N° d'ordre NNT : 2017LYSE1289

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale 206
(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon)

Spécialité de doctorat : Chimie

Soutenue publiquement/à huis clos le 14/12/2017, par :
Gwenaël BONFANTE

Electromouillage et fiabilité : investigation de matériaux diélectriques et de couches minces hydrophobes

Devant le jury composé de :
Mr Didier LEONARD, Professeur
Université Claude Bernard de Lyon, ISA, Examinateur et Président du Jury
Mme Katia GUERIN, Maitre de conférences
Université Clermont Auvergne, ICCF, Rapporteure
Mr Stéphane VALETTE, Maitre de conférences
Ecole centrale de Lyon, STMS/LTDS, Rapporteur
Mme Corinne CHAMPEAUX, Professeure
Université de Limoges, SPCTS, Examinatrice
Mme Valérie NASSIET, Professeure
Institut national polytechnique de Tarbes, IMF, Examinatrice
Mr Stéphane BENAYOUN, Professeur
Ecole centrale de Lyon, STMS/LTDS, Examinateur
Mme Bérangère TOURY, Maitre de conférences
Université Claude Bernard de Lyon, LMI, Directrice de thèse
Mr Mathieu MAILLARD, Maitre de conférences
Université Claude Bernard de Lyon, LMI, Co-Directeur de thèse
Mr Benjamin BURGER, Ingénieur
Varioptic, Encadrant industriel

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. le Professeur Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G.RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Faculté d'Odontologie	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. X. PERROT
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Résumé

Dans le but d'améliorer la fiabilité des technologies utilisant l'électromouillage, l'objectif de cette thèse est d'étudier les mécanismes de vieillissement de matériaux diélectriques et hydrophobes utilisés en électromouillage et d'appliquer ensuite le protocole de caractérisation établi, à de nouveaux matériaux. Cette thèse s'articule en trois parties.

Dans une première partie, afin de caractériser finement les propriétés d'hydrophobie de surfaces et de déterminer plus particulièrement leur polarité, nous avons mis au point une méthode de mesure de la polarité de surface basée sur le mouillage de deux liquides sur une surface, ce qui apporte une précision accrue avec un minimum de mesures.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié différents revêtements utilisés en électromouillage avant et après vieillissement. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux films hydrophobes largement utilisés dans les systèmes optiques et de micro-laboratoires comme le Fluoropel©, le Cytop© et le parylène C. Cette étude montre une altération non négligeable des performances des matériaux de manière reproductible. L'hystérésis de mouillage, l'angle de contact au repos ainsi que les propriétés de cohésion des couches ont été étudiés afin de mettre en évidence les paramètres critiques à la durée de vie.

Dans la dernière partie, nous avons cherché à mettre au point une méthode de dépôt d'oxyde de cérium hydrophobe par deux techniques de synthèse ; la voie sol-gel et la pulvérisation cathodique (PVD). Ainsi, un sol de précurseur à base de cérium applicable pour la préparation de couches minces de cérine a été élaboré. La solution est obtenue à partir d'un précurseur synthétisé au laboratoire et stabilisée par des chélatants (acétylacétone). La stabilité de la solution ainsi que la procédure de dépôt sont présentées et les revêtements recuits déposés par sol-gel et PVD sont caractérisés par DRX et d'un point de vue morphologique (MEB, microscope optique…). Si, il fut possible de préparer par la méthode sol-gel des films de 300nm couvrants, leur forte rugosité n'a pas permis de les tester en électromouillage. Par la méthode PVD, nous avons pu réaliser des couches de 400 nm d'épaisseur, très lisses et utilisables en électromouillage. Ces films donnent de très bons résultats en électromouillage sur substrats plans et en lentilles liquides.

Mots-clés : électromouillage – vieillissement – énergie de surface – adhérence – films hydrophobes – cérine – sol gel

Abstract:

In order to increase the technologies reliability using electrowetting, this work aims to study the mechanisms of ageing on dielectric and hydrophobic materials used in electrowetting as well and to apply this study to new materials. This thesis is composed of three parts.

First, to be able to characterize precisely the hydrophobic properties of these surfaces and especially their surface polarity, we established a method to measure the surface polarity based on wettability of two liquids on a surface permitting a better precision with less measurements.

In a second part, we studied different films used in electrowetting before and after ageing around 90°C for one week in order to simulate a long term ageing at an ambient temperature. Widely used hydrophobic coating used in optical systems and lab-on-chip will be mainly characterized such as Fluoropel©, Cytop© and parylène C. This work shows the visible alteration of material performances in a reproducible way. Wetting hysteresis and natural contact angle with the cohesive properties of the coatings are studied in order to establish critical parameters for the life time.

Finally, we tried to establish a method to deposit a hydrophobic cerium oxide coating by two ways, sol-gel technic with dip-coating deposition and by PVD. A precursor sol made of cerium usable to deposit ceria thin films has been elaborated. The solution is prepared from the synthesized precursor and stabilized by chelatant (acetylacetone). The solution stability as well as the deposition method used are presented and the annealed coatings deposited by sol-gel and PVD are characterized by XRD and morphologically (SEM, optic microscope …). By the sol-gel method, covering coatings of about 300nm have been made. However, because of the roughness, no electrowetting experiments could have been achieved. By PVD, we have deposited coatings of 400nm thickness, very smooth and usable in electrowetting. These coatings give very good results in electrowetting on plane substrates and liquid lenses.

Keywords: electrowetting – ageing – surface energy – adhesion – hydrophobic coatings – ceria – sol gel

Table des matières

Résumé 4

Abstract: 5

Introduction Générale 8

Prérequis : 12

Chapitre Bibliographique 14

I. L'électromouillage 15

1. Principe 15

II. Matériaux 28

1. Liquides 28

2. Isolant 29

III. Méthode d'analyse et de compréhension du vieillissement 37

1. Modifications physiques 38

2. Modifications chimiques 41

Chapitre 2 : Méthode de mesure de l'énergie de surface à deux liquides 50

Chapitre 3 : Caractérisation et compréhension du vieillissement de couches utilisées en électromouillage 62

I. Lentilles liquides 62

1. Observations par le dessus 65

2. Observation en coupe 66

II. Substrats plans 73

1. Electromouillage 73

2. Dépôt des couches 75

3. Mesure d'épaisseur 77

4. Infrarouge 78

5. Analyses de l'extrême surface 78

6. Adhérence 80

Failure mode analysis on thermally aged hydrophobic coatings applied to electro wetting ... Erreur ! Signet non défini.

Chapitre 4 : Elaboration d'une nouvelle couche plus robuste 107

I. Structure et propriétés de la cérine 108

II. Caractérisation 108

1. IR 109

2. Raman 109
3. DRX 110
III. Applications principales de la cérine 111
IV. Méthodes d'élaboration de films minces de cérine 112
1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD) 112
2. Le procédé sol-gel - Principe général 115
3. Voie organique à partir d'alcoxyde de métaux de transition 115
4. Voie aqueuse à partir de sels métalliques 118
5. Techniques de dépôt 119
6. Bilan et choix des méthodes 119
V. Résultats 120
1. Voie sol-gel 120
2. Amélioration des films 127
3. Sol-gel à concentration maximale 132
VI. Dépôt physique en phase vapeur 140
1. Etude de faisabilité (dépôt simple sur silicium) 140
2. Utilisation en électromouillage 143
VII. Conclusion 145
Conclusion 147
Bibliographie 151

Introduction Générale

L'électromouillage a été remis au gout du jour par Bruno BERGE en 1993 [1]. Sa redécouverte a suscité l'application du principe dans divers domaines comme les systèmes d'affichage (displays) représentés par Liquavista ©, les « labs-on-chip », littéralement laboratoires sur puce ou micro-laboratoires, permettant la caractérisation du sang dans les zones à risques épidémique ou la réaction en micro gouttes … et enfin, dans le domaine touchant de plus près à cette thèse : les lentilles liquides avec Varioptic ©, société fondée par Bruno BERGE.

Les travaux présentés dans cette thèse traitent de la caractérisation de couches polymères utilisées dans des systèmes optiques fabriqués par Varioptic (lentilles liquides). La lentille liquide consiste en une lentille optique à focale variable contrôlée électriquement, sans aucune pièce mobile. Son principe est basé sur le phénomène d'électromouillage. Elle contient deux liquides : l'un isolant qui repose dans une cavité conique sur un matériau diélectrique, l'autre conducteur qui remplit la lentille. L'interface entre ces deux liquides forme un dioptre. En appliquant une tension entre le liquide conducteur et une électrode située sous le diélectrique, la courbure de ce dioptre est modifiée par électromouillage, résultant en une focale variable. Ces lentilles liquides doivent présenter de bonnes propriétés optiques, en particulier une faible hystérésis (différence de puissance optique à une tension donnée sur un cycle de montée et de descente en tension). Elle doit, aussi, maintenir sa qualité optique sur une plage de température allant de -20°C à 60°C. Par ailleurs, elle ne doit pas présenter de dégradation après application d'un grand nombre de cycles de tension ou d'une tension fixe pour une période de temps prolongée. Enfin, afin d'assurer un bon comportement en électromouillage, les couches utilisées doivent répondre à plusieurs critères expliqués en détails dans le manuscrit.

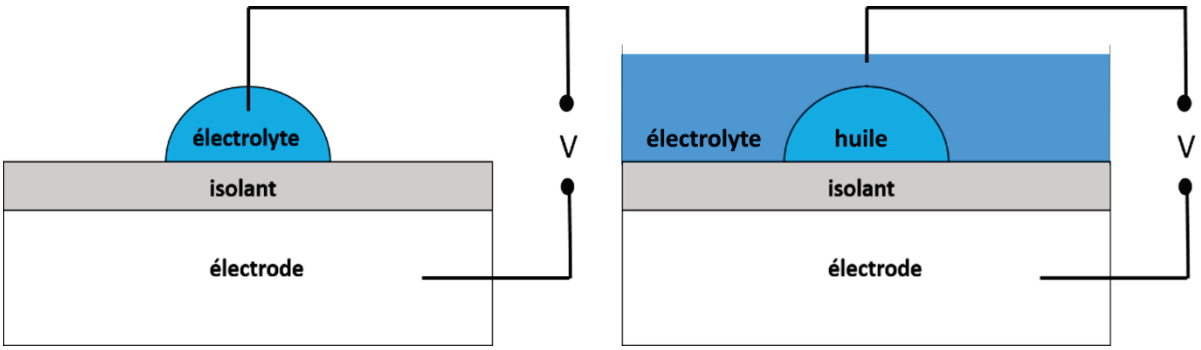


Figure 1 - Electromouillage à un liquide et deux liquides.



Figure 2 - Exemples de lentilles liquides produites par Varioptic.

Cependant, lors des tests de vieillissement accéléré de certains systèmes, plus précisément ceux utilisant une couche de polymère, il est observé une dégradation prématurée de ces dernières. Le but de la collaboration entre le Laboratoire des Multimatériaux et Interface (LMI), appartenant à l'Université Claude Bernard de Lyon et l'industriel Varioptic, désormais filiale de Corning, liés par une convention industrielle de formation par la recherche, est de comprendre ce vieillissement et d'explorer les voies permettant de le minimiser et de concevoir un film d'un nouveau matériau plus résistant (type céramique).

L'étude des couches minces est un sujet central dans de nombreuses industries telles que les peintures, les adhésifs, la protection contre l'usure, la micro-électronique. Le milieu académique consacre une quantité importante d'articles à propos des matériaux déposables, des techniques de dépôts, de la caractérisation au moyen d'outils d'analyses variés (microscope électronique à balayage, à transmission, la spectrométrie photo électronique X …) et de la modification de leurs propriétés en fonction du milieu dans lequel elles évoluent. La compréhension et l'amélioration de la façon dont se lient les couches déposées reposent sur l'étude des mécanismes de rupture de ces dernières : la fiabilité et la durée de vie des systèmes en dépendent. D'un point de vue pratique, Varioptic cherche à aller toujours plus loin dans les performances de leurs équipements.

Dans cette optique de perpétuelles améliorations, de nouveaux liquides sont développés. Ces derniers peuvent nécessiter l'utilisation de matériaux plus hydrophobes que le diélectrique couramment employé (parylène). On a pu mettre en évidence le besoin d'une très faible polarité de surface (surface très hydrophobe)[2], propriété qui doit être stable dans le temps. Des films minces hydrophobes déposés sur le parylène C ont été testés : ils donnent de bons résultats en sortie de

production. Néanmoins, après applications de hautes températures et/ou de tensions électriques prolongées, une dégradation des performances des lentilles liquides est observée. Elle se traduit par l'apparition d'une forte hystérésis dommageable à la précision de la focale et donc à la qualité optique de la technologie.

Pour cela, la résistance de polymères (adhésifs ou non) déposés en lentille liquide et sur un substrat de silicium sera étudiée. Il est important de comprendre pourquoi de tels films vieillissent. Deux hypothèses principales sont retenues : le vieillissement agit sur la chimie de la couche et modifie directement sa structure ou les altérations sont purement physiques et impliquent une modification de l'adhérence du (des) revêtement(s). Il va donc être nécessaire d'établir un protocole de caractérisation des couches avant et après vieillissement.

Une fois les effets du vieillissement compris et en fonction des conclusions, plusieurs solutions s'offrent à nous. Si le vieillissement n'impacte pas considérablement l'intégrité de la couche, l'utilisation de promoteurs d'adhérence tels que des ponts hydroxyles ou des tensio-actifs peuvent être utilisés : cela implique bien souvent une reformulation complète des liquides utilisés. Cette technique est hasardeuse et implique trop de risques. Une autre méthode est de complètement repenser un nouveau système plus résistant. En particulier, on s'intéressera à des matériaux n'ayant jamais été utilisés dans l'électromouillage ou jamais étudiés du point de vue de leur fiabilité. D'une manière générale, une investigation de films minces hydrophobes inorganiques sera poursuivie. Cela nécessitera l'utilisation et/ou le développement d'une couche isolante (inorganique ou organique) autre que le parylène C et les couches fluorées utilisées. On trouve dans la littérature plusieurs types de matériaux auxquels nous nous intéresserons plus particulièrement ; des matériaux plutôt hydrophobes comme certains oxydes de terre rare tels que l'oxyde de cérium [3] et des films de type SiOC ou des matériaux présentant un faible coefficient de friction comme le nitrure de bore hexagonal (h-BN) [4] , le graphite, ou encore le DLC fluoré (diamond-like carbon) [5].

La deuxième partie de la thèse s'intéressera exclusivement à l'oxyde de cérium (CeO_2) ou cérine comme matériau candidat. Il sera déposé de deux façons, par voie sol-gel à partir d'un alcoxyde métallique et par dépôt physique en phase vapeur (PVD). Les caractéristiques physiques de ce revêtement seront étudiées principalement sur des substrats plans en électromouillage si cela est possible. Le film sera caractérisé par microscope électronique à balayage (MEB) assisté par la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie et en diffraction des rayons X.

Ce manuscrit sera ponctué pour la première partie de deux articles ayant fait l'objet d'une publication chacun, le premier sur le vieillissement des couches utilisées en électromouillage et le

second sur la mise au point d'une technique de mesure de l'énergie de surface plus précise pour la mesure de la partie polaire d'un film mince.

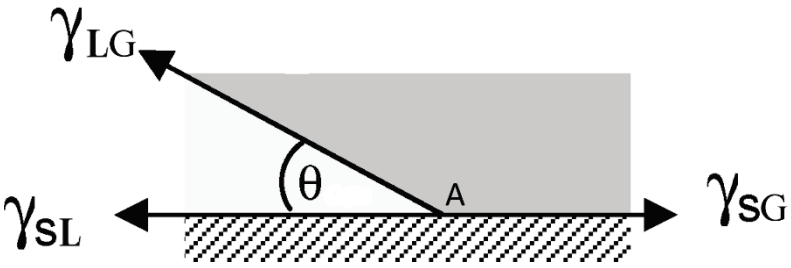
Prérequis :

Diverses définitions nécessaires à la compréhension du manuscrit vont être énumérées dans ce prérequis.

Mouillage : désigne la forme qu'adopte un liquide au contact d'un solide et son comportement lorsque l'on le fait se déplacer à la surface de ce solide. Ils peuvent être décrits par les interactions intermoléculaires aux interfaces entre les composés mis en contact (système liquide solide gaz ou système liquide solide liquide). Il peut être caractérisé par l'équilibre au point triple (A) par l'équation d'Young :

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} cos\theta_l$$

Avec γ_{sg} l'énergie interfaciale entre le solide et le gaz, γ_{sl} l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide, γ_{lg} l'énergie interfaciale entre le liquide et le gaz et θ_l l'angle de mouillage du liquide sur la surface.



Angle de mouillage θ : angle de contact d'un liquide sur une surface. (*Figure 3*)

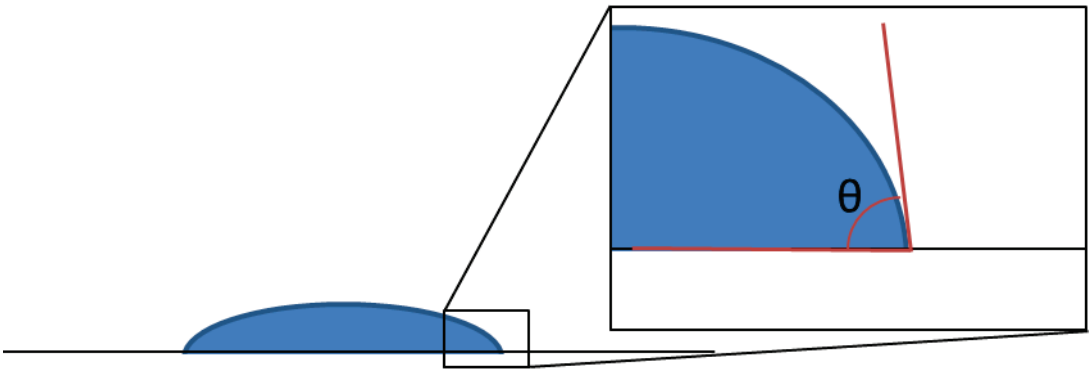


Figure 3 - Angle de mouillage d'un liquide sur une surface.

Electromouillage : Modification de l'angle de mouillage d'un liquide sur une surface par action d'un champ électrique. Ce phénomène obéit à la loi d'Young modifiée (introduit plus tard) :

$$\cos\theta\,(V) = \cos\theta_0 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e\gamma_{LG}}V^2$$

Avec θ_0 l'angle de mouillage initial du liquide sur la surface, θ(V) l'angle de mouillage du liquide sur la surface à un tension donnée, γ_{lg} l'énergie interfaciale entre le liquide et le gaz, e l' épaisseur du diélectrique, ε et ε_0 la permittivité relative du matériaux et celle du vide et V le tension appliquée au

dispositif. Il existe à un seul liquide (un électrolyte sur une surface) et à deux liquides (une huile sur une surface dans un électrolyte ou l'inverse).

Lentilles liquides :

Une lentille liquide est un dispositif optique capable de modifier sa distance focale par la modulation de la mouillabilité des liquides qui la composent. Cette modification est rendue possible grâce à l'application d'une tension. Une lentille liquide comporte trois parties : le corps-cône destiné à recevoir le dépôt et siège du phénomène d'électromouillage, le couvercle permettant de refermer la lentille et enfin un joint assurant l'étanchéité du dispositif (Figure 4). La lentille liquide repose sur le principe de l'électromouillage à deux liquides : une goutte d'huile et un liquide conducteur.

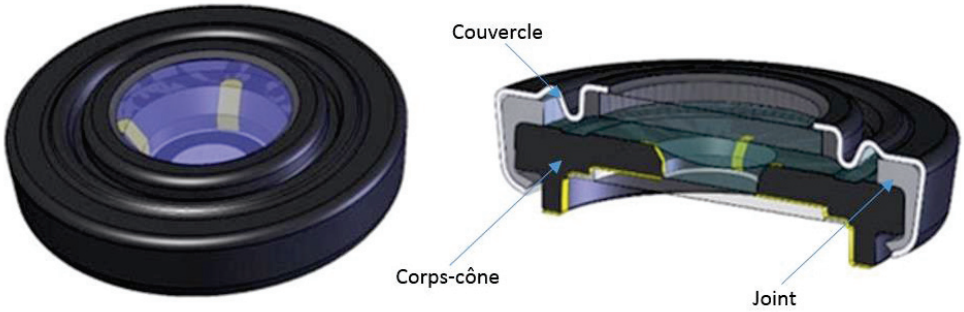


Figure 4 - Lentille liquide fermée (à gauche) en coupe (à droite).

Dans des systèmes utilisant des couches en « sandwich », la desadhérence des couches impliquées est un scénario plausible : en décollant les matériaux les uns des autres, la cohésion du système est impactée, diminuant ses performances. Dans le cas d'un système composé d'au moins une couche de diélectrique, l'hydrolyse et l'infiltration de l'eau entre les couches diminuent grandement l'efficacité de la lentille. En créant de la porosité ou des poches de liquide, la surface n'est plus lisse créant de l'hystérésis. A cela peut s'ajouter de l'injection d'ions dans la couche, augmentant l'hystérésis en chargeant le revêtement. En résumé, on comprend bien qu'il est indispensable de maitriser les modes de dégradation des lentilles liquides et qu'il est donc dans l'intérêt de Varioptic de les diminuer.

Une autre difficulté réside dans la complexité des systèmes fabriqués par Varioptic. Ces systèmes sont formés de matériaux « sandwich » avec d'un côté une étude spécifique à Varioptic sur des corps cônes (présentés plus loin). Ces-derniers présentent une géométrie complexe, ne permettant pas l'utilisation de toute la gamme d'analyses disponibles : des substrats de silicium sont donc utilisés pour simplifier l'étude formant un cas « parfait ».

Dans cet objectif, il est indispensable d'établir un protocole de caractérisation permettant la comparaison des échantillons afin d'observer les effets du vieillissement. Ces caractérisations en sont de deux types : une analyse approfondie des modes de défaillances sur les matériaux déjà connus (type polymère) afin d'extraire les paramètres clés et ainsi définir une série de tests systématiques qui s'appliquera dans un deuxième temps aux matériaux futurs afin d'établir une comparaison. La couche de polymère sera donc caractérisée par des essais d'adhérence assistée par MEB afin d'observer, si elles existent, les pertes d'adhérence des matériaux et par des caractérisations plus quantitatives comme la mesure d'énergie de surface ou le TOF SIMS. Une fois l'origine des défaillances mise à jour, l'élaboration de procédés permettant d'éviter les effets du vieillissement pourront être étudiés si applicables. Sinon, l'élaboration de nouveaux revêtements plus robustes à l'action de l'eau en température sera impérative. La batterie de test établie précédemment permettra de caractériser et comparer ces deux types de films.

La deuxième partie de ce chapitre traite justement de l'élaboration de nouveaux films. L'hydrophobicité, la robustesse et les caractéristiques de surfaces constituent un cahier des charges complet à la validation d'une nouvelle couche pour l'utilisation en électromouillage. On s'est, plus spécifiquement, focalisé sur l'oxyde de cérium ayant fait l'objet d'une communication très intéressante quant à ses propriétés hydrophobes et sa robustesse car ce matériau est une céramique. En effet, la céramique présente des propriétés d'inertie chimique et de résistance

mécanique bien supérieures à celle d'un revêtement polymère. Différentes façons de le déposer sont traitées, et plus précisément la méthode sol-gel à partir d'un alcoxyde de cérium ($Ce(OBu)_4$), accessible et peu couteuse, et le dépôt en phase vapeur par pulvérisation cathodique. Les couches sont entièrement caractérisées par DRX, IR et MEB dans la littérature.

I. L'électromouillage

1. Principe

a. Général

Les premiers travaux liés à la modification de la capillarité d'un liquide par action d'un champ électrique ont été effectués par Gabriel Lippmann[6]. En découle, un électromètre permettant de mesurer de petites poussées de courant électrique grâce à l'interface formée entre du mercure et une solution d'acide sulfurique[7]. Suite à cela, Froumkine *et al.* étudient la mouillabilité d'un électrolyte sur la surface polarisée (électrodes) d'un métal dans l'air[8]. En 1993, Berge *et al*. ont étudié un système composé d'une électrode sur laquelle est déposée une couche diélectrique et hydrophobe[1] : l'électromouillage moderne est né. Le phénomène existe à un liquide dans l'air, l'électrode supérieure trempant dans la goutte d'électrolyte[1] ou à deux liquides dans un électrolyte[2], où l'électrode supérieure touche ce dernier (toujours sous la forme d'une pointe). Le substrat fait office d'électrode inférieure.

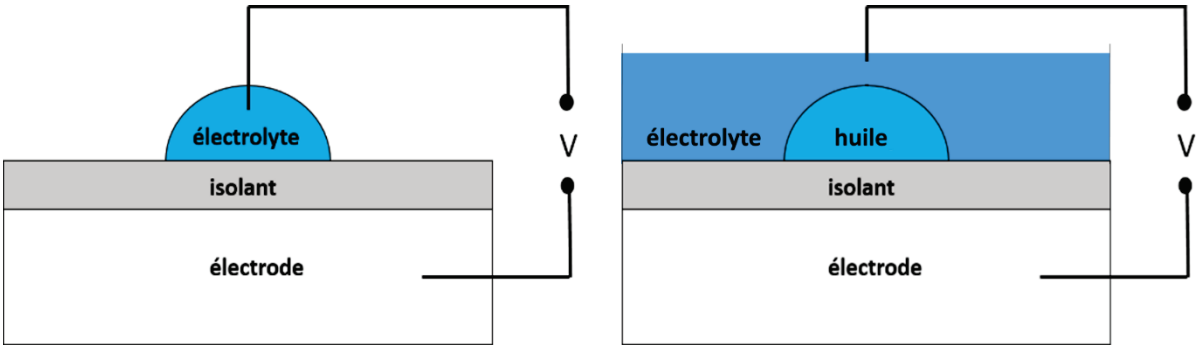


Figure 5 - Electromouillage à un liquide et deux liquides.

Dans le cas de la configuration à un liquide, une goutte d'électrolyte est déposée à la surface d'un film isolant d'épaisseur *e* et de constante diélectrique *ε*. La couche d'isolant est déposée sur une électrode de surface très supérieure à la surface de la goutte et un potentiel V est appliqué entre les deux électrodes (Figure 5).

Posons E_S l'énergie interfaciale totale du système au repos, lorsque la goutte repose sur le substrat sans application de potentiel. Lorsqu'un potentiel est appliqué, un nouvel équilibre se forme donné par la minimisation de E_S (J) (1) :

$$E_S\,(J) = E_S - \frac{1}{2} CV^2 \quad (1)$$

où C, est la capacité du condensateur formé entre le liquide et l'électrode inférieure. La géométrie du système nous permet de lier C à la constante diélectrique ainsi qu'à l'épaisseur (2) :

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{S}{e} \quad (2)$$

avec S l'aire de l'interface entre le liquide et le solide et e l'épaisseur de la couche d'isolant.

La force motrice de l'électromouillage est alimentée par le condensateur formé par le système liquide/films/substrat. Lorsque la tension augmente, la surface de ce condensateur doit être augmentée. On a donc la goutte d'huile qui se rétracte, augmentant la surface sur laquelle viennent se condenser les ions. Cette force s'équilibre avec la tension d'interface entre l'huile et le revêtement.

L'énergie E_S correspond à la tension interfaciale $E_S = \gamma_{SL} S$ entre le liquide et la surface γ_{SL} et S correspond à la surface du condensateur. On peut donc écrire (3) :

$$\gamma_{SL}(V) = \gamma_{SL} - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e} V^2 \quad (3)$$

L'équation (3) peut être reliée directement à l'angle de mouillage du liquide sur la couche par la formule de Young-Laplace (4), donnant l'équilibre des tensions de surfaces au pont triple A (figure 2):

$$cos\,\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (4)$$

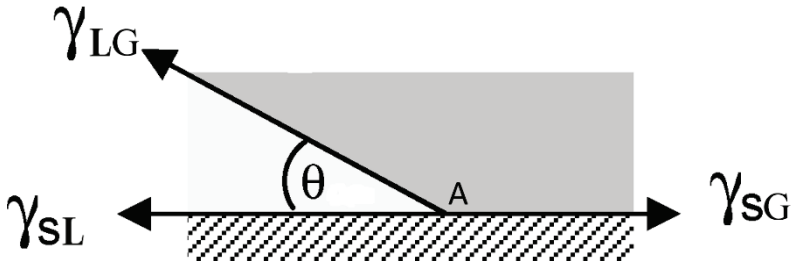


Figure 6 - Ligne triple de l'angle de mouillage d'une goutte sur une surface (A représente le point triple).

Sur la Figure 6, γ_{LG} correspond à la tension interfaciale entre le liquide et le gaz, γ_{SG} correspond à la tension interfaciale entre le solide et le gaz et γ_{SL} correspond à la tension interfaciale entre le solide et le liquide (en mJ/m²).

On peut ainsi en injectant (4) dans (3) obtenir l'équation (5) donnant l'angle de mouillage en fonction de la tension :

$$\cos\theta\,(V) = \cos\theta_0 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e\gamma_{LG}}V^2 = \cos\theta_0 - \frac{V^2}{V_0^2} \quad (5)$$

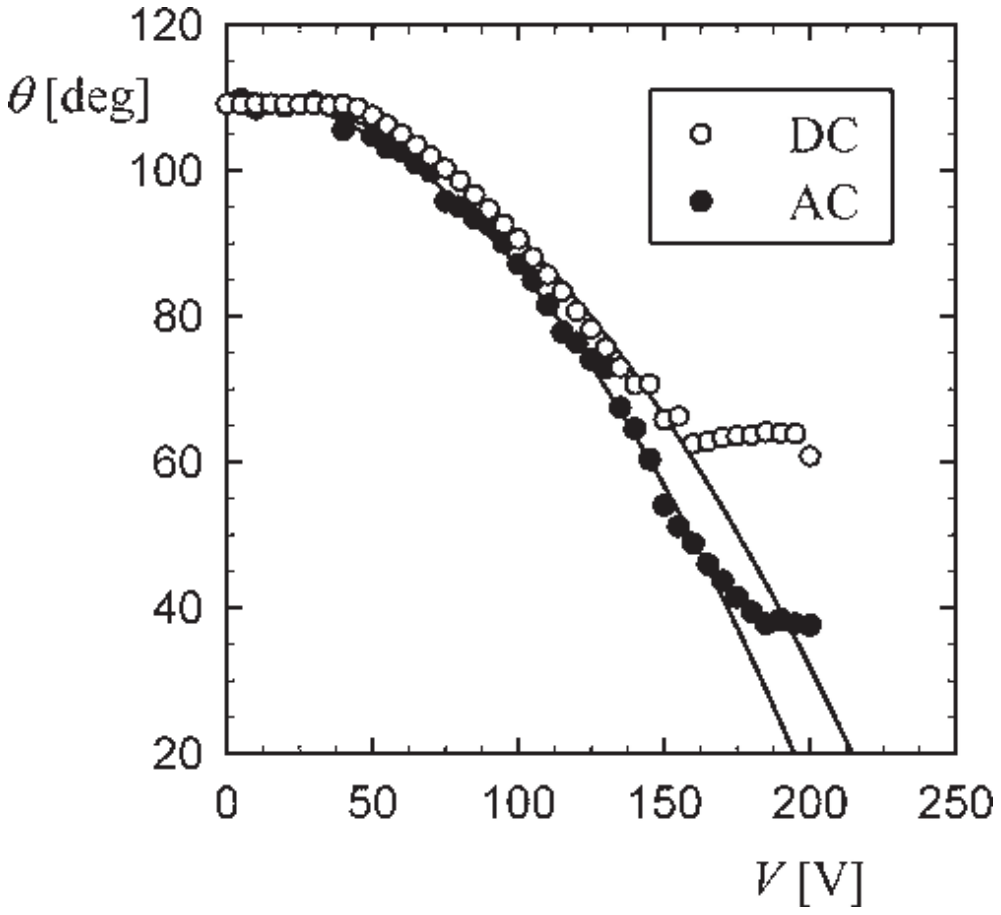


Figure 7 - exemple d'une courbe d'électromouillage en courant continu et alternatif d'une goutte de KCl à 0.1 M sur une couche de Teflon® AF1600 de 2.4 microns d'épaisseur[9].

Cette équation est valable à un et deux liquides. En courant alternatif, V est remplacé par la tension effective V_{eff}. Lorsque la mesure se fait à deux liquides (la mesure se fait dans du liquide) on doit donc utiliser la tension interfaciale entre les deux liquides à la place de la tension de surface de l'électrolyte. De plus, la mesure de l'angle de l'huile implique un changement de signe. En effet, l'équation de l'électromouillage a été établie pour la mesure d'une goutte d'eau dans l'air, ici, on mesure son complément à180°.

Les résultats présentés dans la suite de ce manuscrit correspondent exclusivement à la configuration à deux liquides. C'est le cas le moins fréquent dans la littérature mais qui correspond au mieux au système étudié dans la lentille liquide.

Sur la Figure 7, lorsque la valeur absolue de la tension est élevée, la courbe semble saturer : la valeur du cosinus se stabilise autour d'une valeur seuil d'angle. C'est la saturation.

b. Saturation :

D'après l'équation (5), plus on augmente la tension, plus l'angle de mouillage du liquide à la surface est faible et tend vers zéro. En pratique, ce n'est pas le cas : au-delà d'une certaine valeur de potentiel, l'angle de mouillage ne varie plus [9]. Plusieurs hypothèses ont été avancées quant à cette limitation :

- Verheijen *et al.* avancent l'hypothèse d'une injection de charges dans ou sur la couche d'isolant. D'après leurs résultats, l'injection de charge résulte des forces électrostatiques entre les ions en solution et l'électrode métallique[10]. Ces interactions génèrent des instabilités à l'interface solide/liquide créant des gouttes chargées (nanométriques) s'immisçant et s'injectant dans les pores de la couche. La partie gauche de la Figure 8 présente la capacité électrique (en picofarad) (a) et l'angle de mouillage en fonction de la tension en courant continu appliqué (b). La capacitance représente la surface de l'électrode couverte par le liquide, plus la tension augmente, plus l'angle augmente et donc plus la surface occupée par la goutte diminue. La tension n'a quasiment plus d'effet sur la goutte avant -250V et après +250V. En comparaison, la partie droite de la Figure 8 représente la tension due aux charges injectées (V_T) (c) et la densité de charges surfacique du liquide (σ_L) (d) en fonction de la tension appliquée. On peut voir qu'en dehors de la zone [-250 ; +250] la tension produite par les charges injectées n'est plus nulle et que la densité de charge surfacique dans le liquide se stabilise, correspondant à la saturation sur le graphe (b). Verheijen *et al.* concluent en corrélant les charges hypothétiquement injectées avec la stabilisation de la densité de charge surfacique du liquide : les charges subissant une force électrostatique trop forte ne s'accumulent plus à la surface et s'injectent, la quantité de charge condensée ne varie plus bien que la tension augmente.

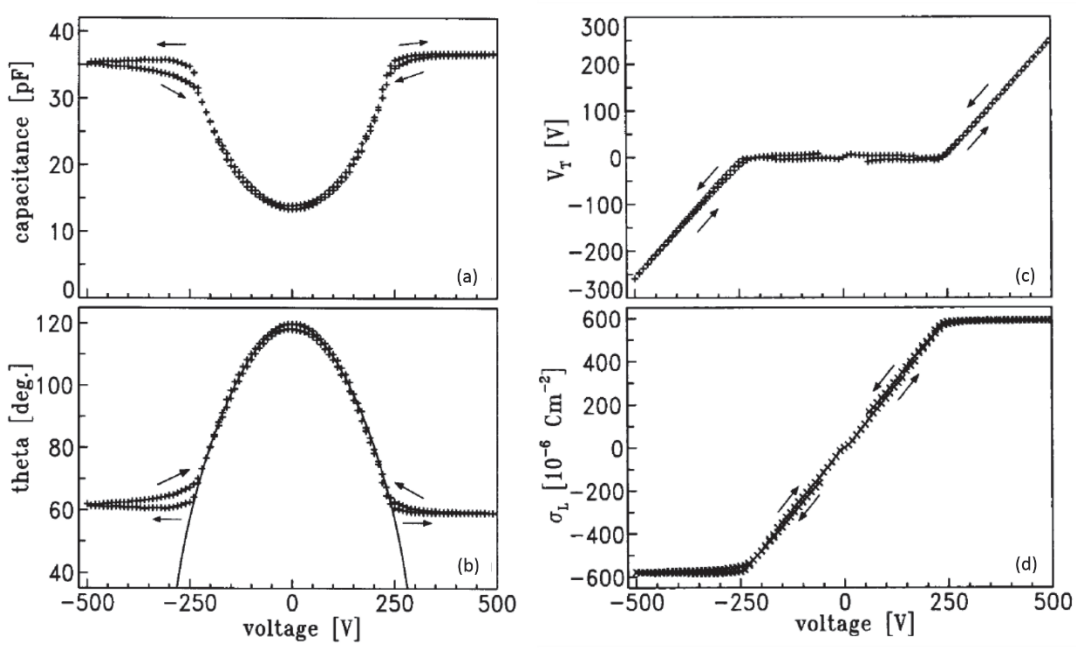


Figure 8 - Capacité électrique (a), angle de mouillage (b),tension due au charges injectées (c) et densité de charge surfacique du liquide (d) en fonction de la tension appliquée pour une couche de de parylène recouverte de Teflon® (AF1600) [10].

- Une seconde hypothèse, présentée par Vallet *et al.*, suppose que l'air autour de la goutte de liquide s'ionise, rendant l'air conducteur : le potentiel appliqué peut ainsi être évacué, symbolisé sur les courbes par de la saturation. Cette ionisation semble directement observable grâce à un photomultiplicateur en Figure 9[11].

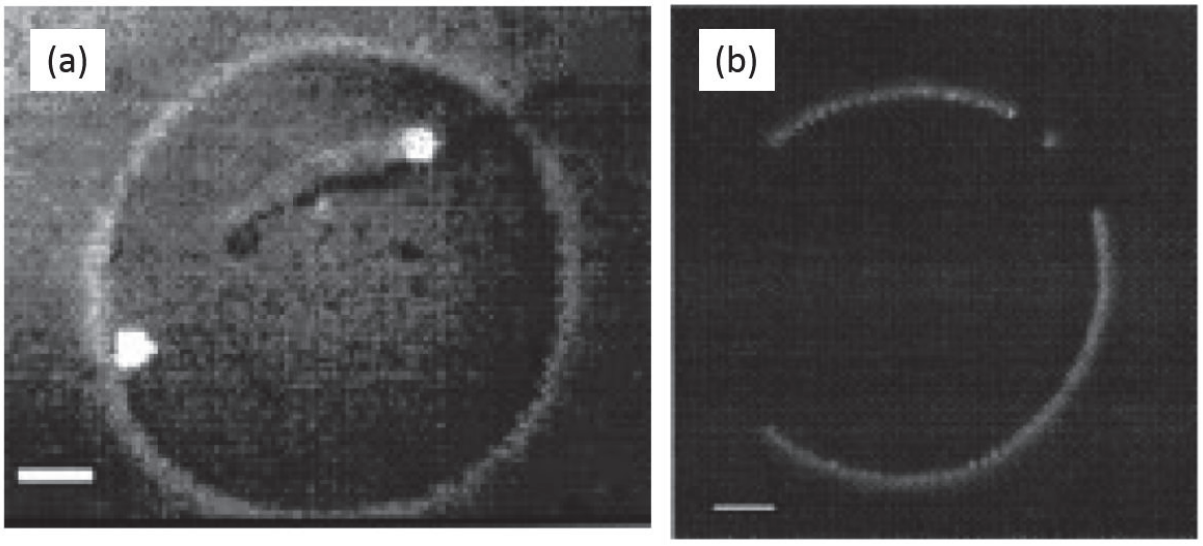


Figure 9 - Visualisation de l'ionisation de l'air autour d'une goutte d'eau déionisée aux alentours de 600V par luminescence.

La délimitation des gouttes est en surbrillance, montrant l'ionisation de l'air proche de la goutte. Il y a donc bien décharge dans les molécules d'air environnant. Depuis la relation d'Young et en développant les termes liés à l'énergie, les auteurs obtiennent l'équation (6) liant les distorsions du

contour de la goutte donnant une idée de sa stabilité [11]. On peut ainsi prédire la limite de stabilité d'une goutte.

$$\frac{\epsilon\epsilon_0 V^2}{\gamma e} \leq \frac{2}{e k_c e^{-\xi k_c}} \frac{\sin^2\theta}{\left(\frac{\mathrm{Ln}\frac{\sqrt{s}}{e}}{\pi-\theta} + A(\theta)\right)} \quad (6)$$

- Une dernière hypothèse parmi d'autres est avancée par Quinn *et al.*. Elle suggère que la saturation est intrinsèque au matériau utilisé pour un système donné. L'électromouillage résulte d'un équilibre au point triple (Figure 6) entre les forces électrostatiques et l'énergie d'étalement du liquide (l'énergie de surface). L'équation de la condition d'équilibre est donnée par (7) et (8)[9] :

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma \cos\theta \quad (7) \qquad \cos\theta(V) = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}(V)}{\gamma} \quad (8)$$

où γ_S correspond à la tension de surface du solide, $\gamma_{SL}(V)$ correspond à la tension de surface entre le solide et le liquide en fonction de la tension appliquée et γ correspond à la tension de surface du liquide.

Puisque, la valeur de la $\gamma_{SL}(V)$, lorsque la saturation est atteinte, ne peut descendre en dessous de 0, (7) devient (8) au-delà de la tension de saturation :

$$\cos\tilde{\theta} = \frac{\gamma_S}{\gamma} \quad (9)$$ aux limites de valeur de l'angle de contact (proche de la saturation).

Ces données étant directement liées aux matériaux composants le système, l'angle de contact est directement dépendant de leurs propriétés. De ce fait, θ ne peut pas être égal à 0 (d'après (9), comme une énergie de surface ne peut être négative, cos θ sera supérieur ou égal à 0).

Il existe d'autres hypothèses, mais celles décrites précédemment semblent être les plus citées dans la littérature. Si l'origine de la saturation reste aujourd'hui encore controversée, il n'en demeure qu'elle résulte d'un mécanisme plus général de dissipation d'un excès d'énergie électrostatique : à l'approche de la saturation, le système se relaxe en éjectant des charges, soit dans la couche diélectrique, soit sous forme de gouttes chargées.

c. En lentille liquide :

Dans une lentille liquide, la focale 1/f est créé par l'interface entre deux liquides immiscibles (un liquide conducteur et une huile) d'indices différents selon la relation $1/f=\Delta n/R$ avec Δn la différence d'indice optique et R le rayon de courbure. L'électromouillage alors sert à modifier l'angle de contact

et donc la courbure et la focale de la lentille. D'après Bruno Berge[12], les principaux éléments à prendre en compte concernent les liquides : leur densité relative et leur alignement dans le système optique. En effet, lorsque deux liquides ont la même densité, la lentille liquide peut être utilisée dans toutes les directions sans risquer des déformations du ménisque dues à la gravité. L'alignement est aussi présenté par Kuiper *et al.* montrant l'utilisation de deux liquides immiscibles (comme dans l'article de Bruno Berge) dans un système s'affranchissant des problèmes d'alignement (Figure 10)[13].

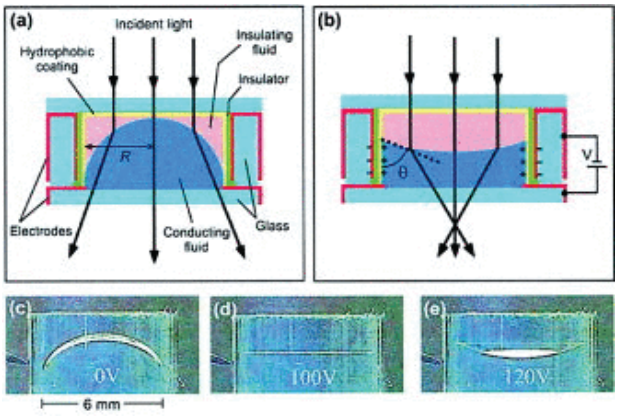


Figure 10- Dispositif d'une lentille liquide présenté par Kuiper et al. [13].

La Figure 10 présente une lentille liquide vue de côté. L'encart (a) correspond à la lentille liquide au repos, elle est composée de deux électrodes et d'un isolant recouvert d'une couche hydrophobe. Les liquides, accordés en densité, sont un isolant et une goutte de liquide conducteur. Le même type de lentilles est présenté par Berge *et al.* [12].

Comme présenté dans la partie précédente, les liquides et leur conception sont au centre de la problématique des lentilles. Ils influent directement sur la pérennité du dispositif optique. Principalement à base d'eau, plusieurs travaux ont montré la possibilité d'utiliser d'autres solvants dans les lentilles liquides et plus largement dans le phénomène d'électromouillage.

Plusieurs études ont ainsi été faites sur la faisabilité et les propriétés de l'électromouillage avec des liquides non aqueux [14],[15],[16] tels que les liquides ioniques (sels d'une température de fusion inférieure à 100°C). Ces liquides sont étudiés sur des systèmes simples à un liquide (wafer de silicium sur lequel est déposée une couche isolante – électromouillage du liquide dans l'air) en vue de comprendre et ensuite de transposer aux lentilles liquides. Le comportement en utilisation de ces liquides est très proche de celui des liquides habituellement utilisés à base d'eau (Figure 11) [14].

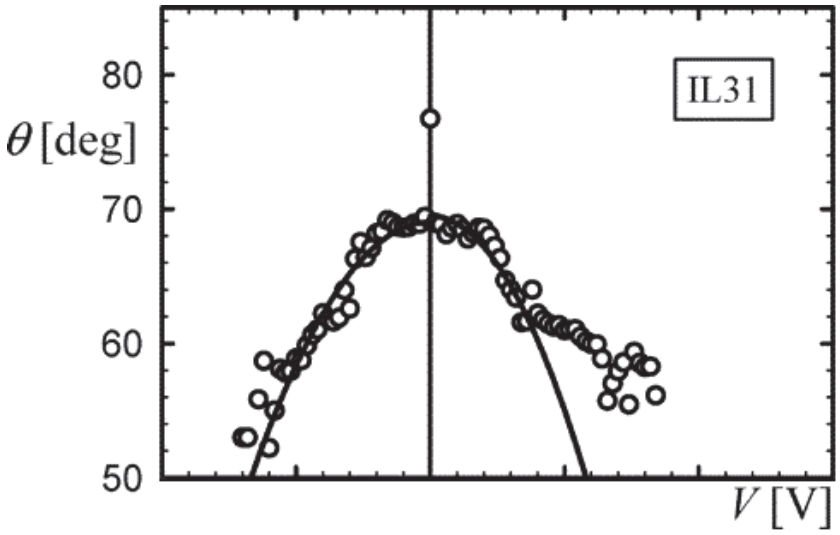


Figure 11 - Electromouillage de liquides ioniques présenté par Millefiorini et al. (Cosinus de l'angle en fonction de la tension appliquée)[14].

Une étude complète de l'électromouillage a été faite par Chevalliot *et al.*[17] pour des liquides non aqueux toujours en système dit simple (wafer de silicium/couche isolante et électromouillage liquide dans l'air). La conclusion est similaire aux liquides ioniques, les solvants non-aqueux tels que l'éthylène glycol, le DMSO ou le propylène glycol montrent le même comportement en électromouillage que les solutions salines aqueuses (Figure 12).

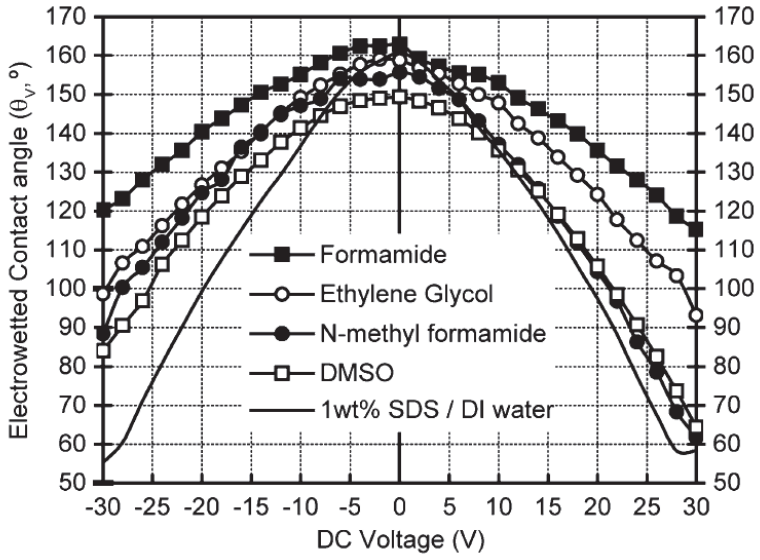


Figure 12 - Courbe d'électromouillage de différents liquides conducteurs sur une couche de Fluoropel®[17].

La Figure 12 présente le comportement en électromouillage de différents liquides conducteurs sur une surface de Fluoropel® recouvrant du parylène C. Comparé à la courbe présentée en Figure 7, l'électromouillage dans une solution aqueuse de sel et un solvant non aqueux est le même : le solvant n'influe pas sur la qualité du phénomène en courant continu.

En courant alternatif, toujours d'après Chevalliot *et al.* [17], en système simple, les comportements dans l'eau et dans des solvants non aqueux sont similaires (Figure 13). La difficulté des liquides non aqueux réside dans le fait qu'ils présentent généralement des miscibilités partielles avec les huiles plus élevées que l'eau, ce qui limite la stabilité thermique des systèmes à deux liquides.

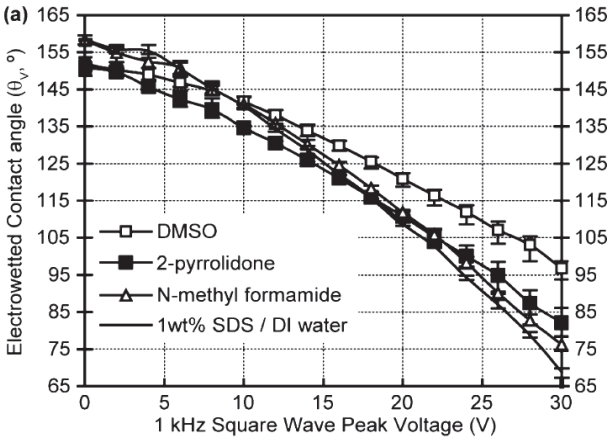


Figure 13 - Courbes d'électromouillage d'une couche de Fluoropel® présenté par Chevalliot et al.[17] dans différents solvants non aqueux.

Dans le cadre de leurs dispositifs optiques, Varioptic utilise des liquides conducteurs à base d'eau. Cependant, suite à de récentes avancées et à de nouvelles problématiques, la société se tourne vers des liquides à teneur réduite en eau [18].

d. Hystérésis de mouillage :

L'hystérésis reste la problématique principale lorsqu'il s'agit de commercialiser un dispositif optique. Elle n'est pas toujours bien comprise mais plusieurs équipes se sont penchées sur la compréhension de ce phénomène. On peut discerner des études à un seul liquide et à deux liquides.

La Figure 14 présente une hystérésis de mouillage du couple éthylène glycol acétate de potassium/dodécane sur une couche de parylène C.

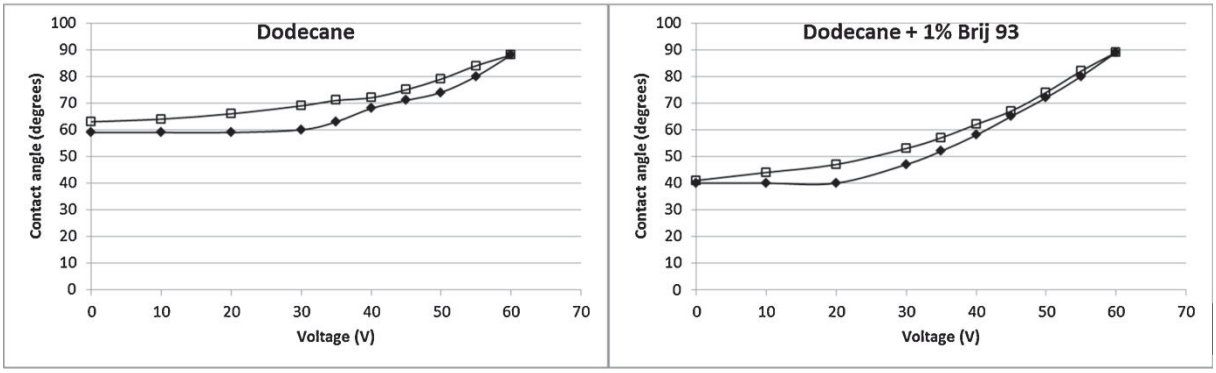


Figure 14 - Courbe d'électromouillage à deux liquides d'une goutte de dodécane sur du parylène C dans une solution d'acétate de potassium et d'éthylène glycol [19].

Ces couches présentées par Burger *et al*. présentent de l'hystérésis de mouillage d'une dizaine de degrés [19].

D'un point de vue plus général lié au mouillage dans sa forme la plus simple (une goutte sur une surface), de Gennes[20] a montré que l'hystérésis est liée à trois paramètres principaux :

- La rugosité de surface : la ligne triple (A sur la Figure 6) se retrouve facilement bloquée par des aspérités à la surface. Bartell *et al*. ont étudié l'impact de la rugosité sur l'angle de mouillage à la surface. Les angles de contact sont mesurés par la méthode de la goutte pendante sur de la paraffine solide. Afin de simuler et de contrôler la rugosité, des couches de paraffine sont déposées puis pressées contre une surface de rugosité connue [21]. Les angles de contact d'avancée et de recul d'une solution de chlorure de sodium et du glycérol sont mesurés puis comparés afin de connaitre l'hystérésis de mouillage. Le Tableau 1 présente les résultats pour les deux types de système.

Tableau 1 - Angles de mouillage d'avancée et de recul pour une solution de chlorure de calcium et de glycérol. Φ correspond à l'inclinaison de la surface, h correspond à la hauteur max des rugosités mesurées en pouces (1 pouce = 2.54 cm)[21].

PARAFFIN–3 *M* CALCIUM CHLORIDE SOLUTION–AIR CONTACT ANGLES

Surface	Spacing, in.	h, in.	θ_r^a degrees	θ_r^r degrees	$\theta^a - \theta^r$, degrees
Smooth surface			119	109	10
$\phi = 30°$	0.01	0.0029	138 ± 3	114 ± 3	24
	.02	.0058	134 ± 1	115 ± 2	19
	.03	.0086	137 ± 1	113 ± 1	24
				Av.	22
$\phi = 45°$	0.01	0.005	150 ± 2	117 ± 1	33
	.02	.010	150 ± 2	115 ± 3	35
	.03	.015	148 ± 2	114 ± 2	34
				Av.	34
$\phi = 60°$	0.01	0.017	173 ± 3	126 ± 1	47
	.02	.035	175 ± 1	124 ± 2	51
	.03	.052	174 ± 2	124 ± 2	50
				Av.	49

PARAFFIN–GLYCEROL–AIR CONTACT ANGLES

Surface	Spacing, in.	h, in.	θ^a, degrees	θ^r, degrees	$\theta^a - \theta^r$, degrees
Smooth surface			97	90	7
$\phi = 30°$	0.01	0.0029	115	93 ± 2	22
	.02	.0058	115	92 ± 1	23
	.03	.0086	114	92 ± 1	22
				Av.	22
$\phi = 45°$	0.01	0.005	129 ± 3	84 ± 3	45
	.02	.010	126 ± 1	83 ± 3	43
	.03	.015	126	81	45
				Av.	44
$\phi = 60°$	0.01	0.017	145	69 ± 1	77 ± 1
	.02	.035	145 ± 1	69 ± 3	76 ± 4
	.03	.052	144 ±	66	78 ± 1
				Av.	77

Par rapport à une surface lisse, l'hystérésis augmente et ce, peu importe le système. Par exemple, l'hystérésis entre l'angle d'avancée et l'angle de recul passe de 10° pour une surface lisse à 24° pour une surface de rugosité maximale d'environ 2 microns pour la solution de chlorure de sodium et de 7° à plus de 20° pour une surface de rugosité maximale d'environ 700 nm pour l'éthylène glycol. La rugosité de surface influence donc l'hystérésis de mouillage d'une surface.

