

2m11.2987.2

Université de Montréal

L'ÉTUDE DES MATÉRIAUX POLYMÉRIQUES
PAR SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE À
HAUTE RÉOLUTION SPATIALE

par

Craig Hyett

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 Maître ès sciences
en chimie

Août, 2001

© Craig Hyett, 2001



Q1

3

U54

2002

V.028

100-100

Université de Montréal
Faculté des Études Supérieures

Ce mémoire intitulé:
L'étude des matériaux polymériques par spectroscopie vibrationnelle à haute résolution
spatiale

présenté par:
Craig Hyett

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes:

Pr. Gilles Durocher
président-rapporteur

Pr. Thomas Hill Ellis
directeur de recherche

Pr. Christian Reber
membre du jury

SOMMAIRE

Quelques avancées dans le domaine des techniques spectroscopiques sont d'intérêt particulier dans l'étude des matériaux. Spécifiquement, ce travail traite des algorithmes modernes de traitement des données numériques (DSP), des algorithmes de corrélation en deux dimensions (2D IR) et de la commercialisation des spectromètres FTIR à balayage discret. Ces techniques ouvrent la porte à l'utilisation des profils de profondeur photoacoustiques et le 2D IR comme techniques analytiques de routine. La spectroscopie Raman est une technique complémentaire à l'infrarouge qui bénéficie aussi des améliorations en instrumentation. Ces avancées permettent la création de microscopes Raman très sensibles et simplifient la calibration d'un microscope Raman confocal. La combinaison de ces nouveaux instruments est potentiellement très intéressante dans le domaine de la science des matériaux. Les propriétés macroscopiques sont souvent reliées à la distribution microscopique des fonctions chimiques. Il y a une demande pour des techniques spectroscopiques qui peuvent sonder cette distribution de manière non destructive. Ces deux techniques sondent cette distribution microscopique dans les matériaux condensés.

La façon la plus commode de sonder la distribution microscopique d'un objet est d'échantillonner toute la distribution au cours d'un seul processus, comme une photographie. C'est la méthode utilisée par un microscope optique: tout le champ de vision est échantillonné pour construire une image. C'est aussi la méthode qui est utilisée en spectroscopie photoacoustique où les tranches d'épaisseur sont toutes sondées en même temps et l'appareil en fait la déconvolution. Pour certaines expériences, cette méthode d'acquisition n'est pas utilisable pour des raisons techniques. L'autre méthode de construction d'une image est l'acquisition point par point. La sonde balaye la région intéressante et prend une mesure à chaque point. Cette méthode est utilisée en microscopie électronique et en microscopie confocale. Ce genre d'imagerie nécessite un temps plus long que la technique photographique, mais la résolution spatiale est souvent meilleure.

Le travail qui suit porte sur l'étude de deux matériaux utilisant une combinaison de ces techniques spectroscopiques. Le premier matériau est une couche mince de polymère utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs comme matériau diélectrique. La combinaison de la spectroscopie photoacoustique et du profil de profondeur Raman permet la détermination du mécanisme de recuit exact. Ces techniques permettent aussi la détermination de quelques propriétés à la surface de ce matériau et les conséquences de ses propriétés pour l'adhésion du cuivre.

Le deuxième matériau est une résine utilisée pour la synthèse organique en phase solide (ex. la synthèse des polypeptides). Une classe de ces résines est de type laminé: le polymère au cœur n'est pas le même que celui à la surface. Les résines de type laminé étudiées dans ce travail sont des sphères ayant un diamètre d'environ 100 μm . Ces résines possèdent deux phases polymériques distinctes: un noyau de polystyrène réticulé et des chaînes de polyéthylène glycol (PEG) linéaire greffées à la surface. Les techniques de DSP modernes et la 2D IR nous permettent de distinguer ces deux couches. C'est la première fois que ces techniques de profil de profondeur sont utilisées pour l'étude de profil en profondeur d'un échantillon finement divisé.

L'application des techniques infrarouges et Raman dans les domaines de la science des matériaux et de la science des surfaces est très prometteuse. L'application de ces techniques est encore au stade préliminaire, mais ces techniques permettent au spectroscopiste d'obtenir de l'information à propos de la composition moléculaire et de sa distribution microscopique pour une grande variété de matériau.

Mots Clés

Infrarouge multidimensionnel (2D IR)

Microscopie confocale

Corrélation

FTIR

Matériau diélectrique

Raman

Résine

Support solide

SUMMARY

Several recent advances in spectroscopic techniques are of particular interest to the study of materials. Modern DSP algorithms, 2D correlation algorithms and step scanning FTIR spectrometers have opened up a whole new dimension in infrared spectroscopy including, photoacoustic depth profiling and two-dimensional correlation spectroscopy. These two techniques are some of the major new capabilities of these FTIR instruments. Advances and subsequent commercialization in instrumentation of have allowed the creation of very sensitive Raman microscopes with simple confocal setup. Combining these two instruments and their new capabilities has great potential in the field of materials research.

There are two basic ways in which micro-distributions can be sampled: raster scanning techniques and photographic techniques. The raster scanning techniques acquire an image one point at a time examples include the confocal microscope or atomic force microscope. The photographic techniques acquire all the information in one experiment; this is the default when thinking of most spectroscopic techniques, such as infrared. Both these methods are useful, for example the Raman microscope uses the raster scanning technique to achieve excellent spatial resolution in the three laboratory coordinates (XYZ). On the other hand, PA-FTIR uses a photographic type technique to acquire all the data simultaneously. This data is then subjected to deconvolution algorithms in order to extract the depth profile. These mapping or imaging techniques are important if the actual chemical distribution within a material is to be studied.

Two materials are studied using a combination these new spectroscopic techniques. The first material is a polymer thin film for use in the microelectronics industry as a dielectric. Using a combination of confocal Raman depth profiles and photoacoustic spectroscopy, we are able to determine the exact cure mechanism followed by this material. These techniques also allowed us to explore several important surface properties and the consequences for the adhesion of metals.

The second material is solid support resin used in combinatorial and peptide synthesis. The specific resins studied are a type of laminated sphere (approx. 100 μm across), with two distinct polymer regions, a polystyrene core and a polyethylene surface. Using step scan DSP PA-FTIR we can distinguish between these layers. This is the first time, to my knowledge, that this has been done with a finely divided sample.

The application of these techniques in the fields of material and surface science has a great deal of potential, as the results which follow will illustrate. The potential of these techniques is only now beginning to be exploited in the field of spectroscopy. I feel that these techniques will allow the spectroscopist to analyze systems which previously would have been difficult at best and to obtain a variety of very useful information regarding the molecular composition and its microscopic distribution within the sample.

Key Words

2D IR
Confocal
Correlation
Dielectric materials
FTIR
Raman
Resin
Solid support

TABLE DES MATÈRES

Sommaire	i
Summary	iii
Liste des Figures	vii
Liste des Tableaux	x
Liste des Abréviations	xi
Remerciements	xiii
Chapitre I. Introduction	1
I.1 Les techniques spectroscopiques	2
I.2 La spectroscopie Raman et infrarouge	3
I.2.a Avances en spectroscopie Raman	4
I.2.b Microspectroscopie confocale	7
I.3 La spectroscopie PA-TFIR	8
I.3.a Effet photoacoustique et spectroscopie photoacoustique	8
I.3.b Interférométrie à balayage continu	10
I.3.c Interférométrie à balayage discret	12
I.3.d Algorithmes DSP et les profilent PA	15
I.4 Structure du mémoire	16
I.5 Références	17
Chapitre II. Étude du Dow Cyclotene 3022 par spectroscopie photoacoustique et microscopie Raman confocale	18
II.1 Introduction	18
II.2 Conditions expérimentales	21
II.2.a PA-FTIR	21
II.2.b Spectroscopie Raman confocale	21
II.2.c Préparation d'échantillon	22
II.3 Résultats	23
II.3.a PA-FTIR	23
II.3.b Raman confocal	31
II.4 Discussion	36
II.5 Conclusions	38
II.6 Références	39
Chapitre III. Supports solides étudiés à l'aide de PA-FTIR	40
III.1 Introduction	40
III.2 Objectifs	41
III.3 Conditions expérimentales	46
III.4 Résultats	47
III.4.a L'attribution des pics	47
III.4.b Profils de profondeur à fréquence variable	48
III.4.c Profils par angles de déphasage	51
III.4.d 2D IR corrélations	54
III.5 Discussion	61

III.5.a Profils de profondeur	61
III.5.b Corrélations	62
III.5.c Les présentations des données 2D IR	68
III.5.d Intérêt analytique	68
III.6 Conclusions	70
III.7 Références	71
Chapitre IV. Conclusion	72
IV.1 Travaux futurs	74

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Configuration optique de Barret et Adams ³ , la configuration classique en spectroscopie Raman.....	5
Figure I-2: Configuration optique de rétrodiffusion utilisée en microspectroscopie Raman.....	6
Figure I-3 : Configuration confocale pour le microscope R 3000 de Renishaw, inc.	7
Figure I-4: L'étape d'absorption de la lumière de l'effet photoacoustique ou I_0 est l'intensité initiale, R est la fraction de lumière réfléchie à la surface et α est le coefficient d'absorption.....	9
Figure I-5: L'étape radiative de l'effet photoacoustique ou a_s est le coefficient d'absorption thermique et R_t est la fraction de l'onde thermique réfléchie à la surface.....	9
Figure I-6: Cellule photoacoustique de type gaz-microphone.....	10
Figure I-7: L'interféromètre simple de Michelson.....	11
Figure I-8: Profil de modulation à balayage continu.....	12
Figure I-9: Profil de modulation balayage discrète.....	13
Figure I-10: Profil de la modulation à balayage discret avec modulation de phase, la modulation du miroir fixe en bleu et la modulation d'une combinaison de mouvements des miroirs fixes et mobiles en noir. Cette technique de modulation est spécifique aux spectromètres Bio-Rad.....	14
Figure II-1: Structure du monomère BCB.....	19
Figure II-2: Réactions de type Diels-Alder à partir du monomère BCB.....	20
Figure II-3 : Spectres PA-FTIR du BCB recuits et non-recuits (B-staged) pour mettre en évidence les variations lors du recuit. Ils sont effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. L'échelle de l'ordonnée est arbitraire mais les spectres sont normalisés à la bande à 1051 cm^{-1} qui est présenté à la Figure II-4....	24
Figure II-4 : Spectres PA-FTIR du BCB recuits et non-recuits (B-staged) pour mettre en évidence les variations lors du recuit. Ils sont effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. L'échelle de l'ordonnée est arbitraire, mais les spectres sont normalisés à la bande à 1051 cm^{-1}	25
Figure II-5: Spectres PA-FTIR du BCB recuits et non-recuits (B-staged) pour mettre en évidence les variations lors du recuit. Ils sont effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. L'échelle de l'ordonnée est arbitraire mais les spectres sont normalisés à la bande à 1051 cm^{-1} qui est présenté à la Figure II-4....	26
Figure II-6 : Spectres PA-FTIR du Cyclotene 3022 recuit et recouvert de différentes épaisseurs de cuivre. Effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. Les spectres sont tous normalisés à la bande indiquée avec l'étoile.....	29
Figure II-7 : Spectres PA-FTIR du Cyclotene 3022 recuit et recouvert de cuivre à différentes épaisseurs. Effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. Les spectres sont tous normalisés à la bande 1051 cm^{-1}	30
Figure II-8: Spectres IRTF-PA du Cyclotene 3022 recuit et recouvert de cuivre à différentes épaisseurs. Effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. Les spectres sont tous normalisés à la bande 1051 cm^{-1}	31

- Figure II-9 : Profil de profondeur Raman du BCB « B-staged » avec le laser Ar⁺ 514 nm comme source excitatrice. La bande de silicium cristallin à 520.5 cm⁻¹ sert de bande de normalisation, elle suit une enveloppe gaussienne. 32
- Figure II-10 : Profil de profondeur Raman du BCB recuit avec le laser Ar⁺ 514 nm comme source excitatrice. La bande de silicium cristallin à 520.5 cm⁻¹ sert de bande de normalisation, elle suit une enveloppe gaussienne. 33
- Figure II-11 : Spectres Raman au plan focal du BCB recuit et « B-staged ». La source excitatrice est le laser Ar⁺ 514 nm. 34
- Figure II-12 : Spectres Raman au plan focal du BCB recuit et « B-staged ». La source excitatrice est le laser Ar⁺ 514 nm. 35
- Figure III-1 : Structure chimique des deux résines TentaGelTM étudiées par PA-FTIR avec PhM. 40
- Figure III-2 : Spectres de TentaGel S Br aux fréquences fondamentales et harmoniques (les spectres de la 3^e et 7^e harmonique ne sont pas présents pour la clarté) 49
- Figure III-3 : Spectres de TentaGelTM S Trt-OH aux fréquences fondamentales et harmoniques (les spectres de la 3^e et 7^e harmonique ne sont pas présents pour la clarté) 50
- Figure III-4 : Spectre des résines TentaGelTM S Br et S Trt-OH à la 9^e harmonique (1.8 kHz) 51
- Figure III-5 : Angles de déphasage pour la résine TentaGelTM S Br 52
- Figure III-6 : Angles de déphasage pour la résine TentaGelTM S Trt-OH..... 53
- Figure III-7 : Corrélacion 2D asynchrone avec la série de spectres de magnitude à chaque fréquence de modulation pour la résine TentaGelTM S Br. Le spectre en écart en bas à droite est un exemple de spectre magnitude. L'échelle de couleur est de bleu (négatif) vers rouge (positif). 55
- Figure III-8 : Corrélacion 2D asynchrone avec la série de spectres de magnitude à chaque fréquence de modulation pour la résine TentaGelTM S Trt-OH. Le spectre en écart en bas à droite est un exemple de spectre magnitude. L'échelle de couleur est de bleu (négatif) vers rouge (positif). 56
- Figure III-9 : Corrélacion synchrone en phase et quadrature à 200 Hz de modulation de la résine TentaGelTM S Br. La petite figure en écart à droite montre que les pics sont tous positifs. La couleur bleue correspond à la ligne de base et les couleurs vertes, jaune et rouge correspondent aux intensités plus élevées..... 57
- Figure III-10 : Corrélacion asynchrone en phase et quadrature à 200 Hz de modulation de la résine TentaGelTM S Br. La figure en écart en bas montre que les pics sont positifs et négatifs. L'échelle de couleur est représentée dans la petite figure en écart à droite, la couleur bleue correspond aux intensités négatives, la couleur verte correspond à la ligne de base et la couleur rouge les intensités positives. 58
- Figure III-11 : Corrélacion synchrone en phase et quadrature 200 Hz de modulation de la résine TentaGelTM S Trt-OH. La petite figure en écart à droite montre que les pics sont tous positifs. La couleur bleue correspond à la ligne de base et les couleurs vertes, jaune et rouge correspondent aux intensités plus élevées..... 59
- Figure III-12 : Corrélacion asynchrone en phase et quadrature 200 Hz de modulation de la résine TentaGelTM S Trt-OH. La figure en écart en bas montre que les pics sont positifs et négatifs. L'échelle de couleur est représentée dans la petite figure en écart à droite, la couleur bleue correspond aux intensités négatives, la couleur verte correspond à la ligne de base et la couleur rouge les intensités positives. 60

- Figure III-13 : Deux projections d'une configuration possible du groupe terminal de la résine Trt-OH avec une unité $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, les atomes d'oxygène sont représentés en rouges. 62
- Figure III-14: Soustraction spectrale de la résine aminométhyle polystyrène de la résine TentaGel™ S Trt-OH..... 70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II-1 : Bandes IR attribuées dans la littérature pour le BCB ³⁻⁵	23
Tableau II-2 : Attributions infrarouges et changements durant le recuit et la métallisation	27
Tableau II-3 : Attributions Raman et les changements lors du recuit du BCB.	36
Tableau III-1 : Attributions spectrales pour la résine TentaGel™ S Br	48
Tableau III-2 : Attributions spectrales pour la résine TentaGel™ S Trt-OH.....	48
Tableau III-3: Attributions spectrales et angles de déphasage du TentaGel™ S Br.....	52
Tableau III-4 : Attributions spectrales et angles de déphasage du TentaGel™ S Trt-OH.....	53
Tableau III-5: Corrélations asynchrones avec la mode de balancement CH ₂ de la chaîne PEG et la mode de déformation CH ₂ du PS dans la résine TentaGel™ S Br.....	63
Tableau III-6: Attributions spectrales pour la résine TentaGel™ S Br à partir des corrélations asynchrones.....	64
Tableau III-7: Corrélations asynchrones avec la mode de balancement CH ₂ de la chaîne PEG et la mode d'étirement des anneaux aromatiques du PS dans la résine TentaGel™ S Trt-OH.....	66
Tableau III-8: Attributions spectrales pour la résine TentaGel S Trt-OH à partir des corrélations asynchrones	67

LISTE DES ABRÉVIATIONS

- 2D IR.** Spectroscopie infrarouge à deux dimensions
- AFM.** Microscopie à force atomique
- BCB.** Dow cyclotene 3022
- CCD.** Charge coupled device
- CI.** Circuit intégré
- D.** Coefficient de diffusion thermique
- DSP.** Traitement des données numériques
- IRTF.** Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- PA.** Spectroscopie photoacoustique
- EELS.** Spectroscopie des électrons lents
- HREELS.** Spectroscopie des électrons lents à haute résolution
- IRRAS.** Spectroscopie réflexion-absorption infrarouge
- LIA.** Amplificateur lock-in
- PEG.** Polyéthylène glycol
- PEM.** Modulation de polarisation photo-élastique
- PhM.** Modulation de phase
- PS.** Polystyrène
- SEM.** Microscopie électronique à balayage
- TEM.** Microscopie électronique à l'effet tunnel
- TREELS.** Spectroscopie des électrons lents résolus dans le temps
- XPS.** Spectroscopie photo-électroniques des rayons-x

This work is dedicated to my family, who believed in me, even when I wasn't certain and to my friends, you know who you are.

REMERCIEMENTS

Voici quelques mots de remerciement aux personnes qui m'ont aidé pendant ces travaux.

Premièrement, mon directeur de recherche, Thomas Ellis, qui m'a ouvert les yeux à ce monde de la recherche. Je te remercie pour ton appui et patience presque illimitée pendant ces travaux, les discussions fascinantes et l'opportunité de travailler avec plusieurs instruments très puissants et intéressants. Il y a aussi le Professeur Sacher avec qui nous collaborons souvent et sans qui je n'aurais jamais eu de résultats intéressants.

J'aimerais aussi remercier tous les membres du laboratoire des surfaces pendant la réalisation des ces travaux. Ceux qui m'ont aidé pendant mes travaux: Christian et Audrée qui ont corrigé le plus possible mon français plutôt atroce, Mauro di Renzo pour la formation initiale sur le spectromètre infrarouge et les représentants de Renishaw et Bio-Rad pour la formation sur les nouveaux appareils Raman et infrarouge respectivement. C'est grandement apprécié.

Finalement, j'aimerais remercier ma famille pour leur amour et leur support pendant mes études. J'ai toujours dit qu'un jour je serai là et maintenant je le suis. Merci pour votre patience.

Chapitre I. Introduction

Le laboratoire du professeur Ellis est spécialisé en caractérisation des matériaux, spécifiquement en caractérisation des matériaux par spectroscopie vibrationnelle. Les techniques qui ont déjà été utilisées dans le cadre des études de ce laboratoire incluent la spectroscopie des électrons lents (HREELS et TREELS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (PA-FTIR et IRRAS). Récemment, le laboratoire a eu accès à un nouveau microscope Raman, de même qu'à un spectromètre infrarouge possédant différentes capacités: « step scan », traitement des données numériques (DSP) intégré et système à angles rasant avec la modulation de polarisation électromécanique (PEM-IRRAS). Les travaux rapportés dans ce travail portent principalement sur les nouvelles capacités d'analyse des matériaux que ces instruments amènent au laboratoire. Les études sont réalisées à l'aide de deux matériaux différents qui montrent les capacités de ces nouveaux instruments.

L'étude et la caractérisation des matériaux sont un segment très important de la recherche scientifique moderne. Les propriétés des matériaux dépendent de leurs structures macroscopique, microscopique, moléculaire et électronique. Des nouveaux matériaux sont toujours en cours de développement. Prenons l'exemple du domaine des polymères; au début du 20^e siècle, quelques-uns des polymères naturels étaient connus, comme le caoutchouc. Les propriétés macroscopiques de ces matériaux étaient connues ainsi que quelques-unes de leurs propriétés structurales, mais ces matériaux n'étaient que des curiosités. Depuis ce début modeste, les polymères sont devenus un des plus grands domaines de recherche en matériaux et les polymères eux-mêmes relèvent d'une industrie très importante.

Les nouveaux polymères ont été développés pour offrir des propriétés finales souhaitées. Ce sont, les innovations en modélisation moléculaire et les techniques spectroscopiques qui ont permis ce genre d'ingénierie de matériau. Les matériaux polymères ont trouvé des applications dans plusieurs domaines. Deux exemples sont les couches isolantes dans les circuits intégrés et les matériaux de support en synthèse organique. Il y a plusieurs technologies de circuits intégrés qui utilisent les polymères comme matériau diélectrique entre les éléments de la puce.

Les nouvelles puces nécessitent de meilleurs matériaux diélectriques et les nouveaux matériaux polymères sont une des possibilités pour remplir cette tâche.

La synthèse organique faite sur support solide avec les résines polymériques permet un contrôle très important des produits réactionnels. Les produits de départ sont fixés à la résine avec des liens covalents et les étapes qui suivent s'ajoutent de façon séquentielle à la molécule. Cela permet des rendements plus élevés ainsi qu'un certain contrôle sur la structure du produit final. La caractérisation des produits des étapes de la réaction intermédiaire peut être difficile. Les techniques spectroscopiques traditionnelles utilisées pour la caractérisation des produits réactionnels, comme la RMN et l'infrarouge à transmission, sont beaucoup plus difficiles ou impossibles à utiliser avec des solides. Par exemple, la spectroscopie RMN des solides nécessite un spectromètre spécialisé et la préparation d'une pastille de KBr pour l'infrarouge détruit l'échantillon.

Le but de ce travail est d'introduire les nouvelles techniques infrarouges et Raman pour les études des matériaux. La spectroscopie photoacoustique est une technique infrarouge très puissante qui ne nécessite aucune préparation d'échantillon. La microscopie Raman est une autre technique spectroscopique qui élimine la préparation d'échantillon. Les deux techniques donnent accès aux informations structurales et chimiques et leur distribution spatiale dans le matériau.

I.1 Les techniques spectroscopiques

Une des plus importantes caractéristiques des nouvelles techniques infrarouge et Raman qui seront traitées dans ce travail est la résolution spatiale. Les techniques infrarouge et Raman sont considérées des techniques qui sondent le volume d'un échantillon. C'est le cas pour les échantillons minces ou transparents, mais les polymères et d'autres types de matériau sont souvent opaques. L'effet Raman, une technique de diffusion de la lumière, et l'effet photoacoustique, un effet thermique de l'absorption de la lumière, n'ont pas besoin d'échantillons transparents ni d'échantillons minces. En conséquence ces techniques ne sondent pas tout le matériau.

Les techniques microspectroscopiques peuvent être classifiées selon deux critères importants: sensibilité chimique et résolution spatiale. Les techniques purement microscopiques (AFM, SEM et TEM) ont une résolution spatiale très élevée, jusqu'à l'échelle atomique, mais une sensibilité chimique très faible. Les techniques microspectroscopiques d'infrarouge et Raman ont une sensibilité chimique très élevée, mais une résolution spatiale faible, de l'ordre de quelques microns. Il est impossible d'obtenir une résolution spatiale très élevée et une sensibilité chimique élevée par une même technique.

Jusqu'à ce point, la discussion de résolution spatiale considère seulement un plan XY à la surface d'un échantillon. Une situation qui sera vraie dans le cas de certaines techniques microscopiques, par exemple le AFM. Cependant, l'effet photoacoustique sonde une région de profondeur (Z) définie. Le microscope Raman, par exemple, sonde une région 3D avec une profondeur de quelques microns. La configuration optique choisie délimite la résolution spatiale en profondeur.

I.2 La spectroscopie Raman et infrarouge

Les techniques d'infrarouge et Raman sont complémentaires. Les deux phénomènes sondent les mêmes processus physiques: les vibrations des molécules. Par contre, la façon dont ils sondent ces mouvements est très différente. La spectroscopie infrarouge est reliée aux changements du moment dipolaire lors des mouvements moléculaires et l'effet Raman est relié aux changements dans la polarisabilité du nuage électronique lors des mouvements moléculaires. La différence entre les phénomènes se manifeste dans les règles de sélection pour les deux techniques, énumérées dans les équations I-1 et I-2.

$$\text{Raman:} \quad \mathbf{R}_v = \langle \psi'_v | \boldsymbol{\alpha} | \psi''_v \rangle \quad (\text{I-1})$$

$$\text{IR:} \quad \mathbf{R}_v = \langle \psi'_v | \boldsymbol{\mu} | \psi''_v \rangle \quad (\text{I-2})$$

Les intégrales du moment de transition (\mathbf{R}_v) entre les états initial (ψ'_v) et excité (ψ''_v) sont à la base des règles de sélection des deux techniques infrarouge et Raman. Le tenseur de polarisabilité ($\boldsymbol{\alpha}$) représente la variation du nuage électronique d'une molécule lors d'un

événement de diffusion. Le moment dipolaire (μ) représente la variation du moment dipolaire d'une molécule lors d'une interaction avec la lumière infrarouge. Les règles de sélection infrarouges et Raman sont symétriquement complémentaires lorsque les molécules possèdent un centre d'inversion: certaines vibrations qui impliquent aucun changement du moment dipolaire impliquent un changement de nuage électronique, donc plusieurs états vibrationnels interdits par une des techniques sont permis dans l'autre.

