

---

# Étude du durcissement ammoniac de couche mince sol-gel

**Christophe Boscher, Jérémy Avice, Philippe Belleville, Herve Piombini, Karine Vallé**

CEA, DAM Le Ripault, 37260 Monts, France  
christophe.boscher@cea.fr

---

**RÉSUMÉ.** L'adhésion des dépôts sol-gel antireflet sur les composants optiques est améliorée grâce à une exposition dans des vapeurs d'ammoniac. Des dépôts d'épaisseur 70 et 210 sont réalisés par trempage-retrait et sont constitués d'un empilement de nanoparticules de diamètre moyen 10 nm. La micro-porosité est de l'ordre de 55 % et l'indice de réfraction résultant de 1,22. La synthèse provient de la réaction d'hydroxyde-condensation en milieu basique du tétraéthyl orthosilicate dans une solution alcoolique. Les dépôts sont très fragiles mécaniquement. Pour améliorer l'adhérence des films, une modification chimique des nanoparticules colloïdales peut être réalisée grâce à un post-traitement dans des vapeurs d'ammoniac, appelé « durcissement ammoniac ». Ce procédé entraîne une modification des liaisons de surface des particules avec une transformation de liaisons Van der Waals en liaisons hydrogène et covalente. Le renforcement mécanique du film colloïdal s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur sans modification des propriétés antireflet. Ce changement d'épaisseur est associé à une transformation de la chimie de surface des particules. Il est suivi par spectroscopie optique en transmission dont les courbes spectrales sont ajustées, grâce au modèle de l'enveloppe avec des indices optiques et des coefficients d'extinction suivant la loi de Cauchy, pour déterminer leur épaisseur et donc suivre le retrait de la couche. L'objectif de l'étude est de suivre ces deux principales modifications résultant de ce post-traitement dans le but de parfaitement comprendre et d'optimiser ce durcissement dans un procédé industriel.

**ABSTRACT.** The adhesion of sol-gel antireflective coatings on optical components is improved by an exposition into ammonia vapors. Coatings of 70 or 210 nm thickness are deposited by dip-coating and consisted in a collection of nanoparticles having an average diameter of 10 nm. The micro-porosity is about 55% and by the way the refractive index can be as low as 1.22. The synthesis results of the hydrolyze-condensation in a basic environment of tetraethyl orthosilicate in an alcoholic solution. Like coatings have a low adhesion, they're consequently easily damaged mechanically. To increase the cohesion of these colloidal thin films, a chemical modification of the nanoparticles is achieved thanks to a post-processing using ammonia vapors, called "ammonia curing process". This process induces a modification of the noncontact chemical bonds from Van der Waals to Hydrogen & Covalent bonds. The increase in strength of the films is accompanied by 20% shrinkage in thickness but without changing the antireflective properties. This change in thickness is also accompanied by a modification of the chemistry of the nanoparticles. The purpose of this study is to follow these two main coating changes resulting from the post treatment in order to optimize it for an industrial process.

