

Université de Montréal

Fabrication de motifs polymères de surface par déposition sélective

Par
Eve Bélisle

Département de chimie
Faculté des Arts et des Sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures en vue de
l'obtention du grade de maîtrise en sciences (M. Sc.) en chimie

Août 2004

© Eve Bélisle, 2004



QD

3

U54

2005

v. 004

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé

Fabrication de motifs polymères de surface par déposition sélective

Présenté par
Eve Bélisle

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Pr. C. Géraldine Bazuin
Président-rapporteur

Pr. Antonella Badia
Directrice de recherche

Pr. Robert E. Prud'homme
Membre du jury

RÉSUMÉ

Les nanomatériaux présentent des propriétés uniques et parfois nouvelles. De minces films de polyélectrolytes peuvent être obtenus par la technique de dépôt couche par couche. Il est aussi possible de former des domaines de thiols chargés de quelques nanomètres à l'aide de la technique « Dip Pen Nanolithography ». Cette technique utilise la pointe d'un microscope à force atomique pour déposer des molécules à la surface d'un échantillon. Le but de ce projet est de combiner ces deux méthodes afin de créer des nanostructures polymères où la taille et l'épaisseur sont contrôlées. Ces structures pourraient être utilisées en photolithographie.

La formation de multicouches des polyélectrolytes chlorure de poly(diallyldiméthyl ammonium) (PDAC) et poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS) sur des monocouches auto-assemblées (SAMs) de thiols sur de l'or est d'abord analysée par spectroscopie de résonance des plasmons de surface. Aussi, le dépôt sélectif des polyélectrolytes sur des domaines de thiols générés par micro-impression est étudié. Ensuite, des nanoparticules d'or entourées d'ions citrate négativement chargées sont déposées sur les microstructures polymères [(PDAC/PSS)₅PDAC]. Pour terminer, des motifs de MUA sont créés sur des substrats d'or par la technique « Dip Pen Nanolithography ». La taille des nanodomains est fonction de la température, du taux d'humidité et du temps de contact entre la pointe et le substrat. La dernière étape présente les essais de création de nanostructures polymères sur lesquelles sont déposées des nanoparticules d'or.

Mots clés : Dip Pen Nanolithography, microscope à force atomique, multicouches polyélectrolytes, spectroscopie de résonance des plasmons de surface, micro-impression

ABSTRACT

Nanomaterials exhibit unique and often new properties. Layer-by-layer deposition of oppositely charged polymers can be used to obtain thin organic films with a precision of the order of the nanometer. Also, Dip Pen Nanolithography with an organic ink-coated AFM tip can be used to create nanometer scale patterns of charged thiols on gold. The goal of this project is to combine those two techniques to create polymer nanostructures. Photolithography is a possible application of these structures.

The formation and growth of polyelectrolyte multilayers of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAC) and sodium poly(styrene sulfonate) (PSS) onto gold surfaces modified with self-assembled alkylthiol monolayers presenting different endgroups were analyzed by surface plasmon resonance spectroscopy.

The selectivity of deposition of PDAC and PSS polyelectrolytes was studied onto micro-contact printed alkylthiol patterns. Also, citrate-capped gold colloids, which are negatively charged, were deposited onto the polymer structures [(PDAC/PSS)₅PDAC]. Furthermore, patterns of mercaptohexadecanoic acid (MUA) were generated on gold substrates by Dip Pen Nanolithography. The size of the domains depends on the temperature, the relative humidity, and the contact time between the tip and the substrate. Finally, we explored the deposition of the polyelectrolytes and colloids onto MUA nanodots.

Key words : Dip Pen Nanolithography, atomic force microscopy, polyelectrolyte multilayer, surface plasmon resonance spectroscopy, micro-contact printing

TABLES DES MATIÈRES

Résumé	i
Abstract	ii
Tables des matières	iii
Liste des tableaux	vii
Liste des figures	viii
Liste des abréviations	xii
Remerciements	xiii

Chapitre 1

Introduction	1
1.1 Objectifs	1
1.2 Survol du mémoire	3
1.3 Dépôt couche par couche (LBL)	4
1.4 Monocouche auto-assemblée.....	6
1.4.1 <i>Micro-impression (μ-CP)</i>	7
1.4.2 <i>Dip-Pen Nanolithography (DPN)</i> :.....	9
1.5 Colloïdes d'or	11
1.6 Microscope à force atomique (AFM).....	12
1.7 Spectroscopie de résonance des plasmons de surface (SPR)	13

Chapitre 2

Formation de multicouches de polyélectrolytes à l'échelle macroscopique et étude de la sélectivité d'adsorption des polymères aux échelles macroscopique et microscopique.....,20

2.1	Introduction	20
2.2	Matériaux et méthodes	24
2.2.1	<i>Provenance des produits</i>	24
2.2.2	<i>Préparation des solutions</i>	25
2.2.3	<i>Préparation des substrats d'or</i>	27
2.2.4	<i>Préparation de SAMs par incubation pour les expériences SPR</i>	28
2.2.5	<i>Micro-impression (μ-CP)</i>	28
2.2.6	<i>Étude de la cinétique d'adsorption par spectroscopie de résonance des plasmons de surface</i>	29
2.2.7	<i>Dépôt couche par couche pour substrats avec micro-motifs</i>	34
2.3	Résultats et discussion.....	35
2.3.1	<i>Dépôt de PAH et PSS sur une monocouche de MUA</i>	35
2.3.2	<i>Utilisation des SAMS de ODT et EG₃ comme résiste</i>	39
2.3.3	<i>Changement de polyélectrolytes : substitution du PAH, polyélectrolyte faible, pour du PDAC, polyélectrolyte fort</i>	44
2.3.4	<i>Dépôt de PDAC et de PSS sur une monocouche de MUA</i>	45
2.3.5	<i>Dépôt des polymères PDAC et PSS sur la résiste de triéthylène glycol</i>	46
2.3.6	<i>Optimisation du caractère résistant de la SAM de triéthylène glycol</i>	49
2.3.7	<i>Analyses par AFM</i>	56
2.4	Conclusions	59

Chapitre 3

Dépôt sélectif de colloïdes d'or chargés.....	61
3.1 Introduction	61
3.2 Matériaux et méthodes	62
3.2.1 Provenance des produits chimiques.....	62
3.2.2 Synthèse des nanoparticules d'or	63
3.2.3 Caractérisation des colloïdes	63
3.2.4 Cinétique d'adsorption des colloïdes.....	65
3.2.5 Analyse par AFM.....	65
3.3 Résultats et discussion.....	66
3.3.1 Distribution des particules.....	66
3.3.2 Analyse par microscopie électronique à transmission.....	67
3.3.3 Cinétique de dépôt sur les multicouches polymères	68
3.3.4 Analyses par AFM	70
3.4 Conclusion.....	74

Chapitre 4

Formation de nanomotifs par la technique DPN	75
4.1 Introduction	75
4.2 Matériaux et méthodes	76
4.2.1 Provenance des produits chimiques :	76
4.2.2 Substrats d'or.....	77
4.2.3 Modification des pointes AFM.....	78
4.2.4 Réalisation des motifs DPN et analyse par AFM.....	80
4.2.5 Dépôt des polyélectrolytes et des nanoparticules d'or sur les motifs créés par DPN	84
4.3 Résultats et discussion :.....	85
4.3.1 Modification de pointes AFM	85
4.3.2 Formation de nanomotifs et cinétique de dépôt.....	89
4.3.3 Modèles cinétiques de dépôt.....	91
4.3.4 Facteurs influençant le processus de dépôt.....	97
4.3.5 Formation de nanostructures de polymères.....	98

4.4	Conclusions	105
-----	-------------------	-----

Chapitre 5

Conclusions générales	106
------------------------------------	------------

Références	110
-------------------------	------------

Annexe 1	117
-----------------------	------------

Annexe 2	118
-----------------------	------------

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Polymères utilisés pour le dépôt des polyélectrolytes.....	25
Tableau 2.2 Composition des solutions de PAH et de PSS.....	26
Tableau 2.3 Composition des solutions de PDAC et de PSS.....	26
Tableau 2.4 Paramètres des couches lors de la modélisation de Fresnel.	33
Tableau 2.5 Pourcentages de motifs chargés pour le polymère PAH ($pK_a = 10,6$) ^{66,67} en fonction du pH. ⁹	41
Tableau 3.1 Différences de hauteur mesurées par AFM avant et après l'adsorption des colloïdes d'or	71
Tableau 4.1 Caractéristiques physiques des thiols utilisés.....	77
Tableau 4.2 Paramètres utilisés (Proscan 1.7) pour visualiser un substrat d'or vierge et pour réaliser les nanomotifs.....	81
Tableau 4.3 Valeurs des paramètres pour les expériences DPN (Nanolithography 1.8).....	82
Tableau 4.4 Valeurs des paramètres d'imagerie employés (Proscan 1.7) lors de l'analyse des motifs DPN.	83
Tableau 4.5 Conditions expérimentales pour les expériences de dépôt par DPN.	84
Tableau 4.6 Différence de friction observée pour les thiols utilisés.	89
Tableau 4.7 Données obtenues par les régressions linéaires des figures 4.7, 4.8 et 4.9 (modèle de Jang ⁹³ et de Seehan ⁹⁰ , modèle de Weeks ⁸⁷).....	95
Tableau 4.9 Rayon de gyration de PDAC et PSS dans l'eau (0,1 M NaCl) ⁹⁶ et nombre de chaînes des polymères de PDAC et de PSS sur les domaines de MHA.....	104

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1	Schéma de quelques bicouches formées par la technique couche par couche.....	5
Figure 1.2	Formation de monocouches par micro-impression.	8
Figure 1.3	Formation d'une seconde monocouche par incubation où l'on obtient une surface bifonctionnalisée.	8
Figure 1.4	Processus de dépôt par la technique DPN. Figure adaptée de la référence 29.	10
Figure 1.5	Colloïde d' Au-citrate chargé négativement.....	11
Figure 1.6	Fonctionnement d'un microscope à force atomique. ³⁵	12
Figure 1.7	Excitation d'un plasmon de surface par un faisceau laser selon la configuration de Kretschmann (ATR). Figure adaptée de la réf. 39.....	15
Figure 1.8	Courbe SPR (réflectivité en fonction de l'angle d'incidence).....	16
Figure 1.9	Courbes SPR suivant l'adsorption d'une bicouche PAH/PSS (courbe rouge) sur une monocouche auto-assemblée de thiol sur de l'or (Au-MUA).	17
Figure 1.10	Mesure de cinétique d'adsorption d'un polyelectrolyte par SPR.....	18
Figure 2.1	Thiol de triéthylène glycol (EG ₃) utilisé comme résiste.....	22
Figure 2.2	Thiol d'acide mercapto-undécanoïque (MUA).....	23
Figure 2.3	Schéma du spectromètre employé pour les expériences SPR.....	29
Figure 2.4	Montage de la cellule liquide employée pour les mesures SPR.....	31
Figure 2.5	Formation d'une multicouche de PAH et PSS sur une monocouche de MUA; (▲) injection du polyelectrolyte PAH, (△) injection du polyelectrolyte PSS, (✓) rinçage avec une solution de tampon phosphate 0.5 mM et NaCl 0,15 mM.	36
Figure 2.6	Angle de couplage en fonction du nombre de couches de PAH et de PSS sur une SAM de MUA. Les données obtenues pour deux expériences sont montrées (■ Expérience A et ● Expérience B). La taille des points expérimentaux inclut l'erreur sur l'angle de couplage qui est de ± 0,2 °. Les régressions linéaires sont respectivement de $y = (54,43 \pm 0,08) + (0,492 \pm 0,008) x$, et de $y = (54,28 \pm 0,08) + (0,577 \pm 0,006) x$	36

Figure 2.7	Épaisseur en fonction du nombre de couches de PAH sur une SAM de MUA : (■ Expérience A, ● Expérience B). Les droites représentent les régressions linéaires. La taille des points expérimentaux inclue l'erreur sur l'épaisseur qui est de $\pm 0,4$ nm.	37
Figure 2.8	Épaisseur en fonction du nombre de couches de PSS sur une SAM de MUA : (■ Expérience A, ● Expérience B). Les droites représentent les régressions linéaires. La taille des points expérimentaux inclue l'erreur sur l'épaisseur qui est de $\pm 0,5$ nm.	38
Figure 2.9	Adsorption de (PAH-PSS) ₄ sur une monocouche d'ODT.....	39
Figure 2.10	Changement d'épaisseur ($0,8 \pm 0,1$ nm/couche de PAH ou PSS) en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbés sur une SAM de EG ₃ pour un pH de 2,5.	43
Figure 2.11	Changement d'épaisseur ($0,17 \pm 0,03$ nm/couche de PAH ou PSS) en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbés sur une SAM de EG ₃ pour un pH de 4,8.	43
Figure 2.12	Changement d'épaisseur ($0,14 \pm 0,01$ nm/couche de PAH ou PSS) en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbés sur une SAM de EG ₃ pour un pH de 7,4.	43
Figure 2.13	Cinétique d'adsorption du thiol EG ₃ sur un substrat d'or suivi par SPR. ..	46
Figure 2.14	Adsorption alternée de PDAC et PSS sur des monocouches de EG ₃ formées par incubation avec des temps de 1 (■) et 30 (●) min.	47
Figure 2.15	Schéma de motifs de EG ₃ entourés d'une SAM de MUA formés par micro-impulsion (MUA) et par incubation (EG ₃).	51
Figure 2.16	Images AFM de multicouches (PDAC/PSS) ₅ déposées sur une surface μ -CP de MUA et EG ₃ après 0, 1 et 5 min dans un bain ultrason.	52
Figure 2.17	Désorption des polyélectrolytes suite à une incubation de 4 min au bain ultrason. Image obtenue par AFM.	53
Figure 2.18	Motifs de micro-impulsion pour les bicouches (PDAC/PSS) ₃ dans une image de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$	54
Figure 2.19	Motifs de micro-impulsion pour les bicouches (PDAC/PSS) ₃ . Agrandissement de la région supérieure droite de la Figure 2.18 pour montrer l'inhomogénéité.	55
Figure 2.20	Motifs de micro-impulsion pour les bicouches (PDAC/PSS) ₅	55

Figure 2.21	Images AFM en friction (A) et en hauteur (B) des SAMs de MUA et de EG ₃ obtenues respectivement par micro-impression et par incubation.	56
Figure 2.22	Différence de hauteur mesurée par AFM pour une multicouche (PDAC/PSS) ₅ PDAC déposée sur une surface μ -CP de MUA (matrice) et EG ₃ (cercles).....	57
Figure 2.23	Exemple de la fonction « bearing ratio ». La différence de hauteur moyenne entre les deux populations est de 24 nm.	58
Figure 3.1	Spectre UV-visible obtenu pour une solution de colloïdes dans l'eau.	66
Figure 3.2	Image MET des colloïdes d'or chargés négativement (grossissement de 410 000).....	67
Figure 3.3	Histogramme présentant la distribution des diamètres des nanoparticules d'or.	68
Figure 3.4	Cinétique d'adsorption des colloïdes d'or sur une SAM de EG ₃ (A) 40 min d'incubation (B) 20 min d'incubation dans la solution de colloïdes.....	69
Figure 3.5	Images en hauteur (A) (PDAC-PSS) ₅ PDAC et (B) (PDAC-PSS) ₅ PDAC-Au-citrate.....	71
Figure 3.6	Image en hauteur (A) et en phase (B) de colloïdes de citrate adsorbés sur un motif des polymères (PDAC-PSS) ₅ PDAC.	72
Figure 4.1	Repère tracé à l'aide d'un crayon à pointe de diamant sur une lame de verre BK7.	77
Figure 4.2	Montage pour la modification par vaporisation des pointes AFM.....	79
Figure 4.3	Image en hauteur non-traitée d'or vierge utilisée pour les expériences DPN.	81
Figure 4.4	Images AFM en friction (A) aller et (B) retour d'un domaine de ODT réalisé par DPN; force appliquée : 1 nN, gain : 0,5, vitesse de balayage : 1 Hz.	86
Figure 4.5	Image AFM en friction (A) aller et (B) retour de domaines de MHA réalisés par DPN; Force appliquée : 1 nN, gain : 0,5, vitesse de balayage : 1 Hz.	87

Figure 4.6	Motifs de MHA créés lors d'une expérience DPN (image aller en friction). Le diamètre des cercles augmente avec le temps de contact qui varie de 1 à 45 s (1, 2, 3, 3,75, 4,5, 5, 7, 10, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45 s).	90
Figure 4.7	Rayon relatif moyen en fonction de la racine carré du temps pour (■) Expérience 1 et (●) Expérience 2. Les points expérimentaux sont les moyennes de plusieurs mesures et les barres d'erreur représentent l'écart type sur les moyennes.....	93
Figure 4.8	Rayon relatif moyen en fonction du temps pour (■) Expérience 1 et (●) Expérience 2. Les points expérimentaux sont les moyennes de plusieurs mesures et les barres d'erreur représentent l'écart type sur les moyennes.	94
Figure 4.9	Aire des domaines en fonction du temps pour (■) Expérience 1 et (●) Expérience 2. Les points expérimentaux sont les moyennes de plusieurs mesures et les barres d'erreur représentent l'écart type sur les moyennes.	94
Figure 4.10	Phénomène de diffusion observée lors de la formation de motifs par DPN.	96
Figure 4.11	Position des nanomotifs (x,y) par rapport à l'origine du repère (0,0). L'emplacement des motifs DPN est visualisé avec une résolution de 5 μm x 5 μm	100
Figure 4.12	Images AFM de la surface sur laquelle les motifs de MHA ont été déposés par DPN, suivant le dépôt des polyélectrolytes et des colloïdes d'or. L'emplacement des motifs DPN est observé avec une résolution de 5 μm x 5 μm	101
Figure 4.13	Image AFM agrandie de la région où les motifs de MHA ont été déposés suivie du dépôt des polyélectrolytes et des colloïdes d'or.....	102
Figure A.7.1	Courbe de modélisation de Fresnel pour l'adsorption d'une bicouche PDAC-PSS (A) avant l'adsorption de la bicouche (B) après l'adsorption de la bicouche (rouge : expérimentale, noir : modélisation).	117

LISTE DES ABREVIATIONS

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> - Microscope à force atomique
DPN	<i>Dip-Pen Nanolithography</i>
EG	Alcanethiol de triéthylène glycol
EtOH	Éthanol anhydre
LBL	<i>Layer-by-layer</i> – Dépôt couche par couche en solution
MET	Microscopie électronique à transmission
MHA	Acide 1-mercapto-hexadécanoïque
MUA	Acide 1-mercapto-undécanoïque
ODT	Octadécane-thiol
PAH	Hydrochlorure de poly(allylamine)
PE(s)	Polyélectrolyte(s)
PDAC	Chlorure de poly(diallyldiméthylammonium)
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PSS	Poly(styrène sulfonate) de sodium
QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i> – microbalance de quartz
SAM(s)	<i>Self-Assembled Monolayer(s)</i> - Monocouches(s) auto-assemblées(s)
SPR	<i>Surface Plasmon Resonance</i> - Résonance des plasmons de surface
μ-CP	<i>Micro-Contact Printing</i> - Micro impression

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ma directrice de recherche, le professeur Antonella Badia, de m'avoir accueillie dans son groupe de recherche et de m'avoir fait découvrir la nanoscience. Sa disponibilité et ses conseils ont été grandement appréciés.

Je veux aussi remercier Patricia Moraille et Jacqueline Sanchez pour le soutien technique ainsi que pour leur bonne humeur et les rires échangés. Je remercie tous les membres du groupe de recherche pour les conseils et leur agréable compagnie.

Je remercie Michal Goren (Université McGill) qui m'a permis de réaliser les expériences en microscopie électronique à transmission. Je remercie également les membres des ateliers électronique et mécanique (Louis Beaumont, Martin Lambert, Jean-François Myre) pour le soutien technique ainsi que pour la réalisation de dispositifs utilisés dans le cadre de ce projet de recherche.

Finalement, je tiens à remercier mes parents et mon frère qui m'encouragent et me poussent à persévérer. Merci à mes amis pour leur compréhension et encouragements. Enfin, merci à mon copain Joël pour son écoute, son soutien et ses millions de petites questions qui m'ont bien aidée à réaliser ce projet.

CHAPITRE 1

Introduction

1.1 Objectifs

Les propriétés des matériaux comprenant des nanostructures sont fortement tributaires de la taille et de la disposition de ces dernières. Il est possible de synthétiser des particules de la taille du nanomètre, par exemple, les colloïdes ou les nanotubes de carbone. Cependant, pour former des nanostructures, il est essentiel d'agencer ces particules sans qu'il y ait agrégation. La compréhension du comportement de la matière à l'échelle du nanomètre offrirait sans aucun doute de nouveaux moyens au développement technologique. Aussi, la formation de nanostructures polymères présente un intérêt particulier pour les biomatériaux et pour la photolithographie.¹

La formation de nanostructures de polyélectrolytes sur lesquelles une monocouche colloïdale serait déposée présenterait un intérêt pour des applications de capteurs biologiques^{2,3} et de dispositifs optoélectroniques.^{4,5} Ces structures offriraient des propriétés optiques et de conductivité uniques.

Il est possible de fabriquer des multicouches polymères sur des surfaces solides, soit par le transfert de monocouches de l'interface eau/air à un substrat par la technique Langmuir-Blodgett ou par la dépôt alterné de polyélectrolytes de charges opposées.⁶ L'épaisseur de ces minces films organiques est contrôlée au nanomètre près. Dans le cadre de ce projet, nous tenterons de savoir s'il est envisageable d'exercer un contrôle sur les dimensions latérales des domaines de multicouches polymères formés par le dépôt alterné de polyélectrolytes. Ainsi, nous voudrions réaliser des structures polymères où l'épaisseur et les dimensions latérales seraient de l'ordre de 10 à 100 nm. Des études antérieures ont montré qu'il est possible de former des domaines de polymères de quelques microns.^{7,8} Le problème majeur rencontré réside dans l'adsorption sélective des polyélectrolytes sur une surface microstructurée.⁹

Dans un premier temps, il faut s'assurer d'exercer un contrôle sur l'épaisseur des films polymères. Pour ce faire, le dépôt de polyélectrolytes a été effectué sur des surfaces mono fonctionnalisées. Ensuite, il est essentiel de vérifier si le dépôt sélectif du couple de polyélectrolytes choisi est envisageable. Le dépôt des polymères a donc été étudié à l'échelle du micron en utilisant comme gabarit des motifs de surface ayant deux fonctionnalités chimiques différentes. Finalement, afin de construire des nanostructures de polyélectrolytes, nous avons développé une procédure expérimentale pour la technique de « Dip Pen Nanolithography ». Cette dernière utilise la pointe modifiée d'un microscope à force atomique pour déposer des molécules sur une surface. C'est en combinant les techniques de DPN et de dépôt alterné des polyélectrolytes que nous avons tenté d'obtenir des nanostructures polymères.

1.2 Survol du mémoire

Le présent mémoire est divisé en cinq chapitres. Les aspects théoriques et les techniques d'analyse sont sommairement décrits au premier chapitre.

Le second chapitre discute du dépôt sélectif de polyélectrolytes sur des motifs formés par micro-impression. L'utilisation de diverses monocouches auto-assemblées sera nécessaire afin d'exercer un contrôle sur le dépôt. Des études en spectroscopie de résonance des plasmons de surface sont également présentées. Finalement, une procédure expérimentale de dépôt couche par couche est établie.

Le troisième chapitre porte sur la caractérisation par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique à transmission de colloïdes d'or entourés d'ions citrate. Il est également question du dépôt sélectif de ces nanoparticules sur les micro motifs de polymères.

Le quatrième présente l'utilisation de la technique « Dip Pen Nanolithography » afin de créer des domaines à l'échelle du nanomètre. Ensuite, des essais de dépôt sélectif des colloïdes d'or sur ces domaines sont présentés.

Enfin, le cinquième chapitre constitue une conclusion globale du projet.

1.3 Dépôt couche par couche (LBL)

La technique couche par couche fut introduite au début des années 1990 par le groupe de Gero Decher^{10,11} de l'Université Louis Pasteur. C'est une méthode simple, peu onéreuse et sans restriction quant à la taille du substrat. Elle permet la formation de minces films organiques avec une stabilité thermique et mécanique supérieure à celle des films obtenus par « spin coating » ou par Langmuir-Blodgett. Des polyélectrolytes chargés en solution sont déposés en alternance sur un substrat afin de former les multicouches. Les forces électrostatiques entre les polyions constituent la force motrice permettant la formation de ces films organiques. Cependant, d'autres forces attractives, telles les interactions de van der Waals et hydrophobes, les liens hydrogène et les forces spécifiques, peuvent agir sur le dépôt.⁹

La formation de multicouches nécessite d'abord l'utilisation d'un substrat chargé négativement ou positivement. À titre d'exemple, prenons un substrat chargé négativement. Ce dernier est d'abord plongé dans une solution de polyélectrolytes chargés positivement (A) et ensuite rincé avec une solution d'eau (ou solution tampon). L'adsorption en excès du polycation provoque une inversion de charge à la surface du substrat. L'échantillon est à nouveau immergé dans une solution de polyanions (B) et rincé avec de l'eau (ou solution tampon). Le cycle est répété jusqu'à l'obtention du nombre de couches requis. Des solutions concentrées sont utilisées afin d'avoir toujours un excès de polymères en solution. L'étape de rinçage empêche la contamination des solutions des polymères A et B. Aussi, elle aide à stabiliser les polymères faiblement adsorbés et facilite l'adsorption de la couche subséquente.⁶

Le temps d'adsorption dépend du matériau utilisé et peut être évalué par spectroscopie de résonance des plasmons de surface (SPR) en étudiant le dépôt *in situ*. Pour des polymères, quelques minutes d'incubation sont nécessaires afin d'obtenir une adsorption complète. Cependant, pour des colloïdes, le temps d'incubation peut durer

jusqu'à quelques heures.^{12,13} Des concentrations massiques de polyélectrolytes variant de 1 à 3 mg/ml ont donné de bons résultats.¹⁴

La force ionique a un effet marqué sur la cinétique de dépôt et sur la quantité de polyélectrolytes adsorbés.¹⁵ En augmentant la force ionique, les répulsions électrostatiques dans la chaîne de polymère sont réduites. Dans une solution ayant une force ionique élevée, la chaîne n'existe plus dans un état étendu, mais plutôt sous la forme de pelote statistique. En s'adsorbant, les chaînes peuvent former des boucles, il y a alors un plus grand nombre de chaînes adsorbées se traduisant par une augmentation d'épaisseur.¹⁶ En choisissant adéquatement les conditions expérimentales, il est possible de contrôler l'épaisseur des multicouches avec une précision de moins d'un nanomètre. Le séchage avec un jet d'azote affecte la morphologie du film¹⁷, mais est souvent nécessaire pour effectuer des mesures analytiques (spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge, etc...). La Figure 1.1 schématise quatre couches adsorbées sur un substrat négativement chargé.

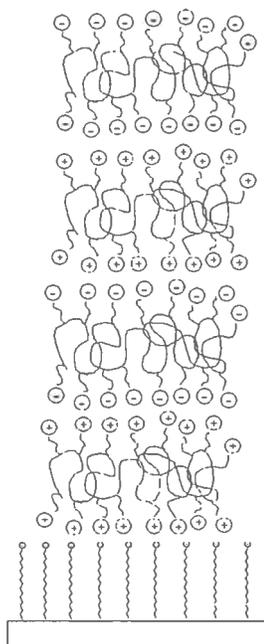


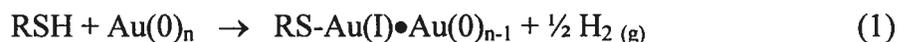
Figure 1.1 Schéma de quelques bicouches formées par la technique couche par couche.

Bien que ce schéma ne montre aucune interaction avec les couches inférieures et supérieures adjacentes, les chaînes polymères peuvent interagir entre elles sur une distance de plusieurs couches. On dit alors qu'il y a interpénétration.

1.4 Monocouche auto-assemblée

Une monocouche auto-assemblée (SAM) implique un mécanisme spontané de molécules conduisant à la formation d'une monocouche organisée à la surface d'un substrat. Dans cette étude, l'adsorption de thiols sur une surface d'or est considérée.^{18,19} Bien que plusieurs métaux tels Au, Ag, Pt, Cu et Hg peuvent être utilisés, l'Or reste le métal le plus avantageux car, aux conditions ambiantes, sa surface demeure non contaminée par la formation d'une couche d'oxyde. Les monocouches sont formées sur des couches polycristallines d'or obtenues par évaporation thermique. Le degré d'ordre des chaînes est proportionnel à leur longueur et augmente avec la diminution de la taille des groupements terminaux. Quelques facteurs peuvent influencer l'ordre des SAMs tels que la concentration de thiols en solution, le temps d'incubation et la température.¹⁸

La force motrice pour la formation de ces monocouches est l'énergie du lien Au-S qui est de 184 kJ/mol et le caractère exothermique de la réaction ($\Delta H = - 21$ kJ/mol).^{18,20} Le mécanisme exact pour la formation du lien Au-S n'est pas connu. Il se produirait une addition oxydative du groupement SH à la surface de l'or suivi d'une élimination réductrice d'hydrogène.



Trois types d'interactions déterminent la structure des monocouches de thiols :

- i) Le lien $\text{Au } \delta^+ - \text{S } \delta^-$.
- ii) Les interactions de van der Waals des chaînes carbonées.
- iii) Les interactions des groupements terminaux à l'air ou avec l'électrolyte.

Généralement, des solutions de thiols avec une concentration de 1 mM dans l'éthanol anhydre et un temps d'incubation de 12 h permettent l'obtention d'une monocouche ayant atteint son épaisseur maximale ce qui correspond à un empilement compact (degré d'ordre maximum).¹⁹

Pour l'étude réalisée, les SAMs utilisées sont obtenues selon trois méthodes distinctes. Premièrement, l'incubation d'un substrat d'Or dans une solution diluée de thiols permet l'obtention d'une monocouche, qui peut aussi, être générée par les techniques de micro-impession et de « Dip Pen Nanolithography ».

1.4.1 Micro-impession (μ -CP)

La technique de μ -CP a été développée par Whitesides et al. au milieu des années 90.²¹ Des motifs circulaires, linéaires ou autres sont formés par photolithographie sur des masques de poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Pour créer des motifs de SAM à la surface d'un substrat d'or, l'estampe de PDMS doit d'abord être imbibée avec la solution de thiols désirée. Ensuite, le surplus de solution est enlevé à l'aide d'un jet d'azote et l'estampe est amenée en contact avec la surface d'or. Seule les molécules se trouvant dans les régions de l'estampe qui sont en contact direct avec l'échantillon seront déposées (Figure 1.2). Ainsi, des motifs de SAM sont obtenus à la surface d'un substrat. Dans le cadre de ce projet, des motifs chargés négativement par l'acide 1-mercapto-undécanoïque (MUA) ont été générés par micro-impession.

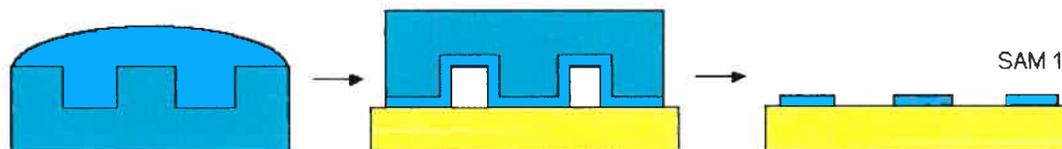


Figure 1.2 Formation de monocouches par micro-impression.

Selon une étude réalisée par Hammond et al., les polyélectrolytes s'adsorbent sur l'or vierge.⁸ Si on utilise des motifs de MUA sur de l'or, les polyélectrolytes se déposent à la fois sur la monocouche de MUA et sur l'or. Ainsi, l'utilisation d'une seconde SAM est indispensable au processus de dépôt sélectif de polymères. Pour ce faire, le substrat est incubé dans une seconde solution de thiol pour recouvrir les régions d'or non-modifiées lors de l'étape de micro-impression (Figure 1.3). Le dépôt successive de deux thiols différents par micro-impression et par incubation dans une solution de thiol génère une surface structurée chimiquement à l'échelle du micromètre.

