
Identification de faïençage de couche mince sol-gel

Hervé Piombini, Christophe Boscher, Anne-Laure Barre, Jérémie Avice

CEA, DAM Le Ripault, 37260 Monts, France

Herve.piombini@cea.fr

RÉSUMÉ. L'ensemble des composants travaillant en transmission des composants du laser MégaJoule (LMJ) est traité avec des couches sol-gel. Pour les lentilles en silice, on utilise de la silice colloïdale qui a un indice proche de 1,22. Avec cet indice optique, on réalise des antireflets à 1ω en déposant une couche de 216 nm d'épaisseur et à 3ω avec une couche de 72 nm d'épaisseur. Ces couches déposées par une technique de trempage-retrait dit dip-coating sont mécaniquement fragiles. Pour leur rendre une certaine résistance à l'essuyage et à la manutention, elles sont durcies en les laissant un certain temps dans des vapeurs d'ammoniac. Ce traitement provoque un retrait de la couche qui est accompagné parfois par un faïençage. Pour pouvoir étudier ce faïençage afin de le limiter ou voire l'éliminer en jouant sur les paramètres de dépôt, il faut nous munir d'un moyen permettant de le caractériser. Les dimensions du faïençage observées étant microscopique, nous avons utilisé notre microscope muni d'une platine scanning et équipé d'une caméra. Nous décrivons dans ce texte les moyens et les méthodes mis en œuvre pour étudier ce faïençage et en particulier une mesure originale de diffusion avec un microscope réalisée grâce à une augmentation artificielle de la dynamique d'une caméra.

ABSTRACT. Most of the optical components of MegaJoule laser working in transmission are coated with an antireflective sol-gel layer. The colloidal silica is used for lenses made of silica since its refractive index is close to 1.22 so that we can build antireflective layers at 1ω (1 053 nm) if their thickness is 216 nm and antireflective layer at 3ω (351 nm) 72 nm. These coatings are deposited by dip coating and are quite fragile mechanically. The coated components are then immersed into vapor of ammonia to harden them and to increase their mechanical resistance against wiping, cleaning, handling or procedures for maintenance. This processing causes a layer shrinkage in thickness which is sometimes accompanied by crazing for thicker layers and longer exposition times. We want to study this crazing effect in order to reduce it by optimizing the parameters of deposition and treatment. As a fast way to evaluate the crazing process we used video optical microscopy and a scanning stage at the sample position.

MOTS-CLÉS : microscopie, analyse d'image, mesure de diffusion, so-gel, film mince

KEYWORDS: microscopy, image analysis, diffusion measurement, sol-gel, thin films.

DOI:10.3166/I2M.16.1-4.143-164 © 2017 Lavoisier

1. Introduction

L'analyse des images en microscopie optique est un domaine de recherche en croissance rapide dans les sciences de la vie (*Methods and Concepts in the Life Sciences/Microscopy*) et la matière (Clarke et Eberhardt, 2002) induisant maintenant de nombreuses applications *in situ* (Sazaki *et al.*, 2016 ; Liu *et al.*, 2011). Les utilisateurs de caméras digitales calibrent généralement la réponse spatiale de la caméra (Dolleiser et Hashemi-Nezhad, 2002) avec une cible standard, mais peu ajustent les paramètres de la caméra tels que le gain, le temps d'intégration, la correction de gamma, etc. Cet article traite de la façon de détecter les défauts ayant des faibles contrastes faibles ou cachés dans l'image. Ils peuvent être révélés par un réglage approprié de l'éclairage, des paramètres de la caméra et par une analyse d'image.

Les échantillons sont souvent des surfaces hétérogènes et ayant des grandes dimensions par rapport à la surface d'observation, de sorte qu'une image n'est pas nécessairement représentative. Pour améliorer la représentativité de l'analyse, on réalise à l'aide d'un microscope optique entièrement automatisé des cartographies de la surface totale à l'aide d'une platine scanning motorisée en x et y et d'un ajustement du plan de focalisation du microscope pour chaque image. Bien que la méthode que nous présentons peut être étendue à d'autres type de couches minces ou à l'analyse de microrugosité, nous illustrerons l'article par des résultats obtenus pour améliorer les couches sol-gel fabriquées à CEA (Belleville *et al.*, 1994a ; 1994b ; 2004).

En effet, tous les composants du laser MégaJoule (André, 1999) travaillant en transmission sont revêtus d'une couche antireflet sol-gel. La silice colloïdale est utilisée pour les lentilles en silice car ce matériau possède un indice de réfraction proche de 1,22. Avec cette valeur d'indice de réfraction, on peut réaliser des couches antireflets 1 ω en déposant une couche de 216 nm d'épaisseur et à 3 ω avec 72 nm d'épaisseur. Ces revêtements sont déposés par trempage-retrait (Puetz et Aegerter, 2004) et très fragiles mécaniquement. Pour les durcir et leur donner une résistance mécanique contre l'essuyage, le nettoyage ou l'entretien les composants revêtus sont immergés dans des vapeurs d'ammoniac (Belleville et Floch, 1994). Ce traitement provoque un retrait de la couche qui est parfois accompagnée de faïençage (micro-faïençage). Nous souhaitons étudier ce faïençage pour le minimiser ou l'éliminer dans l'avenir en jouant sur les paramètres de dépôt et de traitement ammoniac afin de réduire la diffusion du faisceau LMJ et ses effets qui pourraient être néfastes (surintensité, modulation, tenue au flux, etc.). Pour caractériser ces couches antireflets, nous avons développé un moyen expérimental pour le caractériser basé sur un microscope équipé d'une platine scanning (figure 1) et d'une caméra V500 (Piombini *et al.*, 2014 ; Compoint *et al.*, 2016).

La figure 2 illustre un exemple de faïençage observé en contraste interférentiel montrant une mosaïque d'amas dont on veut déterminer entre autres, grâce à un traitement d'image, la dimension caractéristique.

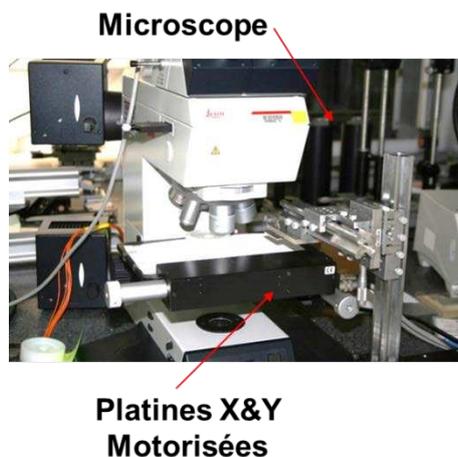


Figure 1. Le microscope et ses platines motorisées

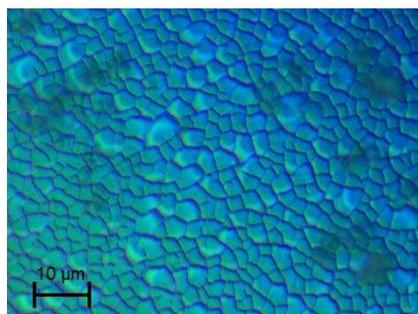


Figure 2. Exemple de faïençage observé en Contraste Interférentiel

2. Étude de la caméra utilisée et éclairage

Une caméra digitale comporte un certain nombre d'attributs (paramètres) qui permettent d'influer sur la réponse du pixel, que nous appellerons niveau N. Si on souhaite avoir des résultats répétables et reproductifs, il est important de connaître et fixer l'ensemble de ces paramètres et donc il faut les étudier préalablement. La caméra employée est une DFW-V500 de Sony (V500_TechManual.pdf) ayant 640 x 480 pixels de $7,4 \times 7,4 \mu\text{m}^2$. Les attributs de cette caméra (Tableau 1) sont pilotables grâce à l'interface (IEEE 1394 IEEE Standard for a High-Performance Serial Bus).

