titrage de l'alcalinité relargué, et non des éléments métalliques, comme le silicium ou l'aluminium. D'autre part, les incertitudes de mesure élevées ne permettent pas de définir une épaisseur de couche d'alumine pour laquelle la propriété barrière est optimale. L'étude menée par ICP confirme la bonne propriété anti-diffusion des ions alcalins de la couche d'alumine amorphe. En particulier, le relargage de ces ions alcalins, et notamment l'ion sodium, est indépendant de l'épaisseur de la couche déposée. Les résultats obtenus par ICP révèlent aussi une forte extraction d'ions aluminium en solution, qui augmente pour des épaisseurs élevées. Il serait donc avantageux de déposer des couches de fines épaisseurs, présentant une bonne résistance à la migration du sodium et un faible relargage d'ion aluminium. Ceci se caractérise, d'après les profils d'éléments au sein de la couche, mesurés par XPS, par une interface formée d'un aluminosilicate, due à une probable interdiffusion, pendant le dépôt, entre le silicium du verre et l'aluminium de la couche déposée. Pour de fortes épaisseurs, la couche d'alumine en surface est dissoute par l'eau en contact après un cycle de stérilisation en autoclave. La surface de la couche devient très rugueuse. Par contre, la partie de la couche plus profonde, à l'interface, n'est pas altérée et agit comme couche barrière. Pour de faibles épaisseurs, cette couche d'aluminosilicate, avec une microstructure particulière, est très peu dégradée par le cycle de stérilisation en autoclave.

Ce revêtement barrière apporte donc une réelle valeur ajoutée à un flacon de Type III. De meilleures performances sont attendues *a priori* avec des couches très fines de quelques dizaines de nanomètres et avec des films plus denses. La densité peut être améliorée notamment en remplaçant le dispositif DLI par un sublimateur, le tri-isopropoxyde d'aluminium par du dimethyl isopropoxyde d'aluminium (en s'appuyant sur des récents résultats obtenus au sein de l'équipe) et/ou par un traitement thermique post-dépôt. Un tel traitement ne serait pas contraignant à mettre en œuvre à l'échelle industrielle car une arche de recuisson est présente en aval des lignes de production.

Une étude dédiée doit être menée pour déterminer l'épaisseur critique des couches très minces en-dessous de laquelle la performance barrière est dégradée. Si la propriété barrière est confirmée pour des films très minces, le procédé CVD peut être remplacé par un procédé ALD, avec une vitesse de dépôt potentiellement plus faible mais qui garantirait une meilleure conformité en épaisseur déposée. Le dispositif DLI est justifié pour une utilisation à l'échelle industrielle. Il doit en particulier permettre d'augmenter la vitesse de dépôt à basse pression avec des débits de vapeur importants, cependant il n'est peut-être pas adapté pour le transport et l'évaporation du TIA à pression atmosphérique. Des précurseurs alternatifs au TIA, plus volatils, comme le diméthyl-isopropoxyde d'aluminium ou le tri-méthyl aluminium seront plus appropriés pour un système DLI, mais présentent des inconvénients économiques et en termes de sécurité. Par ailleurs, cette étude montre que l'utilisation du cyclohexane affecte la composition et la microstructure des couches d'alumine. La sélection de ce solvant à partir d'une analyse conjointe s'appuyant sur des critères théoriques, notamment les caractéristiques physico-chimiques, doit être remise en cause.

L'étude préliminaire des dépôts d'alumine à pression sub-atmosphérique doit être poursuivie, en particulier avec une approche combinant les premiers résultats expérimentaux et la modélisation. Cette méthodologie a montré une valeur ajoutée dans l'amélioration efficace du procédé à 5 Torr. Pour cela, il est indispensable de définir la loi cinétique de décomposition du TIA à 200 et 730 Torr et d'étudier les régimes de dépôt qui prévalent à ces pressions. Le procédé de dépôt à une pression de 200 Torr peut déjà être industrialisé pour un traitement des flacons en reprise, en particulier pour élaborer des couches d'alumine très fines.

D'autres types de films peuvent être envisagés pour être déposés avec la technologie DLI-MOCVD, notamment la silice, mais aussi des matériaux plus complexes comme un revêtement multicouches d'alumine et de silice ou encore un film aluminosilicate amorphe.

La sélection raisonnée d'un ou de plusieurs de ces matériaux ne peut se faire sans la compréhension au préalable des mécanismes de diffusion ionique dans des couches denses et amorphes ainsi que les phénomènes de barrière physique et/ou chimique et de corrosion.

Annexe 1

Etat de l'art des couches barrières à la diffusion des ions alcalins.

Matériau(x)	Technique	Substrat	Conditions opératoires	Observations	Caractérisation de la propriété barrière	Performances - BIF	Réf.
SiO_2 SiO_2-Al_2O_3 SiO_2-TiO_2 SiO_2-ZrO_2 SiO_2-CeO_2	Sol-gel	Lame de verre sodocalcique	Precurseurs : TEOS, MTMS, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, TEOT, $ZrCl_4$, $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ Dépôt Séchage : 160 °C (5 min) Traitement thermique : 450 °C (5min)	Performances barrières plus élevées avec des couches denses Al en faible concentration permet la vitrification du réseau : bonne performance barrière Al en concentration plus élevée : précipitation et séparation de phase : chemin de diffusion pour le sodium	Taux de sodium en surface mesuré par XPS	SiO_2 : 1,7 SiO_2-Al_2O_3 : 193 (0,08 mol Al) SiO_2-Al_2O_3 : 1,0 (0,15 mol Al) SiO_2-Al_2O_3 : 1,2 (0,20 mol Al) SiO_2-TiO_2 : 1,3 SiO_2-ZrO_2 : 1,3 SiO_2-CeO_2 : 2	[44]
TiO_2 (+ APTES)	Sprays de solution à l'intérieur d'un flacon	Flacon en verre Type I et Type III	Precurseurs : APTES + $Ti(i\text{-}OPr)_4$ 2 Cycles : Spray 1 %m solution APTES Recuisson 60 min 100 °C Refroidissement 60 °C Spray 10 %m solution $Ti(i\text{-}Opr)_4$ Recuit : 100 °C (4h)	Flacon blanchâtre Epaisseur non uniforme Dépôt épais et agrégats	Résistance hydrolytique (volume d'HCl à 0,01 M)	TiO_2 : 7 (sur flacon Type III) TiO_2 : 1,1 (sur flacon Type I)	[30]

SiN_x SiO_2	Pulvérisation cathodique magnétron	Substrat de verre sodocalcique	Cible de Si dopée au B Atmosphère de O_2 et N_2 (+ Ar) I = 3 A / U = 220 ou 330 V P = 0,3 Pa Recuit : 450°C (cristallisation)	Couche amorphe Microstructure colonnaire avec quelques cavités Ep = 100 - 1000 nm	Activité photocatalytique (constante de cinétique apparente), sensible à la diffusion du sodium	SiN_x : 3 SiO_2 : 1,5	[38]
ZrO_2 TiO_2 ZTO	Pulvérisation cathodique magnétron	Substrat de verre sodocalcique	Cible métallique sous atmosphère oxydante (+Ar) P = 0,78 - 8,5 kW / U = 374 - 520 V	Couches amorphes Ep ZrO_2 = 3 - 12 nm Ep TiO_2 = 4,5 - 18 nm Ep ZTO = 6 - 12 nm Meilleure efficacité ZrO_2 et TiO_2 pour Ep = 2 à 12 nm Meilleure barrière densité augmente	Solution en contact : 62% nitrate de potassium - 38% nitrate d'argent Verre revêtu chauffé à 575 °C pendant 10-20 min Echange ionique Na/Ag Mesure d'ion argent par fluorescence X	≈ 6	[48]
SiO_2/SnO_2	CVD	Substrat de verre sodocalcique (simple, traité HF, ou revêtu TiO_2 ou SiO_2)	Precurseurs : SiH_4 + $SnCl_4$ + atm. O_2 T°C = 575 - 580 °C / P = P_{atm} Recuit : 550 °C (30 min)	Ep : 3 à 35 nm	Profils de concentration du Na en profondeur par XPS	4	[49]
SiO_2	Evaporation sous vide Pulvérisation cathodique CVD	Substrat de verre sodocalcique	P = 0,03 Pa T°C = 300 °C / P = 4 Pa (Cible : quartz fondu) T°C = 300 °C / P = 0,4 Pa (Cible : quartz fondu) CVD SiH_4+O_2 / T°C = 300 à 550 °C / P = 0,4 Pa	Ep = 10 à 500 nm Nécessité d'une couche amorphe et dense Vitesse de croissance = 3,6 µm/h	Traitement thermique à 550°C pendant 30 min Mesure de la concentration du sodium dans la couche supérieure de SnO_2	Evap. = 12 Pulv. Cat. = 15 - 60 CVD = 121	[42]