I.2.a Avances en spectroscopie Raman

Deux progrès technologiques ont permis un renouveau de la spectroscopie Raman dans le domaine des surfaces: des détecteurs CCD très sensibles et des systèmes à base de microscopes qui permettent la spectroscopie Raman sur des surfaces. L'importance de la microscopie Raman date de 1966, quand Delhaye et Migeon ont publié deux articles qui ont démontré que l'intensité de l'effet Raman ne diminue pas avec la dimension de l'échantillon^{1,2}. L'intensité de la diffusion restait constante jusqu'à la limite de diffraction de la lumière. Ce résultat a permis l'utilisation des systèmes optiques à très haut facteur d'agrandissement.

Les Figure I-1 et Figure I-2 donne les différences de parcours optique entre les systèmes classiques conçus par Barret et Adams³ et les systèmes de rétrodiffusion utilisés en microscopie Raman. Le ratio focal, un paramètre qui indique l'efficacité de la collecte de lumière, typique de ces systèmes, est indiqué sur chaque figure. Le ratio focal plus grand implique un angle solide de collection de lumière plus grand. C'est la raison pour laquelle l'intensité de la lumière diffusée ne diminue pas avec la réduction de la taille d'échantillon. Le flux total qui entre dans le système est proportionnel à l'angle solide de collection. Les microscopes ont des angles de collecte beaucoup plus larges que l'angle solide des photons diffusés.

Les microscopes ont un deuxième avantage: la focalisation de la lumière excitatrice. L'appareillage classique utilise un système optique de collection à 90° de la raie excitatrice pour minimiser la raie Rayleigh. L'arrangement classique optimal, déterminé par Barret et Adams³ utilise des lentilles de 10 à 30 cm de distance focale qui focalise le laser sur un échantillon

d'environ $100 \mu\text{m}^2$. Cet effet de focalisation est plus important avec un microscope qui focalise la lumière laser sur une région d'environ $5 \mu\text{m}^3$.

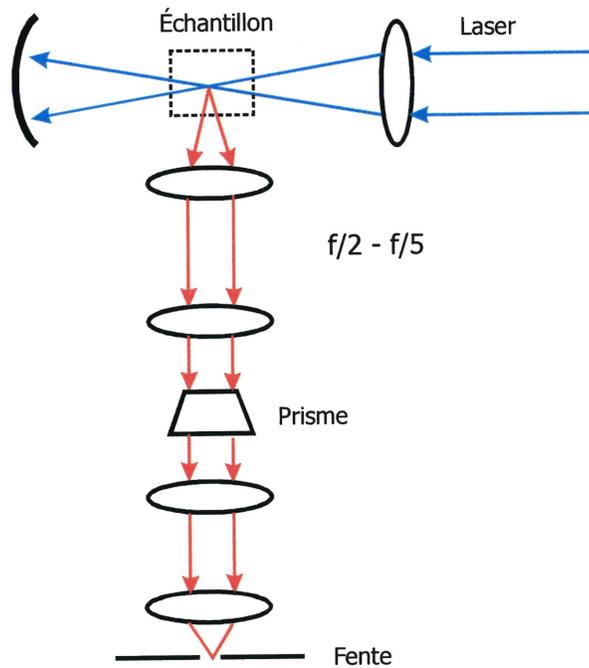


Figure I-1: Configuration optique de Barret et Adams³, la configuration classique en spectroscopie Raman.

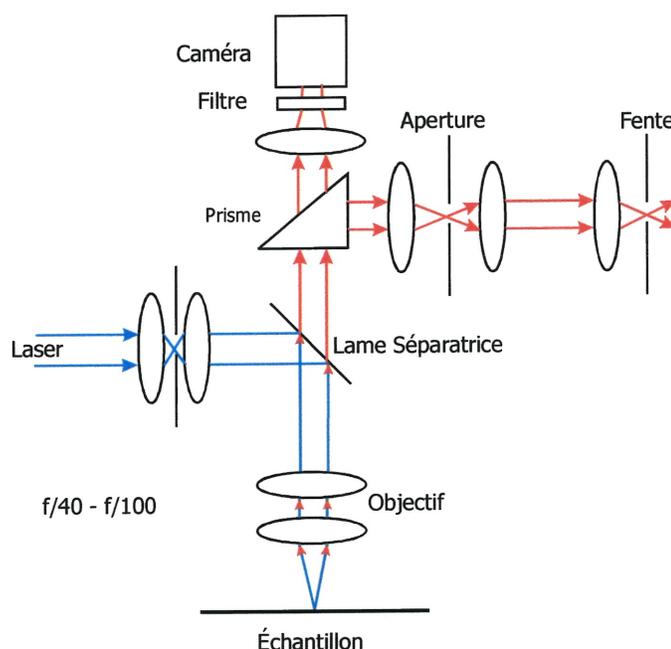


Figure I-2: Configuration optique de rétrodiffusion utilisée en microspectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman utilise les photons diffusés par des processus inélastiques qui ont changé d'énergie lors d'une interaction avec une molécule. La diffusion inélastique n'est pas efficace et la majorité des photons sont diffusés avec des processus élastiques. Ces photons formant la raie Rayleigh, sont une source d'interférence qui peut saturer les détecteurs sensibles utilisés pour la détection des signaux Raman.

Les spectromètres Raman classiques utilisent un angle solide de collection restreinte et une géométrie de collection à 90° pour diminuer cette raie Rayleigh. Le parcours optique de rétrodiffusion des systèmes microscopes nécessite une approche différente. Un filtre bande passante peut atténuer la raie Rayleigh mais n'affecte pas la lumière très faible de la diffusion Raman. Il y a plusieurs genres de filtre qui satisfont cette condition, ceux qui sont utilisés dans notre spectromètre Raman sont des filtres holographiques à réseau de phases. Ces filtres possèdent un indice de réfraction modulé. La construction des filtres holographiques permet leur utilisation comme miroir dans une direction et filtre dans une deuxième direction⁴, ce qui simplifie le design d'un microspectromètre Raman.

I.2.b Microspectroscopie confocale

La configuration optique confocale est une façon d'augmenter le contraste, un paramètre qui décrit l'intensité du signal par rapport au signal du fond, et la résolution spatiale d'un système à microscope. Cela est obtenu en illuminant l'échantillon avec une source ponctuelle située à la limite de diffraction. L'image de la source élargie est filtrée avec un trou, cette combinaison limite l'illumination à une très petite région du champ de vision du microscope.

Un système confocal possède quelques caractéristiques intéressantes ainsi que quelques désavantages intrinsèques. L'avantage le plus important de la configuration confocale est qu'un volume bien défini est sondé sélectivement. Cet avantage est balancé par une atténuation importante du signal détecté. Le volume illuminé, mais hors foyer est rejeté par le filtre spatial, ce qui diminue aussi le bruit de fond détecté, un avantage et un inconvénient qui se balancent.

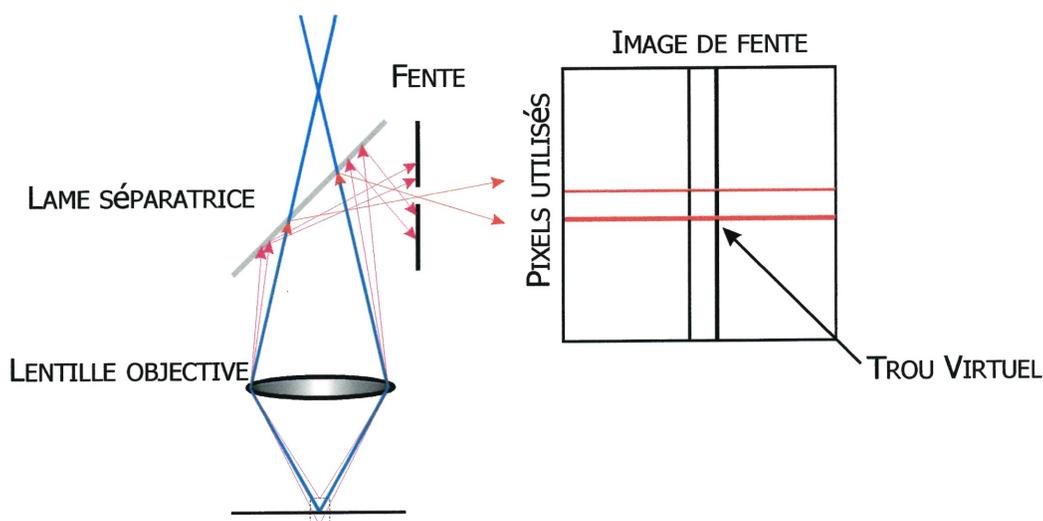


Figure I-3 : Configuration confocale pour le microscope R 3000 de Renishaw, inc.

La Figure I-3 démontre la configuration confocale de l'instrument utilisé lors de ces études. Le système utilise les propriétés de la lumière laser pour la source ponctuelle et un trou virtuel qui remplace le vrai trou d'épingle avant le détecteur. Un microscope confocal normal nécessite qu'un trou ajustable soit mis au point focal avant le détecteur. Le positionnement de ce trou est nécessaire pour le bon fonctionnement du système. Le système de trou virtuel, construit à

partir des fentes du spectrographe et les pixels du détecteur CCD, simplifie les ajustements nécessaires.

I.3 La spectroscopie PA-TFIR

La spectroscopie infrarouge des matériaux conduit souvent à une analyse de la surface d'un matériau. La majorité des matériaux absorbent la lumière infrarouge sur une large gamme de fréquences. En conséquence il est difficile d'analyser tout le volume d'un matériau et la quantité d'absorption de la lumière infrarouge rend la détection des signaux très difficiles. La renaissance de la spectroscopie infrarouge dans le domaine des surfaces est quant à elle due au développement d'un détecteur photoacoustique qui évite la préparation laborieuse d'échantillons, un inconvénient commun chez les autres techniques infrarouges de surface.

Plusieurs techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées en analyse des surfaces: la technique des réflexions multiples (ATR), la spectroscopie infrarouge à l'angles rasants (IRRAS) et réflexions diffuses (DRIFTS) sont les plus communes. Ces techniques sont toutes limitées par la préparation de l'échantillon, la difficulté à transformer les unités de réflexion en absorption et les besoins, souvent stricts, de la forme qui prend les substrats. Toutes ces techniques utilisent seulement la lumière réfléchi sur le substrat comme sonde. Ils sont limités à des substrats plans et réfléchissants (ATR et IRRAS) ou à des poudres (DRIFTS).

I.3.a Effet photoacoustique et spectroscopie photoacoustique

Une technique très commode pour la spectroscopie des surfaces utilise l'effet photoacoustique, découvert par Alexander Graham Bell vers 1880⁵. Cette technique n'est pas limitée par la forme de l'échantillon. L'effet photoacoustique utilise l'expansion thermique d'un substrat qui est irradié par la lumière.

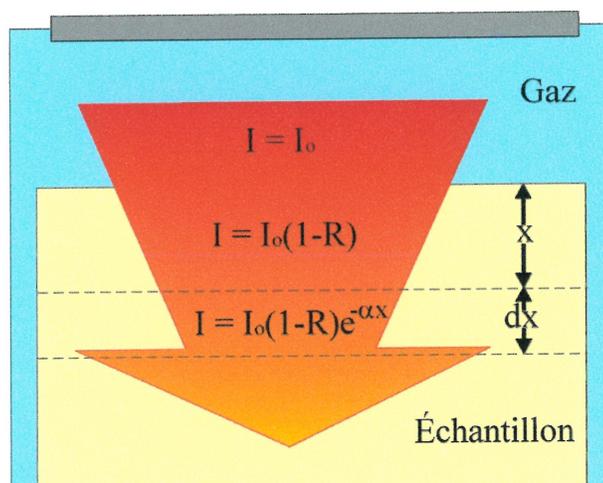


Figure I-4: L'étape d'absorption de la lumière de l'effet photoacoustique ou I_0 est l'intensité initiale, R est la fraction de lumière réfléchiée à la surface et α est le coefficient d'absorption.

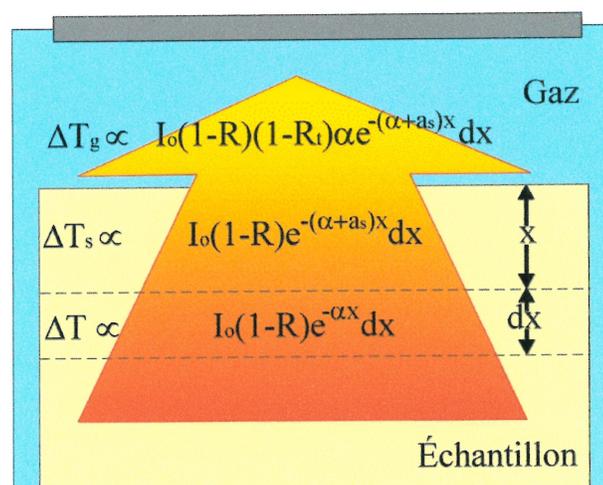


Figure I-5: L'étape radiative de l'effet photoacoustique ou a_s est le coefficient d'absorption thermique et R_t est la fraction de l'onde thermique réfléchiée à la surface.

Les Figure I-4 et Figure I-5 schématisent la séquence de génération du signal photoacoustique. L'absorption de la lumière infrarouge provoque une variation cyclique de température dans une couche d'épaisseur dx . Cette variation de température provoque des ondes thermiques qui s'atténuent avec l'indice a_s de l'équation I-3 (D est le coefficient de diffusion thermique et f est la fréquence de modulation).

Le coefficient d'absorption de la lumière et le coefficient d'absorption thermique sont importants pour la génération d'un signal photoacoustique et ils limitent le signal

photoacoustique à la surface de l'échantillon. La profondeur qui est sondée (L) est reliée à la fréquence de la modulation par l'équation I-4.

$$a_s = \sqrt{\frac{\pi f}{D}} \quad (\text{I-3})$$

$$L = \frac{1}{a_s} = \left(\frac{D}{\pi f}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-4})$$

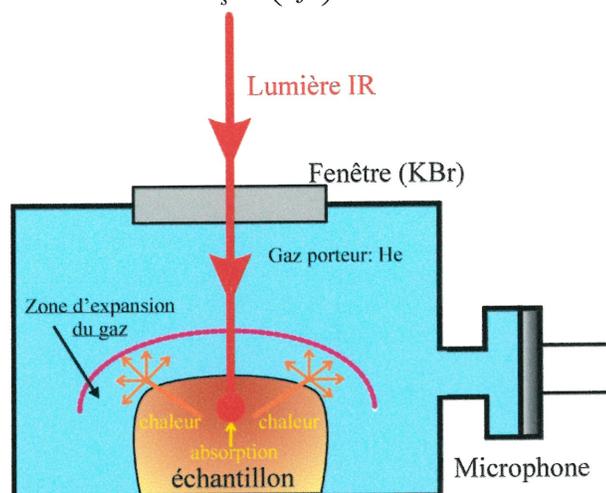


Figure I-6: Cellule photoacoustique de type gaz-microphone.

Il y a plusieurs façons de détecter le signal photoacoustique. La Figure I-6 démontre la cellule utilisée pour l'expérience à microphone et gaz porteurs. L'onde thermique qui atteint la surface provoque un changement de température dans un gaz porteur, comme l'hélium. Dans une cellule fermée, le changement de température est détecté par le microphone.

I.3.b Interférométrie à balayage continu

L'interféromètre le plus simple fut construit par Michelson et Morley en 1891 pour mesurer la différence de vitesse de la lumière parallèle et perpendiculaire dans l'éther. L'interféromètre de Michelson, utilisé en spectroscopie infrarouge, est schématisé dans la Figure I-7. Normalement, un laser hélium-néon est employé pour détecter la position du miroir mobile, relatif au miroir fixe, la différence de trajet optique entre ces deux miroirs module la lumière infrarouge et l'interférogramme final est la superposition des signaux dans le domaine de position du miroir mobile. Les interféromètres sont classifiés selon le type ou la vitesse de

mouvement que leurs miroirs effectuent. Les trois grandes classes d'interféromètres sont: à balayage continu, à balayage discret, et à balayage lent.

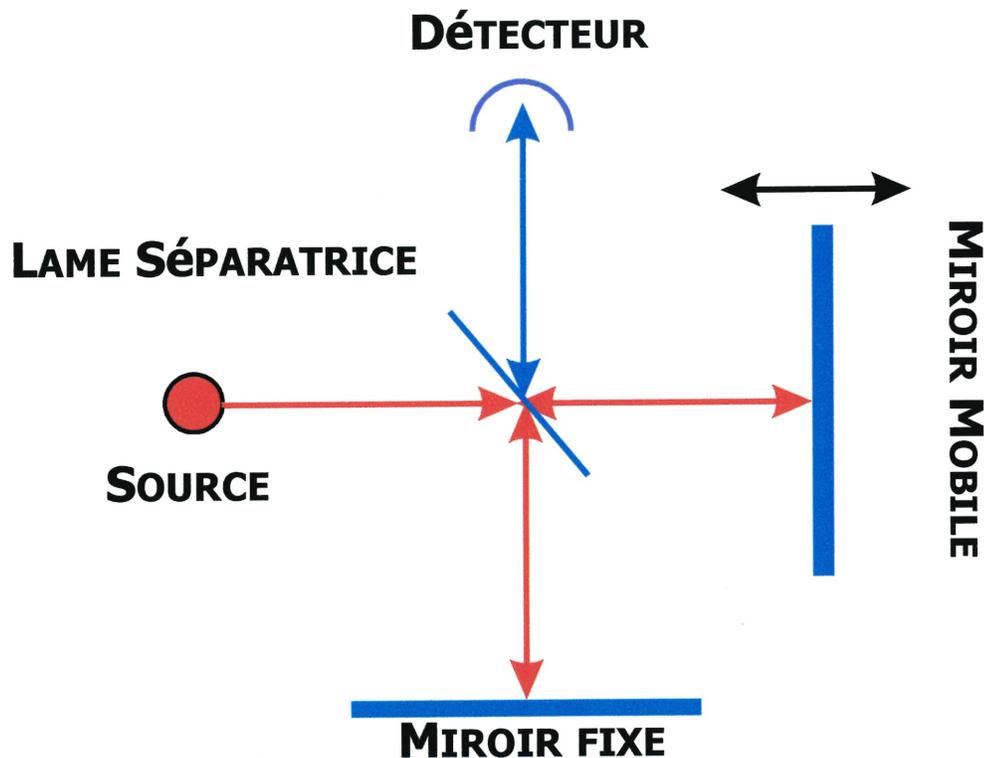


Figure I-7: L'interféromètre simple de Michelson.

Plusieurs spectromètres commerciaux sont du type balayage continu. Ces interféromètres ont un miroir fixe et un miroir mobile qui se déplace continuellement. Le profil de trajet optique est illustré dans la Figure I-8. Ce type d'interféromètre est un des plus faciles à construire d'un point de vue mécanique et informatique, mais est limité à des vitesses élevées des miroirs.

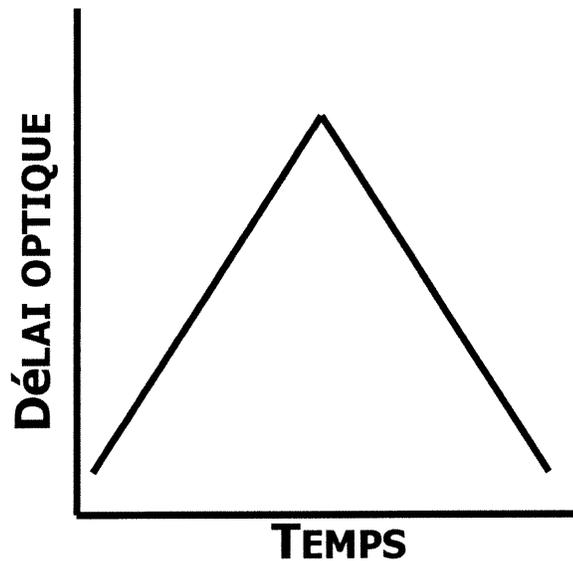


Figure I-8: Profil de modulation à balayage continu.

La profondeur sondée par l'effet photoacoustique est reliée à la fréquence de la modulation par l'équation I-4. La fréquence de modulation pour les interféromètres à balayage continu est donnée par l'équation I-5, qui est le produit entre la vitesse linéaire du miroir mobile et le nombre d'ondes de la lumière infrarouge. La profondeur sondée varie donc selon la fréquence de la lumière: pour un spectre infrarouge normal de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} , cette variation de profondeur est de l'ordre de trois.

$$f = V \times \nu \quad (\text{I-5})$$

I.3.c Interférométrie à balayage discret

Les interféromètres à balayage discret sont semblables dans leur approche. Ces interféromètres déplacent le miroir mobile rapidement d'un point de retard optique à l'autre. Le miroir fait une pause, ensuite la donnée est acquise et ce processus se répète. Ce genre de modulation est schématisé dans la Figure I-9. L'effet est le même que l'interféromètre à balayage continu, mais des vitesses moyennes plus lentes (fréquences plus basses) peuvent être obtenues facilement.

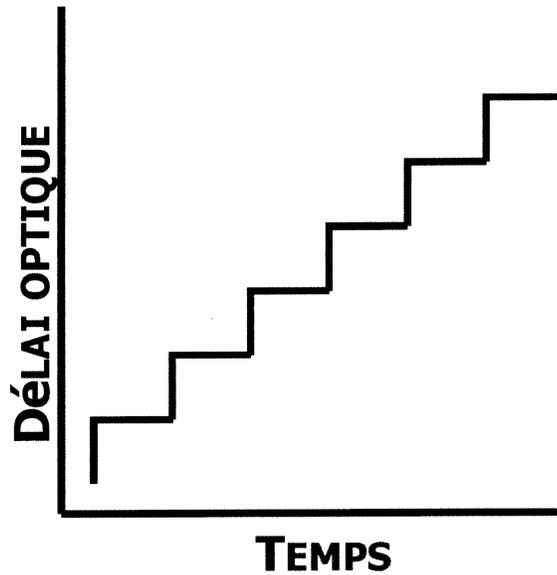


Figure I-9: Profil de modulation balayage discrète.

En spectroscopie photoacoustique, la lumière doit absolument être modulée pendant l'acquisition. Sinon, il n'y aurait pas la création d'une onde statique dans le gaz porteur et aucun signal serait généré. Les modes de balayage continu et de balayage discret utilisent le profil du mouvement continu des miroirs afin de moduler le signal photoacoustique. Le fait d'utiliser cette méthode pour la modulation introduit une dépendance de la fréquence de Fourier à la fréquence de modulation. Ceci implique que la profondeur sondée en photoacoustique n'est pas constante dans le spectre, elle varie avec la fréquence de la lumière.

Le découplage de la fréquence de la lumière et de la fréquence de modulation sont nécessaires pour sonder une région fixe d'un substrat. L'acquisition du signal photoacoustique variant en fonction du temps pour chaque point de retard optique est une façon d'accomplir cette expérience. Une modulation à part du mouvement des miroirs devient très importante pour ce type d'expérience. Les deux façons les plus pratiques pour effectuer la modulation externe sont la modulation d'amplitude et la modulation de phase.

La modulation d'amplitude utilise un découpleur mécanique pour moduler la lumière directement. C'était la méthode la plus commode et facile à utiliser pour les systèmes à balayage continu. Malheureusement, l'acquisition des données est plus difficile avec une modulation d'amplitude. Un bruit de fond continu s'ajoute à la ligne de base de

l'interférogramme qui peut saturer le convertisseur analogique numérique. L'autre problème important avec l'utilisation des systèmes à modulation d'amplitude dans les spectromètres à balayage continu est l'interprétation des données car, la superposition des mouvements du découpleur et le miroir mobile rend les transformées de Fourier beaucoup plus difficiles à effectuer.

Une façon plus intéressante d'ajouter une modulation externe est la méthode de modulation en phase (PhM), autrement dit la modulation en trajet optique. Ce type de modulation implique une variation périodique de la position d'un des miroirs pendant l'acquisition. Le miroir oscille autour de sa position, normalement avec une amplitude qui est quelques fois la longueur d'onde d'un laser He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). Une représentation graphique de la modulation en balayage discret DSP pour le FTS 6000 de Bio-Rad est présenté dans la Figure I-10.

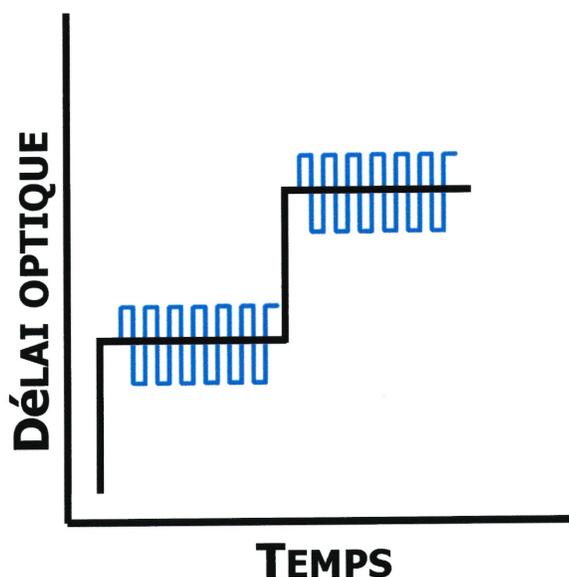


Figure I-10: Profil de la modulation à balayage discret avec modulation de phase, la modulation du miroir fixe en bleu et la modulation d'une combinaison de mouvements des miroirs fixes et mobiles en noir. Cette technique de modulation est spécifique aux spectromètres Bio-Rad.