- Les pollutions chimiques ou dépôts : Drelich *et al*. ont montré que l'étalement d'un liquide sur une surface hétérogène varie en fonction de la composition de la dite surface. La taille, la forme et l'emplacement de ces zones hétérogènes, régissent les angles d'avancée et de recul d'un liquide sur la surface [22]. Plus récemment, Extrand a présenté l'effet d'un ilot d'inhomogénéité sur la ligne triple et plus précisément sur la ligne de contact du liquide sur la surface. Cette étude a montré que les angles de mouillage (ici ils utilisent le *n*-hexadecane et de l'eau déionisée (18MΩ) par la méthode de la goutte pendante) sont déterminés par les forces d'interactions entre le liquide et les traces d'impuretés[23]. Les ilots sont formés par gravure du Teflon® (PFA) sur certaines zones de la surface et par dépôt de PS sur des wafers de silicium. La Figure 15 montre le mécanisme de mouillage de l'eau sur une surface de silicium contaminée par des ilots de PS.

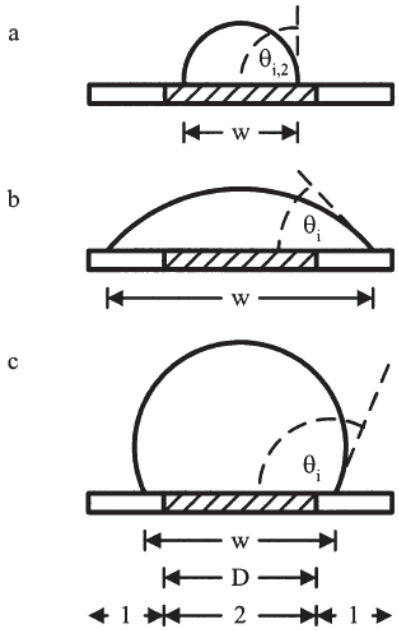


Figure 15 - Mécanisme de mouillage de l'eau sur une surface de silicium composée par des ilots de PS. D correspond au diamètre de l'ilot, w correspond au diamètre de la goutte. Image tirée de la référence[23].

Lorsqu'une goutte d'eau est déposée à la surface du PS seul, elle adopte son angle de mouillage de 95°. Puis lorsque du liquide est ajouté à la goutte, le diamètre de celle-ci

augmente jusqu'à passer la délimitation Si/PS. Une fois cette délimitation passée, l'angle de mouillage diminue spontanément, plus faible que celui naturel. Si le polluant est plus hydrophobe que la surface, l'angle est exalté, et inversement [23].

Il y a donc un impact du polluant sur l'hystérésis de mouillage.

- Les solutés dans le liquide : tensioactifs, pollution… Milne *et al*.[24] ont étudié l'influence directe de l'utilisation de tensioactifs sur l'angle de mouillage. La Figure 16 présente l'angle de mouillage d'une goutte de SDS (laurylsulfate de sodium) en fonction de sa concentration sur un wafer de silicium recouvert d'une couche de Teflon® AF 1600. Les angles sont mesurés sur les angles d'avancée et de recul dits « quasi-statiques ».

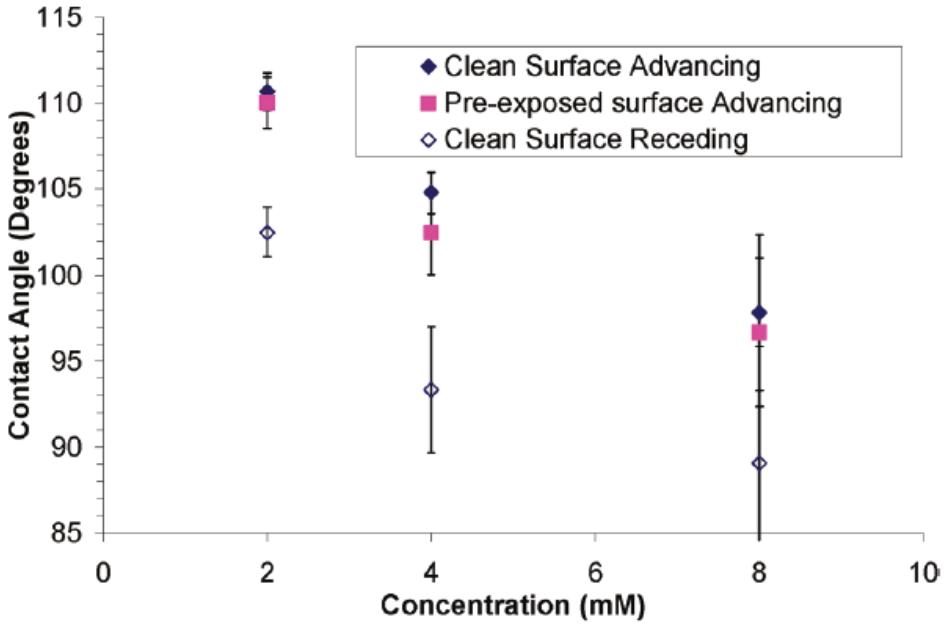


Figure 16 - Angle de contact d'une goutte de SDS en solution sur du Teflon® en fonction de sa concentration en SDS.

Plus on augmente la concentration en SDS dans la solution, mieux elle s'étale. Les tensioactifs ont donc une influence directe sur l'angle de mouillage.

Ces résultats sont appuyés par la publication de Burger *et al*. [19] traitant de l'ajout d'agents de surface dans l'huile en présence d'éthylène glycol afin d'améliorer l'étalement de l'huile sur une couche de parylène C. Cet exemple se positionne parfaitement dans la problèmatique à deux liquides. Le Tableau 2 présente les modifications d'angle de mouillage en fonction de différents agents de mouillage sur le parylène C.

Tableau 2 - Evolution de l'angle de contact de différentes huiles en fonction de leur concentration et du type d'agents de surface[19].

	Pure	+1% Ph2Me2Si	+1% Span 85	+1% Brij 93	+1% AMS-152	+1% ABP-263
Phenyltrimethylsilane	**21.3** ± 1.7°	21.5 ± 1.3°	8.9 ± 1.3°	5.2 ± 0.7°	7.6 ± 2.3°	10 ± 5.6°
Phenyltris(trimethylsiloxy)silane	**54.8** ± 3.2°	51 ± 2.3°	36.2 ± 0.7°	54.4 ± 5°	7.2 ± 0.1°	13.3 ± 0.4°
Dodecane	**60.7** ± 1.2°	64.3 ± 2.1°	25.0 ± 7°	35 ± 1.5°	16.3 ± 2.9°	29.7 ± 8°
Pdsm 1cS	**67.7** ± 1.2°	68 ± 0.8°	43.7 ± 2.3°	76.1 ± 1.9°	7.1 ± 0.3°	10.3 ± 1°
Hexamethyldisilane	**59.7** ± 2.9°	63.2 ± 1.9°	38 ± 1.5°	65.4 ± 5.5°	5.3 ± 0.5°	6.9 ± 0.3°

La meilleure amélioration est pour le pdsm 1cS passant de 70° à 7° après utilisation de 1% du tensioactif AMS-152. L'utilisation d'un tensioactif influe sur la tension interfaciale entre les deux liquides menant à un étalement de l'huile à la surface : cela rend les liquides plus « compatibles ».

L'hystérésis pose une difficulté quant aux systèmes optiques. Leur précision dépend de l'écart d'angle pour une même tension qui doit se réduire à zéro : cela confère au dispositif fiabilité et reproductibilité. Elle peut donc provenir principalement de l'état de surface (rugosité, fonctions de surface), des liquides utilisés ou de pollution de la surface et/ou des liquides. D'un point de vue rugosité, il est important d'étudier l'adhérence. En effet, le vieillissement en milieu humide rend les couches moins adhésives [25,26]. Cette perte d'adhérence peut créer des poches de liquides et des zones non-adhérées augmentant la rugosité, ce type de modification est facilement caractérisable par test d'adhérence couplé à une observation par microscope électronique à balayage [27].

L'autre effet notoire est une modification chimique de surface de la couche supérieure. Ces modifications peuvent être observées qualitativement par une caractérisation de l'énergie de surface[28]. Une augmentation de la partie polaire peut signifier l'apparition de fonctions hydroxyles ou une oxygénation de surface. Plus quantitativement, la spectrométrie photoélectronique X (XPS) et la spectrométrie de masse d'ions secondaires par temps de vol (TOF SIMS) permettent de connaitre les fonctions en présence à l'extrême surface de la couche (ces méthodes sondent seulement quelques nanomètres de profondeur) [29–31].

Pour un système à deux liquides, comme présenté par Maillard *et al.*[2] , l'hystérésis d'un angle de mouillage sur une surface en électromouillage correspond à la différence d'angle observée pour une tension donnée, à la montée et à la descente en tension. Dans le cas d'une application optique telle que la lentille liquide, cela implique que le dispositif aura une distance focale différente selon la façon dont on applique la consigne, ce qui est inacceptable si l'on souhaite optimiser la précision de la lentille.

Plus généralement et d'un point de vue théorique, Jin *et al.* ont tenté d'expliquer avec des modèles, le mouillage à l'échelle moléculaire par simulation dynamique sur une surface lisse en comparaison à une surface rugueuse. Leurs résultats montrent l'importance de la rugosité de surface face à l'hystérésis de mouillage : une surface lisse diminue l'hystérésis[32].

Plus globalement d'un point de vue de l'électromouillage, Maillard *et al*. ont montré, toujours dans le même article[2] qu'il est indispensable pour diminuer au maximum l'hystérésis de partir d'un couple électrolyte/huile dont l'huile mouille au mieux la surface. La Figure 17 présente l'hystérésis maximale observable en électromouillage en fonction de l'angle de contact naturel de l'huile sur le parylène C.

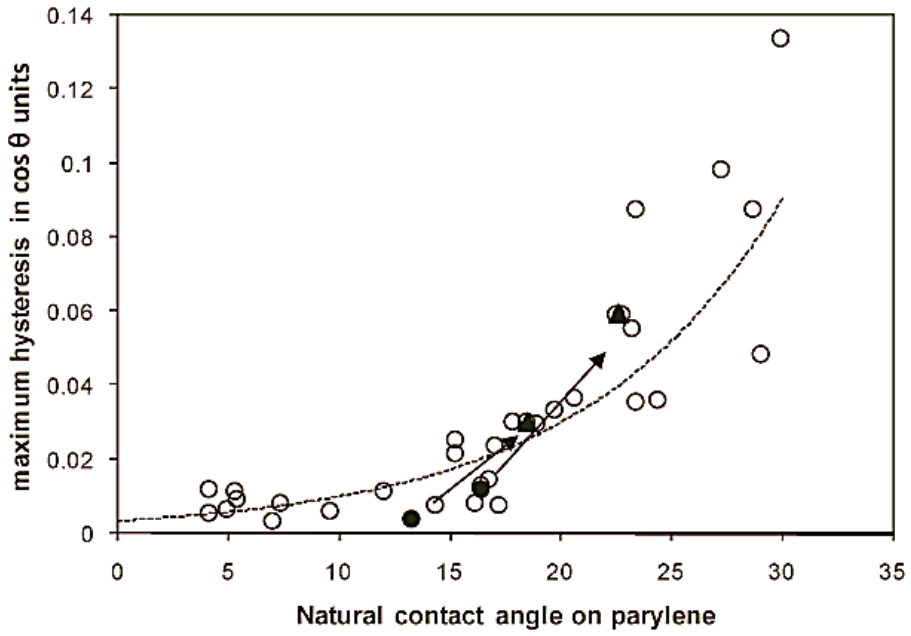


Figure 17 - Hystérésis maximale en cosϑ en fonction de l'angle de contact naturel de l'huile sur une couche de parylène C[2].

Il est impératif dans les systèmes utilisés en électromouillage, d'avoir une hystérésis la plus faible possible. Pour diminuer cette hystérésis, il est indispensable de partir de liquides accordés c'est-à-dire d'avoir un angle de contact de l'huile dans l'eau le plus bas possible. La composition des liquides est donc primordiale dans la conception de systèmes d'électromouillage.

II. Matériaux

Le choix de la composition et des propriétés des matériaux pour l'élaboration d'un système utilisé pour l'électromouillage est important. Ces composants fonctionnent par groupe : une couche ne fonctionne souvent qu'avec un seul couple électrolyte/huile et inversement.

1. Liquides

L'électromouillage est fait dans des solutions salines de concentrations allant de 0.01 à 1 mol.L^{-1}. Le sel utilisé (type et concentration) ne semble pas influencer la qualité du phénomène au premier ordre[10][1]. En effet, Verheijen *et al.*, par exemple, utilisent du chlorure de potassium et du sulfure

de potassium exhibant le même comportement en électromouillage à des concentrations différentes (de 0.01 à 1 mol.L^{-1}). Le solvant utilisé peut aussi différer des mélanges d'eau[33] [34] [11] ou d'alcool[33] [34] [35] associés à des sels présentés dans la littérature.

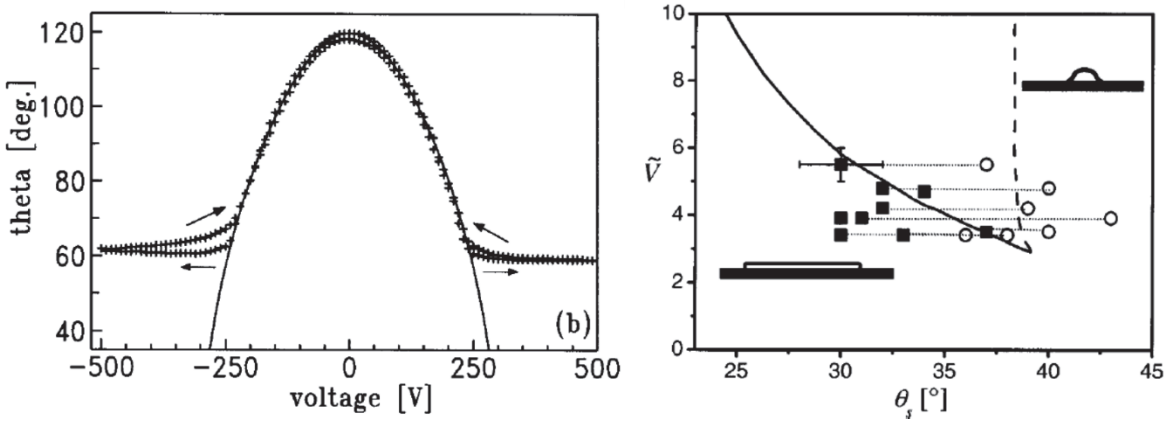


Figure 18 - Electromouillage présenté de deux manières différentes pour une solution de sel dans l'eau (à gauche) et une solution de sel dans l'éthanol (à droite).

La Figure 18 présente deux systèmes d'électromouillage à un liquide fonctionnel dans des électrolytes différents. Le système de gauche correspond au dispositif présenté par Verheijen *et al.*[10] dans l'eau et le celui de droite par Klingner *et al*.[35] dans l'alcool.

La problématique au cœur de Varioptic est de créer des couples de liquides fiables pour leurs dispositifs optiques. Les liquides ont un impact très significatif sur le phénomène d'électromouillage tout comme l'isolant et ses capacités de résistance à l'usure et au vieillissement.

2. Isolant

Le réel enjeu de la durabilité des systèmes étudiés et utilisés en électromouillage est dans les matériaux servant d'isolant. Les propriétés clés d'un revêtement sont d'être inertes chimiquement afin de rester fiable et de ne pas réagir avec les liquides en présence, être hydrophobe afin de minimiser au maximum l'angle de contact naturel (sans tension appliquée) et l'épaisseur du revêtement directement lié à l'évolution de l'angle de contact lorsqu'une tension est appliquée comme présenté à l'équation (5).

L'hydrophobicité de la couche d'isolant influe sur la largeur du spectre d'angle atteignable par application d'une gamme de tension grâce à un angle de contact de l'huile initial bas[36]. L'épaisseur du film hydrophobe déposé influe sur la résistance diélectrique du revêtement et sur la tension de fonctionnement. L'optimum de l'épaisseur du diélectrique se situe au-delà d'une valeur critique liée au fait que la tension de claquage varie généralement linéairement avec l'épaisseur $U_c = E_c d$ (avec

Ec le champ de claquage, relativement constant pour un matériau donné) tandis que la tension de fonctionnement varie comme la racine carrée de l'épaisseur $U_0 = \sqrt{\frac{2d\gamma}{\varepsilon\varepsilon_0}}$ (d'après l'équation 5). Il est donc nécessaire d'utiliser une épaisseur minimale telle que la tension de fonctionnement soit inférieure à la tension de claquage du matériau : $U_c > U_0$. La résistance au claquage (ou la rupture du film sous un champ électrique) est directement montrée par Hayes *et al.* : par exemple, autour de 5µm une couche de fluoro-polymère peut résister jusqu'aux environs de 200 V [37]. Cependant, nous travaillons dans le cadre de cette thèse très en-deçà de cette limite (80V maximum) et nous nous sommes donc focalisés sur l'hystérésis qui restait le mode de dégradation principal des lentilles liquides en fiabilité.

Trois couches principales ont été utilisées durant ces travaux : le parylène C, le Cytop® et le Fluoropel®. Ces couches font partie des plus utilisées en électromouillage[38] [39] [40] pour leur facilitée de dépôt et leurs propriétés.

a. Parylène C

Le motif répétitif du parylène C est présenté en Figure *19*. Il se compose d'un cycle aromatique et d'un chlore en substitution [41].

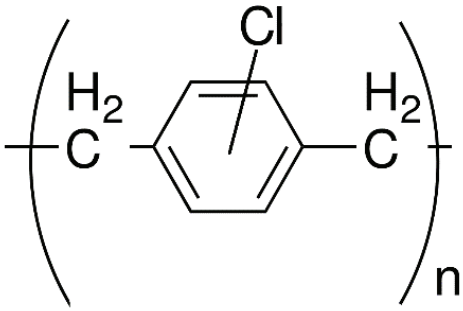


Figure 19 - Motif répétitif de la couche de parylène *C.*

Tableau 3 - Propriétés du parylène C [42] [43].

Propriétés	Densité ($g.cm^3$)	Constante diélectrique	Indice de réfraction	Température de fusion (°C)	Coefficient d'expansion thermique (10-5/ ºC)	Energie de surface (mJ/m^2)
Valeurs	1.289	3.1	1.639	290	3.8	42

Le parylène C (poly (p-chloro-xylylène)) est déposé par dépôt chimique en phase vapeur à partir du dimère dichloro[2.2]paracyclophane présenté Figure 20.

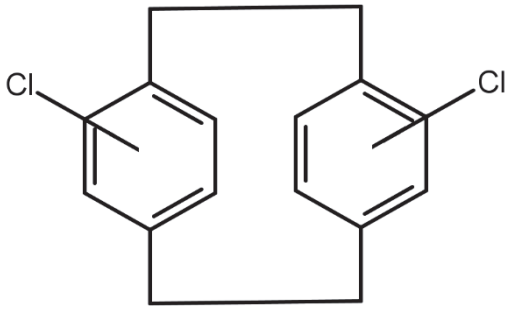


Figure 20 - Dimère pour le dépôt chimique en phase vapeur du parylène C.

Le dimère est sublimé dans une chambre sous vide et chauffé autour de 150°C. Le gaz produit est craqué (sectionné en entités plus petites) autour de 700°C : les espèces réactives (monomères) sont ensuite condensées sur le substrat à couvrir, et polymérisent sur la surface [44].

Le parylène C présente beaucoup d'avantages pour l'application d'électromouillage visée : il est très conformant[45] [46], hydrophobe[45] [47],et inerte chimiquement[45] [46].

b. Cytop®

Là où le parylène C fait office de diélectrique et éventuellement d'hydrophobe, les couches fluorées ne sont là que pour protéger la couche et laisser une plus grande marge de manœuvre quant aux liquides. Leur hydrophobicité [48] est supérieure à celle du parylène seul [43]. Chevalliot *et al*. ont montré que le Cytop® permet de diminuer l'injection de charges lorsqu'il est utilisé en courant continu. La figure 18 présente la comparaison entre le parylène C seul et une couche de Cytop® couvrant le parylène HT en terme d'injection de charges [49].

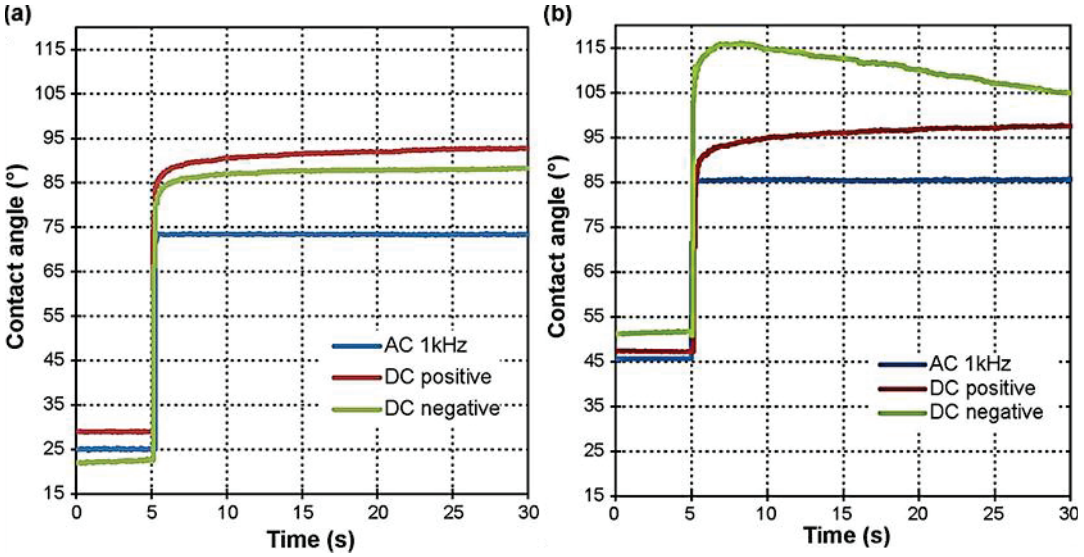


Figure 21 - Comparaison de la tenue en charge entre (a) le Cytop® et (b) le parylène C seul (injection de charges) en courant continu[49].

Le Cytop® semble donc plus efficace et performant que le parylène C. En effet, l'injection de charges disparait lorsque le Cytop® est utilisé. Le parylène C seul (Figure 21b) montre les symptômes d'une injection de charges : diminution du courant avec le temps lorsqu'une tension en courant continu est appliquée (courbe en vert sur la Figure 21b). Le Cytop® est très intéressant lorsqu'utilisé en complément d'un parylène : il permet d'empêcher l'injection de charges en courant continu et a une énergie de surface plus faible, permettant de diminuer l'hystérésis en utilisation (cf paragraphe sur l'hystérésis et l'article de Maillard *et al.*[2]).

Le motif répétitif du Cytop® correspond à la Figure 22. Il est constitué d'un cycle perfluoré à 5 atomes, avec un hétéroatome d'oxygène.

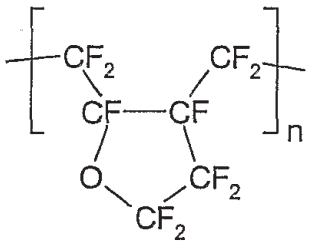


Figure 22 - Motif répétitif du revêtement de Cytop®[50].

Ce produit est commercialisé par Bellex international sous la forme d'une solution à déposer par immersion (dip-coating) ou par centrifugation (spin-coating). Un recuit est ensuite nécessaire pour retirer le solvant.

Le Cytop® est très utilisé dans le monde de l'électromouillage pour sa faible hystérésis de mouillage pour une large gamme de liquides [51]. Il a aussi une énergie de surface faible d'environ 15 mJ/m² (avec une partie polaire inférieure à 0.1 mJ/m² traduisant son fort pouvoir hydrophobe) [43].

c. *Fluoropel®*

Le Fluoropel® est très proche du Cytop® en termes de propriétés. Il est utilisé comme couche hydrophobe sur le parylène C. La Figure 23 présente le motif répétitif du Fluoropel®. C'est un polymère fluoroacrylique avec de longues chaines fluoro-alkyles en peigne [52].

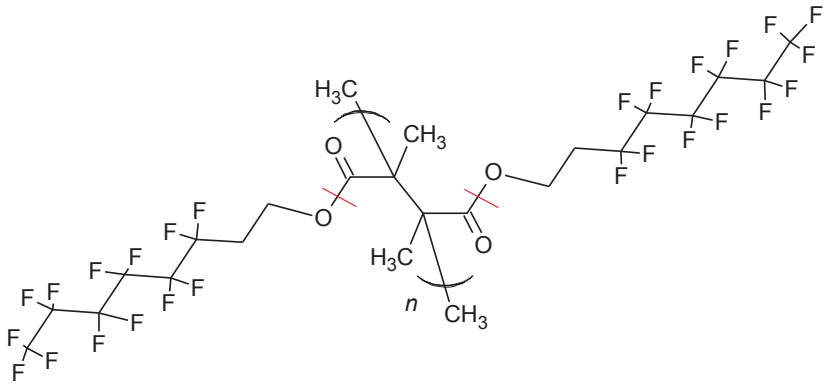


Figure 23 - Motif répétitif du revêtement de Fluoropel® [52].

Le Fluoropel® est disponible commercialement dans son solvant auprès de la société Cytonix. Le dépôt se fait comme pour le Cytop®, par immersion ou centrifugation. De même, la couche est traitée thermiquement avant emploi.

Son énergie de surface est faible, du même ordre que le Cytop®, 12 mJ/m² avec une partie polaire inférieure à 0,1 mJ/m² montrant également son pouvoir hydrophobe [43].

d. *Nouveaux matériaux*

Dans sa recherche du meilleur matériau, Varioptic souhaite améliorer ses appareils optiques afin de les rendre plus fiables. Dans un premier temps, antérieurement aux travaux présentés dans ce manuscrit, des études préliminaires sur des couches de fluoro-polymère (celles présentées précédemment) ont été faites. Elles ont montré l'intérêt que peut représenter de tels revêtements hydrophobes dans les lentilles liquides. Cependant, la fragilité de ces revêtements reste

problématique : une couche inerte, hydrophobe et solide mécaniquement n'a pas encore été développée.

i. L'oxyde de Cérium

Le premier matériau avancé par Varioptic est une céramique d'oxyde de cérium (Cérine). Cet oxyde de terre rare (comme tous les oxydes de terre rare) a des propriétés hydrophobes lorsque déposé dans les bonnes conditions. Azimi *et al*. ont présenté un modèle expliquant cette hydrophobie et une voie de fabrication. Des palets du matériau à étudier sont pressés puis recuits autour de la température de frittage de ce dernier [3]. L'hydrophobie de telle couche est expliquée Figure 24.

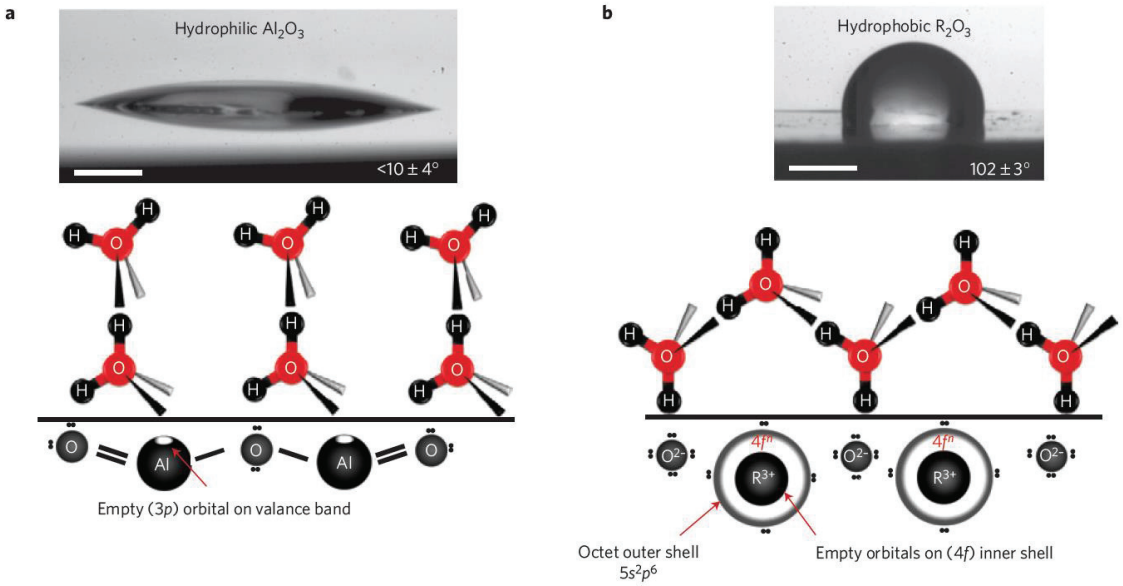


Figure 24 - Comparaison des interactions entre des molécules d'eau et un oxyde métallique (a) et entre des molécules d'eau et un oxyde de terres rares (b) [3].

Les orbitales moléculaires 4f des atomes de terres rares (représenté par un R Figure 24) sont pleines ($5s^25p^6$) : elles ne peuvent donc interagir avec les molécules d'eau à leur surface. N'ayant aucune interaction, les molécules d'eau ne peuvent se lier par liaisons H de la même façon qu'avec un oxyde d'un métal de transition: on a donc une goutte qui ne s'étale pas autant que sur une couche d'oxyde standard. Ceci créé un arrangement de type hydrophobe quant au positionnement des molécules d'eau dans le réseau de la goutte d'eau.

Quelques terres rares a été testée par l'équipe de Azimi (Figure 25).

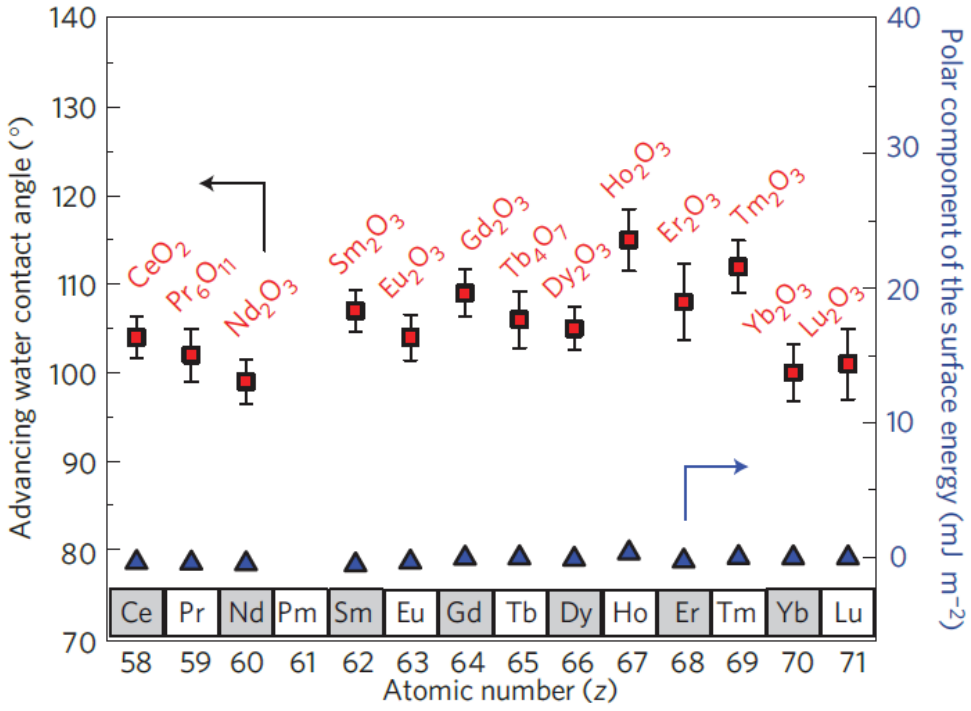


Figure 25 - Angles de mouillage de l'eau et composante polaire des différents oxydes de terre rare étudiés par Azimi et al. [3].

Sur la Figure 25, on peut voir que l'oxyde de cérium a un angle de mouillage à sa surface d'environ 105° pour une goutte d'eau et une composante polaire autour de 0,02 J/m².

Le choix s'est porté initialement sur l'oxyde de cérium car c'est l'élément des lanthanides le plus abondant et le moins couteux.

D'un point de vue pratique, la cérine est accessible par PVD et voie sol-gel. Si la voie PVD est plus étoffée dans la littérature, l'expertise du laboratoire (LMI) en synthèse sol-gel, nous a naturellement conduit à étudier le dépôt de cérine par ce procédé, même si cela représente un enjeu plus marqué. Cette partie sera plus développée au chapitre IV.

D'autres matériaux semblent d'intérêt pour leur caractère hydrophobe et leur robustesse.

ii. Diamond like carbon (DLC) fluorés

Les films « diamond like carbon » à base de fluoro-composé présentent un intérêt majeur de par leur hydrophobicité, leur résistance mécanique et leur forte inertie chimique. Ce matériau peut être déposé de plusieurs façons : par différents dérivés de la CVD et par rayon plasma à arc thermique [53–56].

Butter *et al*. ont étudié les propriétés de mouillage de DLC fluoré en fonction de leur dopage en fluor. Ils ont déposé une couche de DLC qui est ensuite dopée par du fluor par déposition chimique en phase vapeur de CF_4 [57]. Ils ont montré que plus le ratio F/C augmente, meilleures sont les propriétés hydrophobes de la couche (Figure 26).

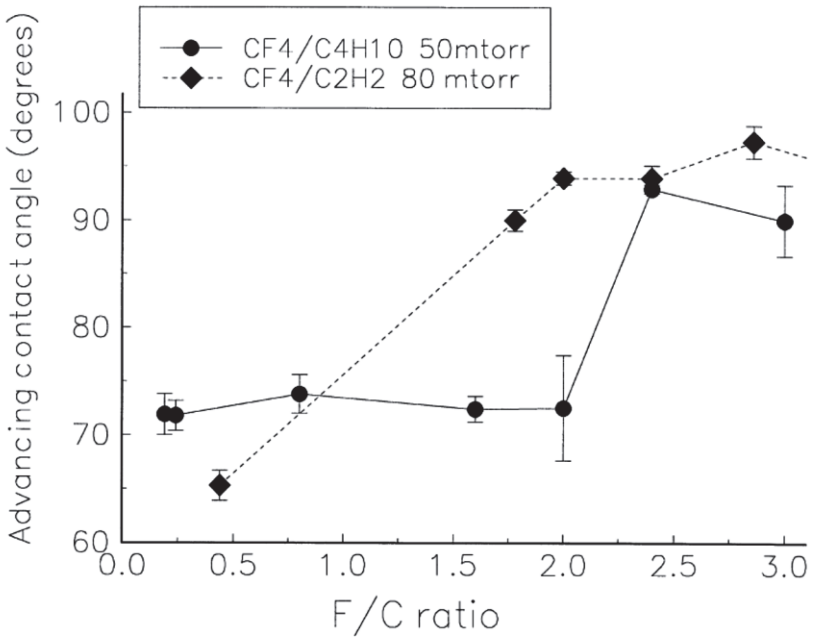


Figure 26 - Evolution de l'angle de mouillage d'une couche de DLC fluoré en fonction du ratio fluor/carbone de la couche pour un mélange de gaz CF_4/C_4H_{10} (cercle) et un mélange de CF_4/C_2H_2 (losange).

L'angle de mouillage de l'eau passe d'environ 70° à plus de 90° pour des taux de F/C de 2.5-3. Le but étant d'obtenir une couche la plus hydrophobe possible, l'utilisation d'un mélange de CF_4/C_2H_2 semble le plus efficace.

iii. Silanes/siloxanes

Le dépôt de silanes ou siloxanes par CVD permet de déposer des couches de type SiOC très proches des silicones. Ces matériaux possèdent de très bonnes propriétés hydrophobes.

Marchand *et al*. ont présenté le dépôt par plasma atmosphérique de SiOC en utilisant le tétraméthylsilane comme précurseur. Cette couche est très hydrophobe bien que légèrement rugueuse. Peu importe la puissance du plasma utilisée, la couche est super hydrophobe grâce à la présence d'atome de fluor. La Figure 27 présente l'angle de contact d'une couche en fonction de la puissance du plasma utilisé.

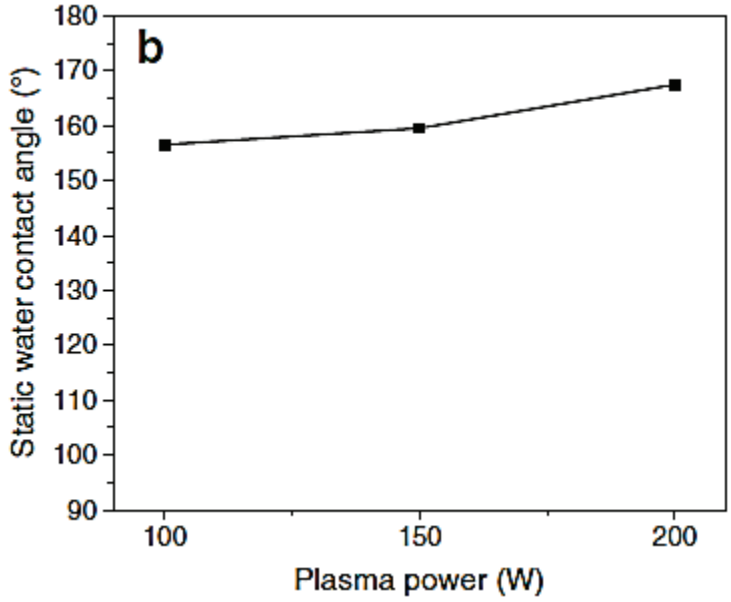


Figure 27 - Angle de contact de l'eau sur une couche de HMDSO déposée par plasma en fonction de la puissance utilisée.

Wavhal *et al*. ont mesuré l'énergie de surface de couches de HMDSO déposées par plasma, elles présentent une énergie de surface de 22,5 mJ/m² avec une composante polaire d'environ 0,5 mJ/m² caractéristique de l'hydrophobie du revêtement [28]. Des couches déposées en présence d'oxygène présentent des comportements différents. En effet l'énergie de surface triple avec une partie polaire bien plus élevée (au environ de 60 mJ/m²). Il faut donc, pour avoir une couche de HMDSO ayant de bonnes propriétés, la préparer en milieu inerte, toute trace d'oxygène pouvant générer un comportement plus hydrophile (passage d'environ 0,5 mJ/m² à 60 mJ/m²).

La littérature présente beaucoup de brevets traitant du dépôt de silanes et siloxanes et vantent leurs propriétés hydrophobes [58–61].

Au-delà de ces différentes couches, il est ensuite important de caractériser leur évolution lors d'un vieillissement simulant le stockage. C'est le sujet central de ces travaux, la compréhension de l'évolution des couches en électromouillage.

III. Méthode d'analyse et de compréhension du vieillissement

L'analyse des couches neuves et vieillies se fera autour de deux hypothèses principales : une modification physique de l'adhérence entrainant l'apparition de poches entre les couches et une modification chimique de la composition à la surface de la couche supérieure. Ces deux vieillissement

se caractériseront par l'apparition d'un hystérésis d'angle de contact et un angle de mouillage initial différent.

1. Modifications physiques

L'adhérence est un problème central dans la plupart des domaines : dès lors que l'on étudie un film sur substrat, il doit présenter une cohésion et une résistance mécanique avec ce dernier.

Pour cela, plusieurs études complètes ont été relevées dans la littérature sur l'évolution de l'adhérence d'un matériau en milieu humide [27,62,63].

Comrie *et al.* ont caractérisé l'évolution d'adhésifs époxy dans une atmosphère humide à 70°C et comparent les résultats entre une adhérence purement mécanique (gravure de l'aluminium) et l'ajout d'un promoteur d'adhérence (un joint siloxane). Les systèmes, une fois assemblés, ont été mis à vieillir dans l'eau à 70°C. Des essais mécaniques ont, ensuite, été réalisés puis les zones arrachées sont observées au MEB.

La Figure 28 montre la charge lors de la rupture du système en fonction du temps de traitement. L'adhérence n'est pas améliorée par le siloxane en conditions humides. De plus, les deux systèmes évoluent de la même manière montrant l'absence d'amélioration par l'utilisation du promoteur d'adhérence.

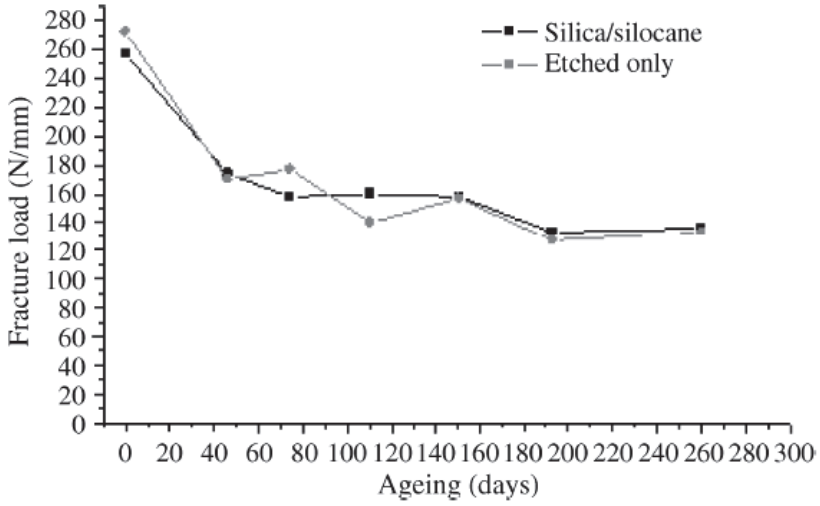


Figure 28 - Charge à la rupture (en N/mm) en fonction du temps de vieillissement en milieu humide pour le système gravé (courbe claire) et le système avec promoteur d'adhérence (courbe foncée) [62].

Les clichés MEB des systèmes avec promoteur d'adhérence sont présentés en Figure 29. Seul l'exemple avec le siloxane est étudié ici afin de montrer l'intérêt du MEB et des essais mécaniques pour la caractérisation d'une interphase/interface entre deux matériaux collés.

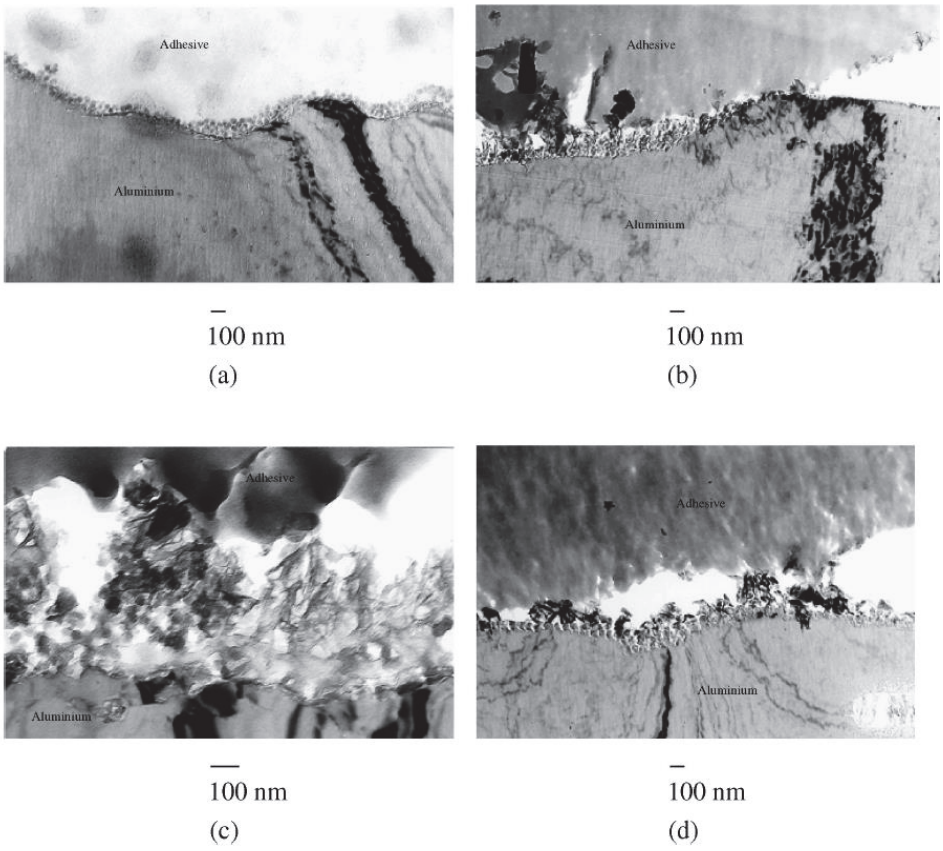


Figure 29 - Vues en coupe de l'interface métal-adhésif, dans le cas des joints siloxanes, avant vieillissement (a), après un traitement de 62 jours (b), 109 jours (c) et 145 jours (d) [62].

Le système (a) présente une interphase cohésive entre l'aluminium et l'époxy. Dès 62 jours (b), l'humidité a commencé à endommager l'interphase siloxane : la couche est gonflée, elle s'hydrate. Plus le système est exposé, plus l'interphase s'hydrate jusqu'à 145 jours (d) où la défaillance d'adhérence se produit au niveau de l'interfaces entre l'adhésif et la couche promotrice d'adhérence.

Les images MEB (figure 26) viennent enrichir les données recueillies par l'essai mécanique : la rupture se fait par gonflement du promoteur, au niveau de l'interface, entre la couche de prétraitement et l'adhésif.

Rushforth *et al*. ont étayé ces résultats en montrant aussi l'évolution de l'interface entre une couche d'une résine époxy et un substrat d'aluminium en milieu humide [64]. Le but principal de cette publication étant de montrer la viabilité d'une méthode de renforcement de l'interface par un promoteur d'adhérence à base de silane censé améliorer l'adhérence. Une fois la couche d'aluminium traitée par le composé silané, l'adhésif étudié a été déposé. Les couches d'époxy ont été testées par cisaillement puis les faciès de rupture ont été observés au MEB.

La Figure 30 présente l'évolution de la contrainte maximale supportée par essai de fatigue en fonction du milieu (humide ou sec).

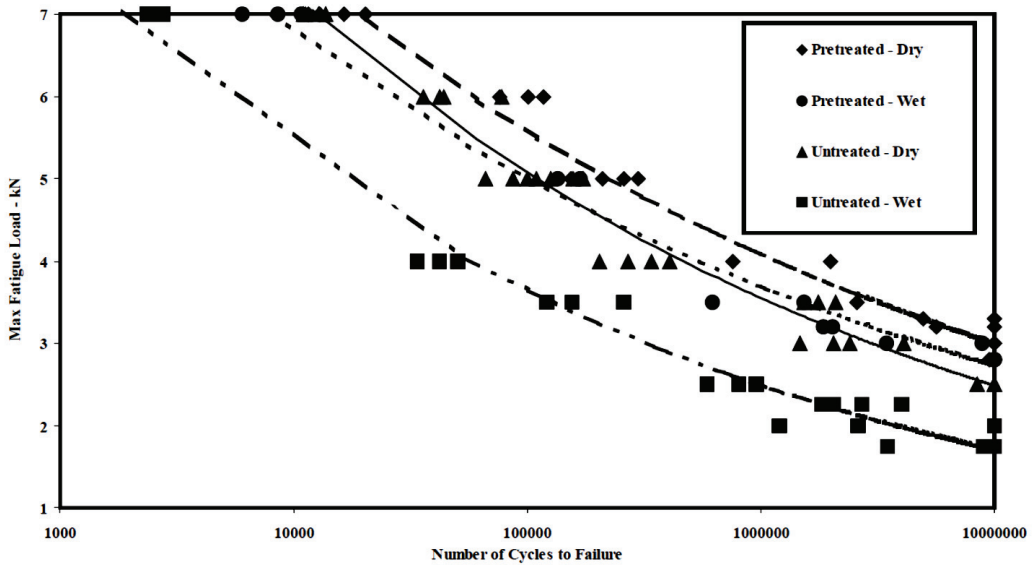


Figure 30 - Nombre de cycles de fatigue avant la rupture en fonction de la charge maximale lors de la rupture pour des couches de résine époxy sur de l'aluminium en fonction du milieu et d'un prétraitement : traité et sec (losange), traité et humide (cercles), non-traité et humide (carré) [64].

La couche non-traitée laissée en milieu humide présente les caractéristiques les moins bonnes avec une résistance d'environ 7 kN après 2000 cycles et une rupture autour de 1,6 kN après 10 millions de cycles de fatigue. L'humidité ambiante a donc un impact non négligeable sur la cohésion des couches polymères : un milieu sec augmentera la durée de vie des dispositifs en utilisation. Ces résultats ont été appuyés par des clichés MEB des couches rompues présentés en Figure 31.

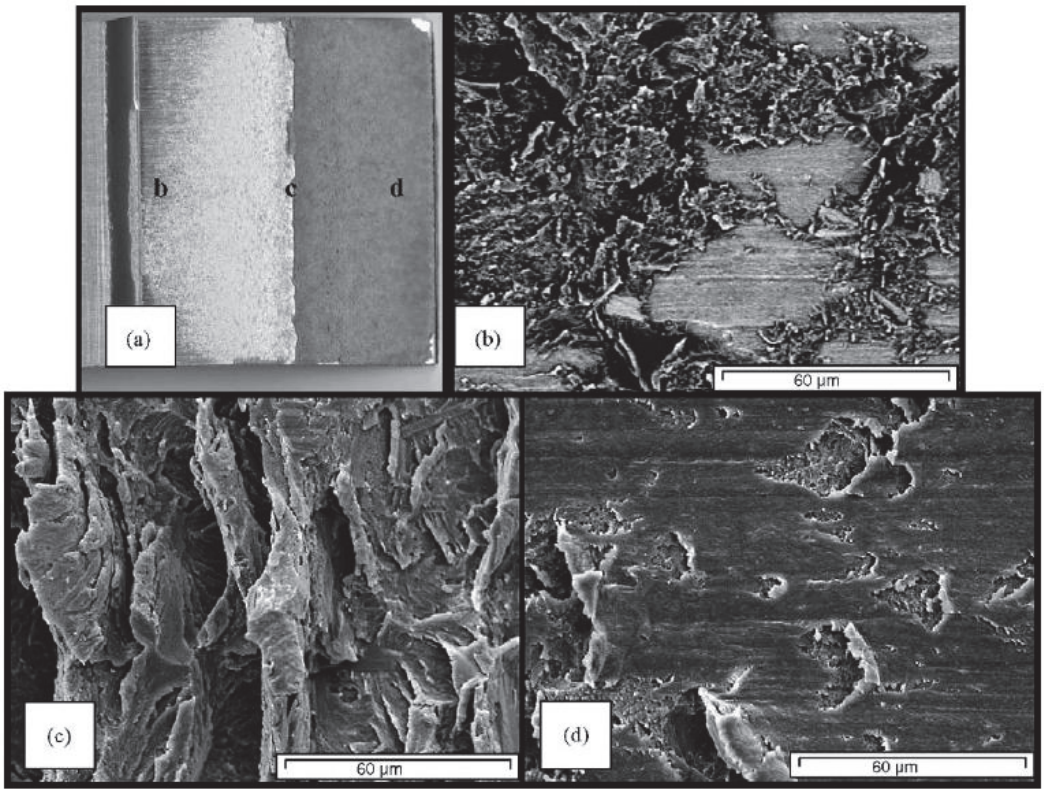


Figure 31 - Clichés MEB de la zone d'arrachement de l'adhésif sur l'aluminium prétraité. L'image (a) montre les zones de prise de vue, (b) zone de rupture interfaciale entre l'aluminium (zones claires) et l'adhésif (zones foncées), (c) ruptures cohésives dans l'adhésif et (d) rupture dans l'adhésif hors de la zone de cisaillement [64].

On peut voir qu'il y a un arrachement localisé en différents points entre l'aluminium et l'adhésif impliquant une mauvaise adhérence entre la colle époxy et l'aluminium. L'essai mécanique par cisaillement a endommagé la couche d'adhésif (Figure 31.b) qui s'est rompue en son sein.

En résumé, des essais mécaniques couplés à des observations MEB associés ou non à des caractérisations XPS semblent d'intérêt pour d'étudier l'adhérence d'un film à son substrat. Ce protocole d'analyse qui semble être un standard dans le domaine d'étude de l'évolution de l'interface de couches en milieu humide, sera utilisé dans la suite de la thèse.

2. Modifications chimiques

L'extrême surface d'une couche est une zone compliquée à étudier. En effet, les méthodes d'analyses chimiques par EDS ou IR classiques sondent une épaisseur de quelques microns non représentative de l'extrême surface. Par ailleurs, la spectroscopie des pertes d'énergie est une technique d'analyse intéressante mais qui nécessite une préparation préalable assez complexe (microtomie). Les techniques XPS et Tof-SIMS sont deux autres méthodes spécifiquement dédiées à

l'extrême surface mais ces deux méthodes ne sont pas triviales et nécessitent un équipement performant et couteux.

a. Mesure de l'énergie de surface

La mesure de l'énergie de surface a été introduite par Girifalco *et al.* d'un point de vue théorique [65]. Leurs travaux ont montré comment calculer l'énergie libre de surface et l'énergie interfaciale par dérivation directe de l'équation des tensions interfaciales. Ces travaux ont servi de base à beaucoup d'avancées dans des domaines aussi variés que l'adhérence [66], l'optique, la biologie [67,68] …

La méthode la plus utilisée afin de déterminer la polarité de surface d'une surface est basée sur la méthode Owens, Wendt, Rabel et Kaelble (OWRK) [69,70]. Elle repose sur deux équations :

- L'équation d'Young donnant l'angle de contact d'un liquide à l'équilibre des forces interfaciales au point triple entre la surface (solide), la goutte (liquide) et sa vapeur (gaz) (9) :

$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l cos\theta_l$ (9)

- L'approximation Owen, Good et Girifalco basée sur les interactions dispersives et polaires décrivant la tension interfaciale (entre le solide et le liquide) en fonction des tensions surfaciques individuelles (10) :

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \text{ (10)}$$

Afin de déterminer les composantes (polaire et dispersive) de la couche sondée, les équations (9) et (10) sont combinées puis l'équation obtenue est linéarisée (11) de la forme Y=AX+B :

$$\frac{\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}(1 + cos\theta_l) = \sqrt{\gamma_s^p}\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} = X \times \sqrt{\gamma_s^p} + \sqrt{\gamma_s^d} \text{ (11)}$$

Où $X = \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}}$ et $Y = \frac{\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}(1 + cos\theta_l)$.

À partir de cette équation, on peut extraire la partie dispersive de l'énergie de surface qui correspond à l'ordonnée à l'origine au carré et la partie polaire avec la pente au carré.

La partie polaire permet de mettre en évidence la présence ou non de groupements pouvant interagir par liaison hydrogène, comme les groupements hydroxo ou oxo, qui augmentent

grandement la partie polaire. En revanche, les alcanes présentent une partie polaire le plus souvent nulle. La partie dispersive renseigne sur la composition atomique des molécules sondées. Les alcanes, pour rester sur cet exemple, sont souvent peu dispersifs car composé seulement d'atomes de carbones et d'hydrogènes.

La caractérisation d'une couche par cette méthode reste cependant très dépendante des pollutions et autre artefacts de mesure. Il est donc indispensable de la rendre reproductible et donc normalisée. Le plus de mesures seront faites, au mieux la précision de la mesure sera. De plus, la méthode étant très sensible aux états de surface (comme présenté pour l'hystérésis et sa dépendance aux modifications de surface I. 2.) il est impératif de changer d'échantillon toutes les trois mesures sous peine de déposer une goutte d'un liquide 1 sur une surface polluée par un liquide 2, modifiant ainsi l'angle mesuré.