**MOTS-CLÉS :** *sol-gel, antireflet, silice, ammoniac, durcissement.*

**KEYWORDS:** *sol-gel, antireflective, silica, ammonia, curing.*

DOI:10.3166/I2M.16.1-4.165-174 © 2017 Lavoisier

## 1. Introduction

Le laser mégajoule (LMJ) est un outil important du programme Simulation du CEA. L'objectif du LMJ est de recréer en laboratoire des conditions thermodynamiques semblables à celles rencontrées lors d'une fusion thermonucléaire. Le LMJ est un grand assemblage d'optiques de grandes dimensions, environ 400x400 mm<sup>2</sup> (miroirs, lentilles, plaques lasers, etc.), destiné à amplifier et à transporter de l'énergie sous forme de lumière, pour la concentrer sur une microcible de quelques millimètres de diamètre (André, 1999). Le LMJ a été mis en service sur le site du CEA-CESTA. Afin de minimiser les retours parasites et maximiser l'énergie du faisceau à la cible, les composants travaillant en transmission sont traités antireflet. Ces traitements sont réalisés par procédé sol-gel, procédé de chimie douce, qui associé à une technique de dépôt en voie liquide permet de mettre en œuvre des couches minces à base d'oxydes métalliques qui sont généralement des alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, titane, tantale, zirconium, aluminium, donc de formule M-(OR)<sub>n</sub>, où M est le métal et R un groupe organique alkyle C<sub>n</sub>H<sub>n-1</sub> ou un sel métallique.

## 2. Revêtement antireflet à base de silice colloïdale

La solution traitante utilisée est un sol de silice colloïdale synthétisé par voie sol-gel (figure 1) inspiré de la méthode Stöber (Stöber *et al.*, 1968). La synthèse résulte de l'hydrolyse-condensation par catalyse basique du tétraéthylorthosilicate en milieu alcoolique (éthanol). La solution de concentration massique d'environ 4 % est ensuite déposée sur des composants par trempage-retrait ou enduction laminaire. Le dépôt consiste en un assemblage de nanoparticules d'environ 10 nm de diamètre conduisant à un indice optique de 1,22 pour 55 % de porosité.

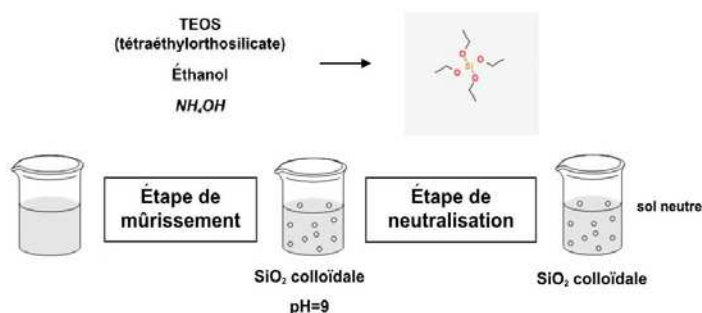


Figure 1. Mode d'élaboration de la silice colloïdale

La cohésion entre les particules et l'adhérence entre le film nanoparticulaire et le substrat étant relativement faible, le dépôt est mécaniquement fragile. Les composants subissent alors un « durcissement » dans des vapeurs d'ammoniac dans le but notamment d'améliorer la résistance mécanique du revêtement antireflet (Belleville et Floch, 2001). Le mécanisme mis en jeu (figure 2) est décrit dans des travaux antérieurs (Ayouch *et al.*, 2012).

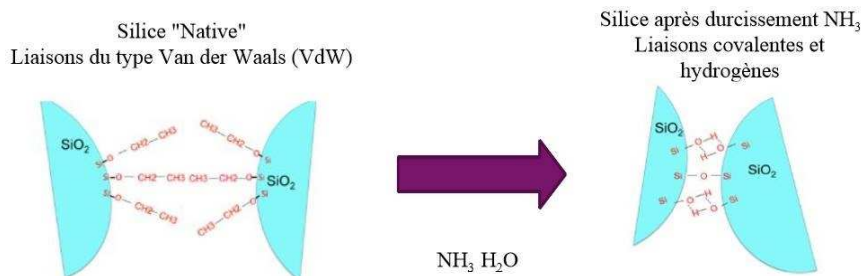


Figure 2. Passage de liaisons VdW à des liaisons covalentes + hydrogène

L'objectif de cette étude est de suivre l'évolution du durcissement ammoniac selon sa durée d'un point de vue chimique (mesures infrarouge et énergie de surface) et optique (mesures en transmission par spectrométrie UV/VIS et IR) afin d'optimiser au mieux l'étape de durcissement et son industrialisation pour le LMJ (figure 3).

