



HAL
open science

Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable

Nicolas Delorme

► **To cite this version:**

Nicolas Delorme. Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable. Matière Condensée [cond-mat]. Université du Maine, 2004. Français. NNT: . tel-00007804

HAL Id: tel-00007804

<https://theses.hal.science/tel-00007804>

Submitted on 17 Dec 2004

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DU MAINE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

Spécialité : Chimie et Physico-chimie des polymères

par

Nicolas DELORME

**Elaboration de surfaces à mouillabilité
photo-contrôlable**

Soutenue le 16 Juillet 2004, devant le jury composé de :

J-F. BARDEAU	Chargé de recherche, LPEC – Le Mans	
B. CHARLEUX	Professeur, LCM – Paris	Rapporteur
J. DAILLANT	Ingénieur CEA, SCM LIONS – Gif sur Yvette	
F. PONCIN-EPAILLARD	Chargée de recherche, PCI – Le Mans	
F. RONDELEZ	Directeur de recherche, Institut Curie – Paris	
P. TABELING	Directeur de recherche, MMN ESPCI – Paris	Rapporteur

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces (UMR 6120) et du Laboratoire de l'Etat Condensé (UMR 6087) de l'Université du Maine, dans le cadre d'une bourse de thèse du Ministère de la Recherche et de la Technologie.

Je suis très reconnaissant à Madame Bernadette CHARLEUX, Professeur au laboratoire Chimie Macromoléculaire (Paris) et à Patrick TABELING, Directeur de Recherche au MMN-ESPCI (Paris) d'avoir accepté d'examiner ce travail en tant que rapporteurs ainsi que Monsieur Francis RONDELEZ, Directeur de Recherche à l'Institut Curie (Paris) pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Jean DAILLANT, Ingénieur CEA au laboratoire SCM LIONS (Gif sur Yvette) pour avoir aimablement accepté d'être membre du jury de thèse et pour m'avoir ouvert les portes du post-doc.

Je suis reconnaissant à Madame Fabienne PONCIN-EPAILLARD, Chargée de Recherche au laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces ainsi qu'à Monsieur Alain BULOUE, Professeur au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé de m'avoir accueilli dans leurs équipes respectives.

Je tiens plus particulièrement à remercier Jean François BARDEAU, Chargé de Recherche au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé pour sa disponibilité et son « appétit scientifique » qui ont largement participé au bon déroulement de ce travail . J'ai apprécié la relation professionnelle qui est devenue au fil du temps, je le crois, également amicale.

Je suis reconnaissant à Monsieur Alain GIBAUD, Professeur au Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé, pour sa disponibilité et ses explications concernant la réflectivité des rayons X. Je tiens aussi à remercier Monsieur Jean François TASSIN, Professeur au laboratoire Polymères, Colloïdes et Interfaces, sans qui je n'aurais certainement pas eu de bourse de thèse et donc pas pu mener ce travail à bien.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres des laboratoires PCI et LPEC et plus particulièrement à Gérard GUEVELOU, Gilles RIPAUT, Anita

LOISEAU dit « Mama Corsica », Danielle CHOPLIN « éleveuse de champions », Jeannette LEMOINE, Jean-Luc MONEGER et Martine JEAN pour leur disponibilité.

Ces quatre années m'ont permis de rencontrer des collègues thésards qui sont désormais devenus des amis, je me devais de les remercier pour la bonne ambiance qu'ils ont su instaurer au sein du laboratoire .

Je commencerai par les plus anciens qui nous ont déjà quitté: Nico Médard, Mamie & Jeckel (qui a lâchement abandonné Heckel), Carole la grande, Arnaud et Maggy du LPEC.

Je n'oublierai pas ceux qui vont soutenir leur thèse très prochainement (un petit effort c'est bientôt fini !) : Couette (pardon Natacha il faut que je sois gentil si je veux être invité au mariage), Maud (la terreur des comptoirs), Karine (chez qui j'ai testé mes talents d'électricien : désolé pour le disjoncteur et d'informaticien : je sais ça plante toujours...) et bien-sûr les deux playboys (si ça continue on va devoir organiser un voyage en Russie...): Matthieu (dit « la poisse ») et Anthony The bird qui va devoir se mettre à l'humour scientifique s'il veut survivre pendant deux ans...

Je remercie également les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu : ma maman bien entendu, mais aussi Mère Grand et ma sœur Chloé. Je n'oublie pas non plus la future belle famille...Annick, Didier et Sébastien.

Enfin mes pensées les plus tendres vont à Séverine ma prof préférée qui m'a toujours soutenu et qui a su me supporter pendant la rédaction de ce manuscrit. C'est avec plaisir que je lui dédie cette thèse.

Table des matières

<u>Introduction générale</u>	1
<u>Chapitre I</u> : Photo-contrôle des propriétés de composés azoïques associés aux matériaux polymère.....	5
Introduction	6
I-1 Structure et propriétés des composés azoïques	8
I-1.1 Structure des composés azoïques.....	8
I-1.2 Propriétés optiques des composés azoïques.....	9
I-2 Classification des composés azoïques	10
I-3 Mécanisme d'isomérisation des composés azoïques	13
I-3.1 Isomérisation photochimique.....	13
I-3.1.1 Molécules type azobenzène	15
I-3.1.2 Molécules type amino-azobenzène et push-pull.....	26
I-3.2 Isomérisation thermique.....	28
I-4 Isomérisation des composés azoïques dans les polymères	31
I-4.1 Composés azoïques introduits dans une matrice polymère.....	32
I-4.2 Azo-polymère avec groupes en chaînes pendantes et en chaîne principale.....	32
I-4.2.1 Photo-isomérisation <i>trans</i> → <i>cis</i>	32
I-4.2.2 Isomérisation thermique <i>cis</i> → <i>trans</i>	33
I-5 Propriétés des azo-polymères	35
I-5.1 Anisotropie photo-induite.....	35
I-5.2 Formation photo-induite de réseau de diffraction.....	37
I-5.3 Azo-polymère ayant des propriétés en optique non linéaire.....	41
I-5.4 Photo-contrôle des propriétés de mouillabilité.....	43
Conclusion	44
Bibliographie	45
<u>Chapitre II</u> : Elaboration d'une surface polymère à mouillabilité photo-contrôlable.....	48
Introduction	49
II-1 Choix des réactifs	50
II-1.1 La surface polymère.....	50
II-1.2 Le composé azoïque.....	51

II-1.2.1	<i>Caractérisation du DO3</i>	52
II-1.2.2	<i>Caractérisation du ABCOCl</i>	53
II-1.3	Le gaz plasmagène.....	54
II.2	Fonctionnalisation par plasma froid de la surface du matériau polymère	55
II-2.1	Optimisation des conditions expérimentales du traitement plasma.....	55
II-3	Dosage des fonctions chimiques introduites sur la surface du film polymère par le traitement plasma CO₂	58
II-4	Greffage du composé de type push-pull (DO3) sur la surface polymère	61
II-4.1	Réaction de greffage.....	62
II-4.2	Caractérisation de la réaction de greffage.....	62
II-4.2.1	<i>Caractérisation de la réaction d'activation de la surface par spectroscopie infrarouge et par la mesure des angles de contact</i>	62
II-4.2.2	<i>Caractérisation de la réaction de greffage du DO3 par micro-spectrométrie Raman confocale et XPS</i>	63
II-4.3	Etude de l'isomérisation du DO3 en solution.....	68
II-4.4	Etude de la variation de la mouillabilité en fonction de l'irradiation de la surface greffée par le DO3.....	70
II-4.3	Effet de l'irradiation sur les molécules diffusées dans le cœur du matériau.....	72
II-4.3.1	<i>Etude de l'isomérisation des molécules de DO3 diffusées</i>	72
II-4.3.2	<i>Influence de l'isomérisation des molécules de DO3 diffusées sur la morphologie de la surface du matériau</i>	74
II-5	Greffage du composé de type azobenzène (ABCOCl) sur la surface polymère	76
II-5.1	Réaction de greffage du ABCOCl sur la surface polymère.....	76
II-5.2	Caractérisation de la réaction de greffage du ABCOCl sur la surface polymère.....	77
II-5.3	Etude de l'isomérisation du ABCOCl en solution.....	80
II-5.4	Etude des variations de mouillabilité de la surface greffée par le ABCOCl.....	82
II-5.5	Etude de l'isomérisation des molécules de ABCOCl diffusées.....	83
Conclusion	85
Bibliographie	85
Chapitre III	: Elaboration d'une surface silicium à mouillabilité photo-	
	contrôlable	88
Introduction	89

