

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 janvier 2007 (11.01.2007)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2007/003720 A1**

(51) Classification internationale des brevets :

**BOLJ 19/08** (2006.01) **C12Q 1/02** (2006.01)  
**BOIL 3/00** (2006.01) **C07B 47/00** (2006.01)  
**C07F 7/18** (2006.01) **GOIN 33/53** (2006.01)  
**C23C 16/513** (2006.01)

Eybens (FR). **GAILLARD, Frédéric** [FR/FR]; Rue des  
Tallifardières, F-38500 Voiron (FR). **FOUILLET, Yves**  
[FR/FR]; 17, Chemin des carrières, F-38340 Voreppe (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2005/001694

(74) Mandataires : **HECKE, Gérard** etc.; Cabinet Hecke,  
WTC Europole, 5, place Robert Schuman, BP 1537,  
F-38025 Grenoble Cedex 1 (FR).

(22) Date de dépôt international : 1 juillet 2005 (01.07.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR] ; 25,  
rue Leblanc, Immeuble "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, **BR**, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FT, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, **JP**, KE, KG,  
KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,  
PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,  
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW

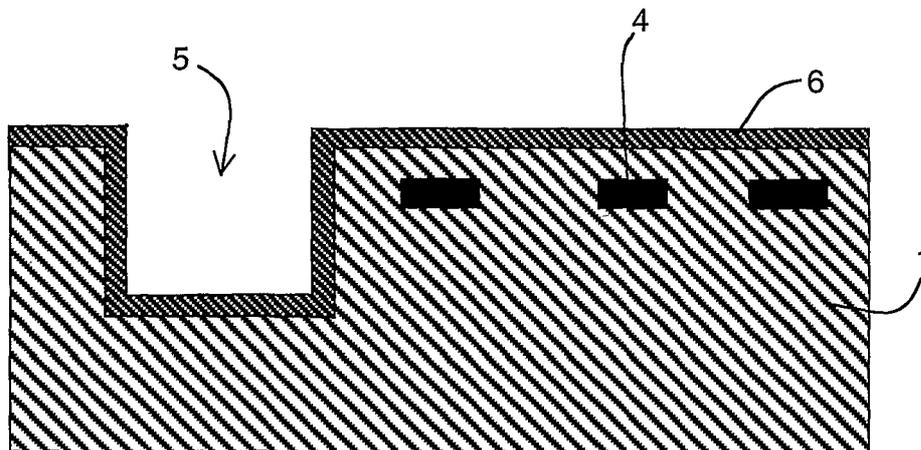
(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PLISSON-  
NIER, Marc** [FR/FR]; 2, Impasse des Camélias, F-38320

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: LOW WETTING HYSTERESIS HYDROPHOBIC SURFACE COATING, METHOD FOR DEPOSITING SAME, MICROCOMPONENT AND USE

(54) Titre : REVETEMENT DE SURFACE HYDROPHOBE ET A FAIBLE HYSTERESIS DE MOUILLAGE, PROCEDE DE DEPOT DUN TEL REVETEMENT, MICRO-COMPOSANT ET UTILISATION



(57) Abstract: The invention concerns a surface coating, preferably obtained by chemical vapour deposition, comprising at least one upper thin coat (6) consisting of a compound selected among  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  with x ranging between 1.4 and 2 and y ranging between 0.8 and 1.4 and  $\text{SiC}_x\text{Ny:H}$  with x ranging between 1.2 and 4 and y ranging between 0.6 and 0.8, so as to obtain a free surface with low wetting hysteresis. Such a hydrophobic surface coating (6) can be arranged on the free surface of a microcomponent comprising at least one substrate (1) provided with an array of electrodes (4) and particularly adapted for moving liquid drops by electrowetting on dielectric.

(57) Abrégé : Un revêtement de surface hydrophobe, de préférence réalisé par dépôt chimique en phase vapeur, comporte au moins une couche mince supérieure (6) constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  avec x compris entre 1,4 et 2 et y compris entre 0,8 et 1,4 et  $\text{SiC}_x\text{Ny:H}$  avec x compris entre 1,2 et 4 et y compris entre 0,6 et 0,8, de manière à obtenir une surface libre à faible hystérésis de mouillage. Un tel revêtement de surface hydrophobe (6) peut être disposé sur la surface libre d'un micro-composant comportant au moins un substrat (1) muni d'un réseau d'électrodes (4) et particulièrement adapté au déplacement de goutte de liquide par électromouillage sur diélectrique.

WO 2007/003720 A1



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

**Revêtement de surface hydrophobe et à faible hystérésis de mouillage, procédé de dépôt d'un tel revêtement, micro-composant et utilisation.**

**5      Domaine technique de l'invention**

L'invention concerne un revêtement de surface hydrophobe.

L'invention concerne également un procédé de dépôt d'un tel revêtement de surface, un micro-composant comportant au moins un substrat muni d'un réseau d'électrodes et dont une face est destinée à recevoir une goutte de liquide et l'utilisation d'un tel micro-composant.

**15     État de la technique**

Dans de nombreux domaines mettant en jeu des solutions aqueuses à analyser, tels que le domaine des analyses chimiques, biologiques, biochimiques et environnementales, le domaine médical ou le contrôle qualité, le développement des micro-technologies a permis de réaliser des micro-composants formant des laboratoires sur puces ou "lab-on-chip". De tels laboratoires sur puces permettent de miniaturiser les volumes de liquide à analyser, tout en augmentant la vitesse et la sensibilité des mesures. Ces micro-composants comportent généralement, des canaux ou des cavités qui peuvent générer des interactions entre les solutés et les parois des canaux ou des cavités ainsi que des phénomènes d'absorption d'entités réactives limitant les rendements de réaction ou formant des sources de contamination.

Il a, alors, été proposé de réaliser des micro-composants s'affranchissant des canaux ou des parois, en permettant à chaque goutte de liquide, disposée sur une surface libre d'un micro-composant, de former un micro-réacteur indépendant et de se déplacer librement d'un point à un autre de la surface libre. Un des modes de déplacement et/ou de manipulation des gouttes repose, par exemple, sur le principe d'électromouillage sur diélectrique, plus connu sous le nom anglo-saxon "Electrowetting-on-dielectric" (EWOD).

Le principe de l'électromouillage sur diélectrique consiste à déposer une goutte sur un substrat comportant un premier réseau d'électrodes et recouvert d'un revêtement isolant et hydrophobe. Un second réseau d'électrodes est disposé en regard du premier réseau, au-dessus de la goutte de manière à appliquer localement une tension entre deux électrodes des premier et second réseaux. De plus, la surface de la zone du revêtement où est appliquée la tension forme une capacité, elle se charge et attire la goutte en créant une force provoquant le mouvement ou l'étalement de la goutte. Il est, alors possible, de proche en proche, de déplacer des liquides et de les mélanger. Le principe de l'électromouillage est également utilisé dans des micro-composants comportant des canaux ou des cavités, pour faciliter, par exemple, le déplacement du liquide à l'intérieur du canal.

Cependant, le principe d'électromouillage nécessite que la surface libre sur laquelle est disposée la goutte soit très hydrophobe. L'hydrophobicité d'une surface est définie par l'angle de contact entre la surface et le ménisque d'une goutte d'eau disposée sur ladite surface. Plus la différence entre l'angle de contact à l'état initial, c'est-à-dire avant l'application de la force de déplacement ou d'étalement, et celui obtenu lorsque la force est appliquée, est grande, plus le déplacement est important. De plus, plus l'angle de contact, à l'état initial, est élevé, plus la force nécessaire au déplacement ou à l'étalement de la goutte est

faible. Ainsi, pour obtenir un déplacement significatif, il est, généralement nécessaire d'obtenir un angle de contact supérieur ou égal à 100°.