Ce type de modulation présente plusieurs avantages. La forme, l'amplitude et la fréquence de la modulation peuvent être modifiées de façon indépendante des autres paramètres expérimentaux. Par exemple, le FTS 6000 utilise une onde carrée d'amplitude variable pour effectuer la modulation de phase. L'onde carrée permet l'utilisation des propriétés de la

transformée de Fourier de la modulation. Une onde carrée est construite à partir d'une série de Fourier qui utilise la fréquence fondamentale et les harmoniques impaires, comme l'indique l'équation I-6. La fréquence de la PhM et ces harmoniques sont toutes acquises lors d'une seule expérience. L'avantage en photoacoustique sera l'acquisition des spectres qui correspond à plusieurs profondeurs dans une seule expérience.

$$f(\omega t) = \sin(\omega t) + \frac{1}{3} \sin(3\omega t) + \frac{1}{5} \sin(5\omega t) + \frac{1}{7} \sin(7\omega t) + \frac{1}{9} \sin(9\omega t) + \dots \quad (\text{I-6})$$

I.3.d Algorithmes DSP et les profils PA

Des modulations multiples avec les techniques de DSP permettent à l'ordinateur d'acquérir les spectres orthogonaux pour la fréquence fondamentale et les harmoniques en une seule expérience. Les calculs DSP permettent de simplifier l'électronique de l'acquisition tout comme les amplificateurs lock-in (LIA) qui sont utilisés fréquemment pour les acquisitions avec résolution de phase. Ces algorithmes utilisent un ordinateur pour simuler un circuit LIA avec des transformées de Fourier sur les données dans le domaine temporel. L'acquisition DSP commence avec le signal photoacoustique qui varie avec le temps. Le spectromètre acquiert un tel signal à chaque point de retard optique. Après l'acquisition de tous les points, le logiciel fait une transformée de Fourier à la fréquence du PM et des fréquences voisines pour éliminer des artéfacts d'acquisition de chaque signal⁶. Le résultat est soumis à une rotation de phase afin de maximiser le résultat réel par rapport à un signal de référence. Le résultat de la transformée à chaque point forme un point dans l'interférogramme final.

La transformée de Fourier du signal photoacoustique qui varie dans le temps contient deux composantes orthogonales: une réelle et une imaginaire. Après la rotation de phase, ces signaux sont les équivalents des signaux en phase et quadrature acquis avec une LIA respectivement. Avec le FTS 6000 nous avons accès aux interférogrammes à des fréquences harmoniques du PhM à cause de la modulation en onde carrée. Les calculs sont répétés pour les fréquences harmoniques pour en sortir les signaux en phase et quadrature pour celles-ci. L'interférogramme des signaux harmoniques est atténué par des facteurs reliés aux propriétés des séries de Fourier. L'équation I-6 présente la série pour une onde carrée et les facteurs qui atténuent les interférogrammes des harmoniques.

Avec une seule expérience, le FTS 6000 produit les spectres de l'échantillon à la fréquence fondamentale et à ses quatre premières harmoniques. Il y a deux choix pour sonder la profondeur d'origine d'un signal: la dépendance de fréquence de l'effet photoacoustique à la profondeur sondée (équation I-4) ou l'angle de déphasage qui correspond au délai temporel entre l'illumination initiale et l'apparition d'un signal photoacoustique.

I.4 Structure du mémoire

Les chapitres qui suivent décrivent les deux projets étudiés lors de ce travail. Le prochain chapitre est l'étude d'un matériau diélectrique, couramment utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs. Les propriétés à l'interface sont très importantes pour l'industrie semi-conductrice. Ils seront étudiés à l'aide du microscope Raman confocal, de la spectroscopie photoélectronique des rayons-x et de la spectroscopie photoacoustique infrarouge. Ces techniques sont utilisées afin de résoudre la microstructure moléculaire à la surface du polymère, un domaine très important pour les propriétés finales d'un matériau diélectrique, surtout sa résistance à la diffusion des atomes métalliques dans la matrice de semi-conducteur ce qui pourrait détruire la puce.

Le troisième chapitre comprend les études portant sur des résines utilisées pour la synthèse organique sur phase solide (chimie combinatoire et synthèse peptidique). Les résines sont toutes des sphères laminées (des billes polymériques avec un diamètre d'environ 100 μm). La nouvelle spectroscopie PA-PhM infrarouge possède des capacités très intéressantes pour l'analyse des matériaux et spécifiquement les expériences à modulations multiples. L'utilisation de plusieurs modulations permet l'acquisition des données temporelles et le développement d'une méthode commode pour obtenir des profils de profondeur avec l'expérience photoacoustique. Finalement, le dernier chapitre traite de l'état des capacités analytiques du laboratoire ainsi que des travaux futurs.

I.5 Références

- 1)Delhaye, M.; Migeon, M. *Compte Rendu de l'Academie des Sciences à Paris* **1966**, 262, 702.
- 2)Delhaye, M.; Migeon, M. *Compte Rendu de l'Academie des Sciences à Paris* **1966**, 262, 1513.
- 3)Barret, J. J.; Adams, N. I. *Journal of the Optical Society of America* **1968**, 58, 311.
- 4)Turrell, G.; Corset, J. *Raman Microscopy: Developments and Applications*; Turrell, G.; Corset, J., Ed.; Academic Press: New York, **1996**.
- 5)Bell, A. G. *Phil. Mag.* **1881**, 11, 510.
- 6)Drapcho, D. L.; Curbelo, R.; Jiang, E. Y.; Crocombe, R. A.; McCarthy, W. J. *Applied Spectroscopy* **1997**, 51, 453-460.

Chapitre II. Étude du Dow Cyclotene 3022 par spectroscopie photoacoustique et microscopie Raman confocale

II.1 Introduction

Les nouveaux circuits intégrés multicouches nécessitent des retards de transmission de plus en plus courts entre les éléments de puce pour augmenter le nombre de « flip-flops » par seconde. Cette condition est une conséquence de l'augmentation exponentielle des vitesses d'horloge des micro-ordinateurs. Ces retards sont une propriété de la conductance et de la capacitance des matériaux utilisés. Le design de ces circuits nécessite un retard beaucoup plus court que celui des semi-conducteurs dans la puce. Ces conditions sont atteintes avec une combinaison d'aluminium et de polyimide dans les puces courantes. Cependant, la vitesse et la taille de la nouvelle génération de circuits intégrés en développement nécessitent des retards beaucoup plus courts.

Ces considérations accélèrent la recherche avec les métaux à conductance élevée (cuivre par exemple) et les polymères de faible permittivité. Les conditions opératoires de ces puces nécessitent que ces matériaux diélectriques soient résistants à des températures élevées et à la diffusion du cuivre et de l'or, métaux connus pour leur capacité de diffusion dans les polymères. Un matériau diélectrique qui possède des propriétés potentiellement intéressantes est le Cyclotene 3022 (BCB) de Dow Chemicals, inc.

Le BCB est un polymère synthétisé à partir d'une réaction d'addition des unités (divinyle tetraméthoxysilane)-benzocyclobutane, sans produits secondaires. Le monomère utilisé est représenté dans la Figure II-1. La polymérisation se fait à haute température en phase solide *in situ* sur les plaques de silicium dans les processus industriels.

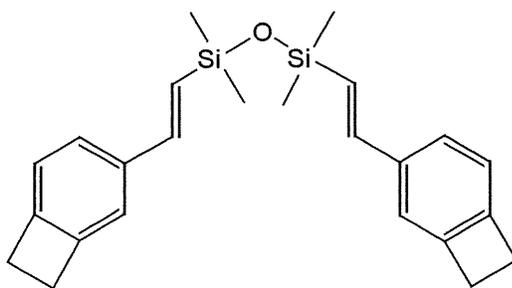


Figure II-1: Structure du monomère BCB

Les réactions du type Diels-Alder qui sont possibles sont représentées à la Figure II-2. Le cheminement B est favorisé et implique le réarrangement du benzocyclobutène pour former des o-quinodiméthane qui réagissent avec le dièneophile (les groupements vinyles voisins des siliciums et les cycles phényles) d'une deuxième molécule. La structure résultante est un polymère réticulaire qui garde un caractère aromatique. Le cheminement A, où le cycle aromatique agit comme diène, est défavorisé parce que les produits intermédiaires impliquent une perte d'aromaticité dans les monomères et impliquent des énergies d'activation plus élevées. Cette réaction a besoin de plus d'énergie pour avoir lieu et le produit perd tout son caractère aromatique. Ce deuxième mécanisme est cependant envisageable pour la surface. La littérature contient des études qui montrent la possibilité de réactions alternatives ayant lieu à la surface, là où la tension de surface pourrait fournir l'énergie nécessaire^{1,2}.

Les deux chemins Diels-Alder, illustré au Figure II-2, ne mènent pas à un polymère avec la même structure. Le chemin A donne un polymère réticulé qui a perdu son aromaticité. Le chemin B par contre donne un polymère réticulé aromatique, ayant une forte capacité de délocalisation des électrons π et aurait des propriétés différentes à l'interface. La présence ou absence des empreintes aromatiques devrait servir adéquatement pour déterminer la structure finale dans le volume et à la surface après le recuit. Les propriétés de surface étant importantes pour l'application de BCB dans l'industrie des semi-conducteurs, la différence de structure pourrait mener à des changements de propriétés de l'interface du matériau, particulièrement la diffusion et l'adhésion des métaux. Ces deux propriétés sont les plus importantes pour l'intégration de ce matériau dans les puces.

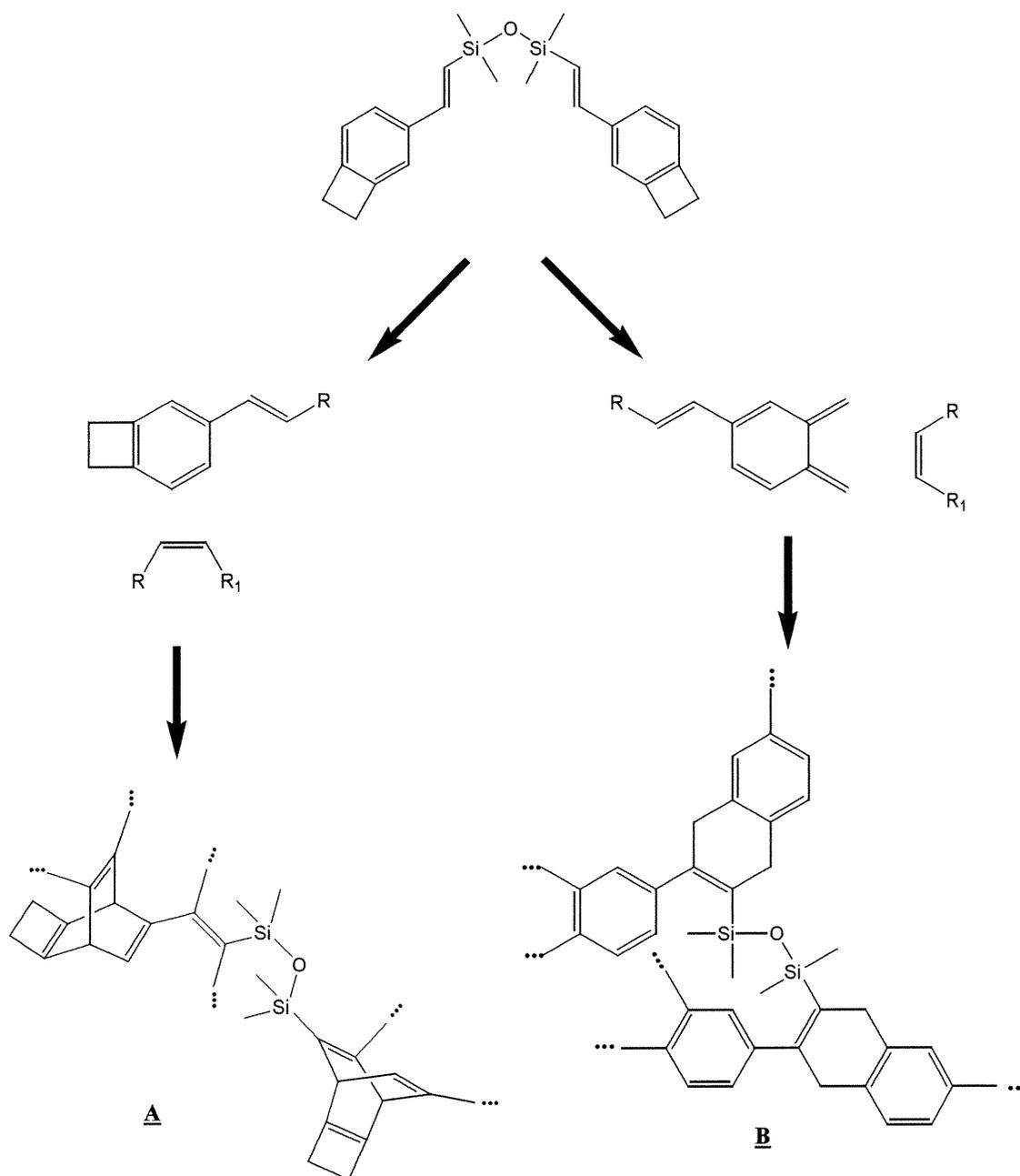


Figure II-2: Réactions de type Diels-Alder à partir du monomère BCB

L'industrie utilise une technique électrochimique pour déposer les lignes de métal sur les puces. Cette technique nécessite des couches de nucléation qui dirigent le dépôt des lignes de métal. Une façon de déposer ces couches de nucléation est l'évaporation du métal sous vide ultra-poussé. L'adhésion de la ligne de cuivre dépend des propriétés d'adhésion entre le substrat polymérique et le métal. Il est important à comprendre les interactions et les liaisons qui se

trouvent à la surface entre le cuivre et le BCB. Les études qui suivent portent surtout sur le mécanisme réactionnel et les propriétés d'adhésion pour le BCB.

II.2 Conditions expérimentales

Plusieurs méthodes spectroscopiques qui sont sensibles aux surfaces sont employées pour étudier l'interface du BCB. La spectroscopie photoacoustique infrarouge à transformée de Fourier (PA-FTIR), la spectroscopie Raman confocale et la spectroscopie photoélectronique des rayons-x (XPS) ont toutes été utilisées afin de caractériser le mécanisme de recuit du BCB et les interactions entre le BCB et le cuivre.

II.2.a PA-FTIR

Les spectres photoacoustiques ont été pris avec un spectromètre à transformée de Fourier, le RS-1 de Mattson. La cellule photoacoustique utilisée lors de ces études est le modèle MTEC300 de MTEC Photoacoustics inc., utilisant l'hélium comme gaz porteur. La vitesse du miroir mobile est $0,098 \text{ cm s}^{-1}$. Le domaine spectral est de 400 à 4000 cm^{-1} et la résolution spectrale est de 4 cm^{-1} . Chaque spectre consiste en 750 additions, des temps d'acquisition d'environ 50 minutes. La profondeur sondée dans la région spectrale mi-infrarouge est de l'ordre de 1 à $3 \text{ }\mu\text{m}$ de 4000 - 400 cm^{-1} . Cette configuration n'a pas les capacités de balayage discret et de modulation des phases pour effectuer des profils de profondeur.

II.2.b Spectroscopie Raman confocale

Les profils de profondeur sont obtenus avec un microscope Raman RM3000 de la compagnie Renishaw inc. Le spectrophotomètre utilise un réseau de 1200 traits/mm et une platine motorisée XYZ pour la cartographie. La source excitatrice est un laser d'argon (514 nm) avec une puissance à la sortie de l'objectif d'environ $2,5 \text{ mW}$. L'échelle du déplacement Raman est calibrée à partir du silicium (111) qui montre un seul pic Raman à $520,45 \text{ cm}^{-1}$. Le domaine spectral choisi est de 200 à 3200 cm^{-1} . Le temps d'intégration de chaque point est de 30 secondes avec l'addition de quatre spectres pour améliorer le rapport signal/bruit. Chacun des

spectres prend environ 12 minutes. Le système en mode confocal avec un objectif de 50× sonde une région d'environ $1 \times 1 \times 2 \mu\text{m}$.

II.2.c Préparation d'échantillon

La préparation d'échantillon est la même que les processus de fabrication pour les puces multicouches. Les plaques de silicium sont préparées avec des processus de revêtement par centrifugation et toutes les solutions sont mises sur la plaque par ces méthodes. Un promoteur d'adhésion le γ -aminopropylsilane triéthoxy (0,5 % p/p), est ajouté à 500 rpm pendant 5 secondes et chauffé à 100°C pendant 2 minutes. Ensuite la solution de BCB, contenant 46 % (p/p) de « B-staged » résine BCB (une solution d'oligomère) en solution avec 1,2,3-triméthyle phényle et un antioxydant, est ajoutée à 2200 rpm pendant 2 minutes.

La plaque est ensuite mise sous atmosphère d'azote à la température de la pièce et chauffée avec une rampe linéaire jusqu'à 155°C pendant quatre heures. Après une période de stabilisation thermique de 2,5 heures, la plaque est chauffée encore avec une deuxième rampe linéaire jusqu'à 245°C pendant 1,5 heure. Finalement, la plaque est refroidie sous atmosphère d'azote sans contrôle jusqu'à la température de la pièce. Ce processus produit des couches d'environ 2-4 μm d'épaisseur.

Les échantillons métallisés sont préparés dans la chambre de préparation d'un spectrophotomètre XPS à l'École polytechnique de Montréal qui possède la capacité d'évaporer les métaux sur les substrats. L'évaporateur est préparé et stabilisé pendant 2 minutes et la pression dans la chambre pendant l'évaporation du cuivre est de 5×10^{-9} torr avec une vitesse de dépôt d'environ 0.5 \AA s^{-1} .

II.3 Résultats

II.3.a PA-FTIR

Le mécanisme et la cinétique de la réaction Diels-Alder dans le volume étaient déterminés par FTIR en mode de transmission³⁻⁵. Cette étude suivait quelques vibrations *in situ* pendant le recuit. Les bandes du BCB étudiées et les attributions sont énumérées au Tableau II-1. L'étude photoacoustique suit le plus possible les mêmes procédures avec quelques modifications.

Tableau II-1 : Bandes IR attribuées dans la littérature pour le BCB³⁻⁵

Pic (cm ⁻¹)	Attribution	Tendance
985	δ (trans vinyle)	Diminue lors du recuit
1194	τ (cyclobutane)	Diminue lors du recuit
1255	ρ (Si-CH _n)	Bande de normalisation*
1472	δ (cyclobutane)	Diminue lors du recuit
1498	δ (tétrahydronaphtalène)	Augmente lors du recuit

*Utilisé dans la littérature.

La présente étude utilise la bande vers 1051 cm⁻¹ (l'étirement Si-O-Si) pour la normalisation des spectres. Cette bande reste stable lors de la polymérisation, mais la bande à 1253 cm⁻¹ (l'étirement Si-CH₃ et la déformation CH₃) varie pendant le recuit. La Figure II-1 montre clairement que les méthyles sont en proximité des sites réactionnels vinyliques. Il est possible que la réaction affecte l'intensité de cette bande et qu'il soit préférable de choisir une autre bande pour la normalisation.

Les spectres photoacoustiques sont présentés aux Figure II-3 à Figure II-5. Les bandes importantes à suivre sont: 987 cm⁻¹, 1199 cm⁻¹, 1473 cm⁻¹, 2923 cm⁻¹ et 3070 cm⁻¹ (les bandes des fonctions vinyliques et de la cyclobutène). Les bandes méthyle (2953 cm⁻¹) et la bande méthylène (2831 cm⁻¹) sont aussi très importantes dans l'analyse des résultats. Le Tableau II-2 énumère toutes les bandes avec l'attribution et leur tendance après le recuit et après la métallisation.

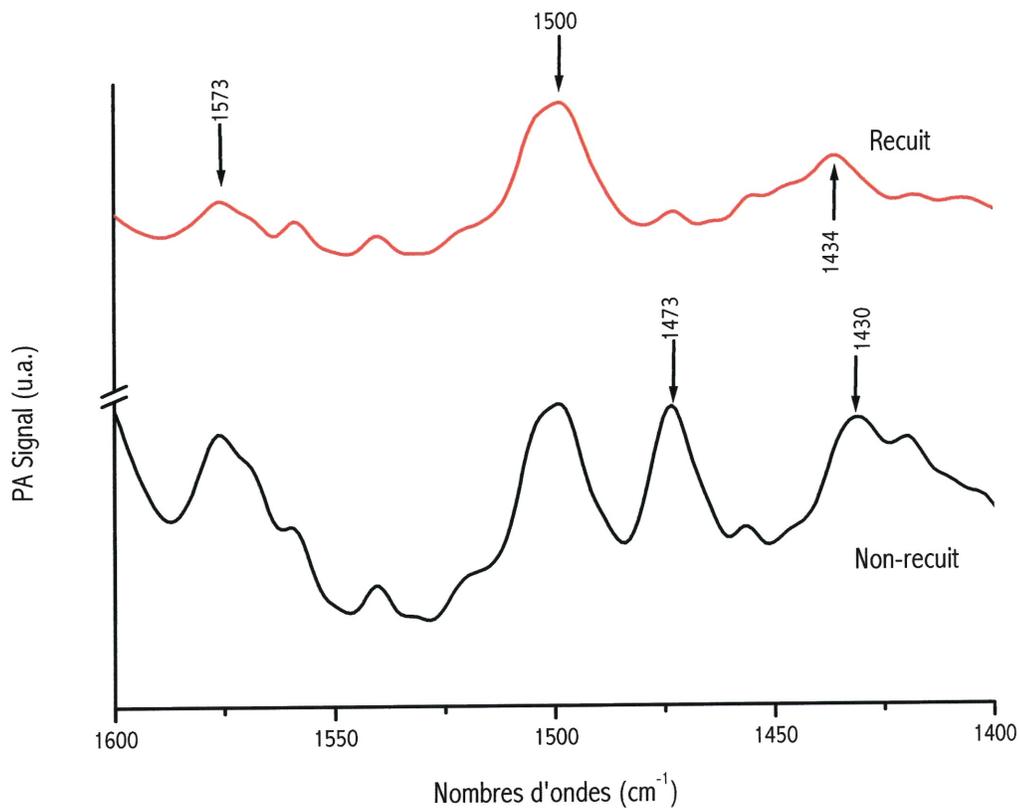


Figure II-3 : Spectres PA-FTIR du BCB recuits et non-recuits (B-staged) pour mettre en évidence les variations lors du recuit. Ils sont effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. L'échelle de l'ordonnée est arbitraire mais les spectres sont normalisés à la bande à 1051 cm⁻¹ qui est présenté à la Figure II-4.

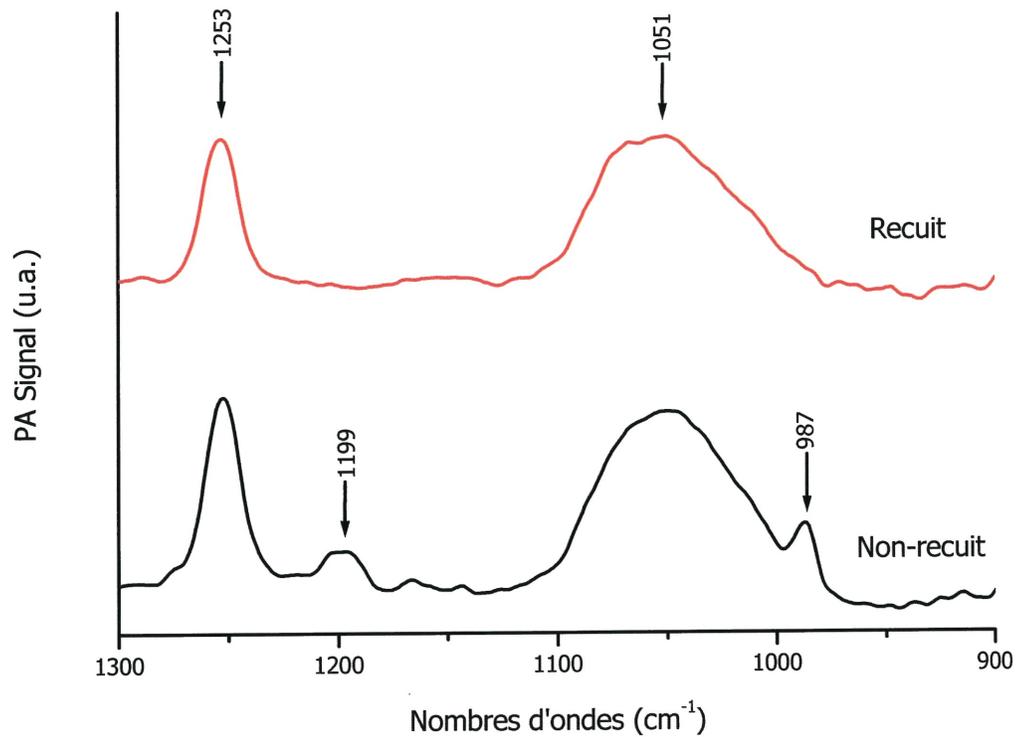


Figure II-4 : Spectres PA-FTIR du BCB recuits et non-recuits (B-staged) pour mettre en évidence les variations lors du recuit. Ils sont effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. L'échelle de l'ordonnée est arbitraire, mais les spectres sont normalisés à la bande à 1051 cm^{-1} .

