

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DES PLASMAS FROIDS

Mohamed BENMALEK

Expert Association ECTI, France

E-mail: mohamed.benmalek222@orange.fr

RÉSUMÉ : L'industrie des semi-conducteurs a été la première industrie à utiliser, de manière intensive, les techniques assistées par plasma froid et ce avant les années 80. Les traitements de dépôt ou de gravure s'effectuaient sous pression réduite. Cette large utilisation a permis, par la suite, l'ouverture vers de nombreux domaines tels que l'optique, l'outillage, l'emballage, l'automobile, le biomédical etc. Plus récemment, les techniques de plasma froid à pression atmosphérique ont éliminé le vide pour faciliter le traitement à grande échelle de pièces ou de grandes surfaces (films, bandes). Les propriétés recherchées sont, la résistance à l'usure, l'imperméabilisation par les couches barrières aux gaz et aux arômes, la stérilisation, la protection contre la corrosion, les effets plus spécifiques tels que l'antibactérien, l'antisalissure etc. Cet article rappelle les procédés utilisant les plasmas froids à l'échelle industrielle compatibles avec les exigences de respect de l'environnement et de réduction des coûts grâce à la simplification des équipements et à la limitation de l'usage des traitements en phase humide. Nous passerons en revue à la fois les technologies et les applications en détaillant quelques produits qui font maintenant partie de notre environnement journalier.

MOTS-CLÉS : plasma froid, plasma atmosphérique, PVD, PA-CVD, polymérisation par plasma, modification de surface, corrosion, couche barrière, usure, adhésion, anti-réflexion, antisalissure

ABSTRACT: Earlier the 80th, only semiconductor industry was intensively plasma assisted technologies. Coating and etching were undertaken under low pressure. This large use allowed, later, the extension to many other fields such as optics, packaging automotive biomedical etc. More recently, cold plasma technologies at atmospheric pressure helped to avoid vacuum allowing treatment of wide areas at high scale (web, coil ...). The main properties are wear resistance, barrier to gas and aromas, sterilisation, corrosion protection and other more specific effects such as antibacterial, anti-soiling etc. We report cold plasma technologies used at industrial scale that are environmentally friendly and cost reducing due to the limitation of humid surface treatments.

KEYWORDS: cold plasma, atmospheric plasma, PVD, PE-CVD, plasma polymerisation, surface modification, corrosion, barrier coatings, wear, adhesion, anti-reflecting, anti-soiling

1. Introduction

L'industrie utilise depuis longtemps les techniques de plasma dans les dépôts sous vide [1]: dépôts physiques (PVD) ou chimiques (CVD) en phase vapeur. Le traitement de surface par plasma utilise l'énergie du rayonnement électromagnétique pour produire des espèces actives qui servent à modifier la surface d'un matériau ou à former un composé chimique sur cette surface. Si les applications dans les milieux des semi-conducteurs et de l'optique sont largement connus, depuis des décennies, à l'échelle industrielle, elles font, cependant, appel aux techniques du vide ce qui limitait leur usage dans les lignes de fabrication par exemple de l'automobile ou de l'emballage. Les limitations étaient liées à la difficulté de manipulation des objets à traiter, du passage de l'air au vide et inversement, et à la vitesse réduite comparativement à celle des lignes de production. C'est notamment le cas des équipements traitant des bandes ou des films. Ces difficultés sont maintenant largement dépassées par l'utilisation d'équipement air-air pour les techniques sous vide ou par l'utilisation de techniques de plasma atmosphérique. Cette évolution des procédés a permis à de nombreuses applications de passer du stade de niche à la forte productivité. Les industries ont trouvé, grâce aux procédés

plasma, le moyen de réduire les nuisances liées aux émissions de déchets, sous-produits des fabrications, et de préserver l'environnement par l'absence de composés organiques volatils (VOC) et par le recyclage.

2. Les techniques

Il existe toute une variété de procédés plasma utilisables actuellement dans le domaine industriel. De nombreux ouvrages et articles décrivent ces techniques en se référant aux applications dans les milieux concernés [2, 3, 4, 5]

Dans tous les cas, le plasma est formé par décharge lumineuse hors équilibre sous vide ou à l'atmosphère :

- Décharge couronne ou effet corona : elle a été la première à être utilisée pour l'activation de la surface notamment en remplacement du flammage sur la surface des polymères au défilé. Le défaut de ce procédé est d'induire une rugosité de surface incompatible avec certaines applications. La figure 1 compare la forme de la décharge pour un traitement corona et une décharge à barrière diélectrique (Photo ENERCON Corp.). Les arcs intenses visibles induisent une forte rugosité.