Tableau 1. Attributs de la camera

Attribut	Brighness	Auto Exposure	Sharpness	Hue	Saturation	Gamma	Shutter	Gain	Optical Filter
Valeur nominale	128	128	50	128	128	130	2048	0	0
Minimum	0	1	0	0	0	128	1952	0	0
Maximum	255	255	255	255	255	130	2575	18	1

Pour étudier les variations de ces paramètres, l'éclairage et l'objectif (X5) de notre microscope sont fixés et nous avons analysé des images en fonction de ces paramètres. L'observation d'un échantillon de silice poli est faite en champ clair. Pour chaque image, nous déterminons le maximum, le minimum, la moyenne et le volume V défini par l'équation (1) :

$$V = \sum_{i=1}^{N_i=640} \sum_{j=1}^{N_j=480} N_{i,j} \quad (1)$$

Où $N_{i,j}$ est le niveau ou l'intensité du pixel i,j correspondant au pixel situé à l'intersection de colonne i et à la ligne j du capteur. $N_{i,j}$ est compris entre 0 et 255 si le codage est réalisé sur 8 bits.

$N_i = 640$ est le nombre de colonnes du capteur utilisé,

$N_j = 480$ est le nombre de lignes du capteur utilisé.

Le contrôle du maximum permet de vérifier la saturation de la caméra. Nous ne présentons ici que le gain (figure 3) et le shutter qui sont les paramètres que nous utilisons par la suite (cf. 4). Pour les mesurer, on calcule pour chaque niveau de gain et de shutter, le volume V de l'image. Le gain expérimental est donné par l'équation (2) :

$$G_{\text{expérimental}} = 10 \text{Log}_{10} \frac{V_{G_{\text{expérimental}}}}{V_{G_{\text{expérimental}}=1}} \quad (2)$$

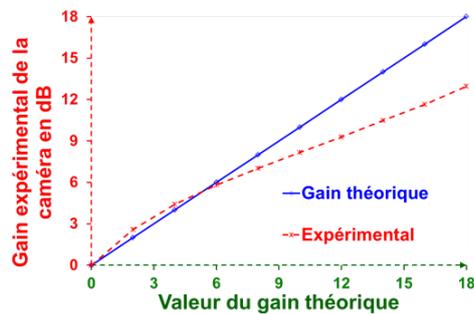


Figure 3. Gain mesuré et gain théorique de notre caméra

Le gain maximum trouvé est de 13 dB, il est légèrement inférieur à la valeur indiquée (-18 dB à approximativement 3 dB) qui est indiquée par le fournisseur.

Le niveau du shutter S représente le temps d'intégration τ du CCD, ce paramètre donne à la caméra sa plus grande dynamique (théoriquement près de 10 000). La relation théorique entre le shutter S et le temps d'intégration τ est donnée par l'équation (3) et la figure 4 :

$$\text{Si } S > 2048 \text{ alors } \tau = \frac{2573,6 - S}{15734,3} \text{ sinon } \tau = \frac{2048 - S}{30} \quad (3)$$

Expérimentalement, $\text{Log}_{10} \tau$ est donné par l'équation (4) :

$$\text{Log}_{10} \tau = \text{Log}_{10} \frac{V_{\text{shutter pour } \tau}}{V_{\text{shutter pour } \tau_0}} \cdot \tau_0 \quad (4)$$

où τ_0 est la valeur du plus grand temps d'exposition qui ne sature pas la caméra (les intensités $N_{i,j} \leq 255 \forall i, j$ pour une digitalisation sur 8 bits), ici $\tau_0 = 0,633$ s ($S = 2029$).

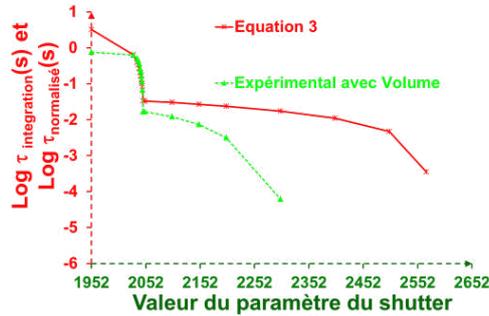


Figure 4. Logarithme décimal du temps d'intégration τ expérimental et théorique fonction du paramètre shutter de la caméra

Après la valeur 2 048 du shutter, il y a une différence entre les courbes théorique et expérimentale qui est liée à un éclairage insuffisant pour les faibles temps d'intégration.

3. Augmentation de la dynamique de la caméra

Généralement, les couches minces possèdent des défauts locaux (Piombini *et al.*, 2007 ; Voarino *et al.*, 2008) qui ont l'inconvénient de diffuser la lumière saturant les pixels de la caméra ce qui empêche de visualiser la rugosité de notre couche mince

en champ noir. Pour différencier la rugosité des défauts locaux, nous jouons sur le gain et le shutter de la caméra. Deux images sont enregistrées pour chaque position, avec des paramètres pour lesquels l'image est non saturée (figure 5) et une autre avec des paramètres donnant une image saturée (figure 6).

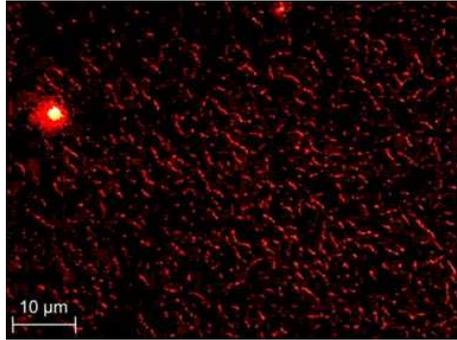


Figure 5. Image non saturée ($N_{mini} = 0, N_{maxi} = 168$)

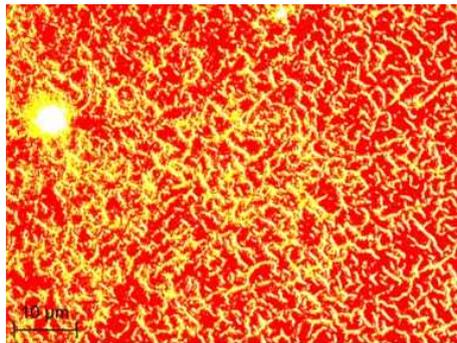


Figure 6. Image saturée ($N_{mini} = 30,7, N_{maxi} = 255$)

Après l'enregistrement, les deux images sont recombinaées pour créer une nouvelle image (figure 7). La nouvelle image est formée par les pixels $N_{i,j}$ correspondant à l'équation (5) :

$$N_{i,j} = n_{i_s, j_s} \quad \text{si } n_{i_s, j_s} < 250$$

$$N_{i,j} = \frac{n_{i_s, j_s} \cdot (255 - n_{i_s, j_s}) + \frac{\tau_s g_s}{\tau_{NS} g_{NS}} n_{i_{NS}, j_{NS}} \cdot (n_{i_s, j_s} - 250)}{5} \quad \text{si } 250 \leq n_{i_s, j_s} \leq 255 \quad (5)$$

Où τ_{NS} ou τ_S est un temps d'intégration pour une image non saturée (NS) ou saturée (S) et g_{NS} ou g_S est le gain correspond à l'équation (6).

$$g_{NS \text{ ou } S} = 10^{\frac{G_{\text{expérimental}NS \text{ ou } S}}{10}} \quad (6)$$

où $G_{\text{expérimental}NS \text{ ou } S}$ est le gain correspondant au gain mis pour avoir une image non saturée (NS) ou saturée (S) et $n_{i,NS \text{ ou } S}, j_{NS \text{ ou } S}$ est le niveau du pixel i, j pour une image non saturée (NS) ou saturée (S).