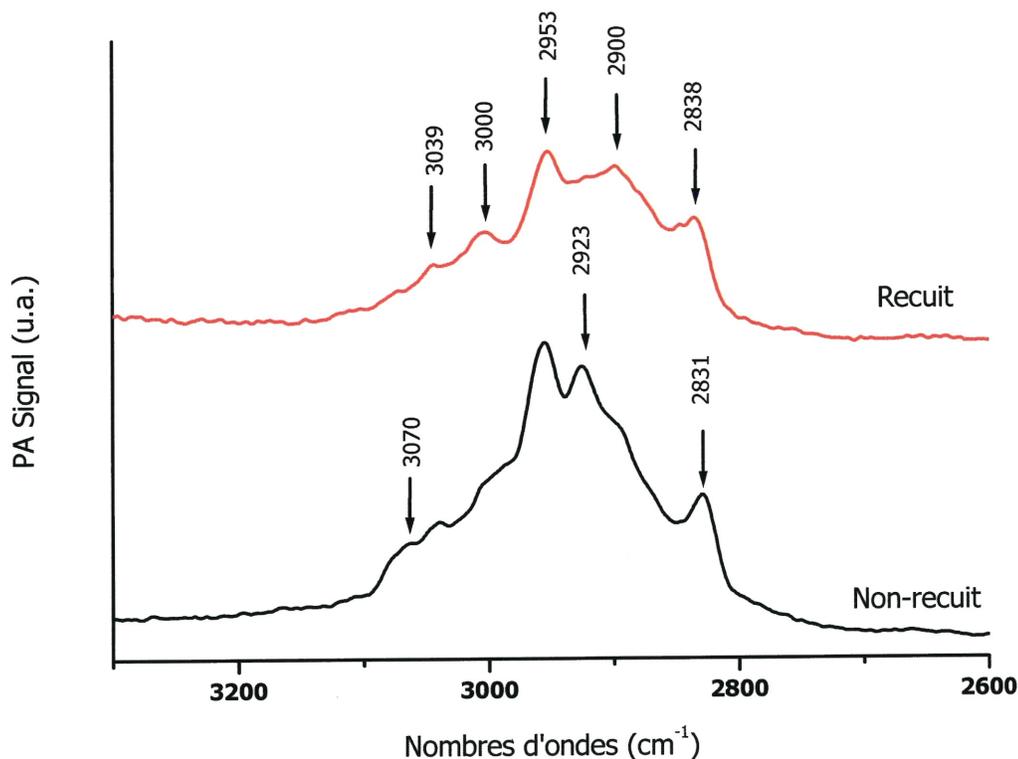


Figure II-5: Spectres PA-FTIR du BCB recuits et non-recuits (B-staged) pour mettre en évidence les variations lors du recuit. Ils sont effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. L'échelle de l'ordonnée est arbitraire mais les spectres sont normalisés à la bande à 1051 cm^{-1} qui est présentée à la Figure II-4.

Les bandes à 987 cm^{-1} , 1199 cm^{-1} et 1473 cm^{-1} diminuent et la bande à 1500 cm^{-1} augmente au cours du recuit (la figure ne montre pas l'augmentation, mais cette bande est plus intense quand les spectres sont superposés et normalisés sur la bande Si-O-Si). Ces résultats sont confirmés dans la région de $2800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, où les bandes qui correspondent au cyclobutène (2923 cm^{-1}) et au vinyle (3070 cm^{-1}) diminuent leur intensité lors de la réaction. Les bandes dues au groupement méthyle (2953 cm^{-1}) restent inchangées et la bande due au méthylène (2831 cm^{-1}) change vers celles du tétrahydronaphtalène (2838 cm^{-1}).

Afin de comprendre le plus possible les changements engendrés dans la structure lors de l'évaporation du cuivre, une attribution complète des bandes présentes avant et après

métallisation est présentée au Tableau II-2. Les bandes importantes à suivre sont à: 987 cm^{-1} , 1199 cm^{-1} et 1473 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} , 3070 cm^{-1} (les bandes des fonctions vinyles et du cyclobutène). Les bandes méthyles (2953 cm^{-1}) et la bande méthylène (2831 cm^{-1}) sont aussi très importantes dans l'analyse des résultats.

Tableau II-2 : Attributions infrarouges et changements durant le recuit et la métallisation

Pic (cm^{-1})	Attribution	Changement avec recuit	Changement avec métallisation
3070	Étirement C-H vinyles	Diminue	Aucun
3035	Étirement C-H aromatique/vinyle	Diminue	Aucun
3000	Étirement C-H cyclobutène	Diminue	Aucun
2923	Étirement C-H cyclobutène	Diminue	Aucun
2890	Étirement C-H Méthyle	Augmente	Aucun
2840	Tétrahydronaphtalène	Augmente	Aucun
1650	Déformation vinyle	Diminue	Augmente
1610	Silicium-vinyle, aromatique	Diminue	Augmente
1575	Silicium-vinyle, aromatique	Diminue	Augmente
1560		Absente	Augmente
1540		Diminue	Augmente
1520		Absente	Augmente
1500	Aromatique	Augmente	Augmente
1473	Déformation cyclobutène	Diminue	Augmente
1450	Déformation cyclobutène	Diminue	Augmente
1430		Absente	Augmente
1410		Diminue	Augmente
1325		Diminue	?
1199	Déformation cyclobutène	Diminue	Aucun
987	Déformation vinyles	Diminue	Aucun

Plusieurs des bandes présentes sont dues à des vibrations composées. Les attributions sont faites à l'aide des études antérieures et des livres de référence⁶⁻⁸. Il n'est pas possible d'être quantitatif avec la technique photoacoustique à cause de la façon de générer le signal; il est trop difficile de garder la morphologie de la surface constante pendant la déposition des couches de Cu. Dans le cas présent, les tendances sont suffisantes pour comprendre les interactions entre le Cu et le BCB.

Les spectres photoacoustiques qui correspondent au matériau recuit et non-recuit en fonction de l'épaisseur estimée de cuivre déposé sont représentés dans les Figure II-6 à Figure II-7. Les vibrations des complexes organométalliques cuivre-aromatiques se situent plus bas que 700 cm^{-1} , une région où le spectromètre est affecté par des interférences acoustiques et des coupeurs optiques qui limitent la sensibilité des résultats PAS aux effets induits lors de la métallisation du BCB. Il faut noter aussi que les données photoacoustiques présentées dans ce chapitre sont prises avec un spectromètre plutôt ancien qui ne possède pas la capacité d'effectuer des expériences avec le balayage discret.

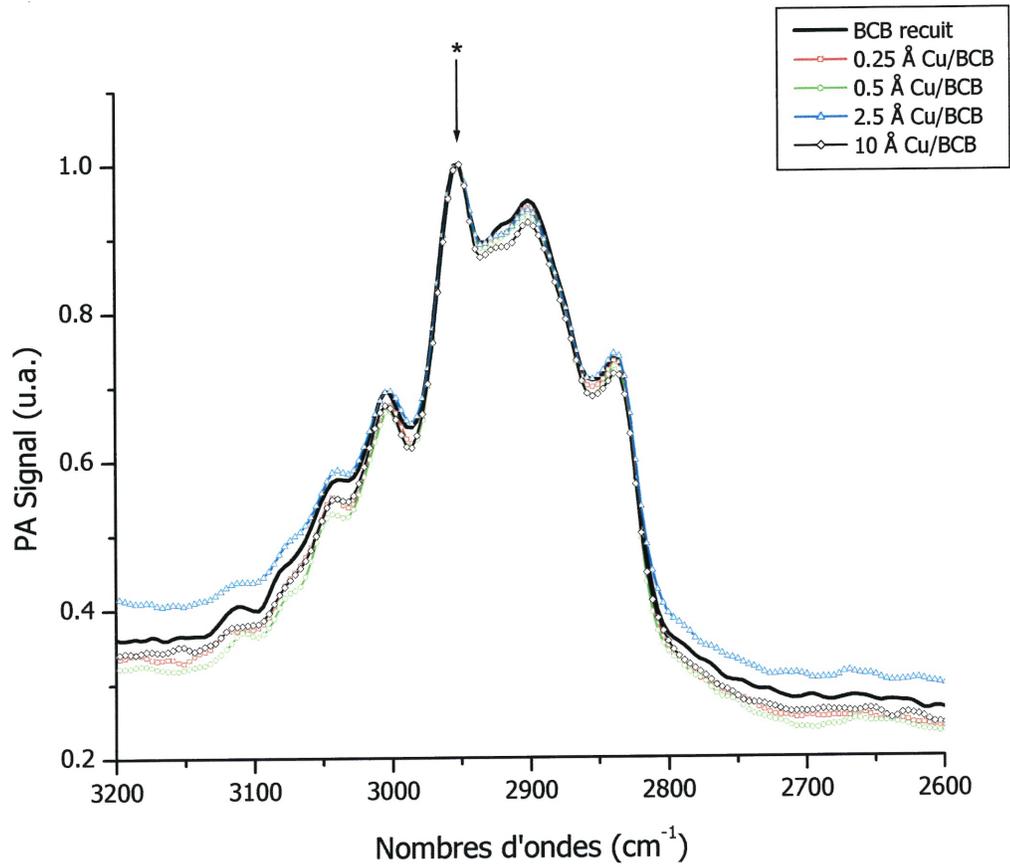


Figure II-6 : Spectres PA-FTIR du Cyclotene 3022 recuit et recouvert de différentes épaisseurs de cuivre. Effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. Les spectres sont tous normalisés à la bande indiquée avec l'étoile.

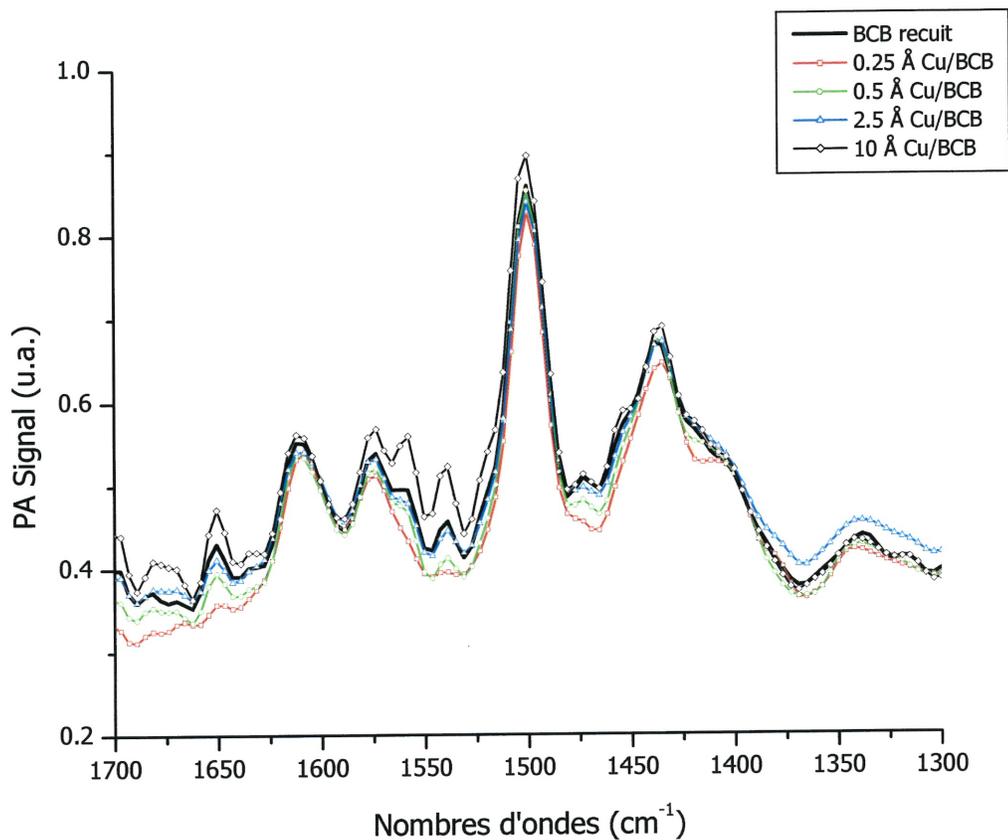


Figure II-7 : Spectres PA-FTIR du Cyclotene 3022 recuit et recouvert de cuivre à différentes épaisseurs. Effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. Les spectres sont tous normalisés à la bande 1051 cm^{-1} .

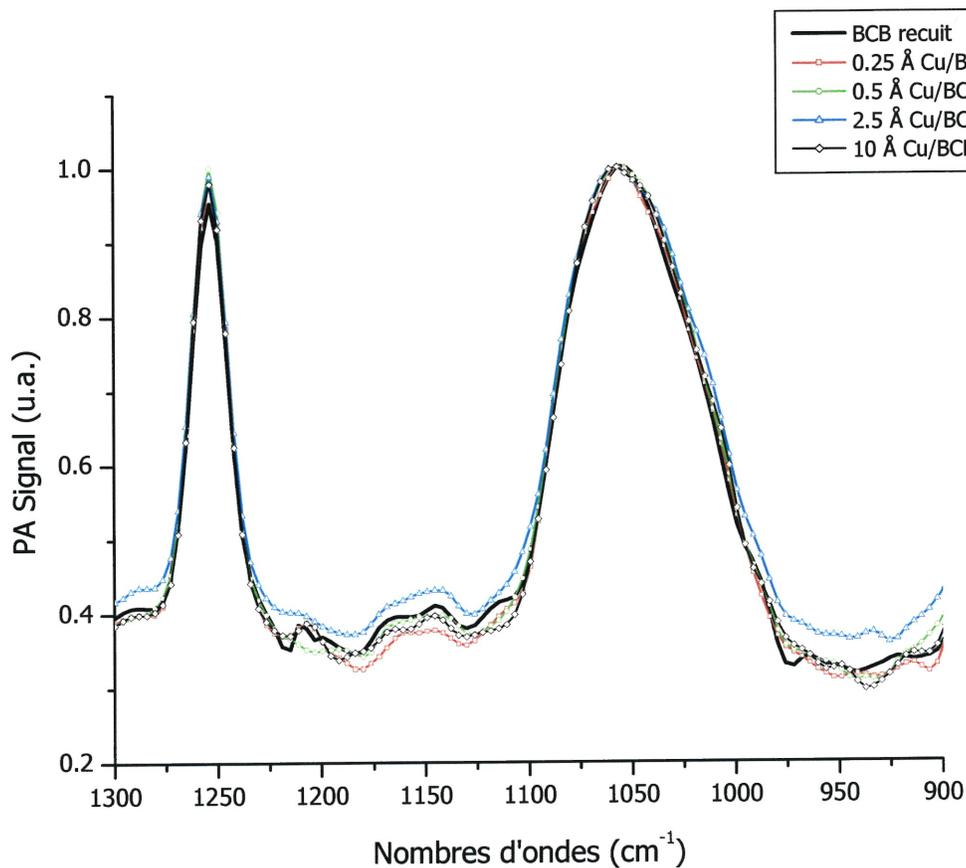


Figure II-8: Spectres IRTF-PA du Cyclotene 3022 recuit et recouvert de cuivre à différentes épaisseurs. Effectués en mode de balayage continu avec une fréquence de miroir de 1.6 kHz. Les spectres sont tous normalisés à la bande 1051 cm^{-1} .

II.3.b Raman confocal

Les résultats Raman sont complémentaires aux résultats photoacoustiques, avec une meilleure discrimination de profondeur. Les Figure II-9 et Figure II-10 montrent les profils en profondeur et démontrent qu'il n'y a aucune variation entre la surface et le volume. Les positions des bandes ne varient pas et il n'y a aucune nouvelle bande qui apparaît. Ces spectres sont presque identiques, seule l'intensité des bandes varie. De plus, la variation d'intensité des bandes pour le matériau recuit est identique à celle pour le matériau « B-staged ». Ces

variations d'intensité sont dues uniquement à la position de l'échantillon relatif au plan focal du microscope.

La normalisation des spectres qui font partie des profils de profondeur est difficile à choisir. Les spectres traités ici sont corrigés pour le bruit de fond et leurs lignes de base sont toutes très proches à zéro. De plus, l'intensité d'une bande invariable comme celle du silicium du substrat à 520 cm^{-1} devrait suivre un profil d'intensité gaussien. La bande du silicium est toujours présente dans les spectres Raman pour cette raison.

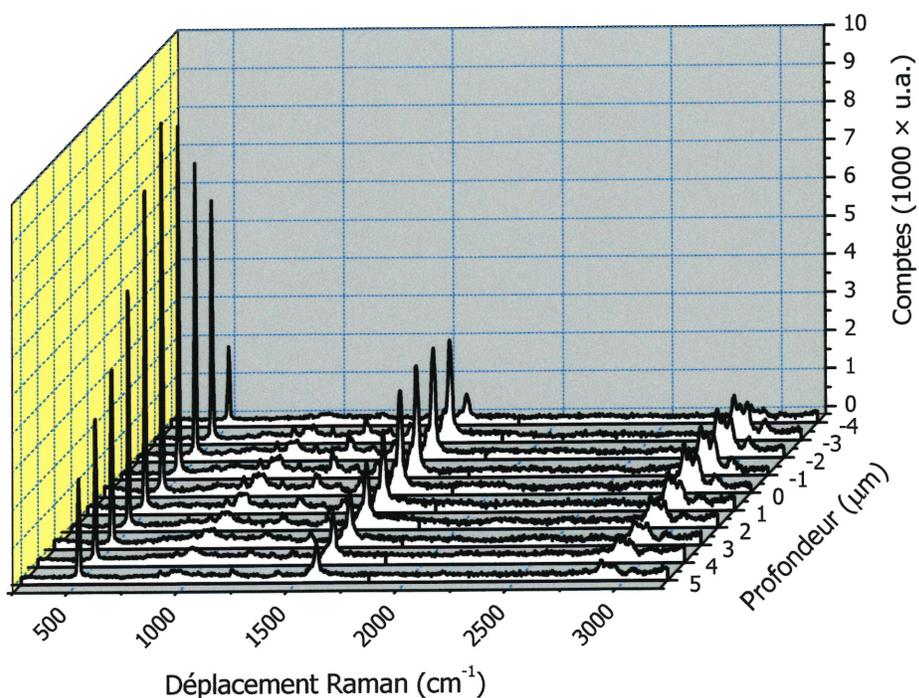


Figure II-9 : Profil de profondeur Raman du BCB « B-staged » avec le laser Ar^+ 514 nm comme source excitatrice. La bande de silicium cristallin à 520.5 cm^{-1} sert de bande de normalisation, elle suit une enveloppe gaussienne.

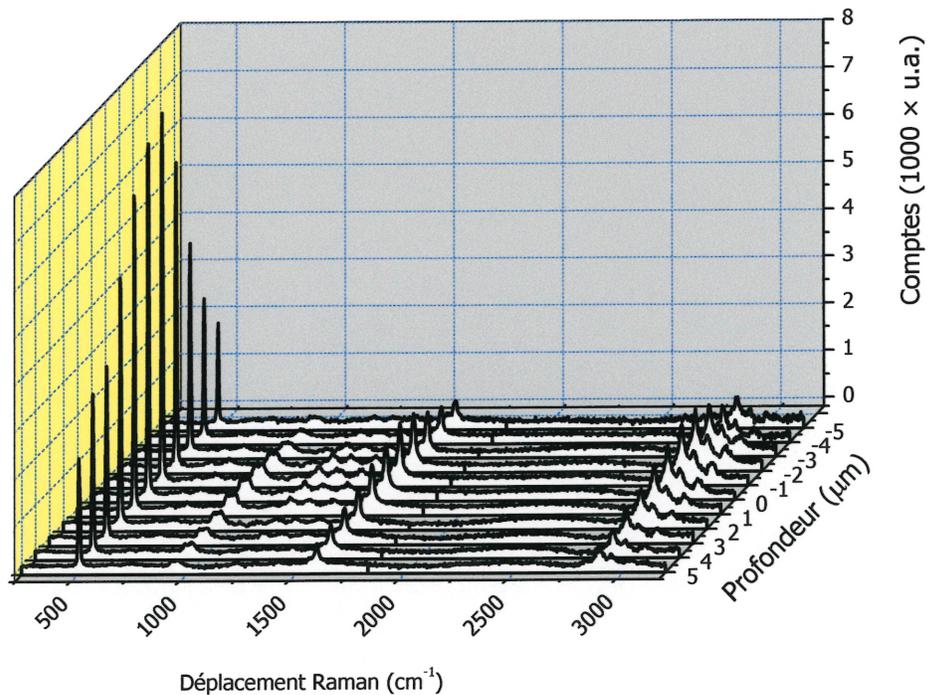


Figure II-10 : Profil de profondeur Raman du BCB recuit avec le laser Ar^+ 514 nm comme source excitatrice. La bande de silicium cristallin à 520.5 cm^{-1} sert de bande de normalisation, elle suit une enveloppe gaussienne.

La spectroscopie Raman nous permet d'observer la variation subtile dans les bandes qui sont absentes ou difficiles à trouver dans les spectres photoacoustiques. L'étude du cheminement réactionnel par spectroscopie Raman confocale confirme les résultats photoacoustiques et donne quelques informations supplémentaires. Les Figure II-11 et Figure II-12 comparent les spectres du BCB recuit et non-recuit. Les changements lors de la réaction sont plus marquants en spectroscopie Raman qu'en IR, surtout dans la région de $2600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$. Les bandes en spectroscopie Raman sont plus étroites que celles en IR ce qui permet l'élucidation de quelques bandes qui sont seulement des épaulements en photoacoustique. Les changements spectraux sont énumérés au Tableau II-3 qui montre les attributions des bandes Raman et les changements qualitatifs des bandes lors du recuit.

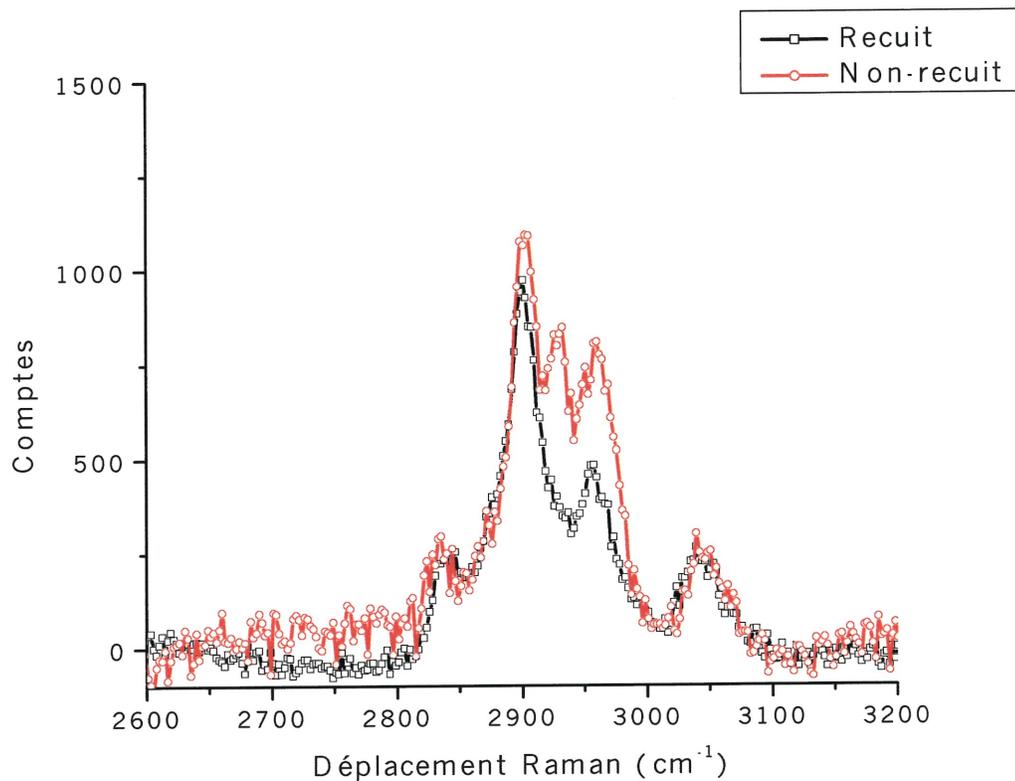


Figure II-11 : Spectres Raman au plan focal du BCB recuit et « B-staged ». La source excitatrice est le laser Ar⁺ 514 nm.