Cette technique de caractérisation de l'évolution de la surface est une méthode qualitative, elle ne donne qu'un aperçu de la modification de la couche et permet de valider le vieillissement ou non de la couche. Des méthodes plus précises peuvent être utilisées afin de caractériser les fonctions en présence telles que l'infra-rouge, l'XPS ou encore le TOF-SIMS.

b. Infrarouge

L'infrarouge est la méthode la plus simple quand il s'agit d'étudier la chimie d'une couche.

En 1998, Schmitt et Flemming présente le principe de l'infrarouge à transformée de Fourier appliquée aux matériaux [71] (ce n'est bien entendu pas la première occurrence mais reste une présentation complète). La surface à étudier est irradiée par des ondes infrarouges : les molécules la composant sont excitées et vibrent. Ces vibrations modifient le moment dipolaire des molécules visibles à l'infrarouge. On peut distinguer plusieurs types de vibration en fonction de l'énergie et l'angle des liaisons composant la molécule. Pour identifier des composés, les bandes de vibration entrainées par les vibrations sont corrélées à une fonction ou à une liaison propre (liaison C-C, C-O, C=O …). Dans la gamme de 1500 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} on retrouve les groupes fonctionnels : liaisons doubles ou triples, carboxyle … En dessous de 1500 cm^{-1}, c'est la zone d'identité de la molécule étudiée : on retrouve les bandes de déformation, de torsion …

La technique infrarouge est avantageuse par sa simplicité de mise en œuvre et sa disponibilité, il est en effet possible d'obtenir des spectres en quelques minutes pour des informations très précises. Elle n'est cependant pas toujours adaptée à des couches fines comme celles présentées dans ce manuscrit. En effet, la profondeur sondée avoisine quelques microns [72].

Touzin *et al*. ont étudié l'impact de l'eau sur des polymères fluoro-carbonés déposés par plasma sur des substrats en acier. Une fois la couche de polymère déposée, elle est vieillie dans de l'eau dé-ionisée à 37°C (ces couches sont destinées à être utilisées dans le corps humain comme *stents*).

Les spectres FTIR du système étudié neuf et ceux vieillis 1 semaine, 2 semaines, 3 semaines et 4 semaines sont présentés en Figure 32.

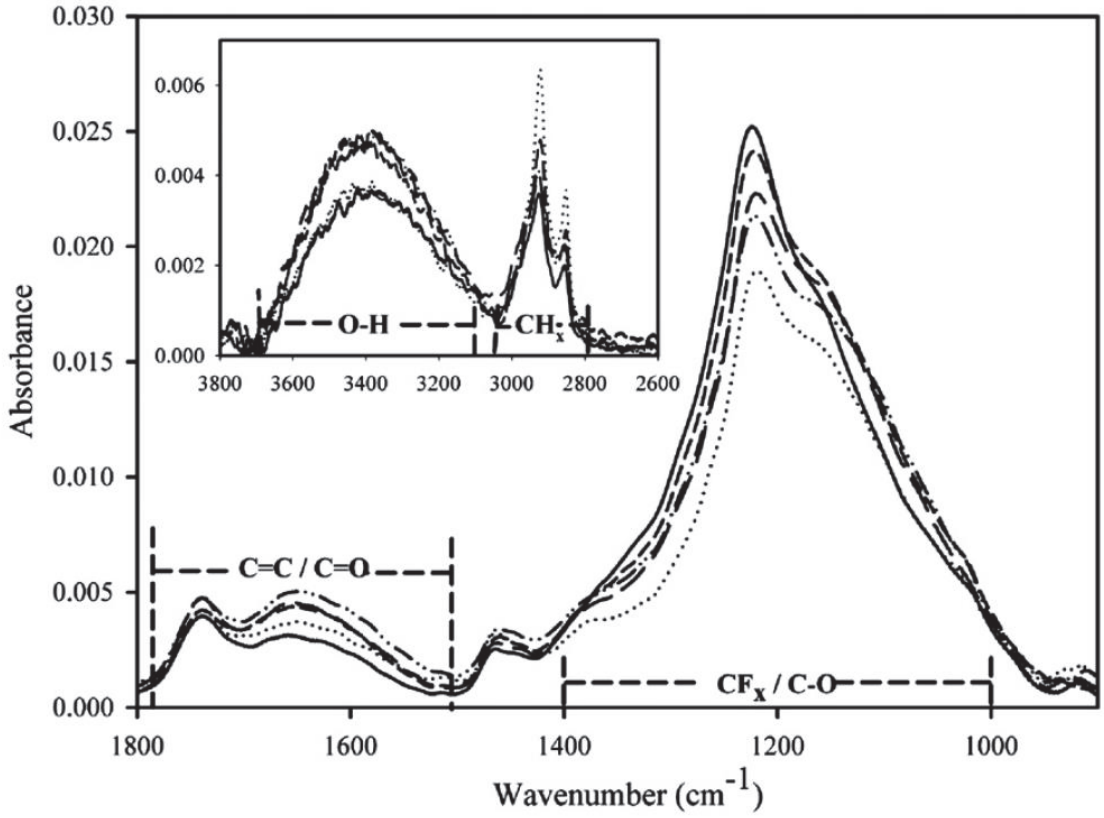


Figure 32 - Infrarouge à transformée de Fourier des couches minces fluoro-carbonées : neuf (—), une semaine (…), deux semaines (- - -), trois semaines (—··—) et 4 semaines (– – –).

La signature d'un revêtement type Téflon© se divise en 4 parties : une bande large correspondant aux vibrations des liaisons C-F ou C-O simple (entre 1000 et 1400 cm^{-1}), une bande de plus faible amplitude correspondant aux vibrations des liaisons doubles C=C ou C=O (entre 1500 cm^{-1} et 1800 cm^{-1}), des bandes fines peu intenses entre 2800 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} correspondantes aux bandes de vibration des liaisons C-H et enfin les bandes de vibration de l'eau absorbée sont visibles entre 3100 et 3700 cm^{-1}.

On peut noter qu'après vieillissement, la quantité de liaisons C-F diminue : le pic à 1200 cm^{-1} est moins intense après tous les vieillissements. Cependant, si l'intensité de la bande est minime après 1 semaine, elle ré-augmente avec le temps de vieillissement qui avance. Il s'agit du résultat de deux phénomènes opposés qui se compensent : la diminution de l'intensité de la bande de vibration de la

liaison C-F (due à leur disparition) et au même nombre d'onde l'augmentation de l'intensité de la bande de vibration attribuée aux liaisons C-O, liées à l'oxydation de la couche. Les signaux liés aux bandes de vibration des doubles liaisons CO, et aux liaisons OH augmentent aussi après vieillissement, confirmant l'oxydation du film téflon©. Enfin, les bandes de vibrations CH diminuent en intensité signifiant encore le vieillissement de la couche lié à l'eau.

Cet exemple relevé de la littérature montre bien l'efficacité et la quantité d'information fournie par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Si elle reste une technique de choix, simple et rapide pour la caractérisation de couche de polymère, il est parfois, difficile d'en extraire des quantifications précises. L'XPS et le TOF SIMS sont deux méthodes quantitatives, elle nécessite plus d'équipements et de moyens mais les informations collectées sont de meilleures qualités.

c. *XPS et TOF SIMS*

Lorsqu'il est nécessaire d'étudier une interface (adhérence, vieillissement, dépôt, fonctionnalisation …) l'XPS se pose comme une méthode de choix [73–76].

L'XPS [77] est une méthode d'analyse élémentaire totale sondant quelques 5 – 10 nm et donne des informations sur les liaisons chimiques entre les atomes. La surface à caractériser est ionisée avec des rayons X, les effets de cette ionisation sont ensuite caractérisés.

L'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron excité, l'électron est donc éjecté de l'atome avec une énergie égale à la différence entre l'énergie du photon émis et l'énergie de liaison de l'électron :

$$E_b = h\upsilon - E_k$$

où E_b est l'énergie de liaison de l'électron, E_k l'énergie cinétique de l'électron mesurée par l'instrument et hv l'énergie du photon émis. Les énergies sont exprimées en électron volts (eV) et grâce à l'énergie de liaison, on peut remonter à l'atome dont a été arraché l'électron en utilisant des tables de données de la littérature. C'est une méthode rapide, efficace, non destructive et quantitative. Cependant, la zone d'analyse reste large (quelques mm²), les analyses doivent se faire en ultra vide afin de ne pas être faussées (gaz environnants) et l'appareillage est couteux. L'épaisseur sondée ne dépasse pas quelques nanomètres. C'est une technique très bien adaptée à l'analyse de surface. On retrouve dans la littérature des articles faisant état de l'efficacité de l'XPS pour étudier une surface et d'éventuelles modifications apportées à celle-ci.

Briggs *et al*. ont caractérisé l'amélioration de l'auto-adhérence (et donc l'augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface) d'un polyéthylène basse densité par action d'un traitement (décharge et ajout de groupements fonctionnels) [78]. Ils ont décrit ensuite les interactions et groupements fonctionnels nécessaires pour augmenter le pouvoir d'adhérence d'une couche : seuls quelques groupes fonctionnels polaires (-OH alcool, carboxylique …) sont nécessaires afin d'augmenter l'adhérence. Ces groupements sont caractérisés par XPS faisant un parallèle entre l'angle de contact, différentes améliorations et la force nécessaire à la dé-adhérence (Tableau 4).

Tableau 4 - Films de LDPE traités par des promoteurs d'adhérence. Les résultats XPS du carbone et l'oxygène, l'angle de contact associé et la force d'arrachement de deux couches auto-adhérées sont présentés [78].

Treatment	C ls (3×10^4)	O ls (10^4)	Cl 2p3/2 (10^3)	Ti 2p3/2 (3×10^3)	Water contact angle		Peel strength (g/25 mm)
					θ_a	θ_r	
None	–	–	–	–	104	96	0
DT	20.4	12.8	–	–	68	63	220
DT-TAA	19.4	12.7	–	11.6	86	73	393
DT-CAC	20.0	11.4	7.9	–	90	87	12
DT-CAC-TAA	18.0	10.6	8.2	11.8	79	73	283

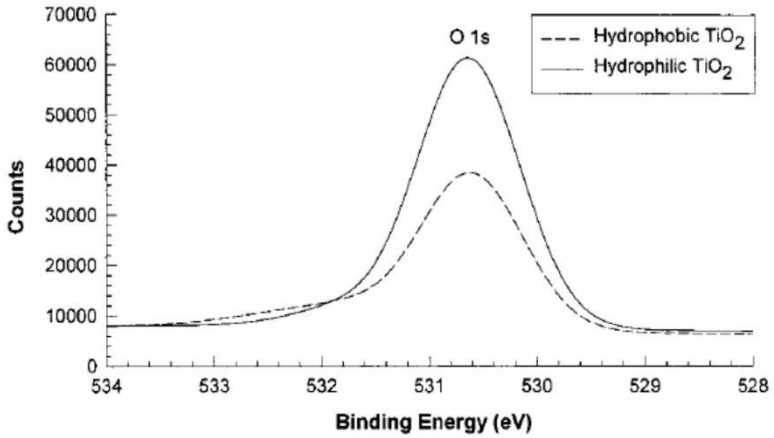
Dans le Tableau 4, on peut voir une tendance qu'ont les surfaces traitées à mieux adhérer entre elles. La force d'adhérence des couches ne semble pas corrélée directement avec l'angle de contact de l'eau sur la surface.

Un autre exemple d'utilisation d'XPS afin de caractériser la surface d'un revêtement a été faite par Erdem *et al*. [75] sur un système plus compliqué : la fonctionnalisation de nanoparticules de TiO_2 encapsulées dans le trimethoxy-octyl-silane hydrophilisé (car les silanes sont par nature hydrophobes). L'évolution des quantités d'oxygène et de groupements hydroxyles est quantifiée par XPS et deux types de revêtements sont étudiés, un revêtement hydrophile (P25) et un revêtement hydrophobe (T805). Grâce à l'XPS , les auteurs ont été capables de quantifier et de comparer les pourcentages atomiques dans les deux types de couche [75]. L'XPS permet de mettre en évidence la formation de liaisons covalentes entre les particules de titane et le composé T805 et la composition des particules (Tableau 5).

Tableau 5 - Composition élémentaire des particules de Titane P25 (hydrophile) T805 (hydrophobe) mesurées par XPS [75].

			Ti eV		O 1s eV		
sample	C eV	Si eV	Ti $2p_{1/2}$	Ti $2p_{3/2}$	bulk O^{2-}	OH	Si−O−Ti
P25			459.36	465.28	530.64	531.86	
fwhm					1.12	1.14	
mix					0.94	0.40	
T805	285.10	102.55	459.33	465.28	530.61	531.80	532.49
fwhm					1.11	1.14	1.5093
mix					1.0	0.46	0.2

Il est aussi montré la présence de groupements hydroxyles en surface pour les deux composés caractérisés grâce au pic de l'oxygène (Figure 33).



	O 1s					
sample	O^{2-} %	OH %	Ti−O−Si %	Ti 2p %	Si 2p %	C 1s %
P25	60.16	4.65		35.19		
T805	38.98	6.02	3.989	20.49	3.44	27.08

Figure 33 - XPS du titane centrée sur le pic de l'oxygène [75].

Basé sur l'aire des pics, il est possible de remonter aux quantités relatives de groupements hydroxyles dans les particules. On peut donc les comparer : les ratios sont très similaires.

L'XPS permet d'étudier la chimie de la couche et de mettre en évidence les modifications d'une couche à l'autre.

Enfin, nous avons fait appel à une dernière méthode afin de caractériser la surface d'un matériau : le TOF SIMS.

Le principe du TOF-SIMS a été introduit par Patrick Bertrand et Weng Lu-Tao [79] en 1996. La méthode « time of flight » (TOF) repose sur la séparation d'ions de même énergie par leur masse. Le principe du SIMS (spectromètre de masse à ion secondaire) seul, consiste à produire de brèves pulsations d'ions secondaires qui viennent bombarder la surface. Des éléments secondaires chargés

se détachent de la couche analysée et sont accélérés par l'application d'une tension constante. L'analyse se fait en deux temps : une analyse pour les ions positifs et une analyse pour les ions négatifs. On peut mesurer sur un détecteur leur point de chute et ainsi séparer les éléments émis par leur masse. La technique TOF SIMS peut être utilisée en complément de l'XPS pour caractériser la surface d'une couche à très faible profondeur [29,80,81] (quelques nanomètres). Plusieurs exemples dans la littérature montrent l'intérêt d'une telle technique pour la caractérisation de couche et leur comparaison avant et après modification (vieillissement, promoteur d'adhérence …).

Viornery *et al*., ont traité des modifications de surface de l'oxyde de titane pour améliorer l'adhérence de ce dernier lorsqu'il été utilisé dans la chirurgie et l'implantation dentaire. Divers dérivés de l'acide phosphonique ont été synthétisés puis greffés à la surface du Titane. Ces dépôts ont ensuite été caractérisés par XPS et TOF-SIMS [80] avant et après un protocole standard de vieillissement reproduisant les conditions du corps humain (HBSS) et visant à déposer du phosphate de calcium, composante principale des os. La méthode TOF SIMS a révélé la formation de liaisons Ti-O-P caractéristiques d'une cohésion de l'os reformé et du disque de Titane fonctionnalisé.

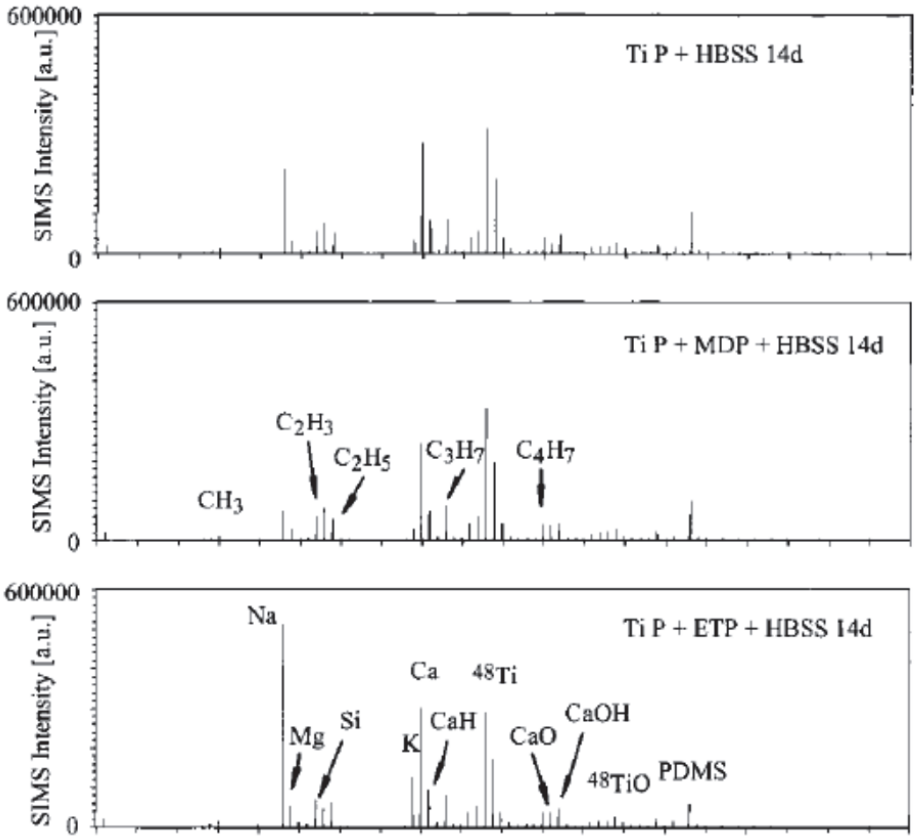


Figure 34 - TOF SIMS de disques de Titane plongés dans la solution HBSS pour 14 jours (en haut), modifié puis plongé dans la solution HBSS pour 14 jours (milieu et en bas).

La Figure 34 met bien en évidence les modifications résultant du traitement : il y a beaucoup plus de pics liés aux tissus osseux (calcium, potassium …) dans le cas du traitement avec l'acide tétra-phosphonique.

La méthode TOF SIMS permet de caractériser la couche d'un point de vue élémentaire et moléculaire : c'est donc une méthode de choix pour caractériser des couches vieillies.

Ces méthodes de caractérisation de surface sont performantes pour une étude qualitative et quantitative de l'extrême surface. Les couches vieillies étudiées dans le cadre de mes travaux de thèse seront donc caractérisées par les méthodes suivantes :

- Mesure de l'énergie de surface à un et deux liquides ;
- IR
- TOF-SIMS
- XPS
- Test d'arrachement + MEB

Toutes les études ne seront cependant pas faites systématiquement.

Une fois le vieillissement caractérisé et la compréhension des mécanismes impliqués, la deuxième partie de ce manuscrit prend tout son sens. Elle consiste à la mise au point d'une nouvelle couche idoine pour l'électromouillage et adaptable au processus de dépôt en lentille liquide.

Chapitre 2 : Méthode de mesure de l'énergie de surface à deux liquides

Antérieurement aux travaux présentés dans ce manuscrit, les chercheurs de Varioptic ont déposé des films minces sur des lentilles liquides et ont observé après vieillissement à 100°C, l'apparition d'un comportement hystérétique : les couches se détériorent. La compréhension du mécanisme de vieillissement devrait permettre de l'éviter et d'améliorer la fiabilité des lentilles. C'est l'objectif de ce deuxième chapitre. La méthode la plus simple pour caractériser l'altération des propriétés d'une surface utilisée en électromouillage réside dans sa polarité de surface. En effet, elle détermine l'angle de contact et l'hystérésis en fonction du couple de liquide utilisé : il est impératif de l'étudier et de la comprendre. La méthode la plus simple correspond à la mesure de l'énergie de surface. Cependant, cette méthode standard de mesure de l'énergie de surface, dite à un liquide, pose des problèmes lorsque l'on traite de couches à faible, voire très faible partie polaire. En effet, les revêtements utilisés présentent une partie polaire très faible avant vieillissement (partie polaire du parylène C : 0.5 mJ/m², Cytop® : 0.25 mJ/m² et Fluoropel® : 0.01 mJ/m²) qui est souvent incluse dans l'erreur relative de la mesure. De plus, la forme de l'électromouillage utilisée dans les travaux présentés, requiert deux liquides : une méthode plus proche est donc nécessaire. L'équation de Young donne l'énergie de surface d'une couche en fonction de l'angle de contact du liquide sur cette surface (équation A) [69,82]:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l cos\theta_l \text{ (A)}$$

A partir de l'équation (A) et sur la base des articles de Owens *et al.* et Kaelble *et al.*, l'hystérésis peut être directement corrélée à l'évolution de la partie polaire d'une couche.

Après vieillissement, les couches montrent des modifications de l'énergie de surface et plus précisément de leur partie polaire. Devant le peu d'impact du traitement sur la couche de Fluoropel® mesurée à l'aide de la méthode à un liquide et l'erreur relative de la mesure incluant très largement la valeur elle-même, il devient impératif de s'appuyer sur une nouvelle méthode permettant de réduire considérablement l'erreur de mesure impliquant des mesures de faible polarité de surface. Les possibilités de mesure sont considérablement augmentées puisque le milieu environnant ne se limite plus qu'à l'air mais à tous les liquides tant que le couple liquide environnant/goutte a une tension interfaciale mesurable.

Cette partie du manuscrit traite de la mise au point d'une nouvelle méthode de caractérisation de l'énergie de surface basée sur une méthode à deux liquides. Elle reprend la méthode et les

approximations faites par Fowkes, Good et Girifalco pour déterminer la tension d'interface entre deux milieux, en les appliquant à l'équation de Young dans le cas d'une goutte d'un liquide reposant sur une surface solide, et environnée par un deuxième liquide non miscible. On traite ici d'une goutte de liquide de type apolaire (une huile), reposant sur une surface à caractériser, dans de l'eau. Elle utilise le fait que la mouillabilité des huiles sur une surface dans un liquide polaire est extrêmement dépendante de la polarité de la surface : il avait été démontré qu'une surface dont la composante polaire de l'énergie de surface est supérieure à 1mN permet difficilement de trouver une huile ayant un angle de contact inférieur à 20° dans un liquide polaire[2]. L'idée a donc été de prendre le problème inverse, c'est-à-dire que si le mouillage à deux liquides est si sensible à la polarité de surface, il devrait permettre de la mesurer avec plus de précision. Pour cela nous avons donc linéarisé l'équation de Young appliquée à deux liquides de la même façon que selon la méthode OWKR appliquée à un seul liquide, et avons comparé statistiquement les résultats selon les deux méthodes, de façon à démontrer l'accroissement de la sensibilité de notre mesure.

Les résultats correspondant à cette nouvelle méthode appliquée aux couches présentées lors de ces travaux sont décrits dans l'article qui suit. C'est un article publié dans la revue « Physical Chemistry and Chemical Physics » par la Royal Society of Chemistry, en 2017.

(DOI : 10.1039/C6CP07392A ; Phys. Chem. Chem. Phys., 2017,19, 3214-3218)

Please do not adjust margins

Physical Chemistry Chemical Physics

ARTICLE

Two liquids wetting properties as a surface polarity probe for hydrophobic coatings

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

G. Bonfante[ab], S. Chevalliot[a], B. Toury[b], B. Berge[a], M. Maillard[a†]

A model describing a non-polar liquid spreading on a surface within a polar medium is described theoretically, according to Fowkes Good and Girifalco approximations on interfacial tension. We demonstrate both theoretically and experimentally that surface polarity measurements using contact angle from two immiscible liquids minimize drastically the measurement error. The present method has been successfully applied to various substrates of variable polarity and overall surface energy. We also demonstrate that this method allows a direct measurement of surface sensitivity to pH.

[a] *Varioptic, Parrot SA Bâtiment Tony Garnier, 24 rue Jean Baldassini, 69007 Lyon, France*
[b] *Université de Lyon, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, CNRS-Université Lyon 1 43 bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne, France E-mail: mathieu.maillard@univ-lyon1.fr*

†Electronic Supplementary Information (ESI) available: sample preparation (S1) reference liquids (S2) interfacial tension calculation (S3) and uncertainties calculations (S4) See DOI: 10.1039/x0xx00000x

This journal is © The Royal Society of Chemistry 20xx

Please do not adjust margins

Introduction

Surface energy and more specifically introduction of polar and apolar components by Fowkes[1,2] in the 50's have been a breakthrough in the understanding of not only liquid wettability but also more complex systems implying a competition of spreading or adhesion of two or more compounds[3] on a surface due to a hydrophilic - lipophilic balance between compounds. A fairly large scientific and technologic domain concerning non adhesive coatings relies on reliability of non-polar coatings like Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) or optical coatings. Adhesion of proteins and living cells[4] in organisms are also related to adhesion in a surrounding medium[5–7]. This has been made possible by an extended theoretical work from the Young's equation[8] in the early 19th century to more recently the establishment of the method[9,10] from Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK), measuring contact angle from at least two liquids of known surface tension, and having a large chemical difference in terms of polarity. This method is, now, widely used and very well adapted for most surfaces. It is based on the contact angle measurement of one liquid surrounded by its vapor, but consequently it does not mimic exactly the situation where adhesion or spreading from one element occurs in a condensed medium. In this case, spreading is a competition between two compounds chemical affinity with a surface. Also, measuring contact angle from a non-polar liquid in absence of water, does not take into account specific interactions of aqueous or polar medium with the substrate of interest. In particular, it cannot take into account that surface somehow reacts with one of the liquid phase, by pH-dependent proton exchange, surfactant adsorption or material swelling for instance[11]. Some alternative method[2] using contact angle hysteresis[12] and electron donicity[13] have been developed, in particular for biological interactions, but are also limited to low surface energy since they imply only one liquid spreading at a time, on a surface.

Theory

The most standard method for determination of surface energy and surface polarity is based on Owens, Wendt, Rabel and Kaelble (OWRK) method[9,10]. This method relies on Young's equation combined with Owen, Good and Girifalco approximation. Young's equation describes contact angle θ_l from a drop of liquid l at equilibrium of interfacial forces at the triple line between a supporting solid, the liquid and its vapor: $\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l cos\theta_l$ (1) with γ_s, γ_{sl} and γ_l the surface energy, solid-liquid interface tension and liquid-vapor surface tension. Owen, Good and Girifalco approximation is based on dispersive and polar interactions, and describing interfacial tension as a function of individual surface tensions:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (2)$$

With γ_l^p and γ_l^d corresponding to polar and dispersive components from liquid surface tension and γ_s^p and γ_s^d corresponding to polar and dispersive components from surface energy. Combining equations 1 and 2 leads to a linearized equation as a function of both polar and dispersive components from surface energies:

$$\frac{\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}(1 + cos\theta_l) = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p}\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}} = X \times \sqrt{\gamma_s^p} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (3)$$

leading to a linear equation Y=AX+B with $X = \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\sqrt{\gamma_l^d}}$ and $Y = \frac{\gamma_l}{2\sqrt{\gamma_l^d}}(1 + cos\theta_l)$.

In this equation the square root of polar and dispersive surface energy components correspond to the slope and y-intercept of the affine function, respectively.

Increasing the number of measurements, further improves accuracy of polarity measurements but substrates can be sensitive to probing liquids. In addition, it is sometimes required to use a fresh sample for each measurement because a previous liquid deposition can influence the next measurement, which makes it more complex in terms of sample reproducibility. Increasing the required number of measurements obviously makes it also more difficult for a routine test in industrial applications. This method is also limited to low surface energies, since liquids having a lower surface tension than supporting substrates are in a total spreading situation according to Zisman law[14], which of course prevents from any surface polarity measurement on high surface energy substrates.

Experiments

One and two liquids contact angle measurements have been performed on a Kruss easydrop® goniometer and contact angle has been measured with the associated software Drop Shape Analysis using water[15], decane[16], octane[16], diodomethane[17], ethylene glycol[18,19], and bromonaphtalene[18] as reference liquids. Aqueous solutions of variable pH have been obtained diluting hydrochloric acid and sodium hydroxide in ultra-pure water. In the present work, we used Parylene C coatings[20] and SiOC, covered or not with fluorinated coatings of Cytop and fluoropel as substrates (see samples preparation in ESI S1). Each surface is tested with at least three different liquids. For each tested liquid, three drops of 3µL are deposited onto the surface, measuring the advancing contact angle in an ambient medium. Since substrates are made of <100> silicon wafer, surface roughness is extremely low (r_a<1nm) and deposition methods for Parylene C and top-coats do not significantly increase roughness[21,22].

Results and discussion

Based on Fowkes, Good and Girifalco approximations and previously published results[14] we develop a predictive model for surface polarity based on two liquids wetting: assuming an oil drop medium (o) surrounded by a polar and immiscible medium (w) standing on a flat surface (s) we can write an extended version of Young's equation: $\gamma_{sw} = \gamma_{so} + \gamma_{ow}cos\theta_{ow}$
In the same way, interfacial tension expressions of γ_{sw} and γ_{so} are injected into the extended Young's equation:

$$\gamma_{ow}cos\theta_{ow} = \gamma_w - \gamma_o + 2\sqrt{\gamma_s^d}\left(\sqrt{\gamma_o^d} - \sqrt{\gamma_w^d}\right) + 2\sqrt{\gamma_s^p}\left(\sqrt{\gamma_o^p} - \sqrt{\gamma_w^p}\right) \quad (4)$$

The liquid-liquid interfacial tension γ_{ow} can be either calculated from the same approximation or measured experimentally. Key point from this model is in equation 4: on first approximation, contact angle is sensitive to surface component difference between oil and polar phases $\left(\sqrt{\gamma_o^{d/p}} - \sqrt{\gamma_w^{d/p}}\right)$ either dispersive or polar. As opposed to the corresponding equation from OWKR's method (eq. 2), this term can eventually be neutralized for liquids having similar dispersive component whereas polarity is intrinsically very different between a polar and a non-polar liquid. According to this, contact angle in two liquids has most of the time a stronger dependency on surface polarity than dispersive component. This effect explains qualitatively why two liquids measurement is intrinsically more sensitive to surface polarity when using a polar and a non-polar liquid.

Now similarly to OWKR method, equation 4 leads to a new linearized equation:

$$\frac{\gamma_{ow}cos\theta - \gamma_w + \gamma_o}{2\left(\sqrt{\gamma_o^p} - \sqrt{\gamma_w^p}\right)} = \sqrt{\gamma_s^d}\frac{\left(\sqrt{\gamma_o^d} - \sqrt{\gamma_w^d}\right)}{\left(\sqrt{\gamma_o^p} - \sqrt{\gamma_w^p}\right)} + \sqrt{\gamma_s^p} = AX + B \quad (5)$$

with $X = \frac{\left(\sqrt{\gamma_o^d} - \sqrt{\gamma_w^d}\right)}{\left(\sqrt{\gamma_o^p} - \sqrt{\gamma_w^p}\right)}$ and $Y = \frac{\gamma_{ow}cos\theta - \gamma_w + \gamma_o}{2\left(\sqrt{\gamma_o^p} - \sqrt{\gamma_w^p}\right)}$

Dispersive and polar components are now given by the square of slope and y-intercept respectively: $\gamma_s^d = A^2$ and $\gamma_s^p = B^2$
The consequence is that polar component γ_s^p now relates to the *y*-intercept from this equation whereas in the one-liquid method it relates to the slope of the affine function.

The reason for this inversion relates to uncertainty: using a reduced coordinate Y divided by a value close or equal to zero, makes the error diverges, so we deliberately choose to divide by polar components difference. Conversely, in the one liquid method, the dispersive component is the divider, for the exact same reason.

In order to compare latter methods, we used various polar and non-polar reference liquids (table S2 in ESI) to measure contact angles on various low polarity surfaces including Parylene C, a high surface energy coating of γ_s=35mN/m (figure 1). We used equation 5 to determine polar and dispersive components from coatings and compared to OWKR method using same coatings or batches of coatings, but measuring one liquid at a time in air. Interfacial tensions between liquids used in the two liquids method are calculated according to equation 2 and given in ESI table S3.

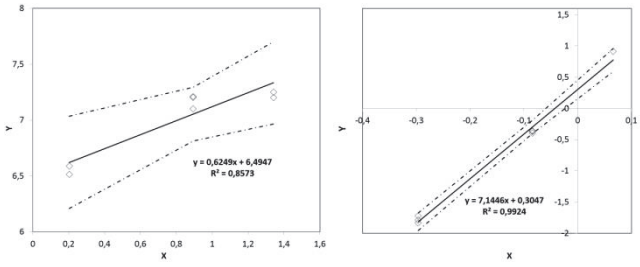


Figure 1: *Linearized coordinates X and Y according to equations 3 and 5 measured experimentally (triangles) on Parylene C according to OWKR method (left) and 2-liquids method (right) with liquids indicated in table S2 and interface tension indicated in S3. On both graphs, full line is the linear regression and dashed line is the confidence interval of 95% according to Student's law.*

OWKR's method is very accurate for moderate or relatively high polar surfaces but has an intrinsic limitation for low polarity coatings where a large error is observed in the determination of slope and polar component consequently.

Based on figure 1, one obvious observation is that we obtain a much better linear estimation of y-intercept and slope with a coefficient of regression r^2=0.97 with 2-liquids compared to r^2=0.62 with the OWKR method.

Estimated standard deviation from slope A and y-intercept B can be made from a statistical analysis[24]: $\hat{\sigma}_{\hat{A}}^2 = \frac{\hat{\sigma}_\varepsilon^2}{\sum(x_i - \acute{x})^2}$ and $\hat{\sigma}_{\hat{B}}^2 = \hat{\sigma}_\varepsilon^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\acute{x}^2}{\sum(x_i - \acute{x})^2}\right]$ with $\hat{\sigma}_\varepsilon^2 = \frac{\sum_i (y_i - \acute{y}_i)}{n-2}$ the error variance and $\acute{y}_i = \hat{A}x_i + \hat{B}$ the estimated values of y_i calculated from measured values slope and y-intercept $\hat{A}$ and $\hat{B}$. Estimated values from A and B are then expressed with an error of $\mp t\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)\hat{\sigma}^2$ with $t\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$ the Student's t-distribution law providing uncertainty according to a trust percentage α. Error estimation is made on a minimum of five experimental points to be statistically relevant.

Based on this calculation one obtains the results described in figure 1. As can be noted, polar components is much more accurate using the 2-liquids method than the OWKR method.

Table 1	**1 liquid**			**2 liquids**
	γ (mJ/m²)	γ^d (mJ/m²)	γ^p (mJ/m²)	γ^p (mJ/m²)
Parylene C	41.6 ± 0.03	41.2 ± 0.01	0.39 ± 0.02	0.09 ± 0.003
Fluoropel	11.1 ± 0.04	10.6 ± 0.02	0.5 ± 0.02	0.004 ± 0.005
Cytop	11.7 ± 0.06	10.9 ± 0.03	0.8 ± 0.03	0.003 ± 0.0005
SiOC	24.1 ± 0.2	24.1 ± 0.2	0.03 ± 0.02	0.07 ± 0.02

Table 1: *Dispersive (γ^d) and polar (γ^p) surface energy component measured from 1 and 2 liquids methods on various substrate (see also ESI S4).*

In order to understand the origin of this difference, we also calculated intrinsic error from polar and dispersive component from partial derivative $\frac{\partial \gamma_s}{\partial \theta}$ on both one and two liquids models for substrate of variable polar and dispersive component: in the one liquid case we can deduce error from equation 3: $\frac{\partial \gamma_s^p}{\partial \theta} = -\gamma_l sin\theta \sqrt{\frac{\gamma_s^p}{\gamma_l^p}}$ and relative error on surface polar component $\frac{\Delta \gamma_s^p}{\gamma_s^p} = \frac{-\gamma_l}{\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}} sin\theta_l \Delta\theta$ and dispersive component $\frac{\Delta \gamma_s^d}{\gamma_s^d} = \frac{-\gamma_l}{\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}} sin\theta_l \Delta\theta$

Whereas errors from equation 4 are given by: $\frac{\Delta \gamma_s^p}{\gamma_s^p} = \frac{-\gamma_{ow}}{\sqrt{\gamma_s^p}\left(\sqrt{\gamma_o^p} - \sqrt{\gamma_w^p}\right)} sin\theta_{ow} \Delta\theta$

and $\frac{\Delta \gamma_s^d}{\gamma_s^d} = \frac{-\gamma_{ow}}{\sqrt{\gamma_s^d}\left(\sqrt{\gamma_o^d} - \sqrt{\gamma_w^d}\right)} sin\theta_{ow} \Delta\theta$

Main difference between the 2 methods is illustrated on figure 2: the 2-liquids method is more sensitive to polar component than dispersive interaction, and as a consequence the method exhibits a much larger intrinsic error on dispersive component measurement (Fig. 2A). Inversely, relative error on polar component is intrinsically lower and does

not diverge as the OWKR method when polar component tends to zero (Fig. 2B). Cross calculation on relative error on polar component is not displayed as a function of dispersive component, as it remains constant, similarly to dispersive component error a function of polar component.

This particular feature is linked to the fact that, when polar component tends to zero, with one liquid in air, it will necessarily lower contact angleθ_l, as overall surface energy increases, whereas using two liquids, contact angle from non-polar liquid will tend to zero.

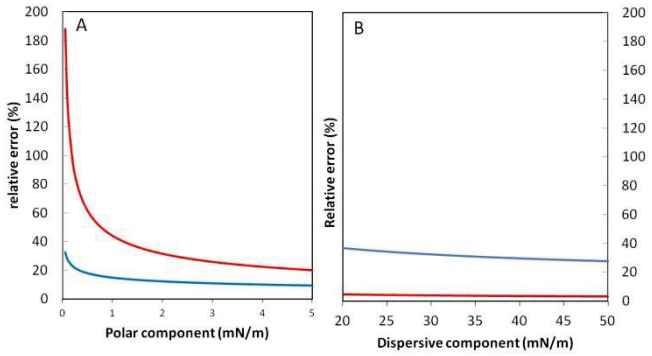


Figure 2: *Relative error on polar component calculated on a low surface energy coating γ_s=20mN/m of variable polarity (A) and relative error on dispersive component on a moderately polar surface (0.5mN/m) of variable dispersive component (B). Red line is the calculated error related to the classical OWKR method with water as a reference liquid whereas blue line is the two liquids method with water and dodecane as reference liquids. Contact angle error was estimated from experimental values as $\Delta\theta$=0.4rad*

In order to validate this new method, we voluntarily performed the same measurements but limiting to five experimental contact angle values obtained from the set of data (i.e. water, ethylene glycol and diodomethane for the OWKR method and dodecane, bromonaphtalene and diodomethane in water for the 2 liquids method). This experiment is performed on two low energy fluorinated coatings, Fluoropel and Cytop, and SiOC oxycarbide. It remains obvious from figure 3 and Table 1 that measurements with 2 liquids provides a much more precise measurement of polar component according to regression coefficients and estimated error. Data on more samples are also provided in ESI S4, indicating that measurement error is even lower than sample surface energy dispersion whereas error on dispersive component is high, as predicted and presented in figure 2. When standard method is not accurate enough to estimate polarity from a given surface, two liquids method proves to be largely efficient enough for this kind of determination.

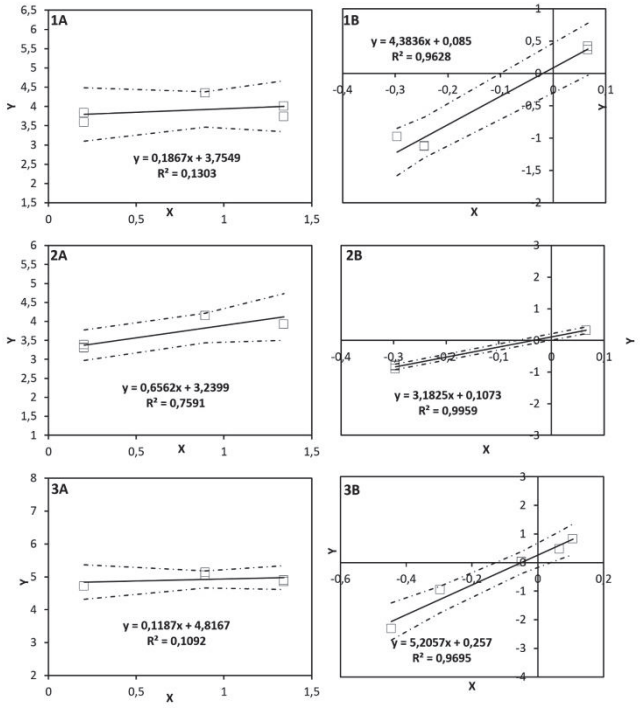


Figure 3: *Linearized coordinates measured experimentally (square) on Cytop (1), Fluoropel (2), and oxycarbide SiOC (3) according to the OWKR method (A) and 2-liquids method (B). On both graphs, full line is the linear regression and dashed line is the confidence interval of 95% according to Student's law. Results have been obtained with only three measurements.*

The other huge advantage of this method is to be able to measure surface polarity as a function of pH in an aqueous environment. In this case contact angle from non-polar liquids is measured in water of variable pH. This of course is not possible when measuring only one liquid, since only water of variable pH will induce a modification of contact angle. In addition, as expressed by equation 4, contact angle variation is much more sensitive to polar component in 2-liquids method than in OWKR's. We performed this experiment on Fluoropel and Parylene C and observed from figure 4 that Parylene C exhibited a much larger polarity variation with pH. This result is consistent with literature[25,26] describing parylene as a coating with a negative zeta potential of -17.5mV due to the presence of carboxylic groups at the surface of Parylene, related to superficial surface oxidation under oxygen and/or UV light. Our results are also supported by chemical considerations on structure of Parylene C and fluoropel (ESI S5), as Parylene is a halogenated polymer and potentially exhibit surface carboxylic acid group whereas fluoropel only has ester groups, that are very weakly hydrolysable, leading to both non polar properties and a better chemical inertia toward pH variation. Since zeta potential measurements on flat surfaces usually involve electroosmotic current measurement[27] that are experimentally complex, this method could eventually lead to an easier alternate technic. This measurement capability can also be used to probe differential affinity of a lipophilic compound in a hydrophilic environment, like proteins or organic compound dispersed in water, as wetting and surface tension are directly linked to adhesion.

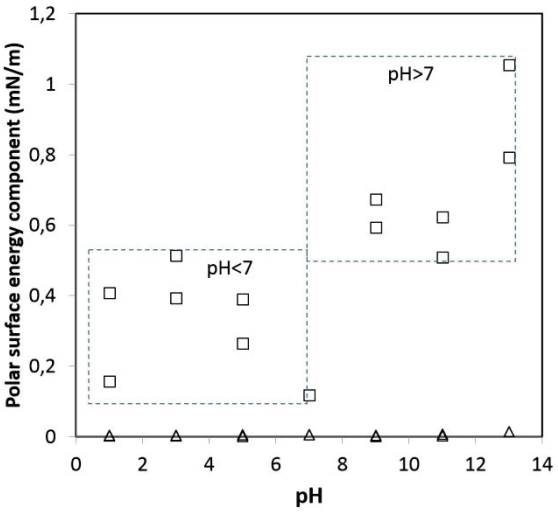


Figure 4: Polar surface energy components on Parylène C (squares) and Fluoropel (triangles) as a function of water pH (measured with diiodomethane, Bromonaphthalene and octane).

Conclusions

We developed a measurement method based on a two liquids contact angle measurement, allowing much more precise determination of surface polarity, especially on low surface polarity surfaces. This method is also more accurate when performing measurements with a limited number of assays. More importantly, it also allows probing surface properties as a function of pH, measuring surface energy for complex systems where wetting or adhesion is a competition between two compounds varying in lipophilic-hydrophilic nature.

Notes and references

1 L. A. Girifalco and R. J. Good, *J. Phys. Chem.*, 1957, **61**, 904–909.
2 M. Żenkiewicz, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, 2007, **24**, 137–145.
3 D. Ge, L. Yang, C. Wang, E. Lee, Y. Zhang and S. Yang, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6149–6152.
4 B. Luan, T. Huynh and R. Zhou, *Nanoscale*, 2016, **8**, 5750–5754.
5 A. Michiardi, C. Aparicio, B. D. Ratner, J. A. Planell and J. Gil, *Biomaterials*, 2007, **28**, 586–594.
6 T. Svitova, O. Theodoly, S. Christiano, R. M. Hill and C. J. Radke, *Langmuir*, 2002, **18**, 6821–6829.
7 B. Jalvo, J. Santiago-Morales, P. Romero, R. G. de Villoria and R. Rosal, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 50278–50287.
8 T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, 1805, **95**, 65–87.
9 D. H. Kaelble, *J. Adhes.*, 1970, **2**, 66–81.
10 D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**, 1741–1747.
11 A. Yeung, T. Dabros and J. Masliyah, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **208**, 241–247.
12 E. Chibowski, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2003, **103**, 149–172.
13 C. J. van Oss, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2007, **54**, 2–9.
14 W. A. ZISMAN, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964, vol. 43, pp. 1–51.
15 M. N. Bellon-Fontaine, N. Mozes, H. C. van der Mei, J. Sjollema, O. Cerf, P. G. Rouxhet and H. J. Busscher, *Cell Biophys.*, 1990, **17**, 93–106.
16 J. J. Jasper, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1972, **1**, 841–1010.
17 H. J. Busscher, A. W. J. van Pelt, P. de Boer, H. P. de Jong and J. Arends, *Colloids Surf.*, 1984, **9**, 319–331.
18 C. Jie-Rong and T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **63**, 1733–1739.
19 B. Jańczuk and T. Białłopiotrowicz, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **127**, 189–204.
20 A. Kahouli, A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, B. Yangui, M. Maillard, B. Berge, J.-C. Robert and J. Legrand, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 152901.
21 J. Jakabovič, J. Kováč, M. Weis, D. Haško, R. Srnánek, P. Valent and R. Resel, *Microelectron. J.*, 2009, **40**, 595–597.
22 R. Daviau, A. Khan, E. Lisicka-Skrzek, R. N. Tait and P. Berini, *Microelectron. Eng.*, 2010, **87**, 1914–1921.
23 M. Maillard, J. Legrand and B. Berge, *Langmuir*, 2009, **25**, 6162–6167.
24 R. Rakotomalala, *Stat. Cl. Univ. Lyon*, 2015.
25 K. G. Pruden, K. Sinclair and S. Beaudoin, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2003, **41**, 1486–1496.
26 T. Goda, T. Konno, M. Takai and K. Ishihara, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2007, **54**, 67–73.
27 S. L. S. Freire, H. Yang, V. N. Luk and B. O'Brien, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 2011, **50**, 931–936.

Electronic supplementary information (ESI) for

Two liquids wetting properties as a surface polarity probe for hydrophobic coatings

G. Bonfante[ab], S. Chevalliot[a], B. Toury[b], B. Berge[a], M. Maillard[a†]

S1: samples preparation

One and two liquids contact angle measurements have been performed on a Kruss easydrop® goniometer and contact angle has been measured with the associated software Drop Shape Analysis. Dodecane, octane, diodomethane, ethylene glycol, bromonaphtalene have been purchased from Sigma Aldrich and used without further purification. Aqueous solutions of variable pH have been obtained diluting hydrochloric acid and sodium hydroxide in ultra-pure water.

Parylene C coatings[101] have been prepared on silica substrate by CVD using a Kisco system. The Dichloro-di-para-xylylene cyclic dimer precursor has been provided by Kisco as diX C. Cytop® CTX 809 has been supplied by AGC Chemicals. Hydrophobic coatings based on fluorinated polymers have been obtained by spin coating of a solution of Cytop (1%wt solution in CT-Solv180) directly spun on the latter dielectric coatings of Parylene C at 4000 rpm for 90 seconds. Samples are then annealed at 50°C for 30 minutes and then at 180°C for 60 minutes. Fluoropel® has been supplied by Cytonix Co. The as-received product has been spun at 6000 rpm on dielectric coatings of Parylene C, then baked for 30min at 50° followed by 60min at 120°C on a hot plate. SiOC layers have been deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD).

S2 reference liquids

Table 1	**γ (mJ/m²)**	**γ^d (mJ/m²)**	**γ^p (mJ/m²)**
Water (W) [109]	72.8	26	46.8
Ethylene Glycol (EG) [110]	47.5	26.4	21.1
W/EG 50:50 (vol) [111]	57.9	20	37.9
W/EG 10:90 (vol) [111]	50.5	19.1	31.3
Diiodomethane [112]	50.8	50.8	0
1-Bromonaphtalene [110]	44.6	44.4	0.2
Octane [113]	21.6	21.6	0
Decane [113]	23.8	23.8	0

***Table 1**: Liquids and respective surface tensions used for the determination of surface energy polar and dispersive components from coatings using both methods.*

S3 Interfacial tensions

Table 2	Interfacial Tension (mJ/m²)
Water (W) :Ethylene Glycol (EG) (90:10) /Br-Naphtalene	31.9
W:EG (50:50) /Br-Naphtalene	37.4
W:EG (90:10) /Diodomethane	39
W:EG (50:50) /Diodomethane	45
W:EG (90:10)/Octane	31.5
Water/Octane	47
Ethylene Glycol/Octane	21.3
Water/Br-Naphtalene	43.3
Water/Diodomethane	50.9

Table 2: *Interfacial tension for the liquid couples described for the calculation of Parylene C free energy, calculated based on equation 2.*

S4 Statistic error and uncertainties

Estimated standard deviation from slope A and y-intercept B are given by: $\hat{\sigma}_{\hat{A}}^2 = \frac{\hat{\sigma}_{\varepsilon}^2}{\sum(x_i - \acute{x})^2}$ and $\hat{\sigma}_{\hat{B}}^2 = \hat{\sigma}_{\varepsilon}^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\acute{x}^2}{\sum(x_i - \acute{x})^2}\right]$ with $\hat{\sigma}_{\varepsilon}^2 = \frac{\sum_i (y_i - \acute{y}_i)}{n-2}$ the error variance and $\acute{y}_i = \hat{A}x_i + \hat{B}$ the estimated values of y_i calculated from measured values slope and *y*-intercept $\hat{A}$ and $\hat{B}$. Estimated values from A and B are then expressed with an error of $\mp t\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)\hat{\sigma}^2$ with $t\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$ the Student's t-distribution law providing uncertainty according to a trust percentageα.

Intrinsic errors from polar component from partial derivative $\frac{\partial \gamma_s^p}{\partial \theta}$ on both one and two liquids models have been calculated: in the one liquid case we can deduce error from equation 3: $\frac{\partial \gamma_s^p}{\partial \theta} = -\gamma_l sin\theta \sqrt{\frac{\gamma_s^p}{\gamma_l^p}}$ and relative error on surface polar component $\frac{\Delta\gamma_s^p}{\gamma_s^p} = \frac{-\gamma_l}{\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p}} sin\theta_l \Delta\theta$ and dispersive component $\frac{\Delta\gamma_s^d}{\gamma_s^d} = \frac{-\gamma_l}{\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d}} sin\theta_l \Delta\theta$

Whereas errors from equation 4 are given by $\frac{\Delta\gamma_s^p}{\gamma_s^p} = \frac{-\gamma_{ow}}{\sqrt{\gamma_s^p}\left(\sqrt{\gamma_o^p} - \sqrt{\gamma_w^p}\right)} sin\theta_{ow} \Delta\theta$ and $\frac{\Delta\gamma_s^d}{\gamma_s^d} = \frac{-\gamma_{ow}}{\sqrt{\gamma_s^d}\left(\sqrt{\gamma_o^d} - \sqrt{\gamma_w^d}\right)} sin\theta_{ow} \Delta\theta$

Nous avons donc démontré dans cet article que la méthode à deux liquides permet de mesurer de façon fiable l'énergie de surface pour des films à faible partie polaire. La mise au point de cette nouvelle méthode était nécessaire pour la caractérisation de tous les films (fluorés) utilisés par Varioptic pour se rapprocher le plus possible du modèle en lentille liquide.

La figure 2 de l'article montre l'avantage de la méthode à deux liquides pour un film peu polaire : bien que l'erreur diminue avec l'augmentation de la partie polaire, on divise par dix l'erreur relative entre les deux méthodes. Cependant, la partie dispersive elle, accuse une erreur deux fois supérieure pour la méthode à 2 liquides en comparaison à la méthode à 1 liquide. Les deux techniques semblent donc complémentaires puisque la méthode à deux liquides donne une bonne appréciation de la partie polaire mais celle à un liquide reste la meilleure méthode pour mesurer la partie dispersive d'une couche hydrophobe.

Cette technique s'inscrit dans la compréhension de l'impact de l'eau sur les couches utilisées en électromouillage. La corrélation entre le changement d'énergie de surface et la modification du comportement en électromouillage permettra de savoir si l'eau modifie la chimie de surface de la couche, y compris pour des surfaces de très faible polarité ou sujettes à de très petites variations.

Au-delà des problèmes de fiabilité des lentilles liquides, cette méthode pourra également trouver une grande utilité dans la caractérisation des surfaces de faible polarité, notamment en milieu biologique ou complexe. En effet, l'adhérence des protéines ou de molécules organiques en milieu aqueux sur des surfaces hydrophobes, s'apparentent en réalité à un problème de mouillage à deux liquides sur une surface. La compétition de l'adhérence entre les deux milieux est également intimement liée à l'hydrophobie et à la polarité de surface, et une telle méthode pourrait permettre de mieux prédire l'évolution de ces milieux complexes.

Cette technique a ensuite été appliquée à nos couches dans le cadre du protocole de caractérisation des modes de défaillance des couches de fluoro-polymères qui constitue le troisième chapitre de cette thèse.

Chapitre 3 : Caractérisation et compréhension du vieillissement de couches utilisées en électromouillage

Le but principal de cette partie est la caractérisation de couches utilisées en électromouillage par Varioptic, après un vieillissement contrôlé, lorsqu'il apparait de l'hystérésis. L'objectif, ici, est de comprendre les origines et les modifications subies par la couche entrainant cette hystérésis de mouillage et d'y palier si cela est possible. Comme cela a été rappelé dans le premier chapitre, deux hypothèses ont été retenues : la création de cloques par décohésion des couches composant les systèmes sandwiches présentés ou la modification chimique de la couche supérieure (apparition de groupements hydroxyles modificateurs du comportement hydrophobe). Pour connaître l'origine du vieillissement, toutes les propriétés caractéristiques des couches ont été étudiées avant et après vieillissement au travers de divers tests : la mesure d'énergie de surface, l'adhérence couplée au MEB assisté par EDS et la caractérisation de surface (TOF-SIMS, XPS).

D'un point de vue expérimental, les lentilles liquides fabriquées par Varioptic sont mises à vieillir pendant 1 semaine à 85°C dans une atmosphère à 10% d'humidité relative (norme IEC 60068-2-2). La géométrie complexe de ces lentilles ne permet pas une grande variété d'analyses : seul le MEB assisté par EDS sur le système en vue de dessus et en vue par tranche est envisageable. Dans ce contexte, tous les films ont été parallèlement déposés sur un substrat de silicium afin de créer un système « référence » s'affranchissant des paramètres géométriques. Ce chapitre s'articulera autour du vieillissement des lentilles liquides puis l'étude s'orientera vers les substrats plans, complét par un article. On tentera ensuite d'affirmer, d'infirmer ou de compléter les hypothèses faites en début de chapitre.

I. Lentilles liquides

Les couches déposées dans les corps-cône de la lentille sont vieillies puis caractérisées. Les revêtements sont déposés dans une salle blanche :

- Le parylène C est déposé grâce à une machine de CVD (Chemical Vapor Deposition) Kisco. Le dimère cyclique dichloro-di-para-xylylene est utilisé comme précurseur nommé diX.

- Le Cytop® (AGC Chemicals) est déposé par centrifugation à l'aide d'une solution de Cytop® à 1% (4000 tours/min pendant 30 secondes) puis recuit à 90°C pendant plus de 15h.
- Le Fluoropel® (Cytonix Co) est déposé par centrifugation d'une solution de Fluoropel® à 1% elle aussi (4000 tours/min pendant 10 secondes) et subi le même traitement thermique de 90°C pendant plus de 15h.

Sous chacune des couches fluorées (Cytop® et Fluoropel®) est préalablement déposé du parylène C. Le parylène C sert de matériau diélectrique, il est indispensable au phénomène d'électromouillage. Afin d'améliorer l'adhérence des polymères fluorés sur la couche de parylène C, des fonctions hydroxyles sont créées par une irradiation sous des ultra-violets pendant 10 secondes (500W 300nm).