5 Le déplacement, la manipulation ou la déformation d'une goutte doit également être sensiblement réversible, c'est-à-dire que, lorsque l'on cesse d'appliquer la force provoquant le mouvement ou la déformation de la goutte, le système composé de la surface hydrophobe et de la goutte disposée sur ladite surface doit être dans un état le plus proche possible de l'état initial. Cette réversibilité dépend essentiellement d'un phénomène appelé hystérésis de mouillage, 10 dépendant lui-même de la densité, de l'uniformité d'épaisseur, de la rugosité et l'homogénéité chimique de la surface. L'hystérésis de mouillage d'une surface détermine, en effet, l'état du système, après l'application de la force d'étalement ou de déplacement, ce qui permet de déterminer si un deuxième étalement ou déplacement peut être réalisé. Cependant, les paramètres d'hydrophobicité et 15 d'hystérésis de mouillage étant liés, plus une surface est hydrophobe, moins l'hystérésis de mouillage a un effet important sur le déplacement de la goutte.

L'hystérésis de mouillage d'une surface ou hystérésis de mouillage-démouillage correspond, en effet, à un refus de mouiller une surface sèche, lorsque la goutte 20 glisse sur ladite surface, ce phénomène se traduisant alors par une augmentation de l'angle de contact du côté où la goutte avance, également appelé angle d'avancée  $\theta_a$ . De même, une surface préalablement mouillée tend à retenir la goutte, ce qui génère un angle de contact plus faible du côté où la goutte recule, également appelé angle de recul  $\theta_r$ . A titre d'illustration, les angles 25 d'avancée  $\theta_a$  et de recul  $\theta_r$  sont représentés à la figure 1 où un substrat 1 incliné comporte un revêtement de surface 2 hydrophobe sur lequel est disposé une goutte 3. Ainsi, on détermine l'hystérésis de mouillage du revêtement de surface 2 en mesurant l'écart entre l'angle maximum d'avancée  $\theta_{amax}$  et l'angle minimum

de recul  $\theta_{r\min}$ . Plus cet écart est important, plus l'hystérésis de mouillage du revêtement de surface est importante et plus la goutte d'eau se déplace difficilement. Généralement, dans le domaine de l'électromouillage sur diélectrique, il est souhaitable d'obtenir un revêtement de surface hydrophobe, ayant une hystérésis de mouillage inférieure ou égale à 15°.

Les revêtements hydrophobes utilisés pour former la surface libre des micro-composants adaptés à l'électromouillage sur diélectrique sont, généralement, composés de polymère fluoré liquide tel que le Téflon® commercialisé par la société DuPont. Or, bien que le Téflon® soit très hydrophobe, avec un angle de contact égal à 110°, sa valeur de constante diélectrique relative est de l'ordre de 2 et il présente un coefficient de claquage bas. Pour remédier à un coefficient de claquage bas, le revêtement de surface en Téflon® est généralement épais et la tension nécessaire pour déplacer une goutte est élevée. Par ailleurs, une couche mince diélectrique est disposée entre le revêtement en Téflon® et la surface du micro-composant, pour compenser la faible constante diélectrique du Téflon®. Enfin, le Téflon® présente l'inconvénient d'être généralement déposé à la touquette. Or, cette technique n'est applicable qu'aux surfaces parfaitement planes, ce qui limite l'utilisation d'un revêtement en Téflon® dans le domaine de l'électromouillage sur diélectrique.

Il a été proposé de remplacer le Téflon® par du Parylène car celui-ci peut être déposé par évaporation sous vide. Cette technique permet, en effet, d'obtenir un revêtement ayant une épaisseur relativement uniforme, quelle que soit la géométrie de la surface sur laquelle il est appliqué. De plus, le Parylène possède une constante diélectrique satisfaisante et une bonne résistance au claquage. Par contre, ce composé n'est pas suffisamment hydrophobe, l'angle de contact étant égal à 90°, et il comporte une trop grande hystérésis de

mouillage pour permettre son utilisation dans un dispositif utilisant le phénomène d'électromouillage sur diélectrique.

## 5 **Objet de l'invention**

L'invention a pour but d'obtenir un revêtement de surface hydrophobe remédiant aux inconvénients ci-dessus et ayant, plus particulièrement, une hystérésis de mouillage relativement faible, de préférence inférieure à 15° tout en conservant  
10 une bonne hydrophobicité et une constante diélectrique relative élevée.

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le revêtement de surface hydrophobe comporte au moins une couche mince supérieure constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  avec x compris entre 1,4 et 2 et y compris entre  
15 0,8 et 1,4 et  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  avec x<sup>1</sup> compris entre 1,2 et 1,4 et y<sup>1</sup> compris entre 0,6 et 0,8, de manière à obtenir une surface libre à faible hystérésis de mouillage.

Selon un développement de l'invention, la couche mince supérieure a une épaisseur inférieure ou égale à 1 micromètre.

20

Selon un mode de réalisation préférentiel, le revêtement de surface comporte une couche mince inférieure diélectrique.

Selon une autre caractéristique de l'invention, la couche mince inférieure a une  
25 constante diélectrique relative supérieure ou égale à 2.

L'invention a également pour but un procédé de dépôt d'un tel revêtement de surface, sur une face d'un micro-composant, facile à mettre en œuvre et

permettant d'obtenir un revêtement de surface ayant une épaisseur constante, quelle que soit la géométrie du micro-composant.

5 Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le procédé de dépôt consiste au moins à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur sur la face dudit micro-composant, pour former une couche mince supérieure constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  avec  $x$  compris entre 1,4 et 2 et  $y$  compris entre 0,8 et 1,4 et  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  avec  $x^1$  compris entre 1,2 et 1,4 et  $y^1$  compris entre 0,6 et 0,8, le dépôt chimique en phase vapeur étant réalisé au moyen d'un précurseur  
10 choisi parmi les organo-silanes.

Selon un développement de l'invention, le dépôt chimique en phase vapeur est un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma et, de préférence, réalisé en mode puisé.

15

L'invention a également pour but un micro-composant comportant au moins un substrat muni d'un réseau d'électrodes et dont une face est destinée à recevoir au moins une goutte de liquide capable de se déplacer et/ou de se déformer facilement et rapidement sur la face du micro-composant.

20

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que le micro-composant comporte un revêtement de surface selon l'invention et disposé sur la face du micro-composant de manière à ce que la surface libre du revêtement reçoive la goutte.

25

Un tel micro-composant peut alors être utilisé en appliquant successivement une tension aux différentes électrodes afin de déplacer la goutte disposée sur la surface libre du revêtement.

## Description sommaire des dessins

D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention  
5 donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

La figure 1 représente, en coupe, un substrat incliné comportant un revêtement de surface sur lequel est disposée une goutte.

10 Les figures 2 et 3 représentent les spectres infrarouges de deux composés  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$ , respectivement en conformation A et B.

Les figures 4 et 5 représentent graphiquement les hystérésis de mouillage de deux revêtements de surface composés de Téflon®, respectivement déposés à la tournette et par PECVD.

15 Les figures 6 et 7 représentent graphiquement les hystérésis de mouillage de deux revêtements de surface composés de  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$ , respectivement en conformation A et B et déposés par PECVD.

Les figures 8 et 9 représentent respectivement, en coupe et schématiquement, des premier et second revêtements de surface hydrophobes selon l'invention,  
20 disposés sur un micro-composant.

Les figures 10 à 17 représentent les différentes étapes de fabrication d'un micro-composant selon l'invention.

## 25 Description de modes particuliers de réalisation

Selon l'invention, un revêtement de surface hydrophobe comporte au moins une couche supérieure constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y:\text{H}$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ , avec x compris entre 1,4 et 2 et y compris entre 0,8 et 1,4 et avec x'

compris entre 1,2 et 1,4 et  $y'$  compris entre 0,6 et 0,8. De préférence, la couche mince supérieure a une épaisseur inférieure ou égale à 1 micromètre.

5 Par  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$ , on entend un composé choisi parmi les oxydes de silicium amorphes hydrogénés dopés par du carbone, la proportion atomique de carbone par rapport à la proportion atomique en oxygène correspondant au rapport  $x/y$ .