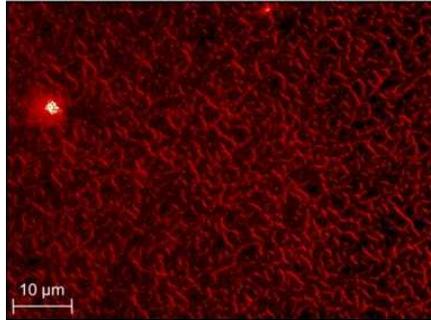


Figure 7. Image reconstituée ($N_{\text{mini}} = 30,7$, $N_{\text{maxi}} = 6350$)

Dans le cas présenté (figure 7), la dynamique de l'image a été augmentée de 38 et nous visualisons bien le défaut local et les hétérogénéités du fond avec le bon rapport d'intensité.

4. Focalisation automatique

Nos échantillons revêtus sont fabriqués avec des substrats qui sont soit de la silice polie soit des wafers de silicium. Les substrats de silice ne posent pas de problème car leur planéité et leur rugosité sont bonnes (planéité $\ll \lambda/4$ et rugosité $\ll 0,5$ nm RMS). Pour les wafers en silicium, la planéité n'est pas excellente, comme le montre la figure 8.

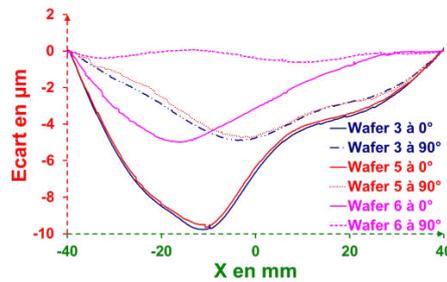


Figure 8. Mesures de profilométrie avec un Dektak sur des wafers de silicium

Cette figure donne différentes mesures effectuées avec un profilomètre Dektak sur plusieurs wafers de silicium dans deux directions perpendiculaires. Nous constatons des fluctuations de quelques microns que nous devons prendre en compte quand nous faisons des cartographies avec notre microscope.

En effet, avec un objectif de microscope de fort grandissement (X50, X100 ou X150), la profondeur de focalisation est plus faible que les écarts de planéité observés.

La profondeur de focalisation pour un objectif est donnée (*depth-of-field-and-depth-of-focus*) par l'équation (7) (figure 9) :

$$d_{\text{Total}} = \frac{\lambda \cdot n}{\text{O.N.}^2} + \frac{n}{\text{M.O.N.}} p \quad (7)$$

Où n est l'indice du milieu (ici $n = 1$), O.N. est l'ouverture numérique, M est le grandissement, p est la plus petite distance qui peut être résolue par la caméra, p est égale à 3 pixels ($p = 22,2 \mu\text{m}$) et λ est la longueur d'onde : $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$.

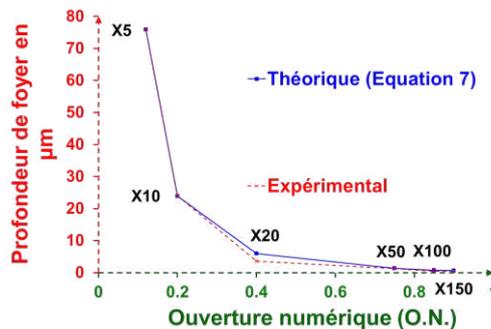


Figure 9. Profondeur de champ théorique et mesurée de nos objectifs de microscope

Maintenant que nous avons présenté la nécessité d'une mise au point automatique pour chaque image de notre cartographie, celle-ci peut s'effectuer par plusieurs méthodes basées sur les dérivées premières et secondes, sur l'histogramme, sur l'analyse statistique ou la corrélation d'image (Harms *et al.*, 1984 ; Firestone *et al.*, 1991). L'une des méthodes plus efficaces dans la littérature est la méthode de Brenner (Brenner *et al.*, 1976) qui est une méthode globale. Elle consiste à maximaliser la somme quadratique des pixels d'une image obtenue après l'application du filtre de Brenner d'ordre 3. Ce filtre correspond à un filtrage horizontal (équation (8)) et donc à la soustraction d'une image translatée de deux pixels selon l'horizontale avec elle-même :

$$\text{Filtre de Brenner} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

Pour la mise au point automatique autour d'une position, nous avons effectué un déplacement (voir tableau 2) qui est fonction du grandissement de l'objectif en plusieurs étapes. Nous enregistrons les images pour chaque position avec des valeurs de shutter différentes pour obtenir une grande dynamique de l'image $D = N_{\max} - N_{\min}$, où N_{\max} est le niveau maximal et N_{\min} le niveau minimal de la caméra grâce à notre système d'augmentation de dynamique. La valeur minimale est donnée par l'image acquise avec une valeur de shutter grande (τ faible) et la valeur maximale pour une valeur de shutter faible (τ grand).

Tableau 2. Plage du déplacement selon le grandissement de l'objectif de microscope

Grandissement	Plage du déplacement en μm
X5	400
X10	100
X20	25
X50	8
X100	2
X150	2

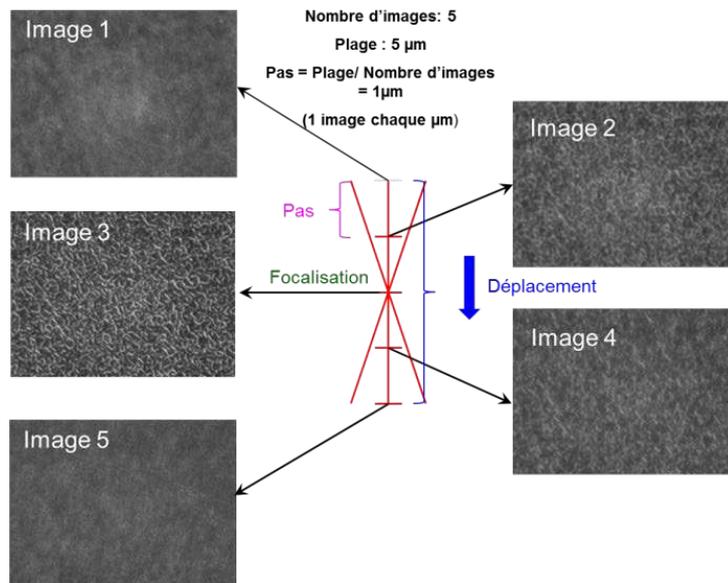


Figure 10. Principe de la focalisation automatique

Pour l'autofocalisation, on utilise la dynamique de l'image qui est maximale lorsque nous sommes imagés. Contrairement à la méthode de Brenner, cette méthode est locale. La figure 10 illustre le principe de cette focalisation automatique avec 5 images sur une plage de 5 μm .