SiO_2	Pyrolyse	Substrat de verre sodocalcique	Precurseurs : SiH_4 + ethylène + N_2 T°C = 625 - 660 °C	Ep = 50 nm Contamination en carbone	Barrière à la diffusion du sodium et aux alcalins Bain d'eau déionisée à 96 °C pendant 48h ou solution de NaOH à 80 °C Extractibles en solution analysés par ICP	Bonnes performances	[46]
SiO_2 SiO_2-ZrO_2	Sol-gel	PVC Polycarbonate Substrat base chrome	Precurseurs : TEOS ou MTEOS ou mél. Dépôt par spray - Séchage : T°C = 25 - 80 °C (180 - 20 min) Dépôt par spray - Séchage : T°C = 220 °C (60 min) Dépôt par spray - Séchage : T°C = 70 °C (60 min)	Ep = 10 à 20 000 nm Bonne adhérence du film après test de corrosion	Eau (pH = 11,5) à T°C d'ébullition pendant 1, 2 ou 8h ou Eau déminéralisée à T°C ambiante pendant 24h Aspect visuel des conséquences de corrosion	?	[41]
SiOC	CVD	Substrat de verre sodocalcique	Précurseurs : C_2H_4 + SiH_4 + CO_2 + N_2 T°C = 600 - 680 °C	Couche dense non poreuse Ep = entre 40 et 70 nm Augmenter % C : film plus jaune	Barrière à la diffusion des alcalins	?	[50]
SiO_2 ou SiON Substitution Al, Ga ou B	Pulvérisation cathodique magnétron	Substrat de verre sodocalcique	Cibles : SiO_2 (500 W), Al_2O_3 et B_2O_3 (80 W) P = 0,5 Pa	Ep = 100 nm	Traitement thermique à 600°C (60 min) Profil de concentration du Na par SIMS	10	[39]

SiO_2	PICVD	Flacon en verre de Type I	Plasma micro-ondes = 2,45 GHz T°C = 200 °C P = 100 Pa	Ep = entre 50 et 500 nm Vitesse de croissance = 30 µm/h Absence de paillettes après autoclave	Concentration de Na relargué dans l'eau en contact et profils de concentration en profondeur par AAS	Pour une épaisseur de 190 nm : 100 (autoclave pendant 1h) 250 (autoclave pendant 6h)	[29]
SiO_2	Sol-gel	Substrat en verre sodocalcique	Precurseurs. : TEOS, EtOH et HCl Mélange : 22 °C (180 min) Enrobage par immersion Séchage : 22 °C (30 min) Traitement thermique : 500 °C (120 min)	Ep = 50 ± 10 nm	Profils de concentration de Na en fonction de la profondeur par AAS	Bonnes performances	[45]
SiO_2 TiO_2 SiO_2-TiO_2 SiO_2-ZrO_2 SiO_2-ZrO_2-TiO_2 SiO_2-B_2O_3 SiO_2-P2O_5	Sol-gel	Substrat en verre sodocalcique	Precurseurs. : TEOS, Ti(OC4H9)4, ZrOCl2, $C_6H_{15}O_3PO$, $BO_3C_3H_9$, EtOH et Eau Enrobage par immersion Traitement thermique : 500 °C (60 min)	Ep = 386 - 1665 nm La densité a plus d'influence que l'épaisseur de la couche sur les performances barrières	Dépôt d'une couche de ITO sur la couche barrière, ensuite dissoute dans une solution de HCl Analyse de la solution par AAS	SiO_2 : 58 TiO_2 : 5 SiO_2-TiO_2 : 19 SiO_2-ZrO_2 : 78 SiO_2-ZrO_2-TiO_2 : 1,5 SiO_2-B_2O_3 : 39 SiO_2-P_2O_5 : 47	[40]
SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 ou mélange	PICVD	Tube creux et ampoules en verre	Précurseurs ; HMDSO, TMDSO, TIPT, Silazane Plasma micro-ondes = 2,45 GHz – 1 kW	Ep = 1 – 500 nm	Autoclave Analyse des Na^+ relargués en solution par AAS	3,2 (ampoule) - 540 (tube)	[47]

Couches d'oxydes ou de nitrure des élément Si, Ti, Ta et Al	PICVD	Récipients en verre	?	Ep = 20 – 500 nm	Résistance hydrolytique (volume d'HCl à 0,4 M) Analyse de la concentration de cations relargués	Ep. 150 nm (SiO_2) 350	[23]
SiO_2	Enrobage par immersion dans une solution sursaturée	Substrat en verre sodocalcique	Précurseurs. : H_2SiF_6 + Eau distillée + Gel de silice Mélange : 35 °C (16 h) Filtration Ajout d'acide borique Traitement thermique : 500 °C	Ep = 100 nm Réaction produit du HF Influence de la densité sur la performance barrière	Immersion dans 100 mL d'eau à 100 °C pendant 24 h Analyse de l'eau en contact par AAS	24	[43]

Abréviations :

AAS : Spectroscopie d'absorption atomique
APTES : (3-aminopropyl)triethoxysilane
Ep : Epaisseur
EtOH : Ethanol
HCl : Acide chlorhydrique
HF : Acide fluorhydrique
HMDSO : Hexamethyldisiloxane
MTMS : Méthyltrimethoxysilane
P : Pression
SIMS : Spectrométrie de masse à ionisation secondaire
$Ti(i\text{-}OPr)_4$: Titanium-isopropylate
TIPT : Isopropoxyde de titane
TEOS : Orthosilicate de tétraéthyle
TEOT : Orthotitanate de tétraéthyle
TMDSO : Tetramethydisiloxane
XPS : Spectoscopie de photo-électrons X
ZTO : Oxide zinc/étain

Annexe 2

Etat de l'art des procédés de dépôt à l'intérieur d'un flacon en verre ou d'une bouteille en plastique.