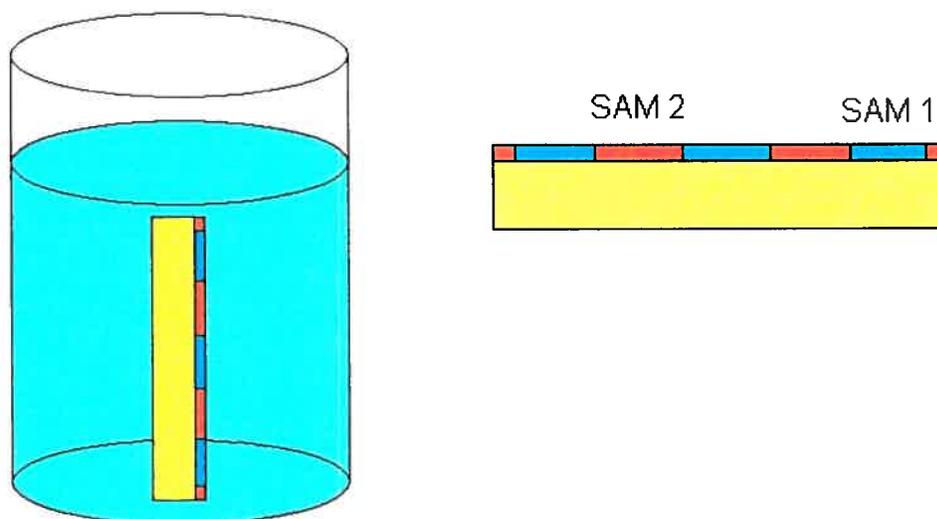


Figure 1.3 Formation d'une seconde monocouche par incubation où l'on obtient une surface bifonctionnalisée.

1.4.2 Dip-Pen Nanolithography (DPN):

La technique « Dip Pen Nanolithography » fut introduite par le groupe de Chad A. Mirkin en 1999.^{22,23} Elle consiste à utiliser la pointe d'un AFM de façon analogue à l'usage d'une plume. La pointe d'un AFM possède une extrémité dont le rayon est inférieur à 20 nm. Cette pointe est enduite de molécules d'encre qui sont déposées sur une surface. Cette technique permet le transport direct de molécules vers un substrat où elles y sont déposées en des endroits spécifiques et ce avec une résolution à l'échelle du nanomètre. Le DPN est une méthode flexible pouvant être utilisée pour créer des nanomotifs de thiols^{22,23}, de polymères²⁴, de molécules biologiques^{25,26} et de substances inorganiques^{27,28} sur divers substrats. Le choix de l'encre doit satisfaire les deux conditions suivantes¹ :

- i) La substance doit être transférable, c'est-à-dire pouvoir être glissée de la pointe au substrat.
- ii) Les forces en jeu lors du dépôt doivent favoriser la formation de nanostructures stables.

Les thiols offrent une mobilité suffisante afin qu'il y ait passage de la pointe au substrat et le lien S-Au permet la formation de nanostructures stables. Il est ainsi possible de générer des nanomotifs sous la forme de monocouches auto-assemblées à l'échelle du nanomètre par DPN.

Le DPN comprend deux étapes²⁹, la première étant le transport (Figure 1.4). Aux conditions atmosphériques ambiantes, il y a toujours une mince couche d'eau à la surface et il se forme, spontanément, par forces capillaires, un ménisque d'eau entre la pointe et le substrat mis en contact. Les molécules d'encre physisorbées à la pointe sont ainsi véhiculées par ce ménisque de la pointe à la surface. La seconde étape est l'adsorption. Les molécules d'encre sont chimisorbées à la surface du substrat et on obtient la formation d'une monocouche stable. Le temps de contact ou la vitesse

d'écriture, la température, l'humidité relative sont des facteurs affectant la diffusion et seront discutés plus en détail au chapitre 4.²⁹

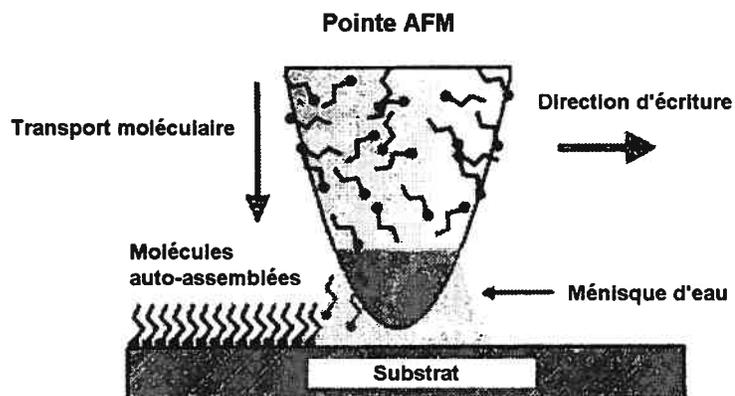


Figure 1.4 Processus de dépôt par la technique DPN. Figure adaptée de la référence 29.

1.5 Colloïdes d'or

Les colloïdes d'or sont utilisés depuis quelques centaines d'années pour la coloration de vitraux. Ils étaient également utilisés comme agents thérapeutiques.¹ On a montré que les nanoparticules d'or pouvaient offrir plusieurs nouvelles applications telles que la détection colorimétrique¹ et les capteurs biologiques³⁰. Les colloïdes d'or sont des particules ayant des dimensions de 1 à 100 nm. Pour prévenir leur agrégation, ces nanoparticules sont stabilisées par des ligands. On les retrouve dans des solutions organiques ou aqueuses.

Pour ce projet, des colloïdes d'or entourés d'une couche d'ions citrate sont employés (Figure 1.5). Ils sont chargés négativement. Les forces de répulsion entre ces derniers empêchent qu'il y ait agrégation. Les nanoparticules ont été synthétisées selon la méthode décrite par Natan et al.³¹ et antérieurement élaborée par Turkevich³² où le sel d'or $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est réduit par des molécules de citrate. Les colloïdes utilisés seront caractérisés par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique à transmission.

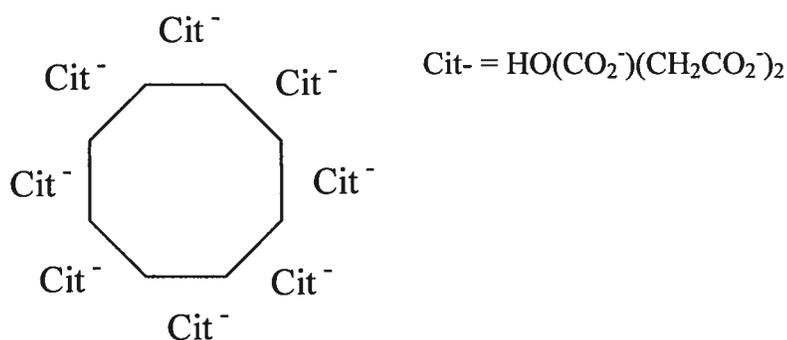


Figure 1.5 Colloïde d'Au-citrate chargé négativement.

1.6 Microscope à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique est une technique d'analyse de surface permettant de travailler à l'air ambiant, sous vide ou en milieu liquide. Il est possible d'obtenir de l'information sur la topographie de surface ainsi que sur certaines propriétés mécaniques du substrat avec une résolution verticale inférieure à 1 nm et une résolution latérale de 2-4 nm.³³ Une pointe ayant un rayon de courbure d'une dizaine de nanomètres est fixée à un cantilevier sur lequel un faisceau laser est réfléchi vers un détecteur photodiode à quatre cadrans sensible à la position (Figure 1.6). En mode de force constante, lors du balayage de la surface, le microlevier doit se déplacer de manière à conserver une force constante entre la pointe et l'échantillon.³⁴ Ainsi, la flexion du cantilevier est enregistrée pour obtenir la topographie de surface du substrat.³⁴

Pour cette étude, l'AFM est aussi utilisé pour créer des nanomotifs par la technique lithographique DPN. Pour ce faire, le microscope à force atomique ThermoMicroscope CP Research (Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA) est employé. Pour l'analyse de surface, nous utilisons un autre AFM (Dimension TM 3100, Digital Instruments Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA) nous permettant de réaliser des images d'une plus grande résolution.

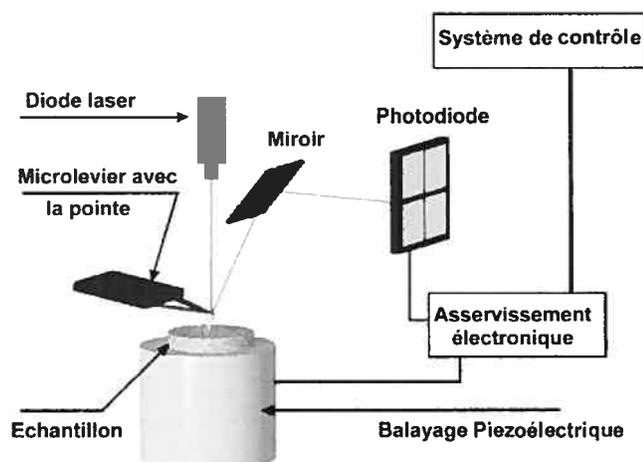


Figure 1.6 Fonctionnement d'un microscope à force atomique.³⁵

1.7 Spectroscopie de résonance des plasmons de surface (SPR)

La SPR est une technique d'analyse de surface offrant de nombreux avantages. Notamment, elle permet une analyse non-destructive, des études *in-situ* en milieu liquide et ne nécessite pas l'utilisation de marqueurs.^{36,37} Elle est par contre limitée par la masse molaire de l'analyte étudié, car le changement d'angle de couplage d'une courbe SPR est proportionnel à l'indice de réfraction et au volume de la molécule adsorbée. Aussi, les changements de température apportent une source de bruit considérable puisque l'indice de réfraction d'une solution varie avec la température.^{36,37} Les plasmons font référence au mouvement libre des électrons; le plasmon est à l'électron ce que le photon est à l'onde lumineuse en ce qui a trait à la quantification d'énergie.³⁷

Les électrons d'un métal sont continuellement en mouvement et sont libres de se déplacer; ils sont représentés par un nuage électronique autour d'un réseau métallique. À la surface du métal, la situation est quelque peu différente : les électrons, dû à leur énergie cinétique, se déplacent hors du réseau. Il en résulte une altération de la distribution des charges de façon à ramener les électrons vers le réseau.³⁷ De façon imagée, on peut considérer les électrons attachés à la surface par une bande élastique. On observe alors le phénomène d'oscillation harmonique. La nature du métal et celle des molécules adsorbées à la surface métallique influencent la fréquence de ces oscillations harmoniques.

Selon la théorie électromagnétique, de minces films inorganiques ou organiques sont caractérisés par un indice de réfraction complexe (équation 2).³⁷

$$N = n - ki \quad (2)$$

où

- N : indice de réfraction complexe
- n : indice de réfraction (partie réelle)
- k : coefficient d'extinction (partie imaginaire)

Ces films peuvent aussi être caractérisés par les constantes diélectriques (ϵ' et ϵ'')³⁸ où :

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (3)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (4)$$

La partie réelle (ϵ') décrit la propagation du plasmon de surface tandis que la partie imaginaire (ϵ'') correspond à l'atténuation du plasmon de surface dans le métal. Pour qu'un plasmon de surface existe à l'interface, la partie réelle de la constante diélectrique (ϵ') des deux médiums doit être de signes opposés ($\epsilon'_{\text{métal}} < 0$ et $\epsilon'_{\text{diélectrique}} > 0$). Étant donné que les champs électriques optiques sont localisés à environ 200 nm de la surface métallique (profondeur de pénétration des plasmons de surface), la position de l'angle SPR est extrêmement sensible à la constante diélectrique (ou indice de réfraction) du milieu adjacent.³⁹

En SPR, on emploie de la lumière polarisée p car elle est dans le même plan d'oscillation que les plasmons et peut ainsi les exciter.^{37,38} Les plasmons de surface ne peuvent être excités directement à l'interface métal/liquide ou métal/air car l'énergie et la quantité de mouvement des ondes des photons et des électrons doivent être analogues pour qu'il y ait couplage.³⁷ Dans le cadre de ce projet, la configuration de Kretschmann (ATR : réflexion totale atténuée) est utilisée. Un faisceau laser est dirigé sur un prisme de verre ($\epsilon_{\text{prisme}} > \epsilon_{\text{diélectrique}}$) qui est couplé de façon optique à une lame de verre recouverte d'or (~ 45-50 nm) et l'on observe une réflexion totale interne à l'interface verre/métal. La Figure 1.7 montre l'excitation d'un plasmon de surface en utilisant la configuration de Kretschmann.

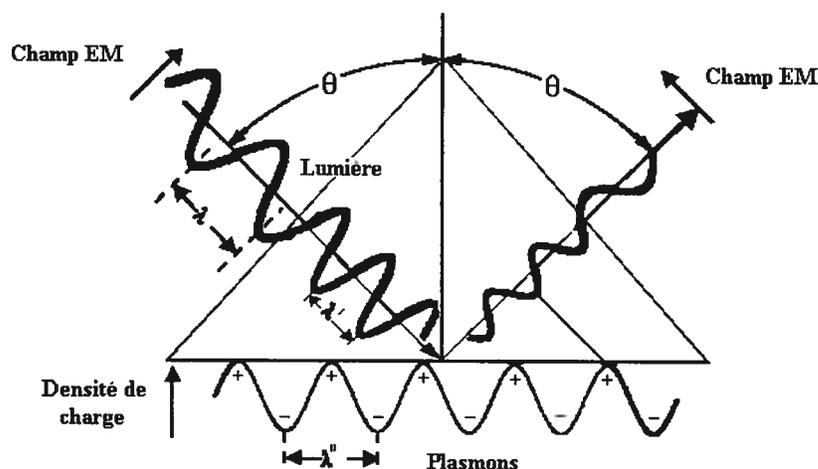


Figure 1.7 Excitation d'un plasmon de surface par un faisceau laser selon la configuration de Kretschmann (ATR). Figure adaptée de la réf. 39.

L'utilisation d'un prisme avec une constante diélectrique élevée réduit la vitesse de la phase de l'onde incidente permettant ainsi qu'il y ait couplage avec le plasmon de surface pour un angle d'incidence donné (θ). L'angle SPR ou l'angle de couplage (θ_m) est un angle d'incidence spécifique où l'onde évanescente lumineuse se couple avec les électrons (plasma); il y a alors résonance des plasmons de surface. À l'angle de couplage, l'énergie de la lumière incidente est transférée quasi totalement au film métallique. Le minimum de réflectivité correspond à l'angle de couplage (θ_m). Cet angle dépend fortement de la constante diélectrique du milieu en contact avec la surface métallique. L'angle de réflexion totale interne (θ_{TIR}) constitue un paramètre important, car il est indépendant de la quantité de matériel adsorbé à la surface métallique. Cet angle ne dépend que de la géométrie du prisme, de ϵ du prisme et de la constante diélectrique ($\epsilon_{diélectrique}$) du milieu liquide ou gazeux en contact avec la surface d'or. Cela permet alors de modéliser les courbes obtenues expérimentalement. Ce dernier est employé afin d'assurer un étalonnage reproductible de l'angle d'incidence.

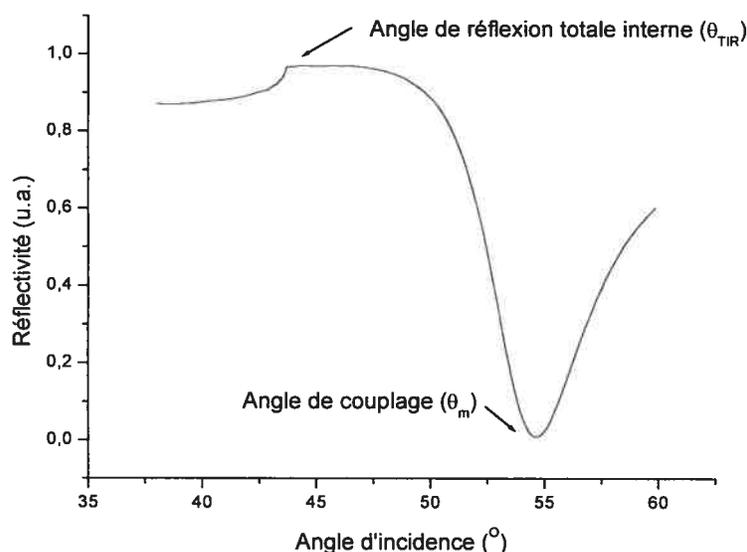


Figure 1.8 Courbe SPR (réflectivité en fonction de l'angle d'incidence).

La Figure 1.8 présente une courbe SPR théorique. Une courbe SPR est obtenue en balayant une plage d'angle d'incidence et en mesurant l'intensité de la lumière réfléchiée par la surface d'or en fonction de l'angle d'incidence. L'intervalle des angles balayés doit permettre l'acquisition de l'angle de réflexion total interne et de l'angle de couplage. Ces derniers varient selon la constante diélectrique (ou indice de réfraction) du solvant employé.

Tous les changements apportés à la constante diélectrique du milieu en contact avec la surface métallique entraînent une variation de l'angle de couplage. Alors, lorsqu'il y a adsorption ou désorption de molécules à la surface métallique, un changement d'angle de couplage (θ_m) est observé. Ce changement d'angle de couplage ($\Delta\theta_m(\lambda)$) peut être corrélé au changement d'épaisseur (Δd) et au changement d'indice de réfraction ($\Delta n(\lambda)$) lorsqu'il y a adsorption des molécules à la surface métallique (équation 5).⁴⁰

$$\Delta\theta_m(\lambda) = c_1\Delta n(\lambda) + c_2\Delta d \quad (5)$$

où c_1 et c_2 sont des constantes

La Figure 1.9 montre les courbes SPR obtenues avant et après l'adsorption d'une bicouche PAH/PSS sur une monocouche auto-assemblée de thiol sur de l'or (Au-MUA). En effet, on observe une augmentation de l'angle de couplage causée par le changement d'épaisseur des polyélectrolytes adsorbés à la surface métallique.

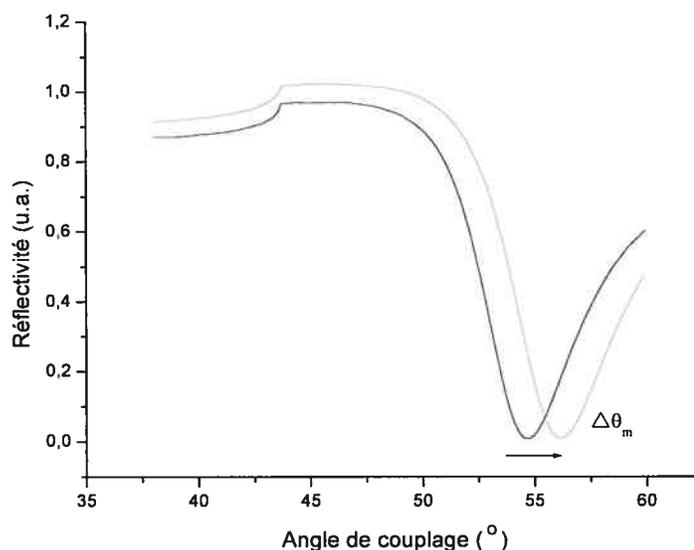


Figure 1.9 Courbes SPR suivant l'adsorption d'une bicouche PAH/PSS (courbe rouge) sur une monocouche auto-assemblée de thiol sur de l'or (Au-MUA).

Il est également possible de suivre la cinétique d'adhésion *in situ* en enregistrant l'angle de couplage en fonction du temps. Dans le cadre du projet réalisé, les mesures SPR étaient principalement utiles afin de suivre l'adhésion des polyélectrolytes sur des monocouches auto-assemblées présentant différentes terminaisons chimiques.

La Figure 1.10 montre un exemple de cinétique d'adhésion d'un polyélectrolyte positivement chargé sur une monocouche négativement chargée.

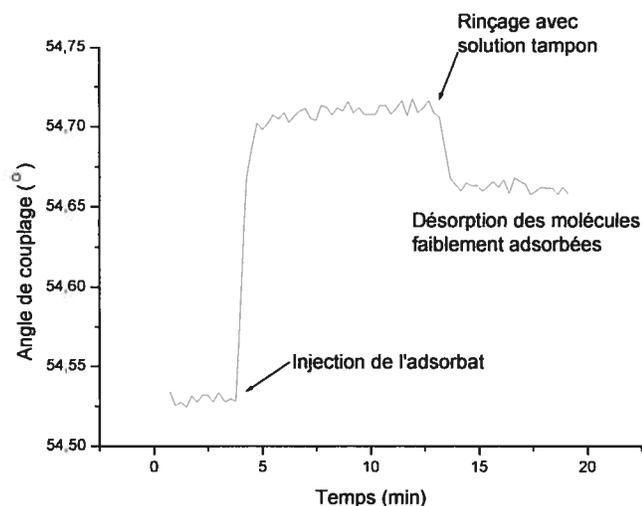
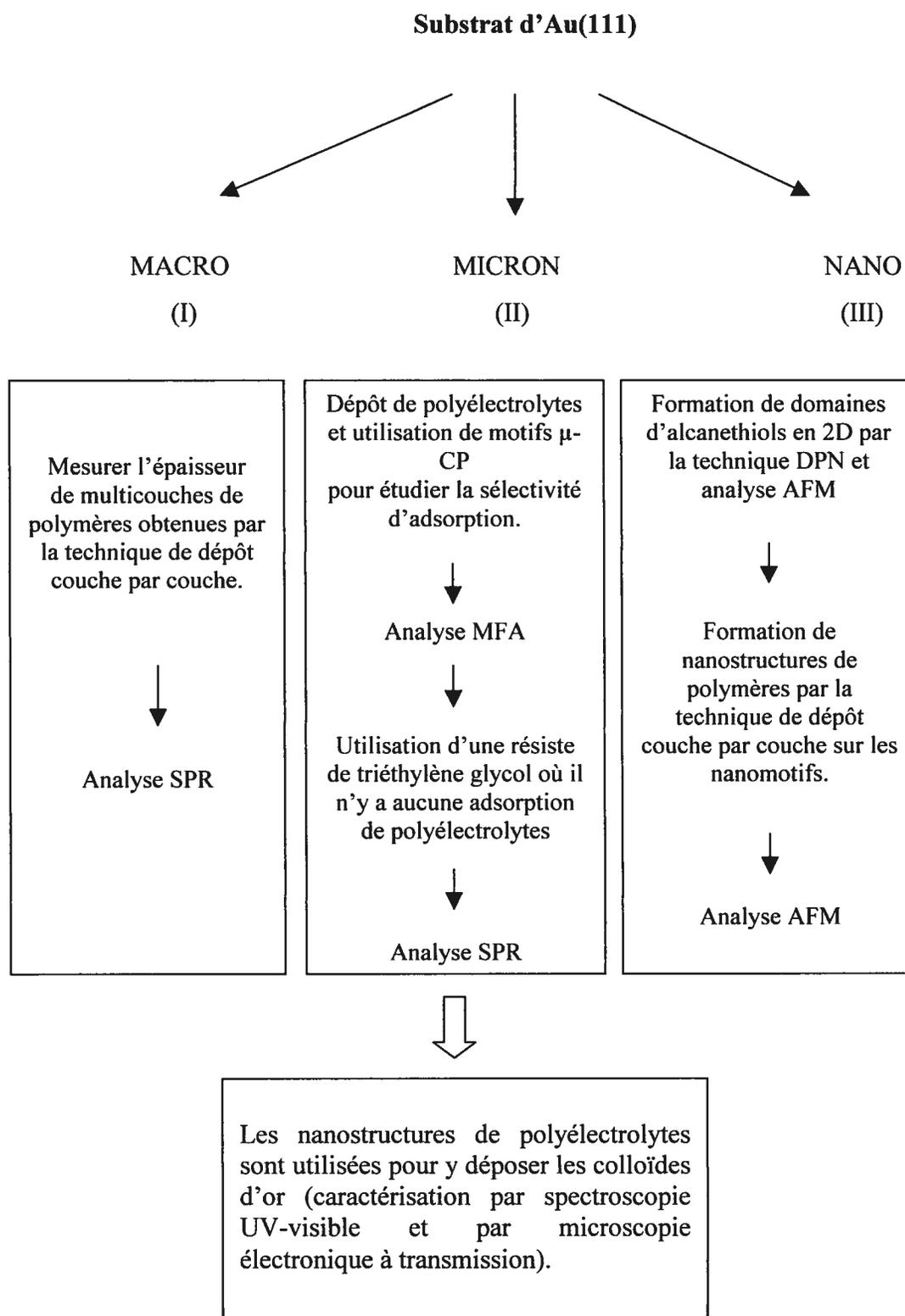


Figure 1.10 Mesure de cinétique d'adsorption d'un polyélectrolyte par SPR.

Suite à l'injection de l'adsorbat (polyélectrolyte), on observe une augmentation de l'angle de couplage (θ_m) résultant de l'adsorption des polymères à la surface métallique. Après quelques minutes, un rinçage avec une solution tampon permet d'enlever les chaînes faiblement retenues et produit une réorganisation du film se traduisant par une baisse de l'angle de couplage. En enregistrant une courbe SPR avant et après l'adsorption des molécules organiques et en modélisant les courbes SPR avec les équations de Fresnel, on peut obtenir l'épaisseur moyenne de la couche de polyélectrolyte adsorbée.^{38,40} La précision des mesures SPR dépend de plusieurs facteurs incluant le contrôle de la température, l'alignement et la stabilité du faisceau lumineux. Ces derniers seront discutés au chapitre suivant.

Le schéma ci-dessous présente les étapes principales du projet et indique pour quels objectifs sont utilisées chacune des techniques décrites précédemment.



CHAPITRE 2

Formation de multicouches de polyélectrolytes à l'échelle macroscopique et étude de la sélectivité d'adsorption des polymères aux échelles macroscopique et microscopique

2.1 Introduction

Afin de créer des nanostructures de polymères, il faut dans un premier temps s'assurer qu'il soit possible de contrôler la sélectivité d'adsorption des polyélectrolytes et l'épaisseur des multicouches obtenues par la technique de dépôt couche par couche. Rappelons que les polymères devront être déposés sur des monocouches ayant une terminaison COO^- , en tenant compte du pH d'une monocouche auto-assemblée de l'acide 1-mercapto-undécanoïque, MUA, (ou de l'acide 1-mercapto-hexadécanoïque, MHA) qui a un pK_a entre 5,2 et 7,5.^{19,41-43} Une étude réalisée par Hammond et al.⁸ relate le dépôt de polyélectrolytes sur des motifs de MUA entourés d'or. Les polyélectrolytes s'adsorbent autant sur les motifs de thiols que sur l'or vierge. Il est donc essentiel de trouver un thiol qui forme une monocouche résistante à l'adsorption des polyélectrolytes.

Premièrement, une étude de cinétique d'adhésion est réalisée afin d'observer s'il y a dépôt linéaire des polymères sur la monocouche avec terminaison COO^- . Une augmentation d'épaisseur proportionnelle au nombre de couches déposées permet d'exercer un contrôle sur l'épaisseur du film polymère. Une croissance exponentielle a été observée pour certains couples de polymères tels hyaluronan/chitosan (HA/CHI) et poly(L-lysine)/hyaluronan(PLL/HA).⁴⁴ Il est plus difficile de contrôler l'épaisseur de la multicouche lors d'une croissance exponentielle. Deuxièmement, il s'agit de trouver la monocouche qui servira de résiste. Cette monocouche ne doit pas permettre l'adsorption des polymères. Pour ce faire, on examine par SPR s'il y a adsorption du couple de polyélectrolytes sur des monocouches du thiol EG_3 (échelle macroscopique). Aussi,

l'utilisation d'estampes de PDMS pour la micro-impression permettant d'obtenir des domaines du thiol de EG₃ et une matrice de MUA ayant toutes deux des terminaisons chimiques et des propriétés différentes est abordée. Lors de cette étape, il est nécessaire d'étudier les conditions de pH et de force ionique pour avoir une sélectivité de dépôt. Il est également question de modifier le couple de polymères choisi au départ. Troisièmement, lorsque le couple de polymères ainsi que la résiste sont déterminés, les conditions expérimentales de dépôt sont optimisées.

Comme il a été mentionné au chapitre 1, il existe plusieurs méthodes afin d'obtenir des films polymères monomoléculaires, mentionnons les techniques Langmuir-Blodgett et couche par couche. Cette dernière, étant simple, rapide et peu dispendieuse, sera la méthode employée pour ce projet. Les polymères poly(allylamine hydrochloride) (PAH) et poly(styrène sulfonate) (PSS) sont choisis pour la formation des structures de polymères. Le couple PAH/PSS a été étudié en détail quant à la formation de multicouches de polyélectrolytes; il est un modèle de référence. Le PSS est un polyélectrolyte fort et est donc chargé en tout temps, indépendamment du pH de la solution. Le PAH est un polyélectrolyte faible : le nombre de motifs chargés est fonction du pH de la solution.

La formation des multicouches de polyélectrolytes de PAH et de PSS fut étudiée à l'aide de diverses techniques, soit par réflectivité spéculaire des rayons-X^{17,45-47}, par spectroscopie d'absorption UV-visible⁴⁵⁻⁴⁷, par spectroscopie photoélectronique des rayons-X (XPS)^{48,49}, par fluorescence par réflexion totale interne (TIRF)⁵⁰, par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS)⁴⁷, par ellipsométrie^{46,51}, par spectroscopie de résonance des plasmons de surface^{48,52}, par microbalance à cristal de quartz (QCM)⁴⁸, par microscopie à force atomique (AFM)⁵³ et par spectroscopie de guide d'onde optique en mode lumière (OWLS)⁵³. De ces études, il a été montré qu'il est possible d'avoir un dépôt linéaire des polymères PAH et PSS

Thiol de triéthylène glycol (EG₃)

Des monocouches auto-assemblées du thiol de EG₃ résiste à l'adsorption non spécifique de protéines possédant diverses masses molaires et points isoélectriques.⁵⁴ D'autres études ont également montré que des monocouches mixtes du thiol EG₃ (Figure 2.1) procurent un caractère résistant à l'adsorption de protéines.⁵⁵⁻⁵⁸ La molécule de thiol EG₃ fût d'abord synthétisée par le groupe de Whitesides.^{59,60}

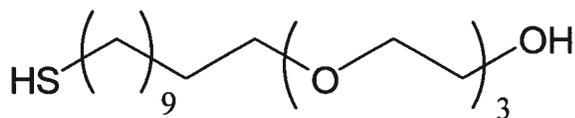


Figure 2.1 Thiol de triéthylène glycol (EG₃) utilisé comme résiste.

Le caractère résistant de la monocouche du thiol de EG₃ provient de ses interactions avec des molécules d'eau. Lüsse et Arnold⁶¹ ont montré qu'au maximum, une molécule d'eau interagit avec une unité de répétition de la chaîne éthylène glycol (OCH₂CH₂). Pour un plus faible contenu en eau, une molécule d'eau forme deux liens hydrogène avec deux groupements (OCH₂CH₂) adjacents. Il est thermodynamiquement défavorisé pour les molécules de EG₃ de se défaire des liens avec l'eau pour se lier aux polyélectrolytes. Par ailleurs, il a été montré que les molécules d'eau interagissent plus fortement avec les chaînes de EG₃ de forme hélicoïdale qu'avec celles sous la forme trans.^{55,62} Mentionnons que le caractère résistant d'une SAM de EG₃ est plus efficace pour des polymères de faibles masses molaires.⁶³ Aussi, le temps d'incubation nécessaire à la formation de monocouches auto-assemblées de EG₃ est un facteur important pour le caractère résistant du thiol de EG₃ car il influe sur la configuration adoptée par les molécules de EG₃ lors de la formation de SAM.

Le caractère résistant de la molécule EG₃ dépend fortement de sa conformation à la surface du substrat. La forme hélicoïdale de EG₃ octroie un caractère résistant contrairement à la configuration trans, plus compacte. La configuration adoptée par les

chaînes de thiol peut dépendre de la distance intermoléculaire entre les atomes de soufre. À titre d'exemple, des surfaces métalliques d'or et d'argent où les distances S-S sont respectivement de $(4,97 \pm 0,03) \text{ \AA}^{64}$ et de $(4,67 \pm 0,03) \text{ \AA}^{61}$ mènent à des résultats différents. Malgré le fait que la différence pour les distances S-S des deux substrats métalliques soit faible, il résulte un empilement plus compact pour la surface d'argent. De ce fait, il s'avère impossible d'obtenir la résistance à l'adsorption de polyélectrolytes avec des molécules de EG₃ adsorbées sur un substrat d'argent.

Thiol de l'acide 1-mercapto-undécanoïque (MUA)



Figure 2.2 Thiol d'acide mercapto-undécanoïque (MUA).