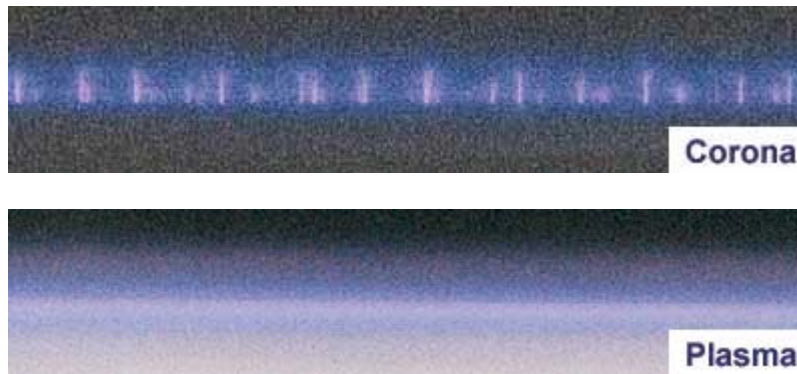


Figure 1 : Comparaison de la décharge du corona et de la décharge à barrière diélectrique.

- Décharge à barrière diélectrique : cette décharge a été mise en concurrence avec l'effet corona, elle s'est largement développée pour le traitement de bande métallique ou de films polymériques
- Décharge DC, RF, micro-onde : très présentes dans les techniques PVD ou PACVD (CVD assistée par plasma), elles couvrent un large domaine de procédés présents dans presque toutes les applications industrielles. Les espèces particulières actives (électrons et ions) sont beaucoup plus importantes dans le plasma activé à des fréquences micro-ondes. Ces milieux seront donc plus efficaces que ceux formés à plus basses fréquences [6].
- Sources ECR : la résonance cyclotron électronique est utilisée en complément de l'excitation par micro-ondes pour la génération de plasmas efficaces. Cette combinaison est très utile pour le traitement en post-décharge de matériaux sensibles à la température ou de forme complexe. On peut rattacher au mode post-décharge, l'implantation ionique qui utilise les ions extraits d'une zone de décharge afin de les incruster dans une surface et en modifier les propriétés.
- Les jets plasmas : c'est un fonctionnement comparable à la torche plasma mais à utilisation à plus basse température [7].

- L'arc en milieu liquide (Micro Arc Oxidation, Plasma Arc Oxidation) : l'oxydation anodique en milieu aqueux se fait en présence d'un arc pour la production d'une couche dure de céramique. Bien que bien développées industriellement, ces couches sont comparativement moins connues sur le plan fondamental que celles produites par les autres techniques plasmas [8, 9].

Pour les utilisations décrites, on se limite aux applications travaillant à une température compatible avec les traitements de matériaux sensibles à la température c'est-à-dire $T < 200^{\circ}\text{C}$.

Selon les procédés, le plasma est formé dans un gaz tel que l'argon, l'hélium, l'azote, l'oxygène, l'air ou un mélange de plusieurs gaz oxydants ou réducteurs. Les gaz rares et l'azote conduisent essentiellement à l'activation ou la modification de surface, l'amélioration de la mouillabilité ou la stérilisation. L'oxydation nécessite la présence d'oxygène alors que la réduction se fait présence d'hydrogène. Les composés organiques contenant ou non du silicium ou un autre métal conduisent à des couches de carbone, carbures, oxydes, nitrures ou des composés mixtes. Parmi les précurseurs des couches de SiO_2 , l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO) est le composé le plus courant. Pour le carbone amorphe, l'acétylène a produit les meilleures couches barrière. Les propriétés résultantes varient en fonction des conditions de formation du plasma et des précurseurs choisis.

3. Applications industrielles

L'énumération et la description des applications exigeraient des ouvrages complets. Nous nous limiterons à quelques exemples d'applications [10].

3.1. Le nettoyage, la gravure

La surface d'un matériau renferme à la fois des défauts et des impuretés qu'il faut éliminer avant tout traitement de surface. La figure montre un schéma descriptif de la surface de l'aluminium.