Nature de la couche	Substrat	Technique	Type de réacteur	Position de l'injecteur	Pression	Température / Puissance	Temps de dépôt	Précurseur	Gaz vecteur	Débit de gaz (sccm)	Vitesse de croissance (µm/h)	Observations	Réf
Al_2O_3	Bouteilles PET	ALD	Horizontal - réacteur flux visqueux	?	1,1 Torr	33°C et 58 °C		TMA + H_2O	N_2	?	?		[37]
DLC	Bouteilles PET	PECVD	Vertical - Réacteur : flacon	Injecteur-électrode à l'intérieur	0,08 - 0,75 Torr	13,56 MHz 250-2500 W	0,5 - 5 sec	C_2H_2		30 - 300 sccm	18 - 54 µm/h		[33]
DLC	Bouteilles PET	Plasma based ion implantation	Réacteur : Flacon	Injecteur-électrode à l'intérieur	0,01 Torr	4 kHz 800 V	20 - 300 sec	C_2H_2		3 sccm	3,6 -4,8 µm/h		[32]
a-C:H	Bouteilles PET	Micro-ondes PECVD	Vertical - Flacon vers le haut Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur	0,08 Torr	2,45 GHz 200-500 W	< 3 sec	C_2H_2		100 - 200 sccm	216 µm/h	10000 bout/h cycle =7,2 s Hétérogénéité en épaisseur +/- 15 % Ep = 40 - 230 nm	[34]
a-C:H	Bouteilles PET	Réacteur plasma micro-ondes	Vertical - Flacon vers le haut Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur	0,05 Torr	2,45 GHz 350 W	< 3 sec	C_2H_2		160 sccm	216 µm/h		[68]
SiO_2	Flacon verre	PICVD (micro-ondes)	Vertical - Flacon vers le bas Réacteur : Flacon	?	0,75 Torr	215 °C 2,45 GHz	> 10 sec	HMDSO	O2	5 + 135 sccm	9 - 30 µm/h	Conc. Prec. Faible : couche avec meilleurs carac. et procédé plus rapide	[29,59]
TIO_2 + APTES	Flacon verre	Pulvérisation de solutions	?	?	Atm.	100 °C	?	$Ti(i\text{-}OPr)_4$ + APTES + Ethanol	-	-	?	Epaisseur non uniforme Dépôt épais et agrégats	[30]

DLC	Bouteilles PET	RF - PECVD	Vertical - Flacon vers le bas Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur, au niveau de la bague pas dans l'axe	0,15 Torr	13,56 MHz	1200 sec	C_2H_2	Ar	?	1,8 - 2,7 µm/h	Bouteille placée à l'intérieur d'une bobine plasma ICP / autre électrode à l'intérieur	[66]
a-C:H	Cylindre en PET	RF - PECVD	Vertical - Flacon vers le haut Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur, au niveau de la bague pas dans l'axe	0,1 Torr	100 - 500 W	60 sec	C_2H_2	Ar	?	?	Uniformité du film meilleure à RF élevée	[69]
SiO_2	Bouteilles PET	Pulsed PECVD	Vertical - Flacon vers le bas Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur	0,23 Torr	1500 W	6 sec	HMDSO	O_2	4 - 604 sccm	Max 18 µm/h	Ep = 60 nm	[60]
DLC	Bouteilles PET	RF - PECVD	Vertical - Flacon vers le bas Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur	0,15 - 0,75 Torr	100 - 200 W	?	C_2H_2	?	?	?	Difficulté de générer un plasma dans la bouteille due à sa géométrie complexe Ep = 283 - 313 nm	[65]
DLC a-Si:H	Bouteilles plastiques	RF - PECVD	Horizontal Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur avec des trous (électrode)	0,005 - 0,1 Torr	25 - 30 °C 13,56 MHz	?	C_2H_2 CH_4 SiH_4	Ar	5 - 100 sccm	0,07 - 1,1 µm/h	Electrode externe : cuve autour du flacon Ep = 100 nm	[64]
Revêtement décoratif ou fonctionnel	Flacons en verre	Pulvérisation	Réacteur : Flacon En rotation Faisceau de pulvérisation latéral préférentiellement en forme d'un cône divergent	Injecteur/buse à l'intérieur du flacon avec mouvement de translation par rapport à celui-ci	Atm.	-	-	Laque, solution sol-gel, solutions métalliques, vernis, peintures…	-	-	-	Risque d'hétérogénéité en épaisseur	[75]

DLC	Flacons en verre	RF - PECVD	Vertical - Flacon vers le haut Réacteur : Flacon	Tube (noyau) - comprenant en périphérie une multitude de fils métalliques rétractables - à l'intérieur du flacon, perforé sur toute la longueur pour introduire la phase gazeuse réactive	0,07 Torr	?	20 - 200 sec	CH_4	?	25 sccm	1,8 µm/h	Ep = 10 - 100 nm Seuls procédés assistés par plasma sont adaptés au dépôt à l'intérieur de corps creux, en particulier pour les proécédés industriels en continu	[67]
Rev. Multicocuhes organiques et inorganiques	Petits flacons en PC	PICVD	Vertical - Flacon vers le bas Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur, au niveau de la bague ou à l'intérieur	0,0007 - 0,23 Torr	?	?	$TiCl_4$ + HMDSO	O_2	?	?	Procédé pulsé Ep : plusieurs centaines de nm	[74]
SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 ou mélange	Tube creux en verre	PICVD	Horizontal Réacteur : Flacon	Entrée du tube	0,75 Torr	2,45 GHz - 1,5 kW - 250 °C	0,4 - 200 sec	HMDSO, TMDSO, TIPT, Silazane	O_2	140 sccm	9 µm/h	Ep = 1 - 500 nm Autres méthodes citées : sol-gel, précipitation de solutions sursaturées, pulv. cath, CVD, PECVD…	[47]
SiO_x, TiO_x, SnO_x, Si_3N_y, Nb_2O_y, Al_2O_y	Flacons en plastique	PICVD	Vertical - Flacon vers le bas Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur du flacon, au niveau de l'épaule	0,04 - 0,75 Torr	50 - 150 °C 300 - 12000 W 90 - 3000 MHz	-	HMDSN, HMDSO, PMS, SiH_4, $TiCl_4$	N_2 O_2 N_2+NH_3	50,1 - 205 sccm	3,2 - 8,9 µm/h	Ep = 5 - 100 nm pour chaque couche Ep totale comprise entre 300 et 1000 nm	[70]

SiO_x	Bouteilles en plastique	PICVD	?	Injecteur - électrode	?	2,45 GHz	?	HMDSO HMDSN	Ar et/ ou Xe	?	?	Ep = 5 - 1000 nm	[71]
SiO_2	Ampoule en verre	PICVD	?	?	?	?	?	HMDSO	-	?	?	Ep = 10 - 1000 nm	[62]
DLC	Bouteilles en plastique	PECVD (Micro-ondes)	Vertical - Flacon vers le haut Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur de la bouteille (4 mm de diamètre)	0,01 - 0,38 Torr	180 - 600 W 2,45 GHz T°C < 80 °C	env. 6 sec.	CH_4 C_2H_2 …	O_2	80 - 160 sccm	> 36 µm/h	Ep = 80 - 150 nm	[63]
SiO_2 ?	Bouteilles (en plastiques ?)	PECVD (Micro-ondes) PICVD ?	Vertical - Flacon vers le haut Réacteur : Flacon	Injecteur à l'intérieur	?	?	?	HDMSO TDMSO	O_2 N_2	?	?	-	[72]
Etain Argent	Flacons en verre	Activation de la surf. Coulage ou pulvérisation et greffage Etuvage - Cuisson	Flacon en rotation	Buse introduite dans le flacon	Atm.	20 - 100 °C 50 - 300 °C	-	Solution de chlorure d'étain ou nitrate d'argent	-	-	-	-	[133]
Rev. Barr. Diffusion	Bouteilles en plastique	Stérilisation par plasma froid + PECVD (Micro-ondes)	Vertical - Flacon vers le haut Réacteur : Flacon	Injecteur et électrode non confondu Injecteur au niveau de la bague	0,15 - 7,5 Torr	-	60 sec	-	Ar, N_2, O_2	?	0,6 - 6 µm/h	Ep = 10 - 100 nm	[73]

Abréviations :

ALD : Dépôt de couche atomique
APTES : (3-Aminopropyl)triethoxysilane
C2H2 : Acétylène
DLC : Carbone adamantin
HMDSN : Héxaméthyldisilazane
HMDSO : Héxaméthyldisiloxane
ICP : Spectrométrie par torche à plasma
PC : Polycarbonate
PET : Polytéréphtalate d'éthylène
PECVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma
PICVD : Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma pulsé
PMS : Poly(phenyl methyl siloxane)
RF : Radio-fréquence
TIPT : Isopropoxyde de titane
TMA : Triméthylaluminium
TMDSO : Tétramethydisiloxane

Annexe 3

Les résultats de l'étude bibliographique sur la sélection du solvant dans les procédés CVD et ALD utilisant la technologie DLI ou CVD par pression pulsée sont présentés dans le tableau ci-dessous. Pour chaque procédé, la nature du précurseur et du solvant correspondant est indiquée, ainsi que la(les) concentration(s) utilisées et des commentaires en particulier sur la concentration en carbone dans la couche déposée.