10 Par  $\text{SiC}_x\text{N}_{y'}\text{:H}$ , on entend un composé choisi parmi les nitrures de silicium amorphes hydrogénés dopés par du carbone, la proportion atomique de carbone par rapport à la proportion atomique en azote correspondant au rapport  $x'/y^1$ .

15 Un tel choix de composés, aptes à former la couche supérieure du revêtement de surface hydrophobe, est déterminé par la nature des liaisons chimiques présentes dans les composés. En effet,  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_{y'}\text{:H}$  comportent chacun, des liaisons chimiques de type  $\text{Si-CH}_3$ , c'est-à-dire les liaisons chimiques présentes entre un atome de silicium et un groupement  $-\text{CH}_3$ . Or, les liaisons de type  $\text{Si-CH}_3$  rendent la surface libre de la couche supérieure, particulièrement hydrophobe et lui confère une faible hystérésis de mouillage.  
20 Par ailleurs, l'atome d'oxygène ou l'atome d'azote, présent dans le composé, apporte à la couche mince une constante diélectrique relative élevée, de préférence supérieure ou égale à 2 et une bonne tenue au claquage. De plus, les composés choisis parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_{y'}\text{:H}$  sont biocompatibles, les  
25 couches minces constituées par de tels composés étant alors adaptées aux micro-composants utilisés dans le domaine médical ou biologique.

Dans un mode particulier de réalisation, le revêtement de surface est déposé sur la face d'un micro-composant, en formant au moins la couche mince

supérieure, sur la face du micro-composant. La formation de la couche mince supérieure est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur, au moyen d'un précurseur choisi parmi les organo-silanes. Le dépôt chimique en phase vapeur est, de préférence, un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, également appelé PECVD, et plus particulièrement en mode puisé. Le dépôt PECVD en mode puisé permet, en effet, de modifier la rugosité d'une surface et donc de diminuer, de manière significative, l'hystérésis de mouillage de la surface. Pour une couche mince supérieure en  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$ , le précurseur organo-silane est, par exemple, l'octaméthylcyclotétrasiloxane (OMCTS) et il est mélangé avec de l'hélium. Pour une couche mince supérieure en  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ , le précurseur organo-silane est, par exemple, le tétraméthylsilane (TMS), mélangé avec de l'azote.

Ainsi, à titre d'exemple, la couche mince supérieure est déposée sur la face d'un micro-composant disposé dans un dispositif de dépôt sous vide. Le dispositif de dépôt sous vide est, par exemple, une enceinte de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma excité par une décharge capacitive à 13,56 MHz. Un générateur basse fréquence ou radiofréquence permet alors de réaliser une décharge plasma au voisinage du micro-composant et le précurseur, mélangé avec de l'hélium ou de l'azote, est injecté dans l'enceinte, à pression réduite.

La réalisation d'un tel revêtement de surface permet, notamment, d'utiliser des technologies compatibles avec les techniques de la microélectronique, de réaliser des dépôts de revêtement sur de très grandes surfaces et de diminuer les étapes de fabrication d'un micro-composant adapté à l'électromouillage sur diélectrique. Par ailleurs, le dépôt chimique en phase vapeur permet de garantir une structure chimique particulière au composé de la couche mince supérieure, en formant notamment des liaisons chimiques de type  $\text{Si-CH}_3$ . De plus, le choix des composés formant la couche mince supérieure permet d'utiliser un procédé

de dépôt, facile à mettre en œuvre et permettant de réaliser un revêtement de surface ayant une épaisseur constante quelle que soit la géométrie du micro-composant, contrairement à d'autres composés utilisés pour le déplacement de liquide tel que le Téflon® . Ceci est particulièrement adapté aux micro-composants comportant une cavité ou un canal d'une profondeur de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur.

A titre de comparaison, l'angle de mouillage et l'hystérésis de mouillage ont été mesurés (figures 4 à 7) pour des revêtements de surface respectivement constitués :

- d'une couche mince en Téflon® déposée à la touquette (figure 4),
- d'une couche mince en Téflon® déposée par PECVD (figure 5),
- d'une couche mince en  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  déposée par PECVD au moyen d'un précurseur cyclique organo-silane permettant d'obtenir une conformation ou une structure chimique A du composé  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$ , notée  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (A) (figure 6)
- et d'une couche mince en  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  déposée par PECVD au moyen d'un précurseur cyclique organo-silane permettant d'obtenir une conformation ou une structure chimique B du composé  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$ , notée  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (B) et différente de la conformation A (figure 7).

Pour le composé  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (A), le dépôt est, par exemple, réalisé en introduisant, dans l'enceinte de dépôt, un mélange d'OMCTS et d'hélium. Le mélange est, préalablement réalisé dans une bouteille chauffée à 60°C, au moyen d'un système de bullage d'hélium dont le débit est de l'ordre de 0,2 litre par minute. Le mélange OMCTS/He est ensuite dilué dans de l'hélium, à un débit de 0,632  $\text{cm}^3/\text{min}$  pour être introduit dans l'enceinte. La puissance appliquée sur l'électrode générant le plasma est de 0,02W/ $\text{cm}^2$ , la distance

interélectrode est de 30mm, la pression à l'intérieur de l'enceinte est maintenue à 0,2mbar au cours du dépôt de la couche mince.

5 Pour le composé  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (B), le dépôt est, par exemple, réalisé en introduisant, dans l'enceinte de dépôt, un mélange d'OMCTS et d'hélium. Le mélange est, préalablement réalisé dans une bouteille chauffée à  $60^{\circ}\text{C}$ , au moyen d'un système de bullage d'hélium dont le débit est de l'ordre de 0,4 litre par minute. Le mélange OMCTS/He est ensuite dilué dans de l'hélium, à un débit de 0,273  $\text{cm}^3/\text{min}$  pour être introduit dans l'enceinte. La puissance  
10 appliquée sur l'électrode générant le plasma est de  $0,81 \text{ W}/\text{cm}^2$ , la distance interélectrode est de 15mm et la pression à l'intérieur de l'enceinte est maintenue à 0,2mbar au cours du dépôt de la couche mince.

15 Les couches minces en  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (A) et  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (B) ont une épaisseur de 1 micromètre.

Les conformations A et B de  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  sont déterminées par spectroscopie infrarouge (FTIR), respectivement illustrées aux figures 2 et 3. L'analyse des spectres infrarouges permet d'obtenir des informations qualitatives et semi-quantitatives sur la nature des liaisons chimiques présentes dans les composés  
20  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (A) et  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (B). En effet, chaque pic d'absorption du spectre IR se produit à un nombre d'onde correspondant à un mode de vibration propre à une liaison chimique particulière. Ainsi, le tableau 1 ci-dessous indique, pour chaque pic d'absorption des figures 2 et 3, le mode de vibration correspondant.

Tableau 1

Référence d'un pic d'absorption	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Mode de vibration – Liaison correspondante
1	800	$\partial_r$ CH <sub>3</sub> dans Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2	840	$\partial_r$ CH <sub>3</sub> dans Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
3	890	$\nu$ SiH
4	1020	$\nu_a$ SiOSi linéaire
5	1080	$\nu$ SiOSi cyclique
6	1130	$\nu$ SiOC dans SiOCH <sub>3</sub>
7	1250-1270	$\partial_s$ CH <sub>3</sub> dans Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3/2/1</sub>
8	2165	$\nu_s$ SiH
9	2875	$\nu_s$ CH dans CH <sub>2</sub>
10	2905	$\nu_s$ CH dans CH <sub>3</sub>
11	2960	$\nu_s$ CH dans CH <sub>3</sub>

A la figure 2, on constate que le spectre infrarouge du composé SiC<sub>1,6</sub>O<sub>1,2</sub>:H (A) comporte deux pics 1 et 7 correspondant à la liaison de type -Si-CH<sub>3</sub> comprise dans les groupements -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Par ailleurs, il comporte des pics 4, 5 et 6 correspondant à la liaison chimique de type -Si-O-. Selon le tableau 1, 58,6% des liaisons chimiques -Si-O- sont présentes sous la forme -Si-O-Si-cyclique (pic 5) correspondant à la structure cyclique du précurseur utilisé pour réaliser le dépôt chimique en phase vapeur, 21,2% des liaisons chimiques -Si-O- sont présentes sous la forme -Si-O-Si linéaires correspondant à l'ouverture des cycles du précurseur (pic 4) et 20,2% des liaisons -Si-O-Si sont présentes sous la forme de -Si-O-C- du groupement Si-O-CH<sub>3</sub> (pic 6).