Les lentilles liquides ainsi fabriquées sont mises sous tension de 0 à 70V sur un banc optique. Il permet d'établir les caractéristiques principales de la lentille et son comportement en électromouillage est donné en dioptries (la correspondance dioptries/degrés dans une lentille liquide est présentée par Berge *et al.*[12]). Si la lentille ne présente pas d'hystérésis elle est validée (0,3 dioptrie d'écart maximum). Ces lentilles sont ensuite stockées dans une enceinte climatique pendant 1 semaine à 85°C à 10% d'humidité (norme IEC 60068-2-2).

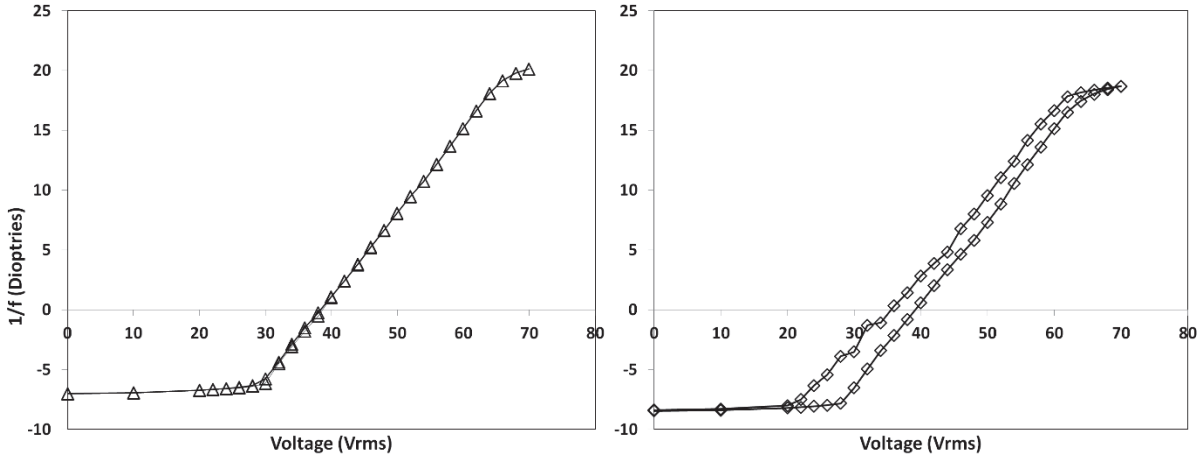


Figure 35 - Electromouillage d'une lentille liquide neuve (à gauche) et vieillie (à droite) pour une couche de Fluoropel®.

Lors du stockage thermique, le Fluoropel® déposé dans les lentilles liquides vieillies : une hystérésis d'environ 5 dioptries pour le plus gros écart apparait sur la courbe du film vieilli (Figure 35) et elle s'étend sur la totalité de la courbe.

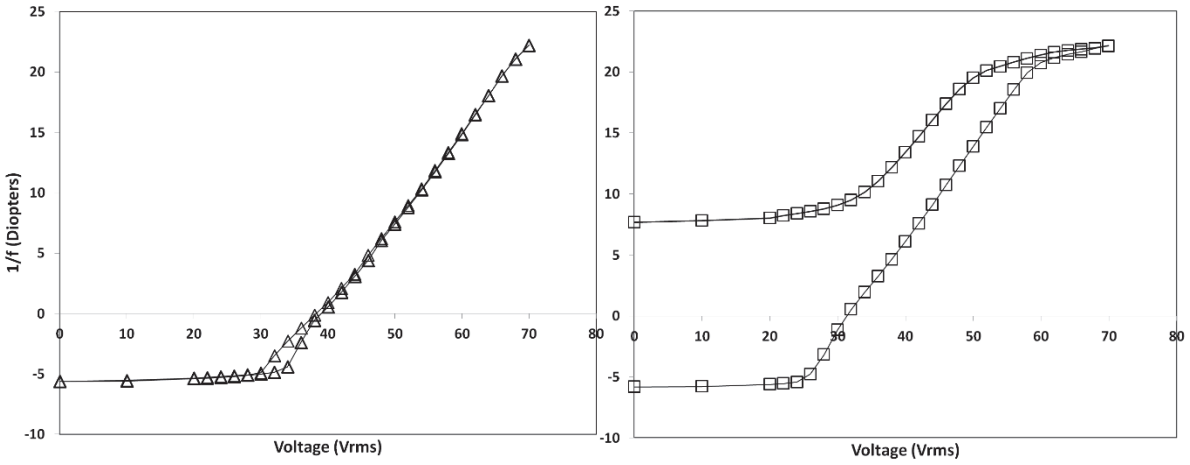


Figure 36 - Electromouillage d'une lentille liquide neuve (à gauche) et vieillie (à droite) pour une couche de Cytop®.

La Figure 36 présente la courbe d'électromouillage avant et après vieillissement obtenue en utilisant le Cytop®. En sortie de production, la lentille liquide n'est pas parfaite car elle présente déjà un peu d'hystérésis (de l'ordre de 2.5 dioptries en début de courbe). Ceci est dû au mauvais mouillage de l'huile dans le corps cône. Après vieillissement, la lentille liquide devient inutilisable : l'huile démouille presque entièrement (courbe de retour se terminant autour des 8 dioptries), des points d'ancrage sur la couche de l'huile rendent son mouvement plus difficile.

Trois hypothèses semblent pertinentes :

- Une mauvaise adhérence entre le parylène C et les couches fluorées créant des plis et des zones lâches entrainant une accroche de la goutte.
- La géométrie abrupte du corps-cône : une partie du revêtement peut se retirer ou ne pas s'étaler correctement, laissant ainsi le parylène C en dessous à nu. Création d'une accroche pour la goutte qui entraine une hystérésis de mouillage.
- Une modification chimique en surface par réaction de la couche avec le milieu environnant.

Pour étudier les hypothèses dites physiques (mauvaise adhérence, arrachement total du film), la méthode la plus simple consiste à découper le corps-cône et à observer la coupe par microscopie électronique à balayage. Ceci implique une maitrise parfaite de la découpe et du polissage.

1. Observations par le dessus

Les corps-cône non vieillis ont été observés au MEB assisté d'une analyse de surface (Energy Dispersing X-ray Spectrometry – EDS) afin de comprendre les écarts entre le Fluoropel® et le Cytop® en sortie de production. Ces images sont présentées Figure 37.

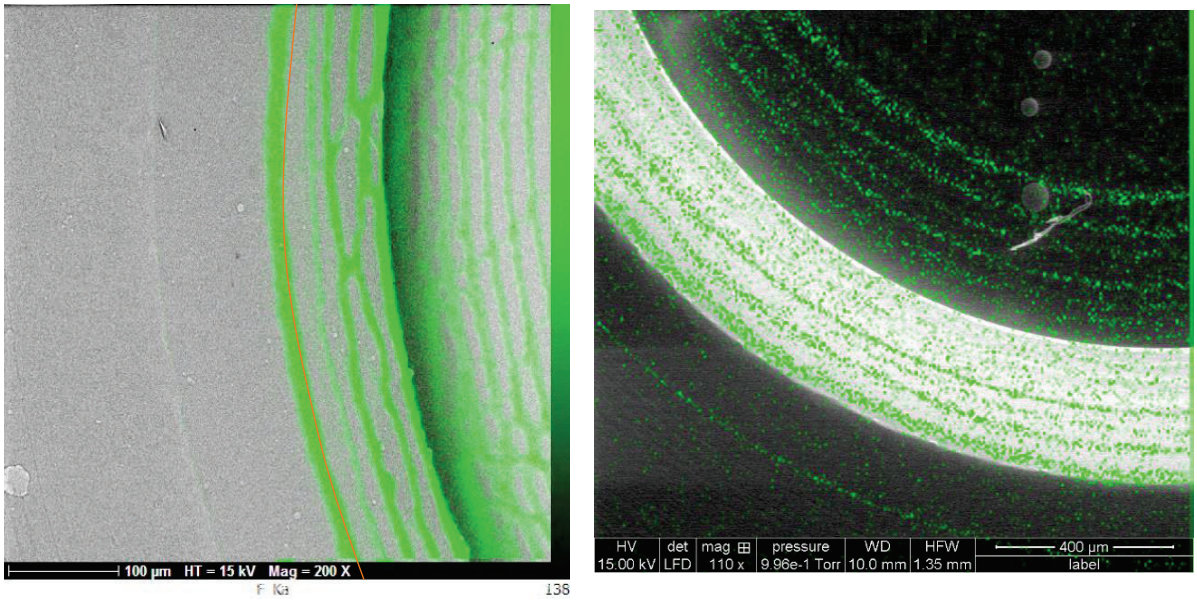


Figure 37 - Répartition du fluor (en vert) des couches Cytop® (à gauche) et Fluoropel® (à droite) dans un corps cône observée par MEB assisté par EDS.

Les pixels verts représentent la répartition du Fluor sur l'échantillon (le Cytop® et le Fluoropel® sont des polymères fluorés). On peut ainsi visualiser la forme du dépôt dans le corps-cône et ainsi mettre en évidence des imperfections, des zones non couvertes. Ces formes rappellent le « coffee ring effects » décrivant l'évaporation d'un liquide chargé sur une surface : le liquide en séchant laisse une trace en forme de cercle le long du périmètre de sa goutte, ressemblant aux taches de café [114].

L'apparition d'hystérésis peut être expliquée par l'inhomogénéité du dépôt visible en Figure 37 : les couches fluorées sont déposées sous forme de ridules, exposant le parylène C se trouvant en-dessous. L'écart de comportement entre le Cytop® et le Fluoropel® semble être lié à la façon dont se déposent les couches. En effet, les ridules du Cytop® sont plus écartées et laissent donc plus entrevoir le parylène en dessous, elles sont aussi plus épaisses augmentant significativement la rugosité.

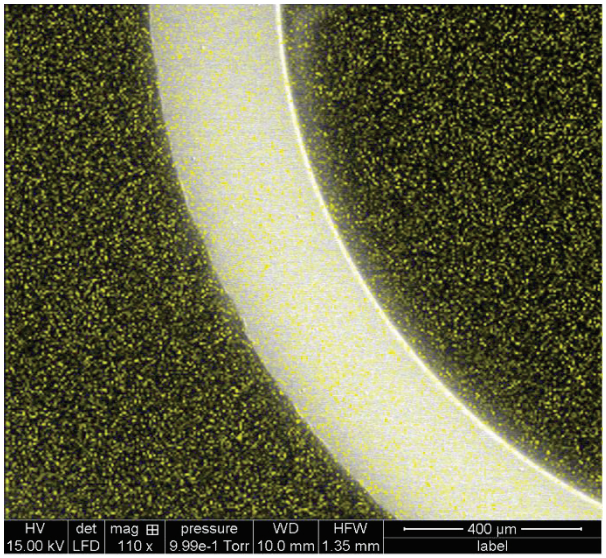


Figure 38 - Répartition du Chlore (en jaune) d'un film de parylène C déposé dans un corps-cône observé par MEB assisté par EDS.

La qualité du dépôt de parylène C est montrée par la Figure 38. La cartographie du chlore ne montre aucun défaut dans la couche.

L'écart de mouillage dans une lentille liquide neuve entre le Fluoropel® et le Cytop® peut s'expliquer en partie grâce à la cartographie EDS du Fluor. Bien que la couche de Fluoropel® ait un aspect assez similaire à celle du Cytop®, cette dernière semble plus grossière : la rugosité est plus importante car les ridules déposées sont plus larges. On peut donc penser qu'elles sont plus hautes que sur le Fluoropel®. Il apparait donc nécessaire de les observer en coupe afin de comprendre comment se déposent les couches dans cette géométrie complexe. Enfin, si la méthode est pertinente, elle sera appliquée aux lentilles vieillies.

2. Observation en coupe

La Figure 39 présente la section d'une lentille liquide sur la tranche[105], tel que décrit dans le brevet de Berge et al [115]. Le corps-cône est grisé sur l'image.

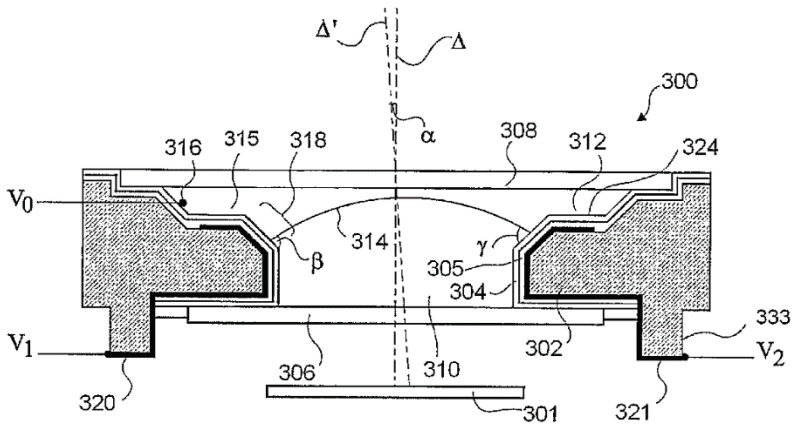


Figure 39 - Section latérale d'une lentille liquide avec son corps cône représenté en grisé.

Comme le présente la Figure 39, le corps-cône est composé d'arêtes saillantes et d'un angle droit en son fond. Autant de zones pouvant induire, respectivement, des lacunes de couche ou au contraire, un surplus de matière qui entrainent l'apparition de points d'ancrage pour la goutte.

Afin d'observer la variation d'épaisseur du polymère fluoré (le parylène C est un revêtement dit ultra conformant[41]), les corps-cônes neufs sont observés au MEB assisté par EDS en section latérale.



Figure 40 - Corps-cône neuf recouvert de parylène C et de fluoro-polymère, enrobé, découpé, poli et métallisé afin de l'observer au MEB.

Les corps-cônes sont enrobés dans deux types de résine : de la résine polyacrylate (Presi Cold Resin 500 cc) avec des charges et la même résine sans charges (la polymérisation se fait à température ambiante et dure 45 minutes). L'enrobé est coupé en deux avec une scie à fil en diamant. Le côté affleurant la découpe de lentille (Figure 40) est ensuite poli jusqu'à avoir un aspect miroir grâce à une polisseuse Presi Mecapol P230. Le papier à taille de grains la plus grosse, 120, permet d'obtenir une surface la plus plane possible. Le polissage continue avec du papier 800 puis les finitions sont faites

avec des tissus de polissage. Ces tissus sont enduits d'une pate diamantée à particules de 9 microns, 3 microns et finalement 1 micron. Chaque tissu est utilisé 10 minutes. Une fois les enrobages polis, ils sont métallisés afin de mieux résister à l'effet du faisceau d'électrons en microscopie électronique.

a. Résine chargée

Des clichés MEB de la coupe d'un corps-cône sont présentés en Figure 41.

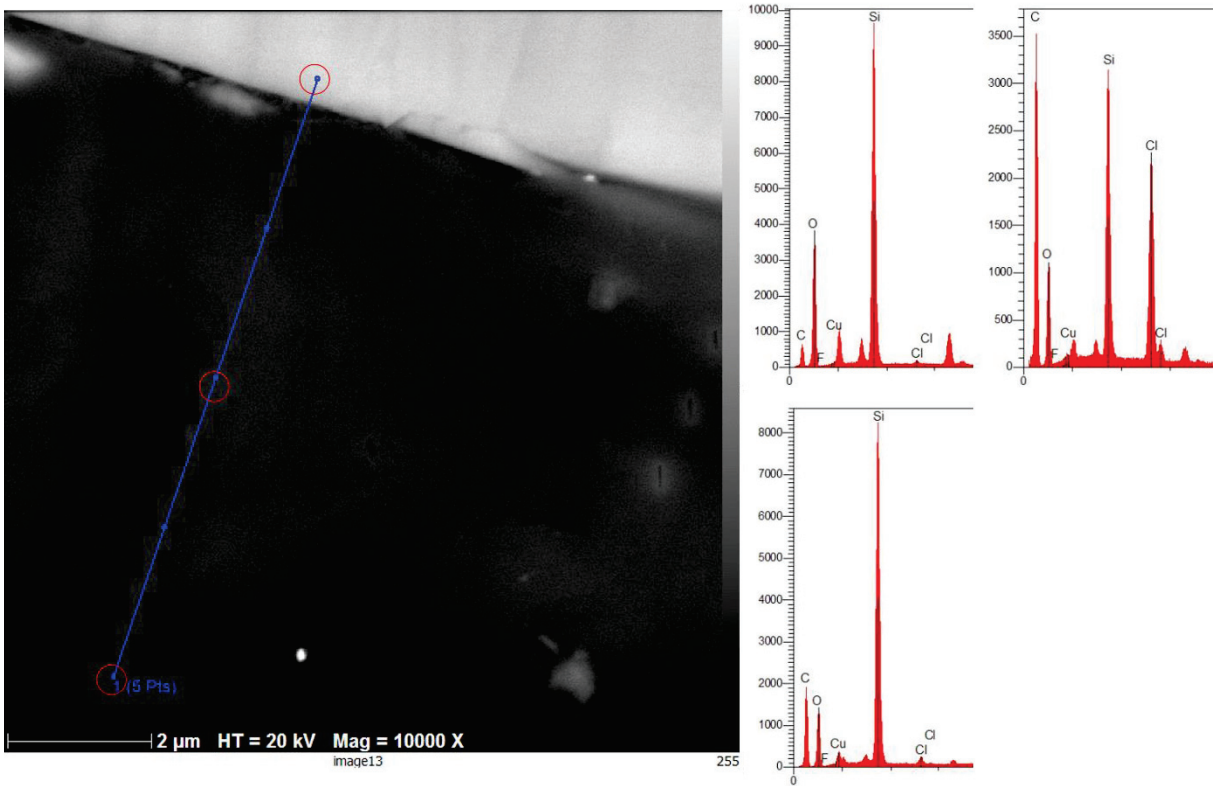


Figure 41 - Premier essai de polissage sur un corps-cône (neuf) enrobé avec des charges, image prise du côté de la vitre, EDS aux points 1, 3 et 5 (en haut à gauche, en haut à droite et en bas).

L'objectif principal de cette technique est d'observer la couche de parylène C et celle de Fluoropel® afin de les différencier. Les analyses EDS sur la ligne en bleu, ne montre aucune trace du fluor. L'épaisseur du parylène C, mesurée à l'aide un Nanocalc (mesure d'épaisseur par interférométrie), est d'environ 5 microns, donnant le Fluoropel® aux environs du point central de la ligne en bleu, or, le fluor est invisible au point 3. On peut de plus noter la présence de Silicium qui est normalement absent du système : ce silicium provient des charges de la résine, masquant d'autant plus le signal. Il est impératif de changer de résine afin de s'affranchir de ces raies intenses du silicium.

Plusieurs hypothèses peuvent donc être faites quant au masquage du Fluoropel® :

- Le système étudié est composé de matériaux très différents : la vitre en matériau dur en opposition aux polymères ductiles déposés : les matériaux les plus mous sont étalés, c'est l'effet de beurrage.
- Un polissage trop violent pouvant induire lui aussi un effet d'étalement des couches ou l'arrachement de particules de vitre ou de métal, potentiellement plus dures que les grains utilisés lors du polissage impliquant une abrasion plus forte que prévu initialement.
- La couche de Fluoropel® est peut-être trop fine pour être analysée par cette méthode.

b. *Résine non chargée*

Une nouvelle résine sans silice est utilisée pour le dépôt avec un polissage plus doux. La Figure 42 présente un corps cône toujours en section latérale enrobé dans une résine transparente.

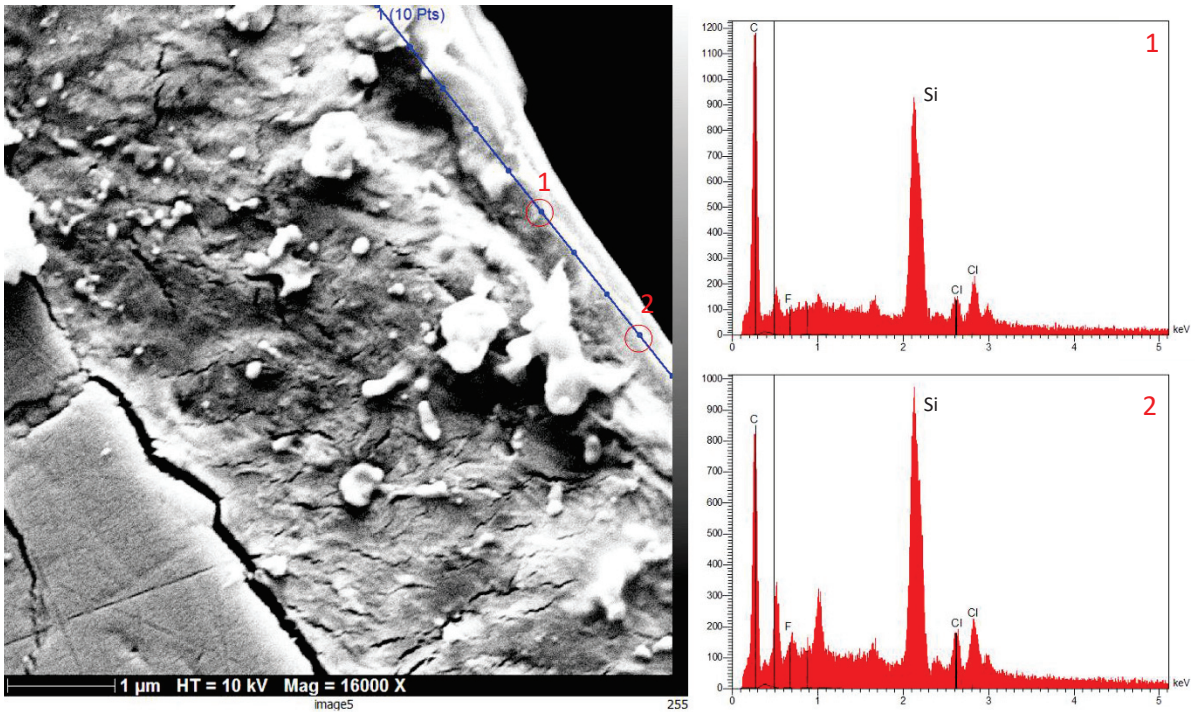


Figure 42 - Deuxième essai de polissage sur un corps-cône (neuf) enrobé sans charges, image prise du côté de la vitre (zone en bas à gauche).

L'échantillon étudié ici provient de la même série d'échantillon que celui observé sur le cliché Figure 41. L'épaisseur de parylène C est toujours de 5 microns. L'EDS ne montre plus de pic du silicium, rendant l'analyse plus claire. L'analyse EDS du haut correspond au point central (6eme point en partant du haut), celle en bas au 9eme point. Le 6eme point présente les caractéristiques du

parylène C : un pic du carbone et deux pics du chlore, pas de trace de fluor. Au 9eme point, on retrouve les mêmes marques du parylène C mais le fluor apparait montrant la présence de Fluoropel®. On peut donc différencier les couches déposées et ainsi voir leur comportement sur l'ensemble de la géométrie du système. Des caractérisations sur les points clés du système sont donc réalisées de la même manière : enrobage, découpe, polissage puis MEB.

Les images présentées en Figure 43 montrent les artefacts créés par le polissage de l'ensemble résine/corps-cône

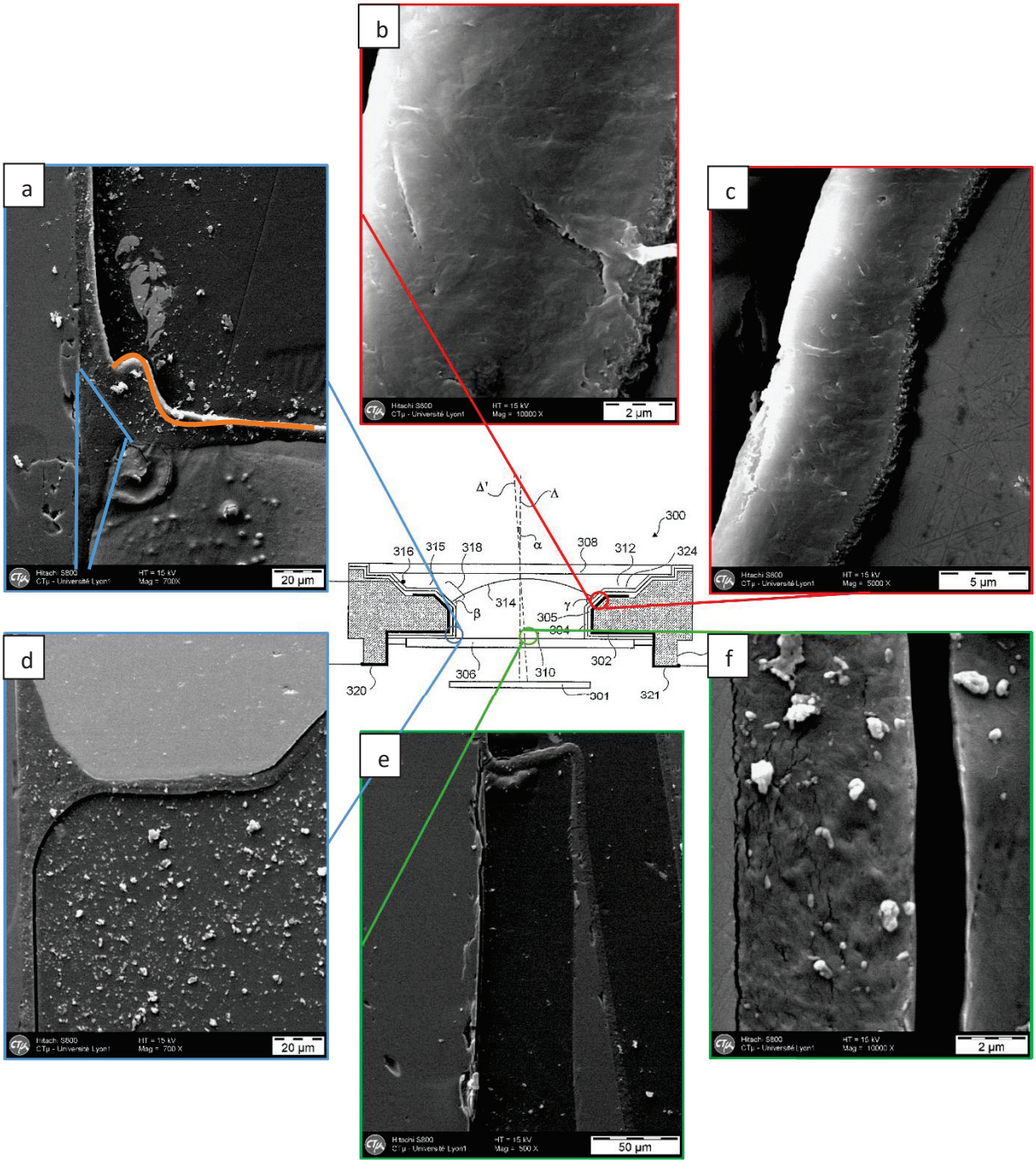


Figure 43 - Prises de vue du corps cône (neuf) enrobé au MEB.

La photo 41.a montre la jonction entre le corps métallique du corps-cône et sa vitre. On peut différencier la colle liant les deux parties du corps cône (encadrée en bleu) et la couche déposée. L'accroc montrant une altération de la couche (vague dessinée en orange sur le cliché a) peut-être due au vieillissement ou créée lors de l'abrasion : ce cliché n'est pas conclusif et rend l'analyse du dépôt compliquée.

L'image 41.e présente la zone centrale de la vitre du corps-cône. Le verre, à gauche de l'image, a été abimé par l'abrasion (éclats) et la couche initialement déposée sur le système s'est en partie décollée. La présence de résine entre la couche et la vitre peut laisser penser que le décollement est antérieur à la découpe et au polissage. Cependant, l'abrasion peut étaler la résine et « remplir » les zones vides.

Enfin, le cliché 41.f représente la couche, sur le corps métallique, plus zoomé que précédemment. Ici, le corps-cône est à gauche, la couche au centre et la résine sur la droite. L'un des plus gros enjeux de l'étude de ces systèmes enrobés est de conserver les couches telles qu'elles sont au moment de la mise en résine. Cette représentation montre la difficulté de conserver l'intégrité du système et donc d'observer les réels changements induits par le vieillissement.

Les 3 photos b, c et d en Figure 43 montrent une zone dite « parfaite » : la couche ne semble pas très abimée par l'abrasion. L'image d représente la couche sur la partie métallique du corps cône. La couche est bien définie et ne présente aucune aspérité ou défaut à cette distance. Cependant, le revêtement fluoré ne ressort pas sur le cliché. Les images b et c représentent la couche déposée zoomée. Le dépôt semble arrondi par l'abrasion, rendant la caractérisation difficile (focalisation du faisceau, recouvrement …). L'idéal serait d'avoir une coupe abrupte sans altération de la couche. Une ablation ionique ou laser permettrait une abrasion bien droite et un angle droit entre le haut et le bord de la couche.

Cette technique en l'état ne permet pas de voir la couche de fluor déposée sur le parylène C. La découpe et le polissage créent des impuretés masquant/dégradant les zones d'intérêt rendant l'observation difficile. De plus, le polissage d'un tel système, un substrat dur recouvert de couches molles, est compliqué et requiert un certain savoir-faire. Le manque de temps et l'avancée sur d'autres parties plus importantes de ces travaux ne m'a pas permis de prendre le temps de me perfectionner au polissage des couches. Quelques techniques supplémentaires sont données en guise de piste pour améliorer la netteté de l'abrasion d'une coupe de corps-cône. Elles n'ont cependant pas été explorées d'un point de vue pratique.

Pour finir de caractériser entièrement la couche déposée dans le corps-cône, plusieurs techniques peuvent être utilisées :

- Cryo microtomie : elle permet, grâce à une lame diamant, de retirer les parties non lisses de la couche. L'échantillon est refroidi à l'azote liquide (-176 °C), figeant toute la matière,

et principalement les parties molles telles que les plastiques. Cette technique est très utilisée pour les échantillons de tissus humains afin de faire des coupes nettes.

- Ablation ionique : la surface est bombardée à l'aide d'un faisceau ionique focalisé. On peut ainsi retirer de la matière avec une précision nanométrique[116].

Le vieillissement en lentilles liquides est beaucoup plus difficile que prévu à caractériser. La méthode d'observation par MEB couplée à l'EDS n'est pas adaptée à la morphologie du système. Il est difficile de découper puis polir la couche sans modifier l'assemblage des revêtements. D'autres méthodes telles que l'AFM ou d'autres techniques de polissage plus précises auraient pu être utilisées.

Dans ce contexte, afin de simplifier le système étudié, les couches sont étudiées sur des substrats plans. On contourne ainsi la complexité de la géométrie du corps-cône et on élargit l'éventail de méthodes de caractérisation disponibles. En effet, la forme de cône empêchait de s'approcher trop près de la surface, proximité indispensable à une caractérisation précise de la couche.

II. Substrats plans

1. Electromouillage

L'électromouillage des couches est fait grâce à un dispositif créé spécialement à cet effet (Figure 44). Il se compose d'une plaque d'acier et d'une cuve optique ouverte des deux côtés. L'étanchéité est assurée par des ressorts maintenant la cuve appuyée contre la surface de l'échantillon.

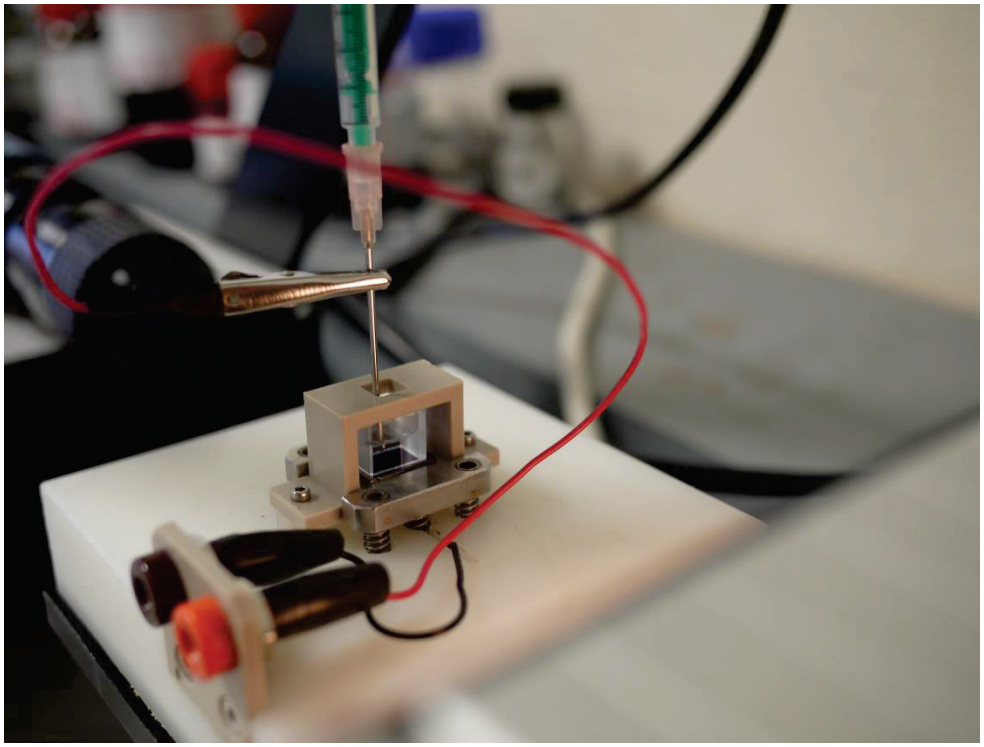


Figure 44 - Dispositif de mesure du comportement d'une couche en électromouillage.

La cuve est remplie de phase conductrice (électrolyte) et une goutte d'huile est déposée à la surface de l'échantillon. Le contact électrique est fait grâce à de la laque d'argent déposée au dos de celui-ci et un embout de seringue métallique trempant dans la phase conductrice. Les essais peuvent être faits en courant continu ou alternatif, chacun donnant des informations différentes sur la couche.

Un banc Krüss Easydrop® composé d'une caméra et d'une source lumineuse permet de mesurer les angles de goutte sur une surface en incidence rasante. Grâce au logiciel Drop Shape Analysis, il est possible de mesurer ces angles de mouillage à des temps donnés en fonction de la tension appliquée. On peut ainsi tracer la courbe d'électromouillage d'une couche corrélant la tension appliquée à un angle de l'huile sur la couche.

L'électromouillage permet d'apprécier rapidement le vieillissement de la couche en faisant une simple mesure de 0 à 70 V. Comme il est montré en Figure 35, une couche vieillie présente un angle dit « naturel » (sans application de tension) plus élevé qu'une couche neuve. De plus, l'hystérésis après vieillissement n'est pas négligeable. Suite à cela, les couches peuvent être étudiées et on comparera les revêtements neufs et vieillis : par infrarouge, mesure d'énergie de surface, TOF-SIMS, XPS et par test d'adhérence couplé au MEB et à l'EDS.

2. Vieillissement des couches

Les couches ont été vieillies à 85°C dans l'eau pendant une semaine. D'autres essais ont été faits à un jour, trois jours et cinq jours de vieillissement mais l'effet du vieillissement n'étant pas significatif sur toutes les couches, en particulier sur le Fluoropel®, c'est la durée la plus longue qui a été retenue. Le vieillissement des couches se fait dans un dispositif spécialement conçu afin d'accueillir 12 dispositifs (substrats de silicium recouverts) (Figure 45). Il se compose de 3 plaques de Téflon©, une inférieure sur laquelle sont déposés les échantillons, une intermédiaire faisant office de piscine pour le milieu de vieillissement et une supérieure pour fermer hermétiquement le système.

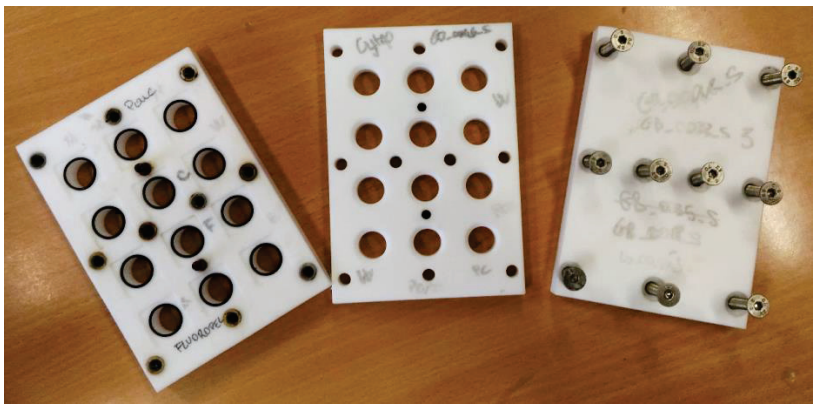


Figure 45 - Système permettant de faire vieillir des couches en milieu contrôlé.

Le porte-échantillons est ensuite placé dans une étuve à 85°C avec un taux d'humidité de 10% durant 7 jours. Les échantillons ont ensuite été retirés et rincés à l'eau puis séchés. Les échantillons vieillis ont été caractérisés.

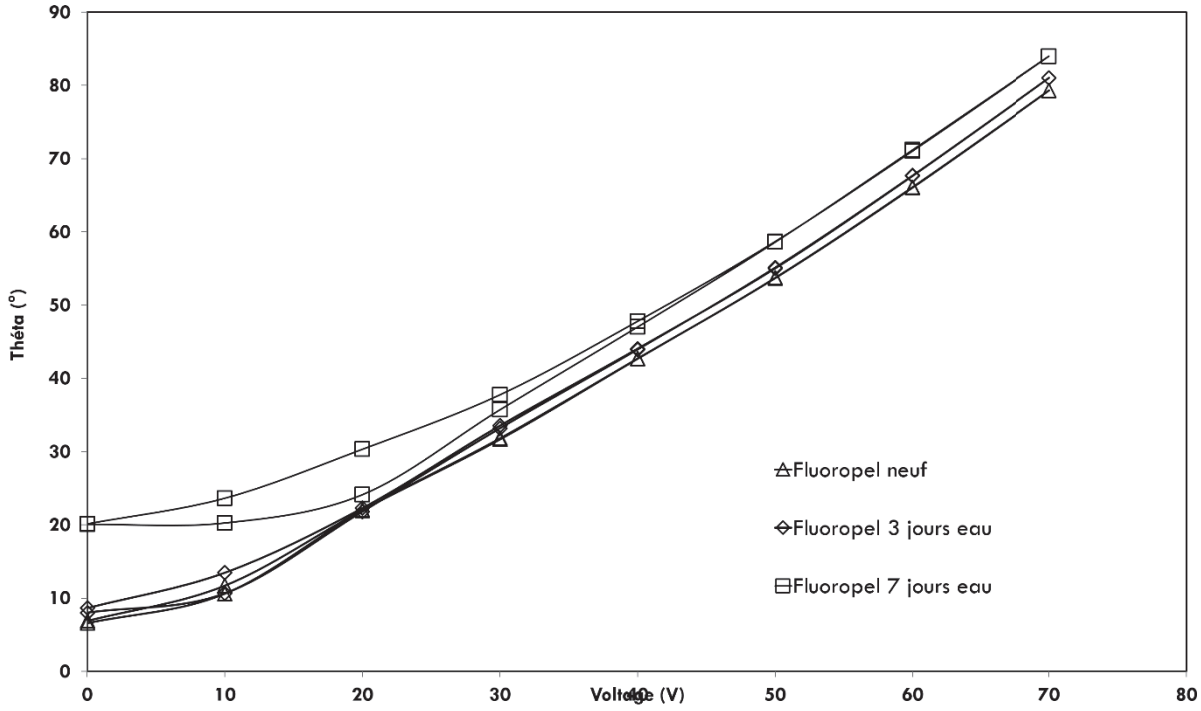


Figure 46 - Effet d'un vieillissement dans l'eau à 85°C pendant 3 jours (losange), 7 jours (carré) comparés à une couche neuve (triangle) sur la courbe d'électromouillage du Fluoropel©.

La Figure 46 présente deux courbes d'électromouillage enregistrées sur deux couches de Fluoropel® vieillies, une pendant 3 jours et une pendant 7 jours. Chacune des couches présente une hystérésis non négligeable. Elle est cependant plus significative après 7 jours de vieillissement, justifiant le choix d'une durée de 7 jours pour l'étude du vieillissement de tous les films.

Parallèlement, différents milieux de vieillissement ont été étudiés. Certains films ont été placés dans la phase conductrice, pour se rapprocher des conditions des lentilles liquides (une couche d'huile recouverte de phase conductrice) et d'autres ont été vieillis dans l'eau (figure 45).

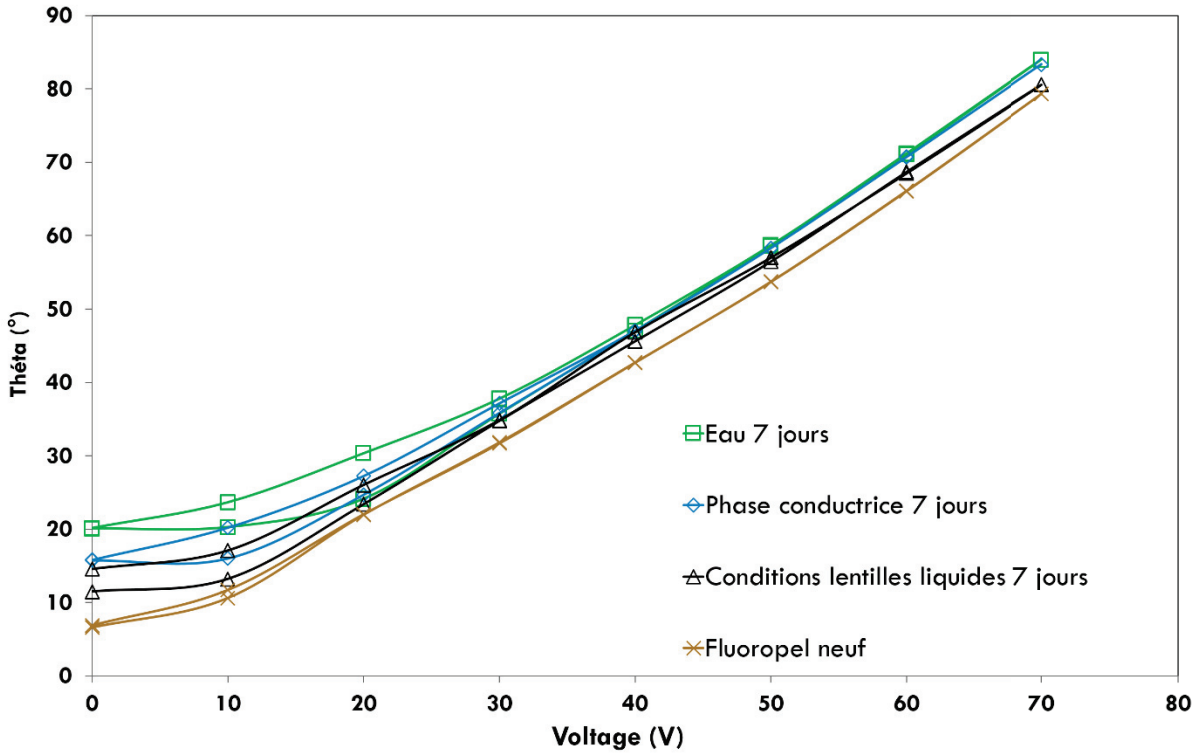


Figure 47 - Effet sur la courbe d'électromouillage après vieillissement dans de l'eau (vert), la phase conductrice seule (bleu) et les conditions lentilles liquides (noir), d'une couche de Fluoropel® après 7 jours comparées à une couche neuve (marron).

Comme présenté sur la Figure 47, chaque milieu de vieillissement impacte le comportement en électromouillage de la couche créant une hystérésis. Le plus fort écart d'angle pour chaque courbe est à 10V. Bien que l'hystérésis à 10V sur la couche vieillie dans la phase conductrice soit plus importante que pour l'autre milieu de vieillissement, l'écart de mouillage après un traitement thermique dans l'eau est plus significatif car étalé sur une plage de 40V (de 0V à 40V). De plus, l'angle naturel à 0V est bien plus important, montrant une altération irréversible de la couche. Le vieillissement dans l'eau étant plus oxydant c'est ce milieu qui a été retenu pour l'ensemble des études.

En résumé, les films ont été disposés dans de l'eau à 85°C pendant 7 jours dans une étuve à 10% d'humidité.

3. Mesure d'épaisseur

L'épaisseur des couches est mesurée grâce à un ellipsomètre Nanocalc pour le parylène C et par ellipsométrie pour les couches fluorées. Le Tableau 6 reporte les différentes épaisseurs des couches.

Tableau 6 – épaisseur des couches étudiées dans ces travaux.

Couche	parylène C	Fluoropel®	Cytop®
Epaisseur	5.6 µm	~ 50nm	~ 50nm

Ces données sont importantes pour la suite de l'étude. En effet, il sera important de pouvoir localiser la couche de fluoro-polymère afin de l'étudier.

4. Infrarouge

L'analyse infrarouge est une méthode simple et rapide pour étudier les modifications d'une couche. Plus précisément ici, la bande hydroxyle (OH) correspond à la modification de surface recherchée (une oxydation). En comparant les spectres pour une couche neuve et vieillie, d'autres aspects du vieillissement peuvent apparaitre : apparition ou disparition de fonction …

Aucune modification n'a été mise en évidence par la spectroscopie infrarouge, elle n'est donc pas adaptée aux couches fines : ici, le Fluoropel® et le Cytop®. De plus, les modifications se font à l'extrême surface des échantillons (de l'ordre de quelques nanomètres) : des méthodes telles que le TOF SIMS ou l'XPS sont mieux adaptées.

5. Analyses de l'extrême surface

Deux méthodes d'analyses de l'extrême surface ont été retenues : le TOF SIMS (Time Of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) et l'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Chacune d'elles permet d'analyser la surface sur quelques nanomètres seulement afin de se concentrer sur les modifications surfaciques et non volumiques.

L'XPS, pour un souci de coût et de disponibilité, n'a été faite que sur le Fluoropel® neuf et vieilli. Ces analyses ont été réalisées sur la plateforme d'analyse Science et Surface (Ecully). La couche est ionisée par des rayons X, créant ainsi des espèces chargées qui sont ensuite collectés et analysés.

Le Tableau 7 résume les quantités atomiques relatives des éléments présents dans le Fluoropel® et le parylène C qui est la couche support (C,F,O,Cl, l'hydrogène n'étant pas détectable en XPS).

Tableau 7 – Concentration atomiques (%) mesurés par XPS pour les atomes de carbone, oxygène, chlore et fluor dans la couche de Fluoropel® neuve et après vieillissement.

	C	O	F	Cl	C/F	O/F
Fluoropel new pt1	34.8	12.0	53.0	0.3	*0.7*	*0.2*
pt2	36.3	11.4	52.0	0.3	*0.7*	*0.2*
Fluoropel aged pt1	42.0	18.2	32.9	1.2	*1.3*	*0.6*
pt2	46.6	16.0	32.0	0.8	*1.5*	*0.5*

Cette partie n'a pour vocation que de rappeler le principe général de l'XPS et d'expliquer son utilisation pour le Fluoropel® seul. Les résultats sont décrits complètement dans l'article à la section 2.iv. de l'article présenté en fin de chapitre.

Cette analyse montre, basée sur le calcul des concentration atomique de fluor, la disparition d'un alcool fluoré composant les chaines ramifiées du Fluoropel® (Figure 48). Cette restitution est possible par hydrolyse des fonctions ester du polymère.

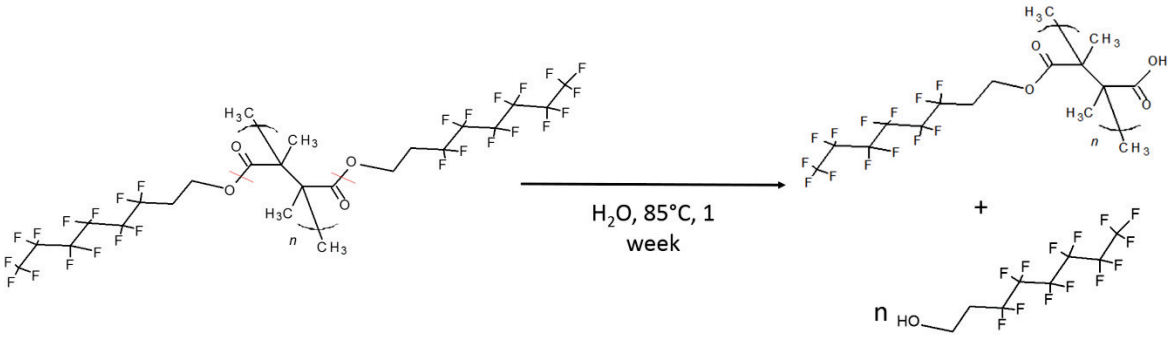


Figure 48 - Mécanisme de relargage de l'alcool fluoré par hydrolyse de la fonction ester (selon la ligne rouge sur la molécule de gauche).

Afin de prouver de manière plus tangible la présence d'alcool fluoré dans les eaux de vieillissement, plusieurs couches de Fluoropel® ont été mises à vieillir pour environ 1 mois. Cette eau est ensuite récupérée et passée en RMN.

La RMN du carbone ne montre pas trace de l'alcool fluoré recherché. L'analyse RMN n'est pas concluante : les quantités restituées dans l'eau de vieillissement sont tellement faibles que la RMN ne permet pas de détecter l'alcool. Parallèlement, les composés fluorés restitués étant très volatiles,

l'alcool peut simplement s'être évaporé ou non restitué durant le vieillissement. Afin d'étayer les résultats de l'XPS, des analyses TOF-SIMS ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons.

Les analyses TOF-SIMS ont été faites à l'Institut des Sciences Analytiques par Corinne GABIN et Didier LEONARD à Lyon. Comme pour les autres analyses, les couches ont été observées avant et après vieillissement. Les résultats sont décrits en détails en section 2.iv. de l'article présenté en fin de chapitre.

6. Adhérence

Des tests préliminaires d'adhérence ont été réalisés sur des films neufs et vieillis avec du scotch normé. Les surfaces après rupture ont ensuite été observées par microscope optique. Les échantillons sont collés à une plaque de verre à l'aide d'une colle époxy-amine (RS Quick Set Epoxy Adhesive) du côté du silicium et laissés sécher 15 minutes. Ils sont ensuite quadrillés à l'aide d'un scalpel puis on applique le scotch calibré (Elcometer Adhesive Tape : ISO 2409) du côté de la couche à tester. Le scotch est retiré rapidement. On peut ainsi apprécier la cohésion du revêtement par le nombre de carreaux complètement ou partiellement arrachés. La Figure 49 présente un film de Cytop® éprouvé au moyen d'un adhésif avant (à gauche) et après vieillissement (au milieu et à droite).

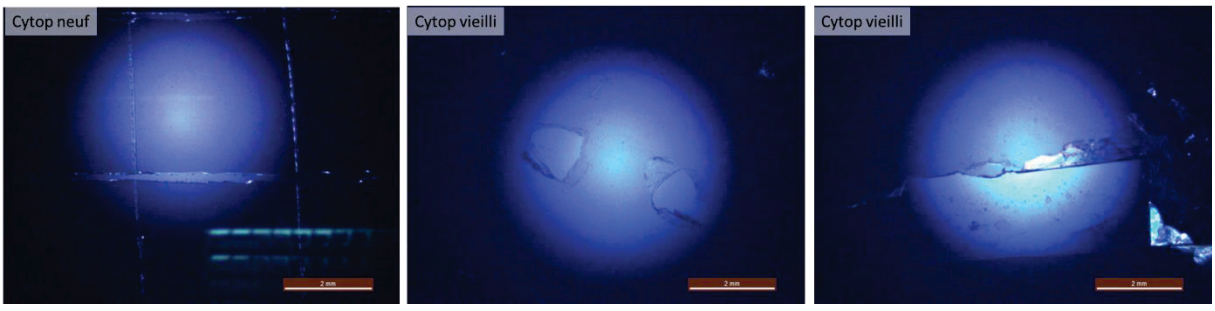


Figure 49 - Test d'adhérence au scotch calibré d'une couche de Cytop® neuve et vieillie.

La couche neuve de Cytop® ne présente aucun arrachement. Une fois la couche vieillie, l'adhérence entre le parylène C et le Cytop® est détériorée : les photos de droite de la Figure 49 montrent des arrachements partiels de la couche en divers endroits. La méthode du scotch est un bon moyen d'évaluer qualitativement la cohésion des couches et l'impact du vieillissement. Cependant, afin d'avoir une valeur exploitable et comparable, il est impératif de créer un système permettant de connaitre le travail nécessaire pour arracher ou délaminer les couches du système. Une machine de

traction a donc été modifiée pour répondre à ce besoin. Elle sera décrite ici d'un point de vue expérimental mais les résultats seront présentés dans la partie 2.iii. de l'article qui suit.

Plusieurs méthodes d'attache/collage de la couche ont été essayées :

- Deux porte-échantillons pour observation MEB ont été collés de chaque côté de l'échantillon : à la glue acrylate (Loctite Superglue 3) du côté du silicium et à l'époxy-amine (Araldite 90sec) du côté de la couche. Un mors vient ensuite pincer la tige du porte échantillon (Figure 50). Malheureusement, cette technique n'était pas optimale : l'alignement du mors, l'accroche des mâchoires du mors sur la tige (rendu rugueuse manuellement) sont autant de facteurs rendant l'arrachement difficile.

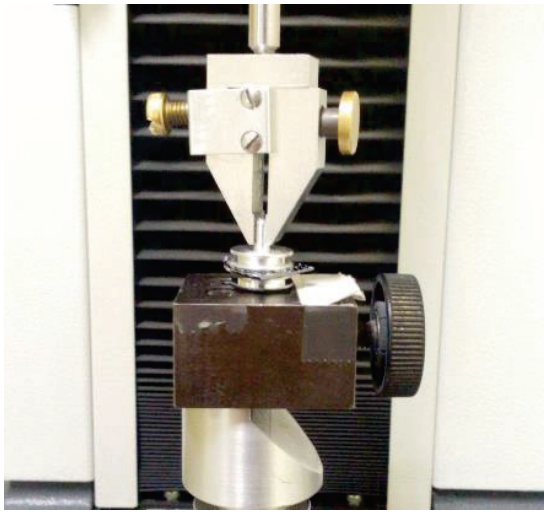


Figure 50 - Dispositif d'essai d'arrachement avec le système des mors.

- Suite à cela, un deuxième dispositif, inspiré des travaux de Tournerie *et al.*[117] a été fabriqué. Il se compose d'un crochet tirant sur une éprouvette. Ce système a été très vite abandonné pour sa complexité. En effet, l'alignement du crochet n'était pas pratique et arrachait la couche systématiquement lors de la mise en place du dispositif.
- La dernière solution est celle retenue pour la suite de l'étude. Des éprouvettes, fournies par Gardco (PosiTest® Pull-Off Adhesion Tester), sont percées en leur sommet. Elles sont ensuite collées avec les même colles que précédemment (cyanoacrylate pour le côté silicium et époxy-amine pour le côté à étudier) sur l'échantillon. Des barres métalliques maintiennent l'ensemble dans les mors de traction (Figure 51) : le travail de perte d'adhérence des couches peut ainsi être mesuré.



Figure 51 - Exemple d'éprouvettes percées collées à un échantillon (gauche et centre) puis montés sur un banc de traction (droite).

Ci-après, l'article présentant la caractérisation des différentes couches sur substrats plans de silicium avant et après vieillissement.

Failure mode analysis on thermally aged hydrophobic coatings applied to electro wetting

Gwenaël BONFANTE [ab], Mathieu MAILLARD [a], Stéphanie CHEVALLIOT [b], Benjamin BURGER [b], Bruno BERGE [b], Corinne GABLIN [c], Didier LEONARD [c], Bérangère TOURY [a].