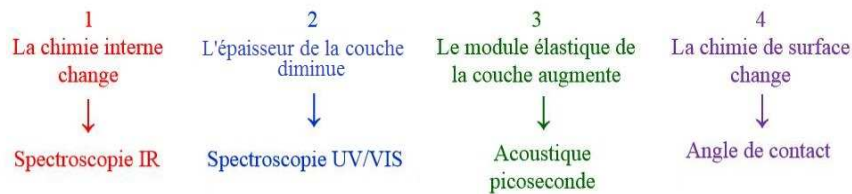


Figure 3. Évolution de la couche mince de silice colloïdale après durcissement  $NH_3$

Nous quantifierons l'évolution de l'épaisseur des couches par spectroscopie UV/Visible. La connaissance de ce retrait en fonction du procédé de durcissement permet d'optimiser la fonction antireflet à la longueur d'onde d'intérêt. Les propriétés mécaniques seront étudiées et développées dans une autre présentation (Avice *et al.*, 2017).

### 3. Évolution de l'épaisseur en fonction de la durée du durcissement

Pour notre étude, les dépôts sont réalisés par trempage-retrait (dip-coating) sur des échantillons de silice Ø 50 mm et ensuite disposés dans un dessiccateur dans une

vapeur saturante d'ammoniac à température ambiante. La modification chimique de surface des particules lors du durcissement induit une diminution de l'épaisseur mesurée par spectroscopie UV/Visible. Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons à deux épaisseurs de film différentes, en l'occurrence 210 nm et 70 nm (nommés AR 1 $\omega$  et AR 3 $\omega$ ). Ces deux épaisseurs correspondent aux 2 longueurs d'onde caractéristiques du LMJ, l'une (210 nm) étant la longueur d'onde du faisceau dans l'infrarouge (1053 nm) lors de l'étape d'amplification, l'autre (70 nm) étant la longueur d'onde du faisceau dans l'ultraviolet (351 nm) lors de l'étape de focalisation après conversion de fréquence. Les figures 4a et 4b montrent les spectres de transmission de deux échantillons AR 1 $\omega$  et AR 3 $\omega$  traités sur les deux faces avant et après durcissement NH<sub>3</sub> de 17 heures.

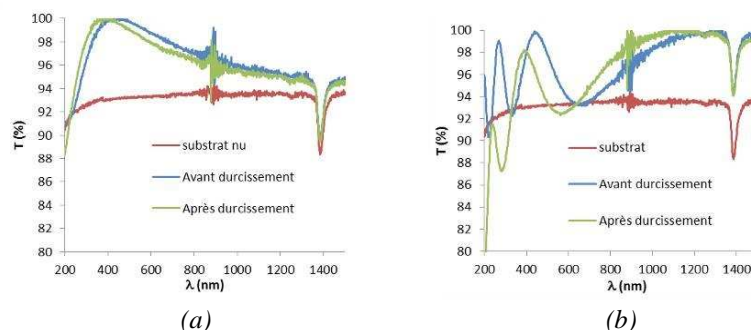


Figure 4. Évolution spectrale d'un dépôt AR 3 $\omega$  (4a) et AR 1 $\omega$  (4b) sur deux faces après un durcissement NH<sub>3</sub> de 17 heures caractérisé en spectroscopie UV-Visible par transmission avec sphère d'intégration

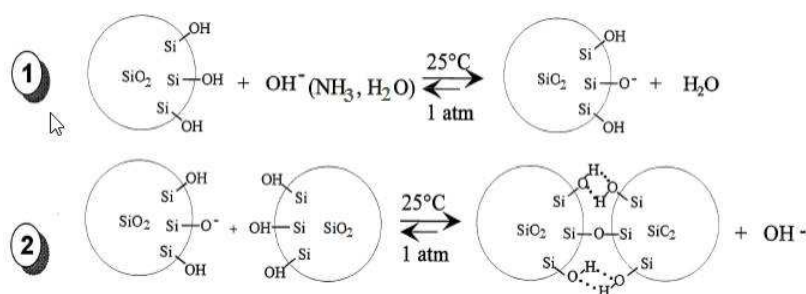


Figure 5. Représentation schématique d'un durcissement NH<sub>3</sub>. Etape 1 : catalyse basique sur les silanols (Si-OH) de surface donnant lieu à une déprotonation (hydrolyse); Etape 2 : création de liaisons interparticulaires par condensation et liaisons hydrogènes