A la figure 3, on constate que le composé SiC<sub>1,6</sub>O<sub>1,2</sub>:H (B) est beaucoup plus réticulé que le composé SiC<sub>1,6</sub>O<sub>1,2</sub>:H (A), le nombre de groupements -CH<sub>3</sub> (pics 1 et 7) étant plus faible que dans le composé SiC<sub>1,6</sub>O<sub>1,2</sub>:H (A). A la place des groupements CH<sub>3</sub>, le composé SiC<sub>1,6</sub>O<sub>1,2</sub>:H (B) comporte des groupements de

type  $C_xH_y$  (pics 2 et 3). Par ailleurs, la répartition structurale des liaisons de type -Si-O- est très différente de celle du composé  $SiC_{1,6}O_{1,2}:H$  (A). Ainsi, 39,7% des liaisons -Si-O- sont présentes sous la forme -Si-O-Si- linéaires (pic 4), 36,15% sont sous la forme -Si-O-Si- cyclique (pic 5) et 24,15% sont sous la forme -Si-O-C- comprise dans le groupement  $Si-O-CH_3$ . Le composé  $SiC_{1,6}O_{1,2}:H$  (B) comporte également des groupements -Si-H (pics 3 et 8) qui ne sont pas présents dans le composé  $SiC_{1,6}O_{1,2}:H$  (A).

Les figures 4 à 7 correspondent à des graphiques mesurant l'angle de contact ( $\theta_c$  en °) en fonction du diamètre (en mm) d'une goutte d'eau déposée sur la surface des quatre revêtements correspondants. Les angles de contact sont mesurés au moyen d'une caméra, en utilisant un système de dépose de goutte d'eau sur la surface du revêtement. A titre d'exemple, le système utilisé est un système automatisé commercialisé par la société Kruss, sous le nom de Drop Shape analysis système DSA 10mk2, permettant non seulement de mesurer l'angle de contact mais aussi l'hystérésis de mouillage en augmentant et en diminuant le volume de la goutte. Une série de mesure permet alors de visualiser le phénomène d'hystérésis de mouillage pour chaque type de revêtement (Téflon,  $SiC_{1,6}O_{1,2}:H$  (A) et  $SiC_{1,6}O_{1,2}:H$  (B)) et de déterminer, pour chacun, l'angle de contact caractérisant l'hydrophobicité et l'hystérésis de mouillage. Les résultats sont donnés dans le tableau 2 ci-dessous.

**Tableau 2**

	Angle de contact ( $\theta_c$ en °)	Hystérésis ( $\theta_r - \theta_a$ )
Téflon – Tournette	120°	12,2°
Téflon – PECVD	115°	25°
$SiC_{1,6}O_{1,2}:H$ (A) de 1 $\mu m$ d'épaisseur – PECVD	107°	4,5
$SiC_{1,6}O_{1,2}:H$ (B) de 1 $\mu m$ d'épaisseur – PECVD	100°	9,5

On constate ainsi que bien que l'hydrophobicité des composés  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (A) et  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (B) soit légèrement inférieure à celle des revêtements en Téflon, elle reste, cependant, élevée, l'angle de contact étant supérieur à  $100^\circ$ . Par contre, l'hystérésis de mouillage des composés  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (A) et  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (B) est beaucoup plus faible que celui des revêtements en Téflon. Par ailleurs, le composé  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (A) présente des caractéristiques d'hydrophobicité et d'hystérésis de mouillage plus adaptées au domaine de l'électromouillage sur diélectrique que le composé  $\text{SiC}_{1,6}\text{O}_{1,2}:\text{H}$  (B).

De la même manière, l'angle de mouillage et l'hystérésis de mouillage d'un composé de type  $\text{SiC}_{1,3}\text{N}_{0,7}:\text{H}$  a été mesuré. L'angle de mouillage est de l'ordre de  $92^\circ$  et l'hystérésis est de  $9^\circ$ . Pour le composé  $\text{SiC}_{1,3}\text{N}_{0,7}:\text{H}$ , le dépôt est, par exemple, réalisé en introduisant, dans l'enceinte de dépôt, du TMS dont le débit est de  $2\text{cm}^3/\text{min}$  dilué avec de l'azote dont le débit est de  $1\text{l}/\text{min}$ . La puissance appliquée sur l'électrode générant le plasma est de  $300\text{W}$  et la pression à l'intérieur de l'enceinte est maintenue à  $0,5\text{mbar}$  au cours de l'étape de dépôt.

De tels revêtements de surface peuvent être disposés sur la face d'un micro-composant. Ainsi, dans un mode particulier de réalisation représenté à la figure 8, un micro-composant comporte un substrat 1 dont une face est destinée à recevoir au moins une goutte de liquide. Le substrat 1 est muni d'un réseau d'électrodes 4 enterrées à l'intérieur du substrat et d'une cavité 5. Le substrat est recouvert d'un revêtement de surface formé par une couche mince supérieure 6 constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y:\text{H}$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_y:\text{H}$ . La surface libre de la couche mince supérieure 6 est destinée à recevoir la goutte de liquide, de manière à déplacer celle-ci, par exemple depuis la zone du revêtement recouvrant la cavité 5 vers une autre zone du revêtement.

Pour augmenter la constante diélectrique relative du revêtement de surface, une couche mince inférieure diélectrique 7 peut être disposée sous la couche mince supérieure 6, comme représenté à la figure 9. La couche mince inférieure 7 est, de préférence, déposée sur la face du micro-composant, avant la couche mince supérieure 6, soit par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD), soit par pulvérisation magnétron. L'épaisseur de la couche mince inférieure 7 est, de préférence inférieure ou égale à 5 micromètres et la constante diélectrique relative est, de préférence, supérieure ou égale à 2. Plus particulièrement, la couche mince inférieure 7 est, par exemple, constituée d'un composé choisi parmi le groupe comprenant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{SiCN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ . et  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ . A titre d'exemple, le dépôt PECVD de la couche mince inférieure est, par exemple, réalisé sous excitation radiofréquence (RF) avec un précurseur de type  $\text{SiH}_4/\text{N}_2\text{O}$  tandis que la pulvérisation magnétron peut être réalisée avec une cible en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Une telle couche mince inférieure 7 permet de renforcer la constante diélectrique relative du revêtement de surface et augmente encore la tenue au claquage.

Dans un mode particulier de réalisation illustré aux figures 10 à 16, un micro-composant est réalisé à partir d'un substrat 1 tel que représenté à la figure 10 et composé, par exemple de verre, de silice, de polycarbonate ou de silicium recouvert d'une couche isolante telle que l'oxyde de silicium. Un réseau d'électrodes 4 connectées à des plots 8 est ensuite formé à la surface du substrat 1 (figure 12), en déposant préalablement une couche mince métallique 9 (figure 11) à la surface du substrat 1 puis en la structurant par photolithographie. La couche mince métallique 9 peut être, par exemple, en or, en aluminium, en titane, en platine ou en oxyde d'indium et d'étain et son épaisseur est, de préférence, de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$  à  $2 \mu\text{m}$ .

De tels micro-composants peuvent être utilisés pour déplacer une goutte disposée sur la surface libre du revêtement, en appliquant successivement une tension aux différentes électrodes.