Le thiol MUA (Figure 2.2) est composé d'une chaîne carbonée et d'un groupement terminal d'acide carboxylique. L'épaisseur d'une monocouche auto-assemblée de MUA est environ 15 \AA ;¹⁹ les valeurs du pK_a d'une monocouche avec terminaison COOH (MUA ou MHA) varient de 5,2 à 7,5.^{19,41,42} Ces valeurs de pK_a sont plus élevées que le pK_a d'un acide carboxylique en solution qui est de $(4,78 \pm 0,20)$.⁶⁵

2.2 Matériaux et méthodes

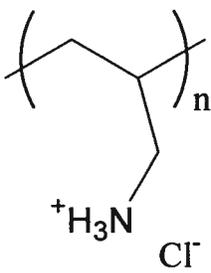
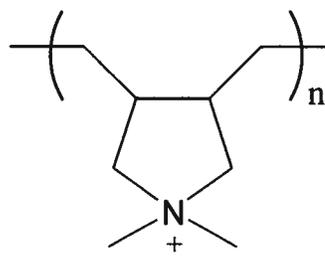
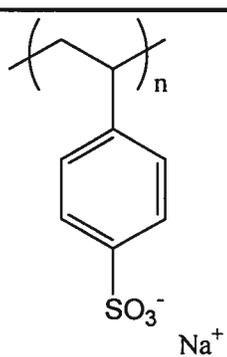
2.2.1 Provenance des produits

Le Tableau 2.1 présente les polymères employés pour le dépôt des polyélectrolytes. Le chlorure de poly(allylamine) (PAH, MM = 70 000 g/mol), le chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) (PDAC, MM = 100 000 - 200 000 g/mol) et le poly(styrène sulfonate) de sodium (PSS, MM = 70 000 g/mol) proviennent de Sigma-Aldrich et ont été utilisés tels que reçus. Les thiols employés sont : l'octadécane-thiol (C17-CH₃, ODT, pureté 98 %), l'acide 1-mercapto-undécane-11-ol (C11-COOH, MUA, pureté 95 %) et le triéthylène glycol (EG₃) (C11-(CH₂CH₂O)₃OH). Les deux premiers proviennent de Sigma-Aldrich et ont été utilisés tels que reçus tandis que le dernier provient de la compagnie Toronto Research Chemicals Inc. (1-(9-Mercaptononyl)-3,6,9-trioxaundécane-11-ol). Les thiols sont mis en solution dans de l'éthanol anhydre à des concentrations de 1 mM pour MUA et ODT et de 1,32 mM pour EG₃.

La force ionique et le pH des solutions sont ajustés avec différents sels. Le chlorure de sodium (réactif analytique, 99,9 %) provient de BDH Inc. Les sels KH₂PO₄ et K₂HPO₄ proviennent de Anachemia. Ils sont tous utilisés sans purification. Les solutions sont effectuées avec de l'eau purifiée. L'eau est d'abord traitée par osmose inverse et ensuite purifiée à l'aide d'un système MilliQ (18,2 MΩ · cm). Le pH des solutions de polyélectrolytes est aussi ajusté avec de l'acide chlorhydrique (American Chemicals LTD.).

2.2.2 Préparation des solutions

Tableau 2.1 Polymères utilisés pour le dépôt des polyélectrolytes.

PAH	PDAC	PSS
		
<p>PE faible ($pK_a \approx 10,6^{66,67}$) Polyamine primaire</p>	<p>PE fort Polyamine tertiaire</p>	<p>PE fort</p>

La force ionique est habituellement modifiée par l'ajout des sels NaBr (PAH) et $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (PSS)^{17,46-48}, ou simplement par l'ajout de NaCl (PAH et PSS)⁵³. Dans ce projet, seul le sel NaCl est utilisé pour modifier la force ionique des solutions car l'ajout du sel $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ nuit aux mesures SPR en milieu aqueux en entraînant une trop grande modification de l'indice de réfraction.

Pour le couple des polyélectrolytes PAH/PSS le pH des solutions doit être ajusté parce que le PAH est un polyélectrolyte faible,. Dans la majorité des expériences, un tampon phosphate où la force ionique est ajustée avec du chlorure de sodium est employé. La concentration en NaCl pour les solutions du couple PAH/PSS est de 0.15 M. La solution tampon de phosphate à un pH de 7,4; elle est obtenue à l'aide des solutions KH_2PO_4 et K_2HPO_4 (0,5 mM). Cette solution est utilisée dans les trois jours suivant sa préparation. Elle est conservée à une température de 4 °C. Pour obtenir les solutions acides (pH 2,5 et 4,8), une solution diluée d'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M)

est employée. Cette dernière est obtenue en ajoutant quelques millilitres d'une solution concentrée de HCl (18 M) à de l'eau purifiée. En ce qui a trait au couple de polymères PDAC/PSS, aucun ajustement de pH n'est nécessaire étant donné que tous deux sont des polyélectrolytes forts (monomères chargés indépendamment du pH). Seule la force ionique est modifiée par l'ajout de chlorure de sodium. La concentration en NaCl pour les solutions du couple PDAC/PSS est de 0,1 M pour toutes les expériences réalisées. Le Tableau 2.2 et le Tableau 2.3 indiquent les conditions expérimentales pour le dépôt des couples de polymères PAH/PSS et PDAC/PSS respectivement.

Tableau 2.2 Composition des solutions de PAH et de PSS.

	PAH	PSS
Concentration des polyélectrolytes	32,1 mM (3 mg/ml)	14,5 mM (3 mg/ml)
[NaCl]	0,15 M	0,15 M
pH_A	7,40	7,40

A. Le pH est ajusté à l'aide de la solution tampon phosphate.

Tableau 2.3 Composition des solutions de PDAC et de PSS

	PDAC	PSS
Concentration des polyélectrolytes	20 mM (3,23 mg/ml)	10 mM (2,06 mg/ml)
[NaCl]	0,1 M	0,1 M
pH	6,27	5,22

2.2.3 Préparation des substrats d'or

Pour les expériences de micro-impression, des lames de verre BK7 (Fisherbrand) sont utilisées. Des lames de verre SF10 (SCHOTT Optical Glass) sont employées pour les manipulations SPR. Dans les deux cas, elles sont recouvertes d'or à l'aide d'un évaporateur thermique de métaux (Modèle VE90, Thermionics Laboratory Inc., Hayward, CA) muni d'une pompe turbomoléculaire et d'un crystal de quartz permettant de mesurer la quantité de métal déposée.

Les lames de SF10 et de BK7 sont préparées suivant la même procédure. Elles sont d'abord nettoyées avec un mélange de chloroforme spectrograde et d'éthanol anhydre bouillant, elles sont rincées à l'éthanol, puis placées dans un contenant en verre rempli d'éthanol et mises au bain ultrason pour dix minutes. Ensuite, elles sont rincées avec de l'eau purifiée et mises au bain ultrason dix minutes dans une solution aqueuse de savon Helmanex 2 % (v/v) (Hellma, Canada). Afin d'enlever les résidus de savon, les lames sont rincées abondamment avec de l'eau et remises au bain ultrason pour dix minutes. Pour finir, les plaques sont rincées avec de l'éthanol et replacées au bain ultrason dix minutes. Les lames sont conservées dans l'éthanol anhydre jusqu'à leur utilisation.

Une couche d'or (Plasmaterials, 99, 995%) de 47 nm est déposée (pression de base de $2,4 \times 10^{-7}$ Torr, vitesse : 1,0-1,1 Å/s) sur les lames de SF10. L'or adhère difficilement aux lames de verre en BK7; il est donc nécessaire d'y déposer préalablement un mince film de titane. Le dépôt par évaporation thermique du titane (1.2 nm) se fait à une pression de base de $2,4 \times 10^{-7}$ Torr et à une vitesse de 0,1 Å/s (Plasmaterials, 99,995%). Ensuite, un film d'or d'une épaisseur de 47 nm est déposé (pression de base de $2,4 \times 10^{-7}$ Torr, vitesse : 1,0-1,1 Å/s).

2.2.4 Préparation de SAMs par incubation pour les expériences SPR

Pour les monocouches auto-assemblées de MUA et de ODT, des substrats d'or fraîchement sortis de l'évaporateur sont incubés 24 h dans une solution de MUA et d'ODT 1 mM dans l'éthanol anhydre. Pour les SAMs du thiol EG₃, les substrats d'or sont incubés pendant 1 ou 30 min. Après incubation, les substrats sont rincés avec de l'éthanol anhydre et séchés à l'azote. Ils sont conservés dans l'eau purifiée jusqu'à leur utilisation.

2.2.5 Micro-impression (μ -CP)

Une estampe en PDMS dans lequel un réseau de trous de 10 μ m de diamètre a été percé. Les trous sont disposés orthogonalement avec une distance entre leurs centres de 20 μ m. Premièrement, l'estampe est mise au bain ultrason 30 s afin d'enlever les cristaux de thiols pouvant s'être accumulés suite aux expériences précédentes. L'estampe est recouverte d'une goutte de la solution du thiol MUA (1 mM, éthanol anhydre) pour 30 s. Elle est ensuite séchée 10 s avec de l'azote ultra pure et immédiatement mise en contact avec le substrat d'or (BK7) vierge. Un temps de contact de 30 s est suffisant pour créer les motifs de SAMs. Le substrat est ensuite rincé avec de l'éthanol anhydre et séché à l'azote. On obtient ainsi une matrice de MUA et des domaines circulaires d'or vierge.

Afin d'obtenir une surface bi-fonctionnalisée, l'échantillon est introduit dans une solution du thiol EG₃ (1,32 mM, éthanol anhydre) pour une minute. Il est ensuite rincé avec de l'éthanol et séché avec de l'azote. Le substrat est conservé dans un plat de pétri en verre et est utilisé dans les heures qui suivent. Le thiol EG₃ se retrouve sur les motifs circulaires obtenus suite à l'expérience de micro-impression.

2.2.6 Étude de la cinétique d'adsorption par spectroscopie de résonance des plasmons de surface

Les mesures SPR sont réalisées en utilisant un contrôleur (ordinateur) relié à un goniomètre $\theta - 2\theta$ provenant de Resonant Probes GmbH (Figure 2.3). Les plasmons de surface sont excités en employant la configuration de Kretschmann.

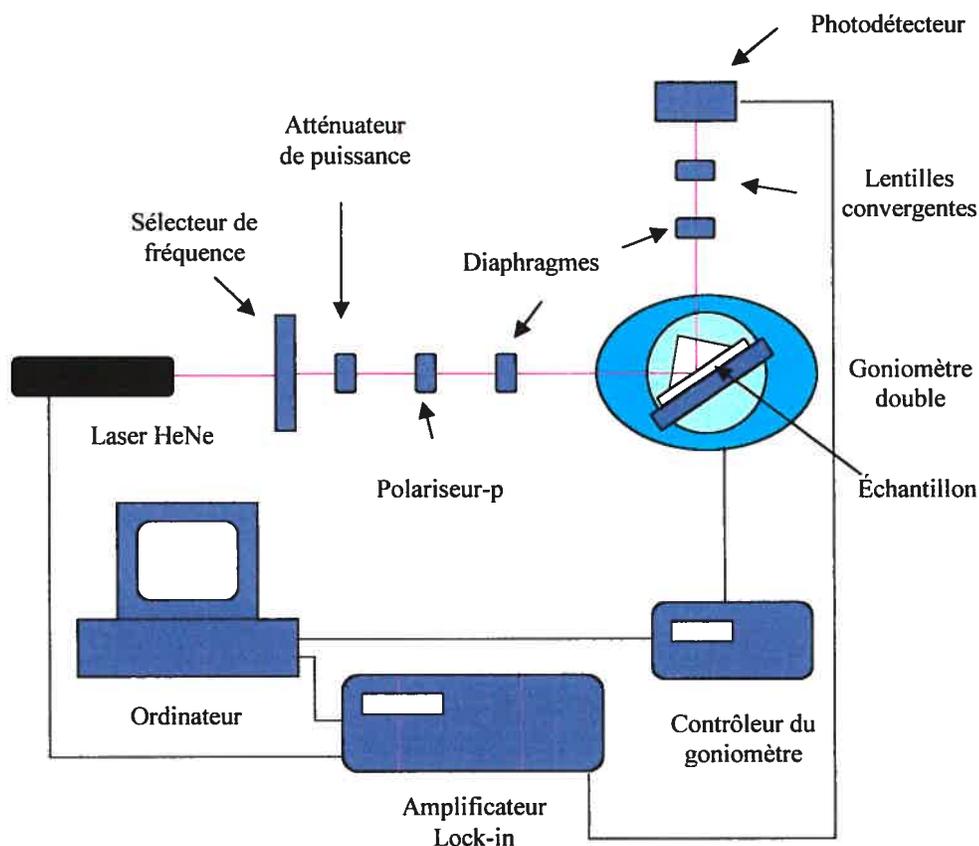


Figure 2.3 Schéma du spectromètre employé pour les expériences SPR.

Un prisme équilatéral (verre SF10, SCHOTT Optical Glass) est couplé de manière optique (liquide à indice de réfraction Cargille série B, $n = 1.700$) à un substrat de verre SF10 ($n_{(\lambda = 632.8 \text{ nm})} = 1,72309$) sur lequel un mince film d'or a été déposé. Le

montage prisme/Au est fixé à une cellule liquide en téflon (volume de 1 ml). La cellule est fixée par l'intermédiaire de joints d'étanchéité en Kalrez de manière à ce que le film d'or soit exposé à la solution. L'autre face de la cellule liquide est appuyée sur une lame de verre de microscope (Figure 2.4). La source d'excitation SPR est un laser HeNe linéairement polarisé (Puissance de sortie = 5 mW, $\lambda = 632.8$ nm) provenant de JDS Uniphase (model no. 1125 P). Un sélecteur de fréquences (Perkin Elmer, modèle 197) est utilisé afin de moduler le signal optique à une fréquence de 1 Hz. Le signal est ensuite traité par un amplificateur lock-in (EG&G PAR modèle 5210). L'intensité du laser est atténuée à l'aide d'un polariseur. Ensuite, le faisceau laser passe à travers un prisme polarisant de type Glan-Taylor (Halle) pour obtenir une polarisation-p par rapport au plan d'incidence de la surface d'or. La lumière à l'interface métal/prisme est dirigée vers un détecteur photodiode en silicium. Le signal du détecteur est mesuré avec un amplificateur lock-in qui est en phase avec la source d'excitation. Un goniomètre $\theta/2\theta$ (Hubler, modèle 414a) permet de changer l'angle d'incidence par incrément $\geq 0.01^\circ$. Le montage prisme/Au/cellule liquide est fixé au goniomètre de manière à ce que le centre du substrat d'Au/verre soit à l'axe de rotation. Le goniomètre et l'acquisition de données sont contrôlés par une interface IEEE (Keithley, modèle KCP-488.2) et à l'aide d'un logiciel fourni par Resonant Probes.

Les courbes SPR sont acquises en mesurant l'intensité de la lumière réfléchie en fonction de l'angle d'incidence (θ). Les courbes de réflexion angulaire sont analysées en utilisant un modèle optique à multicouches de Fresnel généré via le logiciel de Resonant Probes. Les données d'adsorption moléculaire pour les études de cinétique sont acquises en enregistrant l'angle minimum en fonction du temps avec une résolution temporelle de 20 s. L'angle de couplage (θ_m) est déterminé en mesurant la réflectivité à trois points près de la réflectivité minimale et en analysant ces données pour obtenir une parabole; l'angle de couplage correspond au minimum de la parabole. La forme de la courbe SPR est plus complexe qu'une simple parabole, car l'angle de couplage dépend également de l'incrément d'angle entre les trois points lors de l'enregistrement des données. Par contre, nous avons observé que l'angle de couplage déterminé en mode cinétique à la fin d'une adsorption est similaire à celui obtenu pour une courbe SPR

complète. Donc, l'approche utilisée pour déterminer l'angle minimal en mode cinétique est physiquement valable.

La cellule SPR est d'abord nettoyée avec de l'eau purifiée et de l'éthanol anhydre. Elle est séchée avec un jet d'azote. La lame de verre est nettoyée avec une solution de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ bouillante, rincée avec de l'éthanol anhydre et séchée avec un jet d'azote. La Figure 2.4 montre le schéma du montage de la cellule SPR.

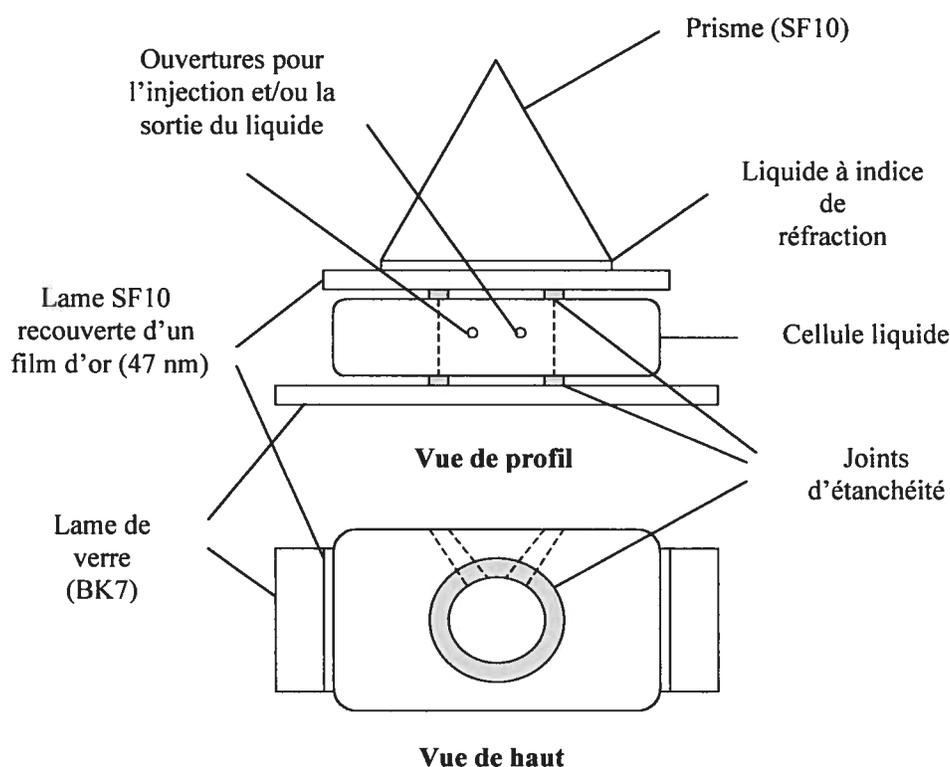


Figure 2.4 Montage de la cellule liquide employée pour les mesures SPR.

Un substrat d'or vierge sur lequel une monocouche auto-assemblée d'un thiol (MUA ou EG_3 ou ODT) a été déposée par incubation est utilisé. La cellule SPR est mise en place et maintenue par un bras fixé au goniomètre (Figure 2.3). La réflexion à l'arrière de la cellule SPR est utilisée pour définir l'angle d'incidence de 60° avec une précision de $\pm 0,01^\circ$. Rappelons que les variations de température sont une source

d'erreur. Pour l'eau, la variation de l'indice de réfraction est de 0,00009 par degré Celsius (dn/dT) autour de 20 °C.⁶⁸ La température est mesurée à l'aide d'un thermomètre à affichage numérique (Aude, ± 0.1 °C).

La procédure expérimentale employée pour les mesures SPR est décrite ci-dessous. Toutes les expériences sont effectuées en milieu aqueux. Les solutions polymères et de rinçage sont introduites dans la cellule par injection manuelle. Dans le cas du couple PAH/PSS, la solution de rinçage est composée du tampon ajusté à la force ionique désirée. Par contre, pour le couple PDAC/PSS, seule de l'eau purifiée est utilisée sans ajout de sel. Après avoir soigneusement procédé à l'alignement du système, 10 ml d'une solution tampon (ou d'eau purifiée) sont introduits dans la cellule. Une courbe SPR ($R-\theta$) est ensuite enregistrée afin de déterminer l'angle de couplage (θ_m). Par le goniomètre et le contrôleur, l'appareil est amené à cette position et l'on débute les mesures de cinétique, soient les mesures d'angle de couplage en fonction du temps ($\theta-t$). Une solution de polyélectrolytes (10 ml) est introduite. Après 7 min, 10 à 15 ml de solution de rinçage (tampon ou eau) sont introduits. Les mesures de cinétique sont arrêtées et une courbe SPR est enregistrée. En répétant ces opérations, il est possible de suivre la cinétique d'adsorption de multicouches de polymères. Les courbes SPR réalisées avant et après l'adsorption des polyélectrolytes permettent d'obtenir l'épaisseur moyenne attribuée à chaque couche.

Mentionnons que similairement à la technique de mesure d'ellipsométrie, une seule mesure ne peut donner l'information sur l'épaisseur et la constante diélectrique pour un mince film (< 200 Å).³⁹ Ainsi, pour ce projet, la constante diélectrique du film est obtenue par la littérature et le changement d'épaisseur est calculé en modélisant la courbe SPR avec les équations de Fresnel. L'analyse des données se fait en considérant un modèle complexe de Fresnel à quatre couches soit :

SF10 (verre)/ Au-SAM/ polyélectrolytes/ tampon ou eau.

Pour des films de polyélectrolytes non adsorbants à la longueur d'onde du faisceau lumineux utilisé pour l'excitation des plasmons de surface ($k = 0$), nous avons $\epsilon' = n^2$ et $\epsilon'' = 0$ par les équations (3) et (4). Le Tableau 2.4 présente les paramètres utilisés pour chacune des couches lors des modélisations.

Tableau 2.4 Paramètres des couches lors de la modélisation de Fresnel.

Couche	ϵ'	ϵ''	Épaisseur (d) (nm)
Prisme SF10	2,9690	0	∞
AU-MUA	-11,69 à -12,26	1,28 à 1,51	45,73 à 49,32
AU-EG ₃	-11,71 à -12,11	1,23 à 1,62	44,45 à 48,76
Polyélectrolytes (PAH-PDAC-PSS)	2,25 ^{52,53}	0	Variable
Eau (tampon)	1,771 à 1,778	0	∞

Des courbes théoriques de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence sont générées en changeant les paramètres donnés au Tableau 2.4 afin de trouver des valeurs de ϵ' et de d donnant une courbe où θ_{\min} et θ_{TIR} correspondent à ceux de la courbe expérimentale enregistrée pour chaque couche du modèle de Fresnel.

2.2.7 Dépôt couche par couche pour substrats avec micro-motifs

La procédure de dépôt consiste d'abord à introduire un substrat d'or affichant des motifs de MUA/EG₃ dans un bécher d'eau purifiée pour 20 s. Rappelons que les propriétés de résiste du thiol EG₃ nécessitent qu'il soit hydraté. Le substrat est ensuite immergé 5 min dans la solution de polyélectrolytes, en commençant avec le PAH ou le PDAC qui sont tous deux chargés positivement. Le polyélectrolyte chargé positivement se dépose presque uniquement sur les motifs de MUA (terminaison négative de COO⁻). Le substrat est immergé dans un bécher d'eau purifiée 30 s et introduit dans la solution PSS (q⁻) pour une durée de 5 min. L'échantillon est rincé à nouveau dans un autre bécher d'eau purifiée. Le cycle est répété jusqu'à l'obtention du nombre de bicouches voulues. Le terme bicouche sera fréquemment employé dans la suite de ce texte. Il fait référence à deux monocouches dont l'une est positive et l'autre est négative. Une bicouche est alors formée par les couples de polymères PAH-PSS ou PDAC-PSS.

Finalement, le substrat est placé dans un bécher d'eau purifiée et mis au bain ultrason pour 4 min (160 W, 1.4 A) afin d'enlever les polyélectrolytes faiblement adhérents à la résiste de EG₃. L'échantillon est rincé une dernière fois à l'eau et séché à l'azote. Il est conservé dans un plat de pétri avant d'être analysé par AFM.

2.3 Résultats et discussion

2.3.1 Dépôt de PAH et PSS sur une monocouche de MUA

Comme il a été mentionné précédemment, des mesures SPR permettent de suivre *in-situ* l'adhésion des polyélectrolytes. Lors de l'adsorption des polyélectrolytes à la surface métallique, il y a un changement de l'indice de réfraction se traduisant par une augmentation de l'angle de couplage. Ce changement est minime et on peut utiliser le même indice de réfraction pour toute l'expérience. L'épaisseur des multicouches est obtenue suite à une modélisation de Fresnel. La Figure 2.5 présente une courbe de cinétique de l'angle de couplage en fonction du temps, obtenue par SPR pour le dépôt de trois bicouches de PAH et de PSS sur une SAM de MUA (terminaison COO⁻). Lors de la première injection de PAH (polycation) dans la cellule, l'angle de couplage augmente immédiatement dû à l'adsorption électrostatique du PAH sur la SAM de MUA. Suivant l'adsorption du polyélectrolyte, on observe un plateau signifiant que l'adhésion atteint un maximum. Lors du rinçage avec la solution tampon, on aperçoit une désorption des polymères faiblement adsorbés, se traduisant par une légère diminution de l'angle de couplage. Après rinçage, un temps d'attente de cinq minutes permet d'avoir un signal stable avant d'enregistrer une courbe SPR (R- θ). On constate que l'adsorption subséquente des polyélectrolytes PAH et PSS se produit aussi instantanément. Une augmentation de l'angle de couplage (θ_m) accompagne le dépôt de chaque couche. La Figure 2.6 présente l'augmentation de l'angle de couplage en fonction du nombre de couches des polymères PAH et PSS pour une première expérience correspondant à la construction de 8 bicouches (A) et pour une deuxième expérience impliquant la construction de 12 bicouches (B). Une augmentation linéaire est observée dans les deux cas. Les conditions expérimentales sont similaires pour les deux expériences.

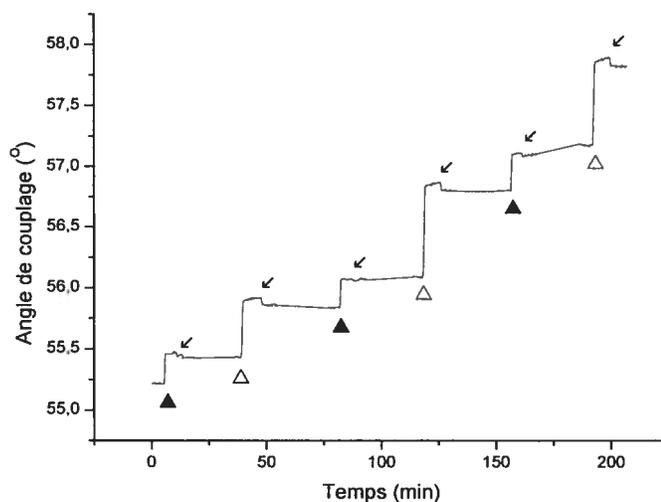


Figure 2.5 Formation d'une multicouche de PAH et PSS sur une monocouche de MUA; (▲) injection du polyélectrolyte PAH, (△) injection du polyélectrolyte PSS, (↵) rinçage avec une solution de tampon phosphate 0.5 mM et NaCl 0,15 mM.

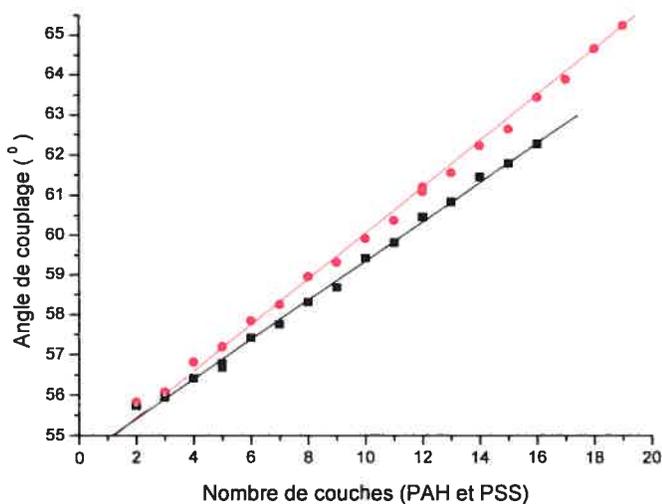


Figure 2.6 Angle de couplage en fonction du nombre de couches de PAH et de PSS sur une SAM de MUA. Les données obtenues pour deux expériences sont montrées (■ Expérience A et ● Expérience B). La taille des points expérimentaux inclus l'erreur sur l'angle de couplage qui est de $\pm 0,2$ °. Les régressions linéaires sont respectivement de $y = (54,43 \pm 0,08) + (0,492 \pm 0,008) x$, et de $y = (54,28 \pm 0,08) + (0,577 \pm 0,006) x$.

Suite au traitement des courbes SPR, l'épaisseur des couches déposées a été déterminée. Les Figure 2.7 et Figure 2.8 montrent le changement d'épaisseur pour les polyélectrolytes PAH et PSS respectivement. Une augmentation linéaire de l'épaisseur du film en fonction du nombre de couches est notée pour le dépôt de chacun des polyélectrolytes PAH et PSS.

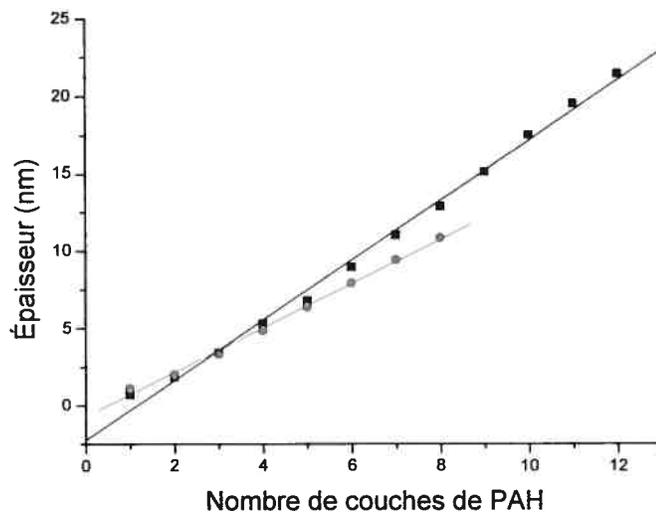


Figure 2.7 Épaisseur en fonction du nombre de couches de PAH sur une SAM de MUA : (■ Expérience A, ● Expérience B). Les droites représentent les régressions linéaires. La taille des points expérimentaux inclue l'erreur sur l'épaisseur qui est de $\pm 0,4$ nm.

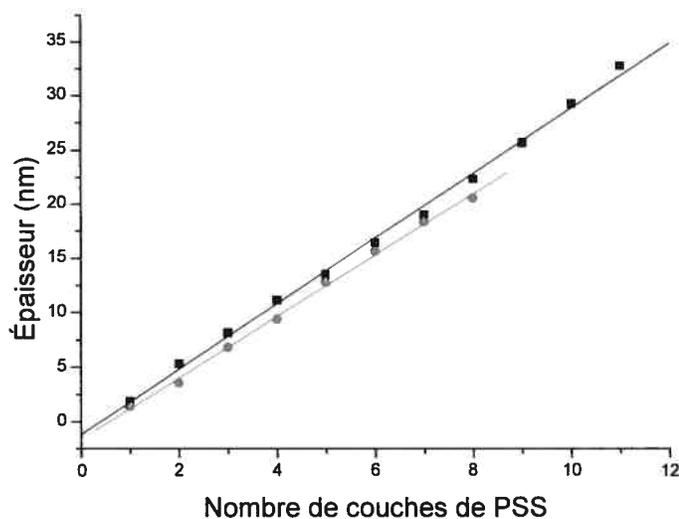


Figure 2.8 Épaisseur en fonction du nombre de couches de PSS sur une SAM de MUA : (■ Expérience A, ● Expérience B). Les droites représentent les régressions linéaires. La taille des points expérimentaux inclue l'erreur sur l'épaisseur qui est de $\pm 0,5$ nm.

Même si l'épaisseur augmente linéairement avec le nombre de couches, on note une augmentation plus importante pour le polymère PSS, ce dernier étant plus volumineux. L'erreur sur chaque mesure d'épaisseur est calculée sur la moyenne de 15 mesures d'épaisseur. Elle est évaluée à $\pm 0,4$ nm pour les couches de PAH et de $\pm 0,5$ nm pour les couches de PSS. En observant les données de la Figure 2.7, les régressions linéaires nous donnent des pentes de $(1,43 \pm 0,03)$ nm/couche de PAH et de $(1,94 \pm 0,04)$ nm/couche de PAH pour les données des expériences A et B respectivement. En tenant compte de l'erreur de ± 0.4 nm sur les mesures et en combinant les données, nous avons une augmentation moyenne de $(1,7 \pm 0,4)$ nm/couche de PAH. En ce qui a trait au polyélectrolyte PSS, où le monomère est plus volumineux que celui de PAH (Tableau 2.1), nous obtenons les valeurs suivantes : $(2,83 \pm 0,05)$ nm/couche de PSS pour l'expérience A et $(3,01 \pm 0,05)$ nm/couche de PSS pour l'expérience B. L'augmentation moyenne est de $(2,9 \pm 0,5)$ nm/couche de PSS.