III-1. Synthèse d'une surface silicium à mouillabilité photo-contrôlable par la technique des plasmas froids	90
III-1.1 Préparation du substrat.....	90
III-1.2 Silanisation des substrats par l'octadécyltrichlorosilane (OTS)	92
<i>III-1.2.1 Principe</i>	92
<i>III-1.2.2 Influence de la nature du solvant sur la silanisation du silicium par l'OTS</i>	95
III-1.3 Fonctionnalisation de la mono-couche d'OTS par plasmas froids.....	99
<i>III-1.3.1 Principe</i>	99
<i>III-1.3.2 Etude de la fonctionnalisation de la couche d'OTS par le traitement plasma CO₂</i>	101
<i>III-1.3.3 Etude de la dégradation de la couche d'OTS</i>	105
III-1.4 Greffage d'une deuxième couche d'OTS sur la couche d'OTS fonctionnalisée par plasma CO ₂	107
III-1.5 Fixation du composé azoïque.....	108
III-2 Elaboration d'une surface silicium sur laquelle est greffée une couche de chromophores	111
III-2.1 Synthèse d'un azo-silane et silanisation de la surface silicium.....	111
<i>III-2.1.1 Choix du silane</i>	111
<i>III-2.1.2 Choix du composé azoïque</i>	112
<i>III-2.1.3 Réaction de couplage entre le silane et le composé azoïque : synthèse du DRI-silane</i>	113
<i>III-2.1.4 Fixation du DRI-silane sur le silicium</i>	115
<i>III-2.1.5 Etude des paramètres du photo-contrôle de l'isomérisation du DRI-silane</i>	120
<i>III-2.1.6 Etude du photo-contrôle de la mouillabilité d'une surface silicium sur laquelle est fixée une couche de DRI-silane</i>	122
III-2.2 Silanisation préalable de la surface siliciée et fixation du composé azoïque.....	123
<i>III-2.2.1 Choix des réactifs</i>	123
<i>III-2.2.2 Synthèse et caractérisation du ABOH</i>	124
<i>III-2.2.3 Optimisation de la réaction de silanisation par le TESPI</i>	126
<i>III-2.2.4 Greffage des molécules de ABOH sur la surface siliciée silanisée par le TESPI</i>	132
<i>III-2.2.5 Etude des paramètres contrôlant l'isomérisation du ABOH</i>	135
<i>III-2.2.6 Etude de la variation de l'épaisseur de la mono-couche de ABOH en fonction de l'irradiation</i>	136

III-2.2.7 Etude du photo-contrôle de la mouillabilité de la surface sur laquelle est greffée le ABOH.....	139
Conclusion	141
Bibliographie	142
Chapitre IV : Etude du photo-contrôle de la mouillabilité	145
Introduction	146
IV-1 Surfaces siliciées à mouillabilité photo-contrôlable	146
IV-1.1 Influence de l'organisation des chromophores au sein de la couche greffée sur la surface siliciée sur le photo-contrôle de la mouillabilité.....	147
IV-1.2 Influence de la structure chimique du chromophore sur le photo-contrôle de la mouillabilité.....	150
IV-1.3 Influence de la longueur de la chaîne aliphatique permettant le greffage du chromophore sur le photo-contrôle de la mouillabilité.....	152
IV-1.4 Influence de la nature du chromophore sur le photo-contrôle de la mouillabilité.....	153
IV-1.5 Conclusion.....	153
IV-2 Surfaces polymère à mouillabilité photo-contrôlable	154
IV-2.1 Influence de l'orientation des chromophores.....	156
IV-2.2 Influence des composés azoïques présents dans le cœur du matériau polymère.....	156
IV-2.3 Influence du type de composé azoïque.....	158
IV-2.4 Conclusion.....	159
Bibliographie	159
Conclusion générale	161
Partie Expérimentale	165
I- Synthèse organique	166
I-1 Surfaces polymère.....	166
I-1.1 Fixation du DO3.....	166
I-1.2 Fixation du ABCOCl.....	166
I-2 Surfaces siliciées.....	166
I-2.1 Synthèse du DRI-silane.....	166
I-2.2 Synthèse du ABOH.....	167
I-2.3 Greffage du ABOH sur la surface siliciée silanisée par le TESPI.....	167
II- Appareillage à plasma froids	167
III- Techniques d'analyse de surface	169

III-1 Mesure des angles de contact.....	169
<i>III-1.1 Principe</i>	170
<i>III-1.2 Définition et détermination de l'hystérèse de mouillage</i>	171
<i>III-1.3 Conditions expérimentales</i>	172
III-2 Spectroscopie Infrarouge.....	173
<i>III-2.1 Principe</i>	173
<i>III-2.2 Conditions expérimentales</i>	173
III-3 La spectroscopie des photo-électrons X (XPS)	174
<i>III-3.1 Principe</i>	174
<i>III-3.2 Déconvolution des spectres</i>	174
<i>III-3.3 Effets de charge</i>	175
<i>III-3.4 Conditions expérimentales</i>	175
III-4 Microscopie à force atomique (AFM)	176
<i>III-4.1 Principe</i>	176
<i>III-4.2 Conditions expérimentales</i>	180
III-5 Micro-spectrométrie Raman confocale.....	180
<i>III-5.1 Principe</i>	180
<i>III-5.2 Effet Raman de pré-résonance</i>	180
<i>III-5.3 Conditions expérimentales</i>	181
III-6 Réflectivité des rayons X.....	182
<i>III-6.1 Principe</i>	182
<i>III-6.2 Conditions expérimentales</i>	184
III-7 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	184
III-8 Sources utilisées pour l'irradiation des matériaux.....	184
III-9 Méthode de calcul ab initio des moments dipolaires.....	185
Bibliographie	185
<u>Annexe 1</u>	187
<u>Annexe 2</u>	191
<u>Curriculum Vitae</u>	197

Introduction générale

Le photochromisme est une propriété particulière de certaines molécules, existant sous la forme de deux isomères (*trans* et *cis*), dont la transformation réversible de l'un à l'autre des deux isomères est induite par une excitation lumineuse. La différence de géométrie entre les deux isomères peut alors s'accompagner d'une variation de certaines propriétés telles l'absorbance, l'indice de réfraction ou les constantes diélectriques...

L'incorporation de composés photochromiques dans les matériaux polymère ou les matériaux inorganiques conduit alors à la création de système photo-contrôlables. On peut notamment citer parmi les applications envisageables pour ces matériaux, la mémoire optique ou les interrupteurs photo-optiques.¹⁻⁵

Depuis de nombreuses années, un grand nombre de travaux de recherche ont concerné l'étude des dérivés azobenzène qui, en raison de leur photo-isomérisation *trans*→*cis* réversible et stable pendant de nombreux cycles⁶, sont devenus les composés photochromiques les plus étudiés ces dernières années.⁷

L'association des composés azoïques avec les matériaux polymères a ouvert la voie à la synthèse de nouveaux matériaux aux applications variées.^{4,8-12}

La première partie de cette thèse sera consacrée à une étude bibliographique portant sur l'étude des composés azoïques et de leurs propriétés lorsqu'ils sont associés à un matériau polymère. Après une présentation générale des propriétés physiques et optiques des composés azoïques, cette étude décrit les principaux domaines d'application des composés azobenzène lorsqu'ils sont associés aux matériaux polymère. Parmi ces applications, celle concernant la synthèse de surface à mouillabilité photo-contrôlable nous intéressera plus particulièrement.