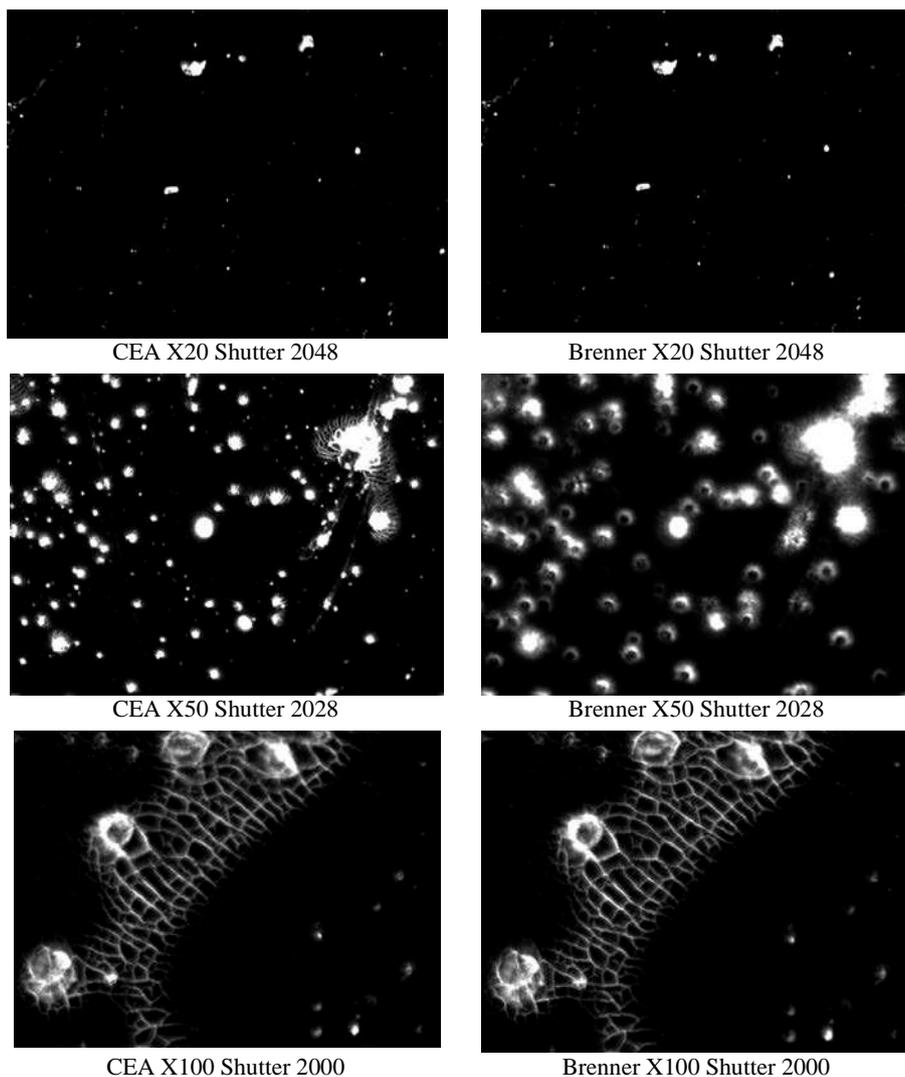


Figure 11. Comparaison des meilleures images obtenues après autofocalisation par la méthode d'augmentation de dynamisme et la méthode de Brenner selon différents grossissements (X20, X50, X100) avec la valeur initiale du shutter

Quelques comparaisons ont été effectuées en champ noir entre la méthode de Brenner et l'augmentation de la dynamique. Elles sont illustrées par la Figure 11 avec différents grossissements avec une course (cf. tableau 2) parcourue en 11 étapes équivalentes correspondant à 11 images analysées.

Malgré ces résultats encourageants, des comparaisons doivent encore être menées (étude du taux d'échec et de succès avec différents grossissement, champ clair, contraste interférentiel, éclairage, paramètres de la caméra, etc.) pour valider entièrement la méthode et choisir la plus adaptée à notre cas d'étude.

5. Caractérisation du faïençage par traitement d'image

Nous pouvons assimiler le faïençage à des défauts locaux ou à une microrugosité (Piombini *et al.*, 2007a, 2008b, 2009c ; Voarino *et al.*, 2008). Pour avoir une meilleure représentativité de ce faïençage, nous réalisons une matrice d'image $N_x \times N_y$ permettant d'obtenir un résultat pour une zone plus grande. En effet, une image avec un objectif de microscope X100 représente seulement $4\,250\ \mu\text{m}^2$ (c'est-à-dire $56 \times 76\ \mu\text{m}^2$). Les observations au microscope montrent que les intensités les plus importantes proviennent de défauts locaux et le faïençage apparaît avec des niveaux faibles. Il est donc nécessaire d'augmenter la dynamique de notre caméra en utilisant les paramètres de la caméra (gain et shutter) que nous pouvons piloter facilement. Nous ajustons le gain et le shutter pour avoir une image non saturée pour un niveau d'éclairage fixé. On enregistre ensuite pour chaque point de notre matrice deux images, une image non saturée avec les paramètres gain et obturateur optimaux (Figure 5) et une autre image partiellement saturée avec un shutter plus petit donc avec un temps d'intégration τ plus grand (figure 6). Après enregistrement de ces deux matrices d'image, on les traite comme décrit précédemment pour obtenir une matrice d'images reconstituées (figure 7) qui possèdent la dynamique suffisante pour quantifier le faïençage (bas niveaux) et les défauts locaux (niveaux élevés). L'histogramme de l'image est classiquement une exponentielle décroissante du type $Ae^{-\frac{N}{\tau}}$ (cf. figure 12) où N est le niveau ou l'intensité des pixels.

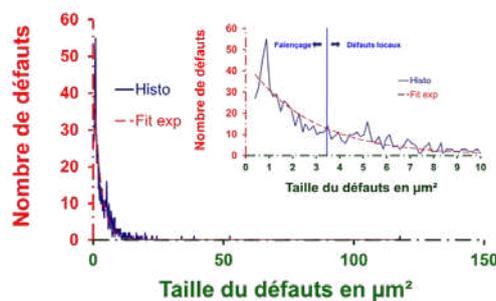


Figure 12. Histogramme de la taille des défauts sans application d'un seuillage avec dans l'encadré un grossissement des $1^{\text{er}}\ 10\ \mu\text{m}^2$ où l'on positionne notre critère pour séparer le faïençage de ce qu'on « considère » comme défauts locaux

Pour s'affranchir des bas niveaux qui correspondent à la rugosité de la surface, on réalise un seuillage pour étudier le faïençage avec un seuil déterminé par un histogramme comme deux fois la valeur moyenne de celui-ci. Au-dessus, on considère que ce sont des défauts locaux, en dessous c'est du faïençage. Le volume V de la diffusion observée dans le champ noir est séparé en deux parties $V_{\text{Diffusion}} = V_{\text{Défauts Locaux}} + V_{\text{Faïençage}}$ (équations (9) et (10)).