Réf.	Précurseur	Solvant	Concentration	Remarques
[109]	Titanium tetraisopropoxide TTIP	C_6H_{12} 99,99%	1 M	
[97]	TTIP et eau	C_6H_{12} 99,99%	0,005 M	%C faible (< 1% at.) XPS Justification C_6H_{12} en DLI
[113]	TTIP et AgPIV	Xylène (TTIP) Mesitylène + Propylamine (AgPiv)	1 M (TTIP) 0,1 M (AgPIV)	%C faible (limite détection) XPS
[105]	$Mg(thd)_2$	Tetrahydrofuran (THF)	0,1 M	%C faible (< 3%at.) RBS-XPS
[134]	$Nb(OC_2H_5)_5$	n-butyl acetate	0,06 M	
[91]	$Pb(thd)_2$ $La(thd)_3$ $Zr(thd)_4$ $Ti(OC2H5)_4$	THF + Isopropanol + Tetraglyme	0,2 M	

[135]	$Cu(TMHD)_2$ TTIP	Xylène	0,005-0,1 M ($Cu(TMHD)_2$) 1 M (TTIP)	Solvant joue probablement un rôle sur la cinétique
[106]	$Co(acac)_3$ $Fe(acac)_3$	N, N-dimethyl formanide (DMF)	0,5 M	
[114]	TDEAH TIA	N-octane	0,05 M	
[93]	$Y(hfac)_3$ $Er(hfac)_3$ $Yb(hfac)_3$	1,2-dimethoxyethane (monoglyme)	0,05 M	%C faible ?
[100]	TTIP	Toluène 99,8%	0,01 M - 0,06 M	< 575 °C : %C < 0,5 %at. (EDS) > 600 °C : %C < 4 %at. (parois noires)
[107]	$Ni(acac)_2$ $Fe(acac)_3$	DMF	0,5 M	
[94]	$[(MeCp)_2ZrMe(OMe)]$ $[(MeCp)_2ZrMe(OBut)]$	Toluène	0,05 M	
[95]	$Zr(O^iPr)_2(thd)_2$ $Zr(O^tBu)_2(thd)_2$ $Zr(thd)_4$	THF	0,09 M 0,09 M 0,1 M	%C ~ 2 %at.
[96]	$Cr(CO)_6$	Toluène THF	0,02 M 0,07 M	Sélection du solvant Contamination de la couche plus importante avec THF
[103]	1,3-disilabutane + Polysilaethylene	Purs ou dissouts dans le Toluène	0,005 M 0,0075 M	
[108]	$Ni(acac)_2$ $Fe(acac)_3$	DMF	0,5 M	

[104]	Bis(benzene)chrome	Toluène	0,03 M	
[110]	TTIP et eau	C_6H_{12} 99,99%	0,005 M	%C faible (< 1% at.) XPS
[112]	Vanadyl acetylacetonate	Méthanol	0,1 M	
[85]	TIA	Toluène	0,01 - 0,05 M	
[99]	TTIP	Toluène	0,15 à 0,25 mol.-%	
[98]	TTIP Calcium lactate + triméthyl phosphate	Toluène Méthanol	0,50 mol.-% 0,15 mol.-%	
[101]	Zirconium-n-butoxide	Toluène	-	
[136]	$Ni(MeC(NtBu)_2)_2$	Tétraline	50 %m.	Présence de C dans le film
[102]	BBC	Toluène		Toluène : famille aromatique comme les ligands benzéniques du BBC, donc ne doit pas changer la chimie du procédé
[137]	CupraSelect®	Pur		
[138]	CupraSelect®	Pur		
[111]	$VO(acac)_2$ $W(OC_2H_5)_5$	Méthanol 99,99%	0,1 M	Absence de carbone
[92]	$Pb(TMHD)_2$ $Zr(TMHD)(O^iPr)_3$ $Ti(TMHD)_2(O^iPr)_2$	N-butyl acetate	0,02 M 0,1 M 0,1 M	

Annexe 4

Equations de continuité, de conservation de la quantité de mouvement, bilan de chaleur et de conservation en transfert de matière :

- Equation de la continuité (φ = 1) :

$$\frac{\partial(\rho)}{\partial t} + \mathrm{div}(\rho\vec{v}) = 0 \qquad \text{(A4.1)}$$

- Equation du mouvement (φ = $\vec{v}$) :

$$\frac{\partial(\rho\,\vec{\mathbf{v}})}{\partial t} + div(\rho\vec{v}\,\vec{\mathbf{v}}) = \Delta(\eta\,\vec{\mathbf{v}}) - \overrightarrow{grad}\,p + \rho\vec{g} \qquad \text{(A4.2)}$$

avec p la pression (en Pa) et η la viscosité dynamique (en Pa.s, le coefficient de diffusion correspondant étant la viscosité cinématique $\nu = \frac{\eta}{\rho}$, en $m^2.s^{-1}$). Le terme « $\Delta(\eta\,\vec{\mathbf{v}})$ » correspond aux forces de friction ou forces de résistance à l'écoulement, le terme « $-\overrightarrow{grad}\,p$ » décrit les forces de pression, le terme « $\rho\vec{g}$ » correspond à la force de pesanteur. En considérant la loi de Newton, il est possible de définir $\vec{\vec{\tau}}$ le tenseur des contraintes (en Pa):

$$\Delta(\eta\,\vec{\mathbf{v}}) = div(\overrightarrow{grad}(\eta\,\vec{\mathbf{v}})) = -div\,\vec{\vec{\tau}} \qquad \text{(A4.3)}$$

- Equation de la chaleur, exprimée en termes de température et capacité calorifique (φ = c_vT) :

$$\frac{\partial(\rho\,\mathbf{c_v T})}{\partial t} + div(\rho\vec{v}\,\mathbf{c_v T}) = \Delta(\frac{\lambda}{c_v}\mathbf{c_v T}) - T\overrightarrow{grad}\,p.div\vec{v} - \vec{\vec{\tau}}\,\overrightarrow{\overrightarrow{grad}}\,\vec{v} \qquad \text{(A4.4)}$$

avec c_v la capacité calorifique molaire isochore (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$), T la température (en K), λ la conductivité thermique (en $W.m^{-1}.K^{-1}$, le coefficient de diffusion correspondant étant la

diffusivité thermique $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_v}$ en $m^2.s^{-1}$). Le terme « $\Delta(\frac{\lambda}{c_v}\mathbf{c_v T})$ » correspond au transfert de chaleur par conduction, le terme « $T\overrightarrow{grad}p.div\vec{v}$ » décrit les effets thermiques associés aux phénomènes réversibles de compression ou de détente du gaz et le terme « $\vec{\vec{\tau}}\overrightarrow{grad\vec{v}}$ » correspond à la dissipation d'énergie visqueuse par les forces de frottement. La loi de Fourier relie la densité de flux de chaleur $\vec{q}$ au gradient de température :

$$\Delta(\lambda T) = div(\overrightarrow{grad}(\lambda T)) = -div\vec{q} \tag{A4.5}$$