En effet, le contrôle de la mouillabilité de la surface de matériaux constitue le sujet de recherche de nombreuses équipes de part ses applications envisageables en micro-fluidique^{13,14,15} ou dans l'adsorption sélective de molécules.¹⁶

Or, le photo-contrôle de l'isomérisation des composés azobenzène s'accompagne d'une variation de la polarité de la molécule¹⁷, ce qui fait des composés azobenzène de sérieux candidats pour la synthèse de surface à mouillabilité photo-contrôlable.^{18,19} Les travaux menés jusqu'ici sur les matériaux polymère ont permis la création de matériaux pour lesquels une variation réversible et photo-contrôlable de la mouillabilité est observée.^{14,16,20}

Cependant, les différentes techniques de préparation consistent, pour la plupart, à la synthèse préalable d'un polymère contenant le composé azoïque.^{14,16} Ce mode de synthèse ne permet donc pas le contrôle de la mouillabilité de matériaux polymère déjà mis en forme.

Le but de notre travail de recherche a donc en partie consisté à la préparation d'une surface à mouillabilité photo-contrôlable sur un film polyoléfine commercial. L'avantage du

processus employé est qu'il est applicable à la plupart des matériaux polyoléfine, qui sont les matériaux polymère les plus utilisés dans le monde. Le second chapitre de ce manuscrit est donc consacré à la synthèse proprement dites de surfaces polymère à mouillabilité photo-contrôlable, ainsi qu'à l'étude du contrôle de leurs propriétés de surface. La voie de préparation utilisée pour fixer les composés azoïques sur l'extrême surface du matériau est tout d'abord explicitée. Une caractérisation précise du matériau est ensuite menée et permet de démontrer que les composés azoïques ne sont fixés que sur l'extrême surface du matériau polymère afin de ne pas modifier les propriétés de cœur du matériau. Enfin, une étude du photo-contrôle de la mouillabilité des surfaces préparées est réalisées.

Les surfaces à mouillabilité photo-contrôlable peuvent également avoir des applications dans les domaines de recherche très récents comme la micro-fluidique ou la micro-électronique.²¹ Actuellement, le matériau le plus utilisé dans ces domaines est le silicium. Ainsi, depuis une dizaine d'années, plusieurs groupes de recherche ont étudié la possibilité de préparer des surfaces silicium à mouillabilité photo-contrôlable en y greffant des composés azoïques.^{18,19,21}

Bien que ces travaux aient mené à la préparation de surfaces siliciées à mouillabilité photo-contrôlable, les différences de mouillabilité observée restent modestes. Ce manque de résultats est en grande partie du à la méconnaissance des paramètres pouvant influencer la différence de mouillabilité de la surface (orientation des chromophores, densité, nature du chromophore) lorsqu'elle est irradiée. Le troisième chapitre de ce manuscrit sera donc consacrée à la synthèse de différentes surfaces siliciées à mouillabilité photo-contrôlable. La comparaison des résultats obtenus lors de l'étude du photo-contrôle de la mouillabilité de ces surfaces permettra la mise en évidence de certains paramètres qui influencent l'intensité des variations de mouillabilité lorsque la surface est irradiée.

Dans ce but, nous utiliserons tout d'abord, pour la première fois à notre connaissance, la technique des plasmas froids pour élaborer une surface à mouillabilité photo-contrôlable.

Ensuite, une méthode chimique sera utilisée pour élaborer une surface sur laquelle les composés azoïques possèdent une orientation commune. Cette surface permettra d'étudier en particulier l'influence de l'orientation des chromophores sur le photo-contrôle de la mouillabilité.

Le dernier chapitre de cette thèse est une discussion sur l'influence des différents paramètres (orientation des chromophores, densité, mobilité, nature du chromophore) sur le photo-contrôle de la mouillabilité. Cette discussion s'appuie sur nos résultats, obtenus sur les surfaces polymère et silicium ainsi que sur les résultats tirés de la littérature.

Bibliographie

- ¹ Hsu, C.-S. *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 829-871.
- ² Kaino, T. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2000**, *2*, R1.
- ³ Pan, Q.; Zhang, Z.; Fang, C.; Shi, W.; Gu, Q.; Wu, X. *Mat. Lett.* **2001**, *50*, 284.
- ⁴ Kucharski, S.; Janik, R.; Szkodzinska, J. *Coll. Surf. A* **2002**, *198-200*, 359.
- ⁵ Sanchez, C.; Cases, R.; Alcalá, R.; Lopez, A.; Quintanilla, M.; Oriol, L.; Millaruelo, M. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5299-5306.
- ⁶ Feng, C. L.; Zhang, Y. J.; Jin, J.; Song, Y. L.; Xie, L. Y.; Qu, G. R.; Jiang, L.; Zhu, D. B. *Langmuir* **2001**, *17*, 4593-4597.
- ⁷ Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817.
- ⁸ Tian, Y.; Watanabe, K.; Kong, X.; Abe, J.; Iyoda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3739.
- ⁹ Patane, S.; Arena, A.; Allegrini, M.; Andreozzi, L.; Faetti, M.; Giordano, M. *Opt. Commun.* **2002**, *210*, 37.
- ¹⁰ Kaneko, F.; Kato, T.; Baba, A.; Shinbo, K.; Kato, K.; Advincula, R. C. *Coll. Surf. A* **2002**, *198-200*, 805.
- ¹¹ Sek, D.; Shab-Balcerzak, E.; Solyga, M.; Miniewicz, A. *Synt. Met.* **2001**, *9123*, 1.
- ¹² Ono, H.; Kowatari, N.; Kawatsuki, N. *Opt. Mat.* **2001**, *17*, 387.
- ¹³ Kumar, A.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1994**, *10*, 1498-1511.
- ¹⁴ Möller, G.; Harke, M.; Motschmann, H.; Prescher, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 4955-4957.
- ¹⁵ Cooper, C. G. F.; MacDonald, J. C.; Soto, E.; McGimpsey, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1032-1033.
- ¹⁶ Ishihara, K.; Okazaki, A.; Negishi, N.; Shinohara, I.; Kataoka, K.; Sakurai, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 239.
- ¹⁷ Rau, H. In *Photochemistry and Photophysics*; CRC Press, I., Ed.: Boca Raton, FL, 1990; Vol. 2, pp 119-143.
- ¹⁸ Siewierski, L. M.; Brittain, W. J.; Petrash, S.; Foster, M. D. *Langmuir* **1996**, *12*, 5838-5844.
- ¹⁹ Hamelmann, F.; Heinzmann, U.; Siemeling, U.; Bretthauer, F.; Vor der Brüggen, J. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1-5.
- ²⁰ Sarkar, N.; Bhattacharjee, S.; Sivaram, S. *Langmuir* **1997**, *13*, 4142-4149.
- ²¹ Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M. *Science* **2000**, *288*, 1624-1626.

Chapitre I

Photo-contrôle des propriétés des composés azoïques associés aux matériaux polymère

Introduction

Bien que la découverte du photochromisme date de plus d'une centaine d'années, un nombre relativement faible de composés organiques répondent à ces critères. On peut en effet citer les spiropyranes et les dinitrobenzylpyridine (Tableau I.1) mais depuis quelques années, de nombreuses recherches se sont concentrées sur les composés azoïques.