$$V_{\text{Défauts Locaux}} = \sum_{i=1}^{N_i=640} \sum_{j=1}^{N_j=480} N_{i,j} \text{ avec } N_{i,j} = N_{i,j} \text{ si } N_{i,j} > \text{Seuil sinon } N_{i,j} = 0 \quad (9)$$

$$V_{\text{Faïençage}} = \sum_{i=1}^{N_i=640} \sum_{j=1}^{N_j=480} N_{i,j} \text{ avec } N_{i,j} = N_{i,j} \text{ si } N_{i,j} < \text{Seuil sinon } N_{i,j} = 0 \quad (10)$$

La surface des défauts $S_{\text{Défauts Locaux}}$ est déterminée par le nombre de pixels ayant un niveau supérieur au seuil choisi. Ainsi, le niveau moyen du faïençage $N_{\text{Moy Faïençage}}$ est calculé suivant l'équation (11).

$$N_{\text{Moy Faïençage}} = \frac{V_{\text{Faïençage}}}{N_i \cdot N_j - S_{\text{Défauts Locaux}}} \quad (11)$$

Il servira à quantifier notre couche et le durcissement ammoniac. La figure 2 consiste en une mosaïque d'amas que nous désirons quantifier par leur nombre et leur diamètre moyen pour étudier à l'avenir ces informations en fonction des différents paramètres utilisés (dépôt et durcissement). La taille moyenne des amas du faïençage est déterminée avec un traitement sous LabView dont les étapes sont données par le logigramme de la figure 13.

L'histogramme donne le nombre de particules en fonction de leur taille (Piombini *et al.*, 2014). Sa forme est une exponentielle décroissante liée à un grand nombre de petites particules restant après le traitement. Comme précédemment, un seuil est établi à deux fois la valeur moyenne, ainsi les grandes particules sont conservées. La surface ou le diamètre moyen et le nombre de particules sont donnés par le traitement de cette courbe. Les dimensions des pixels suivant le grandissement de l'objectif sont calibrées préalablement avec une mire étalon dans les deux dimensions. La figure 14 est un exemple d'image de faïençage d'une couche sol-gel après durcissement.

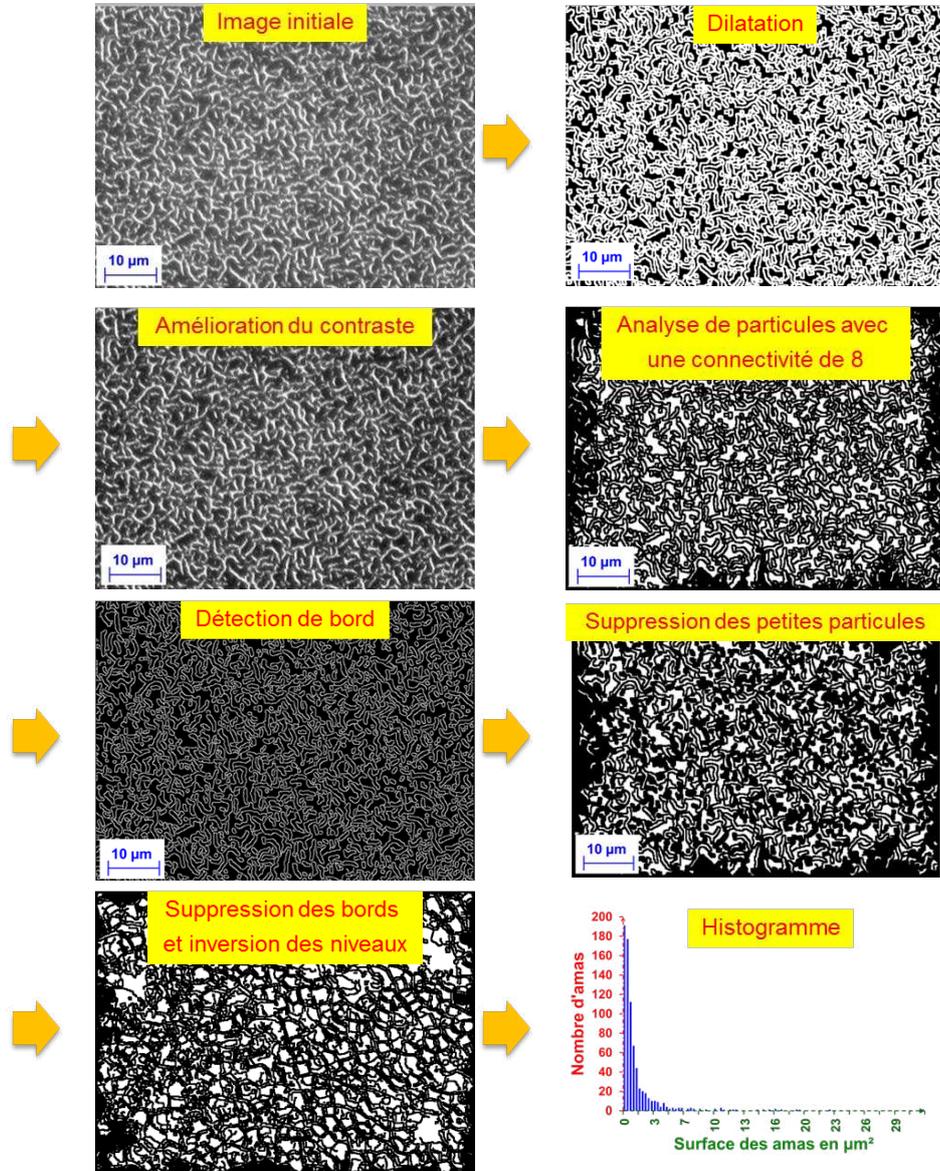


Figure 13. Logigramme du traitement d'image utilisé pour connaître la dimension des amas

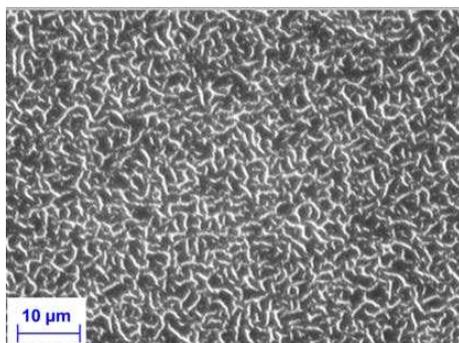


Figure 14. Image d'un faïençage

Cette image est traitée pour obtenir l'histogramme (figure 15) qui nous indique une surface moyenne des amas de $9,2 \mu\text{m}^2$ et le nombre qui est de 54 si on effectue un seuillage à 2 fois la moyenne.