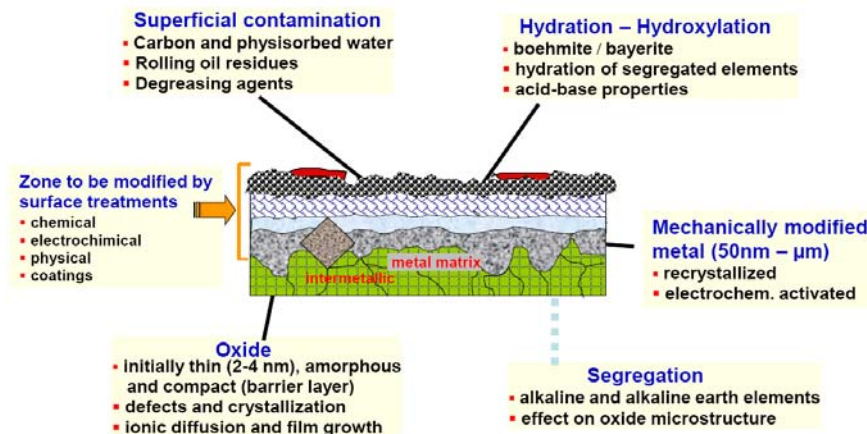


Figure 2 : Représentation schématique des couches superficielles d'un alliage d'aluminium [11]

Ce schéma peut être assimilé à d'autres métaux tels que l'acier, le titane le cuivre ou le magnésium. Les techniques de plasmas froids sont maintenant appliquées aux nettoyages de surface. Le procédé de décapage ionique est identique dans son principe à ce qui est fait dans le cas de la gravure (etching) largement développée en microélectronique. Le traitement plasma intervient au niveau des couches d'extrême surface. En fonction des éléments réactifs dans le plasma on peut décaper de quelques nano-couches à des couches de plusieurs micromètres. Le plus souvent, cependant, il vient en complément d'un traitement plus grossier

chimique ou mécanique [12]. Mais le traitement a aussi été proposé, à la sortie du laminage, pour accroître l'adhérence de couches de conversion chimique [13].

3.2. La modification de propriétés superficielles : activation, mouillabilité

La surface d'un polymère exposée au contact des espèces actives du plasma (électrons, ions, atomes excités) sera modifiée par la destruction des liaisons et la création de sites actifs qui peuvent se combiner avec les atomes présents dans le milieu. La figure montre l'exemple de la modification de la surface du polyéthylène dans un plasma d'oxygène.

La présence d'atomes provenant de molécules telles que O₂, N₂ ou NH₃ va ainsi produire à la surface du polymère des groupement fonctionnels qui conduiront à des propriétés de hydrophilie, d'hydrophobie ou à l'amélioration du pouvoir adhésif du matériau. On obtient ainsi une augmentation de la mouillabilité, ou l'avivage les surfaces sans l'utilisation des solvants (énergie de surface contrôlée, protection de l'environnement) [14]. Ces propriétés ont trouvé aujourd'hui un large développement dans le collage, l'impression et aussi pour le traitement des tissus naturels ou synthétiques.

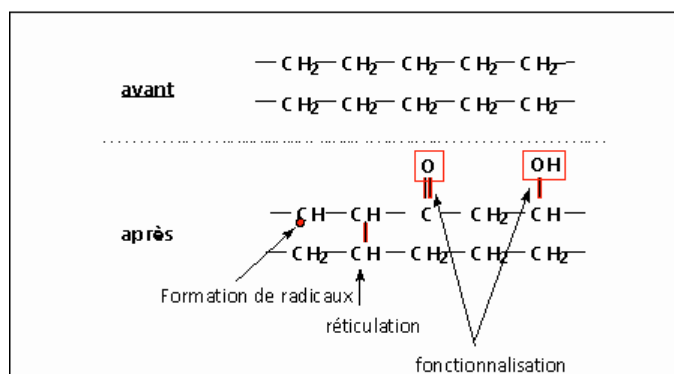


Figure 2 : création de terminaisons hydroxyle et carbonyle à la surface du PE dans un plasma de O₂

Un assemblage collé en alliage d'aluminium (99,5%) traité au moyen de la technologie PlasmaPlus™ de Plasmatech avec un équipement comme celui montré sur la photo 3 a conduit à une très bonne tenue à la corrosion et à la délamination dans un brouillard salin SWAAT (sea water acetic acid test : test en usage dans l'industrie automobile) après 750 h d'exposition. [15].