Lors du durcissement, un retrait des couches est observé dans les 2 cas d'environ 20 % (calculé par la formule suivante : % rétreint =  $100 \times (\text{épaisseur initiale avant durcissement} - \text{épaisseur finale après durcissement}) / \text{épaisseur initiale}$ ). Ce retrait s'explique par l'hydrolyse de surface puis de la condensation des espèces qui engendrent un rapprochement des particules entre elles (figure 5).

La fonction antireflet des couches se caractérise par l'évolution de la transmission d'environ 93,5 % pour le substrat de silice nu à quasiment 100 % pour ce même substrat revêtu deux faces. Nous avons donc suivi l'évolution du retrait des couches en fonction du temps de durcissement (figure 6).

Ce suivi montre un palier vers 8 heures de durcissement quelle que soit l'épaisseur déposée.

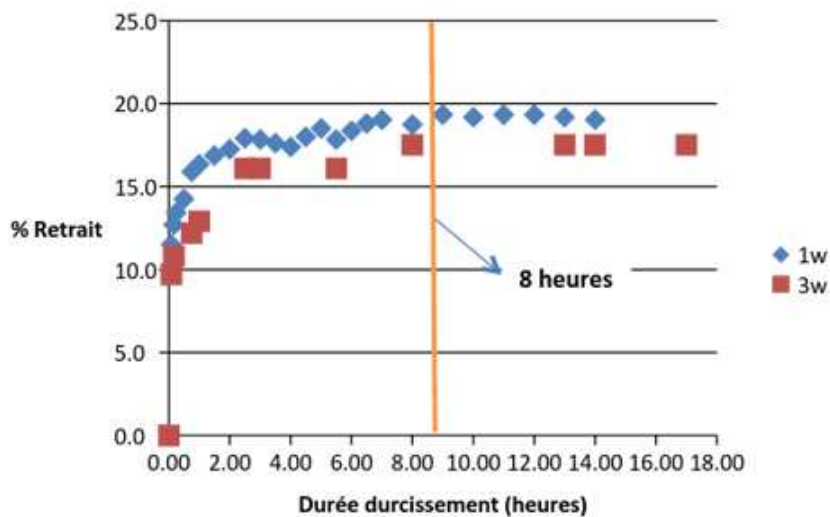


Figure 6. Évolution du retrait de 2 dépôts AR1 $\omega$  et AR3 $\omega$  après durcissement NH<sub>3</sub> 17 heures

Après analyse des spectres en transmission à 1 053 nm d'après la méthode des enveloppes (Mouchart *et al.*, 1985), nous pouvons remonter à la variation de l'indice optique, du coefficient d'extinction  $k$  et de l'épaisseur des films de silice colloïdale (figure 7).

La figure 8a montre une variation de l'indice de réfraction dans les premières minutes du durcissement suivie ensuite d'une stabilisation. Cette variation dans les premières minutes est sans doute imputable à l'élimination de l'éthanol emprisonné dans les pores. Le coefficient  $k$  augmente avec le durcissement (figure 8b). Ce phénomène est lié au retrait du dépôt qui génère du faiçage dans la couche. Ce faiçage de la couche entraîne une diffusion d'où une augmentation du coefficient  $k$ .