- Equation de conservation en transfert de matière ($\varphi = \frac{\mathbf{x_i}}{M_i}$):

$$\frac{\partial(\rho\frac{\mathbf{x_i}}{M_i})}{\partial t} + div(\rho\vec{v}\frac{\mathbf{x_i}}{M_i}) = \Delta(D_{ij}\rho\frac{\mathbf{x_i}}{M_i}) + R_i \tag{A4.6}$$

avec x_i la fraction molaire de l'espèce i, M_i la masse molaire de l'espèce i (en $kg.kmol^{-1}$) et $\rho\frac{\mathbf{x_i}}{M_i}$ la concentration molaire de l'espèce i (en $kmol.m^{-3}$) et D_{ij} le coefficient de diffusion de l'espèce i dans l'espèce j (en $m^2.s^{-1}$). R_i correspond à ou aux réaction(s) chimique(s) pouvant avoir lieu entre les espèces. La loi de Fick relie la densité de flux de matière $\vec{j}_i$ au gradient de concentration molaire :

$$\Delta(D_{ij}\rho\frac{\mathbf{x_i}}{M_i}) = div(\overrightarrow{grad}(D_{ij}\rho\frac{\mathbf{x_i}}{M_i})) = -div(\vec{j}_i) \tag{A4.7}$$

Références bibliographiques

[1] J. Barton, C. Guillemet Le verre, science et technologie EDP Sciences ed. 2005.

[2] J.-E. Shelby Introduction to glass science and technology Royal Society of Chemistry ed. 2005.

[3] D. Bohrer, F. Bortoluzzi, P. C. Nascimento, L. M. Carvalho, A. G. Ramirez, Silicate release from glass for pharmaceutical preparations, Int. J. Pharm., *355* (2008) 174.

[4] B. C. Bunker, Molecular mechanisms for corrosion of silica and silicate-glasses, J. Non-Cryst. Solids, *179* (1994) 300.

[5] J.-L. Boutonnier, Verre d'emballage alimentaire, Techniques de l'ingénieur (2012) 1.

[6] M. Mossé, Emballages en verre, Techniques de l'ingénieur (1997) 1.

[7] M. Kovačec, A. Pilipović, N. Štefanic, Improving the quality of glass containers production with plunger process control, J. Manuf. Sci. Tech., *3* (2010) 304.

[8] M. Sarwar, A.-W. Armitage, Tooling requirements for glass container production for the narrow neck press and blow process, J. Mater. Process. Technol., *139* (2003) 160.

[9] B. Dedewanou, Conditionnement pharmaceutique, Techniques de l'ingénieur (2014) 1.

[10] Pharmacopée Européenne, 3.2.1. Récipients de verre pour usage pharmaceutique, (2010).

[11] A. K. Varshneya Fundamentals of inorganic glasses, Academic Press Inc.:ed. 1993.

[12] R. H. Doremus, Y. Mehrotra, W. A. Lanford, C. Burman, Reaction of water with glass - influence of a transformed surface-layer, J. Mater. Sci., *18* (1983) 612.

[13] B. C. Bunker, G. W. Arnold, E. K. Beauchamp, D. E. Day, Mechanisms for alkali leaching in mixed-na-k silicate-glasses, J. Non-Cryst. Solids, *58* (1983) 295.

[14] R. H. Doremus, Diffusion controlled reaction of water with glass, J. Non-Cryst. Solids, *55* (1983) 143.

[15] R.-G. Iacocca, N. Toltl, M. Allgeier, B. Bustard, X. Dong, M. Foubert, J. Hofer, S. Peoples, T. Shelbourn, Factors Affecting the Chemical Durability of Glass Used in the Pharmaceutical Industry, AAPS PharmSciTech, *11* (2010) 1340.

[16] R. G. Iacocca, M. Allgeier, Corrosive attack of glass by a pharmaceutical compound, J. Mater. Sci., *42* (2007) 801.

[17] D. Bohrer, P. C. do Nascimento, R. Binotto, E. Becker, Influence of the glass packing on the contamination of pharmaceutical products by aluminium. Part III: Interaction container-chemicals during the heating for sterilisation, J. Trace Elem. Med. Biol., *17* (2003) 107.

[18] D. Bohrer, P. C. do Nascimento, R. Binotto, R. Carlesso, Influence of the glass packing on the contamination of pharmaceutical products by aluminium. Part II: Amino acids for parenteral nutrition, J. Trace Elem. Med. Biol., *15* (2001) 103.

[19] D. Bohrer, P. C. do Nascimento, R. Binotto, S. C. Pomblum, Influence of the glass packing on the contamination of pharmaceutical products by aluminium. Part I: Salts, glucose, heparin and albumin, J. Trace Elem. Med. Biol., *15* (2001) 95.

[20] D. Bohrer, P. C. do Nascimento, P. Martins, R. Binotto, Availability of aluminum from glass and an Al form ion exchanger in the presence of complexing agents and amino acids, Anal. Chim. Acta, *459* (2002) 267.

[21] K. Popinska, J. Kierkus, M. Lyszkowska, J. Socha, E. Pietraszek, W. Kmiotek, J. Ksiazyk, Aluminum contamination of parenteral nutrition additives, amino acid solutions, and lipid emulsions, Nutrition, *15* (1999) 683.

[22] D. E. Clark, M. F. Dilmore, E. C. Ethridge, L. L. Hench, Aqueous Corrosion of Soda-Silica and Soda-Lime-Silica Glass, J. Am. Ceram. Soc., *59* (1976) 62.

[23] M. Spallek, M. Walther, M. Lohmeyer, M. Heming, CVD-Coated glass container, US6537626 B1, 2003

[24] T. J. Roseman, J. A. Brown, W. W. Scothorn, Glass for parenteral products - surface view using scanning electron-microscope, J. Pharm. Sci., *65* (1976) 22.

[25] V. Rupertus, U. Rothhaar, PDA Europe Thanks Universe of Pre-Filled Syringes, PDA Letter, (2012) 42.

[26] R. D. Ennis, R. Pritchard, C. Nakamura, M. Coulon, T. Y. Yang, G. C. Visor, W. A. Lee, Glass vials for small volume parenterals: Influence of drug and manufacturing processes on glass delamination, Pharm. Dev. Technol., *6* (2001) 393.

[27] D. Haines, V. Scheumann, U. Rothhaar, Glass flakes : Pre-testing stops a big problem before it even starts, Contract Pharmma, (2013) 92.

[28] C. W. Sinton, W. C. LaCourse, Experimental survey of the chemical durability of commercial soda-lime-silicate glasses, Mater. Res. Bull., *36* (2001) 2471.

[29] M. Walther Thin Films on Glass Springer ed. 2003.

[30] S. Schweiger, C. Neubauer, S. D. Fraser, T. Klein, R. Schennach, A. Reichmann, H. Gruber-Woelfler, Coating of glass substrates to prevent alkali ion diffusion into pharmaceutical solutions, Surf. Coat. Technol., *258* (2014) 1249.

[31] B. C. Bunker, G. W. Arnold, D. E. Day, P. J. Bray, The effect of molecular-structure on borosilicate glass leaching, J. Non-Cryst. Solids, *87* (1986) 226.

[32] M. Ikeyama, S. Miyagawa, Y. Miyagawa, Y. Hayakawa, T. Miyajima, DLC coatings on inner walls of PET bottles by a simplified PBII technique, Surf. Coat. Technol., *201* (2007) 8112.