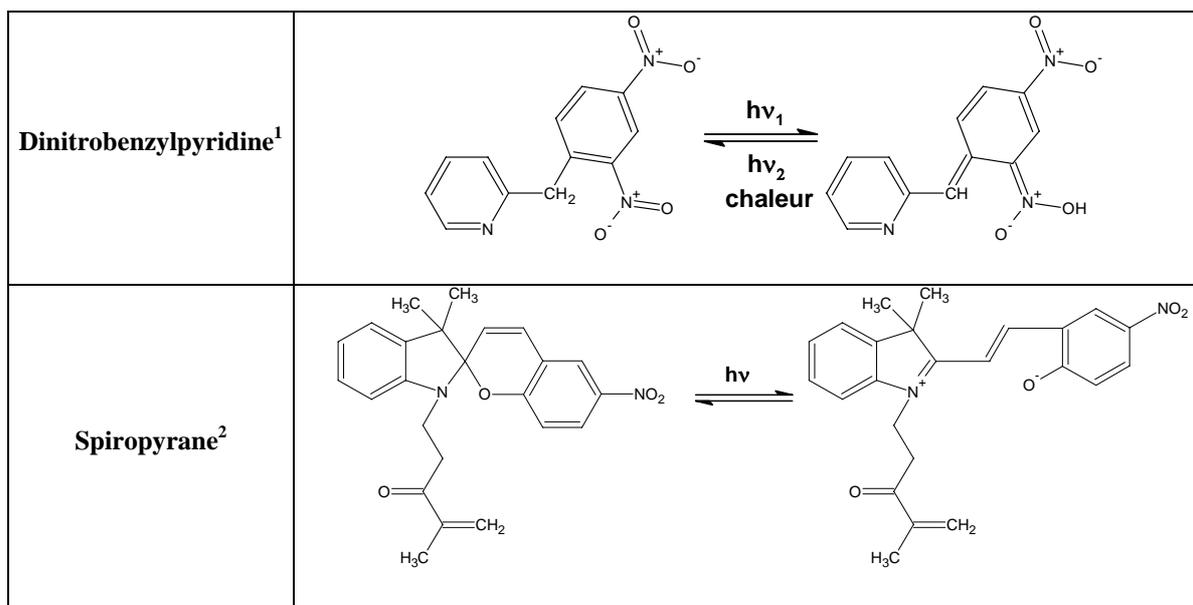


Tableau I-1. Exemples de composés organiques photochromiques.

Les composés azoïques se caractérisent par la présence du groupement $\Phi\text{-N=N-}\Phi$ (ou Φ est un cycle benzénique), et tirent leur nom de la présence de la double liaison -N=N- (liaison azoïque).

Les composés azoïques sont souvent comparés aux dérivés du stilbène car ils possèdent des géométries voisines (Figure I-1). La forte conjugaison présente dans ces molécules en fait des composés le plus souvent très colorés. Ils sont d'ailleurs très utilisés dans l'industrie des colorants.^{3,4}

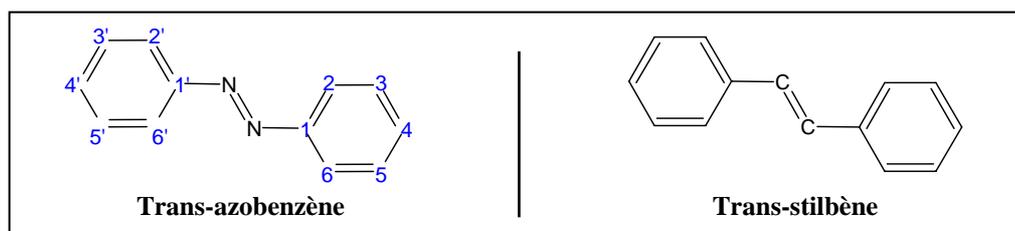


Figure I-1 : Formules semi-développées des molécules d' azobenzène et de stilbène.

Comme la molécule de stilbène, la molécule d'azobenzène existe sous la forme de deux isomères : l'isomère *trans* (ou *E*) et l'isomère *cis* (ou *Z*) qui furent isolés pour la première fois par Hartley en 1937 grâce à des extractions successives (Figure I-2).⁵ Cependant, Hartley a montré que la forme *trans* est plus stable thermodynamiquement que la forme *cis* car l'écart d'énergie entre les deux formes est de l'ordre de 50 kJ.mol⁻¹.⁶

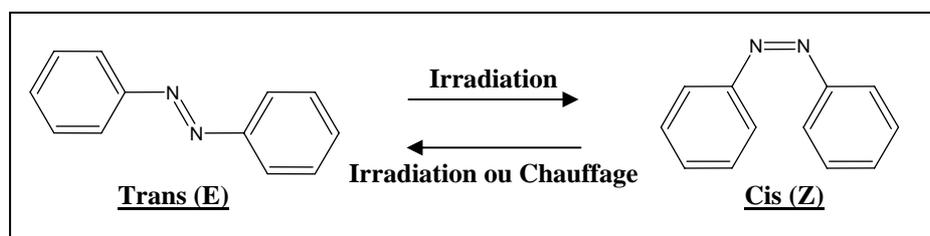


Figure I-2 : Isomérisation réversible des composés azobenzène.

La molécule azobenzène et la plupart de ses dérivés peuvent s'isomériser dans les sens *trans*→*cis* et *cis*→*trans* par irradiation lumineuse à une longueur d'onde caractéristique qui dépend de la nature du composé azoïque.⁷ On parlera alors d'isomérisation photochimique ou de photo-isomérisation. Il existe également une possibilité d'isomérisation thermique dans le sens *cis*→*trans* due à la plus grande stabilité thermodynamique de la forme *trans*.

Ainsi, le passage d'un isomère à l'autre est réversible et photo-contrôlable ce qui, on le verra par la suite, constitue la propriété la plus intéressante des composés azoïques.

De plus, comme tout matériau photochromique, certaines propriétés physico-chimiques des composés azoïques vont différer pour les deux isomères. On peut citer par exemple, l'absorbance à une longueur d'onde donnée ou bien le moment dipolaire. Ainsi, le moment dipolaire de la molécule de *trans*-azobenzène est quasiment nul (0,5 D) car la molécule est quasiment symétrique alors que celui du *cis*-azobenzène est de 3,1 D.⁸

La modification de certaines propriétés au cours de l'isomérisation, associée au caractère réversible et photo-contrôlable de cette dernière a permis l'utilisation des composés azoïques dans des domaines très variés comme l'absorption sélective,⁹ l'optique non-linéaire,¹⁰ le stockage réversible de l'information,¹¹ la formation de réseaux de diffraction,^{12,13} ou la génération de courant sous irradiation.¹⁴

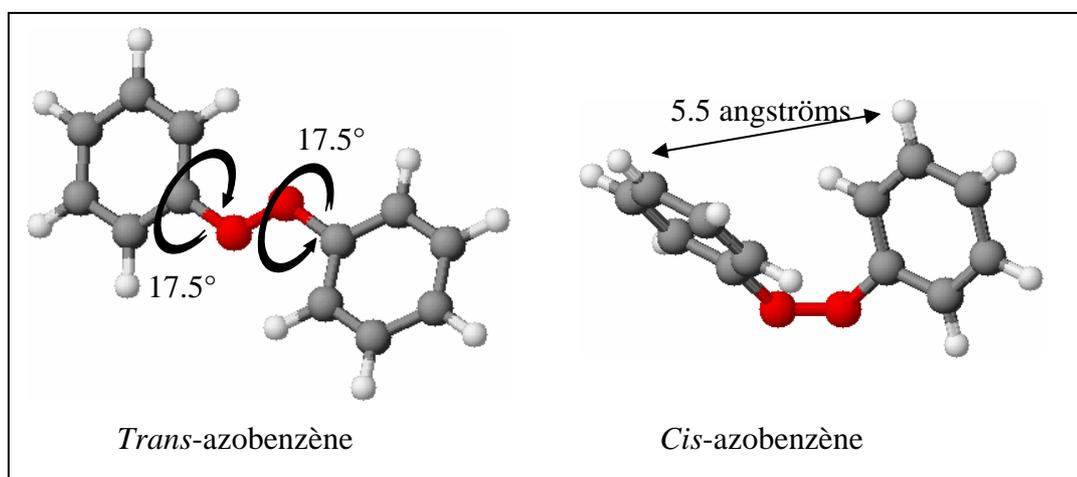
Dans ce chapitre nous présenterons tout d'abord les principaux résultats concernant les différentes propriétés structurales et spectroscopiques de ces composés. Ensuite nous décrirons les mécanismes d'isomérisation lorsque les composés azoïques sont en solution et lorsqu'ils sont associés à un matériau polymère (les azo-polymères). Enfin, nous terminerons par un

exposé des principales propriétés de ces composés ainsi que certaines applications qui en découlent.

I-1 Structure et propriétés des composés azoïques

I-1.1 Structure des composés azoïques

Comme on peut le voir sur la Figure I-2, l'isomérisation *trans*→*cis* entraîne une variation importante de la structure de la molécule. La connaissance de la structure des deux isomères est donc nécessaire à la compréhension du mécanisme d'isomérisation des composés azoïques.