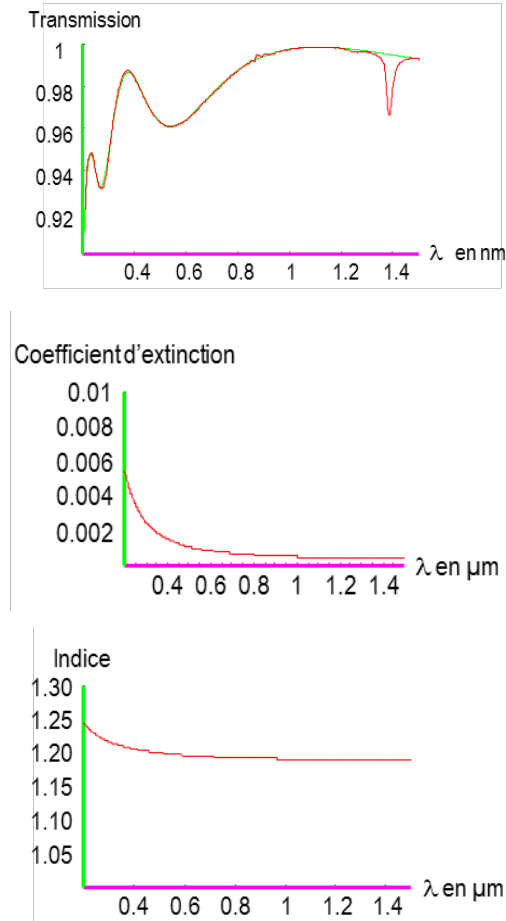
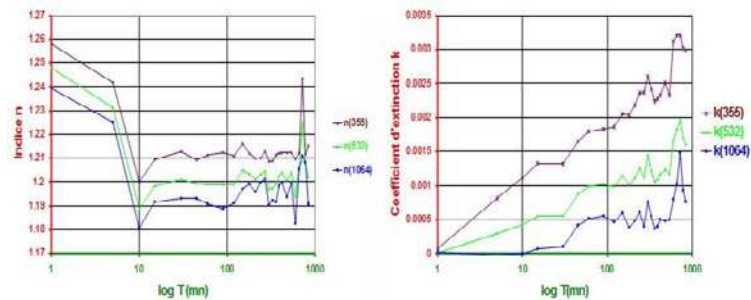


Figure 7.  $k(\lambda)$  et  $n(\lambda)$  en fonction d'un spectre expérimental en transmission, après 2 heures de durcissement



a) Variation de l'indice  $n(\lambda)$       b) Variation du coefficient  $k(\lambda)$

Figure 8. Évolution du retrait de 2 dépôts AR1 $\omega$  et AR3 $\omega$  après durcissement  $\text{NH}_3$  17 heures

Le faïençage dépend également de l'épaisseur de la couche réalisée pour une durée de durcissement de 17 heures. Une étude en réflexion diffuse avec sphère d'intégration (figure 9) montre en effet une nette augmentation de la diffusion à partir de 210 nm (1 $\omega$ ).

Réflexion diffuse = Réflexion totale – Réflexion spéculaire.

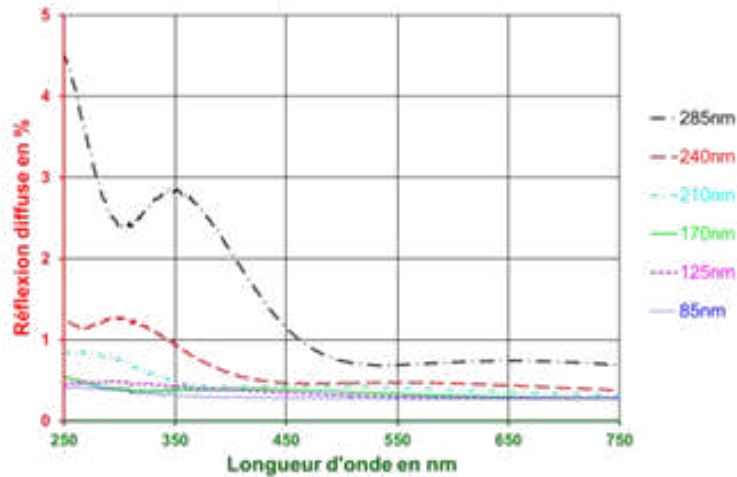


Figure 9. Réflexion diffuse de films de silice colloïdale en fonction de l'épaisseur physique des dépôts