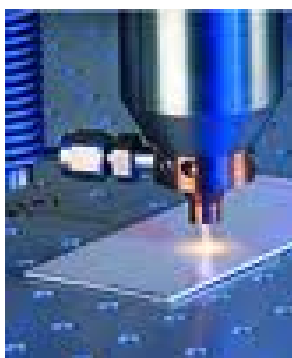


Figure 3 : Source Plasmatech

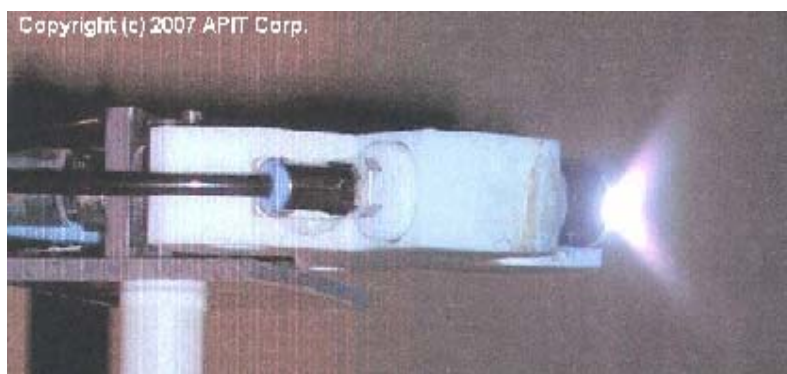


Figure 4 : Source APIT

3.3. La polymérisation par plasma

La polymérisation d'un composé organique nécessite une activation thermique qui est généralement apporté par le substrat chauffé. Sur un substrat polymérique, la formation d'un dépôt est activée par le plasma. Les propriétés recherchées sont aussi bien la protection contre

la corrosion que l'amélioration de l'usure grâce la forte réticulation des couches déposées. En utilisant un gaz contenant du fluor, on arrive à édifier des couches antiadhésives ou hydrophobes. En fonction des conditions d'élaboration des couches (mode d'excitation, énergie, concentrations, distance ...) l'épaisseur ou la composition peut être modulée. Il est possible d'obtenir des couches graduelles en changeant le gaz précurseur [16].

3.4. La stérilisation

Les rayons Ultra-Violet constituent depuis très longtemps une méthode de stérilisation bien établie notamment dans le domaine médical en raison de leurs propriétés germicides sur les micro-organismes. Dans le cas des spores (diamètre de l'ordre du μm) les rayons UV sont inefficaces car leur effet reste limité aux couches externes [17]. Dans ce domaine les travaux de Laroussi[18-19] ont largement démontré l'utilité des traitements par plasma froid. La figure 5 montre la chute du nombre de bactéries E-Coli après exposition à un plasma hélium-air produit dans une décharge à barrière diélectrique [20]. La stérilisation peut être réalisée à l'intérieur de bouteilles ou de flacons comme l'ont montré les travaux de Koulik [21].

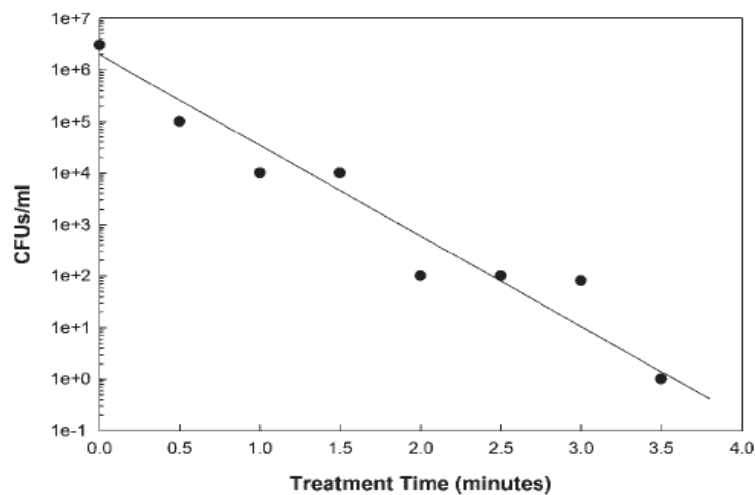


Figure 5 : courbe de survie pour E. Coli dans un plasma He/air [18].

3.5. Le dépôt de couche barrière

La diffusion des gaz dans les emballages peut avoir un effet néfaste pour les contenus tels que les produits alimentaires, pharmaceutiques, les composants électroniques. L'eau, l'oxygène conduisent à l'hydrolyse ou à l'oxydation des substances et par conséquent à la détérioration des produits avec une perte financière importante pour l'industriel.