Pendant une vingtaine d'année la structure de la molécule *trans*-azobenzène a été sujette à controverse. En effet, les analyses en diffraction X ont suggéré que la molécule de *trans*-azobenzène était quasiment plane¹⁵ alors que des études de diffraction des électrons en phase gazeuse montraient que les groupements phényle étaient tournés d'un angle de $\pm 15^\circ$ par rapport au plan N=N-C.¹⁶ Des études plus récentes ont montré, grâce aux calculs *ab initio*, que la molécule de *trans*-azobenzène possède deux conformations stables avec des angles d'inclinaison de $17,5^\circ$ pour les cycles. Ces résultats confirment donc les mesures de diffraction des électrons en phase gazeuse (Figure I-3).¹⁷

Lors de l'isomérisation *trans*→*cis* de la molécule azobenzène, la géométrie est fondamentalement modifiée puisque l'isomérisation entraîne une diminution de la distance entre les carbones situés en position para des cycles phényle de 9,0 à 5,5 Å.⁸ De plus, l'angle entre les cycles et le plan N=N-C, déterminé par diffraction des rayons X, atteint $53,3^\circ$ (Figure

I-3).¹⁸ L'existence de ces deux géométries distinctes explique notamment la variation importante de la polarité de la molécule azobenzène observée lors de l'isomérisation.

Outre la variation de la géométrie des composés azoïques lors de l'isomérisation, on observe également un changement important des propriétés optiques et plus particulièrement du spectre d'absorption.

I-1.2 Propriétés optiques des composés azoïques

Le spectre d'absorption UV-visible de la molécule de *trans*-azobenzène en solution dans l'éthanol est illustré par la Figure I-4.¹⁹

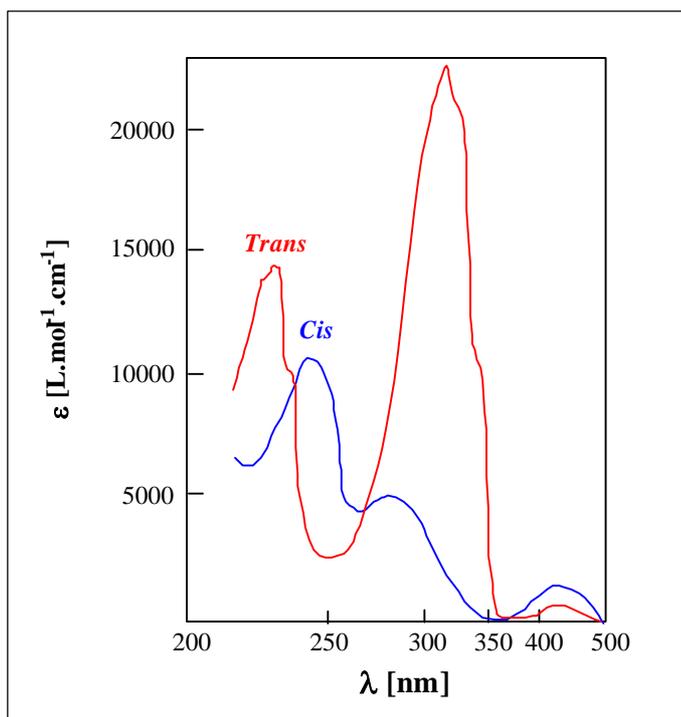


Figure I-4 : Spectre d'absorption du *trans*- et du *cis*-azobenzène en solution dans l'éthanol.¹⁹

Des études antérieures permettent d'attribuer l'ensemble des bandes aux diverses transitions électroniques.¹⁹ Cette attribution des bandes d'absorption du spectre UV-visible est acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique pour la molécule azobenzène et ses dérivés substitués par des groupements alkyles, alkoxy ou tout autre groupement électro-attracteur.²⁰

En effet, on remarque que le spectre est constitué de trois bandes principales : la bande centrée à 228 nm correspond à des transitions d'électrons π localisées dans les cycles benzéniques. La bande intense centrée à 318 nm ($\epsilon = 20\,000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) correspond à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ localisée sur l'ensemble de la molécule (incluant la double liaison N=N).

Enfin, la bande peu intense située à 440 nm ($\epsilon = 400 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) est une transition interdite $n \rightarrow \pi^*$ due à la présence des doublets libres sur les azotes de la liaison azoïque. L'intensité relativement importante pour une transition interdite de la bande $n \rightarrow \pi^*$ est attribuée à un couplage vibrationnel entre les états $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$.⁶

Le spectre d'absorption UV-visible du *cis*-azobenzène diffère de celui de l'isomère *trans* (Figure I-4). En effet, la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ située à 320 nm sur le spectre d'absorption du *trans*-azobenzène est déplacée à 260 nm ($\epsilon = 7000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). La transition $n \rightarrow \pi^*$ quant à elle se produit à la même énergie ($\lambda = 440 \text{ nm}$) pour les deux isomères. En revanche, l'intensité de cette bande est plus importante pour l'isomère *cis* ($\epsilon = 1500 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) car à l'inverse du *trans*-azobenzène, la transition $n \rightarrow \pi^*$ est une transition permise.²¹

Ainsi, les spectres d'absorption UV-visible des deux isomères sont assez différents pour théoriquement permettre l'identification de chaque isomère.

Le spectre d'absorption UV-visible des composés azoïques substitués par un groupement amine est modifié de manière significative, surtout si ce groupement est en position 4 (Figure I-1) c'est à dire en position *para* de la liaison azoïque. L'effet mésomère donneur du substituant amine va impliquer un déplacement de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ (située à 320 nm pour le *trans*-azobenzène) vers les grandes longueurs d'ondes et le domaine visible (effet bathochromique ou décalage vers le rouge). Si le décalage est suffisant, il peut aller jusqu'à masquer la bande peu intense $n \rightarrow \pi^*$ par la bande $\pi \rightarrow \pi^*$. Ce phénomène est accentué par la présence d'un groupement électro-attracteur en position 4' (molécule *push-pull*) et dans ce cas on peut observer une inversion de la position des bandes $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$.⁶

L'allure du spectre d'absorption UV-visible des composés azoïques est donc fortement liée à la nature des substituants des cycles benzéniques. Rau⁶ a d'ailleurs proposé une classification des composés azoïques en fonction de la position relative des bandes $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ dans le spectre d'absorption UV-visible.

I-2 Classification des composés azoïques

La classification de Rau sépare les composés azoïques en trois grandes familles :

- Les molécules *type azobenzène*

Cette famille comprend toutes les molécules azoïques qui ne sont pas substituées par un groupement amine (Figure I-5). Les spectres d'absorption sont très proches de celui de la

molécule d'azobenzène, c'est à dire une bande d'absorption $n \rightarrow \pi^*$ peu intense dans le domaine visible et une bande $\pi \rightarrow \pi^*$ intense dans le domaine UV. La différence d'énergie entre les deux bandes est assez grande pour permettre une bonne séparation des deux bandes.

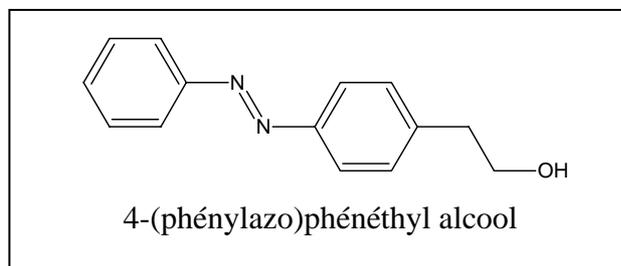


Figure I-5 : Exemple de molécules de *type azobenzène*.