#### 4. Évolution de la chimie de surface en fonction de la durée du durcissement

Nous avons tout d'abord étudié le changement de la chimie de notre dépôt par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Nous avons réalisé des dépôts sur wafer de silicium polis 2 faces et ensuite étudié le spectre FT-IR en transmission en fonction de la durée de durcissement. Afin d'obtenir un maximum de signal, nous avons réalisé des dépôts assez épais (environ 1 $\mu$ m d'épaisseur). La figure 10 montre les changements chimiques dans la couche liés au mécanisme de durcissement  $\text{NH}_3$  :

- La disparition de la bande caractéristique de la vibration d'élongation  $\nu_{\text{Csp}^3\text{-H}}$  (2950-2800  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondant aux  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$  des groupements éthyl du tétraéthylorthosilate n'ayant pas réagi lors de la synthèse.

- La apparition d'une bande de vibration d'élongation  $\nu_{\text{O-H}}$  (3000-3700  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristiques de liaisons hydrogènes provenant de  $\text{H}_2\text{O}$  et des silanols de surface des particules.

- L'augmentation de la bande de vibration d'élongation  $\nu_{\text{Si-OH}}$  formée après l'hydrolyse (970  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cependant, la cinétique d'hydrolyse est beaucoup plus rapide que pour le phénomène de contraction du film (retrait) et on ne constate plus d'évolution après

30 mn de durcissement. Ainsi, du point de vue spectroscopie FT-IR, le durcissement chimique caractérisé par la formation de silanols puis de liaisons hydrogènes semble stabilisé au bout de 30 mn. Néanmoins, cette technique de caractérisation n'est pas suffisante pour évaluer l'évolution de la chimie de surface car il est très difficile de mettre en évidence la formation de liaisons covalentes Si-O-Si supplémentaires à la surface des particules ou entre les particules car on sonde toute l'épaisseur de la couche qui comporte majoritairement des liaisons Si-O-Si.

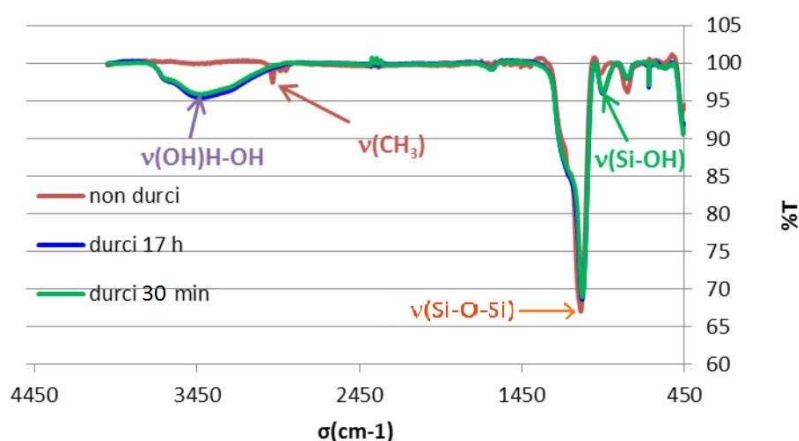


Figure 10. Évolution du spectre IR pour 3 durées de durcissement

Un autre moyen d'évaluer l'évolution chimique de la couche est d'étudier l'énergie de surface des couches AR par une mesure de l'angle de goutte à l'eau (figure 11). Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un appareil de mesure d'angle de contact de marque Krüss et permettent d'évaluer le caractère hydrophile-hydrophobe des films. La couche de silice non durcie présente un caractère hydrophobe avec un angle de goutte à l'eau d'environ 110° avec la présence en surface d'entités Si-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> non hydrolysées puis adopte un caractère très hydrophile (environ 10°) par la formation de silanols Si-OH correspondant à la phase hydrolyse (cf. figure 5). Au-delà de 5h, les silanols se condensent sous l'action de l'ammoniac pour former des espèces Si-O-Si moins polaires, caractérisées par une remontée de l'angle de goutte.