C'est au Japon qu'est apparu, pour la première fois, le dépôt de silice (SiO_x dit « verre souple ») obtenu par évaporation sur le polyéthylène téréphtalate PET. La PA-CVD a permis son extension aux autres polymères et notamment les plus sensibles à la température tel que le polypropylène (22, 23). A côté de la silice, des industriels ont utilisé le carbone amorphe hydrogéné (aC-H) ou des composés mixtes : oxydes carbures, nitrures de Si et Al. La qualité des traitements (SiO_x , aC-H, $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z\dots$) [24] est telle qu'une couche d'épaisseur inférieure à 0,1 μm présente une étanchéité à O_2 supérieure à celle d'une couche de 25 μm de EVOH (alcool éthyl vnylique). L'épaisseur du dépôt de SiO_x nécessaire pour obtenir une bonne barrière à l'oxygène et l'eau a été étudiée par Felt [25] et par Benmalek[26, 27]. Le substrat polymérique étant souple, il faut que cette épaisseur réponde à plusieurs critères à savoir l'étanchéité mais aussi la couleur et la souplesse. Ces exigences sont satisfaites avec une couche de SiO_x déposée par PA-CVD, si l'épaisseur reste inférieure à 400 nm et que la stœchiométrie x ne dépasse pas 0,7. En valeur de perméabilité, on cite un effet barrière ou coefficient de

transmission $<5 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ pour l'eau et $<5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$ pour l'oxygène [28]. Le dépôt s'utilise aussi bien sur les films plastiques que sur les bouteilles de boisson, les flacons de cosmétique ou de pharmacie ou les bandes métalliques [29,30]. Des vitesses sur films supérieures à 300 m/min sont facilement atteintes. Les couches sont souples (résistance aux chocs), recyclables (pas de rejets ni de complexe métallique), étanches aux arômes et préservent la conservation des contenus dans des durées largement compatibles avec les exigences du marché [31]. Ce traitement est maintenant couramment mis en œuvre par des compagnies comme Crown Cork, Impress Group, Techpack ou Coca-Cola.

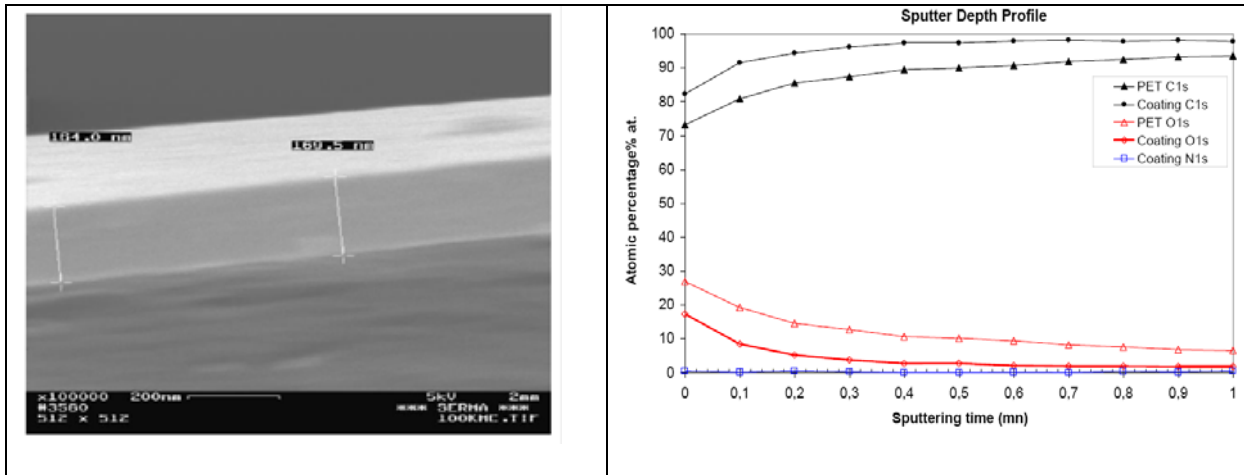


Figure 6 : Image MEB d'une couche industrielle de aC-H (~160 nm) sur PET et profil de concentration de cette couche par ESCA.

3.6. Les couches optiques

Les industries du verre et des luminaires utilisent depuis longtemps des couches pour modifier la réflectivité des surfaces des produits manufacturés. Les dépôts de métaux réfléchissants (Ag, Al, Cr) étaient réalisés à l'aide de l'évaporation sous vide ou de la pulvérisation cathodique. Les dépôts multicouches sont utilisés, en fonction de la nature des oxydes, de leurs indices optiques et de leurs épaisseurs, pour réduire ou accroître la réflectivité [5,32].

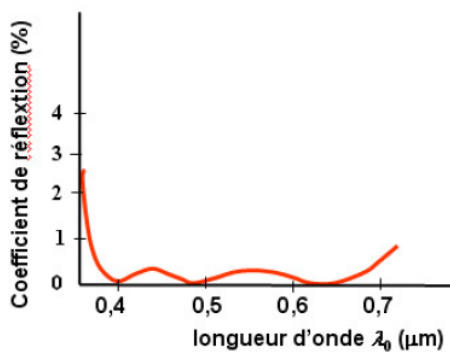


Figure 7 : Modification de la réflectivité par 4 couches diélectriques dont $n_i e_i = 485 \mu\text{m}$ [33].