[a] Université de Lyon, Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, UMR 5615, CNRS-Université Lyon 1 43 bd du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne, France.

[b] Varioptic, Parrot SA Bâtiment Tony Garnier, 24 rue Jean Baldassini, 69007 Lyon, France.

[c] Institut des sciences analytiques, 5 Rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France.

Abstract

The aim of this study is to investigate the degradation of hydrophobic coatings at the origin of reliability failure. Various properties such as adhesion and wetting after thermal ageing have been investigated. The layers studied, parylene C, Cytop and Fluoropel deposited on silicon wafers are widely used in electrowetting, MEMS and Lab-on-chip devices. A detailed failure mode analysis is presented, involving chemical surface modification through secondary ion mass spectroscopy by time of flight, X-ray photoelectron spectroscopy, surface energy and tensile strength measurements. We've been able to identify and quantify the origin of failure for each type of coating and the method we applied can be extrapolated to other hydrophobic coating as a benchmark for reliability improvement.

1. Introduction

Adhesion and durability of coatings on substrates is a major issue in many fields such as painting, adhesive, or wear protection. Understanding the way coatings bond with surfaces remains the more straightforward manner to study rupture mechanisms and long term reliability. For this reason durability of polymer adhesive on different substrates such as ceramic or metals has been studied[1–4]. Improvement from adhesive bonding combined with proper characterization methods prove to be the way to increase durability of adhesive bond, between polymer and metals for example[1]. More specifically, Comrie *et al.* demonstrated the impact of moisture associated with heat treatment on adhesive joint and the evolution of reliability[2] using a non-destructive method to study and characterize the evolution of joint in a very humid environment. Other improvement on adhesion of paint on plastics involve the composition [5], or the adhesion enhancement (plasma, flame treatment or coupling agents)[6–8]. Garbassi *et al*. for example, shows the impact of flame treatment on the top surface chemistry and the depth of oxidation for polypropylene pieces. The treated surface is then studied by XPS, TOF-SIMS and contact angle. After several flame treatment, adhesion is promoted thanks to the creation of hydroxyl group on polypropylene pieces surface; and oxidation is shown by apparition of carboxyl group[8].

Electrowetting on dielectric[9] actuation is now widely used for lab-on-chip[10–12], display[9,13], or liquid lenses[14,15] and is based on modulation of wetting properties of electrolyte droplets on surfaces thanks to an electric polarization. It results from the equilibrium of two forces: electrostatic force, which tend to spread electrolyte droplet and surface tension force which tends to limit the expansion of the liquid interface. Even though electrowetting actuation is now available in actual products, many parts of the phenomena remain unknown and need further research since any non-controlled

properties modification could lead to device breakdown or dysfunction.

Ageing/breakdown of layers used in electrowetting for instance has been mostly studied when voltage is applied (DC or AC)[15]. Dhindsa et al, studied the self-healing properties of an oxide layer to prevent and repair breakdown[16]. Gupta et al showed the performance loss of layers by pinning the triple contact line[17]. Optimal thickness used in electrowetting on dielectric (EWOD) correlated with hysteresis is investigated by Chae et al[18]. In addition to operating conditions, product lifetime is also critical for market acceptance and it is important to evaluate thermal ageing while not in use. Indeed, it is very important to get devices lasting for a very longtime both in use and idle.

In this paper, layers commonly used in electrowetting such as Parylene C, Fluoropel and Cytop are thermally aged in water for seven days at 85°C, to simulate accelerated ageing while stocking. Strong modifications from such treatment are described through surface modification including chemical modification and de-cohesion of layer to identify failure mode for these coatings and improvement strategies.

2. Experimental details

2.1. Sample preparation

Parylene C coatings have been prepared on silica substrate by CVD using a Kisco system. The Dichloro-di-para-xylylene cyclic dimer precursor has been provided by Kisco as diX C. Cytop® CTX 809 has been supplied by AGC Chemicals. Hydrophobic coatings based on fluorinated polymers have been obtained by spin coating of a solution of Cytop® directly spun on the latter dielectric coatings of Parylene C at 4000 rpm for 90 seconds, Fluoropel® 1601V has been supplied by Cytonix Co. The as-received product has been spun at 6000 rpm on dielectric coatings of Parylene C. Samples are then annealed at 90°C for more than 15 hours on a hot plate. Three types of samples are studied: pristine Parylene C substrate, a Fluoropel covered Parylene C

and Cytop covered Parylene C. Parylene C coating is 5.6 µm thick and additional layer of Cytop and Fluoropel are about 50nm thick (see Table 1)

2.2. Ageing procedure

A hermetic sample holder, with a capacity of 12 cells, permits to age any surfaces in any liquid. In our case, we used de-ionized water as we previously established (internal work within Varioptic) that it was critical for both hydrophobic properties and adhesion of the layer studied. In order to have a reproducible ageing procedure, we also used a standardized treatment[19], storing samples for one week at 85°C in 10% of relative humidity in a controlled conditions Binder oven. This ageing procedure is described in IEC 60068-2-2 norm.

2.3. Surface energy

The theory behind these methods (one liquid OWKR and two liquids) are used as described by Maillard et al [20]. Contact angles have been measured on a Kruss easydrop® goniometer associated to the software Drop Shape Analysis using water [21], decane [22], octane [22], diodomethane [23], ethylene glycol[24,25], and bromonaphtalene[24] as reference liquids. Different coatings have been used such as Parylene C coatings [19] covered or not with fluorinated coatings of Cytop and Fluoropel. Each surface is tested with at least three different liquids for reproducibility. For each tested liquid, three drops of 3µL are deposited onto the surface, measuring the advancing contact angle in an ambient medium (air or electrolyte). Since substrates are made of <100> silicon wafer, surface roughness is extremely low (ra<1nm) and deposition method for Parylene C and top-coats does not significantly increase roughness[26,27].

2.4. Adhesion

A modified tension-compression machine has been used to test adhesion of samples. Customized pulling test pieces have been made: the section for testing is of about 2.2cm². Then, the different parts of the system are glued with epoxy-amine (Araldite

90sec) on the coating side and cyanoacrylate glue (Loctite Superglue 3) on the substrate. Each side of the samples are spread with the corresponding glue, hold for 30 seconds and finally let to dry overnight. The testing area is delimited by cutting the coating around the pulling test-piece in order to control the de-adhesion surface. Thanks to a software coupled to the machine, the strength leading to the surface break is given and adhesion can be appreciated with the equation: C = F/S with C the constraint in Pascal, F the force in Newton and S the surface in square meters.

Each coating has been tested at least 5 times to be representative and reproducible.

Afterwards, the rupture zone is observed with Scanning Electron Microscopy (SEM) and analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) in order to characterize species remaining on the samples and establish failure mode.

2.5. Scanning Electron Microscopy (SEM)

The SEM used is the FEI Quanta 250 FEG allowing us to take pictures between 1 to 10 kV at around 400x magnitude under high vacuum. Each sample were fixed using carbon scotch on sample holder. Parylene C coatings have been metalized with platinum on a Balzers MED 010. Fluoropel and Cytop coatings were not metalized because of their low thickness (≤25nm), in order to avoid roughness and surface aspect artifacts.

2.6. XPS and TOF-SIMS

Measurements were done using a PHI Quantera SXM instrument (Physical Electronics, Chanhassen, USA) equipped with a 180 hemispherical electron energy analyzer and a monochromatized Al K_{α} (1486.6 eV) source operated at 15 kV and 4 mA. The analysis spot had a diameter of 200 µm and the detection angle relative to the substrate surface was 45◦. Standard deviations were calculated from measurements performed on two different areas. Data were analyzed using the Multipak software. The depth probed of XPS analysis is between 5 and 10 nm. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) measurements were carried out on a

TRIFT III ToF-SIMS instrument from Physical Electronics operated with a pulsed 22 keV Au+ ion gun (ion current of 2nA) rastered over a 300µm x 300µm area. An electron gun was operated in pulsed mode at low electron energy for charge compensation. Ion dose was kept below the static conditions limit. Data were analyzed using the WinCadence software. Mass calibration was performed on hydrocarbon and fluorocarbon secondary ions. The coatings were analyzed on less than 3 nm of depth and under ultra-vacuum.

3. Results and discussion

3.1. Failure test : EWOD

A simple way to see whether or not a layer is aged, is to perform an electrowetting test. Electrowetting corresponds to the modification of wetting properties, from an electrolyte fluid standing on an electrically polarized dielectric coating and it results from the equilibrium of interfacial energy between the spreading electrolyte on a surface and electrostatic energy condensing ions from electrolyte solution near the contact line. Phenomenon occurs whether medium surround electrolyte is air or any non-conducting fluid such as oil and is well described by Young-Lippmann equation (1):

$$\cos\theta\,(V) = \cos\theta_0 - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{e\gamma_{LG}}V^2$$

Where θ is the contact angle from the non-conductive medium at a given voltage, θ_0 the natural contact angle, ε the permittivity of the material and ε_0 the vacuum permittivity, e is the dielectric thickness, V is the applied voltage and γ_{LG} is the interfacial tension between the drop and the medium (usually around 15 mJ/m² with the liquids used).

The theory describing such phenomenon is well explained by Berge *et al.*[28]

Table 1 – *Thickness and capacitance of layers studied in electrowetting*

	insulating layer		hydrophobic coating		capacitance
	d (nm)	ε	d (nm)	ε	Cs (F/m²)
Parylene C	5600	3.1	-	-	4.9E-06
fluoropel covered parylene C	5600	3.1	50	2.1	4.8E-06
cytop covered parylene C	5600	3.1	50	2.1	4.8E-06

Weathering leads to surface modifications of the layers (hydrolysis, roughness modification, de-cohesion), leading to hysteresis of voltage[29–31]. In optical devices, accuracy and repeatability is essential, and phenomena like hysteresis must be avoided to remain reproducible and reliable over extensive use.

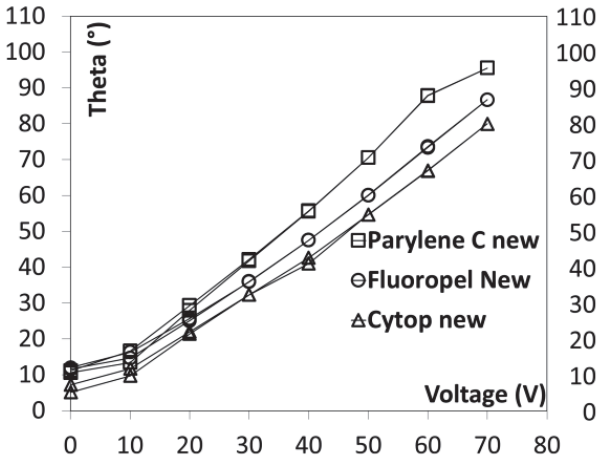


Figure 1 – *EWOD for Parylene C (square), Fluoropel (circle) and Cytop (triangle) showing the contact angle as a function of the voltage (1kHz frequence, in liquids specially designed by Varioptic) before (left) and after (right) thermal ageing.*

Figure 1 describes the effect of ageing on three layers: Parylene C, Fluoropel and Cytop new samples, show almost no hysteresis ($\Delta\theta<5°$). On the other hand, aged layers, on the right side of figure 1, show two modifications of the electro-wetting behavior. The most noticeable is the increase from starting angle demonstrating a modification of the film surface. Then, hysteresis is very clear on each sample: for a same voltage, raising and dropping angles induce variable contact angle. More precisely for Fluoropel, the behavior's evolution shows a slighter hysteresis. Of course hysteresis here is a major issue for applications, in liquid lens focus strategy for instance, such hysteresis would induce a noticeable focal length difference for the exact same voltage depending on the voltage way of variation. Table 2 presents the hysteresis for each layer studied after ageing.

Table 2 – *Hysteresis after ageing in degree and its correspondence in diopters.*

Layer	Parylene C	Fluoropel	Cytop
Hysteresis (°)	7	2	10

Hysteresis (δ) for a liquid lens	12.25	3.5	17.5

3.2. Failure mode analysis

Analysis of the failure mode is based on different characterizations such as coating adhesion, surface morphology, and chemical properties. Indeed, hysteresis is directly linked to modification in the surface properties (morphologically and chemically) induced by ageing the layers. Alteration of such thin films creates anchor points, generating potential barrier for the drop spreading leading to differences on contact angle depending on the path taken. Two hypothesis lead to the formation of these anchor points: loose area or fold generated by de-cohesion of the underneath layer, creating a pocket in-between layers; direct chemical modification of the top layer, creating polar groups such as hydroxyl groups which are hydrophilic. In order to identify the origin of hysteresis we fully characterize modifications from coatings induced by thermal ageing. The surface energy measurement, using one or two liquids [20], gives a direct estimate of the surface modification by measuring variations in the surface energy polar part. If no change is revealed, adhesion test provide further information when coupled with scanning electron microscopy (SEM) analysis. Finally, in order to fully characterize the top layer (oxidation, hydrophylisation, degradation …), Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) and X-ray Photoelectron Spectroscopy characterizations analysis are performed.

Surface energy measurements give a very good appreciation of the coating's deterioration by showing increasing of the polar component. Theory behind the calculation are given by the literature[20].

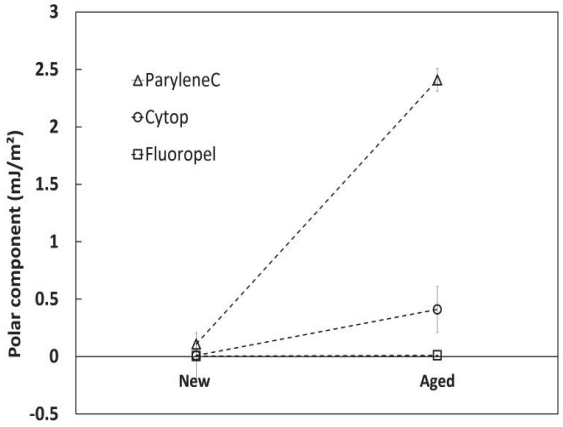


Figure 2 – *Polar part modification measured with the two liquids method before and after ageing in water for seven days at 85°C in 10% humidity for Parylene C (triangle), Cytop (circle) and Fluoropel (square).*

Polar contribution to surface energy from all tested layers are presented in figure 2 and exhibit variations. The Fluoropel layer presents the less variation from 0.004 ± 0.005 mJ/m² to 0.01 ± 0.02 mJ/m², however, relative error for both measurements makes them irrelevant. In fact, polar parts for fluoropolymer are too low to be precisely measured and remain unchanged by thermal ageing. The polar part increase on Cytop sample is more noticeable. Indeed, the polar part goes from 0.005 ± 0.001 mJ/m² to 0.4 ± 0.02 mJ/m². Finally, the increase for Parylene C is shown on figure 2. The polar part goes from 0.1 ± 0.002 mJ/m² to 2.5 ± 0.04 mJ/m². Even if, generally speaking, fluoropolymer layers are more resilient to age and weakly interact with their environment, ageing seems to affects samples with some variations. As shown on figure 2, all the layers analyzed have initially a low polar part (less than 0.2 mJ/m²) but surface polar parts always increase after ageing, showing an alteration of the top layer. Parylene C and Cytop polar part increase readily explain differences observed during the EWOD measurements since ageing could create hydroxyls termination at the coating interface with liquid phase. Now increasing the polar components has a drastic effect on increasing initial contact angle and hysteresis consequently[31]. However, Fluoropel hysteresis and starting angle modifications could not be explained from the insignificant variation of the polar part. Two hypothesis arise: de-cohesion of Fluoropel layer from its under-layer (Parylene C) or a top layer's chemical modification not visible through surface energy measurements.

Surface energy measurement is usually a good method to probe macroscopically the top surface modifications. However, in the case of Fluoropel, the low polarity criteria proved to be necessary but not sufficient and a deeper analysis is required to understand the ageing process. De-cohesion is investigated thanks to adhesion test coupled with SEM whereas TOF-SIMS, one of the most suitable method to investigate the very top surface, is used to understand the chemical evolution of samples.

3.3. Adhesion

The other hypothesis linked to ageing is layer de-cohesion, between or within layers. In order to investigate layer ruptures, adhesion test, especially pull-off test, are performed coupled by SEM and EDS analysis.

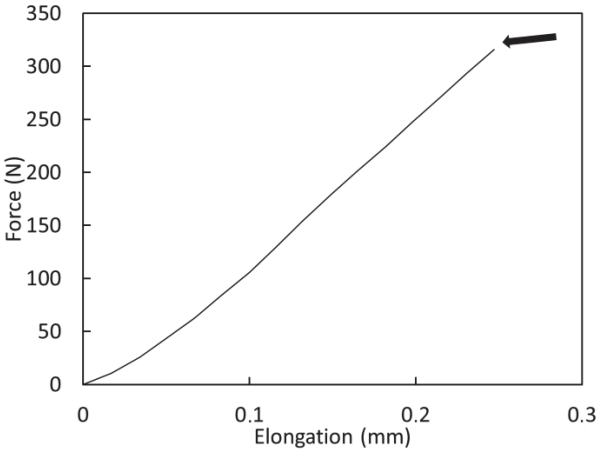


Figure 3 – *Typical Curve obtained from an adhesion test on a layer. Breaking point (arrow) is observed around 320 newton, correspond to de-adhesion work of roughly 260J/m².*

Table 3 – *Experimental data for adhesion testing before and after ageing on Fluoropel, Cytop and Parylene C.*

Table 3	Fluoropel – Parylene C		Cytop – Parylene C		Parylene C	
	New	Aged	New	Aged	New	Aged
Constrain (Pa)	1.3MPa	4MPa	13.2MPa	5MPa	15.3MPa	11.5MPa
Adhesion (J/m²)	715	214	650	91	974	780
uncertainty	390	103	364	48	66	285

Table 3 presents the de-adhesion forces and works for the different layers studied before

and after weathering. Film rupture is occurring on/within the top surface, leading to a circular area which can be easily observed by SEM to identify rupture face and breaking mode. As presented in figure 3, break occurs, for the layer tested, around 300N at an elongation of 0.25mm. The force is then divided by the surface area tested to give a constraint in Pascal (Pa) and a total de-adhesion work of about W=480 J/m².

Fluoropel cohesion is divided by three after ageing coming from 700 J/m² to 200 J/m². Cytop adhesion work comes from 650 J/m² to 91 J/m² after ageing. Parylene is only lightly alterated by ageing, decreasing from 974 J/m² to 780 J/m². The wide uncertainty is due to difficulty to normalize the preparation of samples.

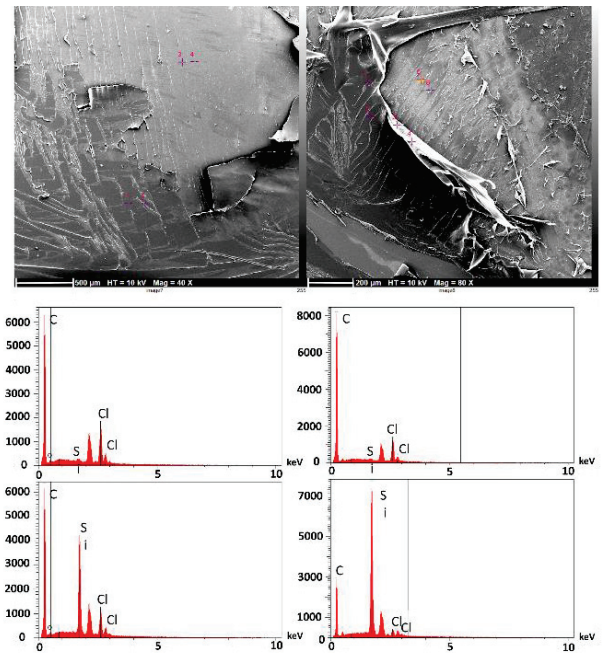


Figure 4 – *SEM pictures of new (left) and aged (right) Parylene C samples and coupled EDS analysis on remaining layer (top) and pulled off (down).*

Figure 4 shows two pictures of pulled off Parylene C layers new (left) and aged (right) taken by SEM. For both samples, there is delamination of the top layer leading, to a complete de-adhesion of Parylene C from the silicon wafer. To better appreciate the quantity of layer removed, EDS has been performed on dark grey area (remaining part of the top layer) and light grey area (partial or complete removal). The left EDS spectrums correspond to the non-aged surface of

Parylene C. The top left one is linked to dark area, bottom left is the spectrum for light grey area. Chlorine and carbon peaks are linked to chlorinated polymer Parylene C (C_8H_7Cl) and silicon peak corresponds to the wafer underneath. Before pull-off test, only Parylene C is visible by the EDS detector. Removed area shows silicon peak with Parylene C's peaks: a part of the layer is pulled decreasing the thickness of the remaining layer.

Aged samples exhibit similar delamination than new samples. EDS analysis exhibits similar peaks, however, chlorine and carbon peaks intensity are drastically reduced: layer is almost completely removed after adhesion test. Ageing slightly weakened the Parylene C interface, as demonstrated by SEM EDS analysis.

Unfortunately Fluoropel being very thin and sensible to charging effect under electron beam, pictures and image analysis were not straightforward and we could only compare in a qualitative way the differences between new and aged samples after adhesion test.

No real layer's alteration could be noted on Fluoropel: ageing effects on layers 'cohesion is visible only by adhesion test. The work needed to pull out is divided by two after weathering. However, the effect is not clearly obvious by SEM clichés (charging effect).

On the other hand, Cytop does not charge under electron beam leading to pictures but no EDS data were gathered because of lack of significant signal. Figure 5 presents Cytop SEM pictures of a new layer and an aged layer after adhesion test.

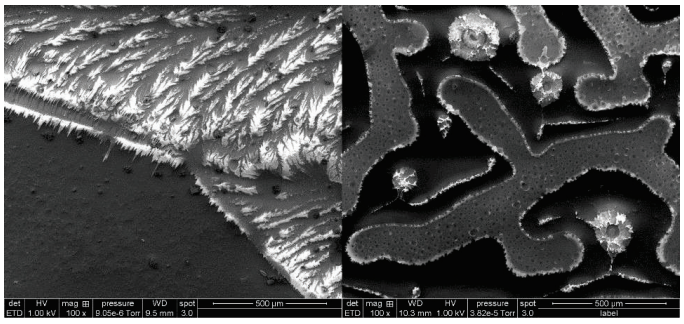


Figure 5 – *SEM pictures of new (left) and aged (right) Cytop samples.*

After ageing and adhesion test, Cytop layer forms patterns. The main hypothesis is that water diffuse through fluorinated layer and condensate or weaken the interface between polymers [32–34]. The patterning could also

increase hysteresis by increasing sample's roughness, a very determinant parameter for hysteresis [30]. No EDS data has been collected because of the poor radiation resistance under the electron beam of this thin film (thickness e=70 nm).

On the whole samples, ageing in water affects integrity and cohesion of layers, by decreasing adhesion work by a factor of at least two. Parylene C coating adhesion is logically more robust than Fluorinated, taking into account that parylene is much thicker (4.6-5.2 µm) and fluorinated polymer are deposited without coupling agent. The effect of such wearing, could also be shown by SEM coupled to EDS measurements to qualitatively correlate results.

In order to really understand ageing process and appearance of hysteresis, the origin of the degradation has to be identified. To investigate chemical ageing of the top surface, XPS and TOF-SIMS have been performed.

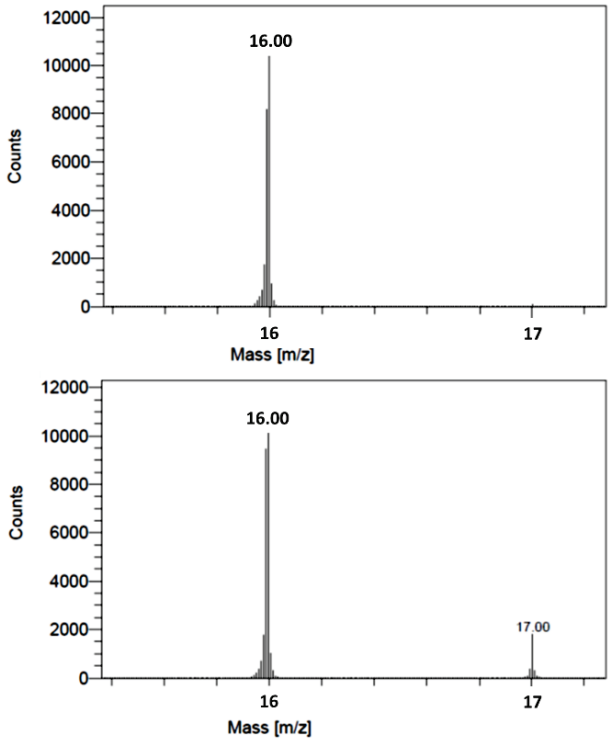


Figure 6 – *Negative mode ToF-SIMS spectra of Fluoropel new (up) and aged (down) in the range of m/z = 15.4-17.2*

Figure 6 presents negative mode ToF-SIMS spectra in the range of m/z = 15.4-17.2 corresponding to O- and OH- for a fresh and an aged Fluoropel sample. The Fluoropel is made of a fluoroacrylic polymer of general formula n-$C_{22}H_{14}O_4F_{26}$. Fresh Fluoropel spectrum exhibits only the O- peak, which is consistent with the presence of oxygen within the polymer. After ageing, the OH- peak (at m/z=17) is detected with a significant relative intensity. Even though it is not straightforward

to link a single ToF-SIMS peak to a specific chemical function or group, it is possible in the current case to point that this signature indicates a surface modification consistent with OH terminated chemical functions. The spectrum is dominated by high intensity fluorocarbon signatures (easily detected in ToF-SIMS) but other differences are still identified in terms of hydrocarbon signatures (also more detected). No difference in terms of molecular high mass peaks was detected. From that point of view, it is unclear if the surface modification correspond to a change in the chemical structure and/or to the detection at the surface of an oxygen containing hydrocarbon contribution. It must be reminded here that surface energy variation was not significant and this could be more consistent with the latter than with the former.

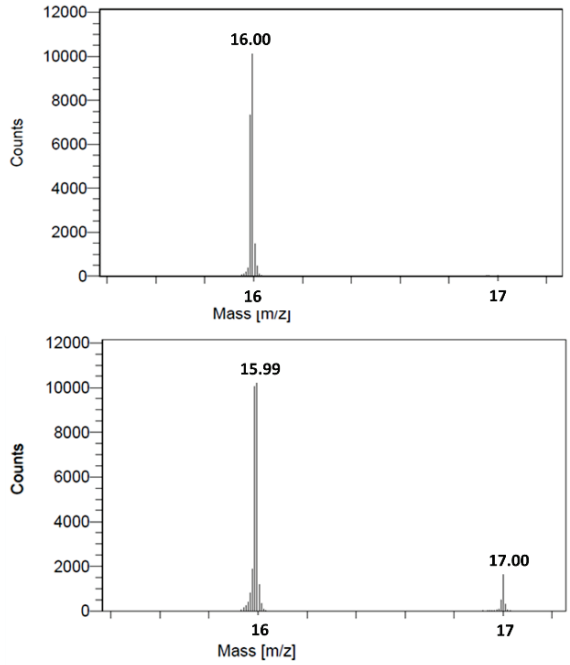


Figure 7 – *Negative mode ToF-SIMS spectra of Cytop new (up) and aged (down) in the range of m/z = 15.4-17.2*

Figure 7 describes negative mode ToF-SIMS spectra of Cytop layers before and after ageing in water. As described for Fluoropel, a peak appears around 17 m/z on the weathered layer, exhibiting a possibly similar change at the top surface.

According to TOF-SIMS data, each of the layers were modified by ageing in water for one week at 85°C, even those supposed to be insensitive to moisture and ageing such as fluoropolymers.

XPS analysis was also performed on Fluoropel in order to give a complementary view on the top layer surface chemical modification to those from ToF-SIMS and surface energy measurements.

	%C	%F	%O	C/F	O/F
Fluoropel New pt1	34.8	53	12	0.7	0.2
Fluoropel New pt2	36.3	52	11.4	0.7	0.2
Theory calculation before ageing	42	50	8	0.8	0.15
Fluoropel Aged pt1	42	32.9	18.2	1.3	0.6
Fluoropel Aged pt2	46.6	32	16	1.5	0.5
Theory calculation after ageing	48.5	32	19	1.5	0.6

Table 4 – *XPS atomic percentages of C, O and F for Fluoropel samples before and after ageing on two different locations on samples (point 1 and point 2) and comparison to theory calculation (see text for theory calculation after ageing).*

Table 4 presents the atomic percentages and ratios for the main atoms composing Fluoropel coatings (Cl was also slightly detected but its atomic percentage is not displayed in Table 4). As indicated above, it is based on the repetitive unit of formula n-$C_{22}H_{14}O_4F_{26}$. Oxygen and carbon atomic percentages increase from ~12% to ~17% and ~35% to ~45% respectively, while fluorine atomic percentage decreases from around 50% to ~32%. Fluorine was thus lost during the process of ageing, in favor of carbon and oxygen. One of the main hypothesis for this loss is the hydrolysis leading to the release of a very volatile compound known as 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-octanol. This is displayed in figure 8 in the case of one of the two fluoro-alkyls but both could undergo this reaction. This hypothesis is based on the fact that oxygen in the ester group is the weak point of the polymer backbone, possibly undergoing reverse esterification in presence of water: RCOOR' + H2O ↔ RCOOH + R'OH.

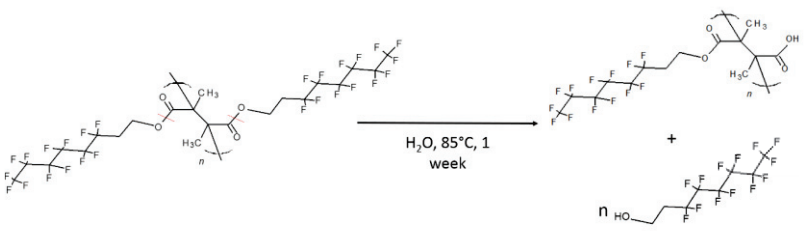


Figure 8 – *Hydrolysis of Fluoropel leading to the release of a fluoro-alcohol.*

XPS being based on atomic percentages, comparison of these percentages to the theoretical proposition from figure 8 may lead to the elucidation of the degradation mechanism. Before ageing, theory calculation values are based on the expected formula n-$C_{22}H_{14}O_4F_{26}$: each recurring unit contains 26 fluorine atoms, 22 carbon atoms and 4 oxygen atoms, for a total of 52 atoms that can be detected by XPS (thus excluding hydrogen atoms, not measured by XPS). It must be noted that the measured atomic percentages, even if falling in the expected range (especially for Fluorine), exhibit some differences (especially for O) when compared to the Fluoropel composition (Chlorine traces is also an indication that surface is not in pristine condition).

Considering the case of fluorine, which is in the expected atomic percentage of ~50% (26 fluorine /52 atoms) before ageing, a comparison with the remaining fluorine percentage of ~32% (see table 4) after ageing makes possible to study the extent of side alcohol removed from the polymer per recurring unit. Considering *x* as the number of side alcohol released by hydrolysis per recurring unit (x being comprised between 0 and 2), the fluorine content is given by:

$$\%F = \frac{n_F}{n_{tot}} = (2-x)\frac{n_F^{init}}{n_{tot}^{init}}$$

$$= \frac{13(2-x)}{(13(2-x)+4+6+8(2-x)} = 0.32 \Rightarrow x$$

$$= \frac{9.36}{6.28} = 1.49$$

When considering loss of fluoro-alcohols, the total amount of atoms than remain unchanged is only given by the 4 oxygen atoms and the 6 carbon atoms behind the ester group. Therefore, 13 fluorine atoms and 8 carbon atoms per fluoro-alkyl part could be removed with the alcohol, they are thus included as (2-x) as maximum two alcohols released (x_{max}=2). The expected atomic content for carbon and oxygen are similarly calculated and in qualitative agreement with experimental data (see table 4).

Hence the number of side alcohols removed from the polymer (1.49 entity) is higher than

1, i.e. at least one fluoro-alcohol is released per recurring unit. Hydrolysis of the ester group leaves a carboxylic acid function at the very top surface. However, about half the flexible fluoro-alkyl chains remain on one side, potentially covering the potential carboxylic acid groups: no changes are visible using surface energy measurements and a spectrum dominated by fluorocarbon peaks of the ToF-SIMS analysis (even more top-surface sensitive than XPS). For the latter, OH terminated chemical groups were still detected, giving a first indication of this surface modification. These results correlate with TOF-SIMS measurements in which OH terminated chemical groups were detected.

Hydrolysis reaction hypotheses can also be made for the two other layers:

- Cytop undergoes ring opening. (Fluorine create tension in the molecule by strongly polarizing the C-F bond), weakening the carbon oxygen bond by electron's delocalization) (figure 9).

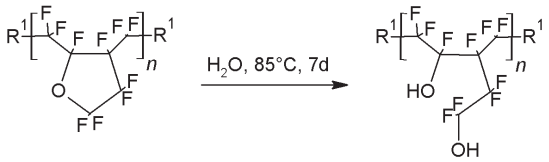


Figure 9 – *Hydrolysis of Cytop.*

- Parylene C chlorine is hydrolyzed, and, forming an hydroxyl group[35] on the aromatic ring (figure 10).

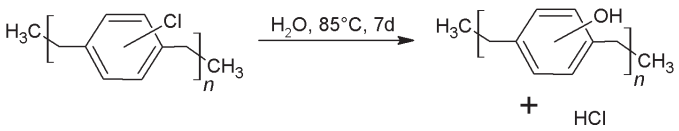


Figure 10 – *Hydrolysis of Parylene C.*

4. Conclusion

Characterizing layers used in electro-wetting is the key to obtain reliable devices. Each coating reacts in a different way to ageing, even though final result is somehow similar, with apparition of a wetting hysteresis. Parylene C when aged in water at 85°C, exhibits the largest modifications in term of surface energy and thus in term of wetting whereas layer cohesion is only slightly modified by weathering. Cytop surface energy

is less modified by ageing than parylene C. However, top surface analysis demonstrated that the coating is chemically modified, creating anchor point and thus hysteresis. Finally, there is no significant modification of Fluoropel surface energy but TOF-SIMS analysis still exhibits hydroxyl group on the top surface whereas XPS points out hydrolysis of a lateral chain. No noticeable modification is observed on surface energy polar part: since lateral chains are mobile, hydroxyl groups can be eventually covered and layer behaves as if non-aged. Chemical ageing is not easily overpassed. It needs modifying directly the chemical structure of the coating, for example using the method presented by Glaris et al[36], grafting fluorinated chain directly on the coating . Physical ageing (such as de-cohesion, dwelling …) can be easily improved by adding charge or anti-oxidant products directly to the coating solution. Adhesion can be promoted by adhesion agent, as shown by Hegemann et al[37], or by depositing an anchor coating, shown by Papathanasiou et al[38].

These results demonstrate that wetting hysteresis from hydrophobic coating used in electrowetting applications originate from various parameters, and a relevant failure analysis requires in some case advanced analytical measurements such as TOF-SIMS and XPS.

Now, tests performed on materials must be easy, reproducible and quantitative in order to make them applicable to industrial standard. Based on our analysis, tests could be divided in two types: routine and advanced reliability tests. Each coating is required to go through routine reliability test (such as here, electrowetting, surface energy or adhesion) before considering more advanced analysis. Our results demonstrate a cost effective failure analysis methodology, applicable to coatings industrial batches as well as newly designed hydrophobic coatings used electrowetting based actuator and applications involving hydrophobic coatings.

Acknowledgement

We would like to thank Science & Surface from Lyon for the providing of XPS analysis on our samples, their quick answer and their expertise.

This work was supported by the Association Nationale Recherche Technologie within the program "Conventions Industrielles de Formation par la Recherche" N° 2014/0506 and by the business unit Varioptic.

References

[1] J.D. Venables, Adhesion and durability of metal-polymer bonds, J. Mater. Sci. 19 (1984) 2431–2453. doi:10.1007/BF00550796.

[2] R. Comrie, S. Affrossman, D. Hayward, R.A. Pethrick, X. Zhou, G.E. Thompson, Study of ageing of adhesive bonds with various surface treatments: Part VI. Dicyandiamide-cured epoxy joints aged at 70°C in a water bath, J. Adhes. Sci. Technol. 20 (2006) 1847–1872. doi:10.1163/156856106779116597.

[3] C.F. Korenberg, A.J. Kinloch, J.F. Watts, Crack Growth of Structural Adhesive Joints in Humid Environments, J. Adhes. 80 (2004) 169–201. doi:10.1080/00218460490279233.

[4] K.S. Gadre, T.L. Alford, Contact angle measurements for adhesion energy evaluation of silver and copper films on parylene-n and SiO2 substrates, J. Appl. Phys. 93 (2002) 919–923. doi:10.1063/1.1530362.

[5] R.A. Dickie, Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry, Prog. Org. Coat. 25 (1994) 3–22. doi:10.1016/0300-9440(94)00500-1.

[6] D.L. Cho, K.H. Shin, W.-J. Lee, D.-H. Kim, Improvement of paint adhesion to a polypropylene bumper by plasma treatment, J. Adhes. Sci. Technol. 15 (2001) 653–664. doi:10.1163/156856101750430404.

[7] I. Sutherland, D.M. Brewis, R.J. Health, E. Sheng, Modification of polypropylene surfaces by flame treatment, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 507–510. doi:10.1002/sia.740170717.

[8] F. Garbassi, E. Occhiello, F. Polato, A. Brown, Surface effect of flame treatments on polypropylene, J. Mater. Sci. 22 (1987) 1450–1456. doi:10.1007/BF01233147.

[9] R. Shamai, D. Andelman, B. Berge, R. Hayes, Water, electricity, and between… On electrowetting and its applications, Soft Matter. 4 (2007) 38–45. doi:10.1039/B714994H.

[10] R.B. Fair, Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible?, Microfluid. Nanofluidics. 3 (2007) 245–281. doi:10.1007/s10404-007-0161-8.

[11] V.N. Luk, A.R. Wheeler, A Digital Microfluidic Approach to Proteomic Sample Processing, Anal. Chem. 81 (2009) 4524–4530. doi:10.1021/ac900522a.

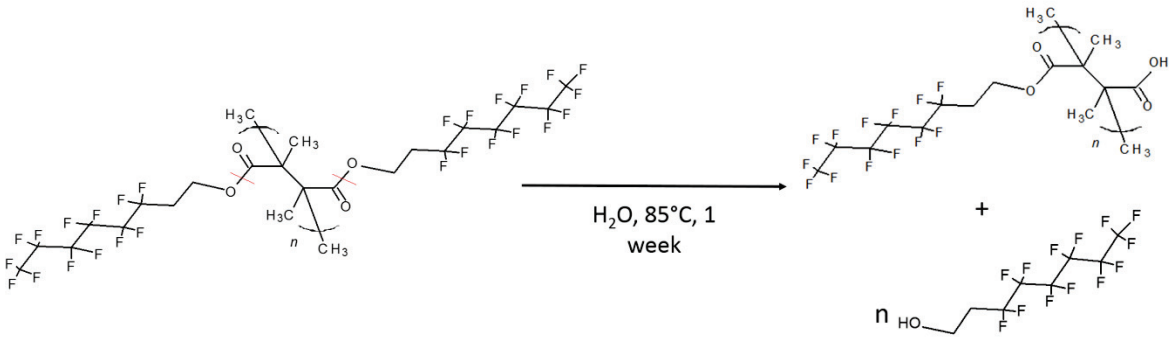
[12] A. Rival, D. Jary, C. Delattre, Y. Fouillet, G. Castellan, A. Bellemin-Comte, X. Gidrol, An EWOD-based microfluidic chip for single-cell isolation, mRNA purification and subsequent multiplex qPCR, Lab. Chip. 14 (2014) 3739–3749. doi:10.1039/C4LC00592A.

[13] J. Heikenfeld, K. Zhou, E. Kreit, B. Raj, S. Yang, B. Sun, A. Milarcik, L. Clapp, R. Schwartz, Electrofluidic displays using Young–Laplace transposition of brilliant pigment dispersions, Nat. Photonics. 3 (2009) 292–296. doi:10.1038/nphoton.2009.68.
[14] B. Berge, J. Peseux, Variable focal lens controlled by an external voltage: An application of electrowetting, Eur. Phys. J. E. 3 (2000) 159–163. doi:10.1007/s101890070029.
[15] B.H.W. Hendriks, S. Kuiper, M. a. J.V. As, C.A. Renders, T.W. Tukker, Electrowetting-Based Variable-Focus Lens for Miniature Systems, Opt. Rev. 12 (2005) 255–259. doi:10.1007/s10043-005-0255-z.
[16] M. Dhindsa, J. Heikenfeld, W. Weekamp, S. Kuiper, Electrowetting without Electrolysis on Self-Healing Dielectrics, Langmuir. 27 (2011) 5665–5670. doi:10.1021/la1051468.
[17] R. Gupta, D.M. Sheth, T.K. Boone, A.B. Sevilla, J. Fréchette, Impact of Pinning of the Triple Contact Line on Electrowetting Performance, Langmuir. 27 (2011) 14923–14929. doi:10.1021/la203320g.
[18] J.B. Chae, J.O. Kwon, J.S. Yang, D. Kim, K. Rhee, S.K. Chung, Optimum thickness of hydrophobic layer for operating voltage reduction in EWOD systems, Sens. Actuators Phys. 215 (2014) 8–16. doi:10.1016/j.sna.2013.11.001.
11 NF EN 60068-2-2 - "Essais d'environnement - Partie 2-2 : essais - Essais B : chaleur sèche"
[20] G. Bonfante, S. Chevalliot, B. Toury, B. Berge, M. Maillard, Two-liquid wetting properties as a surface polarity probe for hydrophobic coatings, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 3214–3218. doi:10.1039/C6CP07392A.
[21] M.N. Bellon-Fontaine, N. Mozes, H.C. van der Mei, J. Sjollema, O. Cerf, P.G. Rouxhet, H.J. Busscher, A comparison of thermodynamic approaches to predict the adhesion of dairy microorganisms to solid substrata, Cell Biophys. 17 (1990) 93–106.
[22] J.J. Jasper, The Surface Tension of Pure Liquid Compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data. 1 (1972) 841–1010. doi:10.1063/1.3253106.
[23] H.J. Busscher, A.W.J. van Pelt, P. de Boer, H.P. de Jong, J. Arends, The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids, Colloids Surf. 9 (1984) 319–331. doi:10.1016/0166-6622(84)80175-4.
[24] C. Jie-Rong, T. Wakida, Studies on the surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma, J. Appl. Polym. Sci. 63 (1997) 1733–1739. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970328)63:13<1733::AID-APP4>3.0.CO;2-H.
[25] B. Jańczuk, T. Białłopiotrowicz, Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles, J. Colloid Interface Sci. 127 (1989) 189–204. doi:10.1016/0021-9797(89)90019-2.
[26] J. Jakabovič, J. Kováč, M. Weis, D. Haško, R. Srnánek, P. Valent, R. Resel, Preparation and properties of thin parylene layers as the gate dielectrics for organic field effect transistors, Microelectron. J. 40 (2009) 595–597. doi:10.1016/j.mejo.2008.06.029.
[27] R. Daviau, A. Khan, E. Lisicka-Skrzek, R.N. Tait, P. Berini, Fabrication of surface plasmon waveguides and integrated components on Cytop, Microelectron. Eng. 87 (2010) 1914–1921. doi:10.1016/j.mee.2009.11.078.
[28] B. Berge, Électrocapillarité et mouillage de films isolants par l'eau, C. R. Acad. Sci. Paris. 317 (1993) 157–163.
[29] L. Gao, T.J. McCarthy, Contact Angle Hysteresis Explained, Langmuir. 22 (2006) 6234–6237. doi:10.1021/la060254j.

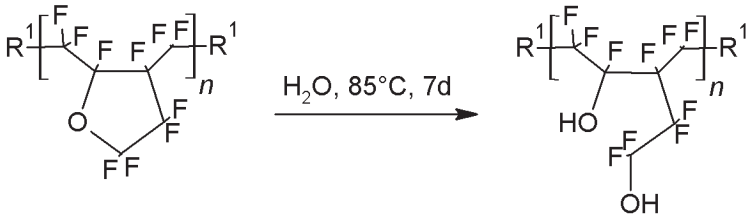
[30] D. Öner, T.J. McCarthy, Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability, Langmuir. 16 (2000) 7777–7782. doi:10.1021/la000598o.
[31] M. Maillard, J. Legrand, B. Berge, Two Liquids Wetting and Low Hysteresis Electrowetting on Dielectric Applications, Langmuir. 25 (2009) 6162–6167. doi:10.1021/la804118y.
[32] G.C. Sih, Fracture mechanics of adhesive joints, Polym. Eng. Sci. 20 (1980) 977–981. doi:10.1002/pen.760201410.
[33] M.D. Banea, L.F.M. da Silva, Mechanical Characterization of Flexible Adhesives, J. Adhes. 85 (2009) 261–285. doi:10.1080/00218460902881808.
[34] M.R. Bowditch, The durability of adhesive joints in the presence of water, Int. J. Adhes. Adhes. 16 (1996) 73–79. doi:10.1016/0143-7496(96)00001-2.
[35] J.F. Bunnett, R.E. Zahler, Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions., Chem. Rev. 49 (1951) 273–412. doi:10.1021/cr60153a002.
[36] P. Glaris, J.-F. Coulon, M. Dorget, F. Poncin-Epaillard, N2 plasma-assisted grafting of fluorinated chains onto partially cured epoxy resins, Compos. Part B Eng. 69 (2015) 6–12. doi:10.1016/j.compositesb.2014.09.019.
[37] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 208 (2003) 281–286. doi:10.1016/S0168-583X(03)00644-X.
[38] D.P. Papageorgiou, A. Tserepi, A.G. Boudouvis, A.G. Papathanasiou, Superior performance of multilayered fluoropolymer films in low voltage electrowetting, J. Colloid Interface Sci. 368 (2012) 592–598. doi:10.1016/j.jcis.2011.10.035.

Les résultats principaux de cet article montrent, au travers des tests évoqués précédemment, un vieillissement sur chaque couche étudiée : le Cytop®, le Fluoropel® et le parylène C, tous vieillissent chimiquement. En effet, les analyses TOF-SIMS montrent l'apparition de fonctions hydroxyles à la surface des films. Plusieurs hypothèses quant au mécanisme d'oxydation de chaque revêtement peuvent être avancées :

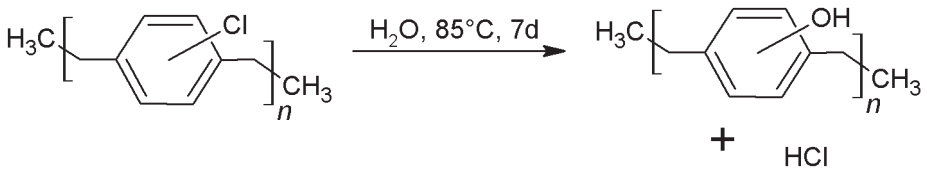
- L'hydrolyse de la fonction ester du Fluoropel®



- Le cycle du Cytop® peut s'ouvrir. (Le fluor peut créer une tension électronique, déstabilisant les liaisons carbone-oxygène par délocalisation des électrons).



- Concernant le parylène C une substitution nucléophile du Chlore sur le cycle par une fonction –OH peut être envisageable.



Ce type de vieillissement ne peut être pallié par des moyens standards sans modifier partiellement la couche d'un point de vue chimique c'est-à-dire, ajouter des protecteurs de fonctions, greffer de nouvelles chaines, etc. Un remplacement pur et simple de la couche peut être envisagé impliquant la création d'un nouveau couple phase conductrice/huile mouillant convenablement la couche et présentant un comportement adéquat en électromouillage.

D'une façon plus générale, la compréhension du vieillissement des couches minces est un enjeu majeur dans l'amélioration de la fiabilité et l'efficacité des systèmes. Les lentilles liquides lorsque stockées voient leur comportement en électromouillage modifié : apparition d'hystérésis. L'enjeu a ensuite été de comprendre pourquoi un stockage à chaud modifie ce comportement. L'observation la plus simple est une coupe du corps cône neuf et vieilli, poli et observé au MEB. Les clichés MEB ont montré une abrasion excessive de la couche et un décollement du système « sandwich » entre ses couches. Suite à la difficulté rencontrée, les études ont basculées sur la caractérisation d'un système « parfait » sur des substrats plans. Le but de ce changement a été de s'affranchir de la géométrie complexe du corps-cône et d'élargir la gamme d'outils de caractérisation disponible.

Les couches planes voient le même vieillissement qu'en lentille liquide. Cependant, les couches sont ensuite étudiées par caractérisation des modifications physiques et chimiques entrainées par le traitement vieillissant. Les modifications physiques regroupent les mesures d'adhérence observées par MEB : l'adhérence est quasiment divisée par deux pour toutes les couches analysées. Les observations MEB apportent quelques précisions. En effet, le parylène C se rompt par délamination avant vieillissement mais s'arrache complètement après vieillissement. Les revêtements de polymères fluorés sont quant à eux difficilement observables (faisceau d'électrons charge la surface altérant le revêtement). Les modifications chimiques de la surface sont étudiées par mesure de l'énergie de surface à un liquide et deux liquides, par XPS et par TOF SIMS. Après traitement dans l'eau, la partie polaire du parylène C et du Cytop® est modifiée, il n'en est rien pour celle du Fluoropel®. En revanche, le TOF SIMS montre la présence de fonctions hydroxyles à l'extrême surface pour les deux fluoro polymères : le vieillissement dans l'eau oxyde donc la surface et créé des groupements hydrophiles (montrés par XPS) modifiant les propriétés de surface. Le vieillissement en température et en milieu aqueux modifie la couche de plusieurs façons. Les couches composant le système perdent leur cohésion créant des poches de liquide. Ces poches augmentent la rugosité de surface et donc l'hystérésis. L'eau peut aussi avoir une action d'hydrolyse, modifiant les fonctions d'extrême surface du revêtement et donc leur mouillage.

C'est ici qu'entrent en jeu les couches plus robustes et l'objectif final de cette thèse. Les céramiques proposent une alternative plus robuste au vieillissement : inertie chimique et propriétés mécaniques supérieures.

Chapitre 4 : Elaboration d'une nouvelle couche plus robuste

Le chapitre précédent qui traitait de la mise en évidence du vieillissement de revêtements fluorées ou chlorées, connues pour être largement utilisés dans l'électromouillage, a permis de prouver les hypothèses avancées quant aux causes de la détérioration des performances des films. Maintenant, si l'on cherche à améliorer la durabilité des systèmes, il est possible de partir sur deux voies, l'amélioration des systèmes existants ou l'utilisation de nouveaux matériaux. La première option a déjà été largement étudiée chez Varioptic et les systèmes testés sont déjà des solutions optimisées qu'il parait difficile d'optimiser davantage. Dans ce contexte, la solution qui consiste à travailler sur de nouveaux matériaux semble la plus pertinente et la plus prometteuse.

A côté des matériaux polymères, les céramiques apparaissent comme une famille de choix ; elles présentent, en général, de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité chimique, une grande durabilité et peuvent être utilisées comme film protecteur. Cependant, pour satisfaire l'application en électromouillage, le matériau doit posséder des propriétés intrinsèques bien spécifiques, dont un caractère hydrophobe marqué, une bonne résistance en milieu aqueux et une énergie de surface autour de 20mJ/m² indispensable au bon étalement des huiles utilisées par Varioptic. Il faudra aussi s'orienter vers un matériau assez simple à préparer sous forme de couche mince selon un procédé industrialisable. En tenant compte de toutes ces spécificités, nous avons orienté notre travail vers l'oxyde de cérium (ou cérine) ; CeO_2 qui semble bien adapté au cahier des charges. En effet, comme la plupart des oxydes il est stable en milieu aqueux. Et comme cela a été expliqué dans le premier chapitre, une étude récente d'Azimi *et al.* [3] a montré que les oxydes de métaux de transition présentent un caractère hydrophobe. Il peut être noté que l'utilisation de céramique dans le monde de l'électromouillage est novatrice. Un autre avantage de ce matériau est qu'il peut être préparé assez facilement par dépôt en phase valeur (PVD pour Physical Vapor Deposition) à partir d'une cible commerciale ou synthétisé à façon en utilisant le procédé sol-gel.

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre, est alors de préparer un film de cérine sur substrat silicium pour le tester en électromouillage et vérifier sa fiabilité au vieillissement. La première partie du chapitre traitera de la synthèse de films minces de cérine à partir d'un alcoxyde de cérium par le procédé sol-gel. La deuxième partie présentera les résultats obtenus par dépôt physique en phase vapeur et enfin, la dernière partie établira le bilan de faisabilité du dépôt de tels revêtements et ouvrira sur la mise en œuvre du matériau dans des premiers tests d'électromouillage.

La condition première attendue pour ce matériau étant un caractère hydrophobe, nous nous attacherons dans un premier temps à caractériser la mouillabilité de surface pour valider ou non les systèmes préparés. Si les nouveaux dépôts présentent un caractère hydrophobe et des énergies de surfaces satisfaisantes (gamme de valeurs données dans le chapitre I), ils seront alors montés en lentille et testés en électromouillage.

I. Structure et propriétés de la cérine

Il est connu dans la littérature deux oxydes de cérium artificiels, issus du cérium III (Ce(III)) et du cérium IV (Ce(IV)), respectivement, Ce_2O_3 et CeO_2.

De structure cristalline hexagonale (Figure 52), l'oxyde de cérium (III) (Ce_2O_3) présente une masse moléculaire de 328,24 g/mol et une température de fusion de 2177°C. Cet oxyde est instable et s'oxyde spontanément en oxyde de cérium (IV). Ce dernier s'ordonne, quant à lui, sous forme cristalline cubique (Figure 52) de masse moléculaire 172 g/mol et présente une température de fusion de 2400°C. A hautes températures, CeO_2 présente une forme déficiente en atome d'oxygène [145]. Il est principalement utilisé dans le polissage (dureté = 6)[146] mais aussi dans la catalyse de l'oxydation d'hydrocarbures (four auto-nettoyant)[147].

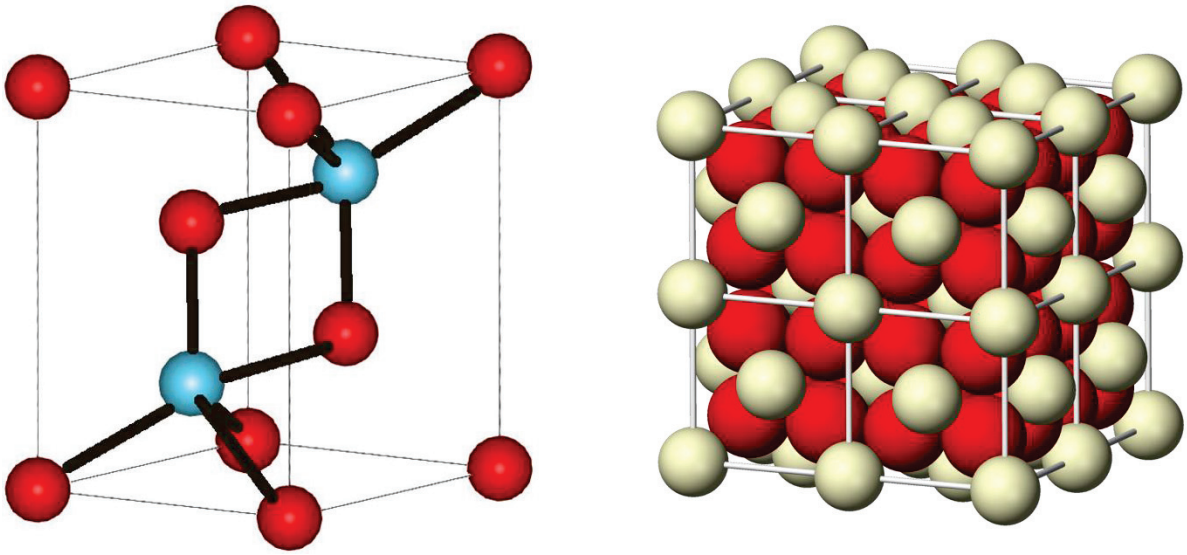


Figure 52 - Formes cristallines de l'oxyde de cérium (III) (à gauche) et de l'oxyde de cérium (IV) (à droite).