La substitution par un groupe halogène, alkyle, acyle ou nitro ne modifie que très légèrement le spectre. L'influence de la polarité du solvant est faible : un changement de solvant de l'hexane à l'éthanol conduit à un décalage d'environ 450 cm^{-1} .⁶ Les molécules de cette famille ne présentent pas ou très peu de fluorescence. Struve et al. ont cependant observé une très faible émission $n \leftarrow \pi^*$ d'une durée de 25 ps et une émission $\pi \leftarrow \pi^*$ d'une durée inférieure à 2 ps.²²

- Les molécules *type aminoazobenzène*

Ces molécules sont substituées en position ortho ou para par un groupement amine (Figure I-6). Le spectre d'absorption diffère de celui des molécules *type azobenzène* car il présente deux bandes $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ très proches en énergie, ce qui rend difficile la détection de la bande $n \rightarrow \pi^*$ car elle est le plus souvent masquée par la bande intense $\pi \rightarrow \pi^*$. L'influence de la polarité des solvants sur la position des bandes d'absorption est plus marquée que pour les molécules *type azobenzène*. Ainsi, dans un solvant apolaire les molécules ont un comportement spectroscopique proche de celui des molécules *type azobenzène* alors que dans un solvant très polaire il se rapproche de celui des molécules *push-pull*.^{20,23}

Enfin, des phénomènes de fluorescence attribués à une émission $n \leftarrow \pi^*$ dans les solvants hydrocarbonés et à une émission $\pi \leftarrow \pi^*$ dans l'éthanol peuvent être observés à basses températures pour cette classe de molécule.⁶

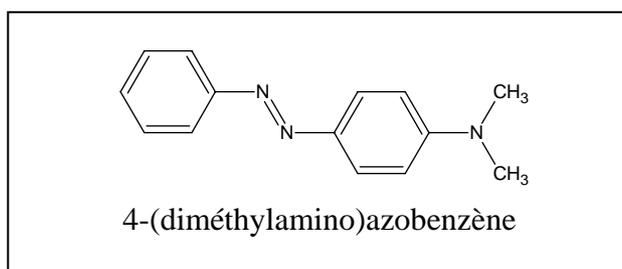


Figure I-6 : Exemple de molécules de type aminoazobenzène.

▪ Les molécules type pseudo-stilbène ou push-pull

Lorsqu'on a une substitution en position 4 et 4' par un couple donneur/accepteur d'électrons, on obtient des molécules type pseudo-stilbène ou push-pull (Figure I-7). Le caractère donneur/accepteur a pour effet d'augmenter le phénomène de transfert de charge de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et de déplacer fortement la bande ($\pi \pi^*$) vers le rouge.

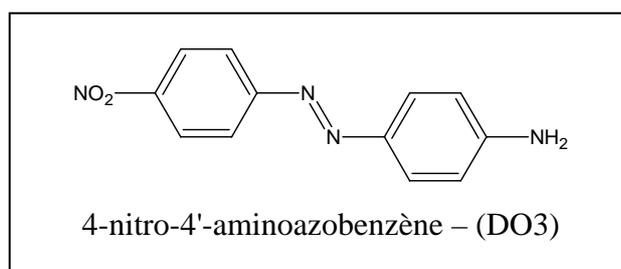


Figure I-7 : Exemple de molécules de type push-pull.

Ainsi si on substitue l'azobenzène par un groupement acide carboxylique et un groupement amine la bande ($\pi \pi^*$) initialement située à 320 nm pour l'azobenzène est déplacée dans le domaine visible et se situe à 420 nm. La bande (n, π^*) n'étant pas influencée par la substitution est située à 440 nm et est donc en partie masquée par la bande intense ($\pi \pi^*$). La bande ($\pi \pi^*$) de l'isomère cis est quant à elle située à 360 nm.²⁴

Le transfert de charge accentue l'influence de la polarité du solvant sur la position de la bande (π, π^*). Pour cette classe de composés on observe quasiment toujours un phénomène de fluorescence.

Les caractéristiques principales des spectres d'absorption UV-visible pour chacun des types de composés azoïques sont illustrées par le Tableau I-2.³

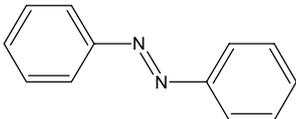
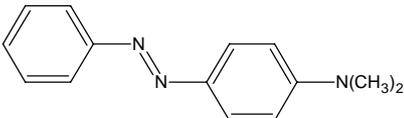
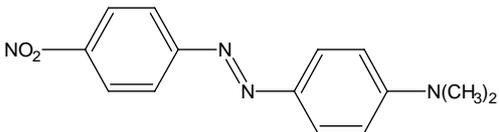
Composés azoïques	Positions et intensités des bandes					
	$\Phi \rightarrow \Phi^*$		$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	λ [nm]	ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ [nm]	ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]	λ [nm]	ϵ [L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹]
 <p>Type azobenzène</p>	228	14000	319	22000	443	510
 <p>Type aminoazobenzène</p>	260	10500	410	30400	(-)	(-)
 <p>Type push-pull</p>	280	12600	480	33000	(-)	(-)

Tableau I-2 : Comparaison des spectres d'absorption UV-visible de différents types de composés azoïques.(-) : bande masquée par la bande $\pi\pi^*$.³

Cette classification est aujourd'hui utilisée par une grande partie des équipes de recherche qui travaillent sur les composés azoïques. Nous allons donc adopter cette classification pour la suite de cette étude.

I-3 Mécanisme d'isomérisation des composés azoïques

I-3.1 Isomérisation photochimique (*trans* → *cis* et *cis* → *trans*)

Il est aujourd'hui admis dans la communauté scientifique que l'isomérisation photochimique du stilbène se fait via un mécanisme de rotation autour de la double liaison éthylénique.²⁵ Pour l'azobenzène, du fait de sa ressemblance structurale avec la molécule de stilbène, le premier mécanisme proposé pour l'isomérisation a été un mécanisme de rotation autour de la liaison -N=N-. Dans ce mécanisme la liaison N=N perd son caractère de double liaison (Figure I-8).

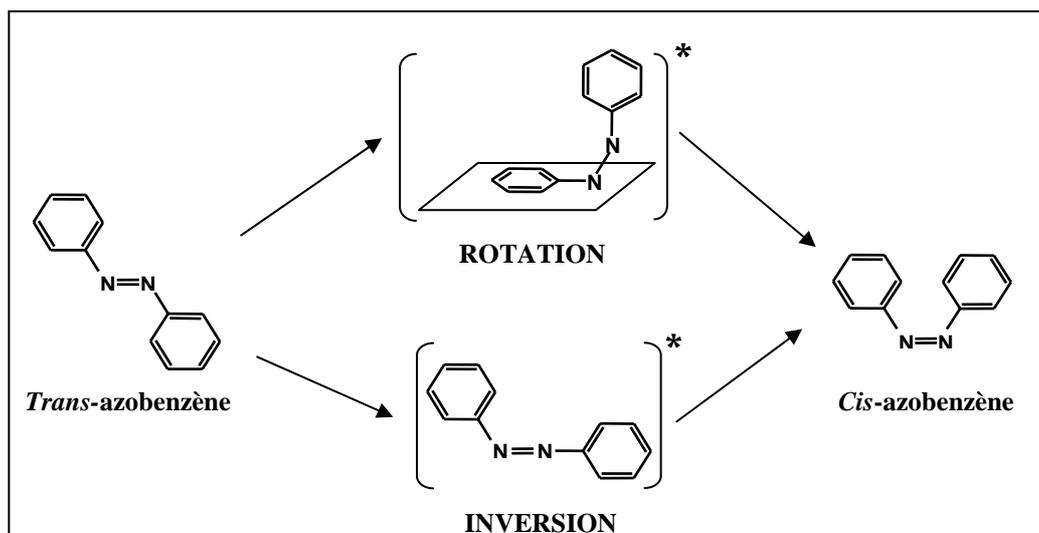


Figure I-8 : Mécanismes d'isomérisation de l'azobenzène.

Pourtant, à l'inverse de la molécule de stilbène et de la double liaison C=C, les dérivés azoïques possèdent des doublets libres sur les azotes de la double liaison N=N. Ainsi, l'inversion de l'un de ces doublets libres est un mécanisme possible pour l'isomérisation des composés azoïques (Figure I-8). D'ailleurs, Curtin a proposé ce mécanisme dès 1966 pour l'isomérisation thermique *cis*→*trans* de l'azobenzène.²⁶ Dans ce mécanisme, l'état de transition est plan, avec les atomes d'azote hybridés sp et l'isomérisation se produit via une variation de l'angle C-N-N. Il est à noter que ce type de mécanisme était déjà connu pour le réarrangement thermique des imines.²⁷

L'existence de ces deux mécanismes ajoutée à la présence de deux transitions électroniques de faible énergie ($n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$) implique que l'isomérisation des composés azoïques suit un processus beaucoup plus complexe que celui des dérivés du stilbène.