Figure 8 : traitement d'une bande au déroulé par DBD (photo, Enercon).

La figure 7 montre le coefficient de réflectivité d'une couche antireflet formée de 4 dépôts d'oxydes dont le produit de l'indice optique n par l'épaisseur e est égal à $0,485 \mu\text{m}$ [33]. En adaptant les couches et leur empilement, on peut aussi améliorer significativement la réflectivité. A titre d'exemple, dans le cas de surface réfléchissante en alliage d'aluminium, la

réflectivité passe de 90 % pour le métal anodisé à près de 98 % pour un empilement de 8 couches alternatives de SiO₂ et TiO₂.



Figure 9 : Ligne de traitement de bande aluminium pour réflecteurs (Photo Soc. Van Ardenne).

3.7. Les couches tribologiques

Les couches dures de TiN se sont implantées sur le marché dans les années 80 grâce aux sociétés Balzers et MultiArc. Balzers utilisait un dépôt PVD d'évaporation de Ti en présence d'un plasma de N₂ alors que MultiArc a développé un dépôt d'évaporation de Ti par arc. Les propriétés tribologiques du TiN ont permis aux outils de coupe de faire des progrès énormes en termes de vitesse de coupe et de durée de vie [34].

Tableau 1 : Propriétés de couches tribologiques préparées par les procédés Balzers

Composition Du Revêtement	Microdureté HV 0,05	Coefficient de frottement /acier sec	Couleur	Température (°C) max d'utilisation
TiN	2300	0,4	Jaune or	600
TiCN	3000	0,4	Gris bleu	400
TiAlN	3300	0,25-0,35	Gris violet	900
AlCrN	3200	0,35	Gris clair	1100
CrN	1750	0,5	Gris argent	700
a-C:H	> 2000	0,1 - 0,2	Noir	350
CrN + a-C:H:W	1000 / 1500	0,1 - 0,2	Anthracite	300
WC/C (a-C:H:W)	1500 / 1000	0,1 - 0,2	Anthracite	300
Cryst. diamond	10000	---	Gris	600

Elles ont remplacé les traitements thermo-chimiques de nitruration ou de cémentation qui s'effectuent à haute température ($T > 600^{\circ}\text{C}$). A noter que le plasma a aussi permis d'améliorer la technique de nitruration des aciers en réduisant notamment certains inconvénients comme par exemple la couche blanche peu adhérente à la surface de l'outil. Par la suite, Leybold et Hauser ont mis sur le marché des équipements basés sur le dépôt par pulvérisation cathodique. La gamme de dépôt s'est alors élargie aux nitrures, nitro-carbures et autres composés intégrant de l'aluminium ou contenant des carbures de tungstène ou de chrome (1, 35). La PA-CVD a permis, dans le domaine de l'outillage de produire des couches à base de carbone

(C-H, CN, WC ...) dont les duretés, à l'échelle de l'épaisseur de 1-3 μm , peuvent être proches de celle du diamant [36] d'où l'appellation de « Diamond Like Carbon ou DLC ». Le tableau 1 reporte les caractéristiques de quelques dépôts produits par la société Balzers. Il est à noter que le revêtement des aciers exige une température de dépôt plus élevée (200 à 400 °C) pour assurer l'adhérence sur l'outil. Ces couches sont maintenant largement utilisées dès que l'on recherche une résistance à l'usure ou une amélioration du frottement comme par exemple dans les moules d'injection des plastiques afin de faciliter le démoulage des pièces et de durcir les surfaces et les plans de joints. Les températures de traitement sont compatibles avec celles exigées par les moules en alliages légers ($T < 120^\circ\text{C}$ pour Al).