[33] A. Shirakura, M. Nakaya, Y. Koga, H. Kodama, T. Hasebe, T. Suzuki, Diamond-like carbon films for PET bottles and medical applications, Thin Solid Films, *494* (2006) 84.

[34] N. Boutroy, Y. Pernel, J. M. Rius, F. Auger, H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, F. Abel, A. Zeinert, C. Casiraghi, A. C. Ferrari, J. Robertson, Hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles for gas diffusion barriers, Diam. Relat. Mat., *15* (2006) 921.

[35] C. F. Struller, P. J. Kelly, N. J. Copeland, C. M. Liauw, Characterization studies of aluminum oxide barrier coatings on polymeric substrates, J. Vac. Sci. Technol. A, *30* (2012)

[36] T. Hirvikorpi, M. Vaha-Nissi, T. Mustonen, E. Iiskola, M. Karppinen, Atomic layer deposited aluminum oxide barrier coatings for packaging materials, Thin Solid Films, *518* (2010) 2654.

[37] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, S. M. George, Low-temperature Al2O3 atomic layer deposition, Chem. Mat., *16* (2004) 639.

[38] E. Aubry, M. N. Ghazzal, V. Demange, N. Chaoui, D. Robert, A. Billard, Poisoning prevention of TiO2 photocatalyst coatings sputtered on soda-lime glass by intercalation of SiNx diffusion barriers, Surf. Coat. Technol., *201* (2007) 7706.

[39] F. Clabau, Alkali barrier layer, WO2012/164206 A1, 2012

[40] G. Fu, J. Du, D. Pan, O. He, The migration of alkali ions from glass substrates coated with sol-gel barrier films, J. Non-Cryst. Solids, *112* (1989) 454.

[41] F. Gross, G. Schlick, S. Sepeur, Alkali-resistant sol-gem coating, US20090238986 A1, 2009

[42] M. Mizuhashi, Y. Gotoh, Glass body provided with an alkali diffusion-preventing silicon oxide layer, EP0071865 A2, 1983

[43] H. Nagayama, H. Honda, H. Kawahara, A new process for silica Coating, J. Electrochem. Soc., *135* (1988) 2013.

[44] M. Nocun, D. Burcon, S. Siwulski, Sodium diffusion barrier coatings prepared by sol-gel method, Optica Applicata, *38* (2008) 171.

[45] P. Novotna, J. Krysa, J. Maixner, P. Kluson, P. Novak, Photocatalytic activity of sol-gel TiO2 thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO2 layer, Surf. Coat. Technol., *204* (2010) 2570.

[46] D. A. Porter, Coated glass, US005165972 A, 1992

[47] M. Walther, M. Spallek, B. Danielzik, M. Heming, J. Segner, Method of making a hollow, interiorly coated glass body and a glass tube as a semi-finished product for forming the glass body, US6200658 B1, 2001

[48] J. J. Finley, F. H. Gillery, Alkali metal diffusion barrier layer, EP0787696 A1, 1997

[49] H. Hayashi, A. Minowa, A. Seki, S. Higashi, K. Hiromatsu, N. Okahata, Glass substrate having alkali barrier layer attached thereto, and glass substrate having transparent conductive oxide film attached thereto, EP2754645 A1, 2014

[50] C. Thoumazet, M. Melcher, A. Huignard, R. Lante, Barrier layer to SiOC alkali metals, US20140349107 A1, 2014

[51] M. Klause, U. Rothhaar, M. Bicker, W. Ohling, Dissolution of thin SiO2-coatings - Characterization and evaluation, J. Non-Cryst. Solids, *356* (2010) 141.

[52] M.-M. Sovar, Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus, Institut National Polytechnique de Toulouse et Université Polytechnique de Bucarest, 2006.

[53] Y. Balcaen, N. Radutoiu, J. Alexis, J. D. Beguin, L. Lacroix, D. Samelor, C. Vahlas, Mechanical and barrier properties of MOCVD processed alumina coatings on Ti6Al4V titanium alloy, Surf. Coat. Technol., *206* (2011) 1684.

[54] A. M. Lazar, W. P. Yespica, S. Marcelin, N. Pebere, D. Samelor, C. Tendero, C. Vahlas, Corrosion protection of 304L stainless steel by chemical vapor deposited alumina coatings, Corrosion Sci., *81* (2014) 125.

[55] D. Samelor, A. M. Lazar, M. Aufray, C. Tendero, L. Lacroix, J. D. Beguin, B. Caussat, H. Vergnes, J. Alexis, D. Poquillon, N. Pebere, A. Gleizes, C. Vahlas, Amorphous Alumina Coatings: Processing, Structure and Remarkable Barrier Properties, J. Nanosci. Nanotechnol., *11* (2011) 8387.

[56] G. Boisier, M. Raciulete, D. Samélor, N. Pébère, A. Gleizes, C. Vahlas, Electrochemical Behavior of Chemical Vapor Deposited Protective Aluminum Oxide Coatings on Ti6242 Titanium Alloy, Electrochem. Solid. St, *11* (2008) C55.

[57] V. Sarou-Kanian, A. N. Gleizes, P. Florian, D. Samelor, D. Massiot, C. Vahlas, Temperature-Dependent 4-, 5- and 6-Fold Coordination of Aluminum in MOCVD-Grown Amorphous Alumina Films: A Very High Field Al-27-NMR study, J. Phys. Chem. C, *117* (2013) 21965.

[58] A. N. Gleizes, C. Vahlas, M. M. Sovar, D. Samelor, M. C. Lafont, CVD-Fabricated aluminum oxide coatings from aluminum tri-iso-propoxide: Correlation between processing conditions and composition, Chem. Vap. Deposition, *13* (2007) 23.

[59] M. Walther, CVD device for coating the inside of hollow bodies, US006117243 A, 2000

[60] M. Deilmann, H. Halfmann, S. Steves, N. Bibinov, P. Awakowicz, Silicon Oxide Permeation Barrier Coating and Plasma Sterilization of PET Bottles and Foils, Plasma Process. Polym., *6* (2009) S695.

[61] M. Kawase, Y. Ikuta, T. Tago, T. Masuda, K. Hashimoto, Modeling of a thermal-gradient chemical-vapor infiltration process for production of silicon-carbide whisker alumina composite, Chem. Eng. Sci., *49* (1994) 4861.

[62] T. Kuepper, M. Hamel, C. Moelle, D. Ehrlichmann, R. Kronfoth, K. Guenther, Inner coating of lamp vessels, such as discharge vessels of gas discharge lamps, US20090140628 A1, 2009

[63] D. Darras, J. M. Rius, P. Chollet, N. Boutroy, N. Beldi, F. Oge, Container with material coating having barrier effect and method and apparatus for making same, WO9949991, 1999

[64] S. Kumar, P. Narain Dixit, C. Mohan Singh, Apparatus for the deposition of diamondlike carbon as protective coating on an inner surface of a shpaed object, EP2589680 A1, 2013

[65] J. Li, X. B. Tian, C. Z. Gong, S. Q. Yang, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, Hybrid radio-frequency/direct-current plasma-enhanced chemical vapor deposition system for deposition on inner surfaces of polyethylene terephthalate bottles, Rev. Sci. Instrum., *80* (2009)

[66] Y. Li, W. Zhen-Duo, Z. Shou-Ye, Y. Li-Zhen, C. Qiang, The influence of the structures and compounds of DLC coatings on the barrier properties of PET bottles, Chinese Physics B, *18* (2009) 5401.

[67] J.-M. Mackowski, M. Laurent, Procédé, dispositif et matériel pour le dépôt d'une couche mince d'un matériau sur la paroi d'un corps creux, EP0233825 A1, 1987

[68] F. Benedic, X. Duten, K. Hassouni, N. Boutroy, N. Chomel, L. Desoutter, Space- and time-resolved diagnostics of microwave plasma process used for hydrogenated amorphous carbon film coating of PET bottles, Diam. Relat. Mat., *17* (2008) 633.