- 5 Le substrat 1 muni du réseau d'électrodes 4 est ensuite recouvert d'une couche mince inférieure 7 (figure 13) telle qu'une couche d'oxyde de silicium ou une couche de nitrure de silicium, d'une épaisseur de 0,1  $\mu\text{m}$  à 5  $\mu\text{m}$ . La couche mince inférieure 7 est ensuite gravée localement, au niveau des plots 8 pour réaliser la reprise de contact électrique (figure 14). Ainsi, la gravure localisée
- 10 permet de libérer sélectivement une partie seulement de la surface des plots 8 et le reste de la face libre du micro-composant, constitué par les zones non libérées des plots 8, la surface libre du substrat 1 et les électrodes 4, reste recouvert par la couche mince inférieure 7.
- 15 Une couche en résine photosensible telle que la résine SU8 est, ensuite, déposée sur la face libre du micro-composant et elle est structurée par photolithographie, de manière à former des parois (ou motifs) 10 (figure 15) qui peuvent, par exemple, être utilisées comme parois d'un canal ou d'une cavité, dans un composant micro-fluidique. Les parois (ou motifs) 10 ont, par exemple,
- 20 une épaisseur comprise entre quelques dizaines de micromètres et quelques centaines de micromètres.

Une couche mince supérieure 6, d'une épaisseur comprise entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$ , et avantageusement d'une épaisseur de 1  $\mu\text{m}$ , est ensuite déposée, par dépôt

25 PECVD, sur la totalité de la surface libre du micro-composant (figure 16). Elle est constituée par un matériau choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ . Ainsi, la couche mince supérieure 6, formant le revêtement de surface hydrophobe et à faible hystérésis, recouvre totalement la couche mince inférieure 7 ainsi que la

partie libre des plots 8 et l'ensemble des parois 10. Le substrat peut ensuite être découpé de manière à former des puces individuelles, connectées électriquement.

- 5 Selon une variante de réalisation représentée à la figure 17, le micro-composant représenté à la figure 16 peut comporter un capot 11 reposant sur les parois 10, de manière à former un canal ou une cavité. Le capot 11 comporte alors une couche mince 12 hydrophobe, une couche conductrice 13 et une couche de protection 14, par exemple en polycarbonate, en verre ou en silicium. La couche
- 10 mince hydrophobe 12 est, de préférence, constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{CyH}$  et  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  et la couche conductrice 13 peut être en or, en aluminium, en titane, en platine ou en oxyde d'indium et d'étain. La couche hydrophobe 12 forme, alors un second revêtement de surface délimitant la paroi supérieure du canal ou de la cavité, de sorte que la totalité des parois du canal
- 15 ou de la cavité est hydrophobe et à faible hystérésis de mouillage.

- Selon l'invention, la couche supérieure d'un revêtement de surface est constituée par une sélection particulière de composés choisis parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  avec x compris entre 1,4 et 2 et y compris entre 0,8 et 1,4 et  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  avec x<sup>1</sup>
- 20 compris entre 1,2 et 1,4 et y<sup>1</sup> compris entre 0,6 et 0,8. Cette sélection permet d'obtenir un revêtement qui est, à la fois hydrophobe et à faible hystérésis de mouillage, contrairement à d'autres composés déjà connus. A titre d'exemple, la demande de brevet EP-A-0289402 décrit, de manière générale, un revêtement protecteur en composé inorganique du type  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{O}_z\text{H}_t$ , avec x compris entre 0
- 25 et 5 et plus particulièrement entre 0,3 et 1, y compris entre 0 et 0,8 et plus particulièrement entre 0,5 et 0,8, z compris entre 0 et 2,5 et plus particulièrement entre 1,3 et 2 et t compris entre 0 et 1,2 et plus particulièrement entre 0,6 et 1. Ce composé inorganique est obtenu par traitement avec un plasma et il est destiné à recouvrir un substrat polymère transparent, en

particulier pour la protection mécanique et anti-statique de vitrages, écrans ou supports optiques. Le composé choisi pour constituer la couche supérieure d'un revêtement de surface selon l'invention se différencie du revêtement décrit dans la demande de brevet EP-A-0289402 dans la mesure où le domaine des proportions en carbone, oxygène ou azote et hydrogène selon l'invention est étroit par rapport à celui décrit dans la demande de brevet EP-A-0289402, il est également éloigné du mode de réalisation préféré décrit dans la demande de brevet EP-A-0289402. La sélection des proportions en oxygène ou en azote et en carbone est réalisée non pas de manière arbitraire mais dans le but d'obtenir un revêtement hydrophobe et à faible hystérésis de mouillage.

Par ailleurs, dans l'article "Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification" (Thin, Solid Films 377-378 (2000) 109-114), F. Benitez et al. étudient les revêtements à base d'hexaméthylsiloxane (HMDSO) polymérisé par plasma (PPHMDSO) dans le but d'améliorer la protection contre la corrosion des substrats en verre recouverts d'une couche en aluminium. Les revêtements étudiés sont obtenus à partir de différents mélanges de gaz constitués de vapeur de monomère HMDSO et d'oxygène ou bien en déposant un monomère pur et en réalisant une oxydation après dépôt, par traitement plasma et des mesures de l'angle de contact d'un film réalisé dans ces différentes conditions sont rapportées. Le seul cas où l'angle de contact est supérieur à 100° est celui où la pression relative en oxygène est nulle. Par ailleurs, l'analyse des pics IR relatifs aux groupements -CH<sub>3</sub> indique qu'il ne reste aucune liaison -CH<sub>3</sub> au-delà de 35% en oxygène dans le plasma. Cependant, F. Benitez et al. ne mentionnent pas la teneur en carbone ni les proportions spécifiques en oxygène ou en azote, et en hydrogène, qu'il faudrait utiliser pour obtenir un revêtement qui serait non seulement hydrophobe mais également à faible hystérésis de mouillage.

## Revendications

1. Revêtement de surface hydrophobe caractérisé en ce qu'il comporte au moins  
5 une couche mince supérieure (6, 12) constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  avec  $x$  compris entre 1,4 et 2 et  $y$  compris entre 0,8 et 1,4 et  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$  avec  $x$  compris entre 1,2 et 1,4 et  $y$  compris entre 0,6 et 0,8, de manière à obtenir une surface libre à faible hystérésis de mouillage.
- 10 2. Revêtement de surface selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche mince supérieure (6, 12) a une épaisseur inférieure ou égale à 1 micromètre.
- 15 3. Revêtement de surface selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le revêtement de surface comporte une couche mince inférieure diélectrique (7).
4. Revêtement de surface selon la revendication 3, caractérisé en ce que la  
20 couche mince inférieure (7) a une épaisseur inférieure ou égale à 5 micromètres.
5. Revêtement de surface selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que la couche mince inférieure (7) a une constante diélectrique relative supérieure ou égale à 2.
- 25 6. Revêtement de surface selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que la couche mince inférieure (7) est constituée d'un composé choisi parmi le groupe comprenant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiN}$ ,  $\text{SiCN}$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ , et  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ .

7. Procédé de dépôt d'un revêtement de surface selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, sur une face d'un micro-composant, caractérisé en ce qu'il consiste au moins à réaliser un dépôt chimique en phase vapeur sur la face dudit micro-composant, pour former une couche mince supérieure (6, 12) constituée par un composé choisi parmi  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$  avec x compris entre 1,4 et 2 et y compris entre 0,8 et 1,4 et  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ , avec x<sup>1</sup> compris entre 1,2 et 1,4 et y' compris entre 0,6 et 0,8, le dépôt chimique en phase vapeur étant réalisé au moyen d'un précurseur choisi parmi les organo-silanes.
- 5
- 10 8. Procédé de dépôt selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dépôt chimique en phase vapeur est un dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma.
9. Procédé de dépôt selon la revendication 8, caractérisé en ce que le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma est réalisé en mode puisé.
- 15
10. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la couche mince supérieure (6, 12) étant en  $\text{SiC}_x\text{O}_y\text{:H}$ , le précurseur organo-silane est constitué par l'octaméthylcyclotétrasiloxane et il est mélangé avec de l'hélium.
- 20
11. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que la couche mince supérieure (6, 12) étant en  $\text{SiC}_x\text{N}_y\text{:H}$ , le précurseur organo-silane est constitué par le tétraméthylsilane et il est mélangé avec de l'azote.
- 25
12. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce qu'il consiste à déposer sur la face dudit micro-composant, avant la couche mince supérieure (6, 12), une couche mince inférieure diélectrique (7), par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou par pulvérisation magnétron.