II. Caractérisation

Bien que la cérine soit un matériau peu étudié, on trouve dans la littérature des travaux qui permettent de la caractériser. La seule variété discutée dans la suite des travaux est le CeO_2.

1. IR

La Figure 53 présente un spectre IR à transformée de Fourier de l'oxyde de cérium enregistré sur des films de CeO_2.

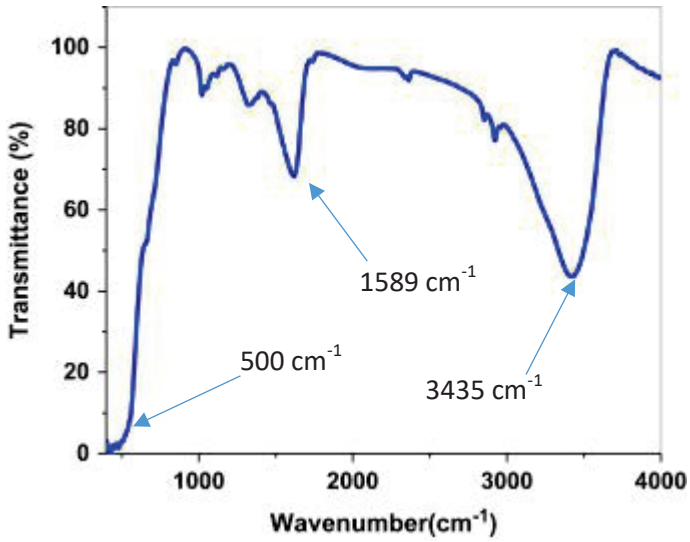


Figure 53 - Infrarouge de nano-cubes d'oxyde de cérium proposé par Renuka et al. [148].

Le spectre présente trois signaux intenses vers 500 cm^{-1}, 1589 cm^{-1} et 3435 cm^{-1}. Les bandes de vibration à 1589 et 3435 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations ν (O-H) et δ (OH) des molécules d'eau, adsorbées à la surface. La bande de vibration aux environs de 500 cm^{-1} correspond à la vibration δ (Ce-O).

2. Raman

La Figure 54 présente un spectre Raman enregistré sur des micros disques de cérine.

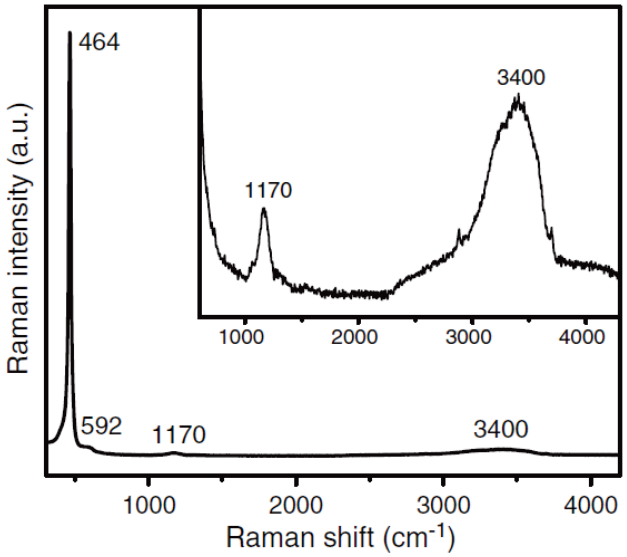
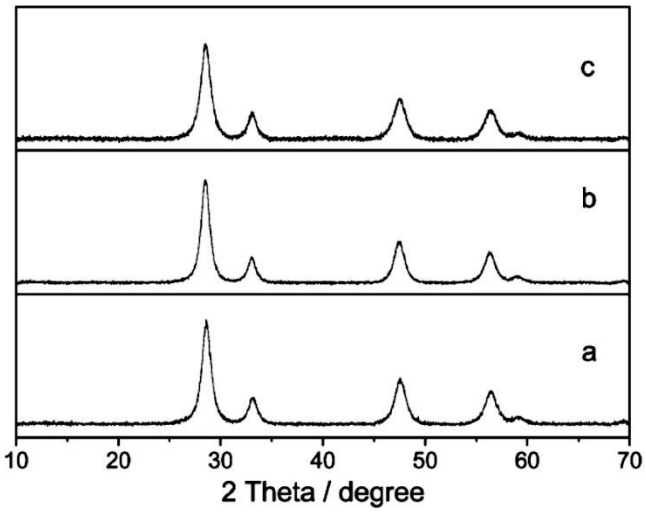


Figure 54 - Spectre Raman d'un palet de CeO2 présenté par Hess et Nottbohm [149].

L'oxyde de cérium (IV) est caractérisé en Raman par 4 pics. Un premier, très marqué à 464 cm^{-1}, correspond au mode de vibration F_{2g} de la maille cubique. Des vibrations plus faibles sont ensuite émises à 592 et 1170 résultant des modes A_{1g}, E_g et F_{2g}, respectivement. La dernière vibration à 3400 cm^{-1} correspond au mode de vibration des molécules d'eau adsorbées en surface.

3. DRX

La Figure 55 propose des diffractogrammes de RX enregistrés sur différentes formes d'oxyde de cérium préparées par Ho *et al* [150] .



morphology	2θ	*d* (Å)	*a* (Å)	*V* (Å³)	crystal size (nm)
spheres	28.61	3.118	5.400	157.5	8.97
rods	28.52	3.127	5.416	158.8	8.41
spindle-like	28.51	3.128	5.419	159.0	7.60

Figure 55 - Diffractogrammes aux RX obtenus sur différentes formes cérine pour des (a) nano-sphères, (b) nano-tiges et (c) fuseaux après calcination.

On peut noter que tous les diffractogrammes présentent la même signature pour la cérine qui est caractérisée par 6 pics de diffraction relatifs aux différents plans de diffraction ; 28.493° (111), 33.066° (200), 47.425° (220), 56.371° (311), 69.642° (400), 88.423° (422).

III. Applications principales de la cérine

La cérine possède de fortes propriétés d'oxydo-réduction, intéressantes pour la catalyse et les applications liées à l'énergie et à l'environnement [151–153]. Ainsi, la cérine est utilisée dans de nombreux domaines, essentiellement liés à la catalyse (pots catalytiques de voiture) et photo-catalyse. On la trouve aussi utilisée dans les piles à combustibles, le craquage de l'eau ou comme abrasif.

Melchionna *et al*. détaillent les diverses applications citées précédemment :

- En catalyse, la cérine est le plus souvent associée à un autre métal principal en tant que support des propriétés déjà présentes. L'article présente plusieurs exemples de complexes catalytiques comme le Pt/CeO_2 où le cérium fait office de site de création de Pt – O, espèce indispensable à la catalyse au platine [151]. La formation de nano-objets composés d'une coque de cérine renfermant une nanoparticule de platine ou de palladium peut aussi permettre d'empêcher l'agglomération de telles poudres.

- Dans le domaine énergétique, la cérine joue un rôle clé dans le craquage de l'eau. Dans les assemblages type zirconium/cérine, cuivre/cérine, ruthénium/cérine cette dernière apporte en stabilité et activité lors du reformage catalytique de l'éthanol, principal fuel des efforts actuels autour des piles à combustible.
- Ivanov *et al*. appliquent des nanoparticules synthétisées par voie hydrothermale assistée par des micro-ondes MW-HT d'oxyde de cérium à des fins de bio détection [154]. L'utilisation comme bio capteurs est présentée par Sumaoka *et al*. en 1994 [155]. Ces nanoparticules permettent une meilleure hydrolyse de nucléosides phosphatés et s'agglomèrent par réaction avec ATP permettant la détermination de l'activité de l'ATPase (enzymes productrices de l'ATP).

Pour la plupart de ces applications, l'oxyde de cérium est essentiellement utilisé sous forme de poudre, ce qui implique de contrôler la taille et la forme des particules.

Pour l'application visée par notre travail, il est nécessaire d'élaborer des films minces. Plusieurs méthodes peuvent alors être envisagées, tel le frittage de poudre, le dépôt par trempage dans une solution sol-gel hydrolytique ou non hydrolytique, le dépôt physique en phase vapeur…

IV. Méthodes d'élaboration de films minces de cérine

Si le frittage de poudre permet de préparer des films autosupportés de cérine[156,157] (utilisés ensuite pour la PVD par exemple), cette technique ne sera pas retenue car difficilement applicable dans notre cas (formation de micro-disques). Ainsi nous nous limiterons aux deux autres méthodes principales, le dépôt physique en phase vapeur (PVD) et la voie sol-gel.

1. Dépôt physique en phase vapeur (PVD)

Le dépôt physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition) regroupe un ensemble de méthodes de dépôt sous vide de films minces. On trouve principalement l'évaporation sous vide (éventuellement assistée par faisceau d'électrons [158]), la pulvérisation cathodique (sous bombardement ionique), l'ablation laser pulsée, l'épitaxie par jet moléculaire et le dépôt par arc électrique. Toutes ces méthodes utilisent un matériau cible qui va être vaporisé en atomes ou molécules sous différentes conditions (vide, laser, champs électriques ...), mais aucune réaction chimique n'intervient. Ce procédé de dépôt est assez modulable car il permet, à partir d'une cible adéquate, le dépôt en couche mince de quasiment tous les matériaux (métaux, alliages, oxydes purs ou mixtes) d'épaisseur variant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres[159].

Par ailleurs, ces dépôts sont très conformants. Afin d'améliorer l'adhérence et la cohésion de la couche, le substrat peut être chauffé.

Il est toutefois important d'ajouter que les réacteurs PVD sont des équipements lourds et couteux et que les dépôts nécessitent une bonne maitrise du procédé. A l'université de Lyon, nous avons accès à une plateforme de dépôt au sein de l'Institut des Nanotechnologies de Lyon (INL).

Concernant la cérine, la littérature fait référence à deux méthodes principales de dépôt de couches minces par PVD: la pulvérisation cathodique et le dépôt phase vapeur assisté par faisceau d'électrons [160–163].

La méthode par pulvérisation cathodique a été rapportée par Albin *et al.*[162] Plus précisément, la cérine a été déposée par pulvérisation en courant direct d'une cible de cérium métallique dans un mélange réactif d'argon et d'oxygène. La réaction est menée à 0.59 Pa après avoir fait un vide de 10^{-4} Pa dans la chambre. La cible et le substrat sont espacés de 60mm et le courant de décharge est maintenu à 0.7A tout au long du dépôt. Afin d'assurer la stœchiométrie du revêtement, le débit d'oxygène est de 8 sccm permettant d'atteindre une pression dans la chambre de 0.68Pa. La Figure 56 présente le diffractogramme des films de CeO_2 déposés par PVD.

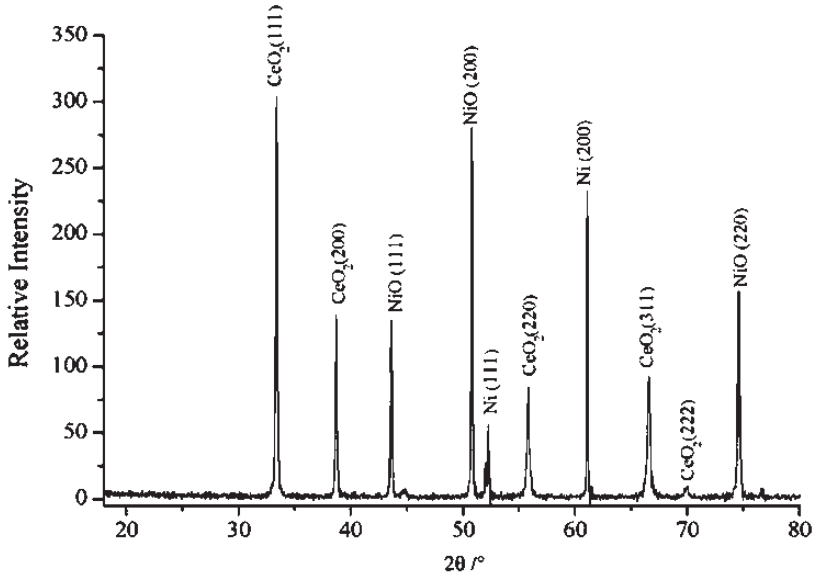


Figure 56 - Diffractogramme du film de CeO2 déposé par Albin et al. [162].

La Figure 56 montre les pics caractéristiques (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) et (2 2 2) du CeO_2.

Le procédé de dépôt permet une conformité du revêtement au substrat qui est assez robuste pour endurer de lourds vieillissements [162]. Le dépôt d'oxyde de cérium par PVD est traité dans plusieurs articles de la littérature [160,161,164,165].

Huang *et al.* ont fait un dépôt d'une couche mince d'oxyde de cérium (IV) par EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) [166]. Le canon à électrons délivre une puissance de 4kW dirigé vers une cible de CeO_2. Le substrat à revêtir est chauffé à 1173K (900°C) dans un vide de 2 x 10^{-3} Pa avec une tension d'accélération des électrons de 20kV. La distance de travail est de 160mm.

Ils ont publié d'autres paramètres avec plus de précision quant à la vitesse de dépôt et ont caractérisé les films déposés (Tableau 8)[167].

Tableau 8 - Caractéristiques des dépôts de cérine (puissance, vitesse, temps, épaisseur finale) faits par Huang et al. [167].

Parameters	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Deposition power (kW)	3	4	5
Deposition rate (μm/min)	0.6	1.08	1.14
Deposition time (min)	12	6	6
Coating thickness (μm)	7.20	6.50	6.84

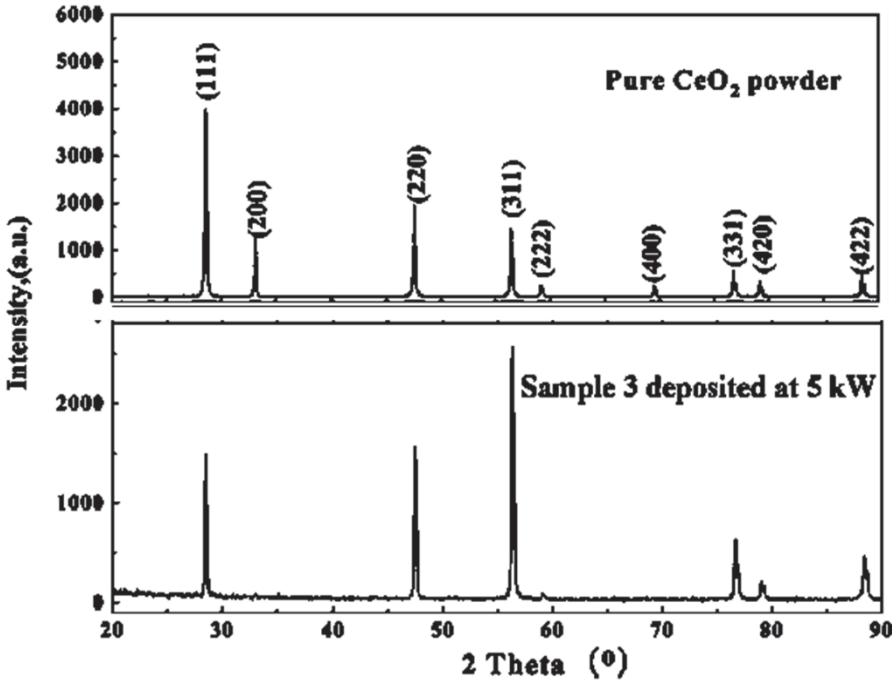


Figure 57 - Diffractogrammes de la poudre composant la cible pour le dépôt et d'un revêtement déposé par EB-PVD.

Ce revêtement présente une orientation cristalline. En effet, certaines raies caractéristiques de la cérine (présenté en haut de la Figure 57) ne sont pas présentes sur le diffractogramme du revêtement.

La technique la plus utilisée est la pulvérisation par faisceau d'électrons. La vitesse de déposition est élevée et permet d'obtenir des films denses [167].

2. Le procédé sol-gel - Principe général

Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse de matériaux de type oxyde pur ou hybride organique/inorganique en voie liquide à relativement basse température, c'est pourquoi on parle aussi de chimie douce. Il repose sur une succession de réactions d'hydrolyse/condensation permettant de préparer des matériaux sous de nombreuses formes (monolithes, films minces, fibres, poudres, membranes). Cette grande diversité, tant du côté composition que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans différents domaines technologiques. Si il fut (re-)découvert, relativement récemment, dans les années 1990, il est aujourd'hui très utilisé en laboratoire et de nombreux produits industriels en sont issus dans des domaines tels que l'optique[168,169], l'électronique[170], les biomatériaux[171], les capteurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Si on parle souvent d'un procédé simple à mettre en œuvre, la voie sol-gel reste une chimie complexe régie par de nombreux paramètres expérimentaux (type de précurseurs, solvant, pH, température...) qu'il n'est pas toujours aisé de bien contrôler. Le développement du procédé sol-gel a conduit à plusieurs classes de chimie, la voie hydrolytique (à partir d'alcoxydes de métaux de transition ou de sels métalliques) et nécessitant la présence d'eau et la voie non-hydrolytique (par réaction de composantes organiques génératrices des réactions d'oxolation). Si quelques papiers de la littérature relatent la synthèse de cérine par voie sol-gel non hydrolytique [172,173], il s'agit de la préparation d'oxyde sous forme de nano-cristaux assez loin de notre préoccupation sur les revêtements et cette méthode ne sera donc pas détaillée.

3. Voie organique à partir d'alcoxydes de métaux de transition

Une des voies sol-gel repose sur l'utilisation d'alcoxydes de métaux de transition M(OR)x en solvant organique. L'addition d'eau permet la première étape ; celle de l'hydrolyse des alcoxydes. Cette réaction conduit à la formation de groupements hydroxyles « réactifs » sur le centre métallique pouvant réagir ensuite avec d'autres groupements hydroxyles ainsi qu'avec des groupements alcoxydes non hydrolysés. Ces réactions de condensation, sont respectivement appelées oxolation (équation 2a) et alcoxolation (équation 2b).

$$(\mathbf{2a})\ M(OR)_n + m\,H_2O \rightarrow M(OH)_m(OR)_{n-m} + m\,ROH$$

$$(\mathbf{2b})\ 2\,M(OX)_n \rightarrow m\,(OX)_{n-1}MOM(OX)_{n-1} + X_2O\ avec\ X = R\ ou\ H$$

Cette condensation entraine peu à peu la formation d'un sol (dispersion stable dans un liquide de particules colloïdales) puis celle d'un gel (réseau solide tridimensionnel incorporant du solvant). La

transition sol-gel concerne quant à elle le passage du sol au gel. Avant cette transition, il est alors possible de mettre en forme la solution pour obtenir *in fine* une forme bien définie. Une étape supplémentaire de séchage/cristallisation peut être nécessaire pour obtenir un matériau oxyde cristallisé et de composition définie.

La majorité des alcoxydes de métaux de transition possède une réactivité très grande : l'hydrolyse et la condensation peuvent se produire spontanément, et il est parfois nécessaire de ralentir les réactions par l'ajout d'inhibiteur. En effet, un simple ajout d'eau aux précurseurs M(OR)x conduit à la formation de précipité blanc, de composition mal définie.

Dans le cas du cérium, il est important de prendre en compte le nombre de sites de coordination vacants du métal considéré en plus de sa nucléophilie et son électropositivité. Ces paramètres entrainent pour les alcoxydes dérivés une vitesse de réaction d'hydrolyse/condensation considérable. Pour diminuer cette réactivité et ainsi obtenir un sol, puis un gel, il est nécessaire d'augmenter l'encombrement stérique autour du centre métallique (chaine carbonée longue sur l'alcoxyde, cycle …) ou d'utiliser un complexant. Les complexants les plus utilisés regroupent des carboxylates, l'acétylacétone ou des salicylates. [174].

Ce complexe métallique en solution, lorsque de l'eau est ajoutée, donne des sols transparents avec un temps de gel dépendant du ratio complexant/alcoxyde et de la quantité d'eau ajoutée. L'hydrolyse s'amorce alternant avec des réactions de condensation formant ainsi un réseau et plus tard une céramique.

La littérature ne mentionne que deux articles traitant de la synthèse de cérine sous forme de film mince par sol gel en voie organique. Les travaux ont été menés par Kéomany *et al*. en 1994 [175] et par Ferrara *et al.* en 2011 [176].

Dans l'article plus ancien, il est fait état de sol mixte TiO_2 – CeO_2, préparé par sol-gel à partir d'alcoxyde de cérium et de titane. Le composé synthétisé est destiné à être déposé en couche mince sur substrat pour une utilisation dans le domaine de l'énergie solaire. Dans ce travail, le temps de gel en fonction du rapport Ce/Ti, la concentration en alcoxyde dans le milieu réactionnel et le taux d'hydrolyse ont été étudiés.

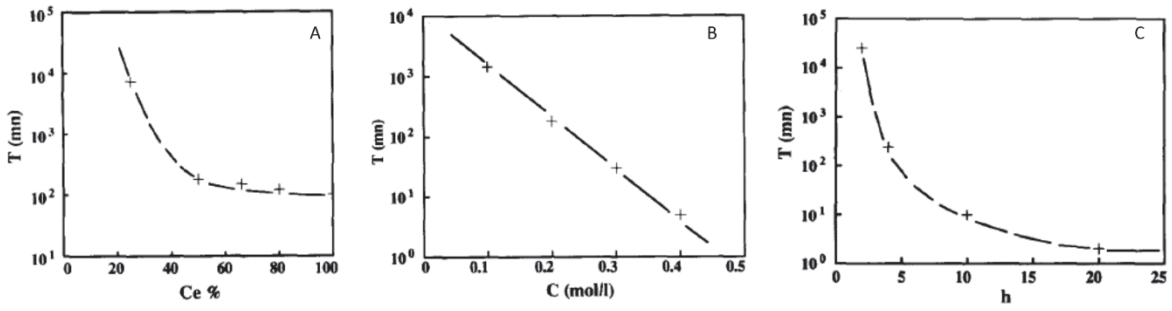


Figure 58 - Temps de gel d'un sol-gel en fonction du pourcentage de cérium (A), de la concentration en alcoxyde (B) et du taux d'hydrolyse (C) [175].

La Figure 58 montre une décroissance du temps de réaction pour chacun des paramètres étudiés. La Figure 58a montre que le temps de gel (en minutes) est diminué lorsque l'on augmente le pourcentage en alcoxyde de cérium dans le sol. Cela atteste du fait que l'alcoxyde de cérium est extrêmement réactif (bien plus que l'alcoxyde de titane). La Figure 58b et Figure 58c sont en accord avec la théorie du sol-gel. Effectivement, plus la concentration en alcoxyde augmente plus le temps de gel est court car les réactions de réticulation sont plus fréquentes. De même, en augmentant la quantité d'eau dans le milieu, on favorise les réactions de réticulation et donc la formation d'un gel.

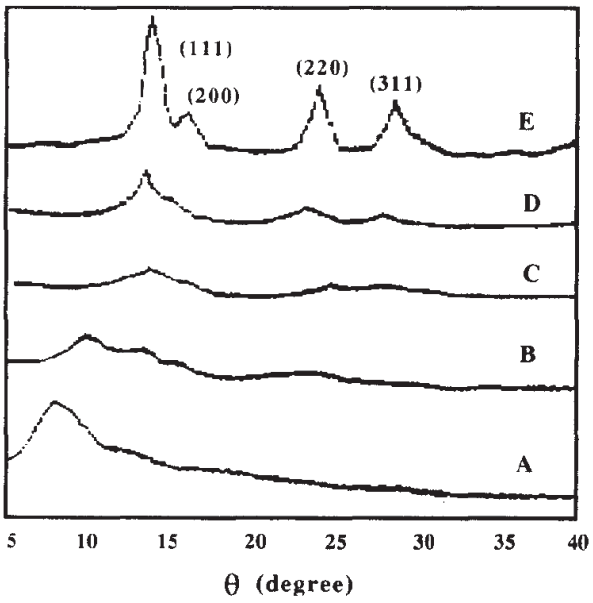


Figure 59 - Diffraction aux rayons X de couches minces après traitement à 500°C pour (A) TiO2, (B) 25% CeO2, (C) 50% CeO2, (D) 80% CeO2 et (E) CeO2[175].

Les films ont ensuite été caractérisés par DRX pour différents pourcentages d'oxyde de cérium (Figure 59). Aux températures étudiées dans l'article, l'oxyde de titane est amorphe alors que la cérine est cristalline. Il peut être noté que le diffractogramme présente des pics de diffraction assez larges et peu résolus, certainement dus à une faible cristallinité du matériau.

L'article le plus récent reporte, quant à lui, un travail plus en adéquation avec notre propre étude puisque l'alcoxyde de cérium est utilisé seul. Dans cette étude, un sol, réalisé avec du butanol, un chelatant, de l'acide chlorhydrique et de l'eau, a été déposé par dip-coating sur un substrat en verre. L'échantillon a été recuit à 500°C pendant 2h après un prétraitement à 110°C pendant 30 minutes. Les revêtements sont caractérisés par DRX et IR. Le spectre IR (non présenté) montre des bandes de vibration à 600 cm^{-1} pour à la vibration de la liaison Si-Si du substrat, à 740 cm^{-1} pour la vibration de la liaison Ce-O et enfin un pic à 1106 cm^{-1} caractéristique de la vibration de Si-O. La nature chimique du substrat implique la présence de bandes de vibration supplémentaires, non visibles dans les spectres proposés par Kéomany *et al.*[175] et Renuka *et al*.[148] . Cependant, le spectre ne balaye que la zone de 500 cm^{-1} à 1300 cm^{-1}.

D'une façon générale, ces deux articles reportent peu de caractérisations, et aucun ne mesure le caractère hydrophobe, les énergies de surface ou la rugosité des films déposés.

4. Voie aqueuse à partir de sels métalliques

La seconde voie sol-gel est la voie aqueuse utilisant des sels inorganiques : cette technique est plus complexe. En solution aqueuse, un cation de métal de transition ($[M\text{-}(OH_2)_n]^{z+}$) est solvaté par les molécules d'eau environnantes créant ainsi une liaison entre l'oxygène et le métal. Cette liaison diminue la densité électronique autour des liaisons O-H au profit des liaisons M-O. Les molécules d'eau restantes agissent comme acide et déprotonent la molécule d'eau liée au centre métallique :

$$[M-(OH_2)_n]^{z+} + hH_2O \leftrightarrows [M-(OH)_h(OH_2)_{n-h\ 2}]^{(z-h)+} + hH_3O^+$$

h correspond au ratio d'hydrolyse, soit le nombre de protons ayant était retirés de la sphère aqua-cation. *h* évolue avec le pH de la solution et l'état d'oxydation du cation métallique.

Suite à cela, deux mécanismes permettent la condensation en solution aqueuse suivant la saturation du métal de coordination :

- Si les vacances du métal sont remplies, il y a substitution entre deux complexes métalliques (MOX et MOY) :

$$-M-OH + -M-OH_2 \rightarrow M-OH-M + H_2O$$

- Si les vacances du métal ne sont pas remplies, il y a addition :

$$-M-OH + -M-OH \rightarrow M-O-M- + H_2O$$

Un réseau est ainsi formé grâce à un sel métallique [177].

Hamdy a proposé la formation de revêtement de cérine par sol-gel en voie aqueuse à partir du chlorure de cérium ($CeCl_3$). Ces revêtements sont destinés à protéger l'aluminium de la corrosion. La solution a été préparée par dissolution du chlorure de cérium dans l'eau. De l'acide citrique et de l'éthanol ont été ajoutés, puis de l'eau pour obtenir un sol peu concentré en chlorure. Les échantillons ont été ensuite trempés dans le sol et recuits à 500°C pendant 30 minutes. Les résultats de l'étude montrent une amélioration de la résistance à la corrosion après dépôt. Le film n'est cependant pas directement caractérisé[178]. Si cette voie paraît simple à mettre en œuvre, la présence de chlorures résiduels peut être un frein à la pureté du matériau final.

5. Techniques de dépôt

Il existe trois techniques principales de dépôt utilisées en laboratoire, le *dip-coating* (dépôt par trempage), le *spin-coating* (dépôt par centrifugation) et le *spray-coating* (dépôt par aérosol). [169,179–181]. Elles requièrent un appareillage relativement simple et peu couteux et sont toutes compatibles avec le procédé sol-gel. Au vu de la petite taille des substrats à recouvrir dans notre étude, le *spray-coating* est écarté car plutôt destiné à des dépôts sur grandes surfaces.

Le *spin-coating* repose sur la force centrifuge. Une goutte du liquide à étaler est déposée sur le substrat. L'échantillon est mis en rotation à une accélération et une vitesse de rotation connues et fixées. La solution est étalée et l'excès expulsé : une couche mince est obtenue.

La technique de *dip-coating* correspond à une enduction par trempage avec retrait du substrat à vitesse contrôlée. C'est cette technique, disponible au laboratoire et très versatile, que nous avons choisie pour les futurs dépôts sol-gel. Brinker *et al*. ont largement étudié le dépôt de films minces sol-gel par *dip-coating* [182]. Lors du retrait, l'échantillon en mouvement entraine le liquide à sa surface. La formation d'un film cohésif est possible grâce à un équilibre entre l'évaporation du solvant du sol et donc la formation d'un gel et l'agrégation (formation d'un réseau ou la formation de cluster de molécules). La cohésion du film dépend de la vitesse des réactions de condensation et l'évaporation du solvant, des forces capillaires, de la taille de la surface à couvrir et de la structure et composition du sol à déposer [182].

6. Bilan et choix des méthodes

Pour résumer le début du chapitre, il a été mis en exergue deux voies principales de préparation de films minces de cérine déposés sur substrat. La voie PVD par Albin *et al.*[162] qui, à partir d'une cible pure permet le dépôt de films ultra conformants et reproductibles et par le procédé sol-gel à partir d'une solution d'alcoxyde de cérium (à base de $Ce(OBu)_4$) déposée par dip-coating. Ces deux méthodes pouvant être assez facilement mises en place chez l'industriel, nous avons choisi de les explorer toutes deux, avec un aspect un peu plus « challenging » pour le procédé sol-gel.

V. Résultats

1. Voie sol-gel

Comme cela a été brièvement mentionné dans la partie bibliographique, les alcoxydes de cérium présentent une très forte réactivité. Dans le même sens, il est rapporté que le cérium est le métal de transition le plus réactif sous sa forme alcoxyde : son fort pouvoir oxydant localise préférentiellement les électrons autour du centre métallique, affaiblissant les liaisons C-O de l'alcoolate. Ces derniers deviennent de très bons groupes partants pouvant former l'alcool correspondant. Ainsi, pour maitriser les réactions d'hydrolyse-condensation, et pouvoir favoriser la formation d'un sol homogène nous allons utiliser un chélatant. Le chélatant le plus utilisé dans la stabilisation d'alcoxyde hautement réactif (Ti(OR)x, Ce(OR)x …) est l'acétylacétone (Acac)[183–185]. L'Acac vient complexer deux des liaisons Ce-O diminuant la réactivité du complexe de cérium. La Figure 60 présente la complexation d'un alcoxyde de cérium (IV) par deux molécules d'acétylacétone.

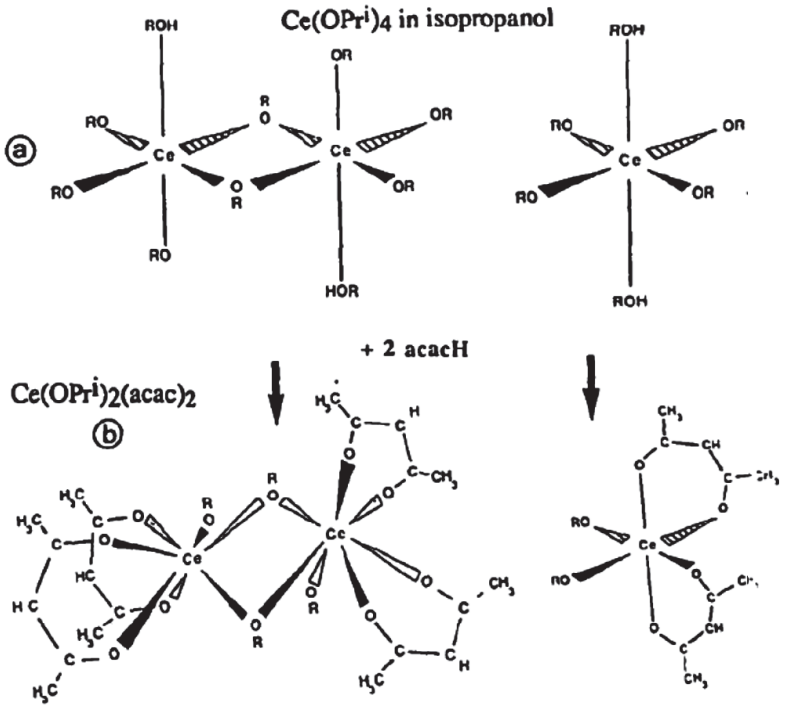


Figure 60 - Complexation d'un alcoxyde de cérium (IV) (ici l'isopropoxyde de cérium) par deux molécules d'Acac figure tiré de la littérature (Sanchez et al.) [186].

Les molécules d'alcoxyde de cérium se présentent sous deux formes lorsqu'en solution : complexées par deux ou libres comme le montre la Figure 60a et Figure 60b, les deux molécules d'acétylacétone viennent remplacer deux molécules d'alcool. Le ratio d'acétylacétone/alcoxyde de cérium permet de contrôler la réactivité de ce dernier.

Dans l'article de Ferrara *et al.* [176], seule une molécule sur quatre est complexée par l'acétylacétone. Le but est d'inhiber la molécule mais de conserver sa réactivité. En effet, en travaillant à des concentrations plutôt faibles (de l'ordre d'une mmol/L^{-1}), il n'est pas nécessaire de trop diminuer la réactivité de l'alcoxyde. Plus le milieu sera concentré, plus la quantité d'équivalent de chélatant par molécule de précurseur devra être grande. Le procédé sol-gel, appliqué à des alcoxyde de métaux de transition reste assez difficile à maitriser et de nombreux paramètres devront être pris en compte, comme, le taux d'hydrolyse, la concentration, les interactions solvant-précurseur, chélatant-précurseur, le pH et la température.

Dans cette première partie sont présentés la synthèse et la caractérisation de l'alcoxyde de cérium, son utilisation par le procédé sol-gel (modifications des conditions de synthèse, paramètres expérimentaux), la possibilité de mettre en forme le sol dérivé pour la préparation de films minces et enfin la caractérisation des différents films obtenus.

a. Synthèse du précurseur :

Commercialement, cette famille de précurseurs (alcoxyde) est disponible mais son coût prohibitif nous a incité à synthétiser au laboratoire le tétra-sec-butoxyde de cérium, ($(^{s}BuO)_4Ce$). Notre choix s'est porté sur ce précurseur pour plusieurs raisons, sa synthèse est relativement bien renseignée dans la littérature (articles Ferrara *et al.*[176] et Kéomany *et al.*[175]) et les groupements butoxydes encombrants ralentissent la réaction d'hydrolyse. En effet, le butan-2-ol vient encombrer stériquement le centre métallique diminuant ainsi sa réactivité. Un autre point d'intérêt est lié à l'alcool libéré, le butanol, qui n'est pas toxique. La littérature fait aussi état de la synthèse d'autres alcoxydes, notamment à partir de méthanol[187], mais la toxicité de ce dernier reste un inconvénient majeur. En résumé, le choix du sec-butoxyde de cérium est basé sur la non-toxicité de l'alcool parent et la possibilité de mieux contrôler sa réactivité. De plus, il a déjà été utilisé dans des travaux précédents pour le dépôt de couches minces de cérine.

Dans ce contexte, nous nous sommes penchés sur les différentes synthèses décrites[175,188] du sec-butoxyde de cérium. Toutes reposent sur l'utilisation du $(NO_3)_4Ce.2NH_4NO_3$ et d'un alcool en milieu basique.

Gradeff *et al.* ont préparé le précurseur alcoxyde par réaction de l'ammoniaque sur du nitrite d'ammonium cérique en solution dans l'alcool parent de l'alcoolate désiré (méthanol pour du méthoxyde de cérium ($Ce(OMe)_4$), éthanol pour de l'éthoxyde de cérium ($Ce(OEt)_4$), etc.). Cette réaction est menée à température ambiante et sous flux d'azote (Figure 61). La solution est filtrée, puis le précurseur est séché et conditionné sous atmosphère inerte.

$$(NO_3)_4Ce.2NH_4NO_3 + 4NH_3 + 4ROH \rightarrow Ce(OR)_4 + 6NH_4NO_3$$

Figure 61 - Synthèse d'un alcoxyde de cérium par l'ammoniaque [188].

Une autre voie de synthèse utilise un alcoxyde de sodium (Figure 62) toujours en présence de nitrite d'ammonium cérique et de l'alcool adéquat.

$$(NO_3)_4Ce.2NH_4NO_3 + 4NaOCH_3 + 4ROH \rightarrow Ce(OR)_4 + 6NaNO_3 + 2NH_3 + 6CH_3OH$$

Figure 62 - Synthèse d'un alcoxyde de cérium par la voie alcoxyde de sodium [188].

Enfin, une dernière méthode, plus simple à mettre en œuvre et plus « sûre » car ne faisant pas intervenir d'ammoniaque (réactif gazeux) est marquée dans une publication plus récente de Kéomany *et al*. [175] Cette dernière fait état de la synthèse de divers alcoxydes de cérium par simple

réaction du nitrite d'ammonium cérique avec un alcoxyde d'alcalin. La réaction est présentée sur la Figure 63.

$$NaH + Bu^sOH \rightarrow NaOBu^s + H_2$$

$$(NO_3)_6Ce(NH_4)_2 + 6NaOBu^s \rightarrow Ce(OBu^s)_4 + 6NaNO_3 + 2Bu^sOH + 2NH_3$$

Figure 63 - Synthèse du sec-butoxyde de cérium par réaction d'un butoxyde de sodium sur un complexe du cérium [175].

En premier lieu, un hydrure de sodium réagit avec l'alcool correspondant au butoxyde de cérium, le butanol, pour former le butoxyde de sodium avec dégagement d'hydrogène. Ensuite, le précurseur à base de cérium est dissous dans un mélange de diméthoxyéthane et de butanol. La solution ainsi formée est ajoutée goutte à goutte sur la solution d'alcoxyde de sodium. Après lavage, une huile très visqueuse orange est obtenue. Toute la réaction est faite sous atmosphère contrôlée (argon). Le rendement est d'environ 95% [175].

Dans tous les cas, le précurseur préparé est décrit comme un composé sensible et hautement réactif.

Le protocole expérimental suivi au laboratoire pour la préparation du tétra-sec-butoxyde de cérium est très proche de celle décrite dans les travaux de Kéomany *et al.*[175].

Tous les réactifs et solvants proviennent de Sigma Aldrich. NaH et $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$) sont conservés en boite à gants sous atmosphère inerte. Compte tenu de sa très grande réactivité, (réaction violente avec l'eau (explosions) et avec l'air (auto-inflammable) [189]), NaH est conservé dans une huile minérale. Son utilisation demande, par conséquent, plusieurs lavages à l'hexane sous argon afin d'éliminer toutes traces de l'huile de conservation.

Expérimentalement, sous argon (verrerie Schlenk) 0,6 g de NaH (97%, Sigma-Aldrich) sont solubilisés dans 10 mL de diméthoxyéthane. Sous agitation vigoureuse, 10 mL de sec-butanol sont alors ajoutés goutte à goutte au mélange réactionnel. Il se produit alors un fort dégagement gazeux de dihydrogène (en ratio volumique 1 :1). Avec la fin du dégagement gazeux, la solution, initialement blanche devient jaune transparente.

En parallèle, une quantité stœchiométrique, soit 1,4 g de nitrate de cérium et d'ammonium $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ (cristaux oranges vifs) sont solubilisés dans un mélange DME/ sec-butanol (ratio volumique 1:1). Après solubilisation totale du précurseur, cette solution est alors ajoutée goutte à goutte à la solution d'hydrure de sodium au moyen d'une canule de transfert. Le mélange réactionnel prend alors une coloration beige opaque. Après 12h, sous agitation, à température ambiante et sous argon, le milieu réactionnel prend une coloration marron.

La solution est ensuite filtrée sur fritté. Après évaporation du solvant, un composé huileux orange est récupéré. Après lavage 3 fois au butanol et séchage, environ 1 g de produit est obtenu, avec un rendement d'environ 95%. Le composé est conservé en boite à gants 6 mois maximum.

Aucun spectre RMN proton n'étant proposé dans la littérature, nous avons analysé par RMN du proton le produit obtenu. Le spectre est présenté sur la Figure 64.

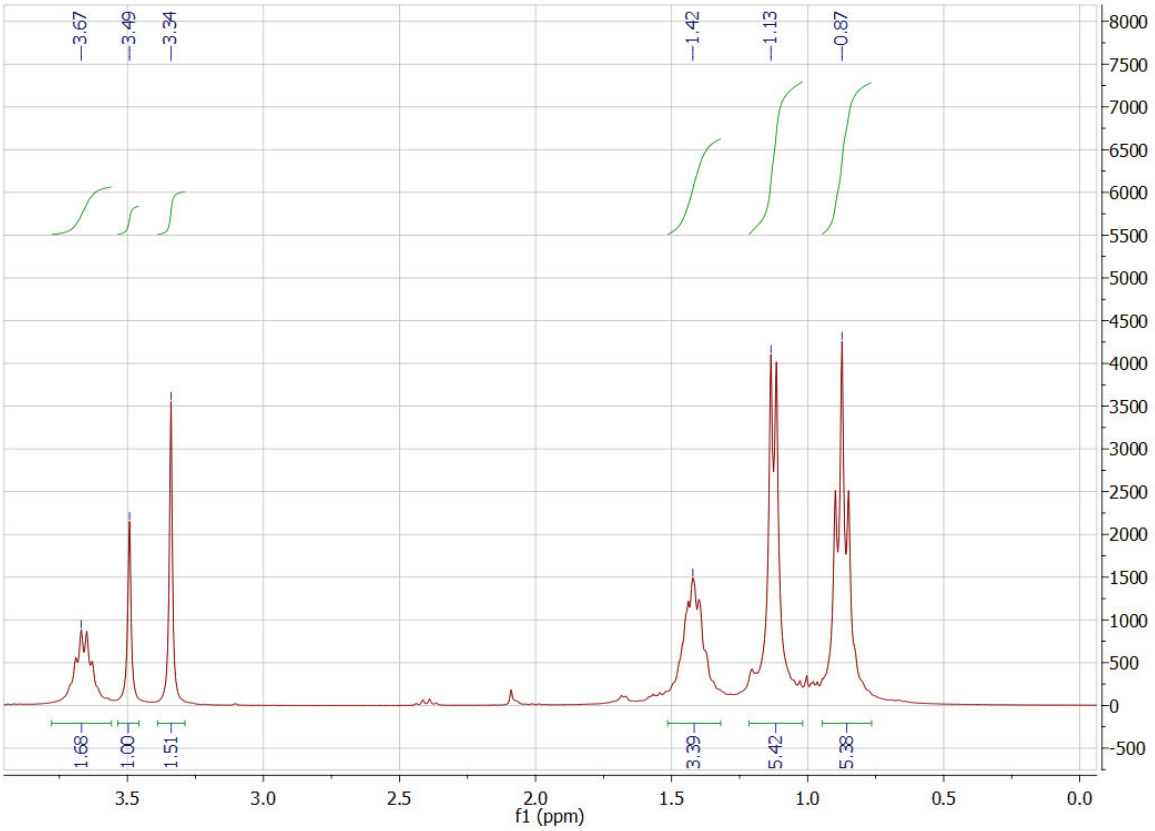


Figure 64 - Spectre RMN 1H du produit de réaction ($Ce(OBu)_4$).

Sur le spectre, on observe la présence de nombreux signaux attribués à des groupements sec-butoxyde (du butanol et du précurseur) et au solvant diméthoxyéthane. Ce dernier est caractérisé par deux singulets à 3.34 ppm et à 3.49 ppm correspondant, respectivement, aux groupements C***H***$_3$ et C***H***$_2$ du DME. A côté, sont présents un triplet à 0.87 ppm, un doublet à 1.13 ppm, un multiplet à 1.42 ppm et un multiplet à 3.67ppm, caractéristiques des protons portés par les groupements C***H***$_3$ (0.87 ppm - position 1 - et 1.13 ppm - position 4), C***H***$_2$ et C***H*** des groupements butoxyde présents à la fois sur le précurseur et le butanol. Pour calculer le pourcentage de solvant résiduel dans le produit final, on a utilisé les valeurs d'intégrales des signaux du DME comme référence. En effet, le DME compte 4 protons de type CH_2 et 6 protons de types CH_3, présentant respectivement des valeurs d'intégrales de 1 et 1,5, ce qui donne pour chaque proton du DME une valeur de 0,25. Partant de l'hypothèse que le DME et le 2-butanol sont en quantité molaire 1 :1, les protons portés par les

groupements CH, CH_2 et CH_3 du butanol comptent respectivement pour : 0.25 ; 0,5 et 0,75. Dans ce contexte, il reste pour les groupements butoxydes du précurseur $Ce(OBu)_4$, une valeur de 0,3 environ par proton (détails des calculs donnés dans le Tableau 9). En conclusion, le produit final est composé d'un mélange de 28% de DME, 28% de butan-2-ol et 44% du précurseur. Les calculs sont reportés dans le Tableau 9 :

Tableau 9 - Equivalence des protons sur la RMN ^1H de l'alcoxyde.

	Déplacement chimique (ppm)	Intégrale	Intégrale attribuée	Nombre d'hydrogène	Equivalence dans le mélange
DME	3,34	0,99	0,99	4	0,25
	3,49	1,5	1,5	6	0,25
Butan-2-ol	0,87	5,38	0,75	3	0,25
	1,13	5,42	0,75	3	0,25
	1,42	3,39	0,5	2	0,25
	3,67	1,68	0,25	1	0,25
Alcoxyde de cérium	0,87	5,38	4,63	12	0,39
	1.13	5,42	3,92	12	0,39
	1.42	3,39	2,39	8	0,36
	3.67	1,68	1,18	4	0,36

La synthèse de l'alcoxyde de cérium est simple. On peut donc aisément utiliser ce précurseur en synthèse sol-gel.

b. Synthèse des sols et caractérisation des films dérivés :

Étant donné qu'il n'existe qu'un seul article dans la littérature traitant de l'utilisation de ce précurseur à des fins de dépôt sous forme de film, la première synthèse de sol suit le protocole défini dans l'article de Ferrara *et al*.[176] . Ces-derniers ont utilisé le butoxyde de cérium, l'acétylacétone (Acac) comme chélatant, de l'eau acidifiée par de l'acide chlorhydrique (HCl) et butan-2-ol, comme solvant. Cette première expérience servira de référence par rapport aux travaux de la littérature.

Les ratios molaires sont donnés ci-après : $^sBuOH/Ce(OBu)_4 = 100$, $H_2O/Ce(OBu)_4 = 2.5$, $AcAc/Ce(OBu)_4 = 0,5$, $HCl/Ce(OBu)_4 = 5$. Tous les réactifs sont introduits dans un ballon et placés sous agitation

pendant 2h, à température ambiante. Le sol obtenu prend une couleur jaune claire comme montrée sur la photo de la Figure 65.



Figure 65 - Sol d'alcoxyde de cérium avec les ratios: (Ce(OBu)4)/2-BuOH = 0,01, (Ce(OBu)4)/H2O =0,4, (Ce(OBu)4)/AcAc = 2(GB_SG_001).

Le sol étant stable à l'air, il est utilisé après une maturation de 7 jours, pour enduire par *dip-coating* des substrats de silicium de 1 à 2 cm^2. Avant dépôt, le silicium est simplement dégraissé à l'acétone. A l 'œil nu le film déposé apparait homogène et recouvrant. L'échantillon est alors placé dans une étuve pour un séchage à 130°C pendant 1h. Après étuvage, le film semble très fin mais reste très homogène. Pour évaluer l'effet du nombre de couches et celui du traitement thermique 3 essais (dont les conditions sont données dans le Tableau 10) ont été réalisés dans un premier temps.

Tableau 10 - Essais faits sur le sol GB_SG_001.

Numéro	1	2	3
Dip successif(s)	1	1	3
Recuits (°C)	130	130 puis 500	130 puis 500
Angle de contact de l'eau (°)	49.8	55.4	60.6

La Figure 66 présente deux images de microscopie optique obtenues sur deux échantillons recouverts par une et trois couches et traités thermiquement à 500°C.

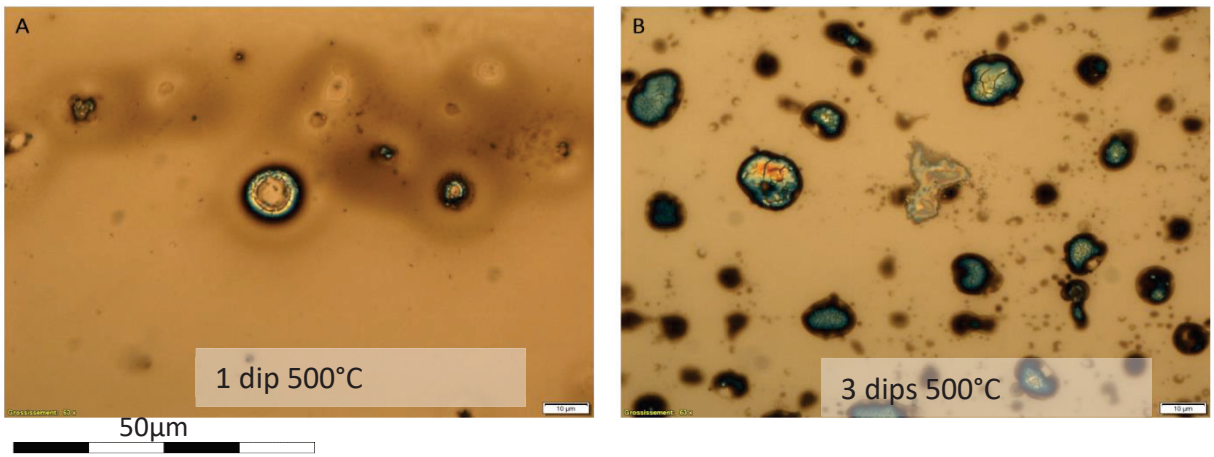


Figure 66 - Images optiques d'une couche mince d'oxyde de cérium déposée par un trempage (A) et trois trempages (B) (25mm = 50µm sur l'image).

La photo de la Figure 66.A montre un film peu recouvrant. En effet, la surface est parsemée de petits ilots de ce qui semble être de l'oxyde de cérium. L'augmentation du nombre de couches accroit la quantité d'ilots de matière sans former une couche continue (photo Figure 66.B).

Malgré le faible recouvrement de matière, afin d'estimer le caractère hydrophobe des films déposés avec le sol GB_SG_001, des mesures d'angles de contact de l'eau ont été réalisées sur les échantillons 2 et 3. En effet, il n'a pas été possible de faire de mesure sur l'échantillon 1, l'eau s'étalant totalement à la surface. Les valeurs mesurées pour les échantillons 2 et 3 sont rassemblées dans le Tableau 10. On observe un comportement hydrophile de la surface avec des valeurs de l'angle de contact un peu plus faibles que celui mesuré sur le substrat seul (25°).

En utilisant le protocole de Ferrara *et al.*[176], la quantité de matière déposée (même après plusieurs dépôts) n'est pas suffisante pour assurer un dépôt continu. En conséquence, il semble nécessaire de concentrer le sol pour tenter d'obtenir des films plus denses et recouvrants.

2. Amélioration des films

Cette première série de dépôts a montré que le sol était trop dilué et qu'il ne permet pas l'enduction d'un revêtement continu. Il a donc été nécessaire de revoir les conditions de synthèse, et des modifications du protocole ont été réalisées en diminuant la quantité de solvant. Cependant, la variation seule du rapport de dilution (10, 50), en gardant tous les autres paramètres équivalents, ne permet pas d'obtenir de sols stables, tous précipitent. Nous avons vu précédemment, que l'alcoxyde de cérium présente une gélification très rapide (Kéomany *et al.*[175]) et qu'il est possible de diminuer sa réactivité en utilisant un chélatant (Sanchez *et al*.[186]). Afin de modifier la réactivité de l'alcoxyde de cérium, on a joué sur le pH et la quantité de chélatant. Le pH a été modulé à l'aide

d'une solution tampon à base d'acide acétique. Dans ce sens, de nombreuses expériences ont été menées avec un rapport de dilution variant entre 100 et 10, un ratio précurseur/chélatant de 0,5 à 2 et en modifiant le pH de 1 à 5. Dans la plupart des cas, on observe une précipitation du sol, qui n'est pas stable (Tableau 11).

Tableau 11 - Essais sol-gel faits.

	Equivalent précurseur : solvant	Equivalent de chélatant	pH	
1	1 :100	0.5	1	✓
2	1 :10	0.5	1	×
3	1 :10	1	1	×
3	1 :10	2	1	×
4	1 :50	0.5	1	✓
5	1 :50	0.5	2	✓
6	1 :50	0.5	3	✓
7	1 :50	0.5	4	✓
8	1 :50	1	1	✓
9	1 :50	2	1	×
10	Limite de solubilité	-	-	✓

La lecture du Tableau 11 montre que les essais 4 à 8 donnent des sols stables (cf photos de la Figure 67). Les conditions retenues sont donc : concentration de 1 :50 molaire (CeO_2 : BuOH), avec 2 équivalents de chélatant (Acac) et un pH de 1 à 4. Au vu de la très haute réactivité du complexe, l'eau est présente en trace (essentiellement dans l'air).

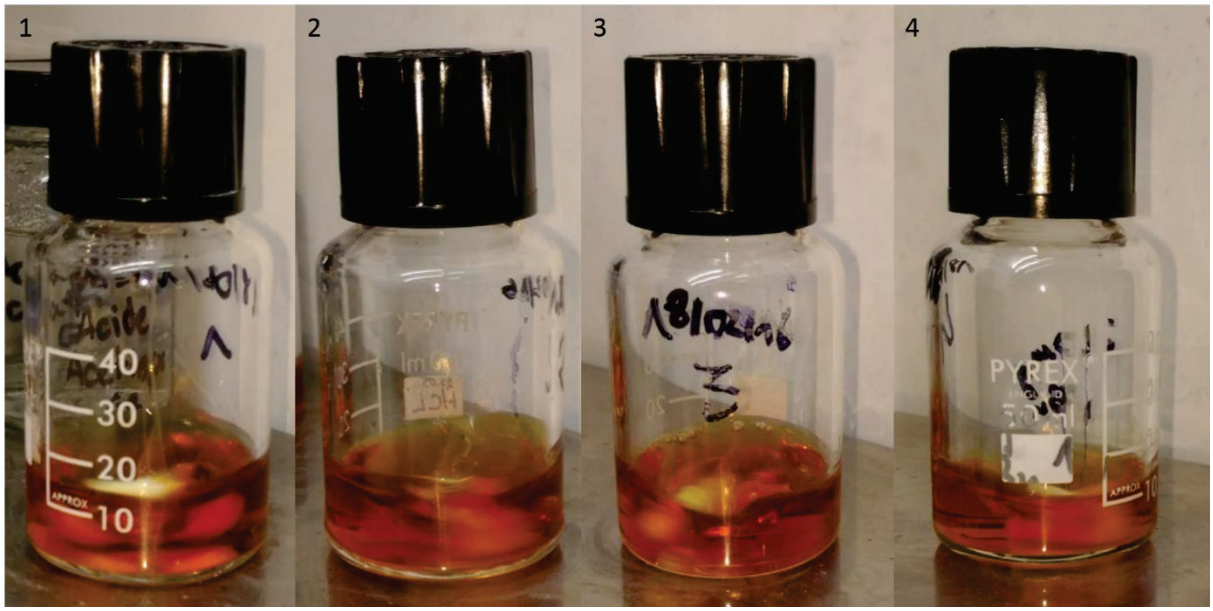


Figure 67 - Sols gels d'alcoxyde de cérium chélatés avec l'acétylacétone et stabilisés par une solution tampon d'acide acétique.