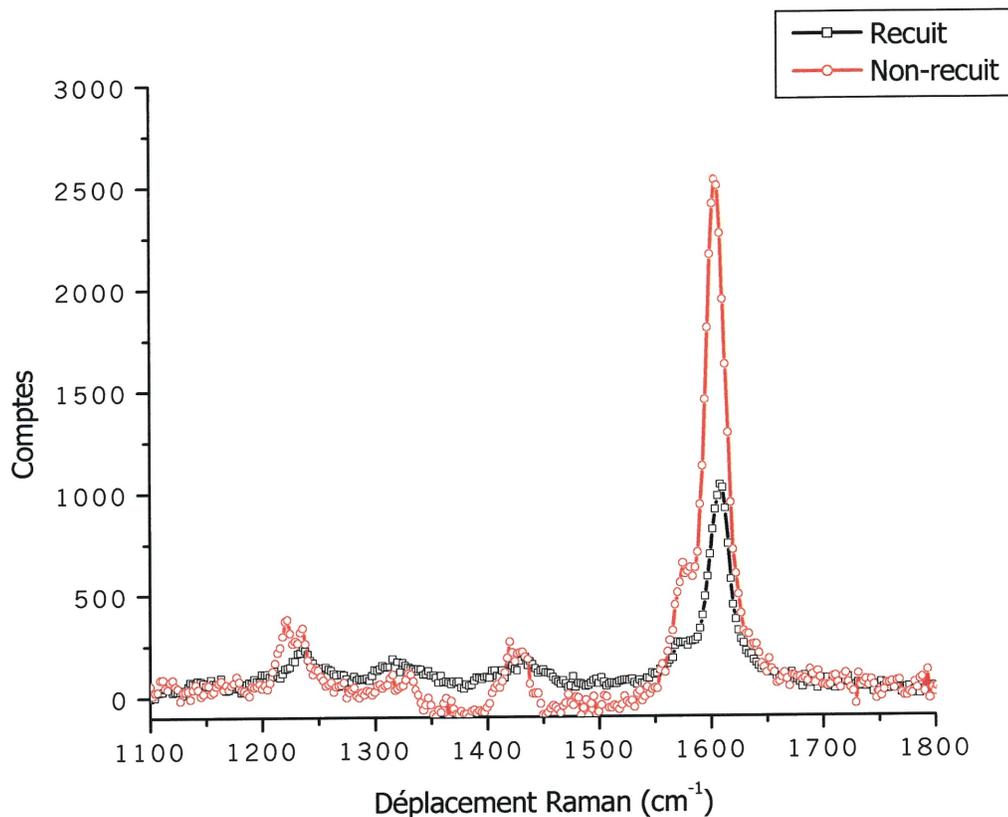


Figure II-12 : Spectres Raman au plan focal du BCB recuit et « B-staged ». La source excitatrice est le laser Ar⁺ 514 nm.

Les spectres Raman montrent au moins deux groupements méthylène distincts, un groupement méthyle et un groupement vinyle dans la région de 2600-3200 cm⁻¹. Un des deux méthylènes et le vinyle correspondent au produit de départ et l'autre méthylène correspond au produit final. La région à 1100-1800 cm⁻¹ montre quelques changements importants. Spécifiquement, les bandes liées aux groupements vinyles 1605 cm⁻¹ et 1420 cm⁻¹ et cyclobutènes à 1575 cm⁻¹ diminuent et la bande aromatique à 1610 cm⁻¹ augmente.

Tableau II-3 : Attributions Raman et les changements lors du recuit du BCB.

Pic (cm ⁻¹)	Attribution	Changement lors du recuit
3043	Étirement Ar-H	Aucun changement
2966(sh)		Augmente
2959		Augmente
2955	Étirement asymétrique CH ₃	Diminue
2932	Étirement cyclobutène	Diminue (disparaît)
2916(sh)	Étirement asymétrique CH ₂	Diminue
2906(sh)	Étirement asymétrique CH ₂	Augmente
2903		Augmente
2900		Diminue
2875(sh)	Étirement symétrique CH ₃	Augmente
2870	Étirement symétrique CH ₂	Diminue (disparaît)
2840	Étirement symétrique CH ₂	Aucun changement
1640(sh)		Diminue (disparaît)
1610	Déformation aromatique (C=C)	Diminue
1605	Étirement Si-vinyle (C=C)	Diminue
1575(sh)	Étirement cyclobutène (C=C)	Diminue
1430	Déformation Si-vinyle (CH ₂)	Diminue
1420	Déformation Si-vinyle (CH ₂)	Diminue (disparaît)
1330		Diminue
1315		Diminue
1235	Balancement Si-CH ₂	Diminue
1220	Balancement Si-CH ₂	Diminue (disparaît)

II.4 Discussion

Les spectres PA et Raman du matériau « B-staged » et recuit démontrent clairement que le cheminement réactionnel B est celui suivi lors du recuit du BCB. Les bandes vinyloxydes (3070 cm⁻¹, 1605 cm⁻¹, 1575 cm⁻¹ et 990 cm⁻¹) et cyclobutène (3000 cm⁻¹, 2932 cm⁻¹, 1575 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹) diminuent et les bandes aromatiques (1610 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹ et 3043 cm⁻¹) restent inchangées ou augmentent lors du recuit. Ces résultats sont attendus dans le cas du cheminement B où l'aromaticité est conservée dans le produit final.

Les profils de profondeur Raman pris avec les matériaux « B-staged » et recuit indiquent que la surface et le volume subissent le même cheminement réactionnel. Il n'y a aucune évidence que la structure à la surface est différente du volume, un phénomène observé chez les polymères recuits à l'état solide^{1,2}. L'absence des différences à la surface indique que l'énergie

d'activation du cheminement alternatif proposé n'est pas accessible même avec la contribution supplémentaire de la tension de surface. Évidemment, la résolution spatiale des techniques photoacoustiques ($\sim 3 \mu\text{m}$) et Raman confocal ($1 \mu\text{m}$) traite un volume très vaste comme étant la surface. Les résultats obtenus avec la spectroscopie photoélectronique des rayons-X, qui a une résolution spatiale déterminée par le libre parcours moyen des photoélectrons générés d'environ 50 \AA dans ce cas-ci, indiquent que la surface conserve l'aromaticité lors du recuit^{9,10}. Ces résultats se combinent pour éliminer le cheminement A complètement, le recuit passe seulement par le cheminement B, même à la surface. Une conséquence de cela est le degré élevé de délocalisation des électrons du matériau polymérique final, ce qui a des conséquences pour l'adhésion du cuivre.

Les résultats PA aux Figure II-6 à Figure II-7 et au Tableau II-2 donnent des renseignements à propos des faibles interactions entre le cuivre (Cu) évaporé et le BCB. Les spectres PA ne montrent aucune preuve pour la formation de complexes Cu-C. Il est, cependant, certain qu'il y a une interaction faible entre le Cu et le BCB. Les bandes du squelette Si-O-Si (1050 cm^{-1}) et des groupements phényles (1500 cm^{-1}) augmentent d'intensité. Les atomes de Cu présent à la surface déstabilisent les phényles et modifient les vibrations du squelette aromatique. Les spectres XPS à haute résolution⁹ indiquent clairement que le Cu se dépose à la surface comme Cu^0 ($[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$). Ces données XPS indiquent aussi que le Cu se dépose sous forme d'agrégat et que ces agrégats interagissent très faiblement avec la surface. Les données XPS permettent de proposer une interaction possible entre le Cu et le BCB. Le Cu possède un seul électron non-pairé, le $4s^1$ qui pourrait potentiellement interagir avec une orbitale de symétrie semblable chez le BCB. À cause de la déstabilisation des cycles phényles observés lors de la métallisation il semble logique que les orbitales moléculaires du benzène soient un bon point de départ. Le benzène possède une orbitale σ de la même symétrie que celui de l'électron non-pairé de Cu qui est beaucoup trop stable pour interagir avec le Cu. Cependant l'orbitale π du benzène est assez proche en énergie pour être capable d'interagir avec le Cu. Une telle interaction entre le Cu et le BCB pourrait déstabiliser les groupements phényles dans la structure du BCB. Une deuxième possibilité existe en parallèle avec l'interaction proposée entre l'orbitale $4s^1$ du Cu et les orbitales π du BCB, il est possible que les électrons $3d$ du Cu interagissent aussi avec les

orbitales π du BCB. Ces liaisons forment généralement des orbitales moléculaires non-liantes ou anti-liantes qui stabiliseront le complexe. Les résultats XPS indiquent que le Cu se dépose sous forme métallique et les spectres Raman ne montrent aucune liaison chimique entre les agrégats de Cu et le BCB. Tous les résultats indiquent que les interactions entre le Cu et le BCB sont très faibles^{9,10}.

II.5 Conclusions

L'analyse de la structure chimique et microscopique des matériaux est très importante pour les domaines des sciences des matériaux et des sciences des surfaces. Plusieurs techniques d'analyses dans ces domaines sont limitées dans leur sensibilité à l'un ou l'autre de ces phénomènes, comme la spectroscopie XPS ou la microscopie électronique. Les techniques de microscopie électronique ou à sonde de balayage sont très limitées pour la caractérisation chimique. Le XPS est très sensible à la surface et les types d'atomes qui sont présents, mais la structure chimique et microscopique restent difficiles à caractériser.

Les techniques PA-FTIR et Raman, surtout la configuration confocale, sont des techniques très puissantes pour l'analyse des matériaux et des surfaces. La combinaison de résolution spatiale moyenne ($\geq 1 \mu\text{m}$ dans les directions XYZ) et l'information sur la structure chimique très élevée qui caractérise ces deux techniques est complémentaire aux autres techniques d'analyse microscopique et spectrale utilisées dans l'analyse des surfaces et matériaux. Une combinaison des techniques PA-FTIR, Raman confocal et XPS a permis la caractérisation chimique complète du BCB ainsi que la caractérisation des interactions entre le BCB et le cuivre.

Les résultats montrent très clairement que la structure chimique du BCB est uniforme et le polymère contient un caractère fortement aromatique. Cette structure limite les interactions possibles entre le substrat et le cuivre. L'adhésion du cuivre au substrat est très faible. Il est nécessaire d'appliquer un agent de promotion d'adhésion avant d'utiliser le cuivre avec le BCB comme diélectrique.

II.6 Références

- 1) Sacher, E.; Susko, J. R. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, *23*, 2355.
- 2) Hwang, S.-T.; Tang, T. E. S.; Kammermeyer, K. *Journal of Macromolecular Science Part B* **1971**, *5*, 1.
- 3) Stokich, T. M.; Lee, W. M.; Peters, R. A. *Proc. MRS* **1991**, *227*, 103.
- 4) Dibbs, M. G.; Townsend, P. H.; Stokich, T. M.; Huber, B. S.; Mohler, C. E.; Heistand, R. H.; Garou, P. E.; Adema, G. M.; Berry, M. J.; Turlik, I. *1992 SAMPE Proc.*, 1.
- 5) Mohler, C. E.; Standjord, A. J. G.; Castillo, D. W.; Stachowiak, M. R.; Heistand, R. H.; Garrou, P. E.; Tessier, T. G. *Proc. MRS* **1994**, *323*, 295.
- 6) Alpert, N. I.; Keiser, W. E.; Szymanski, H. A. *The Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*; 2nd ed.; Plenum Press: New York, **1970**.
- 7) Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*; 2nd ed.; Wiley: New York, **1958**.
- 8) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; 3rd ed.; Academic Press: New York, **1990**.
- 9) Yang, D.-Q.; Poulin, S.; Sacher, E.; Hyett, C. *Applied Surface Science* **2000**, *165*, 116-126.
- 10) Yang, D.-Q.; E., S. *Applied Surface Science* **2001**, *173*, 30-39.

Chapitre III. Supports solides étudiés à l'aide de PA-FTIR

III.1 Introduction

Les résines solides sont très utilisées en chimie combinatoire et en synthèse des peptides. Ces résines fixent les sites réactionnels et simplifient les additions par étapes. Ces types de résines ont déjà été étudiés par la spectroscopie photoacoustique dans le laboratoire du professeur Ellis¹.

Parmi les plus intéressantes classes de résines du point de vue de l'analyse des matériaux on trouve les résines sous forme de sphères laminées. Cette classe de résine est souvent construite d'un noyau réticulé d'un polymère auquel sont attachées des chaînes d'un deuxième polymère sur lequel les sites réactionnels sont introduits. Ces résines présentent de très bonnes caractéristiques de gonflage dans les solvants organiques. Le modèle laminé de ces matériaux est bien connu et cela représente un très bon système modèle pour les capacités du nouveau spectromètre infrarouge. Une marque de résine dans cette classe est le TentaGel™, qui a un noyau de polystyrène réticulé avec 1% de divinyle benzène (PS) auquel des chaînes de polyéthylène glycol (PEG) avec des sites réactionnels sont attachés en fine chaîne. Un schéma simplifié de la structure de ces résines est à la Figure III-1.

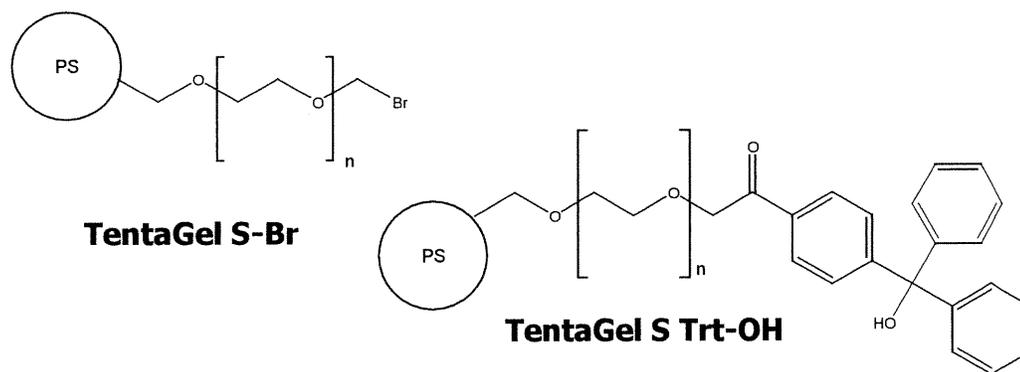


Figure III-1 : Structure chimique des deux résines TentaGel™ étudiées par PA-FTIR avec PhM.

Les billes TentaGel™ et autres étaient récemment étudiées avec la microscopie confocale^{2,3}, une technique qui sonde des fluorophores greffés près des groupes terminaux. Cette technique a indiqué que les fluorophores étaient concentrés dans les 5 μm extérieurs. Ces substrats devraient donc être un système modèle idéal pour les études photoacoustiques qui sondent une profondeur de l'ordre de 12 μm avec 200 Hz de modulation, une épaisseur qui est suffisante pour sonder toutes les composantes des résines.

III.2 Objectifs

La structure laminée des résines choisies est idéale pour des études de PA-FTIR. Cette technique, comme mentionné à l'introduction, sonde la structure chimique d'un matériau jusqu'à une profondeur de plusieurs microns. Le choix d'une fréquence de modulation qui permet de sonder à la fois la région de la surface et une partie du noyau permettra l'élucidation de chacune des composantes du laminé.

Ce travail représente la première étude d'un polymère laminé sous forme de poudre. C'est plus difficile d'étudier des laminés sous forme de poudre parce que les modèles du comportement photoacoustique utilisés sont tous unidimensionnels avec des surfaces infinies pour simplifier les calculs. En principe, ces modèles s'appliquent aussi à des substrats finement divisés.

En même temps que les modèles sont vérifiés, la façon de présenter les données sera examinée. Une façon consiste en celle utilisée pour présenter les profils de profondeur Raman au chapitre II, chaque spectre séparé en fonction de la profondeur comme au chapitre II. Une deuxième façon utilise les propriétés des angles de déphasages: l'intensité de chaque bande varie selon l'angle de déphasage. Un graphique de chaque spectre ou les bandes qui sont intéressantes en fonction de l'angle de déphasage montrent les bandes qui font partie de chaque couche dans le matériau laminé. Finalement, les spectres de corrélation en deux dimensions sont très utiles et puissants pour ce genre d'analyse. Ces spectres sont semblables à ceux des techniques multidimensionnelles en spectroscopie RMN, mais la théorie des corrélations utilisée en FTIR n'est pas identique et nécessite un détour.

La spectroscopie infrarouge à deux dimensions (2D IR) est une technique analogue aux techniques multidimensionnelles en spectroscopie RMN. Une série de spectres sont analysés avec un algorithme de corrélation. Le résultat est un ensemble de deux spectres, un réel et un imaginaire, en deux dimensions. Conçu pour l'analyse des données obtenues avec les expériences dynamiques, comme l'étirement cyclique des polymères, le développement initial fut fait par Isao Noda⁴ en 1986. Le fait que la variation des bandes résultant des perturbations dynamiques soit répartie en deux dimensions permet une analyse plus complète des perturbations.

L'algorithme de corrélation-croisée ($X(\tau)$) original à deux nombres d'ondes différents $\tilde{A}(v_1, t)$ et $\tilde{A}(v_2, t)$ est défini par:

$$X(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \tilde{A}(v_1, t) \cdot \tilde{A}(v_2, t + \tau) dt \quad (\text{III-1})$$

Avec un certain temps de corrélation τ durant le temps de l'expérience (T), l'équation ci-haut possède une solution unique spécifiée par deux nombres d'ondes indépendants, v_1 et v_2 . L'utilisation des perturbations sinusoïdales à fréquence fixe ce qui correspond au cas pour les expériences d'étirement polymérique⁵⁻⁷, simplifie la solution de cet algorithme. L'utilisation d'autres formes de perturbation est difficilement accomplie avec cet algorithme.

La technique était généralisée en 1993 par Noda⁸. L'algorithme général permet la corrélation de n'importe quelle série de données s'il y a un paramètre physique comme le temps, la température, la profondeur ou autre qui relie les membres de la série. Pour le cas d'une fluctuation d'intensité spectrale $\tilde{y}(v, x)$ d'origine arbitraire qui dépend d'une variable physique et étant observée pendant un intervalle symétrique (formellement entre $-X/2$ et $X/2$), le spectre dynamique est défini comme:

$$\tilde{y}(v, x) = \begin{cases} y(v, x) - \bar{y}(v) & \text{pour } -x/2 \leq x \leq x/2 \\ 0 & \text{pour } -x/2 \geq x \geq x/2 \end{cases} \quad (\text{III-2})$$

Le terme \bar{y} est normalement un spectre statique, moyenné dans le temps ou à l'état initial pour le système sous considération. Les spectres de corrélation nécessitent que les spectres

individuels soient transformés dans le domaine de fréquence avant que l'algorithme de corrélation soit appliqué⁸. Rappelons que la transformée de Fourier et sa conjuguée sont définies comme étant:

$$\tilde{Y}_1(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(v_1, x) e^{-i\omega x} dx = \tilde{Y}_1^{\text{Re}}(\omega) + i\tilde{Y}_1^{\text{Im}}(\omega) \quad (\text{III-3})$$

$$\tilde{Y}_2^*(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{y}(v_2, x) e^{+i\omega x} dx = \tilde{Y}_2^{\text{Re}}(\omega) - i\tilde{Y}_2^{\text{Im}}(\omega) \quad (\text{III-4})$$

avec les relations pour les transformées de Fourier la solution unique pour la corrélation-croisée devient:

$$\Phi(v_1, v_2) + i\Psi(v_1, v_2) = \frac{1}{\pi X} \int_0^{\infty} \tilde{Y}_1(\omega) \cdot \tilde{Y}_2^*(\omega) d\omega \quad (\text{III-5})$$

Les termes réels (Φ) et imaginaires (Ψ) de l'algorithme de corrélation-croisée sont aussi nommés respectivement synchrones et asynchrones. Le spectre synchrone donne le degré de similitude entre les spectres qui font partie de la série et le spectre asynchrone corréle les réponses différentes entre les spectres de la série. Ce traitement bref des bases mathématiques servira de base de discussion des résultats 2D IR synchrones et asynchrones qui suivent.

Les spectres synchrones suivent les changements qui sont simultanés ou coïncidents. Un changement d'intensité spectrale qui a lieu dans le même ordre et dans la même série de spectres peut avoir une origine qui est couplée. Il y a deux types de corrélations pour les spectres synchrones, les pics d'identité et les pics d'intersection. Les pics d'identité représentent la solution triviale ou $v_1 = v_2$. Évidemment toutes les bandes varient simultanément avec elles-mêmes et le résultat de cela se trouve sur la diagonale du spectre de corrélation synchrone. L'intensité des pics sur la diagonale donne un indice des fluctuations dynamiques totales entre les spectres de la série et ceux du spectre de référence (\bar{y}).

Les pics d'intersection se trouvent hors de la diagonale et représentent les changements simultanés entre deux bandes à nombres d'ondes différents. Ces changements peuvent être une augmentation ou une diminution d'intensité, le critère pour l'apparition des pics d'intersection est qu'ils changent de manière simultanée. L'apparition de ces pics d'intersection

est un indice que l'origine de deux signaux est reliée physiquement. Les pics d'intersection d'un spectre synchrone sont aussi générés lorsqu'il y a une variation d'intensité systématique ou coïncidence indépendante de l'origine vibrationnelle des bandes impliquées. La direction relative des changements pour les bandes corrélées donne le signe des pics d'intersection. Un pic d'intersection positif indique que les changements d'intensité des deux bandes ont la même tendance, soit que les bandes augmentent ensemble ou qu'elles diminuent ensemble. Les pics d'intersection négatifs indiquent que les deux bandes ont une tendance inverse, une augmente et l'autre diminue. Les spectres synchrones ne sont pas une preuve que deux bandes corrélées ont la même origine, mais ils donnent un indice qui est très utile. Les spectres synchrones sont beaucoup plus utilisés avec les expériences qui sont vraiment dynamiques, comme l'étirement des polymères ou l'électrochimie, où la forme d'onde de l'excitation est une sinusoïdale.

Les spectres asynchrones suivent les changements qui sont non-synchronisés ou hors-phase l'un par rapport à l'autre. Pour les spectres asynchrones, il n'y a aucun pic d'identité. Le spectre asynchrone montre seulement les bandes qui changent d'une façon non-synchronisée. Par définition, les mêmes bandes de chaque spectre changent de manière synchronisée par rapport à eux-mêmes, en conséquence la diagonale d'un spectre 2D asynchrone est toujours zéro. Les pics d'intersection sont les composantes principales des spectres asynchrones et représentent le changement non-synchronisé de deux bandes distinctes. Les pics d'intersection apparaissent lorsque les changements d'intensité à deux nombres d'ondes différents sont hors phase l'un par rapport à l'autre à une fréquence Fourier fixe. Cette propriété est très importante et permet l'identification des bandes d'origine différente qui n'est pas résolue.

Un exemple d'application suit l'étirement et la relaxation d'un mélange de polymères immiscible par infrarouge⁴. Dans le cas d'un mélange où les deux types de chaînes ont des fréquences de vibration similaires, (le polystyrène et polyéthylène par exemple) il est envisageable de distinguer l'origine des bandes dans chaque composante. Les réorientations des deux types de chaîne devraient être hors phase ce qui en conséquence donne lieu à des pics d'intersection dans le spectre de corrélation asynchrone.

Le signe des pics d'intersection indique l'ordre relatif des changements non-synchronisés. Un pic d'intersection positif indique que la bande à ν_1 change avant celle à ν_2 , un pic d'intersection négatif indique que la bande à ν_1 change après celle à ν_2 . Ceci est inversé dans le cas où le spectre synchrone pour ces deux bandes serait négatif^{5,8}.

Il y a deux types de 2D IR possibles avec les expériences de profils de profondeur photoacoustique faite avec le DSP. Premièrement, un spectre de corrélation peut être construit avec les spectres de magnitude (la racine carrée de la somme des carrés des spectres en phase et quadrature) obtenus à la fréquence fondamentale et aux fréquences harmoniques, parce que les algorithmes DSP utilisent les transformées de Fourier et les ondes carrées pour générer les spectres en phase et quadrature aux harmoniques impaires de la fréquence fondamentale. Un spectre de magnitude est la racine carrée d'une somme des spectres en phase et quadrature au carré. C'est un spectre moyen qui représente toute la réponse d'une couche de diffusion thermique (la profondeur sondée par la technique photoacoustique, équation I-4). Ce spectre 2D donne surtout de l'information sur les bandes qui changent de façon asynchrone. Le spectre asynchrone aiderait à la détermination de l'ordre des couches avec des échantillons laminés. Comme mentionné dans le chapitre 1, la réponse photoacoustique est sensible à la profondeur des signaux et cette réponse est fonction de la fréquence de modulation utilisée. Les bandes caractéristiques des différentes couches donnent lieu à des bandes de corrélation positives et négatives qui dépendent de leur position relative dans le matériau laminé.

Le deuxième type de spectre 2D est construit à partir des spectres en phase et quadrature avec une fréquence de modulation fixe. Ces spectres sont orthogonaux. Le spectre en phase représente le signal qui parvient surtout de la surface de l'échantillon et le spectre quadrature indique surtout la réponse des signaux plus profonds dans une couche de diffusion thermique donnée. Pour des échantillons laminés ou inhomogènes, les propriétés des spectres synchrones qui permettent d'identifier les bandes variant en phase sont utilisées pour identifier les bandes qui font partie de l'une des couches. La réponse en phase d'un composant à la surface (par exemple) sera plus grande que sa réponse correspondante dans les canaux de quadrature et les changements devraient être en phase.

Les corrélations synchrones peuvent être utilisées pour établir les bandes qui seront caractéristiques de chaque couche d'un laminé. Les spectres synchrones permettent la discrimination des bandes non-résolues qui parviennent de la surface et celles qui sont plus profondes. La distribution spatiale de ces bandes permet la discrimination des couches intérieures de la couche de la surface.