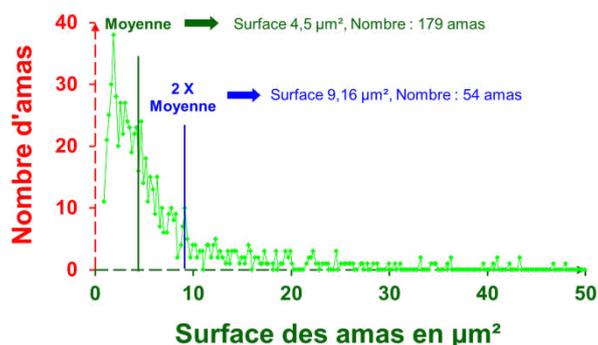


Figure 15. Histogramme du nombre d'amas selon leur surface

6. Préparation des échantillons caractérisés.

On étudie des couches minces de silice réalisées par sol-gel sur des wafers de silicium polis doubles faces. La solution sol-gel utilisée est une suspension colloïdale synthétisée suivant la méthode inspirée par Stöber (Stöber *et al.*, 1968). La synthèse résulte de l'hydrolyse-condensation de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) dans une solution alcoolique (voir figure 16). Ensuite, cette solution est déposée par trempage-retrait pour constituer un film mince de nanoparticules d'environ 10 nm. La porosité du film est de 55 % conduisant à un indice de 1,22. L'épaisseur de la couche dépend de la vitesse de retrait, de la concentration et de la viscosité de la solution (Landau et Levich, 1942).

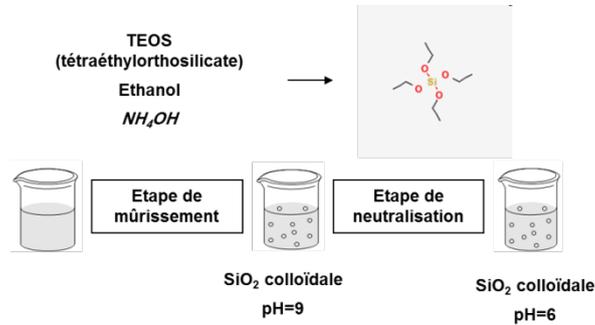


Figure 16. Procédure pour la préparation de la silice colloïdale

La cohésion entre les particules et l'adhérence sur le substrat sont relativement faibles, rendant le revêtement mécaniquement fragile. Pour augmenter la cohésion de la couche de silice colloïdale, une modification chimique des nanoparticules est réalisée par un post-traitement utilisant des vapeurs d'ammoniac, appelé « procédé de durcissement ammoniac ». Ce processus change les liaisons de type de Van Der Walls en des liaisons covalentes ou hydrogènes, augmentant ainsi les propriétés mécaniques (Ayouch *et al.*, 2012). Dans notre étude, les dépôts sur wafer de silicium sont placés dans un dessiccateur sous vapeur saturante d'ammoniac générée par une solution à 28 % de concentration en ammoniac (Belleville et Floch, 1994). Le but de cette étude est de suivre le faïençage avec ou sans durcissement en fonction de l'épaisseur de la couche (80 nm à 280 nm) qui est réalisée en un seul trempage-retrait.

7. Résultats

Six couches de 80, 125, 170, 210, 240 et 270 nm sans et avec durcissement ammoniac ont été étudiées au microscope avec un objectif X100. Une matrice de 7x7 images a été faite avec un pas de 0,25 mm soit une surface étudiée de 0,2 mm². La figure 17 donne le pourcentage de surface des défauts locaux mesuré pour la couche de 240 nm. La dispersion en défauts locaux pour ces 49 images est d'environ 1 %.

On peut observer sur la figure 18 que la surface des défauts augmente légèrement avec l'épaisseur de la couche. Les points donnent les valeurs à $\pm 1 \sigma$. Les défauts locaux sont progressivement introduits avec l'épaisseur du dépôt.

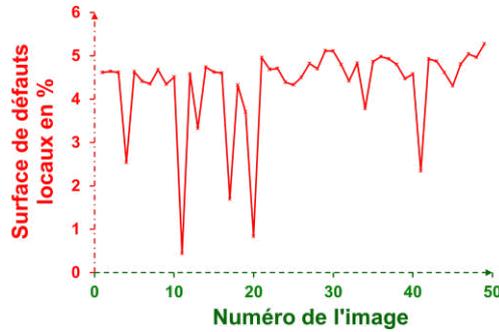


Figure 17. Pourcentage de la surface en défauts selon l'image considérée

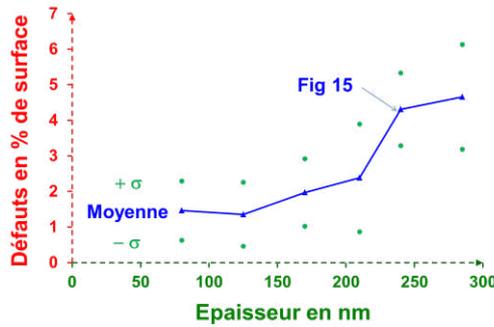


Figure 18. Pourcentage en surface des défauts selon l'épaisseur de la couche

La figure 19 indique le volume de diffusion dû au faïencage pour une couche de 210 nm. La dispersion relative (σ) pour ces 36 images est d'environ 11 %. Cette valeur de dispersion est principalement due à l'image 29 qui présente de nombreux défauts diffusants.

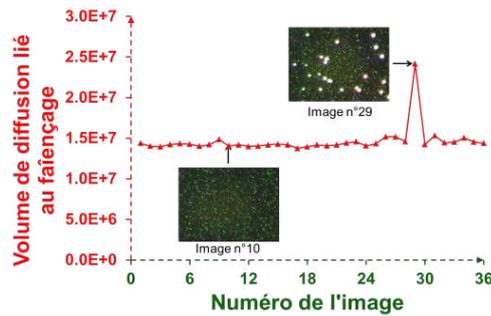


Figure 19. Volume de diffusion selon l'image considérée avec des images locales montrant la diffusion locale

La figure 20 présente les résultats pour la diffusion due au faïençage en fonction de l'épaisseur du film pour les couches sans durcissement ou avec 17 heures de durcissement. Ici, le niveau de diffusion correspondant au volume V (équation (1)) de l'image est normalisé à 1 par rapport à la valeur maximale atteinte lors de cette étude.

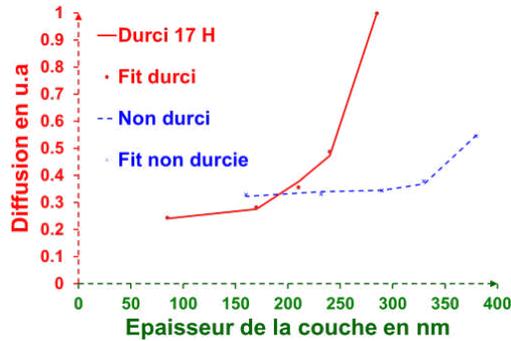


Figure 20. Diffusion normalisée avec son fit selon l'épaisseur d'une couche durcie ou non

La diffusion liée au faïençage augmente exponentiellement avec l'épaisseur e de la couche. Les couches non durcies présentent nettement moins de diffusion que les couches durcies. Il existe un coefficient d'extinction de la diffusion $k_{\text{Diffusion}} = k_{\text{Couche}} + k_{\text{Durcissement}}$ et donc des coefficients d'absorption $\alpha_i = \frac{4\pi \cdot k_i}{\lambda}$. Nous pouvons ajuster nos résultats avec 3 termes :

- un terme constant pour la surface du substrat : A_{surface}
- un terme exponentiel pour la couche sol-gel : $A_{\text{Couche}} \cdot e^{-\alpha_{\text{Couche}} \cdot e}$
- un terme exponentiel pour le durcissement : $A_{\text{Durci}} \cdot e^{-\alpha_{\text{Durci}} \cdot e}$

Dans notre cas et avec une telle décomposition on a :

- $A_{\text{surface non durci}} = 0,328$ $A_{\text{surface durci}} = 0,239$
- $A_{\text{Couche durci ou non}} = 3 \cdot 10^{-6}$ $\alpha_{\text{Couche durci ou non}} = 0,029$
- $A_{\text{Durci}} = 639 \cdot 10^{-6}$ $\alpha_{\text{Durci}} = 0,024$ si la couche est durcie
- $A_{\text{Non durci}} = 0$ $\alpha_{\text{Non durci}} = 0$ si la couche est non durcie

La diffusion de la couche sol-gel durcie à l'ammoniac provient principalement du durcissement ammoniac en particulier après 200 nm où le faïençage est plus visible. Nos couches durcies ont été également mesurées en réflexion avec une sphère d'intégration (figure 21) pour valider nos résultats sur le domaine spectral [200-800 nm] avec un spectrophotomètre Cary 5000.