3.8. Les couches de passivation protection contre l'oxydation ou la corrosion

La sidérurgie s'intéresse fortement aux traitements non polluants, en remplacement du chrome VI cancérigène, et pouvant s'adapter aux traitements de feuilles ou de bandes. De grands groupes industriels comme Arcelor-Mittal, Alcoa, Alcan, recherchent des procédés de traitement en ligne qui peuvent être intégrés dans les ateliers de production de feuille ou bandes métalliques. D'où, leur intérêt pour les dépôts de silice par PA-CVD à partir d'un plasma de contenant de HMDSO. L'objectif est de former par polymérisation plasma des couches exemptes de composés nocifs (remplacement des traitements chimiques en milieu aqueux) pouvant se déposer à des vitesses compatibles avec les lignes industrielles [12, 13, 37]. Quel que soit le procédé d'obtention, les couches de protection contre la corrosion sur support métallique (acier, alliages légers) exigent des épaisseurs supérieures au micromètre. Cette exigence peut constituer un handicap pour les traitements plasma. Les progrès récents ont montré que des vitesses supérieures à 30 m/min et parfois 300 m/min sont largement accessibles et donc compatibles avec les vitesses de déroulements des bandes (Figures 9 et 10). En supplément, les couches formées facilitent l'impression et le collage ultérieurs.

Dans le cas des cellules photovoltaïques, le matériau déposé est le silicium qui peut s'obtenir sous différentes structures : amorphe, microcristallin ou poly-cristallin. Les procédés plasma actuels autorisent des dépôts sur substrat polymérique donc souple sur de larges surfaces [38]. La photo de la figure 11 [39] donne un exemple de cellules solaires. Le panneau solaire peut ainsi facilement être déployé sur le toit d'une maison. La société Oerlikon fournit des lignes de production « clés en main ». La technologie est mature puisqu'elle produit des modules de plus de 5 m^2 [39].



Figure 10 : Ligne de traitement au déroulé



Figure 11 : Exemple de panneau solaire souple.

3.9. Les couches à propriétés spécifiques : antisalissure, anti-adhérent, antibactérien

Le traitement des effluents est un domaine très important pour la préservation de l'environnement. Les plasmas froids grâce aux faibles rejets qu'ils induisent interviennent maintenant dans le retraitement des effluents malodorants [29]. Les composés organiques volatils (VOC) sont détruits dans le plasma sans produire d'éléments chimiques nocifs tels que

NO_x , N_2O ou CO . Le plasma est aussi utilisé avec succès pour le traitement du charbon actif qui permet la régénération des eaux usées et des gaz. L'oxyde de titane TiO_2 possède des propriétés photo-catalytiques qui sont utilisées sur les vitrages peu sensibles à la salissure [33]. Les dépôts PVD d'alliages métalliques contenant du Cu, Ag, Pd ou Pt ont un effet antibactérien, ils réduisent le risque de contamination des surfaces [40]. Cet effet permanent est obtenu par des films d'épaisseur pouvant être inférieure au micromètre. Le contrôle de l'activité antibactérienne se fait par la teneur en élément métallique antibactérien. Le premier emploi de ces traitements a été sur les boîtiers de montres et les semelles de chaussures. Ces dépôts trouvent, aujourd'hui leurs utilisations aussi bien dans le domaine médical que pour les équipements des lieux et installations du grand public (circuit de climatisation, containers, installations sanitaires ...).

4. Conclusion

Les traitements de surface par plasmas froids couvrent de larges domaines industriels en plus de ceux cités précédemment. Ils ont l'avantage de pouvoir être appliqués à tous les matériaux même ceux considérés comme difficiles à traiter : polymères, métaux ou céramiques. Leurs possibilités de réaliser des multicouches ou des couches à gradient leur ont ouvert des perspectives énormes vers d'autres applications telles que la catalyse, les nanomatériaux, les piles à combustible et les multicouches à propriétés spécifiques en fonction de la périodicité de la structure. Les perspectives de développement sont encore immenses pour les techniques de traitement par plasma froid qui ont encore un large horizon d'évolution.