En poursuivant le durcissement, l'angle de goutte continue d'évoluer. On a par exemple pour une durée de durcissement de 40 heures un angle de goutte à l'eau de l'ordre de 100°. Or, on s'attend avec les liaisons Si-O-Si à un angle de l'ordre de 50-60°. Deux hypothèses sont avancées pour expliquer ce phénomène et elles font toutes les deux l'objet d'investigations. La première hypothèse serait une pollution de surface à l'ammoniac (adsorption d'ammoniac à la surface des particules) (Ferguson *et al.*, 2004 ; Cant et Little, 1964) et la seconde hypothèse serait un changement de rugosité de surface pouvant expliquer l'évolution linéaire de l'angle après la condensation (Guo *et al.*, 2009 ; Li *et al.*, 2012).



En ce qui concerne l'hypothèse de la pollution de surface à l'ammoniac, les mesures en microscopie infrarouge (en transmission et en réflexion) ont été infructueuses. Des mesures XPS doivent également être réalisées prochainement.

Pour l'hypothèse d'un changement de rugosité de surface, des mesures AFM avaient déjà été réalisées dans une précédente étude (Dieudonné, 2011). Elles avaient montré un changement de rugosité de surface entre un dépôt non durci et un dépôt durci  $\text{NH}_3$ .

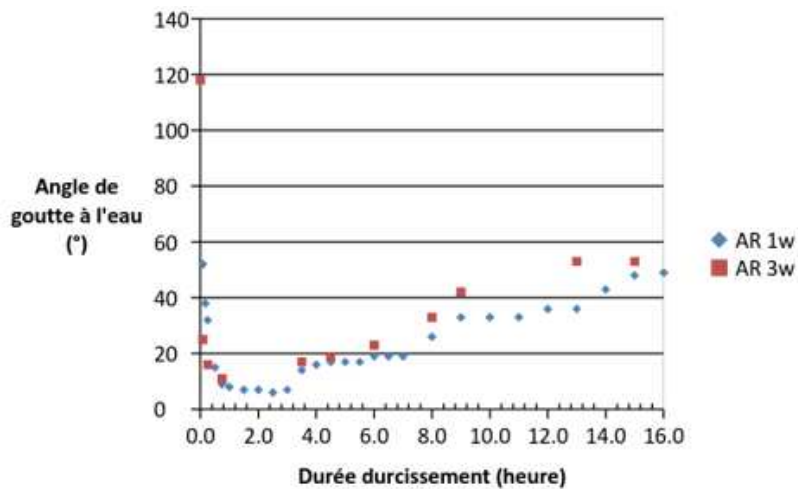


Figure 11. Évolution de l'angle de goutte à l'eau en fonction de la durée de durcissement  $\text{NH}_3$