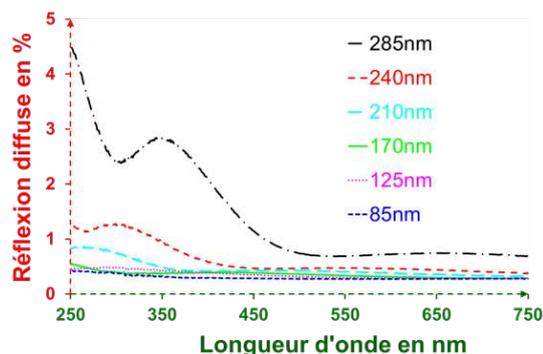


Figure 21. Réflexion spectrale diffuse de couches durcies d'épaisseur variable

La réflexion spectrale diffuse augmente rapidement à partir de l'épaisseur de 210 nm et corrobore nos mesures de diffusion au microscope.

Les courbes spectrales en transmission d'un échantillon nu, d'une couche non durcie et d'une couche durcie 14 heures sont tracées en figure 22. On voit un décalage et une réduction de la transmission de la couche durcie par rapport à la couche non durcie vers les basses longueurs d'onde dus au retrait de la couche (Boscher *et al.*, 2017) et au faïençage.

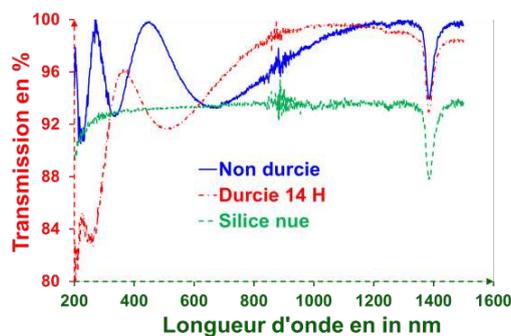


Figure 22. Transmission de 2 échantillons : un durci (14 H) et l'autre non avec la transmission du substrat de silice nu

Les dépôts sol-gel de silice colloïdale sont réalisés par trempage-retrait sur des substrats de silice et donc les deux faces sont traitées simultanément avec une épaisseur identique. On peut alors déterminer le coefficient d'extinction à partir d'une mesure spectrale en transmission ainsi que l'indice de réfraction et l'épaisseur du dépôt à partir de la méthode de l'enveloppe (Mouchart *et al.*, 1985). La figure 23 montre l'ajustement du modèle utilisé avec la mesure expérimentale dans les cas d'une couche non durcie et d'une couche durcie (14 heures).

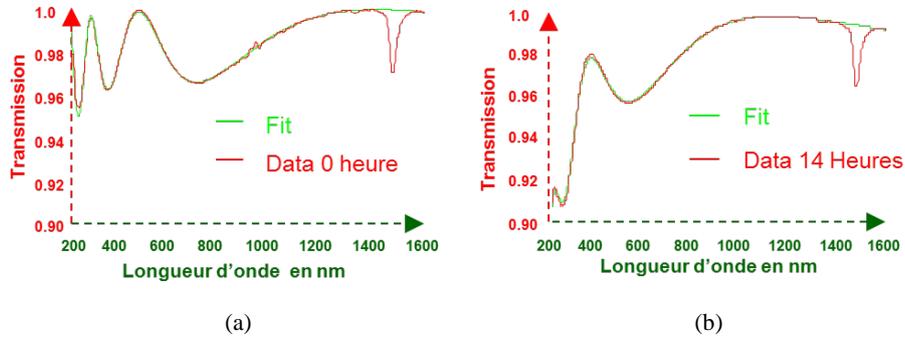


Figure 23. Transmissions et ajustement d'une couche non durcie (a) et d'une couche durcie 14 heures dont les résultats sont donnés par Tableau 3

On constate une bonne concordance entre le modèle et les mesures expérimentales sur ces courbes.

Les coefficients d'extinction $k(\lambda)$ issus des ajustements réalisés en figure 23 sont tracés en figure 24.

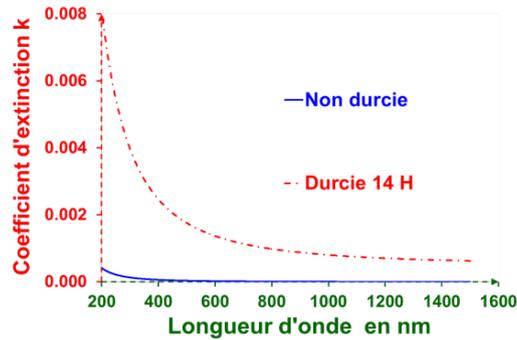


Figure 24. Coefficients d'extinction $k(\lambda)$ pour des couches durcie (14 heures) et non durcie

Le coefficient d'extinction k de la couche durcie est nettement plus grand que celui d'une couche non durcie confirmant encore la tendance observée par les mesures de microscopie.

Le tableau 3 donne les épaisseurs e , les indices optiques $n(\lambda)$ et les coefficients d'extinction $k(\lambda)$ d'une couche non durcie et d'une couche durcie pendant 14 heures calculés à l'aide de modèle de Mouchart.

Tableau 3. Epaisseur, indice et coefficient d'extinction d'une couche non durcie et d'une couche durcie pendant 14 heures

	Non durcie	Durcie (14 h)
Epaisseur	267 nm	220 nm
n (355 nm)	1,262	1,215
n (532 nm)	1,249	1,202
n (1064 nm)	1,239	1,191
k (355 nm)	$80,0 \cdot 10^{-6}$	$30,0 \cdot 10^{-4}$
k (532 nm)	$26,0 \cdot 10^{-6}$	$16,7 \cdot 10^{-4}$
k (1064 nm)	$0,3 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$

L'épaisseur de la couche durcie est bien inférieure à la couche non durcie confirmant le déplacement du spectre vers les basses longueurs d'onde. Le coefficient d'extinction trouvé est nettement supérieur au coefficient de la couche non durcie, ce qui explique les pertes constatées dans l'ultraviolet (figure 23).