Références

- [1] Bunshah R.F. (ed.) ; « Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings » ; Noyes Publications New Jersey (1994).
- [2] Pulker H.K. ; « Coatings on Glass » ; Thin Films Science and Technology **Vol. 6** ; Elsevier Amsterdam (1984).
- [3] Laroche G. ; « Les plasmas dans l'industrie » ; Collection Electra, Dopée diffusion Electricité de France (1991).
- [4] Mittal K.L. (Ed.) ; « Polymer Surface Modification : Relevance to Adhesion » **Vol. 5** ; VSP/Brill Leiden (2009).
- [5] Schulz U. ; « Handbook of plastic Optics » (2nd edi.) Baumer S. (Ed.) ; Wiley –VCH Weinheim (2010).
- [6] Moisan M. et Pelletier J. (ed.) « Microwave Excited Plasmas », Plasma Technology, **Vol. 4**; Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam (1992).
- [7] Schutze A., Jeong J.Y., Babayan S.E., Park J., Selwyn G.S. et Hick R.F. ; IEEE Transactions on Plasma **26** 1685-1694 (1998).
- [8] Kuhn A.T. ; Metal finishing 44-50, (2000).
- [9] Montfort F. et al. ; J. of Electrochem. Soc. **152** (6) C382-C387 (2005).
- [10] La lettre PISE ; « traitement de surface par plasmas-ions » ; n° 10 (2003).
- [11] Dunlop H et Benmalek M. ; Journal de Physique IV Colloque **C6** (7) 163-173 (1997).
- [12] Rohani V. et al. ; Présentation aux 5^e Journées du Réseau Plasmas Froids Bonascre 3-6 octobre (2006).
- [13] Benmalek M., Hank E. et Shahani R. ; Brevet US 2007/0026254.
- [14] Polini W. et Sorrentino L. ; IBEC, Tokyo, JSAE (2003).
- [15] Melamies I.A. ; Coating International **9** 2-8 (2008).
- [16] Gaur S. et Vergason G. ; SVC 44th Ann. Conf. Proceedings Philadelphia ; April 21-26 (2001).
- [17] Boudam M.K., Moisan M., Saoudi B., Popovici C., Gherardi N. et Massines F.; J. Phys. D. **39** 3494-3507 (2006).

- [18] Laroussi M., Minayeva O., Dobbs F.C. et Woods J. ; IEEE Nucl Plasma Sci Soc. **34** (4)1253-1256 (2006).
- [19] Laroussi M. dans « Low Temperature Plasmas. Fundamentals Technologies and Techniques » (2nd Edi.) ; Hippler R., Kersten H., Schidt M. and Shoennbach K.H. (Ed.) ; Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pages 821-836, (2008).
- [20] Laroussi M. ; Plasma Process. Polym. **2** 391-400 (2005).
- [21] Koulik P., Krapirina S., Satchenko A. et Samonov M. ; Le Vide **57** (303) 160-169 (2002).
- [22] Felts J.T. and Grubb A.D. ; J. Vac. Sci. Technol. **A10** (4) 1675 (1992).
- [23] Komada M., Oboshi T. et Ishimura K. ; 43rd Annual Technical Conference Proceedings of Society of Vacuum Coaters, 352, 2000.
- [24] Benmalek M. et Boubert Y. ; Brevet FR2712310 (1995).
- [25] Felts J.T. ; Journal of Plastic Film and Sheeting **9** (2) 139-158 (1993).
- [26] Benmalek, M. ; Symp. on Trends and New Applications of Thin Films, DGM Dresde (1993).
- [27] Benmalek, M. et Dunlop H. M. ; Surface and coatings technology **76-77** 821-826 (1995).
- [28] Premkumar P. A., Starostin S. A., Creatore M., de Vries H., Paffen R. M. J., Koenraad P. M. et van de Sanden M. C. M. ; Plasma Processes and Polymers **7** 635–639 (2010).
- [29] Koulik P., Begounov S. et Golovialinskii . ; Plasma Chem. Plasma Processing **19** (2) 311-326 (1999).
- [30] Benmalek M. et Jupin A. ; Brevet US2003/118760.
- [31] Fahland M., Kirchhoff V., et al. ; SVC Annual Technical Conference Proceedings (2000).
- [32] Schulz U. ; Applied Optics **45** (7) 1608-1618 (2006).
- [33] Etienne S. ; “Les verres à couches” ; Formation Nancy (2009).
- [34] Matthews A. ; J. Vac. Sci. Technol. **A 21** (5) S224-S231 (2003).
- [35] Coll B.F., Sathrum P., Aharonov R., Peyre J.P. et Benmalek M. ; 19th Int. Conf. Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF) San Diego 6-10 April (1992).
- [36] Lopez, S., Dunlop H.M., Benmalek M., Tourillon G., Wong M.-S. et Sproul W.D. ; Surface and Interface Analysis **25**: 827 (1996).
- [37] Koulik P., Samonov M. et Evguenia Z. ; Brevet US 2004/0115872.
- [38] Czeremuszkina G., Latrèche M., Wertheimer M.R. et A. S. da Silva Sobrinho A.S. ; Plasmas and Polymers **6** (1-2) 107-120 (2001).
- [39] Roca i Cabarrocas P. ; 1ères journée Québec- France ; 1-4 juin (2010).
- [40] ALBASINI F. ; Emballage digest **507** 40-44 (2006).
- [41] Allion A., Merlot M., Boulangé-Petermann L., Archambeau C., Choquet P. and Damasse J.-M. ; Plasma Processes and Polymers, 4: S374–S379 (2007).