L'information qui est tirée des profils de profondeur, des angles de déphasages et des résultats de microscopie confocale² nous permet de proposer une configuration microstructurale des résines. La résine brominée est une sphère laminée avec un noyau de polystyrène revêtu des chaînes de polyéthylène glycol qui forment une couche d'environ 5 μm d'épaisseur. Les groupes terminaux ne sont pas visibles dans nos expériences, mais ils sont probablement réparties de façon aléatoire dans la couche de la surface. Les profils de la résine Trt-OH sont similaires mais les groupes terminaux sont tous rapprochés du noyau. Une analyse des résultats 2D nous permet d'identifier les modes superposés dans les spectres et d'identifier leur origine.

III.3 Conditions expérimentales

Les résines sont utilisées telles que reçues d'Advanced ChemTech inc. Deux résines ont été choisies comme représentatives des résines TentaGelTM commerciales: les résines S Br et S Trt-OH, schématisées à la Figure III-1. Une petite quantité (typiquement <20 mg) est introduit dans la cupule de la cellule photoacoustique. La purge de la cellule, avec l'hélium, se fait pendant environ 2 minutes pour chacune des résines. Les profils de profondeur sont acquis pendant 3h10m. Le montage expérimental est une cellule MTEC modèle 300 placé dans un spectromètre FTS 6000 de Bio-Rad. Le gaz porteur utilisé dans la cellule est l'hélium. Les paramètres expérimentaux sont: 8 additions, une fréquence PM de 200 Hz, amplitude du PM 2,0 $\lambda_{\text{He-Ne}}$, fréquence d'acquisition de 2.5 Hz, filtres passe-bas de 5 kHz et une fréquence d'acquisition des données temporelles de 8 kHz (pour 1200 points). La profondeur sondée est 12.7 μm à la fréquence fondamentale de 200 Hz. Les algorithmes de corrélation utilisés dans

le traitement des données photoacoustiques sont aussi intégrés au logiciel Win-IR Pro de Bio-Rad.

III.4 Résultats

Il y a plusieurs façons de représenter les données qui ont été acquises: les spectres à fréquence variable, les angles de déphasage et les spectres de corrélation 2D. Individuellement ils contiennent toute l'information contenue dans l'expérience, seule l'accessibilité de cette information varie. Les spectres 2D mettent plus d'informations expérimentales sous une forme accessible. Les sections qui suivent présentent les données classifiées dans l'ordre suivant: l'attribution des bandes, les profils de profondeur photoacoustique à fréquence de modulation variables, et les angles de déphasage et la 2D IR.

III.4.a L'attribution des pics

L'attribution des pics pour chacune des résines se trouve aux Tableau II-2 et Tableau II-3. Ces attributions sont faites à l'aide d'un texte standard des attributions infrarouges⁹. Une première sélection des bandes du PEG s'effectue à partir des spectres de la 9^e harmonique. Les spectres avec des fréquences de modulation plus élevées correspondent plus à la surface et les pics qui augmentent quand la fréquence diminue sont ceux du PS. Ensuite, les bandes supplémentaires qui sont présentes dans les spectres de la résine Trt-OH et absentes dans les spectres de la résine S Br sont certainement les bandes du groupe terminal. Ces attributions sont vérifiées à l'aide des angles de déphasage qui varient selon la profondeur d'où le signal provient. Finalement, les spectres 2D IR permettent de résoudre des superpositions de bandes et permettent l'identification plus ou moins complète des bandes pour chaque polymère dans les résines.

Tableau III-1 : Attributions spectrales pour la résine TentaGel™ S Br

Pic (cm ⁻¹)	Attribution
3101	Étirement Ar-H (PS)
3081	Étirement Ar-H (PS)
3058	Étirement Ar-H (PS)
3025	Étirement Ar-H (PS)
3001	Étirement Ar-H (PS)
2943(sh)	Étirement CH ₂ asymétrique (PEG)
2925(sh)	Étirement CH ₂ asymétrique (PS)
2856(sh)	Étirement CH ₂ symétrique (PS)
2810(sh)	Étirement CH ₂ symétrique (PEG)
1600	Étirement des quadrants aromatiques
1343	Balancement [-CH ₂ -O] _n (PEG)
1280	Balancement CH ₂ (PEG)
1146	Étirement -CH ₂ -O-CH ₂ - asymétrique (PEG)
1114	Étirement -CH ₂ -O-CH ₂ - symétrique (PEG)

Tableau III-2 : Attributions spectrales pour la résine TentaGel™ S Trt-OH

Pic (cm ⁻¹)	Attribution
3378	Étirement -OH (liaison d'hydrogène)
3101(sh)	Étirement Ar-H
3080	Étirement Ar-H
3057	Étirement Ar-H
3025	Étirement Ar-H
3001(sh)	Étirement Ar-H
2954	Étirement CH ₂ asymétrique (PEG)
2927	Étirement CH ₂ asymétrique (PS)
2881	Étirement CH ₂ symétrique (PS)
2820	Étirement CH ₂ symétrique (PEG)
1660	Étirement C=O (cétone conjuguée)
1602	C-C aromatique (PS et phényle cétone)
1537	Étirement d'anneau aromatique (phényle cétone)
1348	Balancement [-CH ₂ -O] (PEG)
1281	Balancement CH ₂ (PEG)
1152	Étirement -CH ₂ -O-CH ₂ - asymétrique (PEG)
1114	Étirement -CH ₂ -O-CH ₂ - symétrique (PEG)

III.4.b Profils de profondeur à fréquence variable

Les spectres de magnitude à chacune des fréquences fondamentales et harmoniques sont présentés aux Figure III-2 et Figure III-3 (la bande de normalisation est celle vers 1114 cm⁻¹).

Les spectres montrent très clairement que les signaux qui sont dus aux modes du polystyrène,

comme les étirements C-H aromatiques ($3100-3000\text{ cm}^{-1}$) et la déformation méthylène (1245 cm^{-1}), diminuent très rapidement en fonction de la fréquence de la modulation. La Figure III-4 présente les spectres de la 9^e harmonique des résines étudiées. Les bandes du PS (comme l'étirement C-H aromatique vers 3080 cm^{-1}) sont très faibles et les conditions de saturation photoacoustique des étirements de chaîne C-O-C (doublet vers 1114 cm^{-1} et 1140 cm^{-1}) sont enlevées. D'après ces résultats, ces spectres représentent seulement la couche de PEG avec presque aucune contribution du noyau de PS. Ces spectres serviront comme standard interne pour l'identification des bandes du PEG, PS et des groupes terminaux.

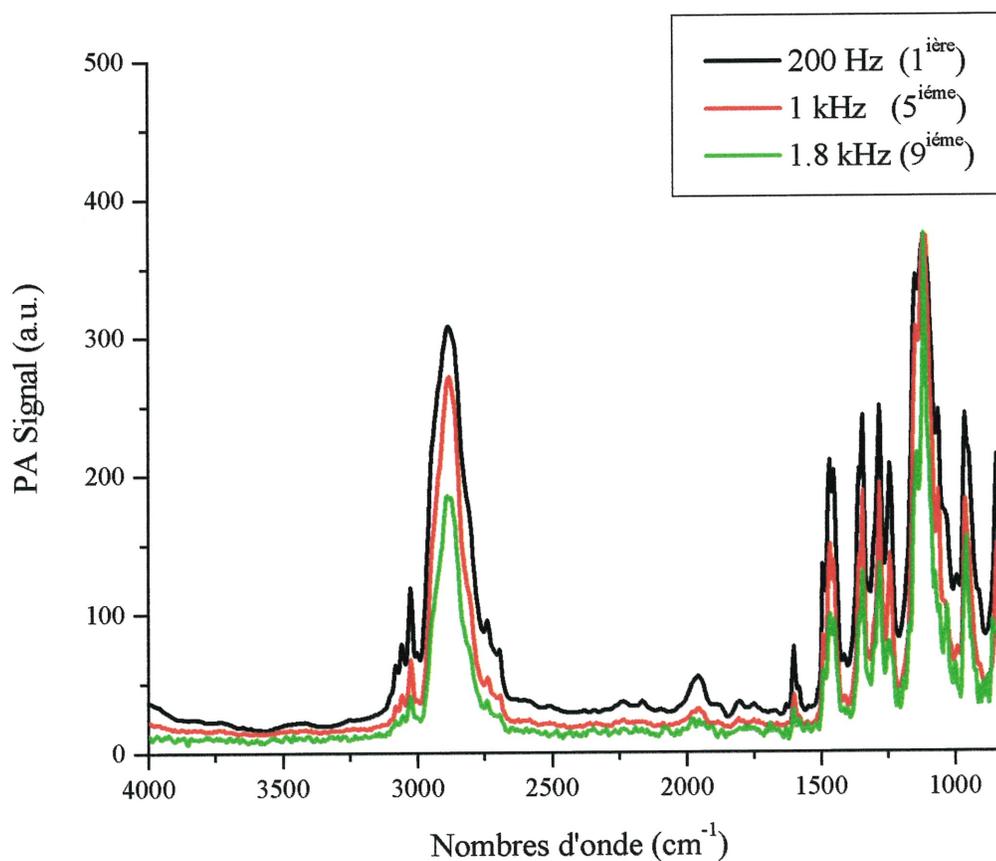


Figure III-2 : Spectres de TentaGel S Br aux fréquences fondamentales et harmoniques (les spectres de la 3^e et 7^e harmonique ne sont pas présents pour la clarté)

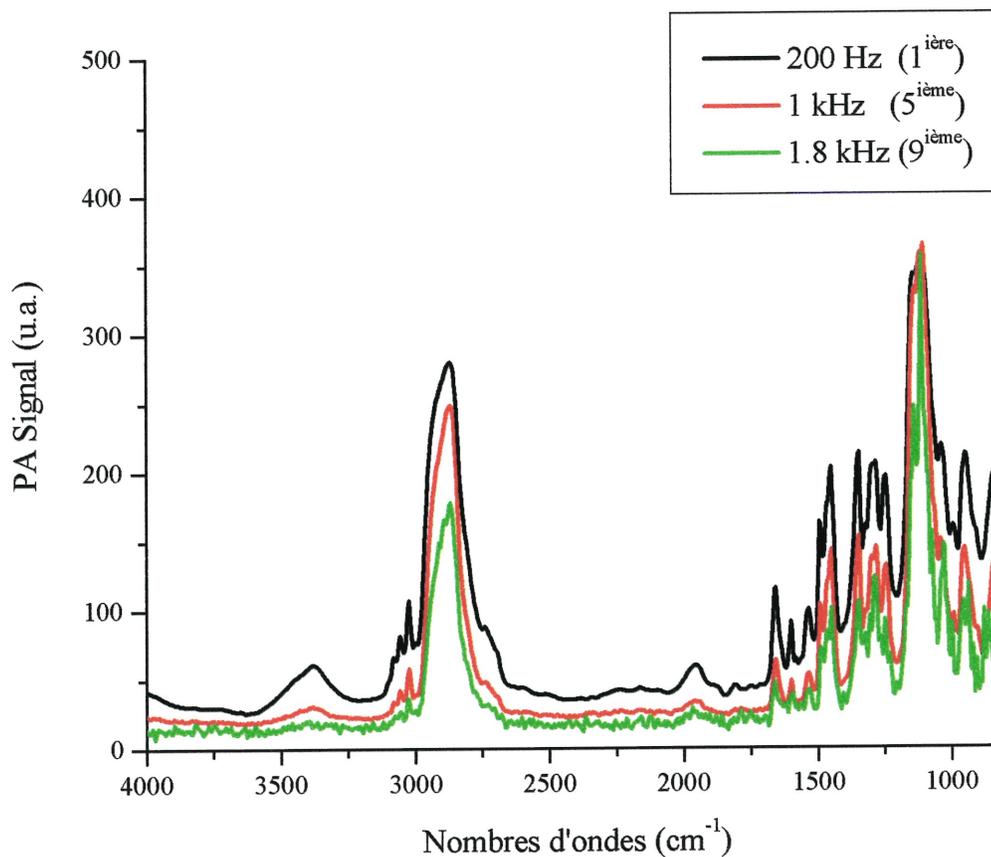


Figure III-3 : Spectres de TentaGel™ S Trt-OH aux fréquences fondamentales et harmoniques (les spectres de la 3^e et 7^e harmonique ne sont pas présents pour la clarté)

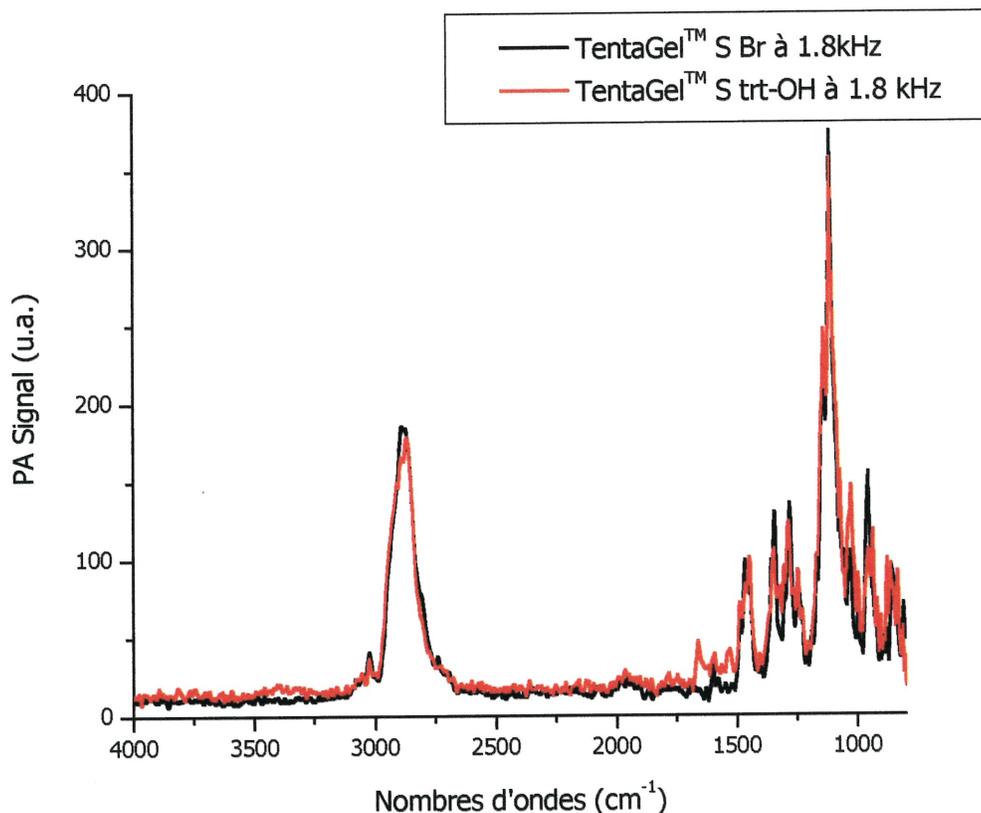


Figure III-4 : Spectre des résines TentaGel™ S Br et S Trt-OH à la 9^e harmonique (1.8 kHz)

III.4.c Profils par angle de déphasage

Une deuxième façon de déterminer la profondeur d'un mode dans un film laminé est l'angle de déphasage auquel le mode sort. C'est une mesure du délai temporel entre le signal de l'échantillon et le signal de référence, le signal du détecteur laser dans un appareil FTIR. Plus les angles de déphasages sont proches de 0° plus les signaux auxquels ils correspondent sont proches de la surface. Cela nous permet de distinguer la position relative des bandes dans la structure des sphères laminées.

Les résultats de l'analyse des angles de déphasage sont présentés aux Tableau III-3, Tableau III-4, Figure III-5 et Figure III-6. Les angles de déphasage sont séparés d'environ 20° pour les bandes de PS et PEG. Il est clair que les bandes de PS et PEG sont d'origine séparée et le PS

se retrouve plus profondément dans les billes de résine que le PEG. Les modèles courants auraient mis l'angle de déphasage des bandes pour le groupe terminal entre ceux du PEG et PS. Ce n'est pas le cas pour la résine Trt-OH. La résine Trt-OH montre des angles de déphasage pour le groupe terminal, le Trt-OH, qui sont très rapprochés de ceux des bandes de PS pour cette résine. C'est un résultat très intéressant auquel nous reviendrons.

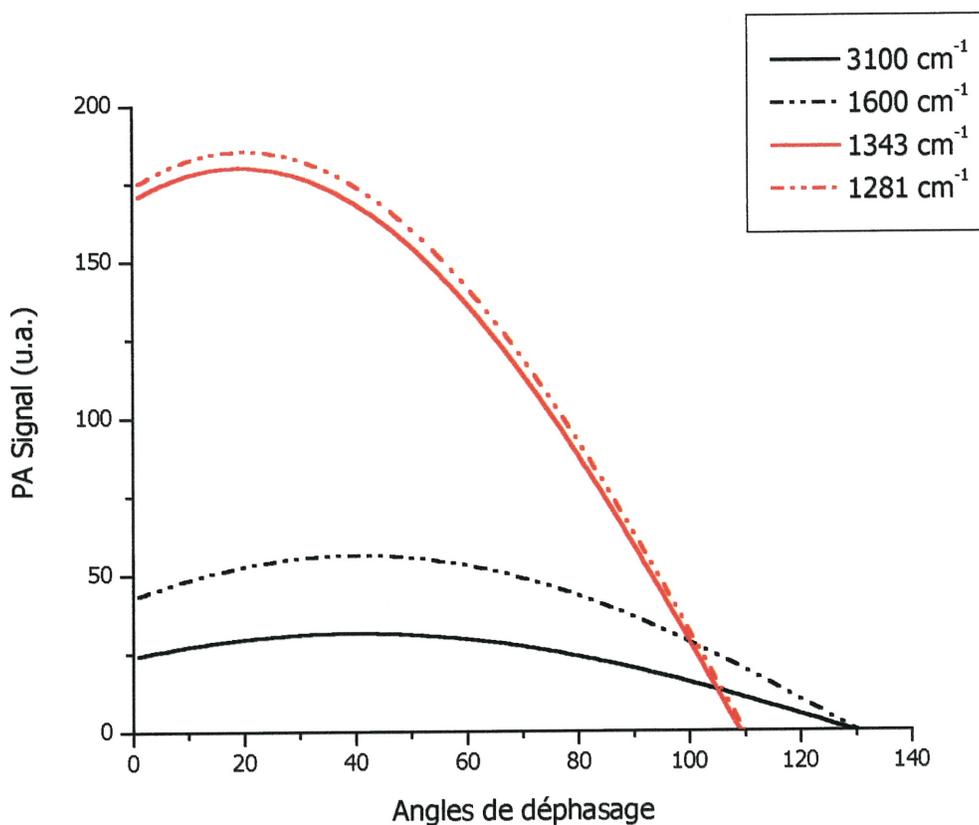


Figure III-5 : Angles de déphasage pour la résine TentaGel™ S Br

Tableau III-3: Attributions spectrales et angles de déphasage du TentaGel™ S Br

Pic (cm ⁻¹)	Attribution	Angle de déphasage
3100	Étirement aromatique C-H (PS)	129.5°
1600	Étirement des quadrants aromatique (PS)	130°
1343	Balancement CH ₂ (PEG)	109°
1281	Balancement CH ₂ (PEG)	110°

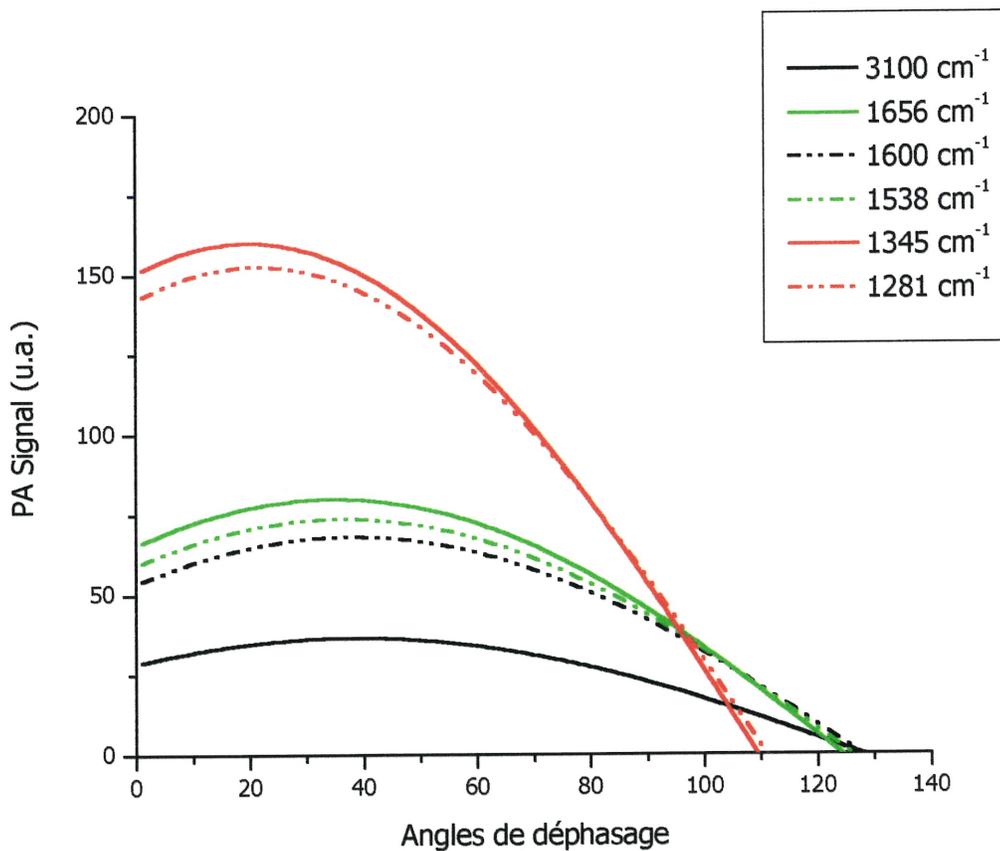


Figure III-6 : Angles de déphasage pour la résine TentaGel™ S Trt-OH

Tableau III-4 : Attributions spectrales et angles de déphasage du TentaGel™ S Trt-OH

Pic (cm ⁻¹)	Attribution	Angle de déphasage
3100	Étirement aromatique C-H (PS)	128°
1656	Étirement C=O (Trt-OH)	124°
1600	Étirement des quadrants aromatique (PS)	127.5°
1537	Étirement d'anneau aromatique (Trt-OH)	126°
1345	Balancement CH ₂ (PEG)	109°
1281	Balancement CH ₂ (PEG)	111°

III.4.d 2D IR corrélations

Les spectres de corrélation nous permettent d'attribuer les bandes superposées et de raffiner le modèle structural des sphères laminées. Les deux sortes de corrélations sont: synchrones, où les changements synchronisés sont corrélés, et asynchrones, où les changements non-synchronisés sont corrélés. Les expériences DSP permettent la construction des spectres 2D à la fois avec des données dynamiques (les spectres en phase et quadrature) et des séries spectrales où c'est la profondeur qui varie.

Les Figure III-7 et Figure III-8 sont très similaires ce qui indique que la structure laminée est similaire dans le cas des deux résines. Comme mentionné à la page 44 il n'y a aucun pic sur la diagonale d'une corrélation asynchrone, une discontinuité est visible sur la diagonale de ces deux figures.

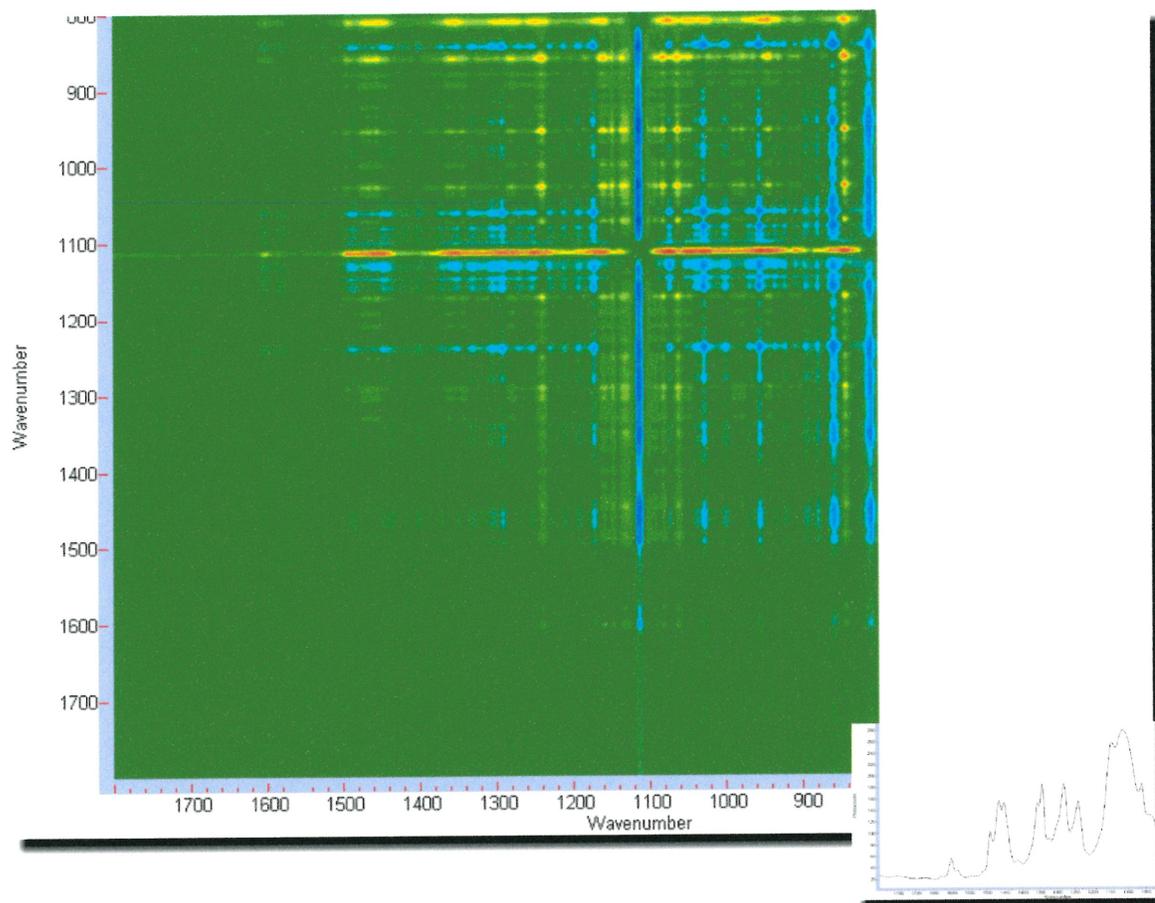


Figure III-7 : Corrélation 2D asynchrone avec la série de spectres de magnitude à chaque fréquence de modulation pour la résine TentaGel™ S Br. Le spectre en écart en bas à droite est un exemple de spectre magnitude. L'échelle de couleur est de bleu (négatif) vers rouge (positif).