2.3.2 Utilisation des SAMS de ODT et EG₃ comme résiste

Par les données SPR, nous constatons qu'il est possible de déposer les polyélectrolytes PAH et PSS sur une monocouche auto-assemblée de MUA. En effet, une croissance linéaire de l'épaisseur des multicouches de PAH/PSS est observée. Il est maintenant requis de trouver une SAM avec une terminaison différente où il n'y aura pas d'adsorption des polyélectrolytes PAH et PSS (monocouche de résiste) dans le but de créer des micro et nano motifs de polyélectrolytes.

Dans un premier temps, nous utilisons la résiste ODT (C17-CH₃). Les travaux de Hammond et coll. suggèrent que les polyélectrolytes chargés n'adhèrent pas à la couche neutre d'ODT.⁸ Le dépôt des polyélectrolytes sur une monocouche auto-assemblée de ODT est étudiée par SPR.

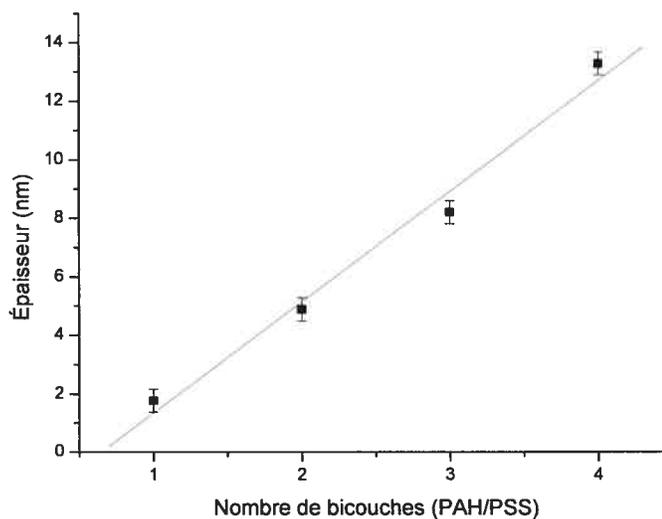


Figure 2.9 Adsorption de (PAH-PSS)₄ sur une monocouche d'ODT.

La Figure 2.9 montre le changement d'épaisseur en fonction du nombre de bicouches (4) de PAH/PSS absorbées sur une monocouche d'ODT. Par régression linéaire, nous obtenons une augmentation d'épaisseur de $(3,8 \pm 0,3)$ nm/bicouche de PAH/PSS pour la SAM de ODT. Pour la SAM de MUA, le changement d'épaisseur est

de $(4,6 \pm 0,4)$ nm/bicouche de PAH/PSS. Les changements d'épaisseur apportés par l'adsorption des polyélectrolytes sur les SAMs de MUA et ODT sont similaires, quoique plus importante pour la SAM de MUA. Il y a bel et bien adsorption des polyélectrolytes PAH et PSS sur la monocouche auto-assemblée de ODT. Cette dernière ne peut donc pas être employée comme résiste.

La monocouche auto-assemblée d'ODT semble n'offrir aucune résistance à l'adsorption des polyélectrolytes PAH et PSS. Rappelons que l'adsorption des polyélectrolytes n'est pas dû uniquement aux forces électrostatiques, mais peut aussi être causée par des attractions plus faibles telles que les interactions de van der Waals, les ponts hydrogène et les interactions hydrophobes. Ici, l'adsorption du polyélectrolyte PAH sur la SAM d'ODT serait due aux interactions hydrophobes des chaînes de PAH (le polyélectrolyte n'est pas totalement chargé à pH 7,4, Tableau 2.5) et par la SAM de ODT possédant une terminaison méthyle.

Une seconde résiste, celle du thiol EG₃, a été utilisée afin de vérifier si elle peut prévenir l'adsorption des polyélectrolytes PAH et PSS. Hammond et al.⁷ ont étudié le rôle joué par les interactions secondaires lors de la formation de multicouches par force électrostatique sur des motifs conçus par micro-impression pour les SAMs de MHA et de EG₃. Les couples de polymères étudiés sont les suivants : PAH/PAA, BPEI/PAA et LPEI/PAA où BPEI est le poly(éthylèneimine) branché, LPEI est le poly(éthylèneimine) linéaire et PAA est l'acide poly(acrylique). L'étude consistait principalement à comparer les polyamines PAH, BPEI et LPEI qui possèdent des amines primaires, secondaires ou tertiaires. Tous les polyélectrolytes utilisés sont des polyélectrolytes faibles; il est donc envisageable de modifier le pourcentage de monomères chargés pour chacun. Ils ont montré qu'il était possible de modifier les conditions de sélectivité en changeant le pH des solutions ou en modifiant la concentration en sel.

Nous tenterons de modifier le pH des solutions afin de vérifier s'il serait possible d'observer une sélectivité de dépôt pour le couple PAH/PSS sur les motifs de MUA entourés d'une matrice de EG₃. Le PSS étant un polyélectrolyte fort et donc chargé en

tout temps, seul le pourcentage de motifs chargés du PAH sera affecté par l'altération du pH. Le Tableau 2.5 présente le pourcentage de motifs chargés pour le polyélectrolyte PAH en fonction du pH.

Tableau 2.5 Pourcentages de motifs chargés pour le polymère PAH ($pK_a = 10,6$)^{66,67} en fonction du pH.⁹

pH	PAH
2,5	> 95
4,8	> 95
7,0	~ 85
10,0	~ 15

Pour les trois pH étudiés, la concentration en sel est de 0,15 M. Pour le polymère PSS, seules les interactions électrostatiques doivent être considérées. Cependant, pour le polyélectrolyte PAH, en plus des interactions électrostatiques, on se doit de tenir compte des interactions hydrophobes et des ponts hydrogène.

D'abord, des interactions électrostatiques existent entre les polyélectrolytes chargés de PAH et les groupements d'acide carboxylique déprotonnés de la monocouche de MUA. Sachant que le pK_a de la SAM de MUA est d'environ 5,2-7,5^{19,41-43}, la monocouche est chargée pour un pH supérieur à 5,2-7,5. En se référant au Tableau 2.5, on trouve que 95 % des motifs de PAH sont chargés pour un pH inférieur à 4,8 et environ 85 % pour un pH neutre. Donc, pour les pH de 7,4 et 4,8, les forces électrostatiques entre les groupements COO^- de la SAM et les monomères chargés du PAH existent. Pour un pH de 2,5, la monocouche de MUA a une charge neutre ($COOH$) et il n'y a donc pas d'interactions électrostatiques entre le polymère et la monocouche.

La formation de ponts hydrogène joue donc un rôle déterminant lors de l'adsorption du polyélectrolyte PAH. D'ailleurs, Pontes et al.⁶⁹ ont montré que les interactions dues aux ponts hydrogène pouvaient être responsables de l'adsorption des polyélectrolytes. La molécule d'EG₃ possède quatre accepteurs de liaisons hydrogène comparativement au MUA qui ne présente qu'un seul site accepteur. De ce fait, le polyamine chargé PAH qui représente un bon donneur d'hydrogène préfère se lier à la résiste de EG₃ qu'à la monocouche de MUA. La formation de ponts hydrogène a donc lieu pour les trois pH étudiés soit : 2,5; 4,8 et 7,4.

Finalement, les interactions hydrophobes sont aussi à examiner. Des études par Kotov⁷⁰ ont montré qu'il est important de considérer les interactions hydrophobes lors de la formation de multicouches par la technique LBL. Les interactions hydrophobes ont principalement lieu entre la chaîne carbonée de PAH (polyamine linéaire) et les groupements éthylène du thiol EG₃. Les interactions sont d'autant plus fortes lorsque le polyélectrolyte n'est pas totalement chargé; elles sont alors plus influentes à un pH de 7,4 qu'aux pH acides de 4,8 et 2,5.

En somme, les interactions électrostatiques favorisent l'adsorption des polyélectrolytes sur la SAM de MUA tandis que les interactions ponts hydrogène et hydrophobes privilégient l'adsorption des polyélectrolytes sur la SAM de EG₃. C'est l'état d'équilibre entre les forces (interactions électrostatiques, ponts hydrogène et hydrophobes) qui influence le dépôt sélectif des polyélectrolytes. Nous avons alors examiné le dépôt des polyélectrolytes PAH et PSS sur une monocouche auto-assemblée de EG₃ pour trois pH différents soit : 2,5; 4,8 et 7,4. Seules les interactions hydrophobes et les ponts hydrogène sont considérés.

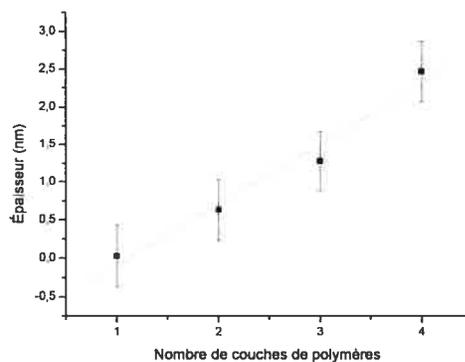


Figure 2.10 Changement d'épaisseur ($0,8 \pm 0,1$ nm/couche de PAH ou PSS) en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbés sur une SAM de EG₃ pour un pH de 2,5.

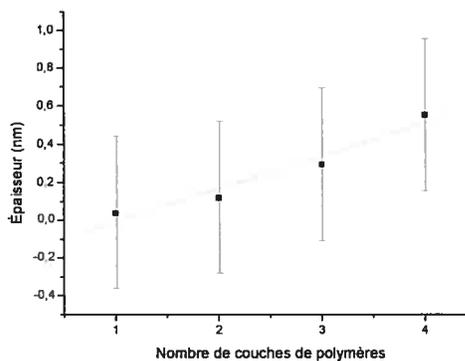


Figure 2.11 Changement d'épaisseur ($0,17 \pm 0,03$ nm/couche de PAH ou PSS) en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbés sur une SAM de EG₃ pour un pH de 4,8.

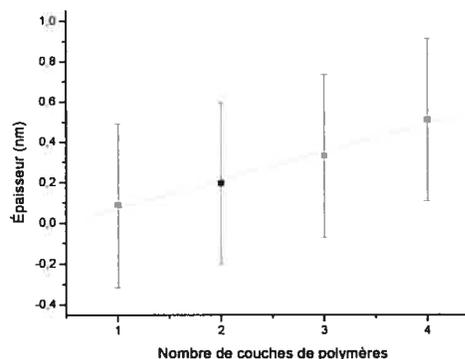


Figure 2.12 Changement d'épaisseur ($0,14 \pm 0,01$ nm/couche de PAH ou PSS) en fonction du nombre de couches de polyélectrolytes adsorbés sur une SAM de EG₃ pour un pH de 7,4.

Les Figure 2.10, Figure 2.11 et Figure 2.12 montrent l'augmentation d'épaisseur pour l'adsorption de deux bicouches PAH/PSS respectivement déposées aux pH de 2,5, 4,8 et 7,4. On remarque une augmentation d'épaisseur à tous les pH. Il n'est donc pas possible d'empêcher totalement l'adsorption des polyélectrolytes sur la monocouche du thiol de EG₃ et ce indépendamment du pH des solutions. Pour les pH de 4,8 et 7,4, on observe une croissance similaire bien que les interactions hydrophobes devraient être plus fortes au pH de 7,4 contribuant davantage à l'adsorption des polyélectrolytes sur la SAM de EG₃. C'est au pH acide de 2,5 que l'adsorption est la plus importante (0,8 nm). On peut alors émettre l'hypothèse qu'à ce pH acide, les molécules de EG₃ forment difficilement des ponts hydrogène avec des molécules d'eau. Le caractère résistant d'une monocouche auto-assemblée de EG₃ reposant sur l'hydratation de cette dernière, il se peut qu'à ce pH, la SAM de EG₃ ne soit pas hydratée convenablement et ne puisse empêcher l'adsorption des polyélectrolytes. L'augmentation d'épaisseur au pH de 2,5 est toutefois inférieure à celles observées pour les SAMs de MUA et ODT. Cependant, il y a bien adsorption des polyélectrolytes PAH et PSS sur la monocouche de résiste EG₃.

2.3.3 Changement de polyélectrolytes : substitution du PAH, polyélectrolyte faible, pour du PDAC, polyélectrolyte fort

Dans tous les cas, les polyélectrolytes PAH et PSS sont adsorbés à la surface de EG₃. Il n'est donc pas possible d'utiliser une SAM de EG₃ comme résiste pour obtenir le dépôt sélectif de polymères. Étant donné que le dépôt sélectif des polyélectrolytes PAH/PSS s'avère impossible en utilisant les monocouches auto-assemblées de MUA/ODT ou MUA/EG₃, nous avons décidé de modifier le couple de polyélectrolytes utilisés. Le polyélectrolyte faible PAH a été remplacé par le polyélectrolyte fort PDAC. Ce dernier présente l'avantage d'avoir tous ses motifs chargés, indépendamment du pH de la solution. De plus, le PDAC a uniquement des amines tertiaires comparativement au PAH qui ne possédait que des amines primaires. Le PDAC n'a donc pas de site donneur pour faire des ponts hydrogène avec les molécules de EG₃ ou celles de MUA. L'effet d'adsorption dû aux liaisons hydrogène est donc prohibé. Rappelons que

diverses études mentionnent un pK_a de 5,2 ou de 7,5 pour la monocouche avec terminaisons COOH.^{19,41-43} Dans le cadre des expériences réalisées, le pH de la solution de PDAC (pH = 6,06-6,27) s'est avéré suffisant pour engendrer la déprotonation de la monocouche de MUA. Les solutions de PDAC et de PSS sont utilisées telles quelles sans ajustement de pH, car ces polyélectrolytes sont tous deux forts.

2.3.4 Dépôt de PDAC et de PSS sur une monocouche de MUA

Pour débiter, la cinétique d'adsorption du couple PDAC/PSS est étudiée par SPR (θ -t). En alternance, les polyélectrolytes sont introduits dans la cellule SPR. Les polymères sont en solution dans de l'eau purifiée contenant 0,1 M en NaCl. Après cinq minutes, cette dernière est rincée avec de l'eau purifiée. Bien qu'il soit connu qu'un saut de pH ou de force ionique pendant ou après la construction du film polymère puisse perturber la rugosité de surface^{53,71}, on utilise uniquement de l'eau pour le rinçage afin de ne pas déshydrater la couche de EG₃ utilisée comme résiste lors de le dépôt sélective. Au total, cinq bicouches ont été déposées sur la SAM de MUA. On observe une adsorption linéaire avec des augmentations d'épaisseur de $(1,9 \pm 0,3)$ nm/couche de PDAC et de $(2,9 \pm 0,5)$ nm/couche de PSS. McAloney et al. ont aussi montré qu'il y avait adsorption linéaire pour le couple PDAC/PSS.¹⁶ Les polyélectrolytes PDAC et PSS ont également été déposés sur une monocouche de EG₃ afin d'observer s'il y avait dépôt.

2.3.5 Dépôt des polymères PDAC et PSS sur la résiste de triéthylène glycol

Facteurs influençant le caractère résistant de EG₃

L'adsorption de thiols sur des substrats d'Au pour des solutions relativement diluées (10^{-3} M) se produit en deux étapes.^{18,19} La première étape est très rapide, de l'ordre de quelques minutes. L'angle de contact est alors près de sa valeur limite et l'épaisseur de la SAM atteint 80 à 90 % de sa hauteur maximale.^{18,19} La seconde étape est beaucoup plus lente, elle est complétée après quelques heures. C'est après cette seconde étape que les valeurs d'angle de contact et d'épaisseur atteignent leurs valeurs maximales. La Figure 2.13 montre par SPR la première étape de l'adsorption du thiol EG₃ de concentration 1,32 mM dans l'éthanol sur une surface d'or. Après 10 min, la première étape est terminée et on observe un changement d'angle de couplage beaucoup plus lent, caractéristique de la seconde étape d'adsorption. On a alors une SAM assez compacte ayant atteint une épaisseur de 80 à 90 % de son épaisseur finale. L'épaisseur mesurée par SPR est de $(2,2 \pm 0,2)$ nm pour une incubation de 30 min. Selon la littérature, l'épaisseur de la monocouche est d'environ 3 nm après 12 h d'incubation.⁵⁴

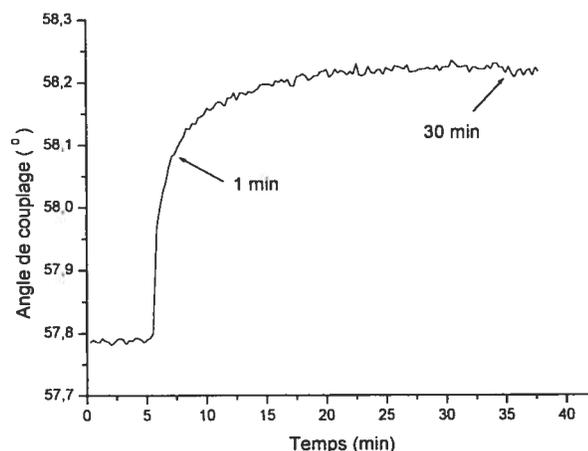


Figure 2.13 Cinétique d'adsorption du thiol EG₃ sur un substrat d'or suivi par SPR.

La conformation de la molécule de EG₃ est cruciale afin d'offrir un caractère de résiste. Rappelons qu'une conformation trans, contrairement à la conformation hélicoïdale, se lie moins fortement à l'eau et n'offre aucune résistance quant à l'adsorption de protéines.^{55,62} Il est alors intéressant d'observer s'il y a une différence d'adsorption sur des SAMs de EG₃ obtenues après 1 et 30 min d'incubation. Après une minute d'incubation, la SAM est incomplète, le plateau n'a pas encore été atteint. On pourrait croire que les molécules de EG₃ auraient davantage une conformation hélicoïdale que trans car la monocouche est moins compacte. Un temps d'incubation inférieur à 1 min ne permettrait pas un bon recouvrement de la surface d'Au.

À la suite d'une incubation de 30 min, la première étape de cinétique d'adsorption est terminée, mais la seconde étape n'est pas complétée. La SAM est alors beaucoup plus compacte (forme hélicoïdale). La Figure 2.14 présente l'adsorption de PDAC et de PSS sur les SAMs de EG₃ obtenues selon les temps d'incubation de 1 et 30 min.

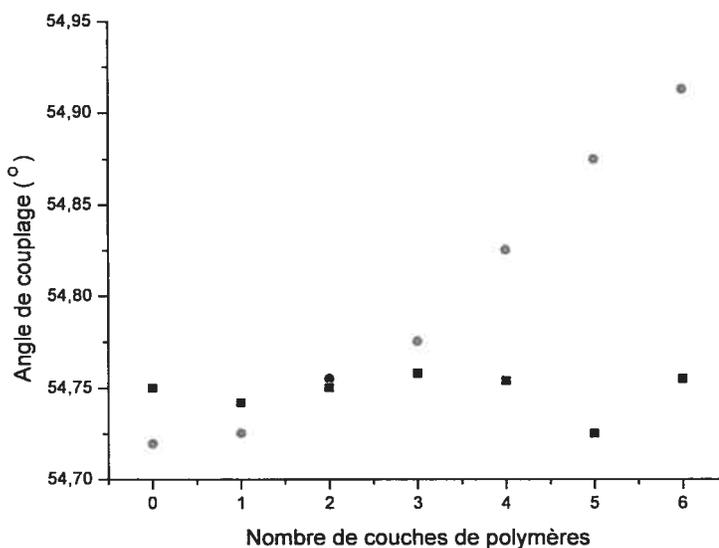


Figure 2.14 Adsorption alternée de PDAC et PSS sur des monocouches de EG₃ formées par incubation avec des temps de 1 (■) et 30 (●) min.

On note aucun dépôt de polyélectrolytes sur la SAM de EG₃ formée après un temps d'incubation de 1 min. Les fluctuations d'angle de couplage sont attribuées à l'erreur expérimentale et aux changements de température du milieu environnant. Par contre, pour la monocouche de EG₃ où l'incubation est d'une durée de 30 min, l'angle de couplage augmente avec le nombre de couches de PDAC et de PSS déposées. Il y aurait donc adsorption des polyélectrolytes sur la SAM de EG₃ formée à partir d'un temps d'incubation de 30 min. Comme mentionné précédemment, on suppose que cette dernière adopterait davantage la conformation trans et serait moins apte à se lier aux molécules d'eau. Ainsi, elle aurait un caractère résistant à l'adsorption des polymères.

Ainsi, le temps d'incubation du substrat d'or dans la solution de EG₃ est une étape déterminante pour la sélectivité de dépôt. En se rapportant aux travaux d'autres laboratoires, par exemple de Whitesides et al.⁵⁴, des temps d'incubation de 8 et 12 h sont généralement utilisés pour former des SAMs de EG₃.^{54,59} Après 12 h, la deuxième étape de la cinétique d'adsorption est complétée. La SAM a atteint sa hauteur maximale et est très compacte. Dans leur cas, il ont constaté un caractère résistant à l'adsorption de protéines. Nos études SPR suggèrent plutôt qu'une monocouche auto-assemblée formée à partir de temps d'incubation plus courts favorise une SAM plus résistante à l'adsorption des polyélectrolytes. Rappelons que les polyélectrolytes, contrairement aux protéines, possèdent une densité électronique élevée. Ils interagissent donc différemment avec la monocouche de résiste.

Mentionnons que pour les expériences avec le couple de polymères PAH/PSS, l'adsorption sur EG₃ avait été étudiée uniquement sur des monocouches auto-assemblées du thiol de EG₃ avec 30 min de temps d'incubation. La question du temps d'incubation n'avait pas encore été soulevée. Cependant, vu les interactions hydrogène existantes entre PAH et EG₃, nous ne pensons pas que le couple PAH/PSS puisse conduire au dépôt sélectif sur les motifs MUA/ EG₃.

2.3.6 Optimisation du caractère résistant de la SAM de triéthylène glycol

Hydratation de la monocouche

Étant donné que le caractère résistant de la monocouche auto-assemblée du thiol de EG₃ repose sur la couche d'eau adsorbée par cette dernière, il est primordial d'hydrater le substrat préalablement au dépôt de polymères. Pour ce faire, le substrat est simplement introduit dans un bécher propre contenant de l'eau purifiée pour 20 s. Ensuite, les polyélectrolytes sont déposés selon la procédure décrite à la section 2.2.2. Aucune sélectivité d'adsorption n'est observée lorsque l'étape d'hydratation est omise,

Incubation et micro-impression

Les estampes employées pour la formation des motifs de μ -CP sont constituées d'un bloc en PDMS dans lequel un réseau de trous de 10 μm de diamètre a été percé. Les trous sont disposés orthogonalement avec une distance entre leurs centres de 20 μm . Lors de la formation de SAM par micro-impression, on dépose des molécules sur la surface d'or laissant des cercles sans SAM où l'or est à nu. Les trous sont remplis lors de l'incubation du substrat d'or dans l'autre solution de thiol (Figure 2.15).

Dans un premier temps, nous avons réalisé des motifs par micro-impression avec la solution de EG_3 et ensuite incubé le substrat dans une solution de MUA pour 30 min afin d'obtenir des motifs circulaires de MUA entourés d'une matrice de EG_3 . Cependant, il était impossible d'obtenir une sélectivité de déposition des polyélectrolytes. Il semble que les SAMs de EG_3 obtenues par micro-impression n'offrent aucune résistance à l'adsorption de polyélectrolytes. La monocouche auto-assemblée formée par micro-impression semble être différente de celle obtenue par incubation. Dans le cas du thiol MUA, aucune différence n'est notée au niveau de l'adsorption des polyélectrolytes. La molécule de EG_3 présente un groupe terminal plus volumineux que celui de MUA, la cinétique de formation peut alors varier selon la méthode de préparation de SAM employée (micro-impression ou incubation). C'est pour cette raison que nous réalisons des motifs par micro-impression avec la solution de MUA et ensuite incubons le substrat dans une solution de EG_3 pour 1 min. Nous obtenons ainsi des domaines circulaires de EG_3 d'une matrice de MUA (Figure 2.15).

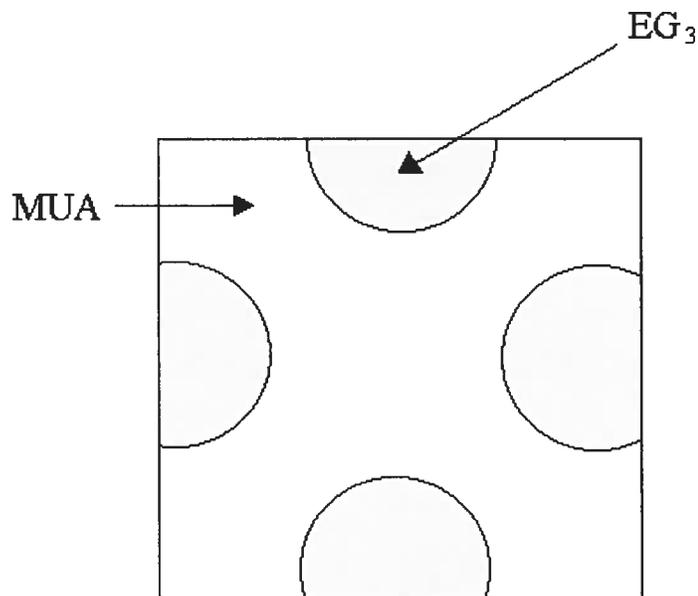


Figure 2.15 Schéma de motifs de EG_3 entourés d'une SAM de MUA formés par micro-impession (MUA) et par incubation (EG_3).

Temps d'incubation au bain ultrason

Précédemment, par analyse SPR, aucune adsorption de polyélectrolytes n'a été observée pour la SAM du thiol de EG_3 générée par une minute d'incubation. Rappelons que seules trois bicouches de PDAC et PSS ont été déposées. Souvent l'adsorption est plus importante pour les couches subséquentes. Il est alors possible qu'il y ait un faible dépôt sur la monocouche de EG_3 . En effet, lors du dépôt des polyélectrolytes par la technique couche par couche sur les motifs générés par micro-impession, on remarque qu'il y a un faible dépôt sur les domaines de EG_3 . Un substrat, où cinq bicouches de PDAC/PSS ont été déposées, montre la présence de chaînes libres ou faiblement adsorbées sur les motifs de EG_3 lorsqu'il n'est pas mis aux ultrasons (Figure 2.16).

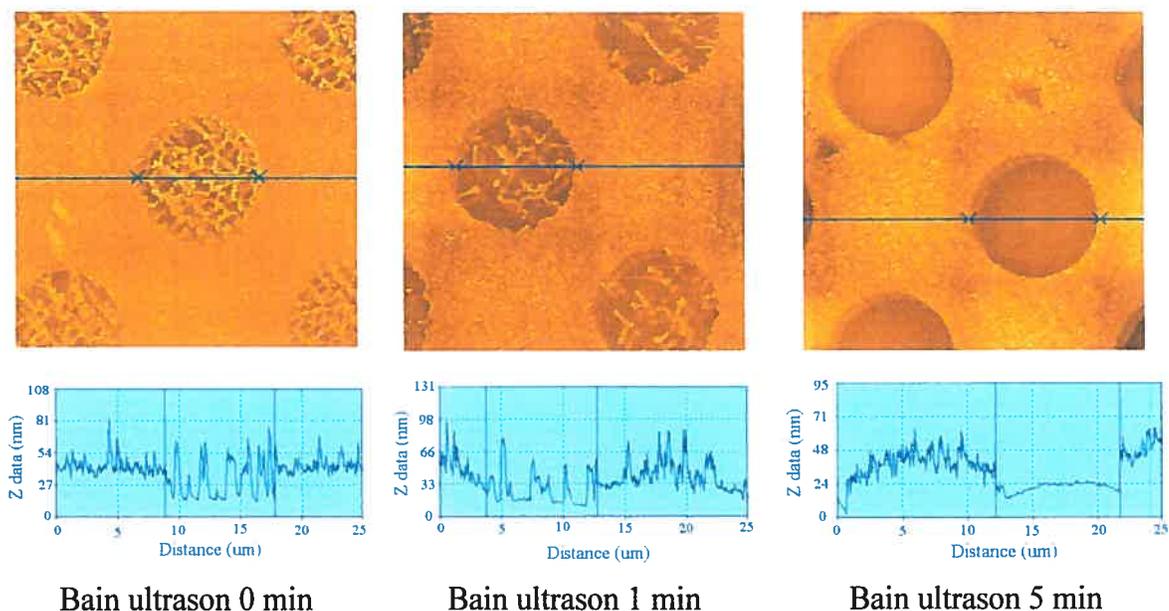


Figure 2.16 Images AFM de multicouches (PDAC/PSS)₅ déposées sur une surface μ -CP de MUA et EG₃ après 0, 1 et 5 min dans un bain ultrason.

Après une minute au bain ultrason, le substrat présente une plus faible quantité de polyélectrolytes adsorbés sur les domaines de EG₃. Cependant, la désorption n'est pas encore atteinte. C'est seulement après cinq minutes au bain ultrason que tous les polyélectrolytes sont enlevés des régions du thiol EG₃ (Figure 2.16). Remarquons toutefois la présence de trous sur la matrice de MUA où les polyélectrolytes sont déposés. Il y a peut-être eu désorption des chaînes polymères suite à l'action des ultrasons. Au microscope optique, on constate qu'environ le tiers de la surface ayant été en contact avec l'estampe de micro-impression est endommagé par les ultrasons. Il est possible de réduire le temps total au bain ultrason à 4 min; en deçà de ce temps, la sélectivité ne peut être envisagée. La surface est également endommagée lors d'une incubation de 4 min (Figure 2.17).

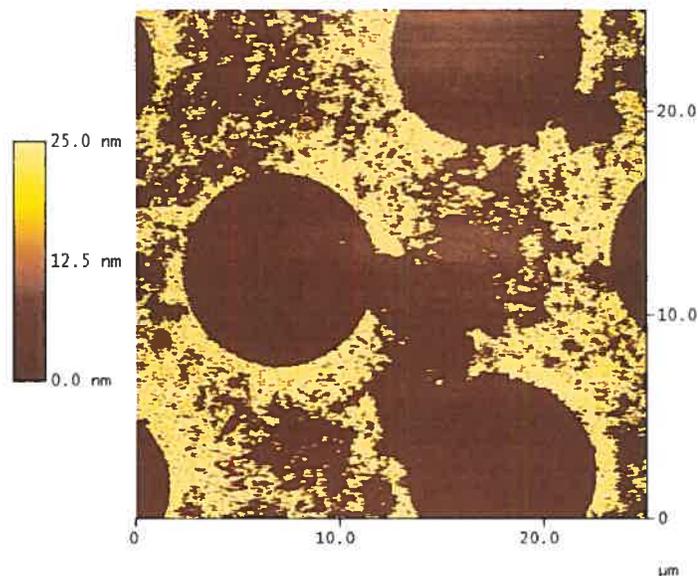


Figure 2.17 Désorption des polyélectrolytes suite à une incubation de 4 min au bain ultrason. Image obtenue par AFM.

Cette situation n'occasionne pas de problèmes pour les expériences en μ -CP, car les deux tiers de la surface sont inaltérés, mais cela pourrait être plus gênant dans le cas des expériences DPN où une surface de seulement $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ est considérée.

Mentionnons que l'expérience a été réalisée avec deux bains ultrasons : un bain Branson 1510 (Bransonic®) ayant une puissance de 70 W et une fréquence de 42 kHz et un bain Fisher Scientific FS60, Sonic cleaner ayant une puissance d'environ 115 W et une fréquence de 44-48 kHz. Nous avons remarqué que le bain de plus haute puissance provoque la désorption totale des polyélectrolytes sur les SAMs de EG₃ et de MUA; il n'a donc plus été utilisé. L'utilisation d'un bain ultrason de puissance inférieure à 70 W pourrait réduire la détérioration du film de polyélectrolytes.