## 5. Conclusion

L'étape de durcissement pratiquée sur les composants LMJ traités sol-gel pour faciliter la manutention et la maintenance nécessite d'être optimisée en regard des spécifications et des contraintes industrielles. Cette optimisation est menée en vérifiant les propriétés mécaniques et optiques des couches antireflets. Nous avons au cours de cette étude suivi le durcissement de la silice native (non durcie) à la silice durcie sur une durée de 17 heures (procédé industriel actuel) (*French Patent*). Les 2 épaisseurs de silice colloïdale les plus représentées sur le LMJ (AR1 $\omega$  et AR3 $\omega$ ) ont été étudiées. Ces épaisseurs doivent être parfaitement maîtrisées sur le LMJ afin de conduire à un bon fonctionnement de la chaîne laser. L'étude montre un palier en ce qui concerne l'évolution d'épaisseur lors de l'étape de durcissement à partir de 8 heures. Nous avons également étudié la chimie de la couche. Pour ce point, des mesures en spectroscopie FT-IR ont montré une évolution rapide de la chimie de surface des particules (plus de changement après 30 mn de durcissement). Par contre, l'angle de goutte à l'eau en surface de la couche mince évolue de façon

continue. Des études sont menées afin de mieux expliquer les phénomènes rencontrés. Un bilan sur les modifications mécaniques induites par le durcissement sera présenté dans un autre article (Avicé *et al.*, 2017). Un autre article présentera de façon plus approfondie le faïençage (microfissuration) des couches sol-gel de silice résultant de ce durcissement (Piombini *et al.*, 2017).

En parallèle de cette étude, des dépôts sur des optiques de plus grande dimension et représentatives du LMJ (~400X400 mm) sont également réalisés afin de voir si les phénomènes constatés sur des échantillons ø50 mm sont transposables à plus grande échelle.

### Bibliographie

- André M. L. (1999). The French MegaJoule Project (LMJ). *Fusion Eng. and Des.* 44:43-49.
- Avicé J., Vaudel G., Boscher C., Belleville P., Gusev V., Brotons G., Piombini H., P. Ruello (2017). Sonder les propriétés élastiques de matériaux nanostructurés par acoustique ultrarapide, *Actes du colloque CMOI'17*, Le Mans.
- Ayouch A., Dieudonné X., Vaudel G., Piombini H., Vallé K., Gusev V., Belleville P. and, Ruello P. (2012). Elasticity of an Assembly of Disordered Nanoparticles Interacting via Either van der Waals-Bonded or Covalent-Bonded Coating Layers. *ACS NANO* 6, p. 10614-10621.
- Belleville P., Floch H. (1994). Ammonia hardening of porous silica antireflective coatings *Proc. SPIE* 2288, p. 25-32.
- Cant N.W. et Little L.H. (1964). An infrared study of the adsorption of ammonia on porous vigor glass, *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 42.
- Dieudonné X. (2011). Etude d'empilements multicouches colloïdaux préparés par voie sol-gel : Propriétés optiques et mécaniques, Thèse de l'université François Rabelais (Tours).
- Ferguson J. D., Smith E. R., Weimer A. W., George S.M. (2004). ALD of SiO<sub>2</sub> at Room Temperature Using TEOS and H<sub>2</sub>O with NH<sub>3</sub> as the catalyst, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n° 8, p. 528-535.
- French Patent. Procédé de fabrication de couches minces présentant des propriétés optiques et de résistance à l'abrasion, n° 93 03987, assigned to CEA.
- Guo Y. J., Zu X. T., Jiang X. D., Yuan X. D., Xu S. Z., Lv H. B., Wang B. Y. (2009). Effect of ammonia treatment on laser-induced damage of nano-porous silica film, *Optik* 120, p. 437-441.
- Li X., Gross M., Oreb B., Shen J. (2012). Increased Laser-Damage Resistance of Sol-Gel Silica Coating by Structure Modification. *Journal of Chemical C* 2012, vol. 116, p.18367-18371.
- Mouchart J.J., Lagier G., Pointu B. (1985). Détermination des constantes optiques n et k de matériaux faiblement absorbants. *Applied Optics*, vol. 24, n° 12.
- Piombini H., Boscher C., Barre A. L., Avicé J. (2017). Indentification de faïençage de couche mince sol-gel, *Actes du colloque CMOI 2017*, Le Mans.
- Stöber W., Fink A., Bohn E. (1968). Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, vol. 26, n° 1, p. 62-69.