En effet, l'isomérisation photochimique *trans*→*cis* et *cis*→*trans* des composés azoïques peut se produire par excitation des états électroniques ($n\pi^*$) ou ($\pi\pi^*$).²⁸ Ce résultat constitue une violation de la règle de Kasha qui établit que les phénomènes d'émission se produisent toujours à partir du premier état excité.

Suite à l'excitation de l'un de ces deux états, l'isomérisation conduit à un état photo-stationnaire dont la composition est déterminée par le rapport des concentrations en isomères *trans* et *cis*.

Du fait de la variation des positions entre les bandes $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les différents types de molécules azoïques, on conçoit que le processus d'isomérisation va différer avec la nature des substituants des cycles benzéniques.

I-3.1.1 Molécules type azobenzène

On a vu précédemment que pour ce type de molécule les deux isomères *trans* et *cis* sont stables pendant plusieurs heures. Ainsi, l'irradiation dans la bande $n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$ d'un composé *type azobenzène* conduit à un état photo-stationnaire où coexistent les deux isomères. La composition de l'état photo-stationnaire est alors déterminée par le rapport $\frac{[trans]_{\infty}}{[cis]_{\infty}}$ (le signe ∞ représente l'état photo-stationnaire). Or si on applique un schéma cinétique élémentaire²⁹, ce rapport s'exprime par la relation :

$$\frac{[trans]_{\infty}}{[cis]_{\infty}} = \frac{\epsilon_{cis}}{\epsilon_{trans}} \times \frac{\Phi_{cis \rightarrow trans}^0}{\Phi_{trans \rightarrow cis}^0}$$

avec

ϵ_{cis} , ϵ_{trans} = coefficients d'extinction molaire de l'isomère *cis* et *trans* respectivement à la longueur d'onde d'irradiation.

$\Phi_{cis \rightarrow trans}^0$ = rendement quantique initial d'isomérisation *cis* \rightarrow *trans*.

$\Phi_{trans \rightarrow cis}^0$ = rendement quantique initial d'isomérisation *trans* \rightarrow *cis*.

La composition de l'état stationnaire sera donc d'autant plus riche en isomère *cis* que les rapports des coefficients d'extinction molaires $\frac{\epsilon_{cis}}{\epsilon_{trans}}$ et celui des rendements quantiques d'isomérisation $\left(\frac{\Phi_{cis \rightarrow trans}^0}{\Phi_{trans \rightarrow cis}^0}\right)$ seront faibles. Or pour les molécules *type azobenzène*, on remarque que le rapport $\frac{\epsilon_{cis}}{\epsilon_{trans}}$ est minimal au voisinage de la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de l'isomère *trans* (Figure I-4). De plus, ce rapport dépend des rendements quantiques d'isomérisation ($\Phi_{cis \rightarrow trans}^0$ et $\Phi_{trans \rightarrow cis}^0$) qui peuvent être définis comme les rapports entre la vitesse d'isomérisation et la quantité de lumière absorbée. Il a été montré que dans une même bande d'absorption, les valeurs des rendements quantiques d'isomérisation sont indépendants de la longueur d'onde d'irradiation.³⁰

En revanche, Bortolus et Monti ont déterminé les rendements quantiques de photo-isomérisation *trans*→*cis* ($\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$) et *cis*→*trans* ($\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$) pour la molécule azobenzène irradiée dans les bandes $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$ (Cf. annexe 1). Ils ont ainsi montré que la valeur des rendements quantiques d'isomérisation dépendait de la nature de l'excitation. Le Tableau I-3 indique les différentes valeurs des rendements quantiques obtenus pour l'azobenzène en solution dans des solvants de polarité différente.³¹

	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$		$\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$	
	$\lambda_{\text{exc}} = 439 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 317 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 439 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{exc}} = 317 \text{ nm}$
<i>n</i> -hexane	0,25	0,11	0,56	0,27
éthanol	0,28	0,15	0,51	0,24
eau/éthanol	0,35	0,21	0,41	0,15

Tableau I-3 : Rendements quantiques d'isomérisation de l'azobenzène en solution dans différents solvants.³¹

Tout d'abord, on remarque que dans tous les cas que le rapport $\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}} / \Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ est voisin de 2. La plus grande stabilité thermodynamique de la forme *trans* vis à vis de la forme *cis* explique cette observation.

Ainsi lorsqu'on désire réaliser une isomérisation *trans*→*cis* on irradie le composé dans la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ du composé *trans*.³² En effet, le rapport $\frac{\mathcal{E}_{\text{cis}}}{\mathcal{E}_{\text{trans}}}$ sera lui très faible et donc la quantité d'isomère *trans* formés sera plus grande.

Les mesures expérimentales de Bortolus et Monti montrent également que les rendements quantiques d'isomérisation sont fonction de la longueur d'onde d'excitation. En effet, les rendements quantiques sont deux fois plus grands lors d'une l'excitation de l'état ($n \rightarrow \pi^*$) que lors d'une excitation de l'état ($\pi \rightarrow \pi^*$).

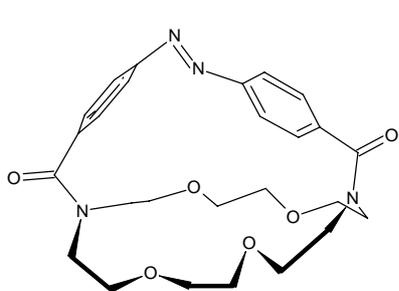
La forte dépendance de la valeur des rendements quantiques avec la nature de l'excitation ($n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$) fût un des principaux arguments soutenant l'existence de deux mécanismes d'isomérisation différents lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$.

Enfin, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ augmente légèrement avec la polarité du solvant alors que $\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$ diminue. Cependant cette faible dépendance vis à vis de la polarité du solvant n'est pas discutée par les auteurs.³¹

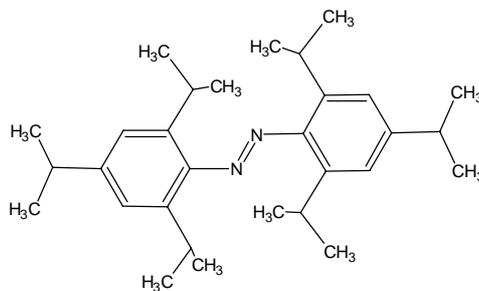
Ces observations expérimentales tendent à montrer que le mécanisme d'isomérisation des composés *type azobenzène* suit un processus complexe. A l'état fondamental il a été clairement établi que l'azobenzène s'isomérisé (thermiquement) dans le sens *cis* → *trans* par un mécanisme d'inversion.²² Par contre les processus régissant la dynamique des états excités au cours de l'irradiation et donc le mécanisme de photo-isomérisation sont toujours sujet à discussions.

En effet, la difficulté principale étant de proposer un mécanisme qui satisfasse toutes les observations expérimentales, de nombreuses équipes de recherches se sont attelées à ce sujet.

Un pas en avant important a été fait lorsque Rau et Lüddecke³³ ont mesuré les rendements quantiques d'isomérisation de composés *type azobenzène* qui ne pouvaient s'isomériser par rotation à cause d'un encombrement stérique important (Tableau I-4).



Composé A



Composé B

Composés	$\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$		$\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$	
	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$
A	0,29	0,29	0,56	0,53
B	0,19	0,18	0,55	0,55

Tableau I-4 : Rendements quantiques d'isomérisation de composés azobenzène ne pouvant participer à un mécanisme de rotation.³³

Ils ont montré que les $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ sont identiques quelque soit la longueur d'onde d'excitation et qu'ils sont égaux aux $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$ de la molécule d'azobenzène excité dans sa bande $n \rightarrow \pi^*$.³³ Ces résultats montrent que lors d'une excitation dans la bande $n \rightarrow \pi^*$ l'isomérisation photochimique se produit via un mécanisme d'inversion. Le mécanisme de rotation est quant à lui attribué à l'excitation dans la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ afin d'expliquer la dépendance des rendements quantiques d'isomérisation vis à vis de la nature de l'excitation.