Homogénéité et nombre de bicouches minimales

Il est nécessaire de déposer cinq bicouches de PDAC et PSS afin d'obtenir des domaines de polyélectrolytes homogènes. La Figure 2.18 montre une image AFM sur laquelle 3 bicouches du couple PDAC/PSS ont été déposées sur des motifs obtenus par micro-impression. On note la présence de régions où la densité en polyélectrolytes est faible où il n'y a pas eu adsorption complète des polyélectrolytes sur la SAM de MUA. La Figure 2.19 est une image AFM de taille inférieure permettant de mieux discerner les régions de MUA où la densité en polyélectrolytes est plus faible. La Figure 2.20 est une image AFM pour laquelle 5 bicouches de PDAC/PSS ont été déposées autour des micro-motifs. On observe un recouvrement complet de la SAM de MUA alors que les polyélectrolytes forment des multicouches compactes. En conclusion, 5 bicouches doivent être déposées afin d'obtenir un film de polyélectrolyte uniforme.

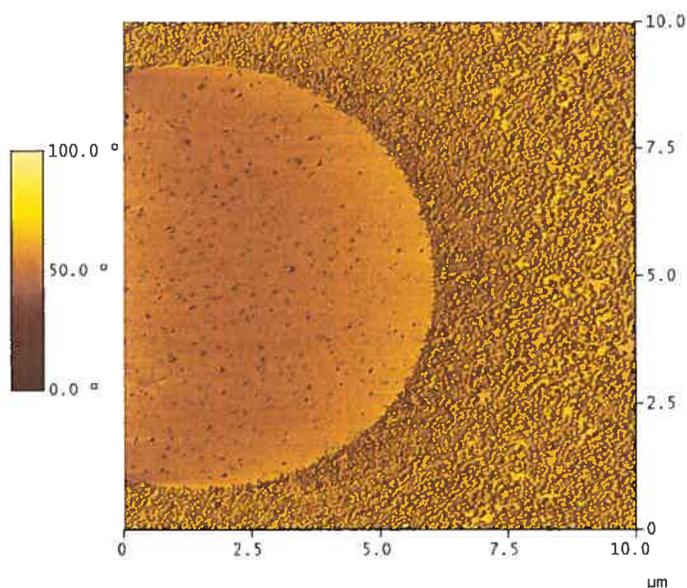


Figure 2.18 Motifs de micro-impression pour les bicouches (PDAC/PSS)₃ dans une image de 10 µm x 10 µm.

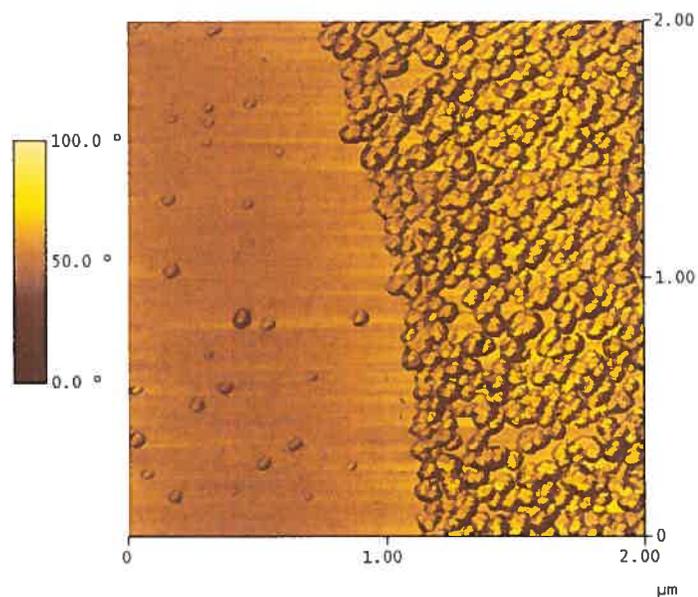


Figure 2.19 Motifs de micro-impresion pour les bicouches (PDAC/PSS)₃. Agrandissement de la région supérieure droite de la Figure 2.18 pour montrer l'inhomogénéité.

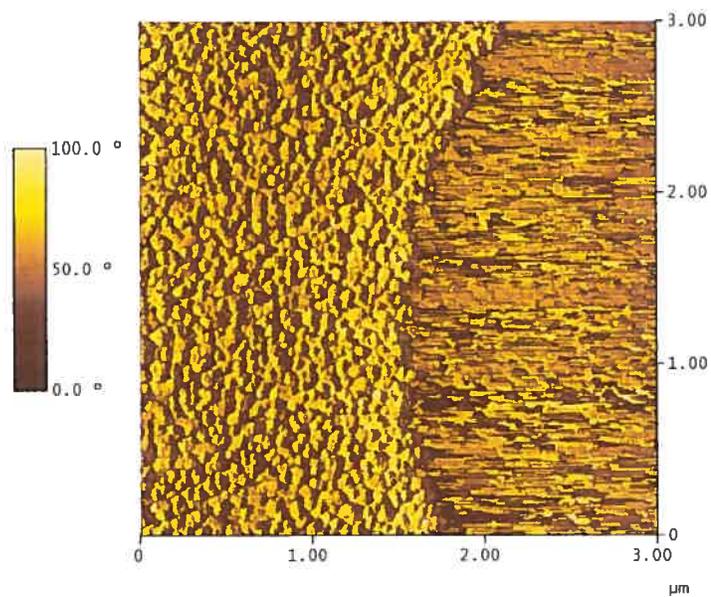


Figure 2.20 Motifs de micro-impresion pour les bicouches (PDAC/PSS)₅.

2.3.7 Analyses par AFM

Un substrat sur lequel une monocouche de MUA avait été déposée par micro-impression et une seconde monocouche de EG₃ ajoutée par incubation dans une solution de thiol a été observée par AFM. La Figure 2.21 présente des domaines circulaires de EG₃ entourés d'une matrice de MUA. On constate une faible nuance de friction, mais aucune différence de hauteur n'est observée.

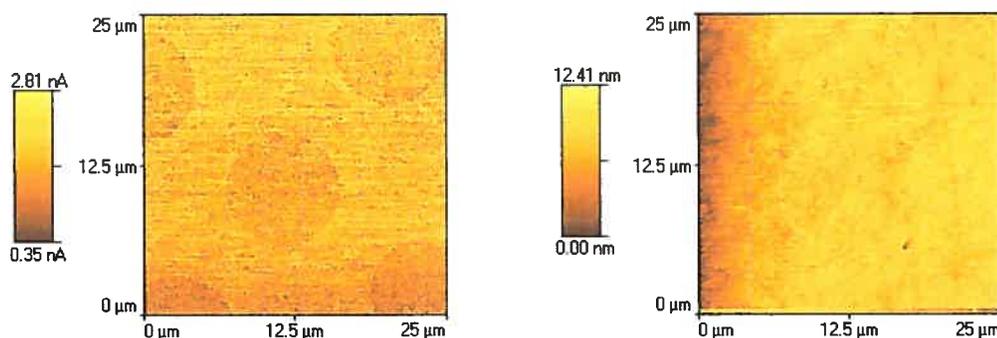


Figure 2.21 Images AFM en friction (A) et en hauteur (B) des SAMs de MUA et de EG₃ obtenues respectivement par micro-impression et par incubation.

Les thiols de MUA et de EG₃ possèdent tous deux des groupements hydrophiles. Il est possible que la différence d'interaction soit trop faible pour être vue clairement en mode friction. Pour ce qui est de l'image en hauteur, la monocouche de EG₃ devrait montrer une hauteur supérieure (terminaison (OCH₂CH₂)₃OH vs COOH), mais la rugosité de l'or, qui est de 1,8 nm, empêche de détecter cette différence de hauteur.

La Figure 2.22 montre une coupe transversale d'une image AFM pour une multicouche (PDAC/PSS)₅PDAC déposée sur une surface obtenue par micro-impression d'une matrice de MUA et de domaines circulaires de EG₃ obtenus par incubation. On remarque que les polyélectrolytes se sont déposés uniquement sur la monocouche de MUA. Sur l'image AFM et sur la coupe transversale, on constate que la multicouche de polyélectrolytes ne forme pas un film homogène. En effet, la densité en polyélectrolytes est plus importante aux contours des domaines circulaires de EG₃. Une première

hypothèse est que lors de l'étape du bain ultrason, les polyélectrolytes chevauchant les SAMs de MUA et de EG₃ se réorganisent de façon à se replier sur la matrice de MUA. Une seconde hypothèse est qu'il y a un moins bon contact entre l'estampe et la surface d'or pour les régions entre les trous. Alors, un recouvrement plus faible de MUA est obtenu dans ces régions. Cela engendrait un plus faible dépôt des polyélectrolytes entre les trous. Il est possible de mesurer la différence de hauteur entre les domaines de EG₃ et les polyélectrolytes adsorbés.

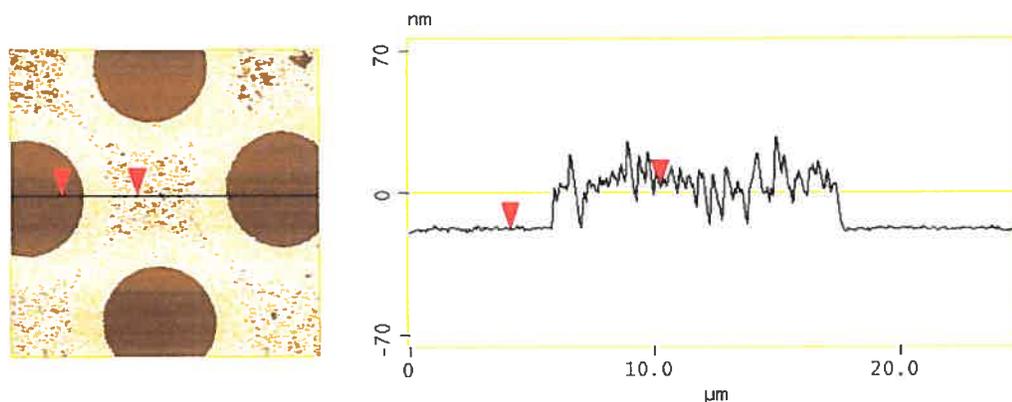


Figure 2.22 Différence de hauteur mesurée par AFM pour une multicouche (PDAC/PSS)₅PDAC déposée sur une surface μ -CP de MUA (matrice) et EG₃ (cercles).

En posant la hauteur de EG₃ comparable à celle de MUA, on obtient directement la hauteur attribuée aux multicouches polymères. En utilisant dix images pour deux différents substrats, la différence de hauteur est mesurée à l'aide des histogrammes de l'option « bearing ratio » du logiciel Nanoscope III 5.12r2 (Digital Instruments, Santa Barbara, CA). Par cette option, les distributions de hauteur pour les deux domaines, soit pour la matrice de polyélectrolytes et pour les domaines circulaires de EG₃ sont mesurées. En prenant la différence entre les deux maximums des distributions, on obtient une valeur représentative pour une image donnée. La Figure 2.23 montre un exemple d'une mesure par l'option « bearing ratio »

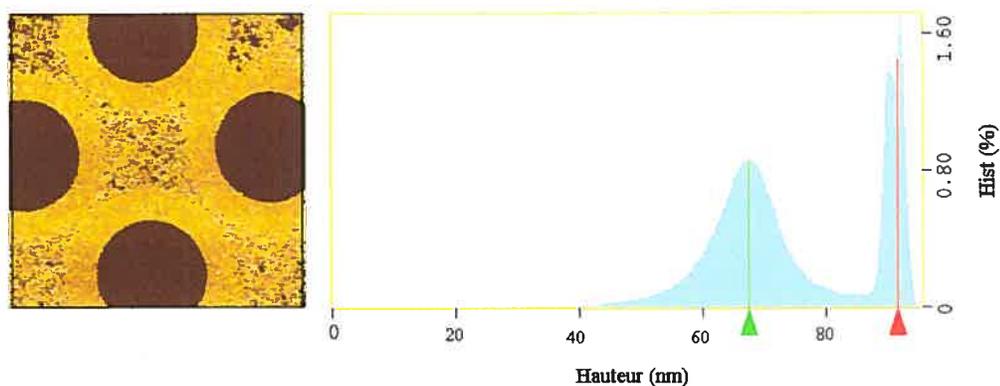


Figure 2.23 Exemple de la fonction « bearing ratio ». La différence de hauteur moyenne entre les deux populations est de 24 nm.

La différence de hauteur mesurée est de (24 ± 2) nm. Elle est similaire à celle obtenue par Hammond et al.⁷² (24 ± 1) nm pour le même couple de polyélectrolytes dans des conditions identiques de pH et de force ionique.

2.4 Conclusions

Dans un premier temps, nous avons montré qu'il est possible de contrôler l'épaisseur des multicouches pour les polyélectrolytes PAH/PSS. L'épaisseur augmente linéairement avec le nombre de couches déposées sur des substrats d'or avec une monocouche de MUA (terminaison COO⁻). Ensuite, l'adsorption des polyélectrolytes a été étudiée par SPR sur les monocouches ODT et EG₃ qui sont toutes deux des résistes potentielles. Le degré d'adsorption des polyélectrolytes sur la monocouche de ODT étant similaire à celui sur la couche de MUA, ce thiol a été rejeté en tant que résiste. Pour la monocouche de EG₃, nous avons examiné s'il y a dépôt pour les valeurs de pH de 2,5, 4,8 et 7,4. L'adsorption est constatée dans les trois cas. L'adsorption de multicouches polyélectrolytes implique principalement les interactions électrostatiques. Cependant, les forces secondaires telles que les liens hydrogène, les interactions de van der Waals et les interactions hydrophobes peuvent interférer dans le processus de dépôt. C'est ce qui se produit probablement dans le cas du PAH. Ce polyamine primaire peut faire des ponts hydrogène avec les groupements éthylène glycol du thiol EG₃, ce qui entraîne le dépôt des polyélectrolytes sur la résiste. Comme il est important de diriger les polyélectrolytes uniquement sur les domaines de MUA, le polyélectrolyte PAH est remplacé par le polyamine tertiaire PDAC. Ce dernier ne peut pas faire de ponts hydrogène. Une augmentation linéaire de l'épaisseur en fonction du nombre de couches est également observée pour le couple PDAC/PSS sur une SAM de MUA. L'utilisation de ces polyélectrolytes forts ne nécessite aucun ajustement de pH.

La sélectivité de dépôt pour les polymères PDAC et PSS a été étudiée à l'aide de la technique de μ -CP où l'on obtient des motifs de EG₃ entourés d'une matrice de MUA. La monocouche de triéthylène glycol est utilisée comme résiste. Le caractère résistant du thiol de triéthylène glycol dépend du temps d'incubation nécessaire à la formation de la monocouche et de l'hydratation de la SAM de EG₃. Aussi, un nombre minimal de bicouches déposées est essentiel afin d'avoir une homogénéité des motifs de polyélectrolytes. De plus, le substrat doit être mis au bain ultrason pour un temps

d'environ quatre minutes afin de désorber les polyélectrolytes faiblement adsorbés à la monocouche auto-assemblée de EG₃.

Il est possible d'obtenir le dépôt sélectif des polyélectrolytes PDAC et PSS. La différence de hauteur mesurée est comparable à celle énoncée dans la littérature.⁷² Cependant, la procédure expérimentale employée occasionne la détérioration du film polymère. Bien que cela n'amène aucun inconvénient pour les expériences en μ -CP où les domaines sont d'une dizaine de microns, cela pourrait nuire aux expériences de DPN où les domaines sont d'une centaine de nanomètres et l'aire de surface modifiée est de seulement 5 μm x 5 μm .

CHAPITRE 3

Dépôt sélectif de colloïdes d'or chargés

3.1 Introduction

Depuis quelques années, d'importants progrès ont été réalisés quant au développement de méthodes de synthèse et de purification des colloïdes d'or. Il est ainsi possible d'obtenir une population uniforme de nanoparticules où la taille, la forme, la composition ainsi que la chimie de surface sont contrôlées.⁷³⁻⁷⁵ Les nanoparticules de métal ont des propriétés uniques tant en optique, en électronique qu'en catalyse.^{3,76} De plus, à cette échelle, les particules d'or déploient une activité catalytique importante.⁷⁶ Présentement, un défi majeur consiste à développer des méthodes afin d'assembler ces colloïdes pour former des structures de faibles dimensions.

Jusqu'à maintenant, trois techniques permettant de fabriquer des nanostructures colloïdales ont été développées. La première est l'exposition d'une monocouche de nanoparticules à un faisceau d'électrons de faible énergie pour y créer des motifs. La couche de particules agit ainsi comme une résiste positive et un solvant est employé afin d'enlever les particules des domaines non-exposés.^{77,78} Le désavantage est que les particules sont parfois endommagées. Deuxièmement, il y a la micro-impression impliquant le transfert d'une encre moléculaire à une surface par le biais d'une estampe élastomère comportant des motifs.⁷⁹ Cette méthode permet la création de structures colloïdales ayant des dimensions restreintes à quelques microns. La troisième méthode est l'utilisation d'une surface présentant déjà des motifs chimiques pouvant diriger l'adsorption des colloïdes en solution.^{80,81} L'inconvénient majeur de cette technique est le faible taux de recouvrement obtenu. Le taux de recouvrement est défini par le ratio de l'aire occupée par les nanostructures d'or par rapport au ratio de la surface exposée. Le faible taux de recouvrement souvent observé est causé par les répulsions interparticulaires car, afin de prévenir l'agrégation des nanoparticules, des colloïdes d'or

chargés sont utilisés. Ces derniers sont en effet plus stables en solution grâce aux forces répulsives entre les particules. Le problème du taux de recouvrement est en partie contré par l'utilisation de multicouches de polyélectrolytes. En effet, Caruso et al.⁷⁶ ont obtenu un taux de recouvrement d'environ 70 % en utilisant des colloïdes d'or stabilisés par le ligand 4-(diméthylamino)pyridine (DMAP-AuNP). Ces nanoparticules positivement chargées étaient adsorbées sur un mince film des polyélectrolytes PAH/PSS.

Dans le cadre de ce projet, nous utilisons cette dernière méthode où des motifs (micro et nano) de polyélectrolytes sont créés afin de conduire à la formation de nanostructures polymères sur lesquels sont déposés des monocouches colloïdales. Des nanoparticules d'or entourés d'ions citrates sont employées. Elles ont un diamètre moyen d'environ 13 nm et sont chargées négativement. Ces particules seront d'abord caractérisées par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique à transmission. Ensuite, le dépôt sélectif des colloïdes d'or sur les motifs polymères conçus par micro-impression sera examinée. Le dépôt des nanoparticules sur des nanomotifs sera examinée au chapitre suivant.

3.2 Matériaux et méthodes

3.2.1 Provenance des produits chimiques

De l'eau purifiée (MilliQ Gradient, 18,2 M Ω -cm) est utilisée pour la synthèse des nanoparticules d'or. Le sel d'or H₂AuCl₄ et le citrate de sodium (Na₃citrate) proviennent tous deux de chez Sigma-Aldrich. Ils sont utilisés tels que reçus.

3.2.2 Synthèse des nanoparticules d'or

Les colloïdes d'or sont synthétisés selon la procédure décrite par Natan et al.³¹, qui provient de Turkevich.³² Dans un ballon de 1 L, 500 ml d'une solution aqueuse d'or HAuCl_4 1 mM sont amenés à ébullition sous une agitation vigoureuse. Rapidement, 50 ml d'une solution de citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{citrate}$) 38,8 mM sont ajoutés au ballon. Après quelques minutes, la solution initialement de couleur jaune devient claire, puis bleu foncé, et enfin rouge violacé. À partir du moment où la solution prend une couleur pourpre, l'ébullition et l'agitation sont maintenues pour 10 min supplémentaires. Ensuite, le chauffage est arrêté mais l'agitation est prolongée encore 15 min. Lorsque la solution atteint la température ambiante, de l'eau purifiée est ajoutée afin de compléter le volume à 500 ml. La synthèse n'étant pas réalisée sous reflux, une quantité importante d'eau s'est évaporée. La solution est transférée dans un contenant de verre opaque et est conservée à 4 °C. Avec le ratio $\text{AuCl}_4^-/\text{citrate}$ indiqué ci-dessus, les colloïdes formés devraient avoir un diamètre moyen d'environ 13 nm.

3.2.3 Caractérisation des colloïdes

Spectroscopie UV-visible

La technique la plus commune pour étudier les colloïdes d'or est la spectroscopie UV-visible. On observe une absorption maximale due à l'excitation des plasmons de surface des nanoparticules métalliques. Pour des particules sphériques ayant un diamètre inférieur à 100 nm et supérieur à environ 5 nm, le maximum d'absorbance est autour de 520 nm. La position du maximum ne dépend que faiblement de la taille.¹ Par contre, un changement dans l'environnement diélectrique des particules peut entraîner un déplacement du maximum. La position de ce dernier dépend aussi de la forme et de la proximité des nanoparticules en solution.^{82,83} Aussi, une bande étroite indique une plus faible dispersion de la taille des particules.

Les spectres sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible CARY 100-BIO et du logiciel Varian. Les échantillons sont analysés dans une cellule en verre de quartz (Hellma).

Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique à transmission demeure toutefois la technique d'analyse la plus précise et la plus efficace afin de déterminer la taille et la forme des nanoparticules.¹ Elle permet de visualiser les colloïdes en enregistrant le contraste créé lorsqu'un faisceau d'électrons de haute énergie passe au travers de l'échantillon analysé. La résolution est d'au plus 1 nm.

Des grilles de cuivre (CANEMCO INC., carbon coated 300 mesh gold) sont recouvertes d'un mince film de carbone par évaporation thermique. Les images sont réalisées avec un appareil JEOL – JEM 2000 FX Electron Microscope et du logiciel Digital Micrograph (Gatan Bioscan). Le voltage d'accélération est de 80 kV, l'objectif 4.18 est utilisé et les grossissements 250 000 et 410 000 sont employés pour obtenir les images.

Les colloïdes sont déposés sur les grilles de la façon suivante : à l'aide de pinces, les grilles de cuivre sont introduites dans une solution concentrée de nanoparticules (~ 10 nM) pour cinq secondes. Ensuite, un papier absorbant est amené près des pinces afin d'enlever l'excédent de liquide sur la grille. Les grilles sont laissées à l'air ambiant une à deux heures afin d'évaporer complètement l'eau. Ces dernières sont conservées dans un porte-échantillon jusqu'à l'analyse. La taille des colloïdes est obtenue en mesurant environ 100 particules à l'aide du logiciel SigmaScan Pro 5.

3.2.4 Cinétique d'adsorption des colloïdes

Rappelons que l'objectif principal est de réaliser des structures de polymères (PDAC/PSS)_n entourées d'une résiste du thiol de triéthylène glycol. Les colloïdes d'or devront être déposés uniquement sur les motifs polymères. Il est alors essentiel de vérifier s'il y a adsorption des particules d'or sur la monocouche auto-assemblée de triéthylène glycol. Pour ce faire, des courbes SPR (changement de l'angle de couplage en fonction du temps) sont enregistrées. La procédure expérimentale employée est similaire à celle décrite au chapitre précédent.

3.2.5 Analyse par AFM

Afin de vérifier s'il y a bien adsorption des colloïdes sur les structures de polyélectrolytes, des images par microscopie à force atomique sont réalisées avant et après l'adsorption des colloïdes. Les particules sont déposées sur un substrat pour lequel des motifs de polyélectrolytes ont été obtenus par dépôt de PDAC et de PSS sur des SAMs de MUA et EG₃ préparées par micro-impulsion. En mesurant la différence de hauteur entre les domaines de EG₃ et la matrice polymère avant et après l'adsorption des colloïdes, on peut déterminer le changement de hauteur engendré par l'adsorption des nanoparticules d'Or. Pour ce faire, des images en mode contact intermittent dans l'air (NCHR Pointprobe, Si, constante de force : 42 N/m, fréquence de résonance : 330 kHz) sont produites à l'aide d'un microscope à force atomique Dimension 3100 et d'un contrôleur Nanoscope IIIa (Digital Instruments Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA).

3.3 Résultats et discussion

3.3.1 Distribution des particules

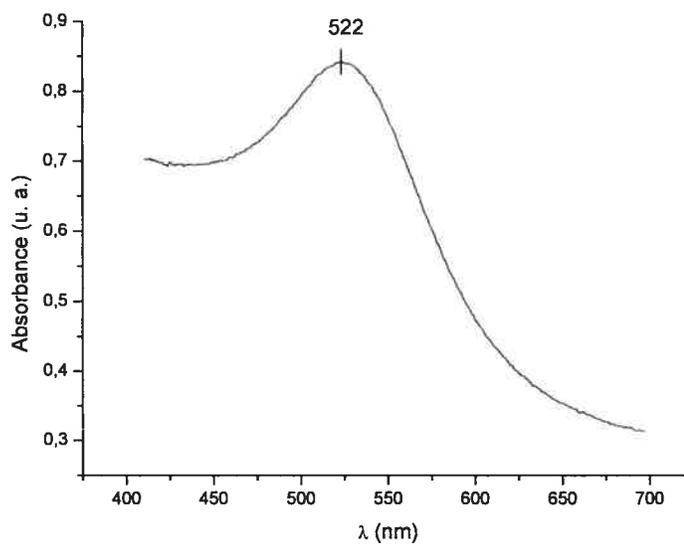


Figure 3.1 Spectre UV-visible obtenu pour une solution de colloïdes dans l'eau.

La Figure 3.1 montre le spectre UV-visible réalisé pour les colloïdes d'or et de citrate en solution aqueuse. Le maximum d'absorption à 522 nm et le pic étroit suggèrent une solution de nanoparticules de forme sphérique, sans agrégation et assez monodisperse.

3.3.2 Analyse par microscopie électronique à transmission

La Figure 3.2 présente une image obtenue par microscopie électronique à transmission des colloïdes d'or et de citrate. Le grossissement est de 410 000. Aucune agrégation n'est observée bien que les colloïdes soient très près les uns des autres. On observe des colloïdes de forme sphérique dont le diamètre est de (13 ± 2) nm. Cette mesure est comparable au diamètre de $(13,0 \pm 1,7)$ nm rapporté par Grabar et al.³¹ pour une procédure expérimentale similaire (e.q. même rapport de citrate de sodium / AuCl_4^-). La Figure 3.3 présente un histogramme de la distribution des diamètres mesurés pour les nanoparticules d'or-citrate. Les diamètres des particules semblent distribués selon une loi normale.

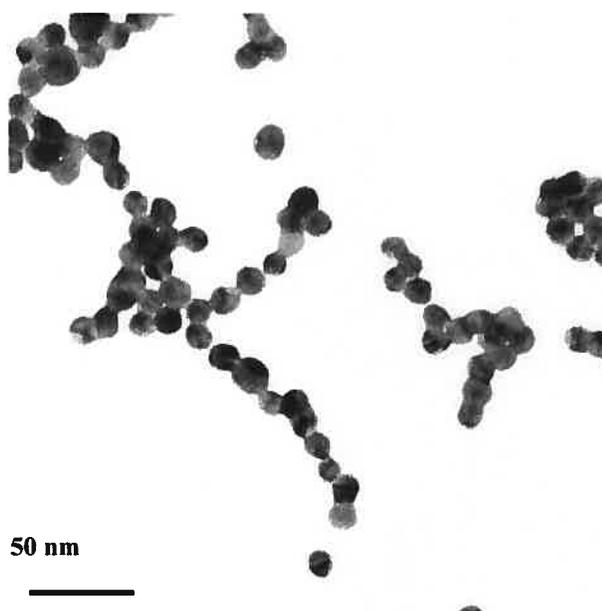


Figure 3.2 Image MET des colloïdes d'or chargés négativement (grossissement de 410 000).

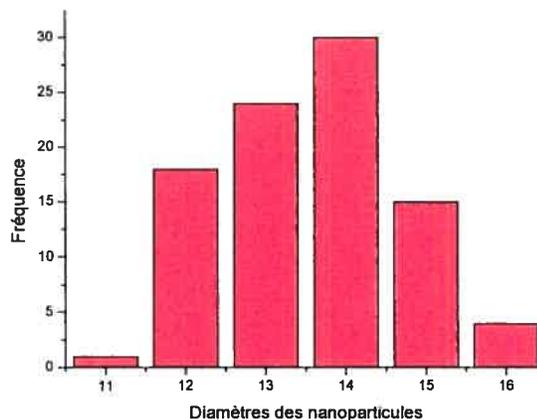


Figure 3.3 Histogramme présentant la distribution des diamètres des nanoparticules d'or.

3.3.3 Cinétique de dépôt sur les multicouches polymères

Les Figure 3.4 (A) et (B) montrent l'adsorption étudiée par SPR des particules d'or sur une monocouche du thiol de triéthylène glycol. Cette SAM est obtenue par incubation avec un temps d'immersion de 1 min. Le temps d'incubation du substrat dans la solution de colloïdes d'or est de 40 min pour la Figure 3.4 (A) et de 20 min pour la Figure 3.4 (B). L'augmentation rapide de l'angle de couplage suivant l'injection de la solution colloïdale dans la cellule SPR est due au changement d'indice de réfraction du milieu.

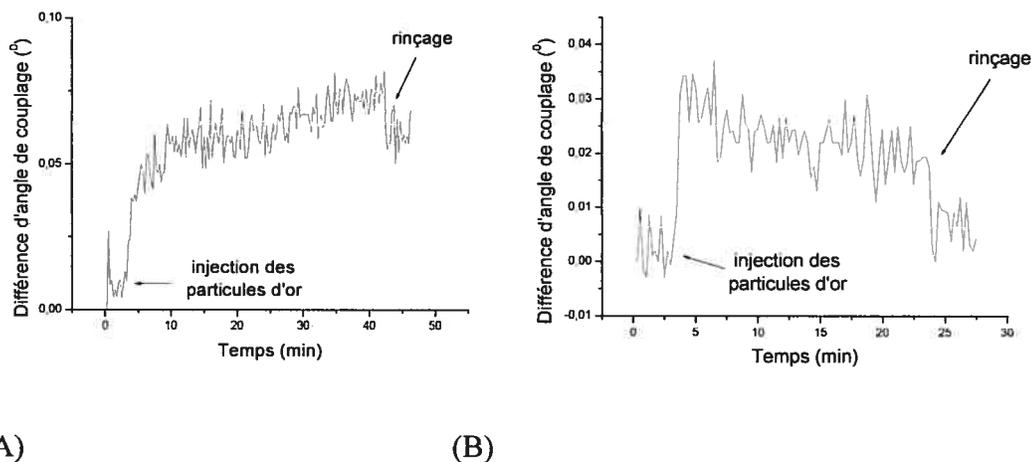


Figure 3.4 Cinétique d'adsorption des colloïdes d'or sur une SAM de EG₃ (A) 40 min d'incubation (B) 20 min d'incubation dans la solution de colloïdes.

Après un temps d'incubation de 20 ou 40 min, la cellule est rincée avec 20 ml d'eau purifiée (20 fois le volume de la cellule). Des courbes SPR sont obtenues avant et après l'incubation du substrat dans la solution colloïdale. Pour le temps d'incubation de 20 min, l'angle de couplage demeure inchangé, il ne semble donc pas y avoir adsorption de particules sur la monocouche de EG₃. Cependant, pour un temps d'incubation de 40 min, on observe un changement dans l'angle de couplage. Il y aurait alors adsorption des colloïdes sur la résiste de EG₃. On remarque aussi à la Figure 3.4 que les courbes (A) et (B) ne sont pas exactement superposables entre 0 et 20 min. Ceci peut être causé par le bruit de fond qui est considérable par rapport à la variation de l'angle de couplage entre 5 et 20 min. Mentionnons toutefois que le changement d'angle de couplage, qui est d'environ 0.05 degré, pour le temps d'incubation de 40 min, est assez faible. Cela indique qu'il y a une faible adsorption des colloïdes d'or sur la SAM de EG₃. Or, à l'œil nu, on distingue un mince film de couleur pour le substrat ayant subi une incubation de 40 min. Vu la forte coloration des nanoparticules d'or, il est possible de distinguer une monocouche colloïdales. Les observations ainsi que les résultats SPR semblent indiquer qu'il y a adsorption des colloïdes sur la SAM de EG₃ pour un temps d'incubation de 40 min.

3.3.4 Analyses par AFM

Après avoir réalisé les microstructures de polymères sur les motifs obtenus par micro-implosion, le substrat est incubé dans une solution de colloïdes d'or 5 nM pour une période de 20 min. Les Figure 3.5 (A) et (B) correspondent aux structures (PDAC-PSS)₅PDAC et (PDAC-PSS)₅PDAC-Au-citrate, obtenues en mode contact intermittent. Sous chaque image AFM (Figure 3.5), on a une coupe transversale afin d'observer la différence de hauteur.