La couleur orangée, différente de celle du sol présenté en Figure 67, est due à la présence d'acétylacétone qui modifie la couleur du complexe en solution. Tous ces sols sont stables en solution à l'air sous agitation. Si l'agitation est arrêtée, la gélification apparait en quelques heures.

Les solutions sont ensuite déposées par trempage, après 5 et 7 jours de maturation. Le nombre de couches et le traitement thermique sont : dépôt de 1 couche avec un recuit à 120°C (1h) ; dépôt de 1 couche et recuit à 700°C (2h) et dépôt de 3 couches (1h à 120°C entre chaque couche) puis recuit à 700°C (2h). Les angles de contact à l'eau ont été mesurés sur tous les films préparés. Les valeurs sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 - Angles de contact de l'eau pour des couches déposées à partir de sols d'alcoxyde de cérium dans les conditions décrites précédemment.

Angle de contact eau	5 jours			7 jours		
	1dip 110	1dip 700	3dip 700	1dip 110	1dip 700	3dip 700
Sol1	78	62	71	74	59	72
Sol2	91	41	60	77	66	69
Sol3	80	46	61	94	65	70
Sol4	92	74	66	77	55	60

D'une façon générale tous les films recuits à 120°C présentent un angle de contact à l'eau proche de 90° (valeur supérieure à celle mesurée sur Si). On observe donc une « amélioration » du caractère hydrophobe du matériau déposé mais qui est dû ici à la présence de résidus organiques provenant vraisemblablement du chélatant. Dans le but de nous affranchir de toutes contaminations, le recuit à 120°C a été abandonné. Après recuit à plus haute température (700°C), les traces de résidus organiques sont éliminées et on note des valeurs d'angle de contact entre 40 et 70° en fonction du sol utilisé, de la durée de maturation et du nombre de couches.

Seuls, les films recuits à 700°C ont donc été observés au microscope optique. Tous les échantillons mono-dépôt, qu'ils soient obtenus après 5 ou 7 jours de maturation présentent un revêtement discontinu (ils ne sont pas présentés). En revanche, tous les échantillons ayant subit 3 dépôts et une céramisation à 700°C, sont recouvrants. La Figure 68 présente les échantillons préparés après 5 jours de maturation.

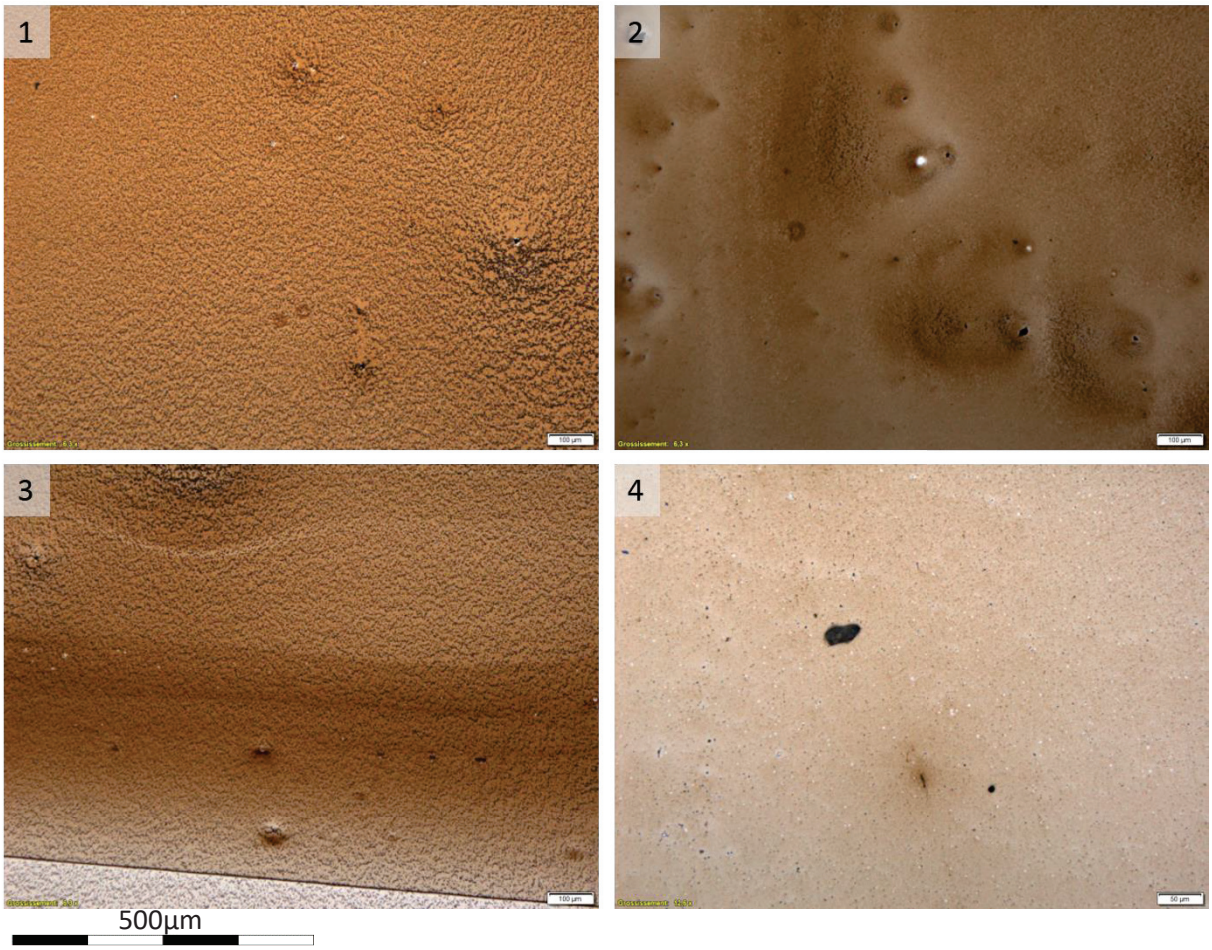


Figure 68 - Images au microscope optique de dépôts de cérium après recuit à 700°C pour la (1) la solution 1, (2) la solution 2, (3) la solution 3 et (4) la solution 4 (l'échelle est divisée par deux sur la dernière image(4)).

Les dépôts sont très similaires : orangés, constellés de petits grains. Ils sont bien couvrants et présentent peu de lacunes. Il n'y a pas d'impact du pH sur la qualité du dépôt. L'observation au microscope optique ne montrant aucune différence, seul le revêtement issu du sol (3) a été observé au MEB (Figure 69).

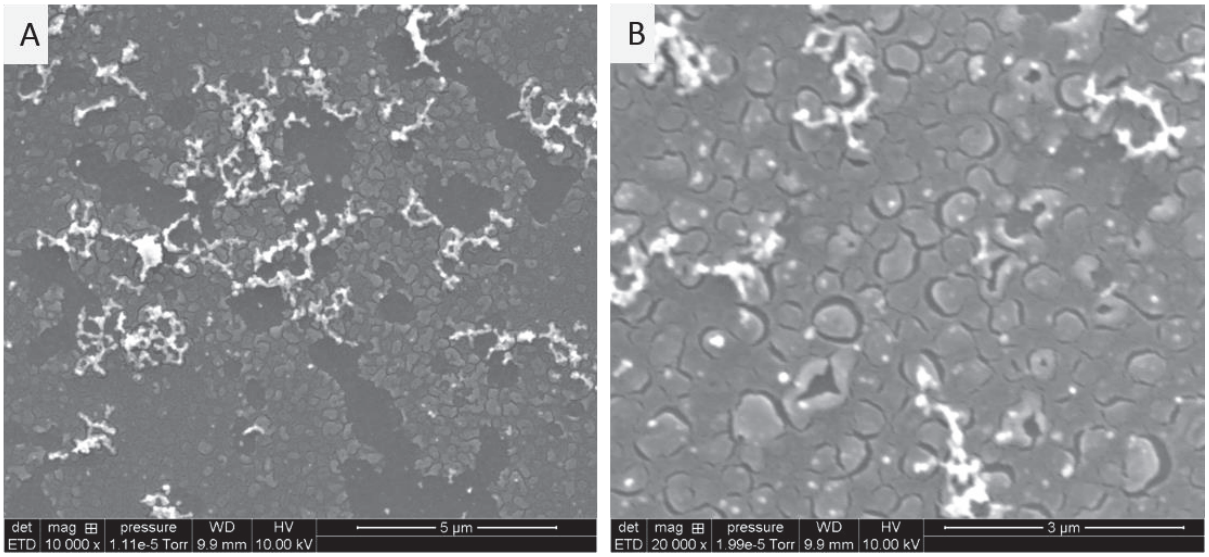


Figure 69 - Image MEB d'un dépôt d'oxyde de cérium après 3 trempages et un recuit à 700°C (A) et zoomé (B).

A plus faible grandissement (Figure 69(A)), on observe un film recouvrant, mais qui reste discontinu, présentant des lacunes. A plus fort grandissement, on note la présence d'une multitude de fissures sans doute dues à un retrait volumique important lors du traitement thermique. La concentration, comme on peut s'y attendre, améliore le recouvrement de la surface de l'échantillon et plus celui-ci est dense, plus son angle de contact à l'eau est élevé. Il y a donc une augmentation du caractère hydrophobe lié à l'oxyde de cérium. Le recouvrement n'est, cependant, pas suffisant pour obtenir un effet maximal.

Si cette seconde série d'expériences est encourageante, les résultats de mouillabilité sont encore trop justes et la morphologie de la surface reste à améliorer.

Une autre hypothèse pour expliquer le caractère peu hydrophobe de ces films est que la température de recuit n'est peut-être pas suffisante. En effet, l'article faisant état de l'hydrophobicité des oxydes de terre rare et plus précisément du cérium implique un recuit supérieur à 1500°C. La température de recuit semble être un second paramètre d'importance (à côté de la morphologie) pour accentuer le caractère hydrophobe du matériau.

3. Sol-gel à concentration maximale

Pour tenter d'augmenter encore le pouvoir recouvrant et l'homogénéité des films préparés par sol-gel, une nouvelle série d'expériences a été menée. Elle est basée sur l'utilisation du précurseur seul sans ajout de chelatant ni d'acide.

Pour ces expériences, lors de la synthèse de l'alcoxyde de cérium (Partie V 1) a)), l'évaporation du solvant est stoppée juste à la limite de précipitation (T = 25°C). Le spectre RMN enregistré sur le produit de départ montre qu'il reste environ 28 % de DME et 28 % de butan-2-ol. Cette solution est assez limpide et d'une couleur orange vive. A cause de la très grande sensibilité du précurseur (à l'eau), il est impératif de le conserver et de l'utiliser en boite à gants (BAG). Ainsi, le dépôt par dip-coating est réalisé sous atmosphère inerte, en boite à gants. L'échantillon est ensuite laissé quelques minutes sous argon pour permettre l'évaporation du solvant et la précipitation de l'alcoxyde à la surface du substrat de silicium avant un éventuel nouveau dépôt.

Plusieurs essais ont été réalisés, en faisant varier le nombre de dépôts et le traitement en température final. Ainsi, 3 couches ont été déposées, avec un temps de 30 minutes à température ambiante dans la BAG entre deux dépôts et les traitements suivants :

Tableau 13 - Différents recuits pour un dépôt d'alcoxyde de cérium.

	Nombre de couches	Recuit
1	3	Aucun (température ambiante 24h-BAG)
2	3	500°C 2h
3	3	700°C 2h
4	3	700°C 2h après 24H en BAG
5	3	850°C 2h
6	3	1000°C 2h
7	3	1200°C 2h

L'ensemble des films est observé au microscope optique. La Figure 70 montre une série obtenue avec 3 dépôts successifs et différents recuits.

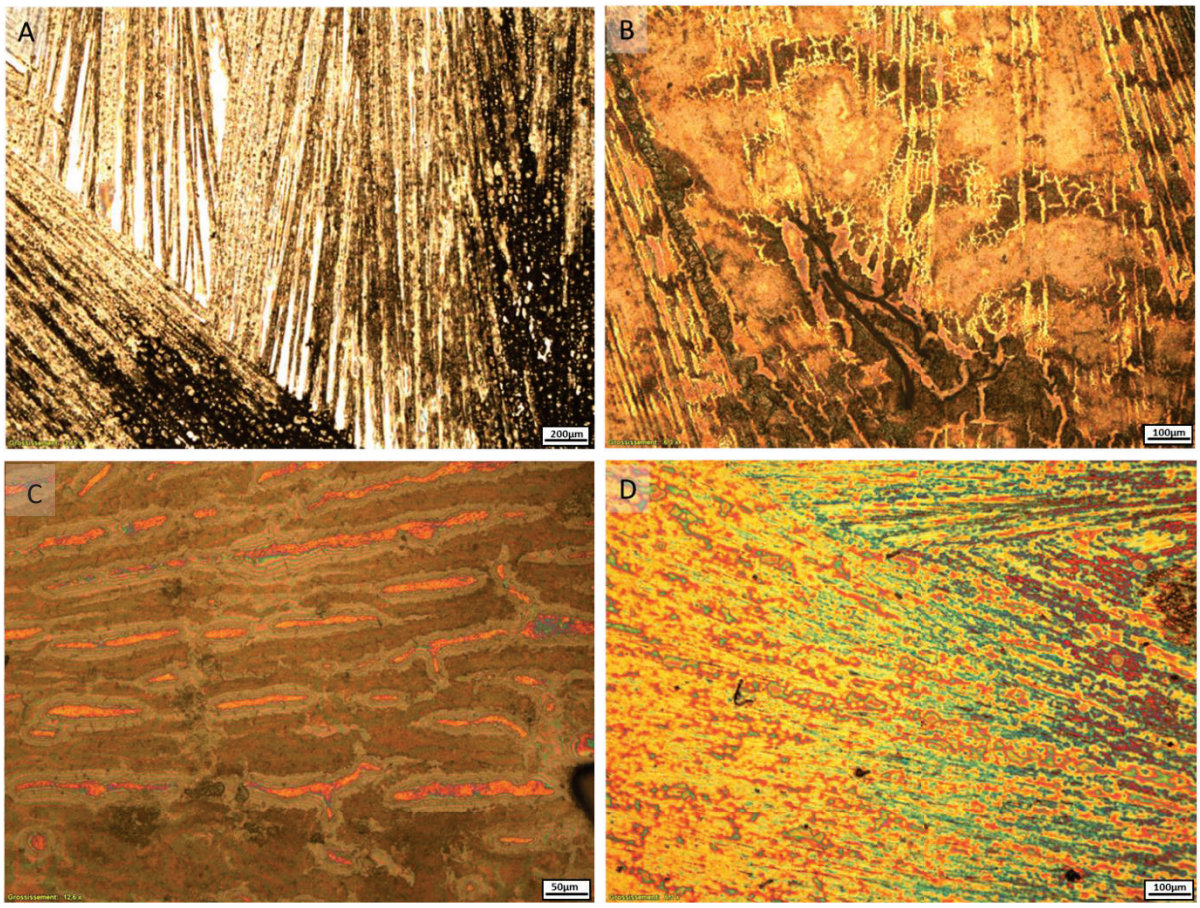


Figure 70 - Images au microscope optique de films obtenus après 3 couches et différents recuits (A) à température ambiante en boite à gant, (B) 500 °C, (C) à 700°C et (D) à température ambiante en boite à gant puis à 700°C.

Peu importe le recuit, les films sont denses et recouvrants. L'image 68A correspond à un film simplement séché à température ambiante. L'alcoxyde de cérium précipite sur le substrat pour former des cristaux (en aiguilles), puis, une fois retiré de la boite à gants, il réagit avec l'eau de l'atmosphère pour former un oxyde de cérium (présentant potentiellement des résidus carbonés). L'image 68B correspond à un film recuit à 500°C sous air directement après le dépôt (sans l'étape de séchage en BAG). On peut y voir des « restes » d'aiguilles auxquelles se mélangent des zones non organisées. On est donc dans un système intermédiaire entre un film désorganisé et un film orienté. L'intérêt est porté pour les images 68C et 68D. En effet, ces images montrent des films recuits à une même température finale mais avec un traitement intermédiaire différent. Le revêtement (C) a subi un recuit à 700°C à l'air directement après trempage. On peut y voir une forme d'arrangement en domaine vermiculaire très différent de ceux observés figure 68A et 68B. Le film 68D, lui, a été recuit à 700°C sous air, après séchage 24h dans la boite à gant. Il conserve l'aspect du film initial.

Dans ces nouvelles conditions expérimentales, il est donc possible d'obtenir des films continus, plus recouvrants et denses, malgré une morphologie de surface rugueuse et/ou présentant des lacunes.

Pour étudier l'effet de la température sur l'aspect de surface, et tenter d'obtenir des morphologies plus compatibles avec des mesures d'électromouillage (cf. chapitrez 1), nous avons entrepris des recuits à plus hautes températures (850, 1000 et 1200°C).

Une première comparaison entre deux films recuits à 700 et 850°C sous air juste après le dépôt est réalisée sur la Figure 71.

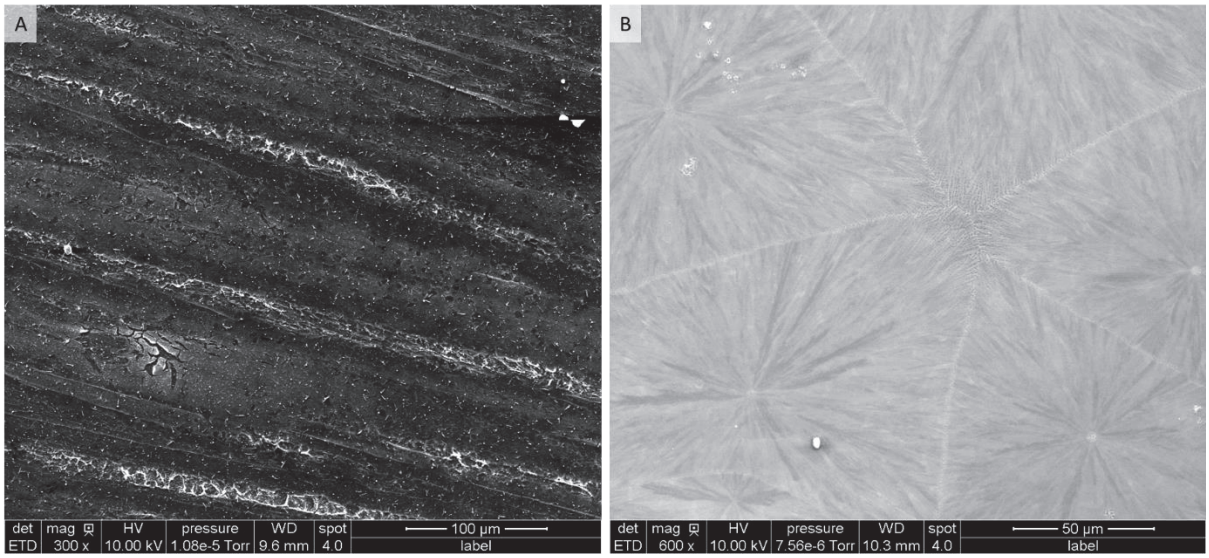


Figure 71 - Observations MEB d'un film recuit à (A) 700°C et (B) 850°C.

La Figure 71 montre clairement un effet bénéfique du recuit à plus haute température, le film figure 69B semble mieux cristallisé. Il présente une morphologie plus dense et homogène. Le recuit au-delà de 850°C semble justifié.

Les films préparés à 1000 et 1200°C ont été observés au MEB, étant très semblables, la Figure 72 ne présentent que les films recuits 1000°C.

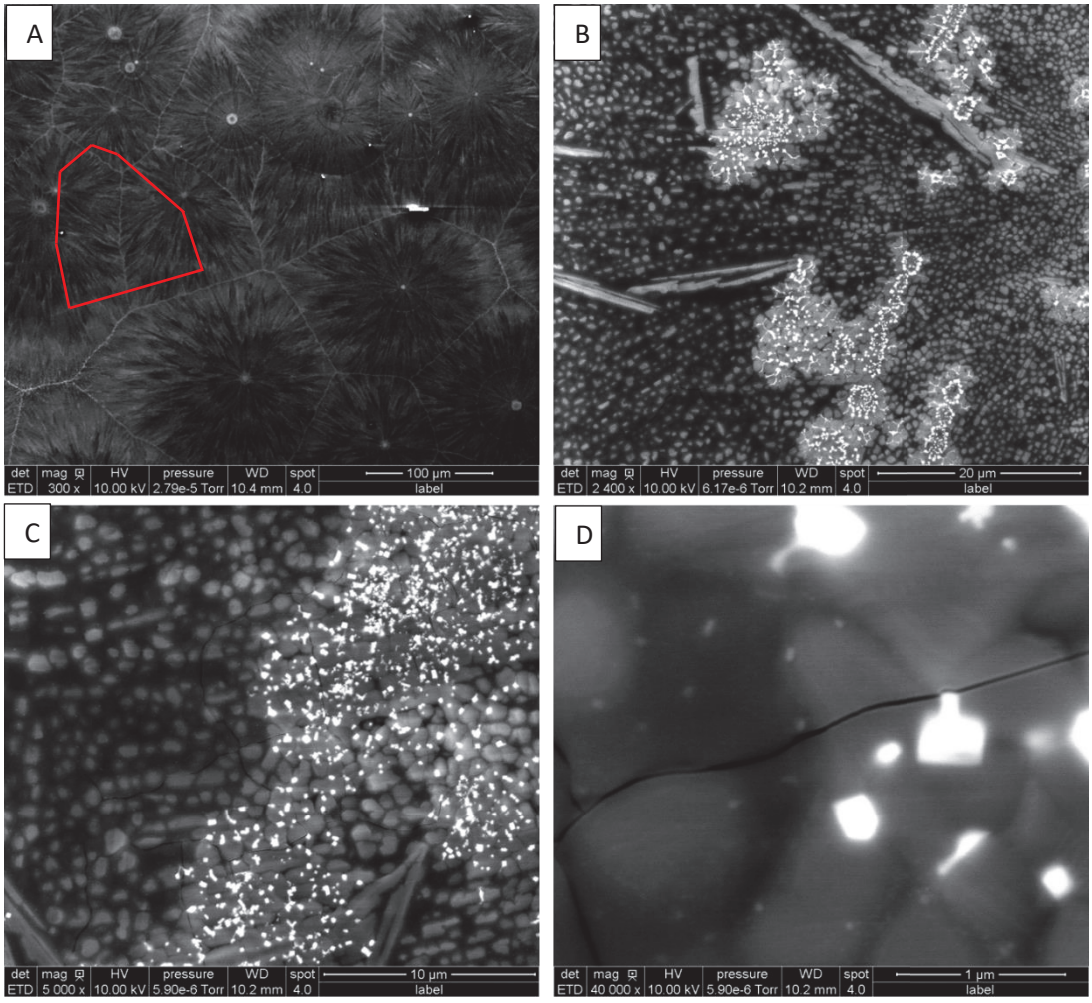


Figure 72 - Images MEB de dépôts de cérinece déposé par sol-gel et recuites au-delà de 1000 °C avec un grandissement de plus en plus grand ((A) vers (D)).

Le film observé en Figure 72 est poly cristallin. Les domaines cristallisés (petits cristallites en étoile) sont aisément identifiables sur la première image (en rouge). A plus fort grandissement, images Figure 72B et 70C, on observe que chaque aiguille est en fait consistuée d'une multitude de petits grains bien alignés. Enfin, sur la dernière image (Figure 72D) prise à très fort grandissement, on voit que chaque cristal est englobé dans une gangue d'oxyde, attestant du bon recouvrement de l'échantillon. Enfin, on peut noter la présence d'une petite fissure mais l'ensemble reste dense.

Une observation en coupe des films a ensuite été réalisée. Pour cette caractérisation, les substrats silicium sont clivés sur la face arrière à l'aide d'une pointe diamantée et la section est alors regardée en MEB. Les images sont proposées sur la Figure 73.

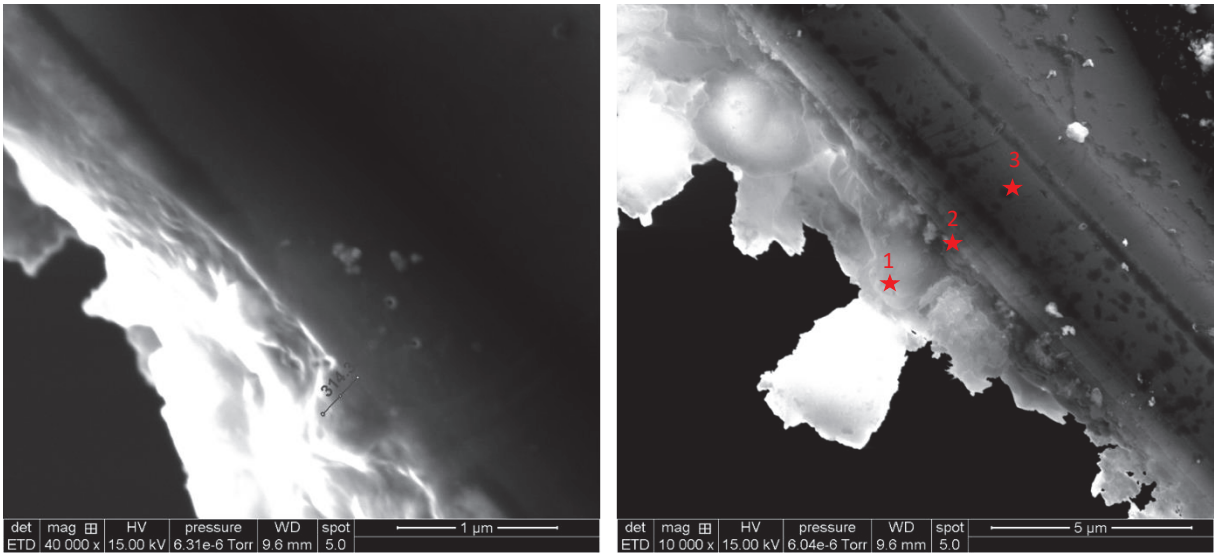


Figure 73 - Vues en coupe d'un film de cérine déposé par sol-gel et recuit au-delà de 1000°C.

On observe, tout d'abord, que le film est cristallisé, inhomogène en épaisseur et d'une morphologie très irrégulière. L'épaisseur du dépôt est d'environ 300 nm, avec des grains ségrégés à la surface.

Ensuite, une analyse EDS a été effectuée sur un film de cérine en coupe. Plusieurs points (1, 2 et 3) ont été analysés le long de la cross-section (Figure 73B), les trois spectres enregistrés sont proposés sur la Figure 74.

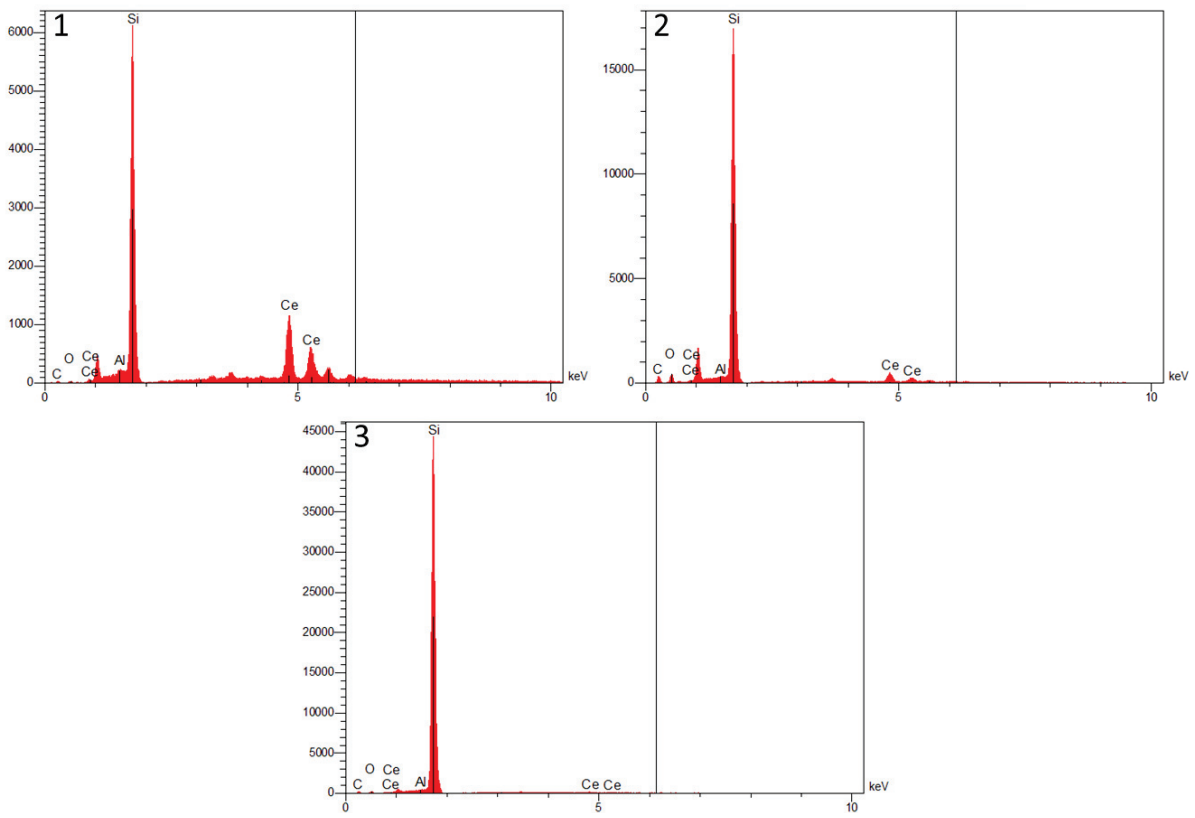


Figure 74 – Spectres EDS enregistrés aux 3 étoiles rouges de la figure 73.

Le spectre 1 présente les raies Ka d'émission des atomes de cérium et d'oxygène caractéristiques du matériau attendu CeO_2. On note, en plus, la présence de silicium du au substrat. Le second spectre (2) enregistré juste à l'interface entre le substrat et le film est assez identique avec une exaltation de la raie Ka du silicium. Enfin, le dernier spectre (3) est typique du substrat silicium.

Le caractère poly-cristallin du matériau déposé a bien été mis en évidence sur les Figure 72A (obtenue à plus faible grandissement) et Figure 73 (en coupe). Dans ce contexte, une caractérisation par diffraction de RX a été entreprise sur l'échantillon.

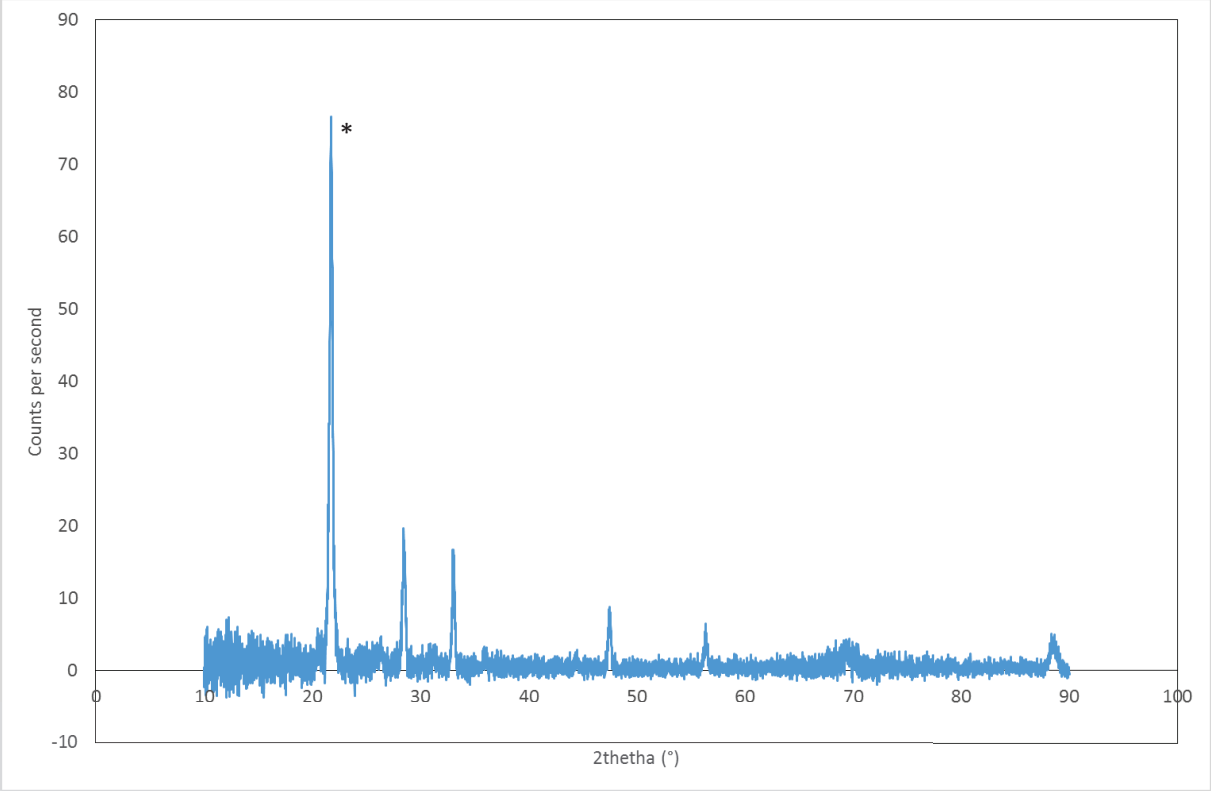


Figure 75 - DRX d'un film de CeO2 déposé par sol-gel.

Le diffractogramme reporté sur la Figure 75 montre la signature de la cérine avec tous les pics de diffractions caractéristiques de l'oxyde de cérium : 28.5 °, 33°, 47.4 °, 56,4 °, 69,6 ° et 88,4°. Le pic montré par une * présent à 22° est assigné à la raie (1 0 0) du silicium. La présence de ce dernier pic prouve que l'épaisseur du film est assez faible.

Fort de ces résultats, nous avons finalement entrepris des mesures d'angle de contact pour connaître le caractère hydrophile/hydrophobe de ces surfaces. Malheureusement, aucune mesure ne donne un résultat exploitable. La goutte d'eau aussitôt déposée sur la surface, s'étale totalement. On pourrait alors en conclure un caractère hydrophile de la surface mais il semblerait plutôt que l'eau imprègne la forte rugosité du film.

Plusieurs techniques sont envisageables pour lisser le revêtement. Un frittage ou un recuit à plus haute température peut être la clé. Seulement, un recuit au-delà de 1000°C ne semble pas viable pour les applications industrielles visées : un dépôt d'un tel matériau dans un corps-cône avec un recuit si élevé ne serait pas transférable aux technologies de l'industrie.

En conclusion sur cette partie, nous avons montré qu'il était possible de préparer des films cristallisés de cérine continus sur substrats silicium. Cependant, la topographie de surface, très rugueuse due à la formation de cristallites, ne présente pas le caractère hydrophobe espéré.

VI. Dépôt physique en phase vapeur

Dans cette partie, nous avons expérimenté la technique de dépôt de couche mince de cérine par PVD. Cette technique, déjà proposée dans la littérature pour la préparation de cérine, permet un dépôt rapide et relativement simple pour peu que les paramètres importants de synthèse comme la puissance utilisée lors du dépôt, la pureté de la cible ou la pression dans la chambre soient maitrisés.

N'ayant pas accès aux appareillages relevant de la littérature, nous avons utilisé pour cette étude une PVD Nordiko par pulvérisation cathodique, disponible à l'Institut des nanotechnologies de Lyon (INL).

La cible utilisée pour cette étude a été fournie par Neyco. C'est une cible d'oxyde de cérium pure à 99,9 %. Il peut être noté que dans la littérature la production de cérine par PVD utilisant la pulvérisation cathodique utilise une cible métallique en milieu oxygène.

1. Etude de faisabilité (dépôt simple sur silicium)

Plusieurs paramètres ont été utilisés afin de faire varier les caractéristiques des dépôts. Pour montrer la faisabilité et étudier les propriétés du revêtement, du silicium est utilisé comme substrat. Quatre conditions de dépôts sont testées:

- (1) dépôt à 200W pendant 10 minutes sans chauffer les substrats ;
- (2) dépôt à 100W pendant 20 minutes sans chauffer les substrats ;
- (3) dépôt à 200W pendant 10 minutes en chauffant les substrats à 250°C ;
- (4) dépôt à 100W pendant 20 minutes en chauffant à 250°C.

A l'œil, tous les revêtements semblent très lisses et cohésifs mais ne présentent pas tous la même coloration. Cette différence est sans doute liée à l'épaisseur du film. Dans ce contexte, des mesures d'épaisseur par profilométrie tactile ont été réalisées. Le Tableau 14 reprend les conditions opératoires, les épaisseurs mesurées des films et leur coloration.

Tableau 14 - Epaisseur de dépôts, angle de contact à l'eau en sortie de production, recuit à 1000°C pendant 2 h et recuit à 100°C pendant 1h30, couleur des revêtements déposés par PVD.

Dépôt	Epaisseur (nm)	Angle eau (°) (Si = 70)	Angle eau recuit 100°C – 1h30 (°)	Couleur

(1)	450 – 500	59	110	Violet
(2)	450 – 500	78	111	Violet
(3)	70	74	109	Violet – bleu
(4)	35	80	110	Jaune

Les films les plus épais prennent une coloration violette, comme sur la photo Figure 76. Plus fins, les films prennent une teinte plutôt bleue ou légèrement jaune.

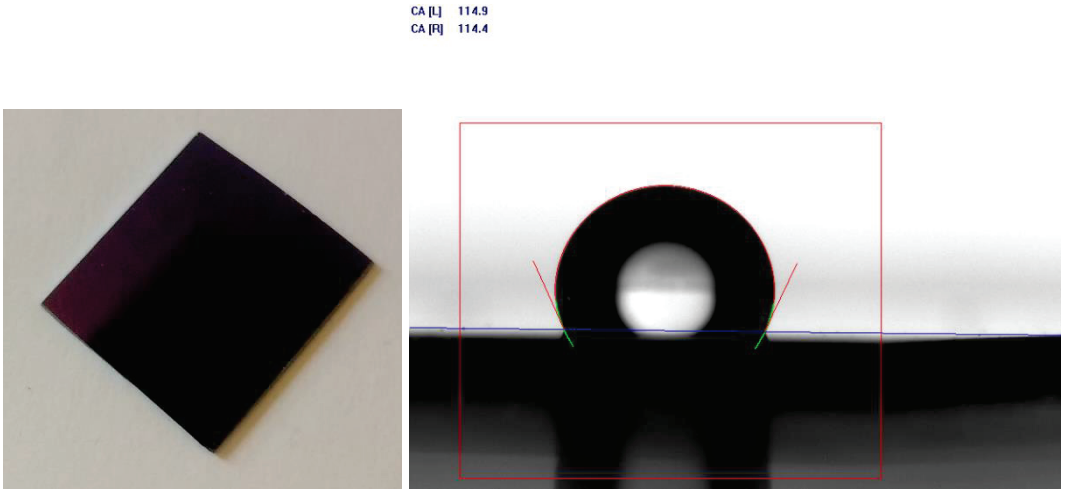


Figure 76 - Dépôts par PVD suivant la procédure (1) et l'angle d'une goutte d'eau sur sa surface (115°).

L'aspect homogène et lisse des revêtements est mis en évidence par des observations au MEB (Figure 77).

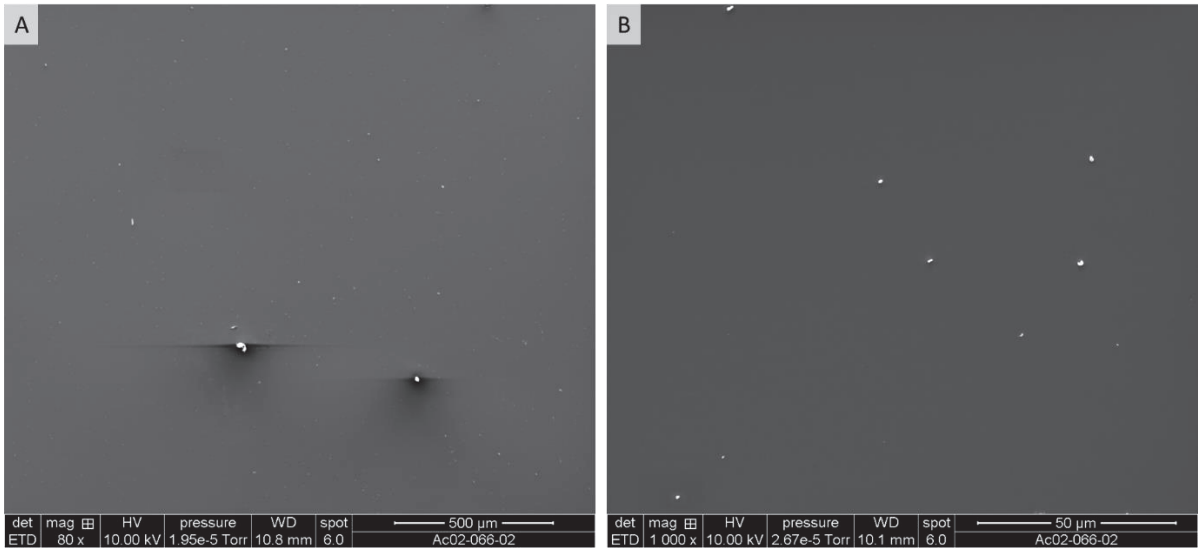


Figure 77 - Images MEB de films de cérine déposés par PVD à (A) 100W 20 minutes et à (B) 200W 10minutes.

Ensuite, des analyses par DRX en incidence rasante ont été réalisées sur le dépôt dans les conditions (1). Le diffractogramme est présenté en Figure 78.

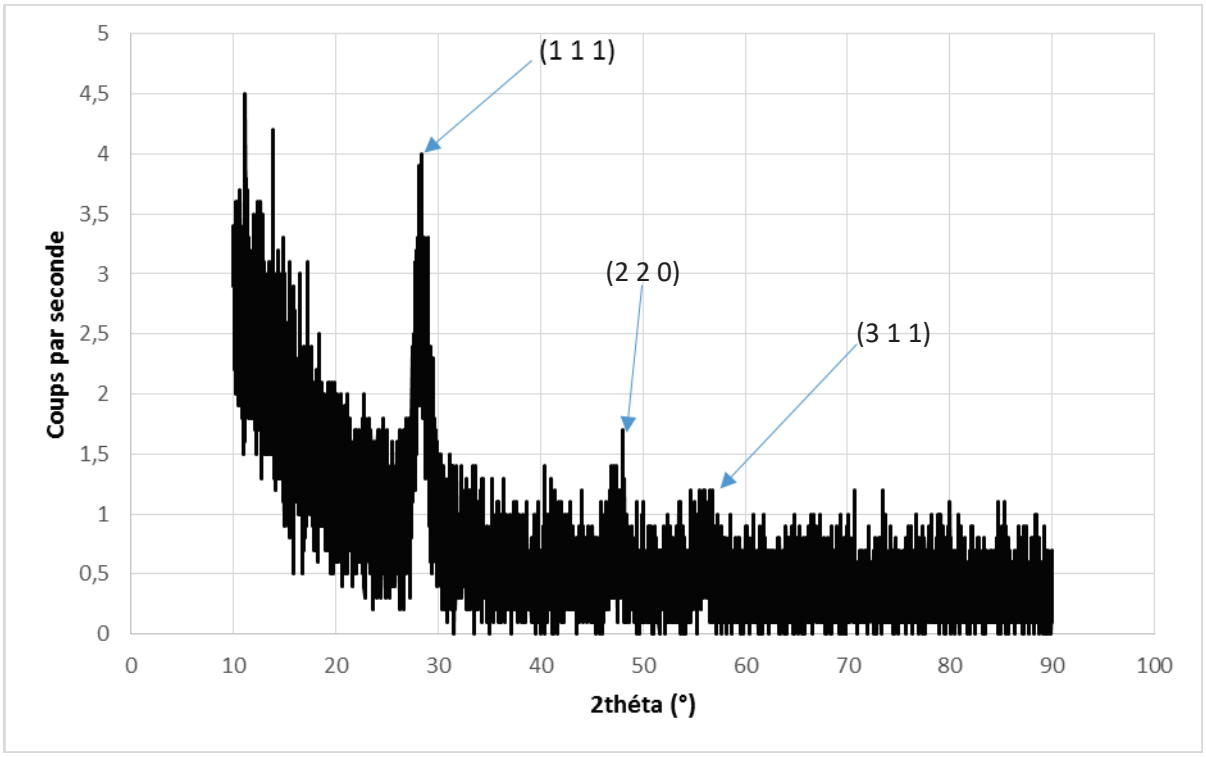


Figure 78 - DRX des films de cérine déposée par PVD.

Sur le graphique, on trouve trois pics de diffraction caractéristiques de l'oxyde de cérium : à 28.5°, 47.5° et 55°, correspondant respectivement aux plans (1 1 1), (2 2 0) et (3 1 1) de CeO_2. Il peut être noté que la résolution du diffractogramme est assez médiocre, en lien avec l'épaisseur assez faible du film ou due à une faible cristallinité (pas de recuit à haute température).

A côté de ces observations, des mesures d'angle de contact ont été faites sur les différents échantillons justes après le dépôt PVD et après un recuit à 100°C pendant 1h30. Toutes les valeurs sont données dans le tableau 14. Si les valeurs d'angle de contact sont légèrement supérieures à celles mesurées sur le silicium seul juste après le dépôt PVD, ces dernières atteignent des valeurs très intéressantes lorsque les films ont été traités à 100°C pendant 1h30.

L'intérêt d'utiliser de tels dépôts en électromouillage doit être alors conforté par des mesures d'énergie de surface. En effet, comme cela a été explicité dans le cahier des charges (chapitre I), un électromouillage satisfaisant pour l'application visée nécessite un revêtement avec une partie dispersive basse (idéalement autour de 15mJ/m², pouvant aller jusqu'à 35 mJ/m² pour le parylène C, par exemple) et une partie polaire la plus faible possible (afin de garantir un comportement hydrophobe). Dans ce contexte, les énergies de surface des films (1) (2) (3) et (4) ont été mesurées après traitement à 100°C pendant 1h30. La mesure d'énergie de surface à deux liquides, pour tous les films, donne une partie dispersive de 29.00 mJ/m² et une partie polaire de 0.400 mJ/m². Ces valeurs, plutôt faibles reflètent un caractère hydrophobe assez marqué en corrélation avec les angles de contact à l'eau proche de 110°. Le caractère hydrophobe est exacerbé par le traitement thermique. Les paramètres de mailles entre le silicium l'oxyde de cérium étant différents, il est probable que le revêtement déposé soit en tension, le traitement thermique post-dépôt à 100°C permet probablement de relâcher les contraintes de la couche jusqu'à un état d'équilibre. Ce point d'équilibre est atteint lorsque l'angle de contact de l'eau ne varie plus (généralement autour de 115 °). En conclusion, ces films sont intéressants pour des applications en électromouillage.

2. Utilisation en électromouillage

Ayant obtenu des films conformes au cahier des charges imposé pour l'application en électromouillage, des dépôts ont été faits sur parylène C (diélectrique principal de Varioptic). Connaissant déjà les très bonnes propriétés diélectriques du parylène C, l'oxyde de cérium est directement déposé sur une couche de parylène C de 5µm d'épaisseur sur des corps-cône et sur des substrats plans. Etant donné que tous les dépôts préparés dans l'étude de faisabilité donnent des résultats assez équivalents en terme d'énergie de surface, la méthode de dépôt choisie est la plus simple, soit un dépôt à 200W pendant 10 minutes sans chauffage du substrat (ou méthode (1)), suivi d'un traitement thermique à 100°C pendant 1h30.

Les propriétés (morphologie, angle de contact et énergie de surface) sont exactement les mêmes que pour le dépôt sur silicium excepté la couleur du dépôt qui passe du violet au blanc.

Puisque l'hydrophobicité est satisfaisante (angle de l'eau au environ de 110°), on trace la courbe d'électromouillage. Les liquides utilisés se composent du couple éthylène glycol avec 0,5% en masse de $CaCl_2$ pour la phase conductrice et du bromo-dodécane pour la phase isolante (huile). La Figure 79 montre le comportement en électromouillage d'un matériau sandwich composé d'un substrat en silicium, d'une couche de parylène C (5µm) et d'une couche d'oxyde de cérium de 500nm.

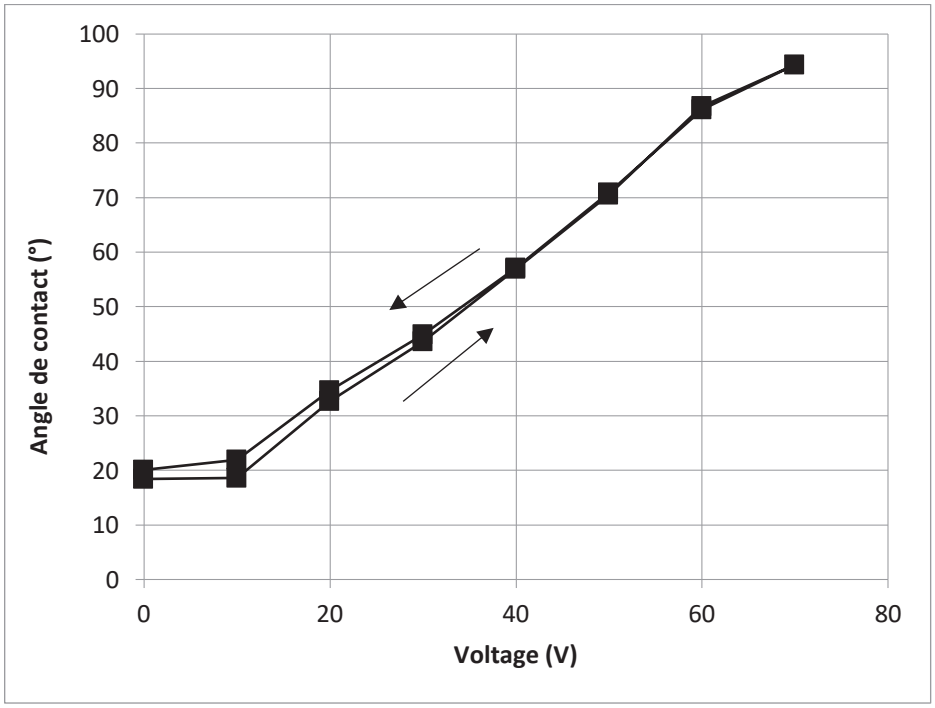


Figure 79 - Courbes d'électromouillage d'un film d'oxyde de cérium entre 0 et 70V à 1kHz montante et descendante.

Le système testé présente un comportement en électromouillage très satisfaisant : une valeur d'angle à 70V de plus de 90°, un retour à l'angle initial (sans décalage) et une faible hystérésis (autour de 3°).

Ce comportement en électromouillage étant très encourageant, des études en lentilles liquides ont été entreprises.

Les lentilles sont remplies avec le couple éthylène glycol avec 0,5% en masse de $CaCl_2$ et le bromo-dodécane. Sur 10 lentilles fabriquées, 7 ont été retenues et ont pu être caractérisées. Les 3 non retenues présentent des défaillances à plusieurs origines : l'huile peut démouiller (être expulsée du cône), la couche peut se rompre à cause du courant …

La Figure 80 présente le comportement en électromouillage d'une lentille liquide contenant une couche d'oxyde de cérium déposée par PVD.

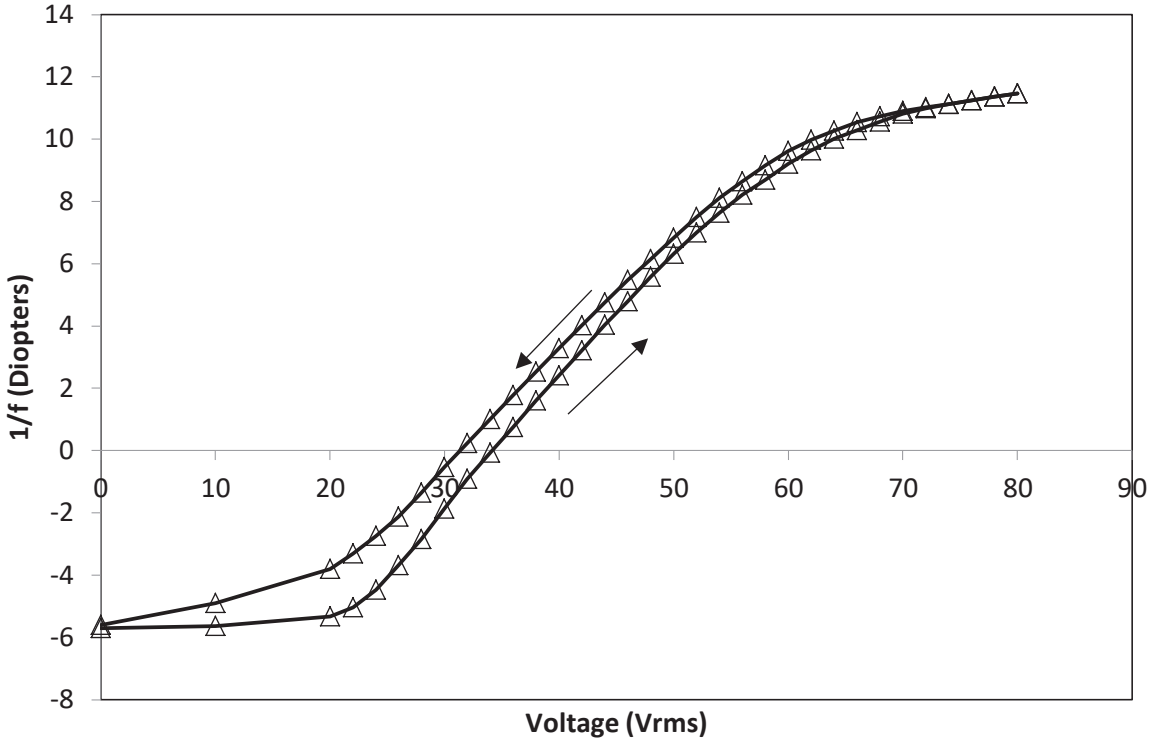


Figure 80 - Courbes d'électromouillage d'une lentille liquide utilisée entre 0 et 70V à 1kHz montante et descendante.

La courbe confirme un bon comportement en électromouillage des lentilles testées, comme attendu à la vue des résultats précédents. En effet, toutes les lentilles ont validé le test. Les courbes de montée et de descente sont rectilignes et lisses. L'angle de contact de départ est conservé. Même si l'hystérésis est légèrement marquée (1,7 dioptries), elle est reste tout à fait convenable pour un premier test.

En résumé, ce premier essai en conditions réelles atteste de l'intérêt de tels films et de la possibilité d'industrialisation du procédé.

VII. Conclusion

L'ensemble des travaux exposés dans ce dernier chapitre montre l'intérêt de développer de nouveaux matériaux appropriés pour une application en électromouillage.

Tout d'abord, nous avons montré la possibilité de préparer un film de cérine par sol-gel. Une modification/optimisation du procédé de Kéomany *et al*. [175] a permis d'obtenir des films de CeO_2 recouvrants sur substrats silicium. Cependant, nous avons rencontré des difficultés pour améliorer la morphologie qui reste trop irrégulière pour permettre des mesures exploitables d'angle de contact.

Cependant, il peut être sûr que les efforts investis pourront être valorisés pour d'autres applications (catalyse, médecines …).

En revanche, des dépôts de cérine obtenus par PVD montrent des résultats très intéressants quant à leur comportement en électromouillage. En effet, après un dépôt de 10 minutes à 200W, on obtient une couche hydrophobe utilisable en lentille liquide.

Des études supplémentaires permettront sans aucun doute d'obtenir des films de cérine performants pour les applications envisagées.