[69] J. Li, C. Z. Gong, X. B. Tian, S. Q. Yang, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, Structure and gas-barrier properties of amorphous hydrogenated carbon films deposited on inner walls of cylindrical polyethylene terephthalate by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Appl. Surf. Sci., *255* (2009) 3983.

[70] S. Behle, L. Klippe, M. Bicker, M. Walther, Composite material made from a substrate material and a barrier layer material, US20040247948 A1, 2004

[71] J. Klein, T. Woywod, S. Behle, U. Rothhaar, PICVD coating for plastic containers, US20080090039 A1, 2008

[72] J.-M. Rius, Gas feed installation for machines depositing a barrier on containers, WO2007063014 A1, 2007

[73] J.-C. Rostaing, Methof for cold plasma treatment of plastic bottles and device for implementing same, WO2008015358 A2, 2008

[74] M. Walther, M. Heming, M. Spallek, G. Zschaschler, Vessel of plastic having a barrier coating and a method of producing the vessel, US005736207 A, 1995

[75] A. Bauvin, N. Devaux, C. Wagner, Procédé de revêtement et machine de revêtement correspondante, EP2438994 A1, 2012

[76] H. O. Pierson Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) - Principles, Technology, and Applications, Second Edition, Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC:ed. 1999.

[77] K. J. Huttinger, CVD in hot wall reactors - The interaction between homogeneous gas-phase and heterogeneous surface reactions, Chemical Vapor Deposition, *4* (1998) 151.

[78] Y. Pauleau Procédés chimiques de dépôt à partir d'une phase gazeuse, Lavoisier:ed. 2004.

[79] Y. Xu, X.-T. Yan Chemical Vapour Deposition, An integrated engineering design for advanced materials, Springer:ed. 2010.

[80] M. M. Sovar, D. Samélor, A. N. Gleizes, C. Vahlas, Aluminium tri-iso-propoxide: Shelf life, transport properties, and decomposition kinetics for the low temperature processing of aluminium oxide-based coatings, Surf. Coat. Technol., *201* (2007) 9159.

[81] N. Y. Turova, V. A. Kozunov, A. I. Yanovskii, N. G. Bokii, Y. T. Struchkov, B. L. Tarnopolskii, Physicochemical and structural investigation of aluminum isopropoxide, J. Inorg. Nucl. Chem., *41* (1979) 5.

[82] R. C. Wilhoit, Vapor Pressures of Some Aluminum Alkoxides, J. Phys. Chem., *61* (1957) 114.

[83] S. Blittersdorf, N. Bahlawane, K. Kohse-Hoinghaus, B. Atakan, J. Muller, CVD of Al2O3 thin films using aluminum tri-isopropoxide, Chem. Vap. Deposition, *9* (2003) 194.

[84] A. N. Gleizes, M.-M. Sovar, D. Samélor, C. Vahlas, Low Temperature MOCVD-Processed Alumina Coatings, Adv. Sci. Technol. , *45* (2006) 1184.

[85] S. Krumdieck, S. Davies, C. M. Bishop, T. Kemmitt, J. V. Kennedy, Al2O3 coatings on stainless steel using pulsed-pressure MOCVD, Surf. Coat. Technol., *230* (2013) 208.

[86] D. Samélor, M. Aufray, L. Lacroix, Y. Balcaen, J. Alexis, H. Vergnes, D. Poquillon, J. D. Beguin, N. Pébère, S. Marcelin, B. Caussat, C. Vahlas, Mechanical and Surface Properties of Chemical Vapour Deposited Protective Aluminium Oxide Films on TA6V Alloy, Adv. Sci. Technol., *66* (2010) 66.

[87] S. K. Soni, D. Samelor, B. W. Sheldon, C. Vahlas, A. N. Gleizes, Residual Stress Mechanisms in Aluminium Oxide Films Grown by MOCVD, ECS Trans., *25* (2009) 1309.

[88] H. Vergnes, D. Samelor, A. N. Gleizes, C. Vahlas, B. Caussat, Local Kinetic Modeling of Aluminum Oxide Metal-Organic CVD From Aluminum Tri-isopropoxide, Chem. Vap. Deposition, *17* (2011) 181.

[89] C. Vahlas, B. Caussat, W.-L. Gladfelter, F. Senocq, E. J. Gladfelter, Liquid and solid precursor delivery systems in gas phase processes, Recent Patents on Complex Metallic Alloys, *8(2)* (2015) 91.

[90] V. Froger, Couches minces de chalcogénures de zinc déposées par spray-CVD assisté par rayonnement infrarouge pour des applications photovoltaïques, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2012.

[91] W. Tao, S. B. Desu, T. K. Li, Direct liquid injection mocvd of high-quality plzt films, Mater. Lett., *23* (1995) 177.

[92] K. M. Byun, W. J. Lee, Effects of pulsed plasma on low temperature growth of Pb-based ferroelectric films in direct liquid injection metalorganic chemical vapor deposition, Curr. Appl. Phys., *7* (2007) 113.

[93] E. L. Payrer, R. M. Almeida, C. Jimenez, P. D. Szkutnik, J. L. Deschanvres, Growth of lanthanide-doped YF3 thin films by pulsed liquid injection MOCVD: Influence of deposition parameters on film microstructure, Surf. Coat. Technol., *230* (2013) 22.

[94] J. M. Gaskell, A. C. Jones, K. Black, P. R. Chalker, T. Leese, A. Kingsley, R. Odedra, P. N. Heys, Liquid injection MOCVD and ALD of ZrO2 using zr-cyclopentadienyl precursors, Surf. Coat. Technol., *201* (2007) 9095.

[95] A. C. Jones, T. J. Leedham, P. J. Wright, M. J. Crosbie, P. A. Lane, D. J. Williams, K. A. Fleeting, D. J. Otway, P. O'Brien, MOCVD of zirconia thin films by direct liquid injection using a new class of zirconium precursor, Chemical Vapor Deposition, *4* (1998) 46.

[96] A. Douard, F. Maury, Nanocrystalline chromium-based coatings deposited by DLI-MOCVD under atmospheric pressure from Cr(CO)(6), Surf. Coat. Technol., *200* (2006) 6267.

[97] L. Avril, J. M. Decams, L. Imhoff, Pulsed direct liquid injection ALD of TiO2 films using titanium tetraisopropoxide precursor, Nineteenth European Conference on Chemical Vapor Deposition (Eurocvd 19), *46* (2013) 33.

[98] S. Krumdieck, V. Siriwongrungson, B. Reyngoud, A. Barnett, Bio-integration Ceramics on 3D Specimens by Pulsed-Pressure Metal-Organic CVD, Chemical Vapor Deposition, *16* (2010) 15.

[99] V. Siriwongrungson, S. P. Krumdieck, M. M. Alkaisi, Conformality Investigation of Titanium Dioxide Thin Films on 3-D Micrometer- and Nanometer-scale Features by Pulsed-Pressure Metal-organic CVD, Chemical Vapor Deposition, *17* (2011) 327.

[100] S. Krumdieck, R. Raj, Growth rate and morphology for ceramic films by pulsed-MOCVD, Surf. Coat. Technol., *141* (2001) 7.

[101] S. Krumdieck, A. Kristinsdottir, L. Ramirez, M. Lebedev, N. Long, Growth rate, microstructure and conformality as a function of vapor exposure for zirconia thin films by pulsed-pressure MOCVD, Surf. Coat. Technol., *201* (2007) 8908.

[102] F. Maury, A. Douard, S. Delclos, D. Samelor, C. Tendero, Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD, Surf. Coat. Technol., *204* (2009) 983.