Pour le substrat (A), on remarque des régions plus denses en polyélectrolyte autour des domaines de EG₃. Par les coupes transversales des images (A) et (B), on remarque que la multicouche de polyélectrolytes est moins homogène que celle où les colloïdes sont déposés. On peut poser l'hypothèse que des particules d'or s'insèrent dans les régions moins denses en polyélectrolytes. Suite à l'adsorption des colloïdes d'or, on ne voit plus de différence entre les régions près de la frontière EG₃/MUA et les régions éloignées.

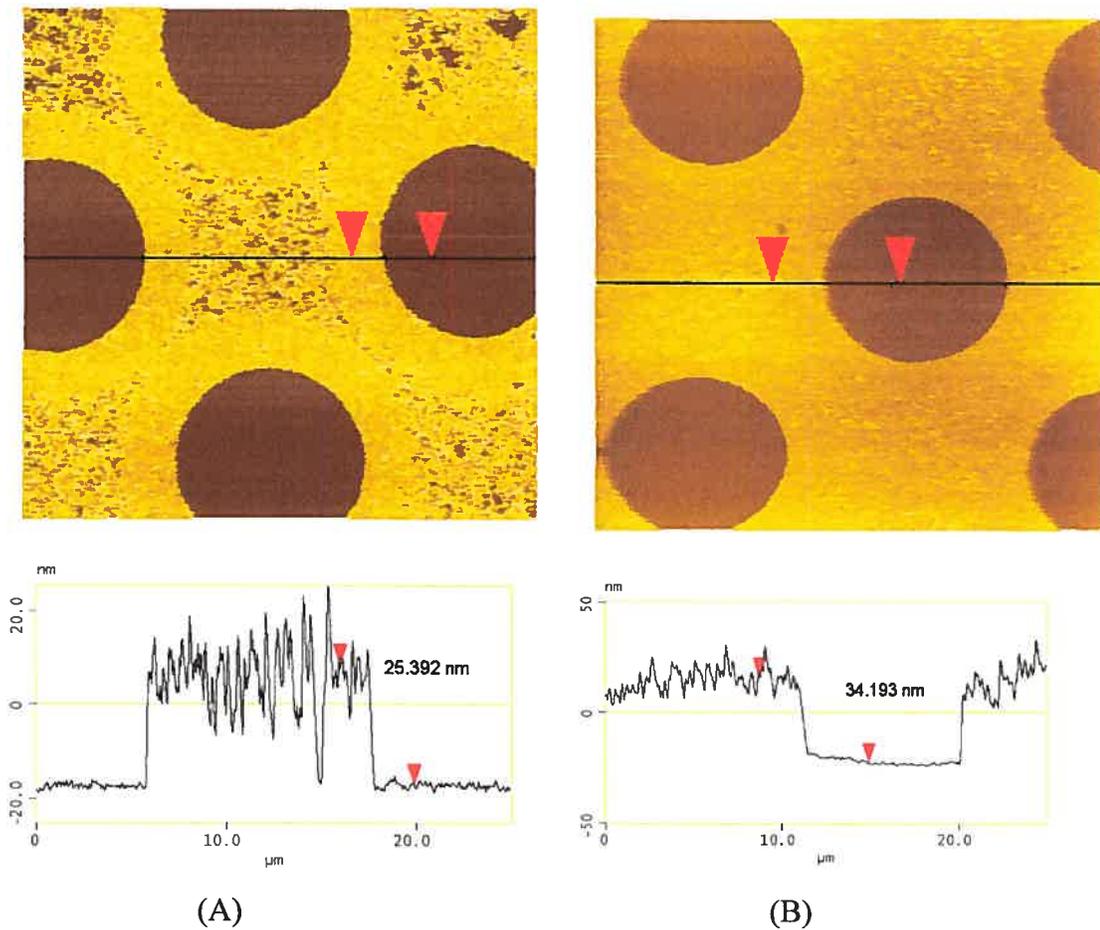


Figure 3.5 Images en hauteur (A) (PDAC-PSS)₅PDAC et (B) (PDAC-PSS)₅PDAC-Au-citrate.

Tableau 3.1 Différences de hauteur mesurées par AFM avant et après l'adsorption des colloïdes d'or .

Différence de hauteur avant	Différence de hauteur après	Changement de hauteur dû à l'adsorption de colloïdes
(24 ± 1) nm	(33 ± 2) nm	(9 ± 2) nm

Le Tableau 3.1 présente les différences de hauteur mesurées avant et après l'adsorption de colloïdes pour un temps d'incubation de 20 min. Les mesures sont réalisées pour environ 5 à 10 images (50 μm) en utilisant l'option « bearing ratio » (chapitre 2) où la différence de hauteur est calculée en utilisant les moyennes des deux populations (domaines de EG₃ et matrice de polyélectrolytes/Au).

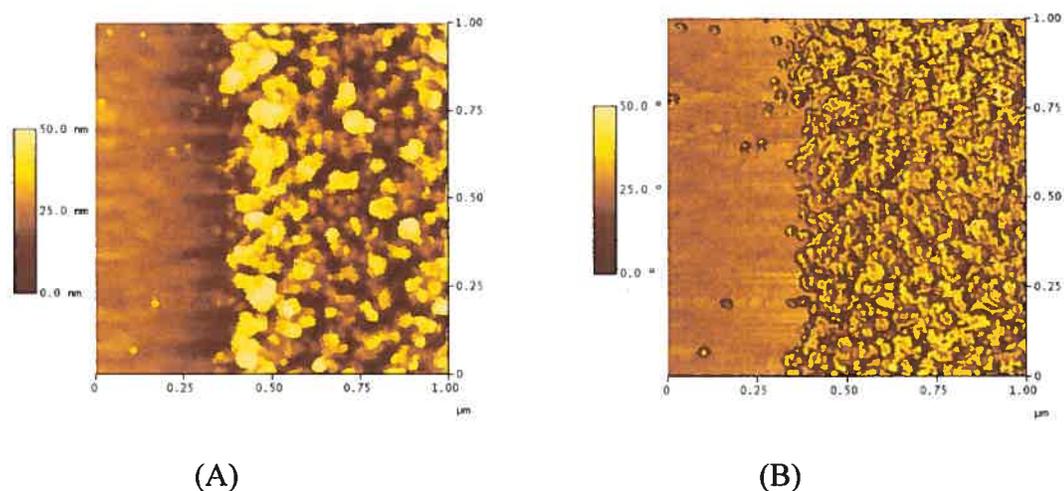


Figure 3.6 Image en hauteur (A) et en phase (B) de colloïdes de citrate adsorbés sur un motif des polymères (PDAC-PSS)₅PDAC.

Des images en phase et en hauteur agrandies à 1 μm sont effectuées pour le substrat MUA/(PDAC-PSS)₅PDAC/Au-cit (20 min). Dans les deux cas, on distingue les particules d'or. Bien que quelques-unes soient adsorbées sur le domaine du thiol de triéthylène glycol, le nombre est minime. Étant donné qu'une SAM d'un thiol C11 est d'environ 15-20 Å ¹⁹ et que la rugosité de l'or est de l'ordre de 18 Å , une image AFM de la région EG₃ révèle plutôt le réseau cristallin d'or. C'est ce que nous observons sur les Figure 3.6 (A) et (B). Par les images AFM, il est difficile de dire s'il y a formation de * MERGEFORMAT □Figure 4.8□ et à la □ REF _Ref80702172 \h □s de hauteur mesurées semblent indiquer la formation d'une monocouche incomplète.

En se référant au Tableau 3.1, on constate que le changement de hauteur mesuré (9 nm) dû à l'adsorption de colloïdes ne correspond pas exactement au diamètre des nanoparticules d'or qui était d'environ 13 nm. Cependant, la valeur de 9 nm s'approche de la taille de ces dernières. En outre, la valeur de 9 nm signifie qu'il n'y a pas dépôt de multicouches de colloïdes d'or. Cette valeur pourrait signifier un recouvrement incomplet de la surface des polymères par les nanoparticules. Cependant, d'autres analyses sont nécessaires afin de confirmer cette hypothèse. Il nous est impossible de déterminer le taux de recouvrement obtenu pour le système étudié. Pour ce faire, il nous faudrait effectuer des expériences par microbalance de cristal de quartz (QCM) où l'on pourrait déterminer la masse des particules adsorbées par cm^2 . Mentionnons que des études antérieures concernant l'adsorption de nanoparticules d'or sur des couches de polyélectrolytes rapportent des temps d'incubation de quelques heures pour avoir formation complète d'une monocouche de colloïdes. Schmitt et al.⁸⁴ citent un temps d'incubation de 2,5 h afin de former une monocouche de colloïdes d'or entourés d'ions citrate sur une couche du polymère poly(éthylèneimine) (PEI). Cependant, dans le cadre de ce projet, nous devons avoir adsorption sélective des nanoparticules d'or uniquement sur les domaines de polyélectrolytes. Or, un temps d'incubation dans la solution colloïdale excédant 20 min entraîne l'adsorption non-sélective. Il est alors impossible d'utiliser des temps d'incubation supérieurs à 20 min.

3.4 Conclusion

Les colloïdes d'or négativement chargés par une couche d'ions citrate ont été caractérisés. Le spectre UV-visible montre une bande d'absorption étroite à 522 nm, révélant une population de faible dispersion ayant un diamètre entre 5 et 100 nm. La taille et la forme exacte des particules sont déterminées par microscopie électronique à transmission. Les colloïdes ont un diamètre de (13 ± 2) nm et sont de forme sphérique.

Il est possible de déposer les particules Au-citrate sélectivement sur les structures polymères élaborées sur des motifs de micro-impession. D'une part, on n'aperçoit presque aucune particule sur la monocouche du thiol de triéthylène glycol. D'autre part, les expériences en spectroscopie de résonance des plasmons de surface ne montrent pas d'adsorption des colloïdes sur la monocouche de EG₃. Mentionnons toutefois que le temps d'incubation ne doit pas excéder 20 min. Dans le cas contraire, on observe l'adsorption non sélective des particules d'or.

Les différences de hauteur de 9 nm attribuées aux particules d'or et mesurées par AFM après 20 min d'incubation sont de grandeur comparable au diamètre des nanoparticules. On aurait alors formation d'une monocouche de colloïdes d'or. Des études complémentaires telles l'imagerie en ellipsométrie et des expériences par microbalance de cristal quartz (QCM) seraient utiles afin d'appuyer les résultats obtenus et de déterminer le taux de recouvrement.

CHAPITRE 4

Formation de nanomotifs par la technique DPN

4.1 Introduction

Comme il a été mentionné auparavant, la technique « Dip Pen Nanolithography » utilise la pointe d'un microscope à force atomique pour déposer des molécules sur une surface. Dans le cadre de ce projet, des molécules organiques de thiols sont physisorbées à une pointe AFM et sont déposées sur des surfaces d'or lors du contact entre la pointe et le substrat.²² On obtient ainsi des monocouches auto-assemblées ayant des dimensions à l'échelle du nanomètre. Il est nécessaire d'établir une procédure simple et reproductible pour la modification des pointes afin de créer facilement les motifs en deux dimensions. Il existe trois façons de modifier les pointes : le dépôt en solution⁸⁵, à l'état vapeur⁸⁶ ou à l'aide d'un papier filtre⁸⁷. Dans le cadre de ce projet, seules les modifications de pointes par vaporisation et en solution seront examinées.

Dans un premier temps, on déterminera laquelle de ces deux méthodes de modification des pointes AFM est la plus adéquate et ce, en utilisant divers thiols. Bien que la formation de motifs avec le thiol MHA présente une avenue plus intéressante vu la terminaison réactive du groupe acide carboxylique, nous avons tenté initialement de modifier les pointes avec le thiol ODT dans le but de comparer avec la littérature et de développer un protocole.^{22,86} Aucune expérience DPN n'est réalisée avec ce thiol. Ensuite, une étude de cinétique de dépôt sera effectuée. Pour ce faire, des domaines circulaires de rayons divers seront formés en changeant le temps de contact entre la pointe et la surface d'or. Il sera montré qu'il est possible d'exercer un contrôle sur la taille des nanomotifs. Les résultats seront interprétés en faisant référence aux modèles de cinétique de diffusion existant. Aussi, l'effet de facteurs tels que la température et l'humidité relative sera abordée. Finalement, on tentera d'ériger des nanostructures de polymères spécifiquement sur les motifs circulaires créés par DPN en se référant à la

méthodologie employée pour le dépôt de polyélectrolytes établie au chapitre 2. De plus, on examinera le dépôt de colloïdes d'or et de citrate sur les nanostructures de polymères formées par les multicouches de polyélectrolytes (MUA-(PDAC/PSS)₅PDAC).

4.2 Matériaux et méthodes

4.2.1 Provenance des produits chimiques :

Afin de prévenir la contamination, toute la verrerie utilisée a été nettoyée avec un mélange (1:1) d'éthanol et de chloroforme bouillant. Pour le nettoyage des pointes, de l'acide sulfurique concentré (H₂SO₄, 18 M) et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30 %, American Chemicals Ltd.) sont utilisés.

Les molécules organiques utilisées pour la modification des pointes AFM sont les thiols suivants : octadecanethiol (C17-CH₃, ODT, pureté 98 %) et l'acide 1-mercaptopentadecanoïque (C15-COOH, MHA, pureté 95 %). Ils proviennent de Sigma-Aldrich et on été utilisés tels que reçus. Pour le dépôt liquide, de l'acétonitrile (Sigma-Aldrich, spectrograde) est employé. Mentionnons que le thiol acide 1-mercaptopentadecanoïque (C11-COOH, MUA) a été utilisé pour les expériences précédentes. Les thiols MUA et MHA ont des terminaisons identiques et peuvent être traités de façon similaire. La Tableau 4.1 présente les caractéristiques physiques des différentes molécules de thiols utilisées pour les expériences DPN.

Tableau 4.1 Caractéristiques physiques des thiols utilisés.

	ODT (C17-CH ₃)	MHA (C15-COOH)
Groupe terminal	hydrophobe	hydrophile
Solubilité¹	Peu soluble dans l'eau	
Point de fusion (°C)	31-35 ⁸⁸	64-66 ⁸⁸
Point d'ébullition (°C)	204-210	non-disponible

4.2.2 Substrats d'or

Des lames de verre BK7 (Fisherbrand) sont employées. Un repère est d'abord tracé à l'aide d'un crayon avec une pointe de diamant. Le repère est constitué de deux traits formant un L inversé près du milieu de la plaque (Figure 4.1).

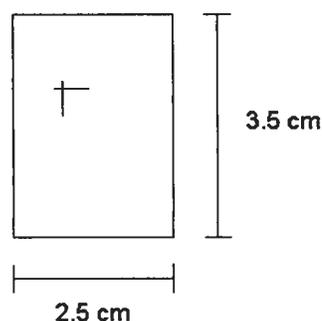


Figure 4.1 Repère tracé à l'aide d'un crayon à pointe de diamant sur une lame de verre BK7.

¹ Selon Meylan W. M.; Howard P.H. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, 15, 100 la solubilité de ODT dans l'eau à 25 °C est de 2.37×10^{-4} mg/L. La solubilité de l'acide 8-hexadecanoïque (structure similaire au MHA) dans l'eau à 25 °C est de 1.33×10^{-1} mg/L.

Les lames de BK7 sont ensuite nettoyées selon la procédure décrite précédemment pour les substrats d'or utilisés lors des expériences en micro-impression. Environ 47 nm d'Or (Plasmaterials 99,995 %) sont déposés par évaporation thermique où 1,2 nm de Ti (Plasmaterials 99,995 %) a préalablement été déposé vu la faible adhérence de l'or au verre BK7. Les lames sont conservées dans de l'éthanol anhydre jusqu'à leur utilisation. De plus amples détails concernant le nettoyage des plaques et l'évaporation sont donnés à la section 2.2.2.

4.2.3 Modification des pointes AFM

Des pointes en nitrure de silicium (Si_3N_4) sont utilisées (modèle MSCT-Au, Veeco, Santa Barbara, CA). Le rayon des pointes est inférieur à 20 nm. Nous utilisons principalement les pointes de type C et D ayant des constantes de forces respectives de 0,01 N/m et 0,03 N/m.

Nettoyage des pointes

Les pointes sont reçues dans un emballage contenant du poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Il a été montré que le PDMS entraîne la contamination des pointes par la formation d'une mince couche d'huile de silicone à leurs surface.⁸⁹ Ce contaminant peut affecter le processus de diffusion lors des expériences DPN; il est donc nécessaire de nettoyer les pointes avant de les modifier. Pour ce faire, les pointes sont immergées 1 min dans une solution 3 : 7 (vol/vol) H_2O_2 (30 %)/ H_2SO_4 concentré. (**Attention :** *Cette solution communément appelée solution piranha réagit violemment avec de nombreux produits organiques et doit être utilisée avec précaution.*) Ensuite, les pointes sont rincées dans trois vials d'eau purifiée. Elles sont conservées dans un contenant en verre propre préalablement nettoyé avec du chloroforme et de l'éthanol bouillant.

Dépôt à l'état vapeur

On introduit 25 mg du thiol ODT dans un contenant en verre de 25 ml (proportion 1 mg/ 1 ml).⁹⁰ Les pointes sont surélevées à 1,5 cm du thiol et ne sont pas en contact avec ce dernier (Figure 4.2). Le récipient est fermé avec un couvercle en plastique et enveloppé avec de la paraffine. Il est introduit dans un bain d'huile de silicone à une température de 60-65 °C pour 30 min. Il est primordial d'être très minutieux en manipulant le récipient et les pointes pour ne pas contaminer les pointes fraîchement modifiées. Suite à l'exposition aux vapeurs de thiol, les pointes AFM sont conservées dans un plat de pétri en verre propre. Le thiol MHA n'est pas employé pour la modification par vaporisation, car une étude réalisée par Schwartz indique que la modification par vapeur pour le thiol MHA n'engendre aucun motif DPN.⁹¹ Le solvant (acétonitrile) dans lequel ce thiol est dissout (modification en solution) serait indispensable au processus de dépôt.

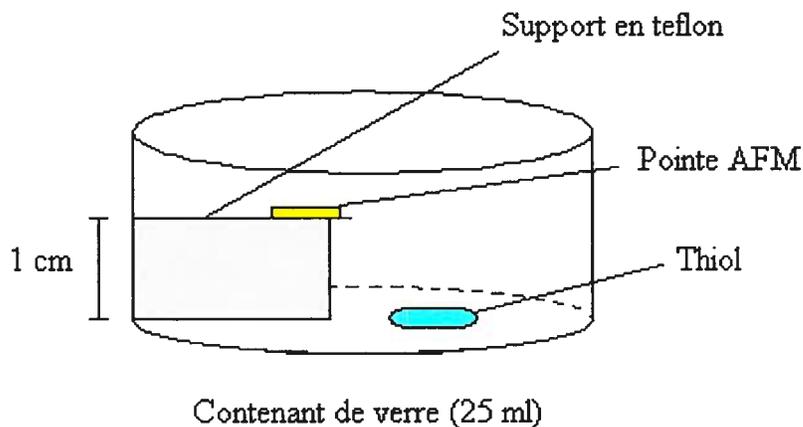


Figure 4.2 Montage pour la modification par vaporisation des pointes AFM.

Dépôt en solution

Les pointes sont immergées dans une solution d'acétonitrile saturée du thiol MHA (0,25 mg/ml, soit 0,867 mM) pour 30 s. Elles sont ensuite déposées dans un plat de pétri en verre et soulevées immédiatement à deux reprises pour enlever l'excédent de liquide. Les pointes sont laissées environ 10 min sous la hotte dans le plat à demi ouvert afin d'évaporer le solvant. Elles peuvent ensuite être conservées dans un plat de pétri en verre propre pour plusieurs semaines.

4.2.4 Réalisation des motifs DPN et analyse par AFM

Le microscope à force atomique ThermoMicroscope AutoProbe CP Research (Veeco Metrology Group, Santa Barbara, CA) muni d'un scanner dont l'aire de balayage maximale est de 100 μm x 100 μm et les logiciels ProScan 1.7 (imagerie) et Nanolithography 1.8 (lithographie) sont utilisés pour générer et visualiser les motifs.

Pour chaque expérience DPN, on doit utiliser une image en topographie non-traitée du substrat vierge d'or. Habituellement, on regarde d'abord la surface et on effectue l'expérience de dépôt par la suite. Étant donné l'utilisation d'une pointe modifiée, nous avons préféré ne pas analyser la surface avant l'expérience par DPN afin d'éviter qu'il y ait dépôt de thiols. Ainsi, des images d'Au sont obtenues avec une pointe non-modifiée similaire (même constante de force) à celles utilisées lors des expériences DPN. Les paramètres de l'image AFM (taille, vitesse de balayage, gain et « SetPoint ») sont identiques à ceux employés pour réaliser les nanomotifs.

Toutes les expériences DPN sont effectuées en utilisant l'image d'or de la Figure 4.3. Nous avons utilisé une pointe « Microlever Sharpened » C ($k = 0.01 \text{ N/m}$) (Si_3N_4). Les paramètres d'imagerie sont montrés au Tableau 4.2.

Tableau 4.2 Paramètres utilisés (Proscan 1.7) pour visualiser un substrat d'or vierge et pour réaliser les nanomotifs.

Force de contact	Vitesse de balayage	Gains
0,5 nN	1 Hz	0,5

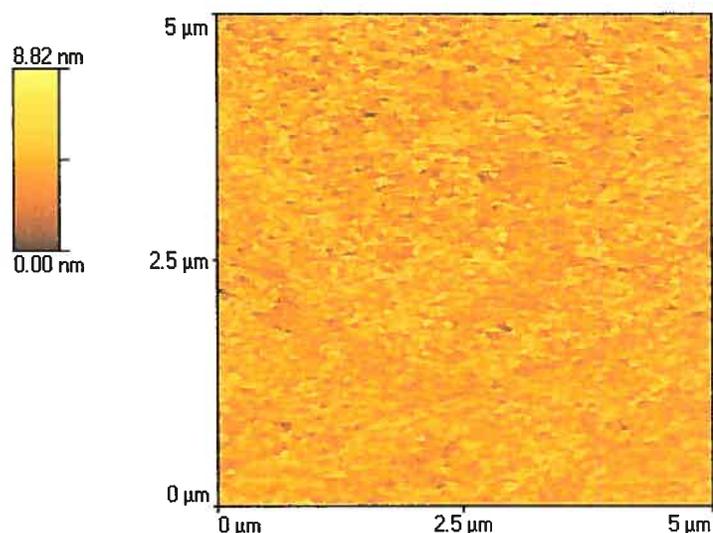


Figure 4.3 Image en hauteur non-traitée d'or vierge utilisée pour les expériences DPN.

Nous estimons que tous les substrats d'or utilisés sont similaires et pouvons alors employer l'image ci-dessus pour toutes les expériences. Le logiciel de lithographie permet de créer plusieurs motifs (cercles, lignes ...). Pour cette étude, seuls des motifs circulaires sont produits. Le logiciel permet aussi de varier le temps de contact ou la vitesse d'écriture. La force appliquée entre la pointe et le substrat peut également être changée. Dans un premier temps, l'influence du temps de contact entre la pointe et le substrat sur la taille des domaines formés est étudiée. Pour une même image, 16 points sont produits en changeant le temps de contact de 1 à 45 s (1, 2, 3, 3,75, 4,5, 5, 7, 10, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45 s). L'expérience est répétée de quatre à sept fois pour une même pointe. Au total, quatre pointes sont utilisées.

En ce qui à trait aux expériences de cinétique (variation du temps de contact), la procédure ci-dessous est suivie. Premièrement, à l'aide du logiciel Proscan, le contact est établi entre la pointe et le substrat. Les paramètres d'image sont identiques à ceux énoncés au Tableau 4.2. Ensuite, la tête du microscope est désactivée et le logiciel Nanolithography 1.8 prend le contrôle des mouvements du scanner piézoélectrique. L'image d'or de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ (Figure 4.3) est employée à titre de modèle de référence. On indique l'emplacement des motifs désirés et on définit les paramètres d'écriture (Tableau 4.3). Finalement, les motifs peuvent être tracés par l'intermédiaire du logiciel Nanolithography 1.8. En retournant au logiciel d'imagerie et en réactivant la tête du microscope, on peut visualiser les motifs formés à l'instant.

Tableau 4.3 Valeurs des paramètres pour les expériences DPN (Nanolithography 1.8).

Paramètres du « Background »	
Vitesse du balayage entre chaque patron	5 $\mu\text{m/s}$
Gain du contrôleur	0.5 (similaire au gain dans le logiciel Proscan 1.7)
Position par défaut	-5 nN
Paramètres des objets	
« Z scanner »	0.85 nN (Début et Fin)
Pas d'approche	2 (Début et Fin)

Les paramètres du « background » définissent la position de la pointe lorsque cette dernière n'est pas en contact avec la surface, c'est-à-dire lorsqu'elle se déplace d'un objet à l'autre, tandis que les paramètres des objets sont ceux adoptés lorsque la pointe est en contact avec le substrat. Précisément, lorsque la pointe n'est pas amenée en contact avec la surface, elle est maintenue à une position (Position par défaut) de -5 nN. Lorsqu'elle se déplace d'un motif à l'autre, elle reprend sa position par défaut (-5

nN) et est déplacée à une vitesse de 5 $\mu\text{m/s}$. Le choix de ces paramètres permet d'éviter tout contact entre la pointe et l'échantillon entre les motifs. L'option « Z scanner » est la valeur de la force appliquée « setpoint » lors du contact entre la pointe et l'échantillon pour chaque motif. Cette valeur demeure constante pour la durée du contact (même valeur pour Début et Fin). L'approche entre la pointe et le substrat, de sa position par défaut à sa position de contact, se fait en deux étapes. Cela permet d'éviter plusieurs contacts successifs entre la pointe et le substrat pour un même motif.

À la fin de chaque expérience DPN, les domaines de MHA sont observés à l'aide de la pointe modifiée ayant servi au dépôt. Pour chaque image, les paramètres d'imagerie employés sont donnés au Tableau 4.4. On suppose qu'il n'y a aucun dépôt de thiols pour une vitesse de balayage de 3 Hz.

Tableau 4.4 Valeurs des paramètres d'imagerie employés (Proscan 1.7) lors de l'analyse des motifs DPN.

Vitesse de balayage	Dimension de l'image	Gain	Force appliqué (« Setpoint »)
3 Hz	5 μm^2	0,5 u.a.	0,5 nN

Les résultats de deux expériences réalisées lors de différentes journées (Expérience 1 : 3 juillet 2003 et Expérience 2 : 7 juillet 2003) sont présentés. La procédure expérimentale employée est similaire. Cependant, les conditions atmosphériques telles la température et le taux d'humidité relative n'étaient pas contrôlées mais seulement mesurées. Ces conditions sont montrées au Tableau 4.5, l'incertitude associée aux valeurs de température et d'humidité provient de la variabilité des données relevées. La température et le taux d'humidité relative sont mesurées à l'aide d'un thermomètre à affichage numérique (Aude).

Tableau 4.5 Conditions expérimentales pour les expériences de dépôt par DPN.

	Température (°C)	Humidité Relative (%)
Expérience 1	22 ± 1	49 ± 4
Expérience 2	21 ± 1	43 ± 4

4.2.5 Dépôt des polyélectrolytes et des nanoparticules d'or sur les motifs créés par DPN

La procédure employée pour déposer les polyélectrolytes sur les nanomotifs de MHA est identique à celle utilisée pour l'adsorption sélective des polyélectrolytes sur les motifs créés par micro-impression (chapitre 2).

Tout d'abord, les nanomotifs de MHA sont réalisés à proximité du système de repérage par la technique DPN (Microscope Thermo AutoProbe CP Research). Environ trois ensembles comportant chacun 16 nanomotifs sont produits. Chaque groupe est de dimension 5 µm x 5 µm. Le substrat est ensuite rincé avec de l'éthanol anhydre et séché avec un jet d'azote. Il est introduit une minute dans une solution du thiol de triéthylène glycol (1,37 mM), rincé immédiatement avec de l'éthanol et asséché par un jet d'azote. On obtient ainsi des nanomotifs de MHA entourés d'une matrice de EG₃. L'échantillon est utilisé pour y déposer les multicouches de polyélectrolytes dans les minutes qui suivent l'adsorption des monocouches de MHA et de EG₃.

Pour l'adsorption des polyélectrolytes, le substrat est premièrement immergé 20 s dans de l'eau purifiée afin d'hydrater la monocouche de triéthylène glycol pour lui conférer son caractère résistant. L'échantillon est aussitôt introduit dans une solution du polyélectrolyte PDAC (q⁺) pour 5 min. Il est rincé dans un bécher d'eau purifiée 30 s, puis immergé dans une seconde solution du polyélectrolyte PSS (q⁻) pendant 5 min et

dans un autre bécher d'eau pour 30 s. Le cycle est répété jusqu'au dépôt de cinq bicouches et demie soit (PDAC/PSS)₅PDAC. L'échantillon est mis au bain ultrason 4 min, rincé à l'eau purifiée et séché avec un jet d'azote. Les multicouches de polyélectrolytes sont déposées uniquement sur les nanomotifs de MHA. Ces nanostructures de polyélectrolytes exhibent une charge positive.

Le dépôt des colloïdes s'effectue en incubant le substrat pour une durée de 20 min dans une solution de nanoparticules d'or chargées négativement de concentration 5 nM. Après incubation, le substrat est rincé avec de l'eau purifiée et séché avec un jet d'azote.

L'analyse des nanostructures est réalisée à l'aide du microscope à force atomique Dimension 3100 (Digital Instruments, Veeco Metrology Group), car il permet d'obtenir une meilleure résolution.

4.3 Résultats et discussion :

4.3.1 Modification de pointes AFM

Afin de s'assurer que les molécules de thiols sont bien physisorbées aux pointes AFM, une expérience préliminaire consiste à déposer les thiols sur un substrat d'or à l'échelle microscopique. Un carré de 1 μm x 1 μm est alors tracé à une vitesse de 1 Hz, une force de 1 nN et un gain de 0,5. On augmente ensuite la dimension de l'image à 7 μm x 7 μm (ou 5 μm x 5 μm) et la vitesse à 3-4 Hz en conservant la force de 1 nN et le gain à 0,5. À cette vitesse, le dépôt de thiols est considéré faible. On regarde ainsi le carré de 1 μm^2 avec la même pointe afin de vérifier s'il y a eu dépôt.²² On prend les images en topographie pour observer une différence de hauteur et des images en friction. Nous n'avons pas de contrôle sur les conditions ambiantes de tel sorte que la température variait de 20-25 °C et l'humidité relative de 20-34 %.

Ces manipulations sont effectuées pour le thiol ODT (modification par vaporisation) et pour le thiol MHA (modification en solution). Le thiol ODT présente une terminaison méthyle. La Figure 4.4 montre les images en friction obtenues pour les domaines de ODT. On note une différence de friction là où le carré de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ a été tracé. Il y a donc dépôt du thiol ODT et nous pouvons conclure que la modification des pointes a réussi. Une faible diffusion du thiol est observée autour du carré de $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$.

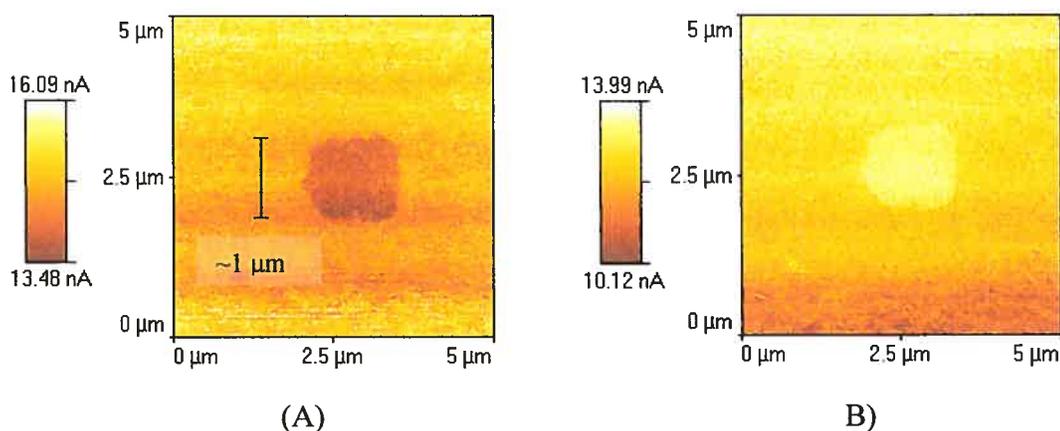


Figure 4.4 Images AFM en friction (A) aller et (B) retour d'un domaine de ODT réalisé par DPN; force appliquée : $1\ \text{nN}$, gain : $0,5$, vitesse de balayage : $1\ \text{Hz}$.