8. Conclusion

Nous avons mis au point un moyen pour étudier différents types de défauts à la poussière, à la fabrication (polissage du substrat, dépôt et post-traitement ammoniac), à l'utilisation ou au vieillissement d'un traitement optique (couche mince ou empilement) à partir d'un microscope. Le champ noir est utilisé pour détecter ces types de défauts. Les paramètres de la caméra sont réglés pour obtenir les informations souhaitées avec la bonne dynamique. Un logiciel a été développé pour augmenter artificiellement la dynamique de l'image quand celle-ci est insuffisante, il permet de construire une nouvelle image à partir de deux images ayant un gain et/ou un shutter différent. Ainsi, nous pouvons détecter les défauts locaux et la rugosité dans la même image. Cette augmentation de dynamique artificielle est utilisée pour réaliser une focalisation automatique qui est comparée à la méthode de Brenner. Des études complémentaires sont en cours pour statuer sur l'avantage de l'une ou l'autre méthode dans notre cas particulier.

Nous utilisons des platines motorisées en x et y pour moyenner spatialement de nos résultats en réalisant des matrices d'image. Cela est possible grâce à une mise au point automatique qui a été implémentée qui compense les éventuels défauts de planités de l'échantillon et de déplacement des platines. L'éclairage du microscope est contrôlé grâce à un échantillon étalon afin d'avoir toujours le même niveau d'éclairage. Une analyse des défauts locaux peut être faite en nombre et en dimension. Nous pouvons l'utiliser après l'adaptation des paramètres de la caméra employée pour quantifier :

- le nettoyage d'un substrat par exemple pour contrôler des traces de résidus de colles,

- le vieillissement par exemple d'une couche d'argent en atmosphère humide (Piombini *et al.*, 2014),
- le faïençage de couche sol-gel après un durcissement ammoniac.

Ce moyen a été utilisé pour caractériser le durcissement ammoniac de la couche sol-gel réalisée par trempage-retrait. Les premières mesures montrent que le durcissement ammoniac entraîne le faïençage de la couche. Ce faïençage augmente exponentiellement avec l'épaisseur de couche induisant une augmentation de la diffusion. Pour des couches épaisses, on constate que la source principale de diffusion provient du procédé de durcissement ammoniac.

Cette diffusion est également mesurée avec un spectrophotomètre par des mesures de réflexion diffuse et de transmission. Les mesures de transmission des couches sur un substrat de silice sont associées à une analyse de courbes spectrales pour déterminer le coefficient d'extinction (Mouchart *et al.*, 1985). Un bilan sur le durcissement ammoniac sera présenté dans un article spécifique (Boscher *et al.*, 2017) et les modifications mécaniques induites par ce durcissement seront également décrites dans un autre article (Avicé *et al.*, 2017).

Bibliographie

- André M. L. (1999) .The French MegaJoule Project (LMJ). *Fusion Eng. and Des.*, 44, p. 43-49.
- Avicé J., Boscher C., Vaudel G., Brotons G., Juvé V., Edely M., Méthivier C., Gusev V.E., Belleville P., Piombini H., Ruello P. (2017). Controlling the Nanocontact Nature and the Mechanical Properties of a Silica Nanoparticle Assembly. *J. Phys. Chim. C*
- 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. and Floch H. (1994). Ammonia hardening of porous silica antireflective coatings. *Proc. SPIE* 2288, p. 25-32.
- Belleville P., Floch H., Pegon M. (1994). Sol-Gel Broadband Antireflective Coatings for Advanced Laser-Glass Amplifiers. *Proc. SPIE* 2288, p. 14-24.
- Belleville P., Prené P., Bonnin C., Beaurain L., Montouillout Y. (2004). How smooth chemistry allows high-power laser optical coating preparation. *Proc. SPIE* 5250, p. 196-202.
- Boscher C., Avicé J., Belleville P., Piombini H., Vallé K. (2017). Etude du durcissement ammoniac de couche mince sol-gel. Actes du colloque *CMOI 2017, Instrument, Mesure, Métrologie*, Le Mans.
- Brenner J.F., Dew B.S., Horton J.B., King T., Neurath P.W., Sellers W.D. (1976). An automated microscope for cytologic research a preliminary evaluation, *J. Histochem Cytochem.*
- Clarke A.R., Eberhardt C.N. (2002). *Microscopy Techniques for Materials Science*, Woodhead Publishing.

- Compoint F., Fall D., Piombini H., Belleville P., Montouillou Y., Duquennoy M., Ouaftouch M., Jenot F., Piwakowski B., Sanchez C. (2016). Sol-gel processed hybrid silica -PDMS layers for the optics of high-power laser flux systems. *Journal of Materials Science*, vol. 51, n° 11 p. 50-5031.
- Dolleiser M., Hashemi-Nezhad S.R. (2002). A fully automated optical microscope for analysis of particle tracks in solids. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 198, p. 98-107.
- Firestone L., Cook K., Culp K., Talsania N., Preston K., Jr, (1991) Comparison of Autofocus Methods for Automated Microscopy, *Cytometry*, 12, p. 195-206.
- Harms H. et Aus H.M. (1984). Comparison of Digital Focus Criteria for a TV Microscope System, *Cytometry*, 5, p. 236-243.
- http://www.cs.unc.edu/Research/stc/FAQs/Cameras_Lenses/Sony/DFW-V500_TechManual.pdf.
- https://en.wikibooks.org/wiki/Methods_and_Concepts_in_the_Life_Sciences/Microscopy.
- <https://www.microscopyu.com/microscopy-basics/depth-of-field-and-depth-of-focus>.
- IEEE Standard for a High-Performance Serial Bus, IEEE Std. 1394-2008.2008-10-21, doi:10.1109/IEEESTD.2008.4659233.
- Landau L.D, Levich V.G. (1942). Dragging of a liquid film by moving plate. *Acta Physicochim. URSS* vol. 17, 41.
- Liu X., Huang Y., Kang J. U. (2011). Dark-field illuminated reflectance fiber bundle endoscopic microscope. *J Biomed Opt*, vol. 16, n° 4, 046003
- Mouchart J. J. , Lagier G., and Pointu B. (1985) Détermination des constantes optiques n et k de matériaux faiblement absorbants. *Applied Optics*, vol. 24, n° 12.
- Piombini H., Voarino P. (2007). Apparatus designed for very accurate measurement of the optical reflection. *Applied Optics*, vol. 46, n° 36, p. 8609-8618.
- Piombini H., Soler D., Voarino P. (2008). New device to measure the reflectivity on steeply curved surface. *Proc. SPIE 7018*, 70181B 2008.
- Piombini H., Caillon L. (2009). Reflectance measurement of spherical samples. *Optical review* vol. 16, n° 6.
- Piombini H., Sabary F., Marteau D. , Voarino P., Cheveau G., Kroll H., Valette N. and Grèzes-Besset C. (2014). Evaluation of enhanced mirror for LMJ reflector industrial production. *Appl. Opt.* vol. 53, n° 4, p. A305-A313.
- Puetz J., Aegerter M.A (2004). *Dip coating technique, Sol-gel Technologies for glasses producers and users*. Springer US, New York, p. 37-48.
- Sazaki G., Nagashima K., Murata K., Furukawa Y. (2016). In-situ observation of crystal surfaces by optical microscopy Prog. *Cryst. Growth Ch.* Vol. 62, n° 2, p. 408-412.
- Stöber W. et al (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.
- Voarino P., Piombini H., Sabary F., Marteau D., Dubard J., Hameury J., and Filtz J. R. (2008). High-accuracy measurements of the normal specular reflectance. *Applied optics* vol. 47, n° 13, p. C303-C309.