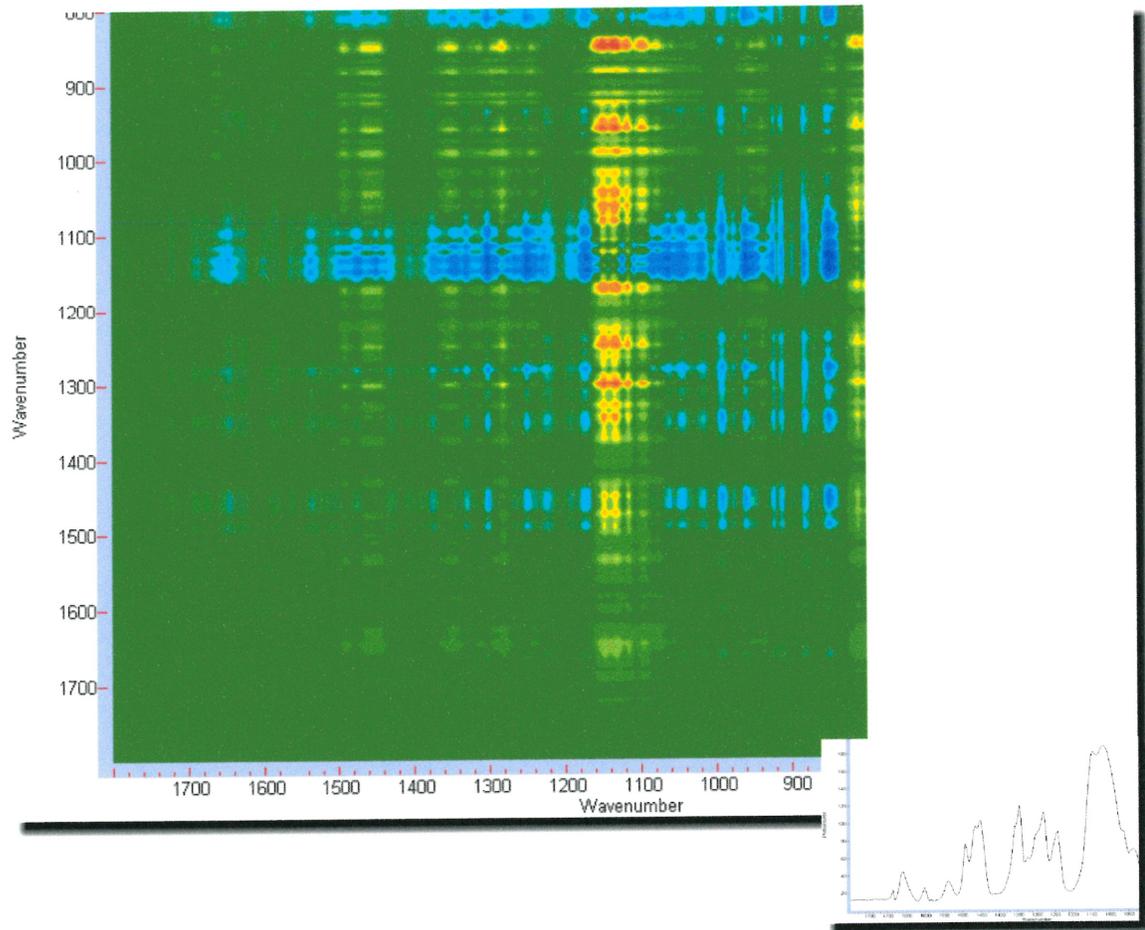


Figure III-8 : Corrélation 2D asynchrone avec la série de spectres de magnitude à chaque fréquence de modulation pour la résine TentaGel™ S Trt-OH. Le spectre en écart en bas à droite est un exemple de spectre magnitude. L'échelle de couleur est de bleu (négatif) vers rouge (positif).

Les Figure III-9 et Figure III-11 sont les corrélations synchrones des résines S Br et S Trt-OH respectivement, les deux figures sont similaires et montrent les pics qui varie d'intensité de manière synchronisée. Les Figure III-10 et Figure III-12 sont les corrélations asynchrones des résines S Br et S Trt-OH. Ces figures montrent les variations d'intensité non-synchronisées et comme prévu il n'y a pas de corrélation sur la diagonale.

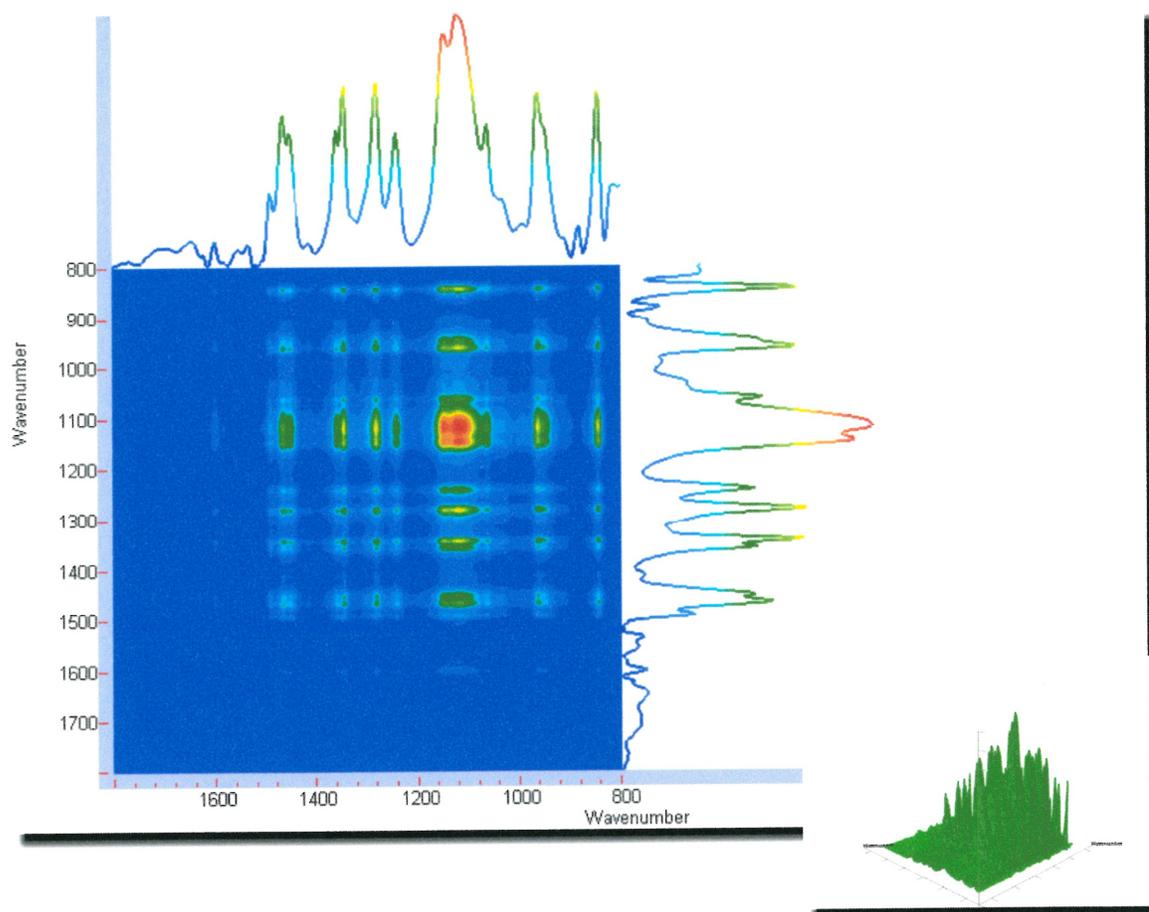


Figure III-9 : Corrélation synchrone en phase et quadrature à 200 Hz de modulation de la résine TentaGel™ S Br. La petite figure en écart à droite montre que les pics sont tous positifs. La couleur bleue correspond à la ligne de base et les couleurs vertes, jaune et rouge correspondent aux intensités plus élevées.

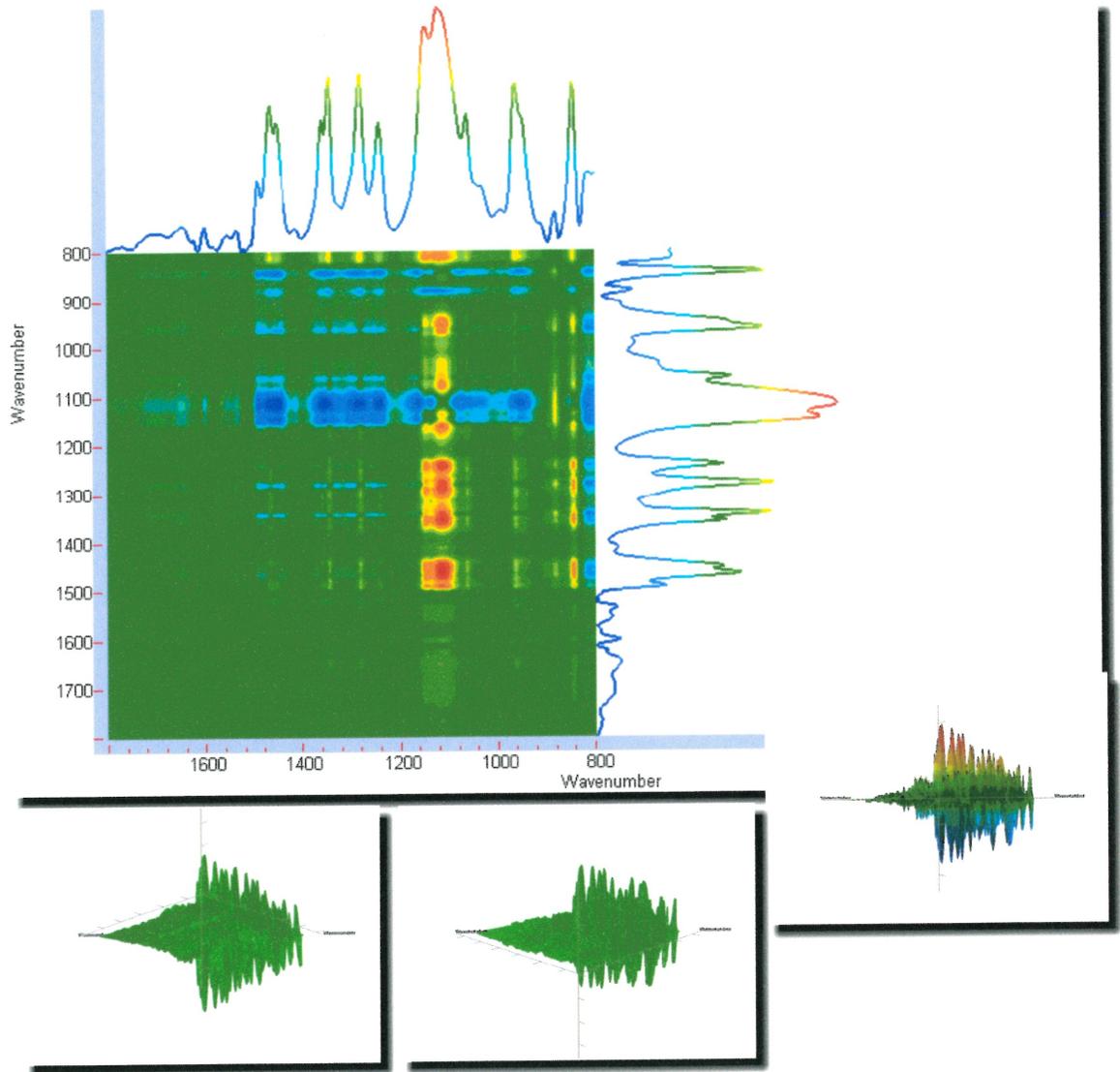


Figure III-10 : Corrélation asynchrone en phase et quadrature à 200 Hz de modulation de la résine TentaGel™ S Br. La figure en écart en bas montre que les pics sont positifs et négatifs. L'échelle de couleur est représentée dans la petite figure en écart à droite, la couleur bleue correspond aux intensités négatives, la couleur verte correspond à la ligne de base et la couleur rouge les intensités positives.

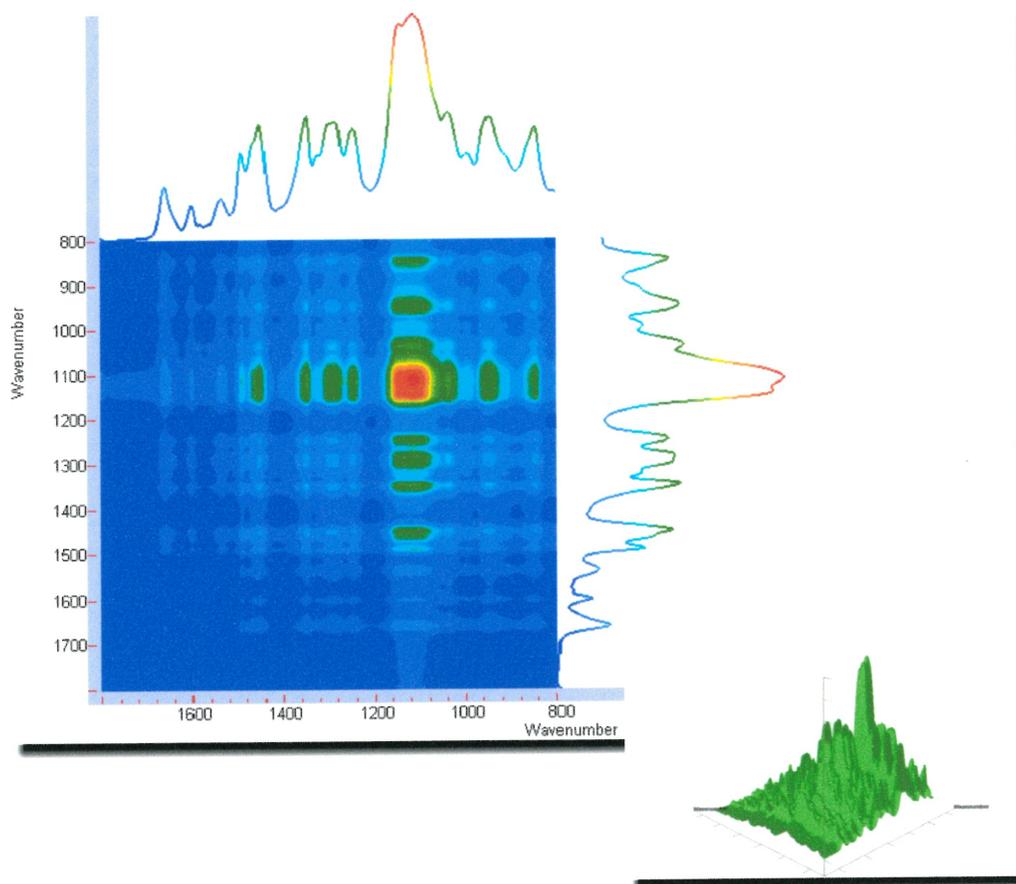


Figure III-11 : Corrélation synchrone en phase et quadrature 200 Hz de modulation de la résine TentaGel™ S Trt-OH. La petite figure en écart à droite montre que les pics sont tous positifs. La couleur bleue correspond à la ligne de base et les couleurs vertes, jaune et rouge correspondent aux intensités plus élevées.

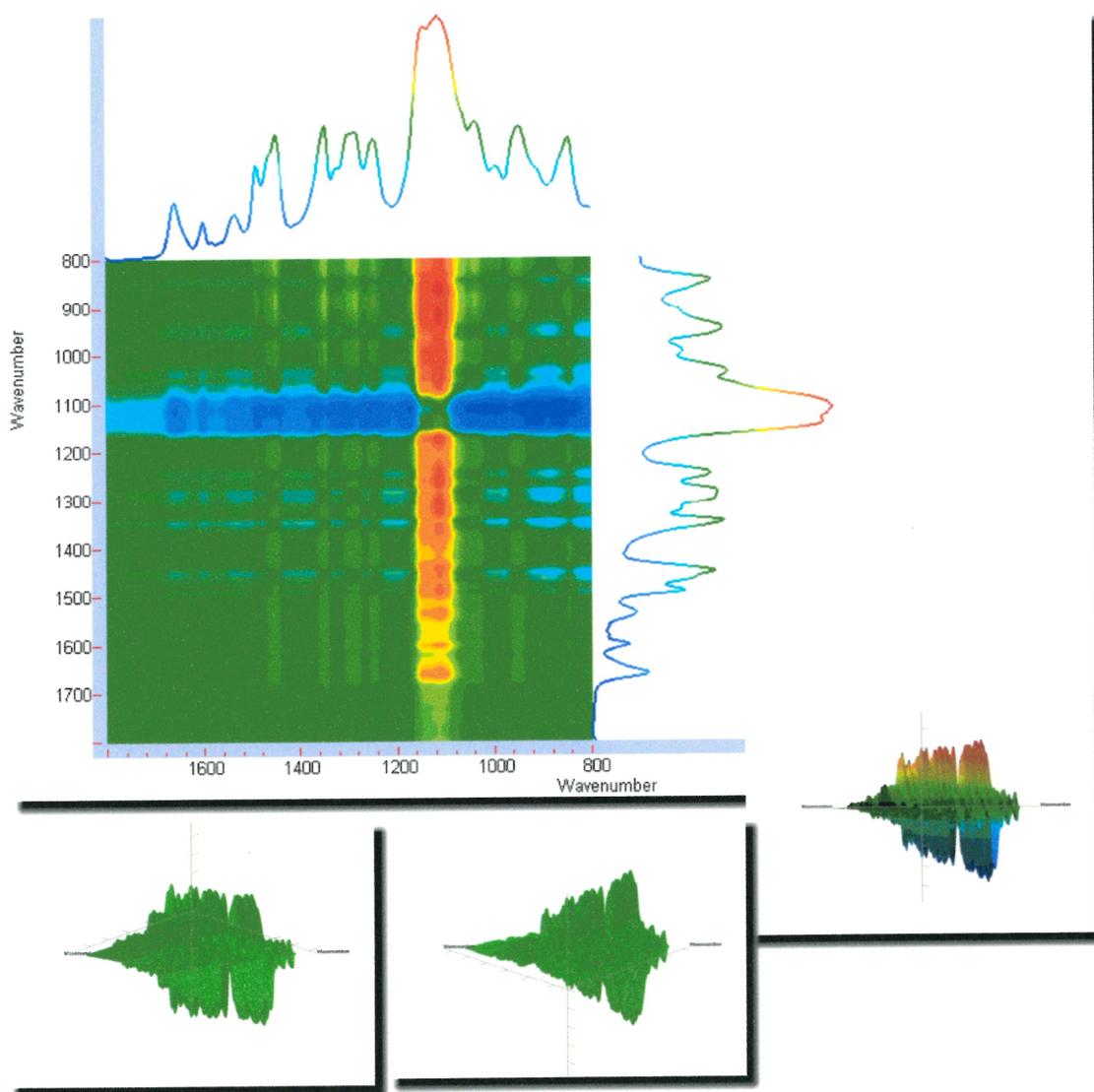


Figure III-12 : Corrélation asynchrone en phase et quadrature 200 Hz de modulation de la résine TentaGel™ S Trt-OH. La figure en écart en bas montre que les pics sont positifs et négatifs. L'échelle de couleur est représentée dans la petite figure en écart à droite, la couleur bleue correspond aux intensités négatives, la couleur verte correspond à la ligne de base et la couleur rouge les intensités positives.

III.5 Discussion

Les résines étudiées lors de ces travaux étaient choisies parce qu'elles ont une structure, bien définie, de laminés polymériques sphériques. Les résultats d'une étude par microscopie confocale ont été obtenus sur des résines modifiées², ces résultats indiquent que les groupes terminaux se trouvent près de la surface dans une région d'environ 5 μm de profondeur. McAlpine et ses collaborateurs² ont trouvé que les résines de type TentaGel™ ont une structure laminée avec des groupes terminaux qui sont près de la surface. Les résultats PAS obtenus sont interprétés avec ce modèle pour mieux les comprendre. Ce travail comprend plusieurs éléments: trouver la meilleure façon d'élucider les informations des données obtenues avec les expériences DSP, confirmer que les laminées sphériques se comportent de la même façon qu'une surface laminée, et élucider les structures fines des spectres des résines.

III.5.a Profils de profondeur

Le profil de la résine S Br, Figure III-2, démontre clairement que les signaux qui sont dus au noyau de PS sont atténués plus rapidement que ceux des chaînes PEG. C'est aussi le cas pour la résine S Trt-OH à la Figure III-3. La Figure III-4 qui montre seulement la 9^e harmonique (1.8 kHz) montre seulement les bandes du PEG. Les résultats spectraux indiquent que la couche de PEG est d'environ 5 μm et que les deux polymères sont distincts. La profondeur sondée à 1.8 kHz c'est de l'ordre de 5 μm (pour un polymère standard) une valeur qui s'accorde bien avec les résultats de microscopie confocale².

Les angles de déphasage des bandes caractéristiques des couches dans ces résines concordent. La Figure III-5 démontre clairement une séparation de 20° entre les premiers signaux de la surface et les signaux du noyau pour la résine S Br. L'attribution de ses bandes est présentée dans le Tableau III-3, le retard entre les signaux du PEG et les signaux du PS confirme une ségrégation microscopique entre ces deux polymères.

Les résultats pour la résine S Trt-OH, présentés à la Figure III-3 et le Tableau III-4, sont très similaires aux résultats pour la résine S Br. Le décalage des angles de déphasage est un peu

moins large, 18° ou 19° , mais les résultats qui sont surprenants sont les angles de déphasage des groupes terminaux. D'après les résultats de McAlpine², l'angle de déphasage attendu pour les bandes du groupement réactif sera intermédiaire aux angles du PEG et du PS ou une valeur proche de celui du PEG. Un tel résultat indiquera que les groupes terminaux sont répartis de façon aléatoire dans la couche de PEG avec une majorité dans la région de la surface. Les résultats obtenus montrent clairement les angles de déphasage très proches de ceux des bandes de PS, ce qui peut indiquer une affinité chimique entre le groupe terminal et le PS.



Figure III-13 : Deux projections d'une configuration possible du groupe terminal de la résine Trt-OH avec une unité $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, les atomes d'oxygène sont représentés en rouges.

Une étude conformationnelle du groupement réactif utilisant le logiciel de modélisation 3D SYMAPPSTM de Bio-Rad Laboratories est présentée à la Figure III-13. Ce logiciel utilise les longueurs de liaisons standards et un modèle très simple de l'encombrement stérique pour calculer la configuration 3D d'une molécule. La figure montre clairement que la chaîne PEG et le groupe terminal à l'extrémité ont des caractères d'hydrophilicité très différents. La chaîne avec ces groupes $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ sera beaucoup plus hydrophile que le groupe Trt-OH. Le groupe Trt-OH préférera le milieu hydrophobe proche du noyau PS. Dans le cas de la résine TentaGelTM S Trt-OH les groupes terminaux sont tous le plus près possible de la couche de PS.

III.5.b Corrélations

L'analyse des spectres de corrélations est plus difficile que celle des angles de déphasage ou de profils de profondeur. Les motifs de corrélations sont très importants ainsi que les

informations déjà connues. L'analyse qui suit sera effectuée étape par étape pour terminer avec une attribution complète des éléments spectraux.

La Figure III-9 montre que toutes les bandes sont corrélées sur la diagonale et hors diagonale. C'est aussi le cas avec la Figure III-11. Les corrélations synchrones n'apportent aucune information supplémentaire au modèle proposé jusqu'à ce point. Les corrélations asynchrones devraient être une meilleure source d'informations qui affecteront le modèle.

La Figure III-10 contient l'information nécessaire pour classifier l'origine spatiale des bandes importantes. Quelques modes sont déjà identifiés à partir des résultats d'angle de déphasage, les modes de balancement méthylènes du PEG (1343 cm^{-1} et 1280 cm^{-1}) et l'étirement C-C d'anneaux aromatiques de PS (1600 cm^{-1}). Les corrélations asynchrones se font entre les modes qui n'ont pas une profondeur similaire. Les bandes qui sont corrélées avec un des modes du PEG sont les bandes du PS et vis-versa. Le choix d'un des modes déjà identifiés permet l'identification des autres modes du PS et PEG.