13. Micro-composant comportant au moins un substrat (1) muni d'un réseau d'électrodes (4) et dont une face est destinée à recevoir au moins une goutte de liquide, micro-composant caractérisé en ce qu'il comporte un revêtement de surface selon l'une des revendications 1 à 6, disposé sur la face du micro-composant de manière à ce que la surface libre du revêtement reçoive la goutte.
14. Utilisation du micro-composant selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'une tension est appliquée successivement aux différentes électrodes afin de déplacer la goutte disposée sur la surface libre du revêtement.

1/6

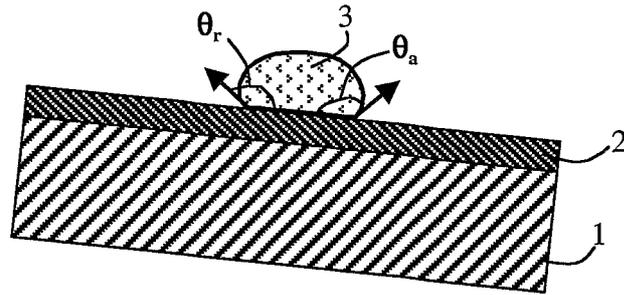


Fig. 1

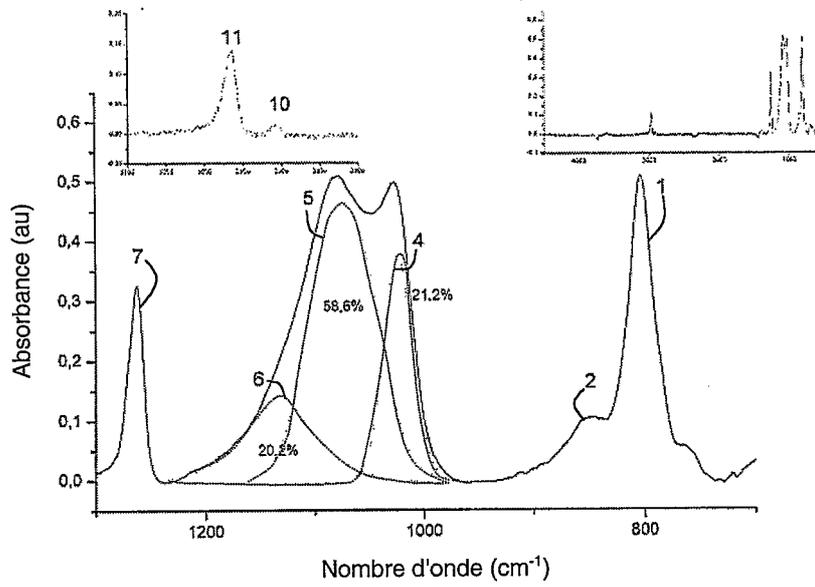


Fig. 2

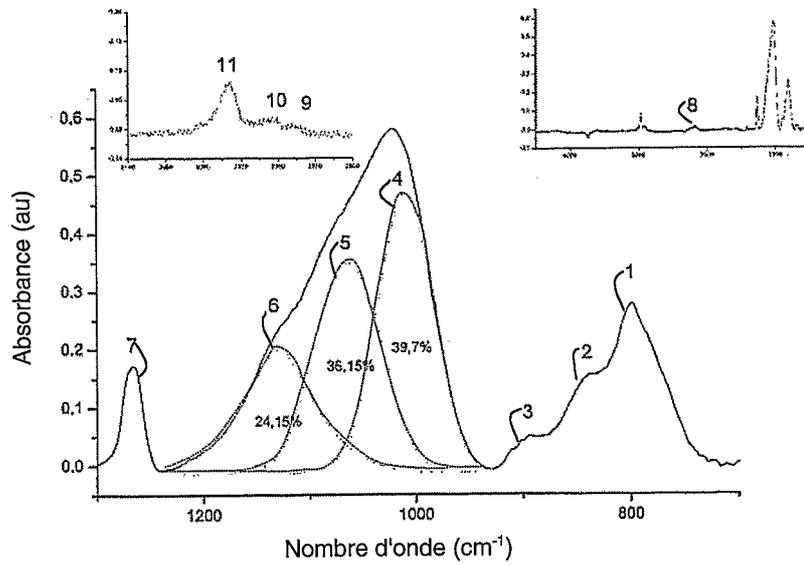


Fig. 3

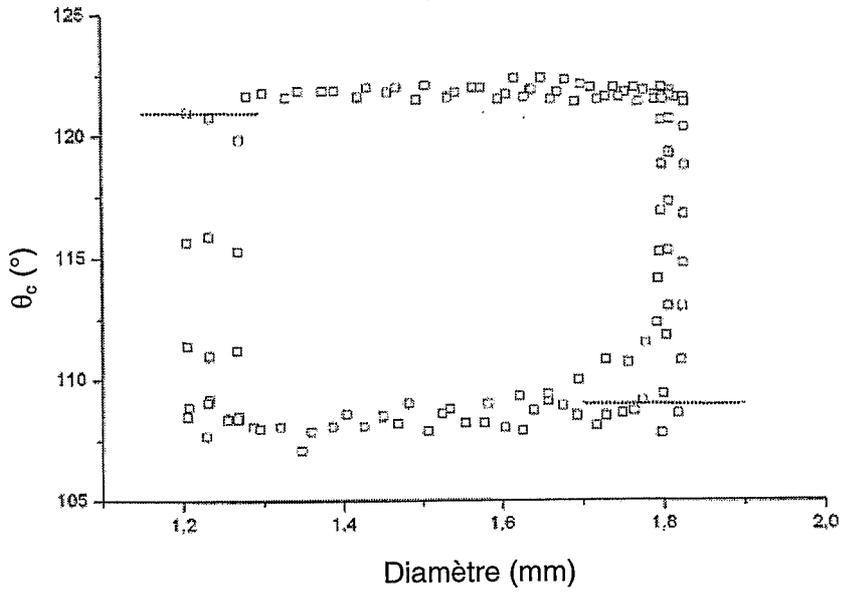


Fig. 4

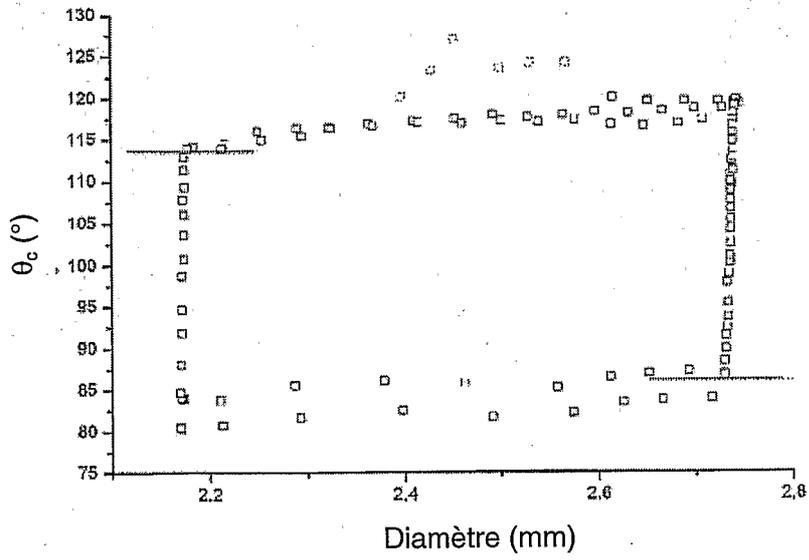


Fig. 5

3/6

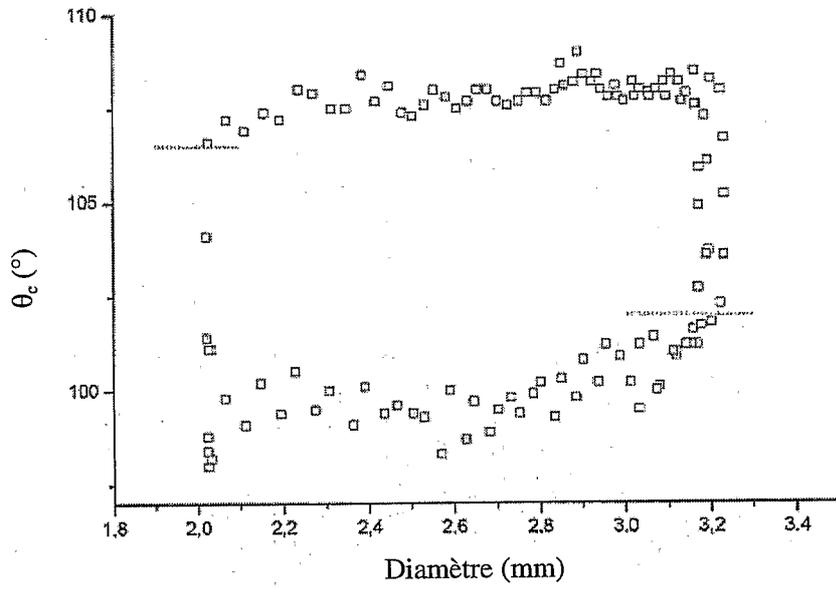


Fig. 6

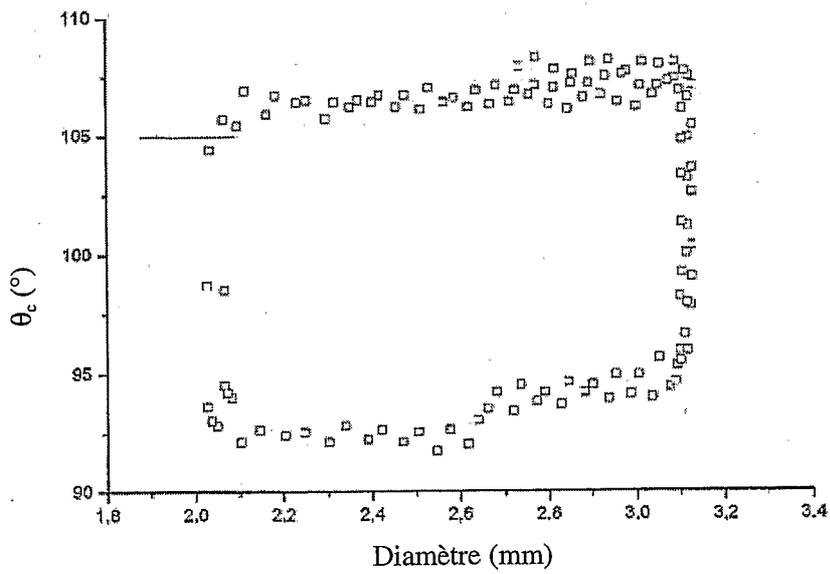


Fig. 7

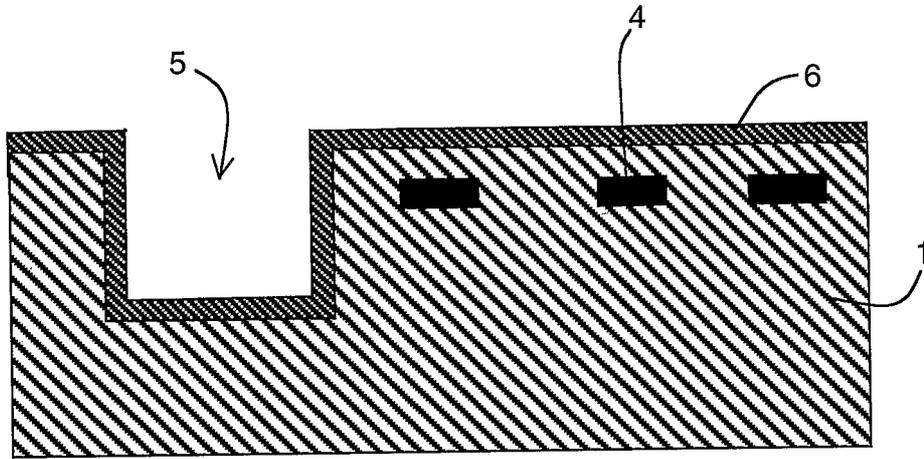


Fig. 8

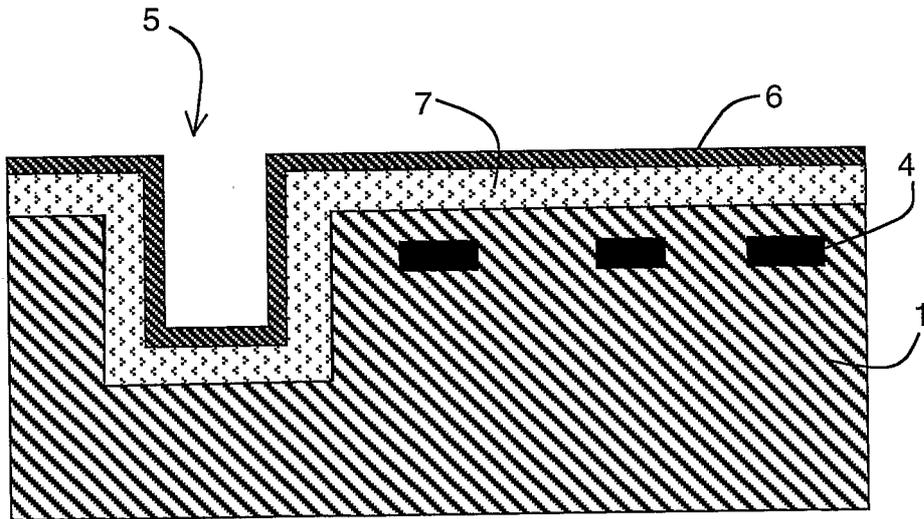


Fig. 9

5/6



Fig. 10



Fig. 11

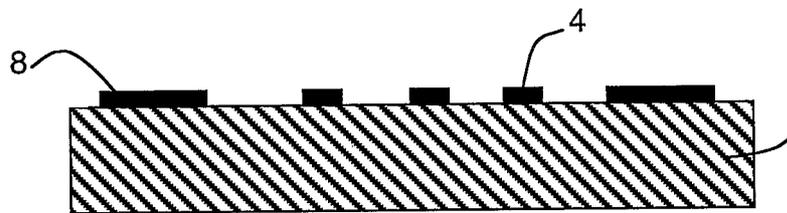


Fig. 12

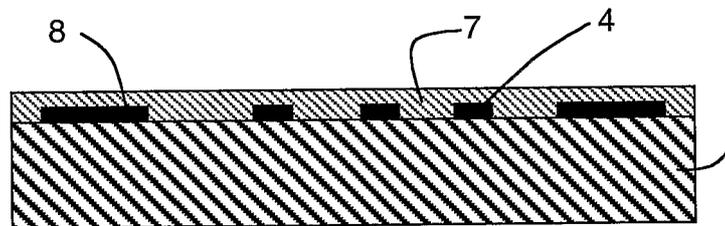


Fig. 13

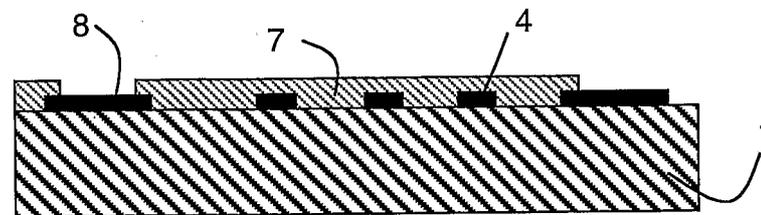


Fig. 14

6/6

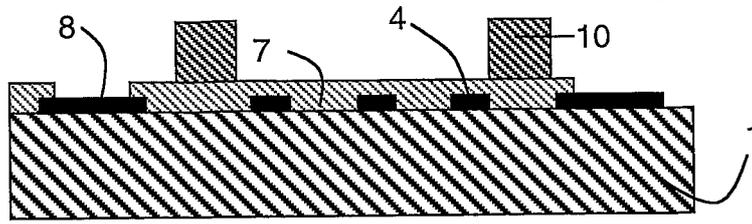


Fig. 15

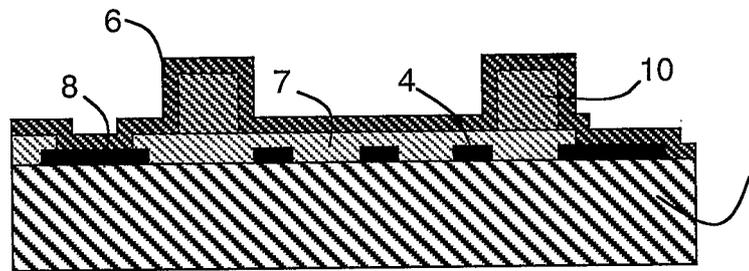


Fig. 16

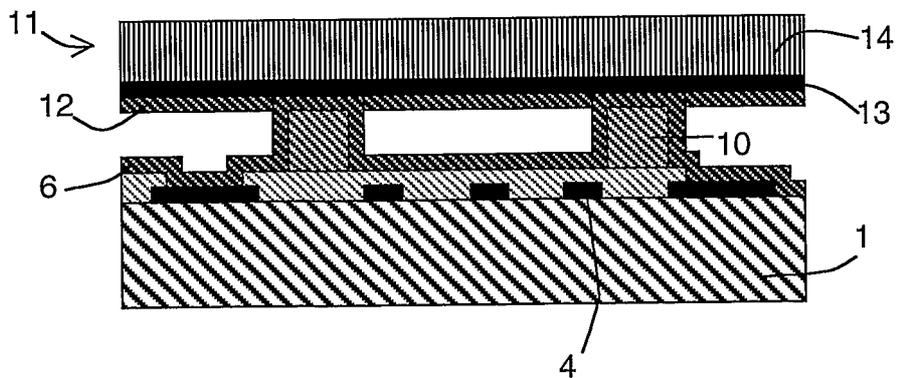


Fig. 17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
P|| /FR2005/001694

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 B01J19/08 B01L3/00 C07F7/18 C23C16/513 C12Q1/02  
 C07B47/00 G01N33/53

According to International Patent Classification (IPC) into both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 7 C09D C08J B05D C12N G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and where practical, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	BENITEZ F ET AL: "Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 377-378, 1 December 2000 (2000-12-01), pages 109-114, XP004226677 ISSN: 0040-6090 the whole document	1,7,8,10
A	EP 0 289 402 A (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROC) 2 November 1988 (1988-11-02) page 2, line 30 - line 35; claims 1-12 page 3, line 9 - line 14 page 3, line 38 - line 49	1,7,8,10

Further documents are listed in the continuation of box C  Patent family members are listed in annex