[103] G. Boisselier, F. Maury, F. Schuster, SiC coatings grown by liquid injection chemical vapor deposition using single source metal-organic precursors, Surf. Coat. Technol., *215* (2013) 152.

[104] A. Douard, C. Bernard, F. Maury, Thermodynamic simulation of atmospheric DLI-CVD processes for the growth of chromium-based hard coatings using bis(benzene)chromium as molecular source, Surf. Coat. Technol., *203* (2008) 516.

[105] M. Manin, S. Thollon, F. Emieux, G. Berthome, M. Pons, H. Guillon, Deposition of MgO thin film by liquid pulsed injection MOCVD, Surf. Coat. Technol., *200* (2005) 1424.

[106] L. M. Shen, M. Althammer, N. Pachauri, B. Loukya, R. Datta, M. Iliev, N. Z. Bao, A. Gupta, Epitaxial growth of spinel cobalt ferrite films on MgAl2O4 substrates by direct liquid injection chemical vapor deposition, J. Cryst. Growth, *390* (2014) 61.

[107] N. Li, Y. H. A. Wang, M. N. Iliev, T. M. Klein, A. Gupta, Growth of Atomically Smooth Epitaxial Nickel Ferrite Films by Direct Liquid Injection CVD, Chemical Vapor Deposition, *17* (2011) 261.

[108] R. Datta, B. Loukya, N. Li, A. Gupta, Structural features of epitaxial NiFe2O4 thin films grown on different substrates by direct liquid injection chemical vapor deposition, J. Cryst. Growth, *345* (2012) 44.

[109] L. Avril, J. Boudon, M. C. M. de Lucas, L. Imhoff, Alumina particle reinforced TiO2 composite films grown by direct liquid injection MOCVD, Vacuum, *107* (2014) 259.

[110] L. Avril, S. Reymond-Laruinaz, J. M. Decams, S. Bruyere, V. Potin, M. C. M. de Lucas, L. Imhoff, TiO2 anatase films obtained by direct liquid injection atomic layer deposition at low temperature, Appl. Surf. Sci., *288* (2014) 201.

[111] D. Vernardou, M. E. Pemble, D. W. Sheel, Tungsten-doped vanadium oxides prepared by direct liquid injection MOCVD, Chemical Vapor Deposition, *13* (2007) 158.

[112] D. Vernardou, M. E. Pemble, D. W. Sheel, Vanadium oxides prepared by liquid injection MOCVD using vanadyl acetylacetonate, Surf. Coat. Technol., *188* (2004) 250.

[113] J. Mungkalasiri, L. Bedel, F. Emieux, J. Dore, F. N. R. Renaud, C. Sarantopoulos, F. Maury, CVD Elaboration of Nanostructured TiO2-Ag Thin Films with Efficient Antibacterial Properties, Chemical Vapor Deposition, *16* (2010) 35.

[114] M. K. Song, S. W. Kang, S. W. Rhee, Growth of hafnium aluminate thin films by direct liquid injection metallorganic CVD using Hf N(C2H5)(2) (4) and Al((OC3H7)-C-i)(3), Journal of the Electrochemical Society, *152* (2005) C108.

[115] C. L. Yaws Chemical Properties Handbook, Mc Graw Hill:ed. 1999.

[116] R. H. T. W. F. Bleyerveld, W.; Gerding, H., Structure and physical properties of aluminium alkoxides. Part IV: Vapour pressures of aluminium isopropoxide, Rec. Trav. Chim, *91* (1972) 477.

[117] H. K. Versteeg, W. Malalasekera An introduction to Computational Fluid Dynamics, The Finite Volume Method, Second Edition, Pearson Education Limited: Second Edition ed. 2007.

[118] F. Dupuy, Modélisation des distributions des lignes de courant et du champ de concentration dans les réacteurs électrochimiques, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2003.

[119] ANSYS ANSYS Meshing User's Guideed. 2010.

[120] D. R. Halliday, R. Fundamentals of Physicsed. 1981.

[121] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot Transport Phenomena, second edition, John Wiley & Sons:ed. 2007.

[122] R. Hofman, R. W. J. Morssinkhof, T. Fransen, J. G. F. Westheim, G. P. J., Thin alumina and silica films by chemical vapor deposition (CVD), Materials and Manufacturing Processes, *8* (1993) 315.

[123] O. Feron, F. Langlais, R. Naslain, Analysis of the gas phase by in situ FTIR spectrometry and mass spectrometry during the CVD of pyrocarbon from propane, Chemical Vapor Deposition, *5* (1999) 37.

[124] E. J. Johnson, P. V. Hyer, P. W. Culotta, I. O. Clark, Flow-field velocity measurements for nonisothermal systems Proc. SPIE 1557, Crystal Growth in Space and Related Optical Diagnostics, *168* (1991)

[125] C. R. Kleijn, On the modeling of transport phenomena in chemical vapor-deposition and its use in reactor design and process optimization, Thin Solid Films, *206* (1991) 47.

[126] H. Komiyama, Y. Shimogaki, Y. Egashira, Chemical reaction engineering in the design of CVD reactors, Chem. Eng. Sci., *54* (1999) 1941.

[127] P. Dubs, M. Khalij, R. Benelmir, A. Tazibt, Study on the dynamical characteristics of a supersonic high pressure ratio underexpanded impinging ideal gas jet through numerical simulations, Mech. Res. Commun., *38* (2011) 267.

[128] J. Z. Yu, H. Hillamo, V. Vuorinen, T. Sarjovaara, O. Kaario, M. Larmi, Iop, Experimental investigation of characteristics of transient low pressure wall-impinging gas jet, 13th European Turbulence Conference (Etc13): Instability, Transition, Grid Turbulence and Jets, *318* (2011)

[129] A. Douard, Dépôt de carbures, nitrures et multicouches nanostructurées á base de chrome sous pression atmosphérique par dli-mocvd nouveaux procédés et potentialités de ces revêtements métallurgiques, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.

[130] S. J. Bull, Failure modes in scratch adhesion testing, Surf. Coat. Technol., *50* (1991) 25.

[131] C. H. Lin, H. L. Wang, M. H. Hon, The effect of residual stress on the adhesion of PECVD-coated aluminum oxide film on glass, Thin Solid Films, *283* (1996) 171.

[132] S. J. Bull, Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test, Tribol. Int., *30* (1997) 491.

[133] C. Wagner, Method for manufacturing a hollow body provided with an inner metallized glass surface, and corresponding hollow body, WO2010061150 A2, 2010

[134] D. C. Bharti, S. W. Rhee, Dielectric properties and X-ray photoelectron spectroscopic studies of niobium oxide thin films prepared by direct liquid injection chemical vapor deposition method, Thin Solid Films, *548* (2013) 195.

[135] J. Mungkalasiri, L. Bedel, F. Emieux, J. Dore, F. N. R. Renaud, F. Maury, DLI-CVD of TiO2-Cu antibacterial thin films: Growth and characterization, Surf. Coat. Technol., *204* (2009) 887.

[136] Z. F. Li, R. G. Gordon, V. Pallem, H. Z. Li, D. V. Shenai, Direct-Liquid-Injection Chemical Vapor Deposition of Nickel Nitride Films and Their Reduction to Nickel Films, Chem. Mat., *22* (2010) 3060.

[137] G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, Hot-wire assisted chemical vapor deposition of Cu by direct-liquid-injection of CupraSelect((R)), Surf. Coat. Technol., *201* (2007) 8935.

[138] G. Papadimitropoulos, D. Davazoglou, Copper films deposited by hot-wire CVD and direct liquid injection of CupraSelect, Chemical Vapor Deposition, *13* (2007) 656.