Tableau III-5: Corrélations asynchrones avec la mode de balancement CH_2 de la chaîne PEG et la mode de déformation CH_2 du PS dans la résine TentaGel™ S Br

Pic (cm^{-1})	Corrélation avec		Couche
	1280 cm^{-1} ?	1466 cm^{-1} ?	
1600	Oui	Non	PS
1583	Oui	Non	PS
1491	Oui	Non	PS
1466	Oui	-	PS
1453	Oui	Non	PS
1441	Non	Oui	PEG
1413	Oui	Non	PS
1358	Oui	Non	PS
1343	Non	Oui	PEG
1280	-	Oui	PEG
1241	Oui	Non	PS
1146	Oui	Oui	PEG
1114	Oui	Oui	PEG
1035	Oui	Oui	PS
963	Oui	Non	PS
950	Oui	Non	PS
843	Oui	Non	PS

Les pics qui sont identifiés à partir des données de corrélations asynchrones nous permettent d'approfondir les attributions spectrales faites au Tableau III-1.

Tableau III-6: Attributions spectrales pour la résine TentaGel™ S Br à partir des corrélations asynchrones

Pic (cm ⁻¹)	Attribution
3415	
3101	Étirement Ar-H (PS)
3081	Étirement Ar-H (PS)
3058	Étirement Ar-H (PS)
3025	Étirement Ar-H (PS)
3001	Étirement Ar-H (PS)
2943(sh)	Étirement CH ₂ asymétrique (PEG)
2925(sh)	Étirement CH ₂ asymétrique (PS)
2856(sh)	Étirement CH ₂ symétrique (PS)
2810(sh)	Étirement CH ₂ symétrique (PEG)
2740	Résonance de Fermi CH ₂ déformation (1466 cm ⁻¹) + balancement CH ₂ (1280 cm ⁻¹)
2695	Résonance de Fermi 2× balancements CH ₂ (2×1343 cm ⁻¹) Et/ou balancement [-CH ₂ -O-] _n (1358 cm ⁻¹) + balancement CH ₂ (1343 cm ⁻¹)
1600	Étirements des quadrants aromatiques
1583	Étirement d'anneau aromatique
1491	Étirement d'anneau aromatique
1466	CH ₂ déformation (PS)
1453	CH ₂ déformation (PS)
1441	CH ₂ déformation (PEG)
1413	Étirement du cycle aromatique
1358	Balancement CH ₂ (PS)
1343	Balancement [-CH ₂ -O-] _n (PEG)
1280	Balancement CH ₂ (PEG)
1241	Balancement CH ₂ (PS)
1146	Étirement -CH ₂ -O-CH ₂ - asymétrique (PEG)
1114	Étirement -CH ₂ -O-CH ₂ - symétrique (PEG)
1035(sh)	Repliement d'anneau aromatique
963	Balancement Ar-H aromatique monosubstitué (PS)
950	Balancement Ar-H monosubstitué (PS)
843	Balancement Ar-H monosubstitué (PS)

L'idée que certains pics corrélerent entre eux et que ces corrélations indiquent la profondeur des matériaux dont ils font partie est montrée aux Figure III-7 et Figure III-8. Ces figures montrent les corrélations entre les pics avec la variation de fréquence de modulation. Les motifs des corrélations des différents pics indiquent à laquelle des composantes cela appartient.

La Figure III-7 montre deux pics majeurs entre 1300 et 1200 cm^{-1} , celui à 1281 cm^{-1} qui est attribué au PEG et celui à 1241 cm^{-1} qui est attribué au PS d'après le Tableau III-5. Les corrélations pour ces deux pics montrent deux motifs distincts. Un survol rapide des autres pics dans le spectre indique qu'un des deux motifs s'applique pour chacun des pics qui ne sont pas saturés. Il est clair que les bandes entre 1180 et 1000 cm^{-1} corrélaient avec toutes les autres bandes dans le spectre, c'est un artéfact de la saturation photoacoustique.

La Figure III-8 est plus difficile à interpréter, mais permet l'identification des bandes dues aux deux composants majeurs de la résine Trt-OH. Les bandes des groupes terminaux sont plus difficiles à identifier, leur identification se fera un peu plus loin. Encore une fois, il y a deux motifs différents qui nous aideront à identifier les bandes qui font partie des deux couches du laminé. Dans la région entre 1300 et 1400 cm^{-1} il y a deux pics qui ont le même motif de corrélation et un troisième qui a un motif différent. De plus, la bande de 1280 cm^{-1} , déjà attribué, se trouve très proche de cette région. Une comparaison montre que les deux pics à 1348 et 1325 cm^{-1} ont le même motif que le mode 1280 cm^{-1} et ils sont des pics du PEG, l'autre dans cette région à 1359 cm^{-1} est un pic de PS. Les autres pics possèdent un de ces deux motifs de corrélation qui les sépare entre le noyau de PS et la couche de PEG à la surface.

La Figure III-12 nous permet de continuer l'identification des bandes PEG, PS et du groupement terminal pour la résine Trt-OH. Les corrélations dans ce cas ne sont pas aussi simples à voir. Mais encore une fois, quelques bandes sont déjà identifiées à partir des angles de déphasage et des corrélations dans la Figure III-8 précédente. Les deux pics majeurs dans la région de 1400 à 1500 cm^{-1} (1453 cm^{-1} et 1492 cm^{-1}) offrent les motifs plus simples à distinguer. Celui à 1453 cm^{-1} montre un motif similaire à celui du pic à 1280 cm^{-1} , un pic qui est attribué au PEG. L'autre à 1492 cm^{-1} montre un motif différent, son attribution est compliquée par le fait que la bande à 1453 cm^{-1} contient deux pics distincts avec des motifs très similaires. Ce deuxième pic se trouve à 1462 cm^{-1} une position trop rapprochée pour la distinguer du pic à 1453 cm^{-1} .

Tableau III-7: Corrélations asynchrones avec la mode de balancement CH₂ de la chaîne PEG et la mode d'étirement des anneaux aromatiques du PS dans la résine TentaGel™ S Trt-OH

Pic (cm ⁻¹)	Corrélation avec		Couche
	1281 cm ⁻¹ ?	1492 cm ⁻¹ ?	
1660	Oui	Non	PS
1642	Oui	Non	PS
1602	Oui	Non	PS
1599	Oui	Non	PS
1537	Oui	Non	PS
1492	Oui	-	PS
1462	Non	Oui	PEG
1453	Non	Oui	PEG
1359(sh)	Oui	Non	PS
1348	Non	Oui	PEG
1325	Non	Oui	PEG
1298	Oui	Non	PS
1281	-	Oui	PEG
1246	Oui	Non	PS
1152	Oui	Oui	PS
1114	Oui	Oui	PS
1062(sh)	Oui	Oui	PS
1037	Oui	Oui	PS
992	Oui	Non	PS
945	Oui	Non	PS
910(sh)	Oui	Non	PS
862	Oui	Non	PS
845	Oui	Non	PS

Un des modes qui est attribué au groupe terminal est l'étirement du carbonyle à 1660 cm⁻¹. Son motif de corrélation est très similaire à celui du pic à 1492 cm⁻¹, qui est maintenant identifié comme un des modes du PS. Ce résultat confirme les informations que les angles de déphasage indiquaient. Les groupes terminaux ont une affinité pour l'environnement dans le noyau de PS plutôt que celui dans la couche de PEG.

Tableau III-8: Attributions spectrales pour la résine TentaGel S Trt-OH à partir des corrélations asynchrones

Pic (cm ⁻¹)	Attribution
3378	Étirement -OH (liaison d'hydrogène)
3101(sh)	Étirement Ar-H
3080	Étirement Ar-H
3057	Étirement Ar-H
3025	Étirement Ar-H
3001(sh)	Étirement Ar-H
2954	Étirement CH ₂ asymétrique (PEG)
2927	Étirement CH ₂ asymétrique (PS)
2881	Étirement CH ₂ symétrique (PS)
2820	Étirement CH ₂ symétrique (PEG)
2740	Résonance de Fermi CH ₂ déformation (1466 cm ⁻¹) + balancement CH ₂ (1280 cm ⁻¹)
2698	Résonance de Fermi 2× balancements CH ₂ (2×1343 cm ⁻¹) Et/ou balancement [-CH ₂ -O-] _n (1358 cm ⁻¹) + balancement CH ₂ (1343 cm ⁻¹)
1660	Étirement C=O (cétone conjuguée)
1642	Étirement C=O (cétone conjuguée)
1602	C-C aromatique (PS et phényle cétone)
1599	C-C aromatique (PS et phényle cétone)
1537	Étirement d'anneau aromatique (phényle cétone)
1492	Étirement d'anneau aromatique (PS)
1462	CH ₂ déformation (PEG)
1453	CH ₂ déformation (PEG)
1359(sh)	Balancement CH ₂ (PS)
1348	Balancement [-CH ₂ -O] (PEG)
1325	
1298	Étirement C-C du phényle cétone
1281	Balancement CH ₂ (PEG)
1246	Balancement CH ₂ (PS)
1152	Étirement -CH ₂ -O-CH ₂ - asymétrique (PEG)
1114	Étirement -CH ₂ -O-CH ₂ - symétrique (PEG)
1062(sh)	Repliement d'anneau aromatique
1037	Repliement d'anneau aromatique
992	Étirement d'anneau aromatique
945	Balancement Ar-H monosubstitué (PS)
910(sh)	Balancement hors-plan Ar-H (PS)
862	Balancement hors-plan Ar-H (Trt-OH)
845	Balancement Ar-H monosubstitué (PS)

Les informations fournies par les angles de déphasage et les spectres de corrélation asynchrones nous permettent d'attribuer les pics aux deux phases de la structure laminée, le noyau de PS et la couche de PEG à la surface. Les spectres de corrélation nous permettent aussi d'élucider les bandes qui sont superposées. Il est maintenant possible d'effectuer une attribution spectrale plus complète pour les deux résines laminées.

III.5.c Les présentations des données 2D IR

La forme sous laquelle les données sont représentées est un des éléments les plus importants pour en tirer de l'information d'une expérience. La présentation est de plus en plus importante lorsque les données sont d'une nature abstraite ou complexe. Les surfaces 3D mettent l'emphase aux corrélations les plus fortes et cachent les détails fins. Ils présentent mieux les variations positives et négatives dans les corrélations. Les projections 2D permettent les détails fins et les corrélations subtiles, mais diminuent l'importance de la magnitude des corrélations.

Les spectres 2D qui se trouvent dans la littérature sont souvent du style contours et représentent très bien les corrélations abruptes et les détails fins. Cette projection montre difficilement les directions des corrélations, un détail très important dans le cas des spectres asynchrones. Les surfaces 3D sont aussi représentées dans la littérature, mais cette projection sert comme image et les informations qui y sont contenues se trouvent ailleurs. Le choix des projections qui s'est fait dans le cas du travail présent est une combinaison des points forts de ces deux projections. Une projection topographique qui montre les corrélations importantes et subtiles et les projections 3D en encart qui montrent les tendances grossières ou donnent une idée de l'échelle des couleurs.

III.5.d Intérêt analytique

L'application analytique de la spectroscopie photoacoustique en synthèse organique à l'état solide est potentiellement très utile, complémentaire au RMN d'état solide et plus simple que les techniques infrarouges de transmission ou réflexion nécessitant une étape de préparation d'échantillon longue. Les expériences de DSP sont trop longues pour suivre les étapes d'une réaction in situ. Les expériences de balayage continu sont moins longues et une soustraction

simple indiquera si la réaction a fonctionné comme prévu. Une expérience de DSP est une façon de caractériser le produit final avec une seule expérience. Une combinaison d'analyse 2D IR, soustraction spectrale et profil de profondeur permettent l'identification du spectre infrarouge du produit greffé à la résine.

Un des intérêts à utiliser la spectroscopie photoacoustique pour analyser les supports solides est la possibilité d'utiliser les spectres obtenus pour caractériser les réactions sans les enlever de la résine. Cette technique nécessite des changements spectraux qui sont observables. Des travaux semblables ont déjà été faits en collaboration avec le professeur Lubell¹. En principe, il est possible d'utiliser une combinaison de soustractions spectrales et 2D IR pour séparer le spectre des produits de réaction du spectre de la résine. Une expérience préliminaire est une soustraction spectrale de la résine aminométhyle polystyrène, un spectre similaire à celui du noyau, du spectre de la résine TentaGel™ S Trt-OH. La Figure III-14 montre qu'une soustraction spectrale des données d'expérience DSP donne des résultats intéressants. Les bandes du PEG dans la région d'empreintes qui ont été suivies jusqu'à maintenant sont encore identifiables et les étirements C-H méthylènes sont maintenant identifiables vers 2941 cm^{-1} et 2817 cm^{-1} .

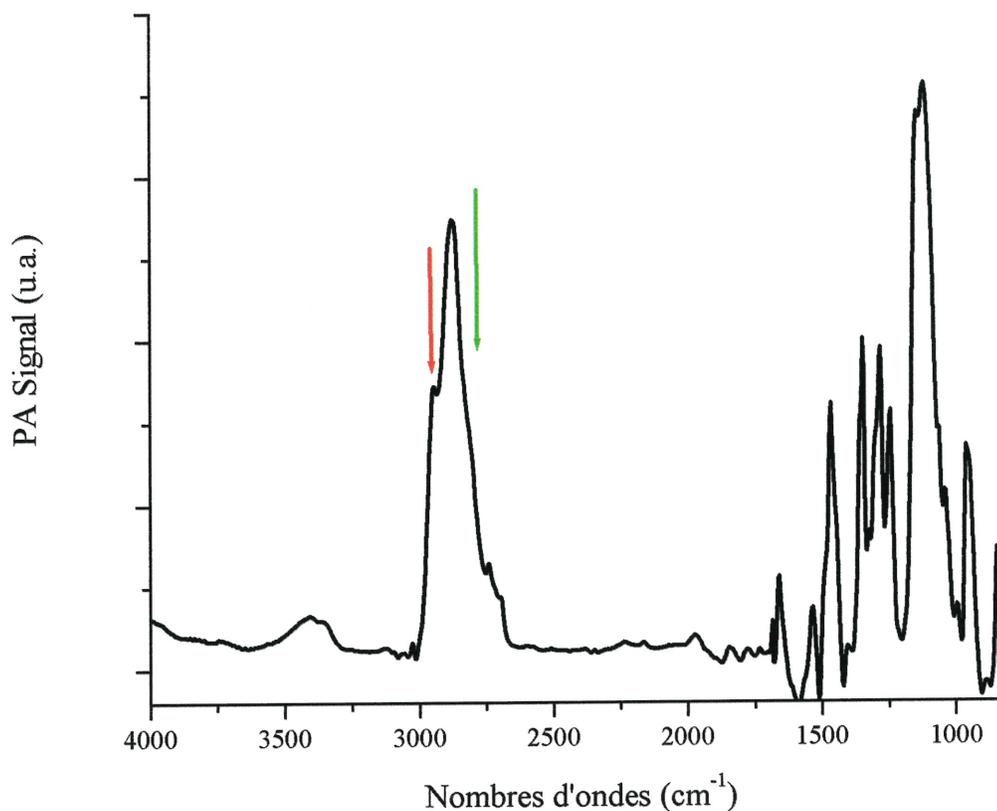


Figure III-14: Soustraction spectrale de la résine aminométhyle polystyrène de la résine TentaGel™ S Trt-OH

III.6 Conclusions

Les techniques infrarouges sont très sensibles à la structure moléculaire. De plus en plus, ces techniques sont utilisées pour étudier des matériaux avec des microstructures complexes. Les techniques DSP et photoacoustiques sont idéales pour l'étude de ces matériaux. Cela permet de sonder des tranches à profondeur définie dans les matériaux. Les techniques de corrélation infrarouge sont un outil qui nous permet de tirer le maximum d'informations possible des analyses de matériaux.

Les études présentées dans ce chapitre montrent la puissance et la sensibilité des techniques DSP en analyse des matériaux. Les profils de profondeur à fréquence variable en combinaison avec les angles de déphasage nous permettent de confirmer la structure laminée des résines

TentaGel™. Ces résultats indiquent aussi que les groupes terminaux, dans le cas de la résine Trt-OH, se regroupent près du noyau PS et ne sont pas distribués aléatoirement dans la région de la couche de PEG comme prévu. Les spectres de corrélation nous ont permis de compléter l'attribution des pics entre les deux phases du laminé et d'élucider des attributions spectrales complètes pour les résines.

III.7 Références

- 1) Gosselin, F.; Dizenzo, M.; Ellis, T. H.; Lubell, W. D. *Journal of Organic Chemistry* **1996**, *61*, 7980-7981.
- 2) McAlpine, S. R.; Schreiber, S. L. *Chemistry: A European Journal* **1999**, *5*, 3528-3532.
- 3) McAlpine, S. R.; Lindsley, C. W.; Hodges, J. C.; Leonard, D. M.; Filzen, G. F. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2001**, *3*, 1-5.
- 4) Noda, I. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 8116-8118.
- 5) Noda, I. *Applied Spectroscopy* **1990**, *44*, 550-561.
- 6) Palmer, R. A.; Manning, C. J.; Chao, J. L.; Noda, I.; Dowery, A. E.; Marcott, C. *Applied Spectroscopy* **1991**, *45*, 12-17.
- 7) Pézolet, M.; Pellerin, C.; Prud'homme, R. E.; Buffeteau, T. *Vibrational Spectroscopy* **1998**, *18*, 103-110.
- 8) Noda, I. *Applied Spectroscopy* **1993**, *47*, 1329-1336.
- 9) Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; 3rd ed.; Academic Press: New York, 1990.

Chapitre IV. Conclusion

Deux sortes de spectroscopie vibrationnelle, la spectroscopie photoacoustique et la spectroscopie Raman ont été utilisées pour étudier des matériaux polymériques. Ils s'agit de deux méthodes spectroscopiques qui sont capables d'élucider les distributions microscopiques des fonctions chimiques dans une large gamme de matériaux avec un minimum de préparation d'échantillon. Le microscope Raman permet une résolution spatiale très élevée pour une technique spectroscopique, de l'ordre d'un micron pour les trois axes XYZ, ce qui permet l'étude de la distribution microscopique des fonctions chimiques dans les matériaux composites. Ensemble, ces deux instruments permettent l'analyse d'une grande variété d'échantillons solides ou liquides, opaques ou clairs, homogènes ou inhomogènes avec un minimum de préparation d'échantillon.

Un des projets à l'étude pour ce travail est le matériau Cyclotene 3022 (BCB) de Dow. Ce matériau était un candidat pour l'implantation comme matériau diélectrique dans les nouvelles puces. Les propriétés d'interface sont davantage très importantes pour cette sorte d'utilisation. L'importance est mise sur les propriétés d'adhésion des métaux et la diffusion des métaux dans le matériau. Le mécanisme de la réaction de polymérisation et la composition à l'interface du matériau sont des propriétés très importantes, idéales pour les techniques de spectroscopie vibrationnelle. Le BCB est un polymère réticulé avec un caractère aromatique très fort.

Les résultats obtenus indiquent que l'adhésion très faible entre le cuivre et le BCB est une conséquence du caractère aromatique. La structure chimique finale du polymère est très uniforme et il n'y a aucun cheminement réactionnel supplémentaire possible lors du recuit.

L'autre projet étudié lors de ce travail porte sur les résines laminées de la marque TentaGel™. Des résines de ce genre sont utilisées davantage dans la synthèse des peptides. L'étude des surfaces laminées est une des applications pour laquelle la spectroscopie photoacoustique est idéale, mais elle est utilisée très rarement pour l'étude des échantillons finement divisés. En théorie, les mêmes modèles unidimensionnels utilisés dans le cas des surfaces laminées sont aussi valables pour ces échantillons, mais il y a peu d'études avec ce type d'échantillon. Les

résines TentaGel™ sont de très bons candidats de système modèle pour évaluer cette hypothèse.

L'utilisation des angles de déphasage avec les profils de profondeur photoacoustiques (à fréquence variable) et les corrélations 2D nous ont permis d'identifier l'origine de toutes les bandes présentes dans les spectres infrarouges. La spectroscopie photoacoustique nous confirme deux choses: les modèles laminés pour une surface sont utilisables avec des matériaux finement divisés et ces modèles sont très puissants dans l'étude des composantes d'un échantillon laminé. Le profil de profondeur avec DSP est une technique très puissante pour la caractérisation infrarouge des produits réactionnels sur ces résines. Un profil de profondeur grossier avec le balayage continu serait une technique analytique pour vérifier les produits d'une réaction avec ces résines. Lors de ces travaux, différentes méthodes de présentation des informations relatives aux algorithmes de corrélation ont été essayées. Ces analyses nous montrent que les corrélations synchrones ne sont pas très utilisables dans l'analyse des matériaux complexes, les bandes sont toutes corrélées et ce type de présentation ne nous apporte aucune information supplémentaire. En général, les corrélations asynchrones sont plus utiles dans l'analyse des matériaux.

Ces travaux permettent d'obtenir des conclusions générales à propos de la microspectroscopie Raman et le PA-FTIR. Il y a quelques inconvénients qui entrebalancent les gains en résolution spatiale de l'effet confocal en Raman. L'effet Raman est très faible et il est possible que les puissances de laser nécessaires pour capter un signal puissent nuire à l'échantillon sous étude. Ce problème est souvent présent avec les échantillons polymériques ou biologiques. Ces types d'échantillons présentent une deuxième source d'interférence importante, la fluorescence qui peut cacher le signal de l'effet Raman avec un bruit de fond très élevé.

Le PA-FTIR avec PhM et DSP est l'autre technique utilisée lors de ce travail. Un avantage pour le PA-FTIR c'est la quantité d'informations contenues dans les données, mais ces informations sont difficiles d'accès. Pendant ces travaux, un procédé général d'analyse des données DSP a été développé. La première étape est une comparaison entre le spectre pris à la fréquence de modulation la plus élevée et la plus basse, qui sont respectivement les spectres de

la surface et du volume du matériau à l'étude. Quelques bandes devraient être visiblement différentes dans les deux spectres. Un survol des spectres des harmoniques devraient montrer des bandes qui diminuent en intensité relativement plus rapidement que d'autres, ces bandes sont d'origine plus profonde que les autres. L'angle de déphasage est la deuxième confirmation de l'origine des modes: les modes qui ont l'angle de déphasage le plus faible sont plus proches à la surface. Finalement, l'analyse des spectres de corrélation peut séparer les composantes individuelles du matériau. Les corrélations les plus utiles sont les corrélations asynchrones qui permettent le raffinement des pics composés dans le spectre du matériau.

IV.1 Travaux futurs

Les travaux effectués sur les résines sont encore préliminaires, mais prometteurs. En particulier, des expériences avec un produit réactionnel greffé aux résines seront nécessaires. Le meilleur test sera un peptide ou polypeptide ayant une bande dans une région peu encombrée; la bande Amide I ($\sim 1660-1600 \text{ cm}^{-1}$) se situe dans une région plus ou moins vide dans les spectres des résines utilisés.

L'utilisation du microscope infrarouge a aussi le potentiel pour l'étude des résines laminées TentaGel™. Les microscopes infrarouges et Raman confocal permettent la cartographie des surfaces. Si les sphères de la résine sont découpées pour voir la section intérieure, cela peut confirmer les résultats PA-FTIR rapportés ici. Cette confirmation nécessite une résolution spatiale la plus élevée possible. Un défi qui a deux solutions: l'utilisation des détecteurs IR en 2D ou l'utilisation d'un synchrotron comme source de lumière hautement parallèle et très brillante. Ces deux méthodes produisent la résolution à la limite de diffraction de la lumière IR. Le projet envisagé utiliserait ces deux méthodes ensemble.

Il y a aussi d'autres types d'expériences que notre laboratoire aimerait effectuer. Le microscope Raman permet des expériences d'imagerie en complément à la cartographie confocale. Le système permet aussi des expériences à température variable avec la platine dédiée à ces expériences. Cet accessoire permettrait l'étude de transitions vitreuses et autres dans les polymères et les matériaux solides qui montrent plusieurs phases solides et semi-

solides. Les algorithmes de corrélation qui sont utilisés ici pour faire la 2D IR sont aussi applicables pour les spectres Raman. Ces algorithmes seraient potentiellement très utiles dans le domaine d'étude de matériau.

Le spectromètre infrarouge qui utilise les algorithmes DSP pourrait simplifier les expériences d'IRRAS. L'utilisation d'un cristal qui module la polarisation de lumière à une fréquence fixe et les algorithmes de DSP permettent l'utilisation de la lumière infrarouge polarisée afin d'effectuer les expériences de dichroïsme linéaire et circulaire. Ces mêmes algorithmes permettent l'utilisation des règles de sélection à l'interface afin d'utiliser la lumière polarisée parallèle et perpendiculaire d'un miroir afin de simplifier les expériences d'IRRAS et permettent la détection des monocouches. Finalement, nous aimerions effectuer une comparaison des capacités des deux méthodes de profil de profondeur: le Raman confocal et la spectroscopie photoacoustique. Spécifiquement, l'utilisation des méthodes de corrélation multidimensionnelle avec la spectroscopie Raman pour coupler plusieurs axes spectroscopiques serait la bienvenue, comme le fait maintenant la spectroscopie RMN avec plusieurs noyaux. La méthode de corrélation générale utilisée lors de ces études représente la possibilité de coupler plusieurs sortes de spectroscopie pour l'étude des matériaux, une possibilité très puissante pour l'analyse spectroscopique des matériaux.