° Spécial catégories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O1" document referring to an oral disclosure use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  7 November 2005	Date of mailing of the international search report  18/11/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL- 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo ni, Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Veronesi , S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/001694

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 718 967 A (HU ET AL) 17 February 1998 (1998-02-17) d aims 1,4,5 ,11 -----	1,7,8,10
A	HEGEMANN D ET AL: "Improving the adhesion of siloxane-based plasma coatings on polymers with defined wetting properties" CAPLUS, 23 April 2003 (2003-04-23), XP002326575 abstract -----	1,7,10
A	US 4 243 692 A (SCHOLZE ET AL) 6 January 1981 (1981-01-06) daim 1 -----	1
A	WO 97/12966 A (CORNING INCORPORATED) 10 April 1997 (1997-04-10) daims 1-22 -----	1
A	EP 1 011 298 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 21 June 2000 (2000-06-21) paragraphs '0010!, '0014!, '0017!; daims 1-18 -----	1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PP/FR2005/001694

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0289402	A	02-11-1988	DE 3875786 D1	17-12-1992
			DE 3875786 T2	25-03-1993
			ES 2052754 T3	16-07-1994
			FR 2614317 A1	28-10-1988
			WO 8808439 A1	03-11-1988
			JP 5500069 T	14-01-1993
			US 5093152 A	03-03-1992
US 5718967	A	17-02-1998	NONE	
US 4243692	A	06-01-1981	DE 2758414 A1	12-07-1979
			FR 2413415 A1	27-07-1979
			GB 2018803 A	24-10-1979
WO 9712966	A	10-04-1997	AU 7514296 A	28-04-1997
			EP 0853664 A1	22-07-1998
			JP 11513254 T	16-11-1999
EP 1011298	A	21-06-2000	CN 1274516 A	22-11-2000
			WO 9959386 A1	18-11-1999
			JP 3606047 B2	05-01-2005
			JP 11330666 A	30-11-1999
			US 6733868 B1	11-05-2004

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

P<sup>^</sup>FR2005/001694

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>					
CIB 7	B01J19/08	B01L3/00	C07F7/18	C23C16/513	C12Q1/02
	C07B47/00	G01N33/53			

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

## B DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C09D C08J B05D C12N G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porte la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal , WPI Data

## C DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cites, avec le cas échéant l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	<p>BENITEZ F ET AL: "Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification"</p> <p>THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, vol. 377-378, 1 décembre 2000 (2000-12-01), pages 109-114, XP004226677</p> <p>ISSN: 0040-6090</p> <p>le document en entier</p> <p style="text-align: center;">----- - / -</p>	1,7,8,10

Voir la suite du cadra C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cites