Le dépôt du thiol ODT laisse un carré de couleur plus foncée (image aller) signifiant une plus faible interaction entre la pointe modifiée et les motifs de thiols hydrophobes qu'avec la surface d'or. Bien que ces résultats soient similaires à ceux rapportés par Piner et al.²², nous expliquons difficilement le fait que les interactions soient plus faibles entre la pointe modifiée (hydrophobe) et les motifs de thiols (hydrophobes) comparativement aux régions d'or non-modifiées (hydrophiles). Ces interactions devraient en principe augmenter la force de friction entre le domaine de thiol et la pointe. On peut émettre l'hypothèse que la force capillaire joue un rôle important lors de l'imagerie. Mentionnons que celle-ci est toujours présente aux

conditions ambiantes. Cette force est occasionnée par un mince film d'eau à la surface du substrat qui a pour effet d'augmenter la force d'adhésion entre la pointe et la surface. La force capillaire est de l'ordre de 10 nN.³⁴ Alors, si la force maximale appliquée lors de l'imagerie n'est que de 1 nN, elle est bien inférieure à la force capillaire. Cette dernière serait alors déterminante. La monocouche du thiol ODT étant hydrophobe, le film d'eau lors du contact avec l'or vierge est possiblement plus important. Ainsi, la force capillaire serait supérieure pour l'or comparativement aux domaines du thiol ODT, ce qui expliquerait les forces de friction supérieures.

En ce qui a trait aux pointes modifiées en solution par le thiol MHA, on observe une diffusion beaucoup plus importante. Trois carrés de $0,1 \mu\text{m} \times 0,1 \mu\text{m}$ sont tracés à l'aide de la pointe modifiée avec MHA. Les motifs sont par la suite observés à l'aide de la même pointe mais à une vitesse de balayage plus élevée afin d'éviter qu'il y ait dépôt. La Figure 4.5 présente les résultats obtenus.

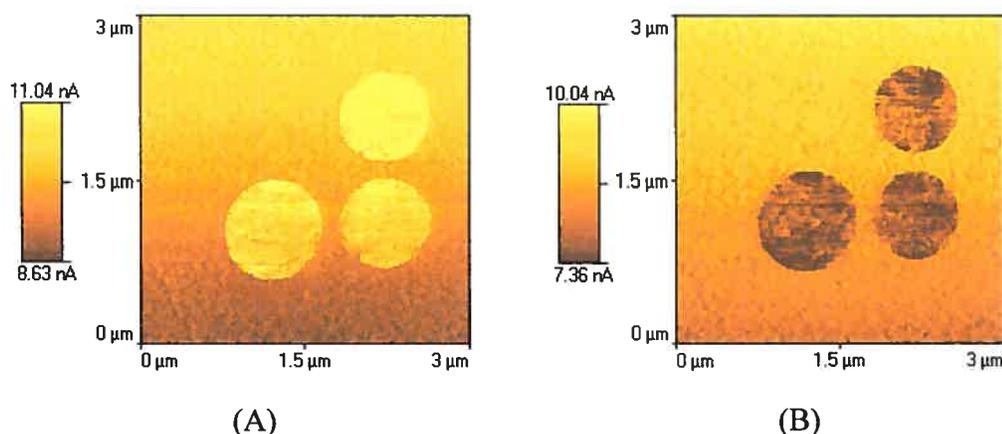


Figure 4.5 Image AFM en friction (A) aller et (B) retour de domaines de MHA réalisés par DPN; Force appliquée : 1 nN, gain : 0,5, vitesse de balayage : 1 Hz.

On note des motifs circulaires au lieu de motifs carrés ayant un diamètre variant de $0,85$ à $0,95 \mu\text{m}$, soit dix fois plus grand que la zone carrée balayée par la pointe lors du dépôt. Une diffusion importante est observée pour le thiol MHA. Ce thiol possède une

terminaison hydrophile. Il est légèrement plus soluble dans l'eau que le thiol ODT. Une plus grande quantité de molécules serait solubilisée par le ménisque d'eau ce qui expliquerait la diffusion plus importante observée. Lorsque le thiol MHA est déposé sur l'or, il se forme une monocouche hydrophile. Le ménisque d'eau entre la pointe et le substrat est alors plus étendu (faible angle de contact) et une diffusion plus importante peut se produire.²⁹

Les motifs de MHA sont plus pâles que l'or pour l'image aller, indiquant une plus forte friction entre la pointe modifiée et les domaines de thiols. En se rapportant à l'hypothèse émise précédemment où la force capillaire joue un rôle prédominant, il y aurait en effet une quantité d'eau plus importante sur les domaines hydrophiles de MHA que sur l'or vierge. Une plus forte friction a en effet été observée pour les domaines de thiols. Les domaines chargés de MHA peuvent être utilisés pour y déposer d'autres molécules de charges opposées. Aussi, la fonctionnalité COOH permettrait des réactions chimiques (formation de liens amide ou ester) avec d'autres molécules (protéines, peptides, polymères, etc...).

Il est intéressant de noter que, pour la modification des pointes AFM en solution, un temps d'immersion plus long, une solution plus concentrée ou le séchage des pointes avec de l'azote ultra pure occasionne la présence de cristaux solides sur le bout du cantilevier. Ces cristaux empêchent l'approche de la pointe à la surface de l'échantillon; cette dernière est alors inutilisable. Lorsqu'il y a formation de cristaux, ces pointes peuvent être nettoyées avec du chloroforme de qualité analytique. Elles sont d'abord rincées dans un bécher de chloroforme. Ensuite, les pointes sont immergées toute la nuit dans du CHCl_3 et rincées le matin. Elles sont conservées dans un pétri de verre propre et peuvent être modifiées à nouveau deux à trois heures plus tard. Le temps d'attente permet l'évaporation du solvant.

Le Tableau 4.6 fait un retour sur les différences de friction observées lors de l'imagerie des motifs ODT et MHA. Par convention, pour l'image aller (\rightarrow), une

friction faible est de couleur foncée et une friction forte est de couleur pâle. Le contraire est observé pour l'image retour.

Tableau 4.6 Différence de friction observée pour les thiols utilisés.

ODT (CH ₃)	MHA (COOH)
Interaction plus faible de la pointe avec les thiols qu'avec la surface d'Au.	Interaction plus forte de la pointe avec les thiols qu'avec la surface d'Au.
(→) Foncé	(→) Pâle
(←) Pâle	(←) Foncé

4.3.2 Formation de nanomotifs et cinétique de dépôt

Jusqu'ici, des motifs à l'échelle microscopique ont été réalisés avec des pointes modifiées avec les thiols ODT et MHA. La prochaine étape consiste à créer des motifs de thiols par la technique « Dip Pen Nanolithography ». L'objectif principal de ce projet est la réalisation de nanostructures polymères en combinant les techniques DPN et couche par couche afin d'exercer un contrôle sur les dimensions latérales et verticales des structures. Il est donc nécessaire de former des motifs circulaires ayant un rayon précis afin d'obtenir une résolution latérale. En se référant au processus de déposition DPN, nous avons d'abord transporté des molécules de thiols de la pointe au substrat d'or, suivi par la formation d'une monocouche auto-assemblée de quelques nanomètres. Plus le temps de contact entre la pointe et l'échantillon est long, plus le nombre de molécules de thiols véhiculées par le ménisque d'eau est important et plus la SAM formée est étendue.⁹⁰ Il existe une relation entre le rayon des domaines formés par DPN et le temps de contact utilisé. Jusqu'à maintenant, trois modèles ont été proposés afin de décrire la cinétique de dépôt par DPN. Ces derniers seront discutés plus en détails à la section suivante. La cinétique de dépôt est étudiée afin de pouvoir créer des domaines

circulaires ayant un rayon donné. Pour ce faire, une pointe AFM modifiée est amenée en contact avec une surface d'or en utilisant des temps de contact variables. Seul le thiol MHA sera employé pour les expériences de cinétique. D'une part, il peut porter une charge négative en solution permettant ainsi l'adsorption électrostatique des polyélectrolytes chargés. D'autre part, la diffusion étant plus importante pour le MHA, des temps de contact plus courts sont requis pour former des domaines de SAMs. La Figure 4.6 présente un exemple d'expérience DPN en cinétique où seul le temps de contact entre la pointe et le substrat est varié. La force appliquée est constante pour tous les motifs réalisés.

Il est essentiel d'utiliser des substrats d'Or très propres afin de réaliser des motifs par DPN. Une façon de vérifier si l'or est suffisamment propre consiste à noter la différence de friction pour les signaux des images aller et retour. Une différence minimale de 200 mV est requise.⁹² Pour des substrats frais ou datant de 2 à 3 jours conservés dans l'éthanol anhydre, la différence de friction observée est de 2 à 5 V ce qui est largement suffisant.

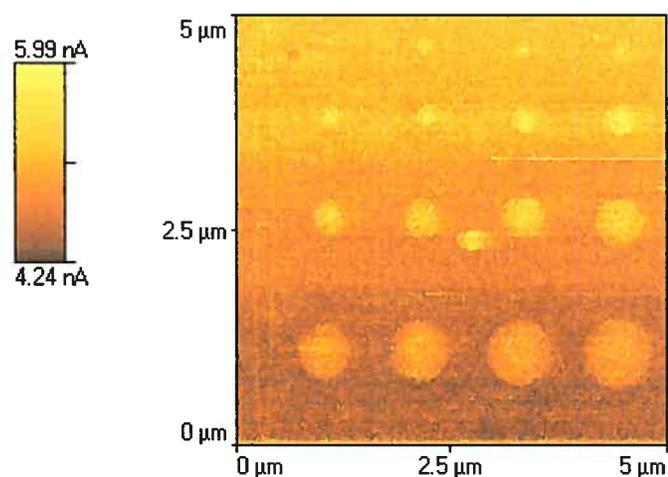


Figure 4.6 Motifs de MHA créés lors d'une expérience DPN (image aller en friction). Le diamètre des cercles augmente avec le temps de contact qui varie de 1 à 45 s (1, 2, 3, 3,75, 4,5, 5, 7, 10, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40 et 45 s).

Bien que chaque pointe soit modifiée de façon identique suivant le protocole décrit à la section 4.2.4, toutes n'apportent pas les mêmes résultats. Il est difficile de contrôler la quantité exacte de molécules retenues sur chaque pointe. Il en résulte une variation importante des rayons des motifs DPN pour un même temps, d'une pointe à l'autre. Il est alors plus adéquat de considérer les rayons relatifs.⁹¹ Comme il n'est pas possible d'obtenir des mesures en-deçà de 5 s pour tous les échantillons, le rayon initial est celui correspondant au temps de contact de 5 s. Étant donné que les domaines où le temps de contact est inférieur à 5 s ne sont pas considérés, les rayons relatifs sont supérieurs ou égaux à 1.

$$\text{Rayon relatif} = \text{rayon}_{t=x} / \text{rayon}_{t=5\text{ s}} \quad (7)$$

4.3.3 Modèles cinétiques de dépôt

Vu la variation importante des rayons d'une pointe à l'autre, il est impossible d'utiliser un temps x afin d'obtenir un cercle ayant un diamètre donné. L'expérience de cinétique doit être répétée lors de chaque manipulation afin de déterminer le temps pour avoir la taille des motifs désirée. Il est donc important de connaître la relation entre le rayon des motifs circulaires et le temps de contact. Bien qu'il soit possible d'obtenir des motifs par DPN et d'exercer un certain contrôle sur la taille des domaines formés, le processus de diffusion est encore mal connu. Jusqu'à maintenant, trois modèles de diffusion ont été proposés.

Jang et al.⁹³ suggèrent un flux constant de molécules de la pointe au substrat. Ce modèle analytique suppose que si le dépôt des molécules est lent comparativement à leur diffusion, le rayon des domaines circulaires formés augmente selon la racine carrée du temps ($r \propto t^{1/2}$). Cette relation de proportionnalité entre le rayon (r) et le temps ($t^{1/2}$) a déjà été rapportée pour des molécules de thiols⁸⁰ et de polymères^{26,94}. Ce modèle a cependant

été contesté par Seehan et al.⁹⁰, car il ne permet pas de déterminer le coefficient absolu de dissolution. De plus, il serait physiquement moins réaliste. Ce modèle est également critiqué par Weeks et al.⁸⁷, car il néglige la dynamique de dissolution des molécules à la pointe, le processus de dissolution étant fondamental au transfert des molécules.

Le second modèle émis par Sheehan et al.,⁹⁰ propose que la pointe AFM constitue un réservoir de molécules où la concentration est constante (concentration infinie) et où le flux est variable. Étant donné que l'énergie de liaison entre le thiol et la surface d'or (~ 184 kJ/mol) est comparable à l'énergie d'interaction entre les chaînes carbonées (117 kJ/mol), ils supposent que la vitesse de diffusion des molécules est indépendante de la concentration (diffusion Fickienne). Ils observent une augmentation linéaire du rayon des motifs en fonction du temps ($r \propto t$). Pour la molécule de thiol ODT, les résultats expérimentaux concordent mieux avec la relation de proportionnalité $r \propto t$ comparativement à la relation $r \propto t^{1/2}$.

Weeks et al.⁸⁷, suggèrent un troisième modèle où le processus de dépôt est divisé en deux phases. Lors de la première étape, le processus de dépôt est dominé par la cinétique de dissolution de l'encre (désorption des molécules d'encre de la pointe AFM). La seconde étape repose sur la diffusion de ces molécules à travers le ménisque d'eau. Ainsi, pour de courts temps de contact, la diffusion des molécules serait dominée par la cinétique de dissolution. Pour de longs temps de contact, la dissolution des molécules d'encre atteint un équilibre et le transport de l'encre domine le processus de diffusion. Par ce modèle, Weeks et al. expliquent les différents coefficients linéaires de croissance observés pour des temps de contact courts et longs. Le modèle suppose une relation linéaire pour l'aire des domaines circulaires en fonction du temps ($\text{aire} \propto t$).

Les données rapportées aux Figure 4.7, 4.8 et Figure 4.9 se basent sur les valeurs moyennes de 13 à 20 expériences. Étant donné que les motifs obtenus ne sont pas des cercles parfaits, les rayons sont mesurés selon x (R_x) et selon y (R_y) et la moyenne R est calculée. Rappelons que la température et l'humidité relative varient pour les expériences réalisées lors de journées différentes (Tableau 4.5).

Les données expérimentales sont traitées en tenant compte des modèles de diffusion exposés par Jang et al.⁹³ (Figure 4.7, $r \propto t^{1/2}$), par Seehan et al.⁹⁰ (Figure 4.8, $r \propto t$) et par Weeks et al.⁸⁷ (aire $\propto t$).

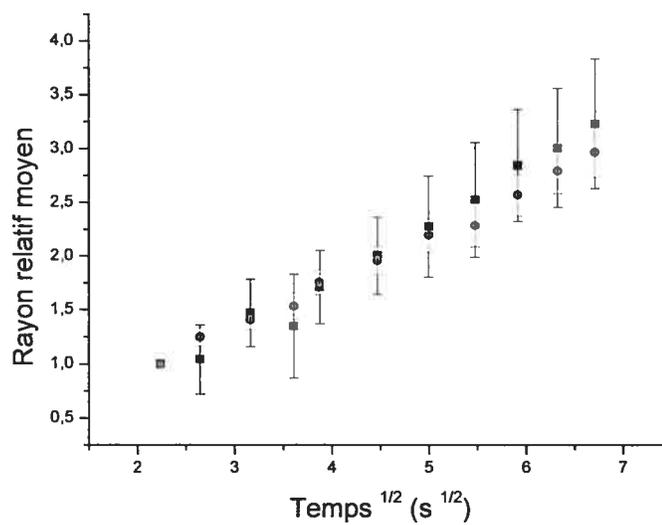


Figure 4.7 Rayon relatif moyen en fonction de la racine carré du temps pour (■) Expérience 1 et (●) Expérience 2. Les points expérimentaux sont les moyennes de plusieurs mesures et les barres d'erreur représentent l'écart type sur les moyennes.

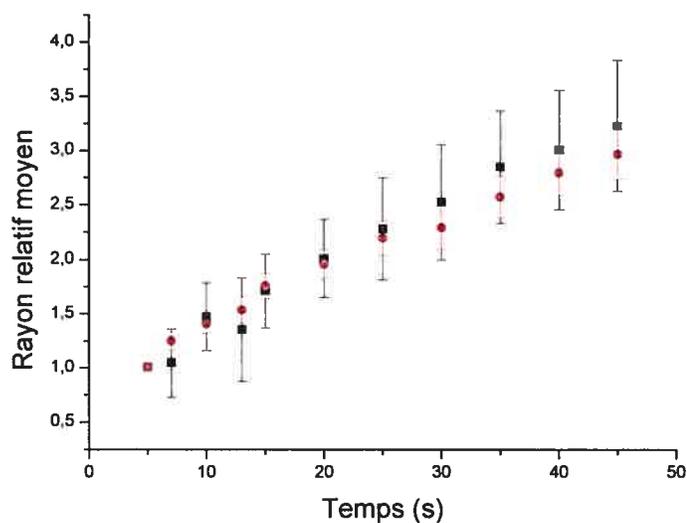


Figure 4.8 Rayon relatif moyen en fonction du temps pour (■) Expérience 1 et (●) Expérience 2. Les points expérimentaux sont les moyennes de plusieurs mesures et les barres d'erreur représentent l'écart type sur les moyennes.

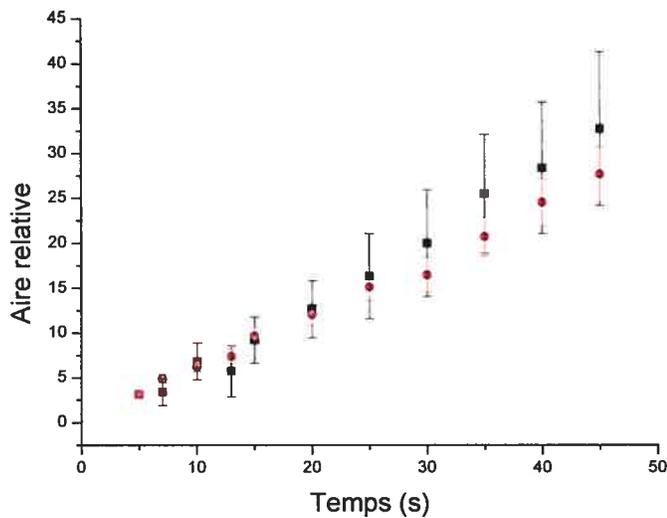


Figure 4.9 Aire des domaines en fonction du temps pour (■) Expérience 1 et (●) Expérience 2. Les points expérimentaux sont les moyennes de plusieurs mesures et les barres d'erreur représentent l'écart type sur les moyennes.

Tableau 4.7 Données obtenues par les régressions linéaires des figures 4.7, 4.8 et 4.9 (modèle de Jang⁹³ et de Seehan⁹⁰, modèle de Weeks⁸⁷).

	$R \propto t$ (Exp 1)	$R \propto t$ (Exp 2)	$R \propto t^{1/2}$ (Exp 1)	$R \propto t^{1/2}$ (Exp 2)	Aire $\propto t$ (Exp 1)	Aire $\propto t$ (Exp 2)
Ordonnée à l'origine	$0,77 \pm 0,06$	$0,93 \pm 0,05$	$-0,3 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,05$	$-2,0 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,4$
Pente	$0,057 \pm 0,002$	$0,057 \pm 0,002$	$0,52 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,02$	$0,60 \pm 0,02$
R^a	0,991	0,992	0,992	0,997	0,995	0,997

a : Coefficient de corrélation

Le Tableau 4.7 présente les valeurs des régressions linéaires obtenues pour les résultats expérimentaux analysés selon les trois différents modèles cinétiques existants. La température et l'humidité relative influencent le processus de diffusion et donc la taille des domaines formés. Une augmentation de température ou d'humidité relative provoque un accroissement de la taille des domaines pour des temps de contact identiques. L'influence de ces deux facteurs sera discutée plus en détails à la section 4.3.4. Bien que l'humidité varie pour les deux journées d'expérimentation, cela affecte peu la dimension des domaines formés. En effet, pour des conditions expérimentales où l'HR est supérieure à 40 %, une augmentation du taux d'humidité a peu d'effet sur le rayon des domaines circulaires formés par DPN.⁸⁷

Les coefficients de corrélation correspondant aux modèles de Jang ($r \propto t$) et Seehan ($r \propto t^{1/2}$) ont des valeurs comparables. Dans les deux cas, ils indiquent une relation linéaire. D'un point de vue mathématique, les relations énoncées ci-dessus ne peuvent donner toute deux une relation linéaire. Cependant, si on observe un court segment des deux droites et pour des pentes faibles, il semble y avoir une relation de proportionnalité pour les deux modèles.

Le rayon de chaque domaine circulaire est mesuré à l'aide du logiciel SPMLab Analysis Only NT v5.01 (Analyse/Mesure d'une ligne). La précision sur chaque valeur mesurée est de $0,01 \mu\text{m}$. D'une part, on a une erreur sur la mesure de $0,004 \mu\text{m}$ attribuée aux limites de précision du logiciel de mesure (nombre de pixels). D'autre

part, comme il a été mentionné par Seehan et al.⁹⁰, les domaines de thiols ne sont pas toujours bien définis. On a une monocouche auto-assemblée plus compacte au centre du motif et une SAM où les molécules de thiol sont plutôt étendues aux contours des domaines circulaires. La Figure 4.10 présente une image AFM illustrant ce phénomène.

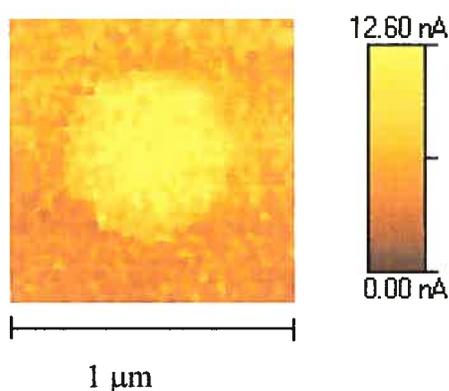


Figure 4.10 Phénomène de diffusion observée lors de la formation de motifs par DPN.

On observe ainsi une friction élevée au centre et une friction plus faible en périphérie. Il s'avère alors ardu de mesurer adéquatement le rayon de chaque motif. Les images peuvent être traitées à l'aide du logiciel SPMLab afin de minimiser cet effet. Néanmoins, ce phénomène engendre une erreur considérable. L'erreur est évaluée en mesurant plusieurs fois le rayon d'un même domaine. Ainsi, l'erreur sur la mesure du rayon attribuée aux limites de précision du logiciel et découlant du phénomène de diffusion est de $\pm 0,01 \mu\text{m}$. Bien que nous ayons considéré les rayons relatifs afin de minimiser la contribution de facteurs externes tels que la différence de forme des pointes, de dépôt des molécules et de force de contact, les valeurs rapportées à la Figure 4.7, à la Figure 4.8 et à la Figure 4.9 présentent toutes une erreur considérable. Il s'avère alors impossible de déterminer quel modèle de cinétique correspond aux données expérimentales recueillies.

4.3.4 Facteurs influençant le processus de dépôt

Effet de la température

La solubilité des molécules MHA et ODT, bien que très faible dans l'eau, augmente en fonction de la température. Ce phénomène peut être décrit par l'équation de van't Hoff⁹⁵:

$$S(T) = S(T_f) e^{\Delta H_f/R \cdot (1/T - 1/T_f)} \quad (8)$$

$S(T_f)$ et $S(T)$ sont les valeurs de solubilité à l'équilibre pour la température de fusion (T_f) et pour une température donnée (T), ΔH_f est l'énergie d'activation et R , la constante des gaz parfaits. En augmentant la température, le processus de dissolution et de désorption impliquant le bris et la formation d'interactions de van der Waals est facilité. Il y a alors augmentation du nombre de molécules solvatées.⁹⁵ Selon l'équation de van't Hoff, c'est à la température de fusion que la solubilité est maximale.

Effet de l'humidité relative

L'augmentation de l'humidité relative amène deux conséquences aux effets antagonistes.²⁹ D'une part, l'augmentation du taux d'humidité accroît la taille du ménisque d'eau entre la pointe et la surface facilitant ainsi la diffusion des molécules d'encre, car un plus grand nombre de molécules peut être véhiculé. Par ailleurs, pour des taux d'humidité élevés, un mince film d'eau se forme à la surface d'or et nuit au processus d'adsorption des molécules d'encre. La couche d'eau agirait ainsi comme une résiste inhibant l'adsorption des molécules d'encre à la surface. C'est la prépondérance d'un effet par rapport à l'autre qui détermine si l'augmentation de l'humidité relative occasionne une hausse ou une baisse de la diffusion des molécules d'encre.

Une augmentation du taux d'humidité a des effets différents pour une molécule de thiol formant une monocouche hydrophile telle que MHA et pour une autre formant une monocouche hydrophobe telle que ODT.⁹⁵ En ce qui a trait à la molécule de MHA, une augmentation d'humidité occasionne une augmentation de la diffusion (accroissement du rayon pour un temps de contact donné).⁹⁵

Par contre, pour le thiol ODT, l'effet inverse serait observé : l'augmentation du taux d'humidité cause une diminution du rayon pour un temps de contact donné.⁹⁵ L'accroissement du taux d'humidité relative a peu d'effet sur la solubilité de cette molécule au groupe terminal hydrophobe. Un taux d'humidité élevé nuirait davantage à l'adsorption des molécules d'ODT à la surface d'or. Il se produit une diminution de la diffusion suivant l'augmentation du taux d'humidité.

Il est à noter que la solubilité de la molécule d'encre est un facteur déterminant pour le dépôt de molécules. Elle intervient lors des changements de température et de taux d'humidité pour le processus de dépôt.

4.3.5 Formation de nanostructures de polymères

Il a été montré qu'il est possible de créer des motifs de MHA (C15-COOH) par la technique DPN. La taille des domaines circulaires peut facilement être contrôlée en modifiant le temps de contact entre la pointe et le substrat. De plus, il est envisageable de déposer sélectivement les polyélectrolytes PDAC et PSS sur des motifs de quelques microns où les monocouches auto-assemblées de MUA et de EG₃ servent respectivement de sites de dépôt et de régions résistantes à l'adsorption de polyélectrolytes (chapitre 2). De même, des colloïdes d'or et de citrate chargés négativement peuvent être déposés de manière sélective sur les microstructures de polymères (chapitre 3). La dernière étape consiste à savoir s'il est envisageable de réduire la taille de ces structures à l'échelle du nanomètre. De plus, la problématique du repérage des nanostructures produites sera exposée.

Système de repérage

Comme il a été mentionné précédemment, les motifs de MHA sont d'abord réalisés par la technique DPN. Ensuite, le substrat est prélevé afin d'y déposer les polyélectrolytes et les colloïdes. Pour fin d'analyse, le substrat doit être visualisé à nouveau afin de constater s'il y a eu formation de nanostructures. Les domaines étant très petits (100-300 nm), il est impossible de retrouver les motifs à l'aide de la caméra optique du microscope à force atomique. Il est donc indispensable de créer des repères visibles par la caméra optique qui permettent de retrouver la position des nanomotifs. Pour ce faire, une croix est gravée à l'aide d'un crayon avec une pointe de diamant sur la surface de verre BK7 avant la déposition d'or. La largeur des lignes est de 20 à 25 μm . À l'aide de la caméra optique, on positionne le cantilevier à proximité du repère (Figure 4.11). On procède à la formation des motifs DPN sur une surface de 5 μm x 5 μm . La taille de l'image est ensuite augmentée à (90 μm x 90 μm) pour imager le repère. Le système de coordonnées du microscope fixe l'origine au centre de l'image. En augmentant les dimensions de l'image carrée, l'origine demeure inchangée. Alors, pour l'image de 90 μm x 90 μm , le groupe de nanomotifs (5 μm x 5 μm), bien qu'invisible, se trouve au centre de l'image. Il ne reste qu'à calculer l'emplacement (x,y) des nanomotifs par rapport au repère. On détermine la position des nanomotifs par rapport au point d'origine du repère (0,0) (croisement des deux lignes).

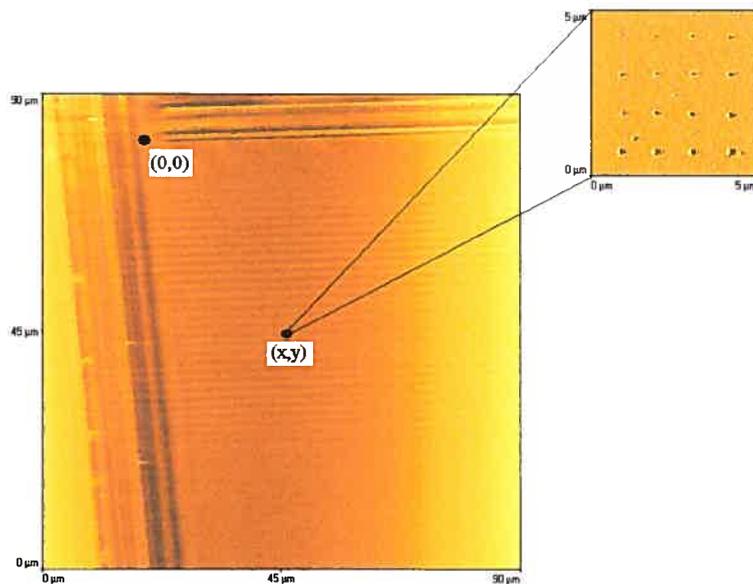


Figure 4.11 Position des nanomotifs (x,y) par rapport à l'origine du repère $(0,0)$. L'emplacement des motifs DPN est visualisé avec une résolution de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$.

Après avoir déposé les polyelectrolytes et les colloïdes d'or, le substrat est mis en place en utilisant la caméra optique afin de positionner la pointe à proximité du repère et donc des motifs. On prend d'abord une image AFM afin d'apercevoir le repère. Ensuite, à l'aide des options X et Y « offset », on se positionne à l'endroit exact où les motifs ont été créés. La précision du repérage est évaluée à $2 \mu\text{m}$. D'une part, il y a une erreur quant à la détermination de la position (x,y) lors de la formation des nanomotifs. Aussi, pour l'imagerie du substrat, nous utilisons le microscope à force atomique Dimension 3100 qui ne possède pas l'option « ScanMaster » permettant de retrouver sa position exacte (correction optique du mouvement du scanner). Il est important de bien comprendre le système de coordonnées (orientation des axes) qui est différent pour chaque microscope à force atomique utilisé.

Dépôt des polyélectrolytes et des nanoparticules d'or étudiée par AFM

L'expérience a été répétée une dizaine de fois sans résultats concluants. Vu l'erreur attribuée au repérage, une région d'environ $10\ \mu\text{m}$, ayant pour origine (x,y) , est regardée. La taille de l'image est par la suite réduite à $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ puis $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ afin d'améliorer la résolution. Dans tous les cas, aucune structure polymère n'est observée. La Figure 4.12 montre une image AFM de la région où ont été formés les motifs par DPN. Rappelons que des domaines de MHA ($100 - 300\ \text{nm}$) ont été conçus par la technique lithographique DPN et qu'ensuite une monocouche du thiol de triéthylène glycol a été déposée sur la surface d'or entourant les nanomotifs. La couche de EG₃ doit prévenir l'adsorption des polyélectrolytes et des colloïdes d'or. Cependant, on observe le dépôt de polyélectrolytes sur l'étendue de la surface (Figure 4.12). Aucune sélectivité n'est observée. Les polyélectrolytes forment toutefois des multicouches moins compactes que sur la monocouche du thiol MUA (Figure 4.13). Comme il a été mentionné au chapitre 2, la monocouche du thiol EG₃ n'offre pas toujours un caractère résistant.