Pour clore ce chapitre, on peut donner une voie en perspective pour améliorer encore le caractère hydrophobe des films de cérine. Daniele *et al.* ont déposé un dérivé fluoré du cérium (CeF_3) en utilisant le tétrafluoroisopropoxyde de cérium par CVD[190]. Après contact avec de l'eau sous atmosphère inerte, une partie du CeF_3 est convertie en CeO_2. Le caractère hydrophobe peut être potentiellement plus intéressant grâce à la présence d'atome de fluor.

Conclusion

Les travaux présentés dans ce manuscrit traitent de l'étude de couches minces polymères utilisées en électromouillage lors du vieillissement par l'eau puis de la mise au point d'une nouvelle couche hydrophobe plus robuste. L'objectif était de mettre au point un protocole de mesure permettant d'identifier les mécanismes de défaillance de ces couches afin d'identifier de nouveaux matériaux et pourvoir les comparer aux matériaux existants.

Dans un premier temps l'évolution des couches utilisées par Varioptic a été observée en lentilles liquides puis en substrats plans. L'apparition d'une hystérésis de mouillage et une modification de l'angle naturel de l'huile sur la couche montrent les signes d'une altération des propriétés de celle-ci. Un vieillissement normalisé est mis en place : sept jours à 85°C immergé dans l'eau. Chaque couche, le Fluoropel®, le Cytop® et le parylène C est exposée au traitement. Une fois le vieillissement constaté et afin d'y pallier, une méthode de caractérisation des modifications imposées par un milieu aqueux a été établie.

Le protocole de caractérisation du vieillissement s'articule autour des deux modes de défaillance les plus probables pour ces couches, la desadhérence et l'altération chimique. La desadhérence correspond à une diminution de l'adhérence entre les couches du système, notamment par infiltration d'eau. L'aspect décollement est étudié grâce à des tests d'adhérence des couches couplés au MEB. L'altération de surface correspond à une modification chimique de l'extrême surface : les fonctions de surface sont ainsi modifiées et changent le comportement mouillant de la couche. Les modifications chimiques de l'extrême surface sont mises en évidence par la mesure de l'énergie de surface, de l'XPS et du ToF-SIMS.

En préambule de la caractérisation comparée des couches hydrophobes, une méthode de détermination plus précise de la polarité de surface a été mise au point, en se basant sur des mesures d'angle de contact de couples de liquides sur les surfaces. Cette méthode a ensuite été incorporée dans le protocole.

L'énergie de surface est mesurée et montre essentiellement une altération du parylène C après exposition à l'eau. La partie polaire (seule partie modifiable de la couche) passe de 0.1 mJ/m² à 2 mJ/m². C'est la seule couche dont la partie polaire est aussi franchement modifiée. D'une manière générale, les modifications chimiques de l'extrême surface de toutes les couches sont mises en évidence par les méthodes XPS et ToF-SIMS. Elles montrent la présence d'une oxydation de surface par influence de l'eau. L'adhérence a été mesurée sur toutes les couches puis couplée au MEB. Il y a un effet global de diminution de la force d'adhérence nécessaire à la décohésion des couches. La

rupture se fait soit à l'interface entre les couches composant le système, soit à l'intérieur de la couche supérieure. Les images MEB montrent des ruptures dans la couche pour le parylène C. Les couches fluorées quant à elles semblent se détacher du système à l'interface (pas de certitudes puisqu'il n'est pas possible de les analyser par EDS car trop sensibles).

Il a donc été mis en évidence plusieurs mécanismes d'action de l'eau pour chacune des couches étudiées :

- Le Fluoropel® a deux modifications principales. Premièrement, une modification de l'énergie d'adhérence et donc l'infiltration de l'eau entre le parylène C et le fluoro-polymère. La quantité d'énergie nécessaire à l'arrachement passe de 715 J/m² à seulement 214 J/m² après vieillissement. L'analyse chimique a mis en évidence une diminution du fluor sur la couche après vieillissement. Le mécanisme le plus probable quant à l'altération de la couche est présenté ci-après (Figure 81) :

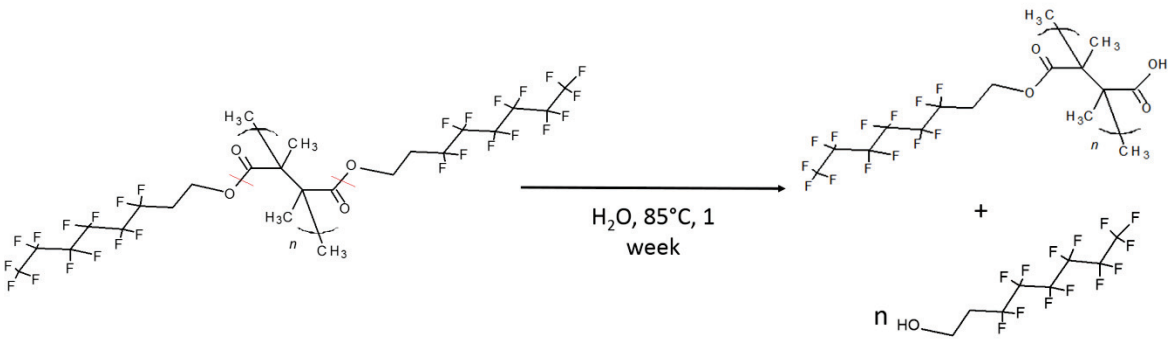


Figure 81 - Mécanisme probable de dégradation chimique de la couche de Fluoropel®.

- Il en va de même pour le Cytop® : l'énergie d'arrachement est 6 fois inférieure après vieillissement passant de 650 J/m² à 91 J/m². D'un point de vue chimie de surface, le cycle du Cytop® peut s'ouvrir. (Le fluor peut créer une tension électronique, déstabilisant les liaisons carbone-oxygène par délocalisation des électrons) (Figure 82).

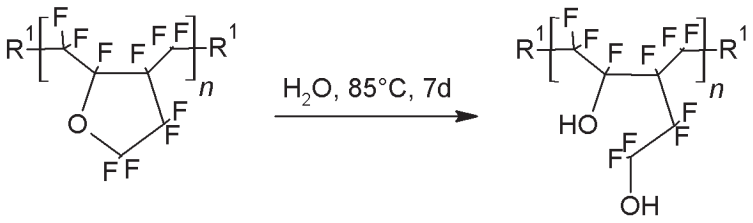


Figure 82 – Proposition de mécanisme de dégradation chimique de la couche de Cytop®.

- Concernant le parylène C, l'écart d'énergie de desadhérence est bien moins important mais existe tout de même : on observe une énergie d'environ 970 J/m² contre 780 J/m² après vieillissement. Chimiquement, une substitution nucléophile du Chlore sur le cycle par une fonction –OH peut être envisageable (Figure 83).

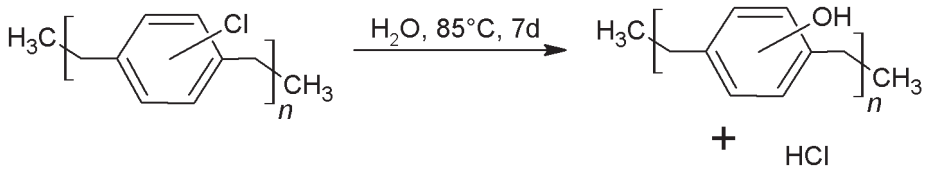


Figure 83 – Proposition de écanisme de dégradation chimique de la couche de parylène C.

Les modifications étant d'un ordre chimique et physique, il est nécessaire de complètement modifier les couches si l'on veut continuer à les utiliser et espérer augmenter la durée de vie. Il est possible de « doper » les couches polymères avec des promoteurs d'adhérence afin d'améliorer la cohésion du système. Ceci est possible par PVD, CVD ou bien en venant greffer directement des fonctions à l'extrême surface de la couche. L'amélioration de la tenue au vieillissement des systèmes peut être possible en utilisant une céramique.

L'oxyde de cérium présente plusieurs propriétés très intéressantes pour notre application : une forte résistance mécanique, il est inerte chimiquement et hydrophobe, caractéristique rare pour des oxydes. Deux méthodes de dépôts de l'oxyde de cérium (IV) ont été étudiées : la PVD et le sol-gel.

Le tétra-sec-butoxyde de cérium utilisé comme précurseur est synthétisé et le liquide orange vif obtenu est utilisé ensuite dans des formulations sol-gel. Les sols proposés par Ferrara *et al*. ne donnent pas de couches assez couvrantes : il a été nécessaire de concentrer les solutions d'alcoxyde de cérium. Devant la très haute sensibilité à l'eau du précurseur, il a été impossible de concentrer assez pour avoir un dépôt viable. La solution a été de de concentrer au maximum le précurseur fraichement synthétisé puis de le déposer directement sur le substrat par trempage. Les couches ont ensuite été recuites entre 700 et 1400°C afin de faire varier les propriétés. On obtient des couches d'oxyde de cérium d'épaisseur satisfaisante (plusieurs centaines de nanomètres) malgré une rugosité très importante. L'hydrophobie macroscopique n'a cependant pas été observée et aucune mesure d'énergie de surface n'a été possible : les gouttes de liquides étant absorbées par le revêtement. L'hypothèse formulée est que le recuit aurait nécessité d'être effectué à plus haute température : un recuit plus important pourrait peut-être permettre d'améliorer le comportement hydrophobe de la couche.

En revanche, la PVD a permis un dépôt rapide et un recuit à faible température (autour de 100°C). Après un traitement de 10 minutes à 200W à température ambiante par PVD et pulvérisation

cathodique d'une cible d'oxyde de cérium (procédé (1)), une couche très lisse et homogène a été obtenue. Les analyses montrent qu'elle est peu cristalline et présente un caractère hydrophobe après un recuit de 1h30 à 100°C. L'angle de contact de l'eau est de 110°. Plusieurs essais ont été faits sur différents substrats : silicium nu et silicium recouvert de parylène C, diélectrique principal au bon fonctionnement du procédé d'électromouillage. Le procédé (1) a été retenu, il permet un dépôt homogène et hydrophobe sur les deux types de substrats utilisés. Après investigation de différents couples de liquides sur le critère du mouillage, le couple éthylène glycol avec 0.5% en masse de $CaCl_2$/bromo-dodécane sur un système sandwich silicium/parylène C/cérine a été retenu et des expériences d'électromouillage ont pu être effectuées. Il s'agit là de la première utilisation de l'oxyde de cérium comme revêtement inorganique hydrophobe pour l'électromouillage. Je suis parvenu ensuite à transposer ce matériau à la lentille liquide et ai ainsi obtenu une couche reproductible utilisable dans les dispositifs de Varioptic. La lentille présente un peu d'hystérésis mais le dispositif reste très prometteur pour un premier essai.

Pour aller plus loin, l'étude du dysfonctionnement des couches de polymère en contact avec l'eau aurait pu être étudié encore plus profondément. Diverses méthodes permettent un résultat très quantitatif telles que la cryomicrotomie couplée au MEB, l'abrasion laser ou même la cartographie 3D directement dans le corps-cône de la lentille liquide. Ces méthodes sont cependant couteuses et difficiles d'accès. On imagine mal ce type de technique pour une évaluation routinière des défauts. Il était impératif d'établir un protocole facile à mettre en place pour la praticité du procédé. Quant à l'amélioration des couches en elles-mêmes, les hypothèses avancées comme la décohésion ou la modification de l'extrême surface de la couche, des promoteurs d'adhérence peuvent être ajoutés ou les fonctions supérieures peuvent être modifiées pour améliorer la cohésion du système. L'oxydation de surface quant à elle est très difficile à supprimer. La couche peut difficilement être changée en ce sens. Seul le changement du revêtement supérieur permet d'éliminer l'altération par l'eau. Le matériau choisi doit répondre à beaucoup de critères. Le choix de l'oxyde de cérium par son côté exotique permettait de présenter un nouveau matériau avec des propriétés peu courantes pour sa classe : il existe peu d'oxydes métalliques hydrophobes. En effet, les oxydes de terres rares sont globalement hydrophobes. Les matériaux susceptibles d'intéresser l'industrie des lentilles liquides sont relativement nombreux (silanes, oxydes de terre-rares, polymères fluorés …). Ils possèdent chacun leur avantages et leur inconvénients. Il reste encore beaucoup à faire pour caractériser tous les matériaux disponibles et comprendre intégralement le phénomène d'électromouillage. La méthode de caractérisation développée va permettre d'étudier tous les films utilisables en électromouillage, et plus précisément la cérine, et de comprendre leur mode de défaillance, aucune couche n'étant parfaite.

Bibliographie

[1] B. Berge, Électrocapillarité et mouillage de films isolants par l'eau, C. R. Acad. Sci. Paris. 317 (1993) 157–163.

[2] M. Maillard, J. Legrand, B. Berge, Two Liquids Wetting and Low Hysteresis Electrowetting on Dielectric Applications, Langmuir. 25 (2009) 6162–6167. doi:10.1021/la804118y.

[3] G. Azimi, R. Dhiman, H.-M. Kwon, A.T. Paxson, K.K. Varanasi, Hydrophobicity of rare-earth oxide ceramics, Nat. Mater. 12 (2013) 315–320. doi:10.1038/nmat3545.

[4] S. Yuan, S. Benayoun, A. Brioude, O. Dezellus, B. Beaugiraud, B. Toury, New potential for preparation of performing h-BN coatings via polymer pyrolysis in RTA furnace, J. Eur. Ceram. Soc. 33 (2013) 393–402. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.008.

[5] Y.-S. Yang, T.-P. Cho, Effect of Annealing Temperature on the Water Contact Angle of PVD Hard Coatings, Materials. 6 (2013) 3373–3386. doi:10.3390/ma6083373.

[6] G. Lippmann, Relations entre les phénomènes électriques et capillaires / Gabriel Lippmann, Gauthier-Villars, Paris, 1875. http://jubilotheque.upmc.fr/ead.html?id=TH_000129_001 (accessed April 20, 2017).

[7] ACS HIST Bulletin 2004, Vol. 29, No. 1, (n.d.). http://www.scs.illinois.edu/~mainzv/HIST/bulletin_open_access/bull04-vol29-1.php (accessed April 20, 2017).

[8] A.N. Frumkin, Couche double: Électrocapillarité. Surtension, Hermann & cie, 1936.

[9] A. Quinn, R. Sedev, J. Ralston, Contact Angle Saturation in Electrowetting, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 6268–6275. doi:10.1021/jp040478f.

[10] H.J.J. Verheijen, M.W.J. Prins, Reversible Electrowetting and Trapping of Charge: Model and Experiments, Langmuir. 15 (1999) 6616–6620. doi:10.1021/la990548n.

[11] M. Vallet, M. Vallade, B. Berge, Limiting phenomena for the spreading of water on polymer films by electrowetting, Eur. Phys. J. B. 11 (1999) 583–591. doi:10.1007/s100510051186.

[12] B. Berge, Liquid lens technology: principle of electrowetting based lenses and applications to imaging, in: 18th IEEE Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. 2005 MEMS 2005, 2005: pp. 227–230. doi:10.1109/MEMSYS.2005.1453908.

[13] Variable-focus liquid lens for miniature cameras, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1128–1130. doi:10.1063/1.1779954.

[14] S. Millefiorini, A.H. Tkaczyk, R. Sedev, J. Efthimiadis, J. Ralston, Electrowetting of Ionic Liquids, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3098–3101. doi:10.1021/ja057606d.

[15] J. Restolho, J.L. Mata, B. Saramago, Electrowetting of Ionic Liquids: Contact Angle Saturation and Irreversibility, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 9321–9327. doi:10.1021/jp902393r.

[16] D. Chatterjee, B. Hetayothin, A.R. Wheeler, D.J. King, R.L. Garrell, Droplet-based microfluidics with nonaqueous solvents and solutions, Lab. Chip. 6 (2006) 199–206. doi:10.1039/B515566E.

[17] S. Chevalliot, J. Heikenfeld, L. Clapp, A. Milarcik, S. Vilner, Analysis of Nonaqueous Electrowetting Fluids for Displays, J. Disp. Technol. 7 (2011) 649–656. doi:10.1109/JDT.2011.2161265.

[18] B. Bruno, J. Peseux, United States Patent Application: 0080030870 - Variable-Focus Lens, 20080030870, A1. http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PG01&p=1&u=/netahtml/PTO/srchnum.html&r=1&f=G&l=50&s1=20080030870.PGNR. (accessed September 14, 2017).

[19] B. Burger, R. Rabot, Design of low hysteresis electrowetting systems in non-aqueous media by the addition of low HLB amphiphilic compounds, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 510 (2016) 129–134. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.06.041.

[20] P.G. de Gennes, Wetting: statics and dynamics, Rev. Mod. Phys. 57 (1985) 827–863. doi:10.1103/RevModPhys.57.827.

[21] F.E. Bartell, J.W. Shepard, Surface Roughness as Related to Hysteresis of Contact Angles. II. The Systems Paraffin–3 Molar Calcium Chloride Solution–Air and Paraffin–Glycerol–Air, J. Phys. Chem. 57 (1953) 455–458. doi:10.1021/j150505a015.
[22] J. Drelich, Static Contact Angles for Liquids at Heterogeneous Rigid Solid Surfaces, Polish J. Chem. 71 (1997) 525–549.
[23] C.W. Extrand, Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands, Langmuir. 19 (2003) 3793–3796. doi:10.1021/la0268350.
[24] A.J.B. Milne, A. Amirfazli, Autophilic effect: wetting of hydrophobic surfaces by surfactant solutions, Langmuir ACS J. Surf. Colloids. 26 (2010) 4668–4674. doi:10.1021/la9035437.
[25] A. Bergeret, I. Pires, M.P. Foulc, B. Abadie, L. Ferry, A. Crespy, The hygrothermal behaviour of glass-fibre-reinforced thermoplastic composites: a prediction of the composite lifetime, Polym. Test. 20 (2001) 753–763. doi:10.1016/S0142-9418(01)00030-7.
[26] N.A. Thorne, P. Thuéry, A. Frichet, P. Gimenez, A. Sartre, Hydration of oxide films on aluminium and its relation to polymer adhesion, Surf. Interface Anal. 16 (1990) 236–240. doi:10.1002/sia.740160151.
[27] J.D. Venables, Adhesion and durability of metal-polymer bonds, J. Mater. Sci. 19 (1984) 2431–2453. doi:10.1007/BF00550796.
[28] D.S. Wavhal, J. Zhang, M.L. Steen, E.R. Fisher, Investigation of Gas Phase Species and Deposition of SiO2 Films from HMDSO/O2 Plasmas, Plasma Process. Polym. 3 (2006) 276–287. doi:10.1002/ppap.200500140.
[29] D. Briggs, D.M. Brewis, R.H. Dahm, I.W. Fletcher, Analysis of the surface chemistry of oxidized polyethylene: comparison of XPS and ToF-SIMS, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 156–167. doi:10.1002/sia.1515.
[30] S. Zanna, C. Saulou, M. Mercier-Bonin, B. Despax, P. Raynaud, A. Seyeux, P. Marcus, Ageing of plasma-mediated coatings with embedded silver nanoparticles on stainless steel: An XPS and ToF-SIMS investigation, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 6499–6505. doi:10.1016/j.apsusc.2010.03.132.
[31] L.E. Bryne, J. Lausmaa, M. Ernstsson, F. Englund, M.E.P. Wålinder, Ageing of modified wood. Part 2: Determination of surface composition of acetylated, furfurylated, and thermally modified wood by XPS and ToF-SIMS, Holzforschung. 64 (2010) 305–313. doi:10.1515/hf.2010.062.
[32] W. Jin, J. Koplik, J.R. Banavar, Wetting Hysteresis at the Molecular Scale, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1520–1523. doi:10.1103/PhysRevLett.78.1520.
[33] T.N. Krupenkin, J.A. Taylor, T.M. Schneider, S. Yang, From Rolling Ball to Complete Wetting: The Dynamic Tuning of Liquids on Nanostructured Surfaces, Langmuir. 20 (2004) 3824–3827. doi:10.1021/la036093q.
[34] Electrowetting-induced morphological transitions of fluid microstructures, J. Appl. Phys. 95 (2004) 2918–2920. doi:10.1063/1.1643771.
[35] A. Klingner, J. Buehrle, F. Mugele, Capillary Bridges in Electric Fields, Langmuir. 20 (2004) 6770–6777. doi:10.1021/la036058j.
[36] S.K. Chung, K. Rhee, S.K. Cho, Bubble actuation by electrowetting-on-dielectric (EWOD) and its applications: A review, Int. J. Precis. Eng. Manuf. 11 (2010) 991–1006. doi:10.1007/s12541-010-0121-1.
[37] Amorphous fluoropolymers as insulators for reversible low-voltage electrowetting, J. Appl. Phys. 90 (2001) 1383–1386. doi:10.1063/1.1383583.
[38] B. Koo, C.-J. Kim, Evaluation of repeated electrowetting on three different fluoropolymer top coatings, J. Micromechanics Microengineering. 23 (2013) 067002. doi:10.1088/0960-1317/23/6/067002.
[39] M. Dhindsa, S. Kuiper, J. Heikenfeld, Reliable and low-voltage electrowetting on thin parylene films, Thin Solid Films. 519 (2011) 3346–3351. doi:10.1016/j.tsf.2010.12.094.

[40] Y. Li, W. Parkes, L.I. Haworth, A.W.S. Ross, J.T.M. Stevenson, A.J. Walton, Room-Temperature Fabrication of Anodic Tantalum Pentoxide for Low-Voltage Electrowetting on Dielectric (EWOD), J. Microelectromechanical Syst. 17 (2008) 1481–1488. doi:10.1109/JMEMS.2008.2006827.

[41] Parylene Information Sheets, (n.d.). https://www.nbtc.cornell.edu/sites/default/files/Parylene%20Information%20Sheets.pdf (accessed March 29, 2017).

[42] Parylene properties, Parylene. (n.d.). http://www.parylene.com/pdfs/PTC-Parylene_Properties_Chart.pdf (accessed April 24, 2017).

[43] G. Bonfante, S. Chevalliot, B. Toury, B. Berge, M. Maillard, Two-liquid wetting properties as a surface polarity probe for hydrophobic coatings, Phys. Chem. Chem. Phys. 19 (2017) 3214–3218. doi:10.1039/C6CP07392A.

[44] Mass spectrometry study during the vapor deposition of poly-para-xylylene thin films, J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. 18 (2000) 2459–2465. doi:10.1116/1.1289773.

[45] C. Liu, Recent Developments in Polymer MEMS, Adv. Mater. 19 (2007) 3783–3790. doi:10.1002/adma.200701709.

[46] J.J. Senkevich, P.-I. Wang, Molecular Layer Chemistry via Parylenes, Chem. Vap. Depos. 15 (2009) 91–94. doi:10.1002/cvde.200804266.

[47] C. Chindam, A. Lakhtakia, O.O. Awadelkarim, Surface energy of Parylene C, Mater. Lett. 153 (2015) 18–19. doi:10.1016/j.matlet.2015.04.009.

[48] H. Ko, M.D. Phan, D. Khatua, C.-H. Jung, J.-H. Choi, O.-S. Kwon, K. Shin, Analysis of thickness of a hydrophobic fluoropolymer film based on electrowetting, J. Biomed. Nanotechnol. 9 (2013) 1250–1253.

[49] S. Chevalliot, G. Malet, H. Keppner, B. Berge, Insulating Material Requirements for Low-Power-Consumption Electrowetting-Based Liquid Lenses, Langmuir. 32 (2016) 13585–13592. doi:10.1021/acs.langmuir.6b03237.

[50] Dispositif d'électromouillage optique, n.d. http://www.google.com/patents/WO2007088453A1 (accessed April 26, 2017).

[51] W.C. Nelson, C.-J. 'CJ' Kim, Droplet Actuation by Electrowetting-on-Dielectric (EWOD): A Review, J. Adhes. Sci. Technol. 26 (2012) 1747–1771. doi:10.1163/156856111X599562.

[52] Cytonix Corp., www.cytonix.com/fluoroproducts.html, (n.d.).

[53] J.W.A.M. Gielen, M.C.M. Van De Sanden, D.C. Schram, Deposition of amorphous carbon layers from C2H2 and CF4 with an expanding thermal arc plasma beam set-up, Thin Solid Films. 271 (1995) 56–63. doi:10.1016/0040-6090(95)06902-X.

[54] J. Seth, S.V. Babu, Fluorohydrogenated amorphous carbon (a-C:H, F) films prepared by the r.f. plasma decomposition of 1,3-butadiene and carbon tetrafluoride, Thin Solid Films. 230 (1993) 90–94. doi:10.1016/0040-6090(93)90497-D.

[55] K. Kotera, H. Tanaka, M. Uchida, T. Hirao, N. Iwamoto, Fluorination of graphite surface using electron cyclotron resonance plasma, Nippon Kinzoku GakkaishiJournal Jpn. Inst. Met. 60 (1996) 595–599.

[56] R. Hatada, K. Baba, Preparation of hydrophobic diamond like carbon films by plasma source ion implantation, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 148 (1999) 655–658. doi:10.1016/S0168-583X(98)00745-9.

[57] R.S. Butter, D.R. Waterman, A.H. Lettington, R.T. Ramos, E.J. Fordham, Production and wetting properties of fluorinated diamond-like carbon coatings, Thin Solid Films. 311 (1997) 107–113. doi:10.1016/S0040-6090(97)00337-4.

[58] D. Le Bellac, FR, C. Bernard, FR, United States Patent: 6383642 - Transparent substrate provided with hydrophobic/oleophobic coating formed by plasma CVD, 6383642, 2002. http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=/netahtml/PTO/search-

bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN/6383642 (accessed September 14, 2017).

[59] G. Caporiccio, IT, R. D'Agostino, IT, P. Favia, IT, United States Patent: 5230929 - Plasma-activated chemical vapor deposition of fluoridated cyclic siloxanes, 5230929, 1993. http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=/netahtml/PTO/search-bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN/5230929 (accessed September 14, 2017).

[60] P.K. Arora, United States Patent: 7449233 - Nano structured phased hydrophobic layers on substrates, 7449233, 2008. http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect2=PTO1&Sect2=HITOFF&p=1&u=/netahtml/PTO/search-bool.html&r=1&f=G&l=50&d=PALL&RefSrch=yes&Query=PN/7449233 (accessed September 14, 2017).

[61] A.M. Gabelnick, C.A. Lambert, United States Patent Application: 0080095954 - Multilayer Coatings By Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, 20080095954, A1. http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PTO1&Sect2=HITOFF&d=PG01&p=1&u=/netahtml/PTO/srchnum.html&r=1&f=G&l=50&s1=20080095954.PGNR. (accessed September 14, 2017).

[62] R. Comrie, S. Affrossman, D. Hayward, R.A. Pethrick, X. Zhou, G.E. Thompson, Study of ageing of adhesive bonds with various surface treatments: Part VI. Dicyandiamide-cured epoxy joints aged at 70°C in a water bath, J. Adhes. Sci. Technol. 20 (2006) 1847–1872. doi:10.1163/156856106779116597.

[63] C.F. Korenberg, A.J. Kinloch, J.F. Watts, Crack Growth of Structural Adhesive Joints in Humid Environments, J. Adhes. 80 (2004) 169–201. doi:10.1080/00218460490279233.

[64] M.W. Rushforth, P. Bowen, E. McAlpine, X. Zhou, G.E. Thompson, The effect of surface pretreatment and moisture on the fatigue performance of adhesively-bonded aluminium, J. Mater. Process. Technol. 153–154 (2004) 359–365. doi:10.1016/j.jmatprotec.2004.04.319.

[65] L.A. Girifalco, R.J. Good, A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension, J. Phys. Chem. 61 (1957) 904–909. doi:10.1021/j150553a013.

[66] D. Ge, L. Yang, C. Wang, E. Lee, Y. Zhang, S. Yang, A multi-functional oil–water separator from a selectively pre-wetted superamphiphobic paper, Chem. Commun. 51 (2015) 6149–6152. doi:10.1039/C4CC09813G.

[67] A. Michiardi, C. Aparicio, B.D. Ratner, J.A. Planell, J. Gil, The influence of surface energy on competitive protein adsorption on oxidized NiTi surfaces, Biomaterials. 28 (2007) 586–594. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.09.040.

[68] B. Luan, T. Huynh, R. Zhou, Complete wetting of graphene by biological lipids, Nanoscale. 8 (2016) 5750–5754. doi:10.1039/C6NR00202A.

[69] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1741–1747. doi:10.1002/app.1969.070130815.

[70] D.H. Kaelble, Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids, J. Adhes. 2 (1970) 66–81. doi:10.1080/0021846708544582.

[71] J. Schmitt, H.-C. Flemming, FTIR-spectroscopy in microbial and material analysis, Int. Biodeterior. Biodegrad. 41 (1998) 1–11. doi:10.1016/S0964-8305(98)80002-4.

[72] A.O. Kivioja, A.-S. Jääskeläinen, V. Ahtee, T. Vuorinen, Thickness measurement of thin polymer films by total internal reflection Raman and attenuated total reflection infrared spectroscopy, Vib. Spectrosc. 61 (2012) 1–9. doi:10.1016/j.vibspec.2012.02.014.

[73] S. Meskinis, M. Andrulevicius, S. Tamulevicius, V. Kopustinskas, K. Slapikas, J. Jankauskas, B. Ciziute, XPS study of the a-C:H/Ti and a-C:H/a-Si interfaces, Vacuum. 80 (2006) 1007–1011.

[74] S. Waddington, D. Briggs, Adhesion mechanisms between polymer coatings and polypropylene studied by X.p.s. and SIMS, Polym. Commun. 32 (1991) 506–508.

[75] B. Erdem, R.A. Hunsicker, G.W. Simmons, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, M.S. El-Aasser, XPS and FTIR Surface Characterization of TiO2 Particles Used in Polymer Encapsulation, Langmuir. 17 (2001) 2664–2669. doi:10.1021/la0015213.

[76] S.D. Gardner, C.S.K. Singamsetty, G.L. Booth, G.-R. He, C.U. Pittman, Surface characterization of carbon fibers using angle-resolved XPS and ISS, Carbon. 33 (1995) 587–595. doi:10.1016/0008-6223(94)00144-O.

[77] J.D. Andrade, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), in: J.D. Andrade (Ed.), Surf. Interfacial Asp. Biomed. Polym., Springer US, 1985: pp. 105–195. doi:10.1007/978-1-4684-8610-0_5.

[78] D. Briggs, C.R. Kendall, Derivatization of discharge-treated LDPE: an extension of XPS analysis and a probe of specific interactions in adhesion, Int. J. Adhes. Adhes. 2 (1982) 13–17. doi:10.1016/0143-7496(82)90061-6.

[79] P. Bertrand, W. Lu-Tao, Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS), in: Microbeam Nanobeam Anal., Springer, Vienna, 1996: pp. 167–182. doi:10.1007/978-3-7091-6555-3_8.

[80] C. Viornery, Y. Chevolot, D. Léonard, B.-O. Aronsson, P. Péchy, H.J. Mathieu, P. Descouts, M. Grätzel, Surface Modification of Titanium with Phosphonic Acid To Improve Bone Bonding: Characterization by XPS and ToF-SIMS, Langmuir. 18 (2002) 2582–2589. doi:10.1021/la010908i.

[81] D. Leonard, Y. Chevolot, O. Bucher, H. Sigrist, H.J. Mathieu, ToF-SIMS and XPS study of photoactivatable reagents designed for surface glycoengineering. Part I. N-(m-(3-(trifluoromethyl)diazirine-3-yl)phenyl)-4-maleimido-butyramide (mad) on silicon, silicon nitride and diamond, Surf. Interface Anal. 26 (1998) 783–792.

[82] D.H. Kaelble, Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids, J. Adhes. 2 (1970) 66–81. doi:10.1080/0021846708544582.

[83] L.A. Girifalco, R.J. Good, A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension, J. Phys. Chem. 61 (1957) 904–909. doi:10.1021/j150553a013.

[84] M. Żenkiewicz, Methods for the calculation of surface free energy of solids, J. Achiev. Mater. Manuf. Eng. 24 (2007) 137–145.

[85] D. Ge, L. Yang, C. Wang, E. Lee, Y. Zhang, S. Yang, A multi-functional oil–water separator from a selectively pre-wetted superamphiphobic paper, Chem. Commun. 51 (2015) 6149–6152. doi:10.1039/C4CC09813G.

[86] B. Luan, T. Huynh, R. Zhou, Complete wetting of graphene by biological lipids, Nanoscale. 8 (2016) 5750–5754. doi:10.1039/C6NR00202A.

[87] A. Michiardi, C. Aparicio, B.D. Ratner, J.A. Planell, J. Gil, The influence of surface energy on competitive protein adsorption on oxidized NiTi surfaces, Biomaterials. 28 (2007) 586–594. doi:10.1016/j.biomaterials.2006.09.040.

[88] T. Svitova, O. Theodoly, S. Christiano, R.M. Hill, C.J. Radke, Wetting Behavior of Silicone Oils on Solid Substrates Immersed in Aqueous Electrolyte Solutions, Langmuir. 18 (2002) 6821–6829. doi:10.1021/la020006x.

[89] B. Jalvo, J. Santiago-Morales, P. Romero, R.G. de Villoria, R. Rosal, Microbial colonisation of transparent glass-like carbon films triggered by a reversible radiation-induced hydrophobic to hydrophilic transition, RSC Adv. 6 (2016) 50278–50287. doi:10.1039/C6RA04960E.

[90] T. Young, An Essay on the Cohesion of Fluids, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 95 (1805) 65–87. doi:10.1098/rstl.1805.0005.

[91] D.K. Owens, R.C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1741–1747. doi:10.1002/app.1969.070130815.

[92] A. Yeung, T. Dabros, J. Masliyah, Does Equilibrium Interfacial Tension Depend on Method of Measurement?, J. Colloid Interface Sci. 208 (1998) 241–247. doi:10.1006/jcis.1998.5807.

[93] E. Chibowski, Surface free energy of a solid from contact angle hysteresis, Adv. Colloid Interface Sci. 103 (2003) 149–172. doi:10.1016/S0001-8686(02)00093-3.

[94] C.J. van Oss, Development and applications of the interfacial tension between water and organic or biological surfaces, Colloids Surf. B Biointerfaces. 54 (2007) 2–9. doi:10.1016/j.colsurfb.2006.05.024.
[95] W.A. ZISMAN, Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution, in: Contact Angle Wettability Adhes., AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964: pp. 1–51. http://dx.doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001 (accessed September 1, 2016).
[96] M.N. Bellon-Fontaine, N. Mozes, H.C. van der Mei, J. Sjollema, O. Cerf, P.G. Rouxhet, H.J. Busscher, A comparison of thermodynamic approaches to predict the adhesion of dairy microorganisms to solid substrata, Cell Biophys. 17 (1990) 93–106.
[97] J.J. Jasper, The Surface Tension of Pure Liquid Compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data. 1 (1972) 841–1010. doi:10.1063/1.3253106.
[98] H.J. Busscher, A.W.J. van Pelt, P. de Boer, H.P. de Jong, J. Arends, The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids, Colloids Surf. 9 (1984) 319–331. doi:10.1016/0166-6622(84)80175-4.
[99] C. Jie-Rong, T. Wakida, Studies on the surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma, J. Appl. Polym. Sci. 63 (1997) 1733–1739. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970328)63:13<1733::AID-APP4>3.0.CO;2-H.
[100] B. Jańczuk, T. Białłopiotrowicz, Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles, J. Colloid Interface Sci. 127 (1989) 189–204. doi:10.1016/0021-9797(89)90019-2.
[101] A. Kahouli, A. Sylvestre, L. Ortega, F. Jomni, B. Yangui, M. Maillard, B. Berge, J.-C. Robert, J. Legrand, Structural and dielectric study of parylene C thin films, Appl. Phys. Lett. 94 (2009) 152901. doi:10.1063/1.3114404.
[102] J. Jakabovič, J. Kováč, M. Weis, D. Haško, R. Srnánek, P. Valent, R. Resel, Preparation and properties of thin parylene layers as the gate dielectrics for organic field effect transistors, Microelectron. J. 40 (2009) 595–597. doi:10.1016/j.mejo.2008.06.029.
[103] R. Daviau, A. Khan, E. Lisicka-Skrzek, R.N. Tait, P. Berini, Fabrication of surface plasmon waveguides and integrated components on Cytop, Microelectron. Eng. 87 (2010) 1914–1921. doi:10.1016/j.mee.2009.11.078.
[104] M. Maillard, J. Legrand, B. Berge, Two Liquids Wetting and Low Hysteresis Electrowetting on Dielectric Applications, Langmuir. 25 (2009) 6162–6167. doi:10.1021/la804118y.
[105] R. Rakotomalala, Econométrie - La régression linéaire simple et multiple, Stat. Cl. Univ. Lyon. (2015). http://eric.univ-lyon2.fr/~ricco/cours/cours/econometrie_regression.pdf (accessed January 11, 2015).
[106] K.G. Pruden, K. Sinclair, S. Beaudoin, Characterization of parylene-N and parylene-C photooxidation, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 41 (2003) 1486–1496. doi:10.1002/pola.10681.
[107] T. Goda, T. Konno, M. Takai, K. Ishihara, Photoinduced phospholipid polymer grafting on Parylene film: Advanced lubrication and antibiofouling properties, Colloids Surf. B Biointerfaces. 54 (2007) 67–73. doi:10.1016/j.colsurfb.2006.09.006.
[108] S.L.S. Freire, H. Yang, V.N. Luk, B. O'Brien, Characterizing Electro-osmotic Flow in Parylene Microchannels, Polym.-Plast. Technol. Eng. 50 (2011) 931–936. doi:10.1080/03602559.2011.551985.
[109] M.N. Bellon-Fontaine, N. Mozes, H.C. van der Mei, J. Sjollema, O. Cerf, P.G. Rouxhet, H.J. Busscher, A comparison of thermodynamic approaches to predict the adhesion of dairy microorganisms to solid substrata, Cell Biophys. 17 (1990) 93–106.
[110] C. Jie-Rong, T. Wakida, Studies on the surface free energy and surface structure of PTFE film treated with low temperature plasma, J. Appl. Polym. Sci. 63 (1997) 1733–1739. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19970328)63:13<1733::AID-APP4>3.0.CO;2-H.

[111] B. Jańczuk, T. Białłopiotrowicz, Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles, J. Colloid Interface Sci. 127 (1989) 189–204. doi:10.1016/0021-9797(89)90019-2.
[112] H.J. Busscher, A.W.J. van Pelt, P. de Boer, H.P. de Jong, J. Arends, The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids, Colloids Surf. 9 (1984) 319–331. doi:10.1016/0166-6622(84)80175-4.
[113] J.J. Jasper, The Surface Tension of Pure Liquid Compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data. 1 (1972) 841–1010. doi:10.1063/1.3253106.
[114] X. Shen, C.-M. Ho, T.-S. Wong, Minimal Size of Coffee Ring Structure, J. Phys. Chem. B. 114 (2010) 5269–5274. doi:10.1021/jp912190v.
[115] Optical electrowetting device, n.d. http://www.google.com/patents/US8649102 (accessed March 29, 2017).
[116] Z.M. Wang, ed., FIB Nanostructures, Springer International Publishing, Cham, 2013. http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-02874-3 (accessed April 5, 2017).
[117] J.F. Coulon, N. Tournerie, H. Maillard, Adhesion enhancement of Al coatings on carbon/epoxy composite surfaces by atmospheric plasma, Appl. Surf. Sci. 283 (2013) 843–850. doi:10.1016/j.apsusc.2013.07.028.
[118] K.S. Gadre, T.L. Alford, Contact angle measurements for adhesion energy evaluation of silver and copper films on parylene-n and SiO2 substrates, J. Appl. Phys. 93 (2002) 919–923. doi:10.1063/1.1530362.
[119] R.A. Dickie, Paint adhesion, corrosion protection, and interfacial chemistry, Prog. Org. Coat. 25 (1994) 3–22. doi:10.1016/0300-9440(94)00500-1.
[120] D.L. Cho, K.H. Shin, W.-J. Lee, D.-H. Kim, Improvement of paint adhesion to a polypropylene bumper by plasma treatment, J. Adhes. Sci. Technol. 15 (2001) 653–664. doi:10.1163/156856101750430404.
[121] I. Sutherland, D.M. Brewis, R.J. Health, E. Sheng, Modification of polypropylene surfaces by flame treatment, Surf. Interface Anal. 17 (1991) 507–510. doi:10.1002/sia.740170717.
[122] F. Garbassi, E. Occhiello, F. Polato, A. Brown, Surface effect of flame treatments on polypropylene, J. Mater. Sci. 22 (1987) 1450–1456. doi:10.1007/BF01233147.
[123] R. Shamai, D. Andelman, B. Berge, R. Hayes, Water, electricity, and between… On electrowetting and its applications, Soft Matter. 4 (2007) 38–45. doi:10.1039/B714994H.
[124] R.B. Fair, Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible?, Microfluid. Nanofluidics. 3 (2007) 245–281. doi:10.1007/s10404-007-0161-8.
[125] V.N. Luk, A.R. Wheeler, A Digital Microfluidic Approach to Proteomic Sample Processing, Anal. Chem. 81 (2009) 4524–4530. doi:10.1021/ac900522a.
[126] A. Rival, D. Jary, C. Delattre, Y. Fouillet, G. Castellan, A. Bellemin-Comte, X. Gidrol, An EWOD-based microfluidic chip for single-cell isolation, mRNA purification and subsequent multiplex qPCR, Lab. Chip. 14 (2014) 3739–3749. doi:10.1039/C4LC00592A.
[127] J. Heikenfeld, K. Zhou, E. Kreit, B. Raj, S. Yang, B. Sun, A. Milarcik, L. Clapp, R. Schwartz, Electrofluidic displays using Young–Laplace transposition of brilliant pigment dispersions, Nat. Photonics. 3 (2009) 292–296. doi:10.1038/nphoton.2009.68.
[128] B. Berge, J. Peseux, Variable focal lens controlled by an external voltage: An application of electrowetting, Eur. Phys. J. E. 3 (2000) 159–163. doi:10.1007/s101890070029.
[129] B.H.W. Hendriks, S. Kuiper, M. a. J.V. As, C.A. Renders, T.W. Tukker, Electrowetting-Based Variable-Focus Lens for Miniature Systems, Opt. Rev. 12 (2005) 255–259. doi:10.1007/s10043-005-0255-z.
[130] M. Dhindsa, J. Heikenfeld, W. Weekamp, S. Kuiper, Electrowetting without Electrolysis on Self-Healing Dielectrics, Langmuir. 27 (2011) 5665–5670. doi:10.1021/la1051468.
[131] R. Gupta, D.M. Sheth, T.K. Boone, A.B. Sevilla, J. Fréchette, Impact of Pinning of the Triple Contact Line on Electrowetting Performance, Langmuir. 27 (2011) 14923–14929. doi:10.1021/la203320g.

[132] J.B. Chae, J.O. Kwon, J.S. Yang, D. Kim, K. Rhee, S.K. Chung, Optimum thickness of hydrophobic layer for operating voltage reduction in EWOD systems, Sens. Actuators Phys. 215 (2014) 8–16. doi:10.1016/j.sna.2013.11.001.
[133] NF EN 60068-2-2 - Essais d'environnement - Partie 2-2 : essais - Essais B : chaleur sèche, (n.d.). https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-60068-2-2/essais-d-environnement-partie-2-2-essais-essais-b-chaleur-seche/article/707474/fa142262 (accessed March 23, 2017).
[134] J. Jakabovič, J. Kováč, M. Weis, D. Haško, R. Srnánek, P. Valent, R. Resel, Preparation and properties of thin parylene layers as the gate dielectrics for organic field effect transistors, Microelectron. J. 40 (2009) 595–597. doi:10.1016/j.mejo.2008.06.029.
[135] R. Daviau, A. Khan, E. Lisicka-Skrzek, R.N. Tait, P. Berini, Fabrication of surface plasmon waveguides and integrated components on Cytop, Microelectron. Eng. 87 (2010) 1914–1921. doi:10.1016/j.mee.2009.11.078.
[136] L. Gao, T.J. McCarthy, Contact Angle Hysteresis Explained, Langmuir. 22 (2006) 6234–6237. doi:10.1021/la060254j.
[137] D. Öner, T.J. McCarthy, Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability, Langmuir. 16 (2000) 7777–7782. doi:10.1021/la000598o.
[138] G.C. Sih, Fracture mechanics of adhesive joints, Polym. Eng. Sci. 20 (1980) 977–981. doi:10.1002/pen.760201410.
[139] M.D. Banea, L.F.M. da Silva, Mechanical Characterization of Flexible Adhesives, J. Adhes. 85 (2009) 261–285. doi:10.1080/00218460902881808.
[140] M.R. Bowditch, The durability of adhesive joints in the presence of water, Int. J. Adhes. Adhes. 16 (1996) 73–79. doi:10.1016/0143-7496(96)00001-2.
[141] J.F. Bunnett, R.E. Zahler, Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions., Chem. Rev. 49 (1951) 273–412. doi:10.1021/cr60153a002.
[142] P. Glaris, J.-F. Coulon, M. Dorget, F. Poncin-Epaillard, N2 plasma-assisted grafting of fluorinated chains onto partially cured epoxy resins, Compos. Part B Eng. 69 (2015) 6–12. doi:10.1016/j.compositesb.2014.09.019.
[143] D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr, Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. 208 (2003) 281–286. doi:10.1016/S0168-583X(03)00644-X.
[144] D.P. Papageorgiou, A. Tserepi, A.G. Boudouvis, A.G. Papathanasiou, Superior performance of multilayered fluoropolymer films in low voltage electrowetting, J. Colloid Interface Sci. 368 (2012) 592–598. doi:10.1016/j.jcis.2011.10.035.
[145] W. Hayes, A.M. Stoneham, Defects and Defect Processes in Nonmetallic Solids, Courier Corporation, 2012.
[146] S. User, Cerium Oxide Powder (CeO2), (n.d.). http://www.reade.com/products/cerium-oxide-powder-ceo2 (accessed August 25, 2017).
[147] Chemistry of the Elements - 2nd Edition, (n.d.). https://www.elsevier.com/books/chemistry-of-the-elements/greenwood/978-0-7506-3365-9 (accessed May 31, 2017).
[148] N.K. Renuka, T. Divya, T. Jency Mohan, A facile route to ceria nanocubes, Mater. Lett. 141 (2015) 107–109. doi:10.1016/j.matlet.2014.11.075.
[149] C.T. Nottbohm, C. Hess, Investigation of ceria by combined Raman, UV–vis and X-ray photoelectron spectroscopy, Catal. Commun. 22 (2012) 39–42. doi:10.1016/j.catcom.2012.02.009.
[150] C. Ho, J.C. Yu, T. Kwong, A.C. Mak, S. Lai, Morphology-Controllable Synthesis of Mesoporous CeO2 Nano- and Microstructures, Chem. Mater. 17 (2005) 4514–4522. doi:10.1021/cm0507967.
[151] M. Melchionna, P. Fornasiero, The role of ceria-based nanostructured materials in energy applications, Mater. Today. 17 (2014) 349–357. doi:10.1016/j.mattod.2014.05.005.

[152] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO2-Based Materials, Chem. Rev. 116 (2016) 5987–6041. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00603.
[153] J. Marrero-Jerez, S. Larrondo, E. Rodríguez-Castellón, P. Núñez, TPR, XRD and XPS characterisation of ceria-based materials synthesized by freeze-drying precursor method, Ceram. Int. 40 (2014) 6807–6814. doi:10.1016/j.ceramint.2013.11.143.
[154] V.K. Ivanov, O.S. Polezhaeva, A.B. Shcherbakov, D.O. Gil', Y.D. Tret'yakov, Microwave-hydrothermal synthesis of stable nanocrystalline ceria sols for biomedical uses, Russ. J. Inorg. Chem. 55 (2010) 1–5. doi:10.1134/S0036023610010018.
[155] J. Sumaoka, S. Miyama, M. Komiyama, Enormous acceleration by cerium(IV) for the hydrolysis of nucleoside 3',5'-cyclic monophosphates at pH 7, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1994) 1755–1756. doi:10.1039/C39940001755.
[156] C.M. Lapa, D.P.F. de Souza, F.M.L. Figueiredo, F.M.B. Marques, Two-step sintering ceria-based electrolytes, Int. J. Hydrog. Energy. 35 (2010) 2737–2741. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.056.
[157] K. Maca, M. Trunec, J. Cihlar, Injection moulding and sintering of ceria ceramics, Ceram. Int. 28 (2002) 337–344. doi:10.1016/S0272-8842(01)00100-6.
[158] J. Singh, D.E. Wolfe, Nanostructured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition, J. Mater. Eng. Perform. 14 (2005) 448–459. doi:10.1361/105994905X56223.
[159] D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, William Andrew, 2010.
[160] R. Aadhavan, K.S. Babu, Role of oxygen vacancy tuning in EBPVD deposited LaxCe1−xO2−δ films in high temperature oxidation protection, RSC Adv. 5 (2015) 83538–83545. doi:10.1039/C5RA12278C.
[161] U. Schulz, B. Saruhan, K. Fritscher, C. Leyens, Review on Advanced EB-PVD Ceramic Topcoats for TBC Applications, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 1 (2004) 302–315. doi:10.1111/j.1744-7402.2004.tb00182.x.
[162] V. Albin, L. Mendoza, A. Goux, A. Ringuedé, A. Billard, P. Briois, M. Cassir, Morphological, structural and electrochemical analysis of sputter-deposited ceria and titania coatings for MCFC application, J. Power Sources. 160 (2006) 821–826. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.04.066.
[163] F.C. Fonseca, S. Uhlenbruck, R. Nedéléc, H.P. Buchkremer, Properties of bias-assisted sputtered gadolinia-doped ceria interlayers for solid oxide fuel cells, J. Power Sources. 195 (2010) 1599–1604. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.050.
[164] A. R., S.B. K., Impact of structure and morphology of nanostructured ceria coating on AISI 304 oxidation kinetics, Appl. Surf. Sci. 411 (2017) 219–226. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.128.
[165] N. Selvakumar, H.C. Barshilia, Review of physical vapor deposited (PVD) spectrally selective coatings for mid- and high-temperature solar thermal applications, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 98 (2012) 1–23. doi:10.1016/j.solmat.2011.10.028.
[166] J. Huang, Y. Li, X. He, G. Song, C. Fan, Y. Sun, W. Fei, S. Du, Enhanced spectral emissivity of CeO2 coating with cauliflower-like microstructure, Appl. Surf. Sci. 259 (2012) 301–305. doi:10.1016/j.apsusc.2012.07.037.
[167] J. Huang, G. Song, H. Lv, Y. Li, Y. Sun, X. He, S. Zhang, Y. Fu, S. Du, Y. Li, Microstructure and thermal cycling behavior of CeO2 coatings deposited by the electron beam physical vapor technique, Thin Solid Films. 544 (2013) 270–275. doi:10.1016/j.tsf.2013.03.105.
[168] N. Özer, Optical properties and electrochromic characterization of sol–gel deposited ceria films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 68 (2001) 391–400. doi:10.1016/S0927-0248(00)00371-8.
[169] G. Srinivasan, N. Gopalakrishnan, Y.S. Yu, R. Kesavamoorthy, J. Kumar, Influence of post-deposition annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel and spin-coating method, Superlattices Microstruct. 43 (2008) 112–119. doi:10.1016/j.spmi.2007.07.032.

[170] K.R. Murali, Characteristics of sol–gel dip coated Ceria films, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 19 (2007) 369–371. doi:10.1007/s10854-007-9345-y.
[171] A.A. Ansari, A. Kaushik, P.R. Solanki, B.D. Malhotra, Sol–gel derived nanoporous cerium oxide film for application to cholesterol biosensor, Electrochem. Commun. 10 (2008) 1246–1249. doi:10.1016/j.elecom.2008.06.003.
[172] T. Yu, J. Joo, Y.I. Park, T. Hyeon, Large-Scale Nonhydrolytic Sol–Gel Synthesis of Uniform-Sized Ceria Nanocrystals with Spherical, Wire, and Tadpole Shapes, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 7411–7414. doi:10.1002/anie.200500992.
[173] C. Laberty-Robert, J.W. Long, E.M. Lucas, K.A. Pettigrew, R.M. Stroud, M.S. Doescher, D.R. Rolison, Sol−Gel-Derived Ceria Nanoarchitectures: Synthesis, Characterization, and Electrical Properties, Chem. Mater. 18 (2006) 50–58. doi:10.1021/cm051385t.
[174] Procédé sol-gel de polymérisation, (n.d.). http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/procedes-industriels-de-base-en-chimie-et-petrochimie-42329210/procede-sol-gel-de-polymerisation-j5820/ (accessed June 2, 2017).
[175] D. Kéomany, C. Poinsignon, D. Deroo, Sol gel preparation of mixed cerium—titanium oxide thin films, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 33 (1994) 429–441. doi:10.1016/0927-0248(94)90003-5.
[176] M.C. Ferrara, E. Piscopiello, A.M. Laera, L. Pilloni, S. Mazzarelli, L. Tapfer, Preparation and characterization of close-packed nanostructured sol–gel ceria thin films prepared using cerium-sec-butoxide as precursor, J. Sol-Gel Sci. Technol. 60 (2011) 333–339. doi:10.1007/s10971-011-2529-1.
[177] J. Livage, D. Ganguli, Sol–gel electrochromic coatings and devices: A review, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 68 (2001) 365–381. doi:10.1016/S0927-0248(00)00369-X.
[178] A.S. Hamdy, Advanced nano-particles anti-corrosion ceria based sol gel coatings for aluminum alloys, Mater. Lett. 60 (2006) 2633–2637. doi:10.1016/j.matlet.2006.01.049.
[179] C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley, Fundamentals of sol-gel dip coating, Thin Solid Films. 201 (1991) 97–108. doi:10.1016/0040-6090(91)90158-T.
[180] Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink, Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol–gel dip-coating, Nature. 389 (1997) 364–368. doi:10.1038/38699.
[181] Y. Natsume, H. Sakata, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, Thin Solid Films. 372 (2000) 30–36. doi:10.1016/S0040-6090(00)01056-7.
[182] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C.S. Ashley, Review of sol-gel thin film formation, J. Non-Cryst. Solids. 147 (1992) 424–436. doi:10.1016/S0022-3093(05)80653-2.
[183] L. Weng, X. Bao, K. Sagoe-Crentsil, Effect of acetylacetone on the preparation of PZT materials in sol–gel processing, Mater. Sci. Eng. B. 96 (2002) 307–312. doi:10.1016/S0921-5107(02)00384-7.
[184] K. Kamiya, K. Takahashi, T. Maeda, H. Nasu, T. Yoko, Sol-gel-derived CaO- and CeO2-stabilized ZrO2 fibers—Conversion process of gel to oxide and tensile strength, J. Eur. Ceram. Soc. 7 (1991) 295–305. doi:10.1016/0955-2219(91)90107-B.
[185] V. Bhatia, A. Dhir, Transition metal doped TiO2 mediated photocatalytic degradation of anti-inflammatory drug under solar irradiations, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 1267–1273. doi:10.1016/j.jece.2016.01.032.
[186] C. Sanchez, P. Toledano, F. Ribot, Molecular Structure Of Metal Alkoxide Precursors, MRS Online Proc. Libr. Arch. 180 (1990). doi:10.1557/PROC-180-47.
[187] T. Athar, K.R. Reddy, Cerium Alkoxides–Synthesis, Properties and Their Use in Michael Addition Reaction, Chin. J. Chem. 26 (2008) 751–754. doi:10.1002/cjoc.200890140.
[188] P.S. Gradeff, F.G. Schreiber, K.C. Brooks, R.E. Sievers, A simplified method for the synthesis of ceric alkoxides from ceric ammonium nitrate, Inorg. Chem. 24 (1985) 1110–1111. doi:10.1021/ic00201a033.

[189] Sodium hydride 223441, Sigma-Aldrich. (n.d.). http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/223441 (accessed June 7, 2017).
[190] S. Daniele, L.G. Hubert-Pfalzgraf, M. Perrin, Molecular structures of volatile Ce(IV) tetrafluoroisopropoxide complexes with TMEDA and diglyme. CVD experiments, Polyhedron. 21 (2002) 1985–1990. doi:10.1016/S0277-5387(02)01005-7.