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur mais publié a la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cite pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant a une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement a la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas a l'état de la technique pertinent, mais cite pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date a laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 novembre 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/11/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P B 581 8 Patentlaan 2  
NL -2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo ni,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veronesi , S

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2005/001694

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
A	EP 0 289 402 A (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROC) 2 novembre 1988 (1988-11-02) page 2, ligne 30 - ligne 35; revendications 1-12 page 3, ligne 9 - ligne 14 page 3, ligne 38 - ligne 49 -----	1,7, 8,10
A	US 5 718 967 A (HU ET AL) 17 février 1998 (1998-02-17) revendications 1,4,5,11 -----	1,7, 8,10
A	HEGEMANN D ET AL: "Improving the adhésion of siloxane-based plasma coatings on polymers with defined wetting properties" CAPLUS, 23 avril 2003 (2003-04-23), XP002326575 abrégé -----	1,7,10
A	US 4 243 692 A (SCHOLZE ET AL) 6 janvier 1981 (1981-01-06) revendication 1 -----	1
A	WO 97/12966 A (CORNING INCORPORATED) 10 avril 1997 (1997-04-10) revendications 1-22 -----	1
A	EP 1 011 298 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 21 juin 2000 (2000-06-21) alinéas '0010!', '0014!', '0017!; revendications 1-18 -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Henseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

P(WFR2005/001694)

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 0289402	A	02-11-1988	DE	3875786	D1	17-12-1992
			DE	3875786	T2	25-03-1993
			ES	2052754	T3	16-07-1994
			FR	2614317	A1	28-10-1988
			WO	8808439	A1	03-11-1988
			JP	5500069	T	14-01-1993
			US	5093152	A	03-03-1992
-----						
US 5718967	A	17-02-1998	AUCUN			
-----						
US 4243692	A	06-01-1981	DE	2758414	A1	12-07-1979
			FR	2413415	A1	27-07-1979
			GB	2018803	A	24-10-1979
-----						
WO 9712966	A	10-04-1997	AU	7514296	A	28-04-1997
			EP	0853664	A1	22-07-1998
			JP	11513254	T	16-11-1999
-----						
EP 1011298	A	21-06-2000	CN	1274516	A	22-11-2000
			WO	9959386	A1	18-11-1999
			JP	3606047	B2	05-01-2005
			JP	11330666	A	30-11-1999
			US	6733868	B1	11-05-2004
-----						