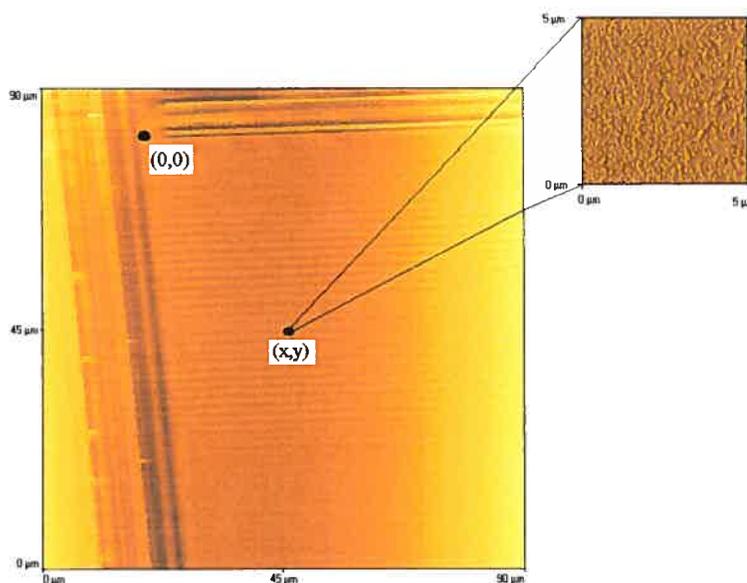


Figure 4.12 Images AFM de la surface sur laquelle les motifs de MHA ont été déposés par DPN, suivant le dépôt des polyélectrolytes et des colloïdes d'or. L'emplacement des motifs DPN est observé avec une résolution de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

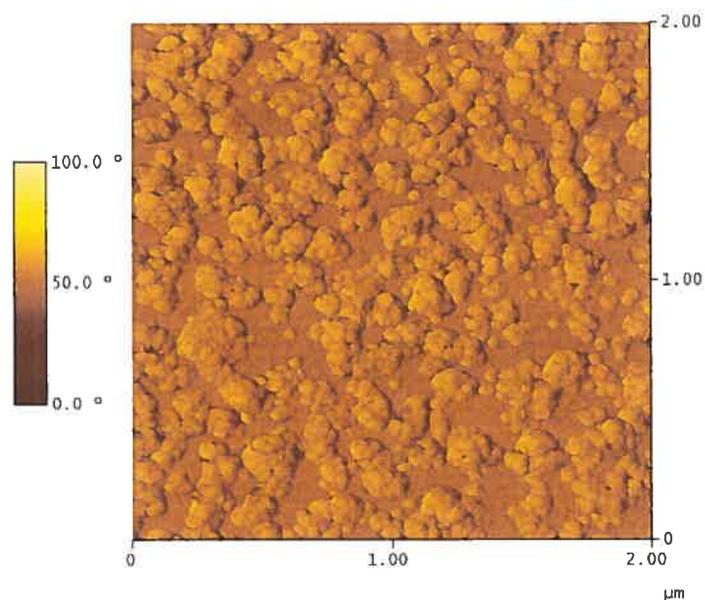


Figure 4.13 Image AFM agrandie de la région où les motifs de MHA ont été déposés suivie du dépôt des polyélectrolytes et des colloïdes d'or.

Mentionnons aussi l'étape du bain ultrason nécessaire afin de détacher les chaînes de polymères faiblement adsorbées à la monocouche de EG₃. Souvent, cette étape endommageait la surface en dégageant aussi les polyélectrolytes adsorbés sur les domaines de MUA (expériences de micro-impression, chapitre 2). Or, vu l'adsorption de polyélectrolytes sur l'étendue de la surface, nous ne pensons pas que les ultrasons puissent causer la destruction totale des structures de polymères si ces dernières ont bel et bien été formées.

McAloney et al.⁹⁶ affirment que, lors du processus de dépôt couche par couche, les polyélectrolytes s'adsorbent selon la conformation adoptée en solution. Vu la taille réduite des nanomotifs de MHA (diamètres variant de 100 à 300 nm), il s'avère essentiel de connaître la dimension des chaînes de polyélectrolytes en solution. Pour des solutions de polyélectrolytes où la concentration en sel est faible, la chaîne polymère adopte une conformation étendue due à la répulsion des motifs chargés. Lorsque la concentration en sel est élevée, les charges des motifs sont neutralisées par la présence des contre-ions et le polyélectrolyte prend une conformation pelote statistique. Dans le

cadre de ce projet, les polyélectrolytes PDAC et PSS sont solubilisés dans de l'eau contenant 0,1 M de NaCl. Une concentration de 0,1 M est considérée élevée. Alors, pour les solutions étudiées, les chaînes de polyélectrolytes ont une forme pelote statistique.⁹⁷

En posant l'hypothèse de chaînes polymères où les charges sont neutralisées par la présence des contre-ions (Na^+ et Cl^-), les polymères peuvent être considérés sans charge et dans un bon solvant.⁹⁸ Chaque polyélectrolyte adopte ainsi une conformation pelote statistique et le rayon de gyration (R_g) est calculé par l'équation suivante⁹⁸ :

$$R_g = N^{3/5} b / 6^{1/2} \quad (9)$$

N : nombre d'unités de répétition

b : distance des motifs

Pour les polyélectrolytes forts PSS et PDAC, les distances des motifs sont respectivement de 2,6 et 5,2 Å. Ces distances ont été estimées par McAloney et al. en utilisant Hyperchem.⁹⁶ Les valeurs calculées sont présentées au Tableau 4.8 et les calculs se trouvent à l'annexe 2. Le Tableau 4.8 indique également le nombre de chaînes de polyélectrolytes adsorbées aux domaines de MHA (diamètres variant de 100 à 300 nm) si on considère que ces dernières s'adsorbent selon la conformation pelote statistique adoptée en solution (calculs à l'annexe 2).

Tableau 4.8 Rayon de gyration de PDAC et PSS dans l'eau (0,1 M NaCl)⁹⁶ et nombre de chaînes des polymères de PDAC et de PSS sur les domaines de MHA.

	R_g	MHA (100 nm) _a	MHA (300 nm)
PDAC	12,8	15	137
PSS	3,50	204	1837

a Diamètre des motifs circulaires de MHA créés par DPN.

La résolution est limitée par le polymère PDAC. Elle est assez faible pour les domaines de 100 nm, c'est-à-dire que, lors de l'adsorption, les chaînes de polyélectrolytes peuvent excéder la monocouche de MHA et augmenter la dimension des nanostructures des multicouches polymères. Cependant, la taille des polyélectrolytes ne nuit pas à leur adsorption sélective. En outre, vu le faible rayon de gyration des polyélectrolytes comparativement aux motifs circulaires de MHA, la taille des chaînes de polyélectrolytes ne peut être considérée comme un obstacle au dépôt sélectif des polyélectrolytes. L'incapacité à former des nanostructures de polyélectrolytes découlerait de la procédure de dépôt élaborée. D'une part, bien que la procédure de dépôt soit suivie de manière rigoureuse, il arrive que la monocouche auto-assemblée d'EG₃ ne procure aucune résistance à l'adsorption des polyélectrolytes. D'autre part, au chapitre 2, il a été indiqué qu'il est nécessaire de mettre le substrat au bain ultrason pour un temps minimum de 4 min. Cette étape permet d'enlever les chaînes polymères faiblement adsorbées aux domaines de triéthylène glycol. Cependant, le substrat en ressort endommagé : environ un tiers de la surface couverte par l'estampe voit ses polyélectrolytes arrachés de la surface. En outre, les ultrasons peuvent entraîner la désorption des polyélectrolytes sur les motifs de MUA créés par DPN. Finalement, il serait préférable de rendre la procédure de dépôt plus robuste afin d'avoir une sélectivité à tout coup.

4.4 Conclusions

Premièrement, la modification de pointes AFM en solution est simple et efficace. Ces pointes contiennent une quantité suffisante d'encre et peuvent être utilisées lors des expériences en « Dip Pen Nanolithography ». De plus, elles peuvent être conservées et utilisées dans les mois qui suivent. La présence de cristaux au bout des pointes est l'inconvénient majeur, car ces dernières ne peuvent être employées pour les expériences DPN. Les pointes doivent être nettoyées et modifiées à nouveau. La molécule de thiol MUA est choisie, car son groupe fonctionnel d'acide carboxylique peut être négativement chargé en solution et sert alors de site de dépôt pour les polyélectrolytes.

Deuxièmement, il est possible, par la technique DPN, de former des motifs ayant un diamètre de 100 à 300 nanomètres en largeur sur des substrats vierges d'or. La taille des domaines circulaires peut être contrôlée en variant le temps de contact entre la pointe et le substrat. La température, l'humidité relative ainsi que la solubilité de l'encre sont des facteurs qui influencent la cinétique de dépôt. Il est impossible, sur la base des résultats obtenus, de dire si un des modèles de diffusion énoncé jusqu'à maintenant peut expliquer les valeurs mesurées. Vu l'impossibilité de contrôler la quantité exacte de molécules déposées sur la pointe et la variabilité des résultats observés, il est préférable d'utiliser les rayons relatifs.

Les expériences DPN permettent de créer des domaines à l'échelle du nanomètre. Il nous a été possible de contrer le problème de repérage des motifs sur le substrat. Malheureusement, l'objectif principal consistant à former des nanostructures de polyélectrolytes sur lesquelles reposent des nanoparticules d'or n'a pu être atteint, l'obstacle majeur étant probablement la procédure de dépôt sélectif des polyélectrolytes.

CHAPITRE 5

Conclusions générales

L'objectif du présent projet était de réaliser des structures polymères à l'échelle du nanomètre avec des colloïdes d'or et de citrate négativement chargés déposés sélectivement sur les structures de polymères.

Il est bien connu qu'il est possible de contrôler l'épaisseur de films polymères au nanomètre près en employant la technique de dépôt couche par couche. Ainsi, notre premier objectif consistait à choisir un couple de polyélectrolytes où l'épaisseur du film déposé augmente linéairement avec le nombre de couches de telle sorte que l'épaisseur du film puisse être contrôlée. Les polymères PAH et PSS furent employés au départ, car ce couple a été étudié fréquemment pour préparer des multicouches par la technique couche par couche.

Les polyélectrolytes sont déposés sur des monocouches auto-assemblées de thiols chargés en utilisant la technique de dépôt couche par couche. Les deux thiols employés dans cette étude sont l'acide 1-mercapto-undécanoïque acide (MUA) et l'acide 1-mercapto-hexadécanoïque (MHA). Le thiol MUA est utilisé pour les expériences en micro-impression, car le thiol MHA peut entraîner la formation de bicouche puisqu'il est légèrement moins soluble.⁹⁹ Par contre, pour les expériences en « Dip Pen Nanolithography », le thiol MHA est utilisé pour fins de comparaison avec la littérature.^{22,29,87,91} Nous avons observé un dépôt linéaire pour le couple de polymères PAH et PSS. Comme la formation de nanostructures de polymères implique le dépôt sélectif de ces derniers, il est essentiel d'avoir une monocouche résistante à l'adsorption de PAH et PSS. Deux thiols ont été utilisés pour servir de monocouche de résiste : ODT (C17-CH₃) et le thiol EG₃. Le dépôt des polyélectrolytes sur ODT est similaire à celle sur la monocouche de MUA (site de dépôt prévu). Cette molécule est donc abandonnée comme résiste. Le thiol EG₃ a été employé à cette fin dans quelques études, il montre une résistance à l'adsorption des protéines et des polyélectrolytes.^{7,54} Cependant, pour le

couple de polyélectrolytes PAH/PSS, la monocouche auto-assemblée de EG₃ ne résiste pas à l'adsorption de ces polymères. En outre, bien qu'il y ait dépôt des polyélectrolytes sur la couche de EG₃, ce dépôt est bien inférieur à celui observé pour la couche de MUA. Pour cette raison, EG₃ a été conservé comme résiste.

Par contre, vu l'adsorption du couple de polyélectrolytes sur la monocouche auto-assemblée de EG₃, il s'avère nécessaire de modifier le couple de polyélectrolytes choisi au départ. Le polyamine primaire PAH est remplacé par le polyamine tertiaire PDAC. Le dépôt couche par couche est régi principalement par les forces électrostatiques existantes entre les polyélectrolytes de charges opposées. Cependant, des forces secondaires telles les liaisons hydrogène, les interactions de van der Waals et les interactions hydrophobes peuvent intervenir dans le processus de dépôt. Le polymère PDAC, contrairement au PAH, ne peut pas faire de liaisons hydrogène avec les groupements (OCH₂CH₂) de la monocouche de EG₃. Aussi, ce dernier est un polyélectrolyte fort et a l'avantage d'être chargé indépendamment du pH de la solution. Alors, les interactions hydrophobes entre les bouts de chaînes non-chargés du polyamine et ceux de EG₃ sont probablement annihilées. Le couple de polyélectrolytes forts PDAC/PSS présente aussi un dépôt linéaire.

Il est possible de déposer sélectivement les polyélectrolytes PDAC et PSS sur les monocouches de MUA en utilisant une résiste de EG₃ obtenues par micro-impression et par incubation. La sélectivité est toutefois observée lorsqu'une procédure est rigoureusement suivie. Le temps d'incubation pour la formation de la monocouche auto-assemblée de EG₃, l'hydratation de cette dernière, le temps au bain ultrason et le nombre de multicouches déposées sont tous des facteurs critiques quant à la sélectivité et l'homogénéité de la surface. Bien que la procédure soit toujours suivie adéquatement, il arrive que la monocouche de EG₃ occasionne une sélectivité partielle. Nous expliquons difficilement ce phénomène. Aussi, il est essentiel de mettre le substrat au bain ultrason afin qu'il y ait désorption des polyélectrolytes faiblement adhérents à la couche de résiste EG₃. Dans tous les cas, environ un tiers de la couche de polyélectrolytes est endommagée par les ultrasons. En somme, bien que nous ayons observé une sélectivité

de dépôt, la procédure n'est pas optimale, ce qui peut nuire à la réduction des motifs à l'échelle du nanomètre.

Un second objectif consistait à déposer sélectivement les colloïdes d'or entourés d'ions citrate sur les micro motifs de polyélectrolytes. Les colloïdes d'or ont d'abord été caractérisés par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique à transmission. Ils ont un diamètre moyen de (13 ± 2) nm et sont de forme sphérique. Les nanoparticules d'or ont été déposées sélectivement sur les motifs de polyélectrolytes. Par microscopie à force atomique, aucune adsorption des colloïdes n'est observée sur la monocouche protectrice de EG₃. Par contre, nous ne pouvons affirmer qu'il y ait uniquement la formation d'une monocouche de colloïdes sur les multicouches de polyélectrolytes. Les différences de hauteur mesurées par AFM de (9 ± 2) nm attribuées aux particules d'or s'approchent de la valeur de leur diamètre (13 nm). Les colloïdes d'or formeraient une monocouche presque complète. Des études par microbalance de cristal quartz seraient nécessaires afin de calculer le taux de recouvrement de la surface de polymères par les particules d'or. L'objectif de dépôt sélectif des colloïdes d'or est donc partiellement atteint.

Enfin. Le troisième objectif consistait à établir une procédure pour l'utilisation de la technique DPN afin de réaliser des nanomotifs en deux dimensions. Cette technique consiste à modifier des pointes AFM à l'aide du thiol MHA pour former des motifs circulaires sur des substrats d'or. La modification en solution permet de déposer les molécules du thiol MHA sur des pointes AFM. La cinétique de dépôt a été brièvement étudiée. Il est impossible de dire si les modèles proposés peuvent expliquer les valeurs obtenues, car l'incertitude associée aux résultats est trop importante. Par contre, il nous est possible de contrôler la dimension des motifs en modifiant le temps de contact entre la pointe et le substrat. Aussi, une méthode de repérage des nanomotifs créés a été mise sur pied. En somme, une procédure a été établie pour la création de nanomotifs par la technique DPN. Nous pouvons former des motifs de taille variant entre 100 et 1000 nm.

Cependant, le dépôt de polyélectrolytes sur des nanomotifs créés par DPN n'a pu être atteint. Nous pensons que le problème majeure réside dans la procédure de dépôt des polyélectrolytes. Cette dernière n'est pas optimale puisque la sélectivité n'est pas observée dans tous les cas. Afin de parvenir à réaliser l'objectif de départ, il s'avère essentiel d'optimiser préalablement la procédure de dépôt des polyélectrolytes. D'une part, l'utilisation d'un bain ultrason de plus faible puissance pourrait ne pas abîmer la surface des polyélectrolytes. D'autre part, il est essentiel de comprendre pourquoi la monocouche de EG₃ n'offre parfois aucune résistance.

La procédure DPN peut être employée pour diverses applications. Vu le champ d'intérêt marqué du groupe Badia pour les membranes nanostructurées de phospholipides, il serait intéressant d'observer s'il est possible de modifier les pointes d'un AFM et d'obtenir des nanomotifs de phospholipides par DPN en plus d'étudier la cinétique et le mécanisme de dépôt de phospholipides sur des surfaces.

Références

- (1) Nalwa, H. S. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*; American Scientific Publishers: North Carolina, 2004; Vol. 2, 6.
- (2) Niemeyer, C. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4128.
- (3) Cao, Y. W. C.; Jin, R. C.; Mirkin, C. A. *Science* **2002**, *297*, 1536.
- (4) Shenton, W.; Davis, S. A.; Mann, S. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 449.
- (5) Shipway, A. N.; Lahav, M.; Willner, I. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 993.
- (6) Decher, G. *Science* **1997**, *277*, 1232.
- (7) Clark, S. L.; Montague, M.; Hammond, P. T. *Supramol. Sci.* **1997**, *4*, 141.
- (8) Hammond, P. T.; Whitesides, G. M. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7569.
- (9) Clark, S. L.; Hammond, P. T. *Langmuir* **2000**, *16*, 10206.
- (10) Lvov, Y.; Decher, G. *Crystallogr. Rep.* **1994**, *39*, 696.
- (11) Lvov, Y.; Decher, G.; Mohwald, H. *Langmuir* **1993**, *9*, 481.
- (12) Schmitt, J.; Machtle, P.; Eck, D.; Möhwald, H.; Helm, C. A. *Langmuir* **1999**, *15*, 3256.
- (13) Freeman, R. G.; Grabar, K. C.; Allison, K. J.; Bright, R. M.; Davis, J. A.; Guthrie, A. P.; Hommer, M. B.; Jackson, M. A.; Smith, P. C.; Walter, D. G.; Natan, M. J. *Science* **1995**, *267*, 1629.
- (14) Cooper, T. M. *Organics, Polymers, and Biological Materials*; Academic Press, 2000; Vol. 5.
- (15) Lvov, Y.; Ariga, K.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *J. Biomater. Sci.* **1998**, *9*, 345.
- (16) McAloney, R. A.; Sinyor, M.; Dudnik, V.; Goh, M. C. *Langmuir* **2001**, *17*, 6655.

- (17) Decher, G.; Lvov, Y.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 772.
- (18) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- (19) Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y. T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
- (20) Schlenoff, J. B.; Li, M.; Ly, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12528.
- (21) Xia, Y. N., Whitesides, G.M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 551.
- (22) Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S. H.; Mirkin, C. A. *Science* **1999**, *283*, 661.
- (23) Hong, S. H.; Zhu, J.; Mirkin, C. A. *Science* **1999**, *286*, 523.
- (24) McKendry, R.; Huck, W. T. S.; Weeks, B. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 713.
- (25) Wilson, D. L.; Martin, R.; Hong, S.; Cronin-Golomg, M.; Mirkin, C. A.; Kaplan, D. L. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **2001**, *98*, 13660.
- (26) Demers, L. M.; Ginger, D. S.; Park, S. J.; Li, Z.; Chung, S. W.; Mirkin, C. A. *Science* **2002**, *296*, 1836.
- (27) Maynor, B. W.; Li, Y.; Liu, J. *Langmuir* **2001**, *17*, 2575.
- (28) Su, M.; Liu, X. G.; Li, S. Y.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1560.
- (29) Rozhok, S.; Piner, R.; Mirkin, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 751.
- (30) Jia, J.; Wang, B.; Cheng, A. W.; Dong, S. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 2217.
- (31) Grabar, K. C.; Freeman, R. G.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 735.
- (32) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55.
- (33) http://www.veeco.com/html/datasheet_d3100.asp.

- (34) Howland, R.; Benatar, L. *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy* Sunnyvale, CA, 1996.
- (35) Benatmane, A. In *Thèse de doctorat*; Université Louis Pasteur: Strasbourg, 2002.
- (36) Davies, J.; Faulkner, I. *Nanobiology* **1994**, *3*, 5.
- (37) Davies, J.; Faulkner, I. *Surface Plasmon Resonance - Theory and Experimental Considerations*; Butterworth-Heinemann, 1996.
- (38) Knoll W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 569.
- (39) Peterlinz, K. A.; Georgiadis, R. *Langmuir* **1996**, *12*, 4731.
- (40) Boussaad, S.; Jean, J.; Tao, N. J. *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 222.
- (41) Lee, I.; Zheng, H. P.; Rubner, M. F.; Hammond, P. T. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 572.
- (42) Creager, S. E.; Clarke, J. *Langmuir* **1994**, *10*, 3675.
- (43) van der Vegte, E. W.; Hadziioannou, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9563.
- (44) Richert, L.; Lavallee, P.; Payan, E.; Shu, X. Z.; Prestwich, G. D.; Stolz, J.-F.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Picart, C. *Langmuir* **2004**, *20*, 448.
- (45) Buscher, K.; Graf, K.; Ahrens, H.; Helm, C. A. *Langmuir* **2002**, *18*, 3585.
- (46) Tronin, A.; Lvov, Y.; Nicolini, C. *Colloid. Polym. Sci.* **1994**, *272*, 1317.
- (47) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, *210*, 831.
- (48) Caruso, F.; Niikura, K.; Furlong, D. N.; Okahata, Y. *Langmuir* **1997**, *13*, 3422.
- (49) Chen, W.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 78.
- (50) Vonklitzing, R.; Möhwald, H. *Langmuir* **1995**, *11*, 3554.

- (51) Ruths, J.; Essler, F.; Decher, G.; Riegler, H. *Langmuir* **2000**, *16*, 8871.
- (52) Nabok, A. V.; Hassan, A. K.; Ray, A. K. *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *8-9*, 505.
- (53) Lavalle, P.; Gergely, C.; Cuisinier, F. J. G.; Decher, G.; Schaaf, P.; Voegel, J.-C.; Picart, C. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4458.
- (54) Lahiri, J.; Isaacs, L.; Tien, J.; Whitesides, G. M. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 777.
- (55) Harder, P.; Grunze, M.; Dahint, R.; Whitesides, G. M.; Laibinis, P. E. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 426.
- (56) Mrksich, M.; Grunwell, J. R. M.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12009.
- (57) Mrksich, M.; Sigal, G. B.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1995**, *11*, 4383.
- (58) DiMillia, P.; Folkers, J. P.; Biebuyck, H. A.; Harter, R.; Lopez, G.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2225.
- (59) Prime, K. L.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10714.
- (60) Palegrosdemange, C.; Simon, E. S.; Prime, K. L.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 12.
- (61) Lüsse, S.; Arnold, K. *Macromolecules* **1996**, 4251.
- (62) Wang, R. L. C.; Kreuzer, H. J.; Grunze, M. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 9767.
- (63) Clark, S. L.; Montague, M. F.; Hammond, P. T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7237.
- (64) Dubois, L. H.; Zegarski, B. R.; Nuzzo, R. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 678.
- (65) ACD/Labs; Software Solaris v4.67 ed., (1994-2004 ACD/Labs).
- (66) Arnett, E. M. *Prog. Phys. Org. Chem.* **1963**, *1*, 223.

- (67) Brown, H. C.; McDaniel, D. H.; Hflinger, O. *Determination of Organic Structures by Physical Methods*; Academic Press: New York, 1955.
- (68) Lide, D. R. *Handbooks of Chemistry and Physics*; CRC Press: New York, 2003.
- (69) Pontes, R. S.; Raposo, M.; Camilo, C. S.; Dhanabalan, A.; Ferreira, M.; Oliveira, O. N. *Phys. Status Solidi A* **1999**, *173*, 41.
- (70) Kotov, N. A. *Nanostruct. Mater.* **1999**, *12*, 789.
- (71) Sukhorukov, G. B.; Schmitt, J.; Decher, G. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 948.
- (72) Clark, S. L.; Hammond, P. T. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1515.
- (73) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706.
- (74) Grabar, K. C.; Brown, K. R.; Keating, C. D.; Stranick, S. J.; Tang, S. L.; Natan, M. J. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 471.
- (75) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.
- (76) Yu, A. M.; Liang, Z. J.; Cho, J. H.; Caruso, F. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1203.
- (77) Werts, M. H. V.; Lambert, M.; Bourgoïn, J.-P.; Brust, M. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 43.
- (78) Lin, X. M.; Parthasarathy, R.; Jaeger, H. M. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1915.
- (79) Santhanam, V.; Liu, J.; Agarwal, R.; Andres, R. P. *Langmuir* **2003**, *19*, 7881.
- (80) Liu, X. G.; Fu, L.; Hong, S. H.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 231.
- (81) He, H.; Zhang, H.; Li, Q. G.; Zhu, T.; Li, S. F. Y.; Liu, Z. F. *Langmuir* **2000**, *16*, 3846.

- (82) Kreibig, U.; Vollmer, M. *Optical Properties of Metal Clusters*; Springer-Verlag: Berlin, 1995.
- (83) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley: New York, 1983.
- (84) Schmitt, J.; Decher, G.; Dressick, W. J.; Brandow, S. L.; Geer, R. E.; Shashidhar, R.; Calvert, J. M. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 61.
- (85) Ivanisevic, A.; McCumber, K. V.; Mirkin, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11997.
- (86) Weinberger, D. A.; Hong, S. G.; Mirkin, C. A.; Wessels, B. W.; Higgins, T. B. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1600.
- (87) Weeks, B. L.; Noy, A.; Miller, A. E. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 255505.
- (88) *Aldrich Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment 2003-2004*, 1163, 1377.
- (89) Lo, Y. S., Beebe, T.P. Jr. *Langmuir* **1999**, *15*, 6522.
- (90) Sheehan, P. E.; Whitman, L. J. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 156104.
- (91) Schwartz, P. V. *Langmuir* **2002**, *18*, 4041.
- (92) Demers, L. *NanoInk*, Communication personnelle.
- (93) Jang, J.; Hong, S.; Schatz, G.; Ratner, M. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *115*, 2721.
- (94) Lim, J. H.; Mirkin, C. A. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1474.
- (95) Mirkin, C. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 751.
- (96) McAloney, R. A.; Sinyor, M.; Dudnik, V.; Goh, M. C. *Langmuir* **2002**, *17*, 6655.
- (97) de Gennes, P.-G. d.; Pincus, P.; Velasco, R. M.; Brochard, F. J. *J. Phys. (Paris)* **1976**, *37*, 1461.

- (98) Grosberg, A. I. U.; Khokhlov, A. R. *Statistical Physics of Macromolecules* New York, 1994.
- (99) Andersen, A. In *Mémoire de maîtrise, Université de Montréal*: Montréal, 2002, pp 44-45.

Annexe 1

Exemples de modélisation de courbes SPR pour les mesures d'épaisseur des couches des polymères PDAC et PSS.

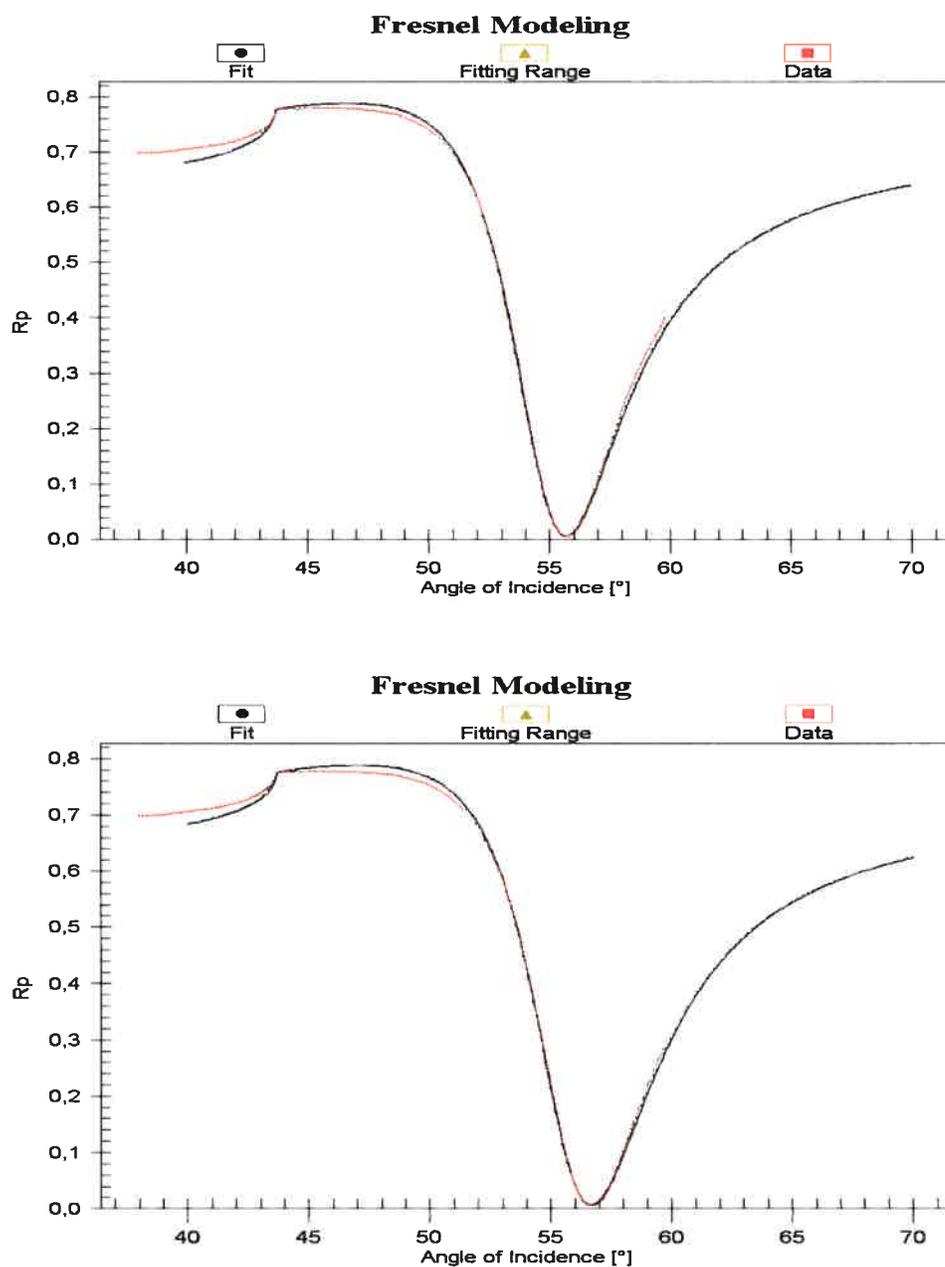


Figure A.7.1 Courbe de modélisation de Fresnel pour l'adsorption d'une bicouche PDAC-PSS (A) avant l'adsorption de la bicouche (B) après l'adsorption de la bicouche (rouge : expérimentale, noir : modélisation).

Annexe 2

Exemples de calculs pour le rayon de gyration des polyélectrolytes PDAC et PSS. Les polyélectrolytes sont tous deux en solution dans de l'eau purifiée. La concentration en sel (NaCl) est de 0.1 M. En assumant que le polyélectrolyte adopte une conformation pelote statistique pour une solution de concentration élevée en sel (supérieur à 0.1 M), l'équation ci-dessous peut être utilisée pour calculer le rayon de gyration (Rg).

$$R_g = N^{3/5} \cdot b/6^{1/2}$$

Rg : rayon de gyration

N : nombre d'unités de monomères par chaîne

b : distance entre les motifs

Pour les polyélectrolytes PDAC et PSS, les distances entre les monomères sont respectivement de **5.2 Å** et de **2.6 Å**.^a

Le nombre de motifs pour chacun des polyélectrolytes PDAC (MM = 150 000) et PSS (MM = 70 000) est de **927 monomères** (150 000 g / 161.7 g/monomères) et de **339 monomères** (70 000 g / 206.2 g/monomères) respectivement.

Nous obtenons ainsi :

$$R_{g \text{ PDAC}} = (927)^{3/5} \cdot (5.2 \times 10^{-10}/6)^{1/2} = \mathbf{12.8 \text{ nm}}$$

$$R_{g \text{ PSS}} = (339)^{3/5} \cdot (2.6 \times 10^{-10}/6)^{1/2} = \mathbf{3.50 \text{ nm}}$$

^a Les valeurs sont celles estimées à l'aide du logiciel Hyperchem selon McAloney et al. *Langmuir* **2001**, *17*, 6655-6663.