Suite à ces résultats expérimentaux, la proposition du mécanisme d'inversion pour la photo-isomérisation par excitation $n \rightarrow \pi^*$ a été acceptée par l'ensemble de la communauté scientifique durant de nombreuses années.³⁴

Une deuxième étape importante dans la compréhension du comportement photochimique des azobenzènes est l'apport du calcul *ab initio* des courbes d'énergie potentielle des états fondamentaux et excités de la molécule.

Pourtant, même avec cette méthode deux théories se sont opposées : la première proposée par Fischer et coll.³⁵ était basée sur un mécanisme d'isomérisation passant par des états triplets alors que Monti et coll.³⁶ proposaient une isomérisation via des états excités singulets. L'absence d'influence de l'oxygène ou d'atomes lourds sur l'isomérisation de la molécule azobenzène³¹ suggère que le mécanisme d'isomérisation passe par un état excité singulet.

Cependant, les résultats de Monti et coll. ont permis une confirmation des théories avancées à l'époque. En effet, ils ont déterminé par le calcul les fonctions d'ondes de quatre géométries envisageables pour la molécule azobenzène au cours de son isomérisation : la forme *trans* et la forme *cis* ainsi que les composés intermédiaires proposés pour les mécanismes de rotation et d'inversion (Figure I-9).³⁶

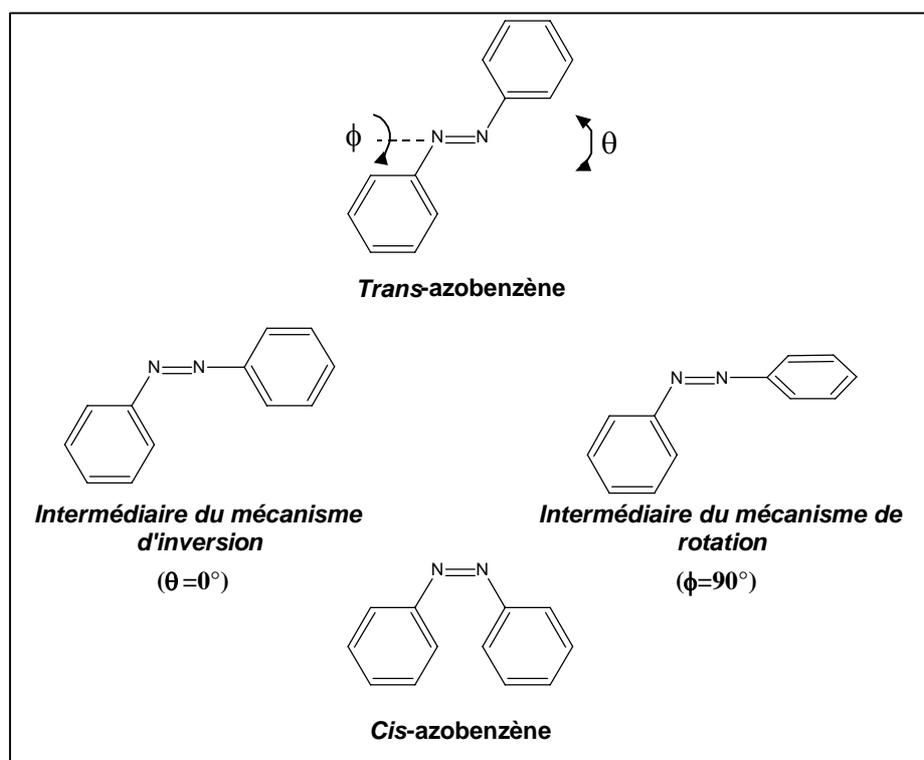


Figure I-9 : Structures de l'azobenzène utilisées pour le calcul *ab initio* de Monti et coll. ³⁶

La Figure I-10 représente les courbes d'énergie potentielle de la molécule d'azobenzène déterminées par Monti et al. pour les mécanismes de rotation et d'inversion. La courbe S_0 représente le niveau fondamental de la molécule alors que les états S_1 et S_2 représentent respectivement les états excités $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ associés aux bandes d'absorption correspondantes dans le spectre d'absorption UV-visible de l'azobenzène (Figure I-10).³⁶

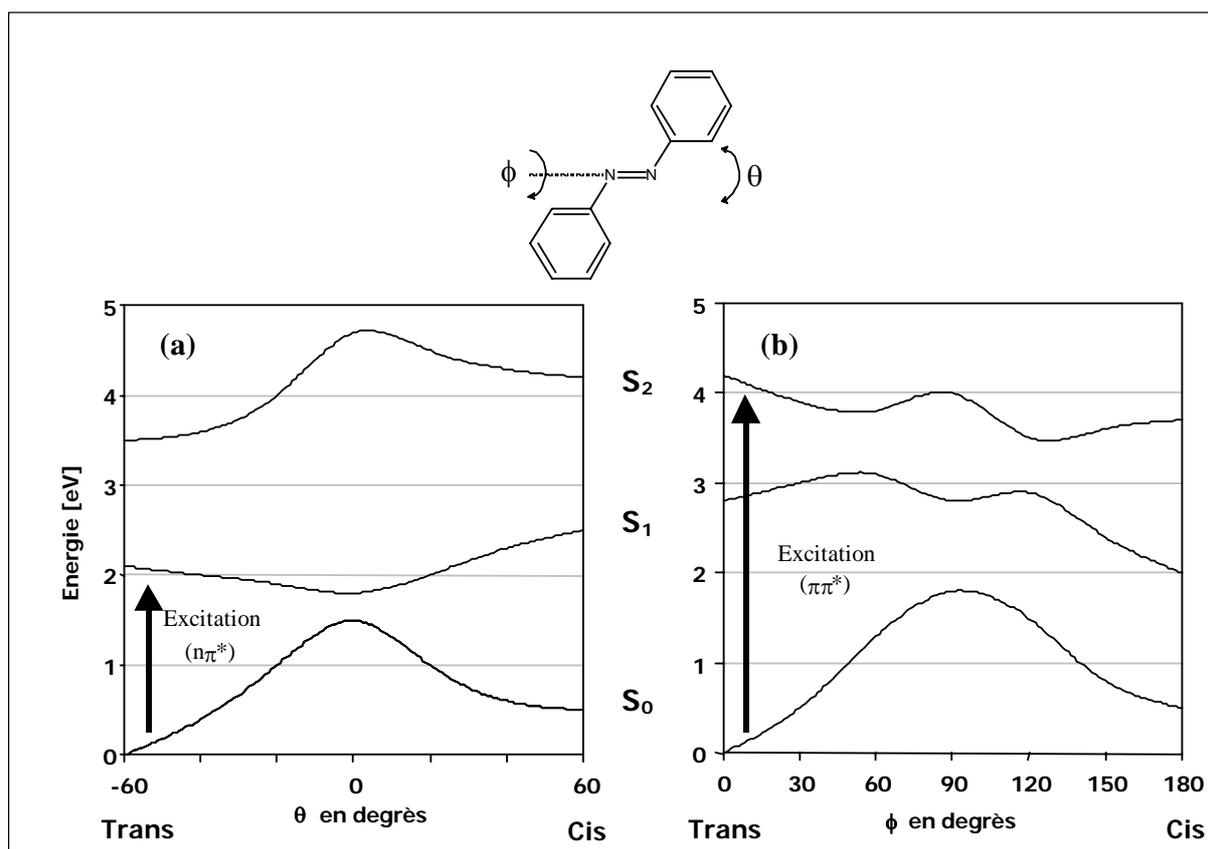


Figure I-10 : Courbes d'énergie potentielle de l'azobenzène pour le mécanisme d'inversion (a) et le mécanisme de rotation (b).³⁶

On peut tout d'abord noter que quelque soit le mécanisme, l'isomère *cis* est moins stable (plus haut en énergie) que l'isomère *trans*. De plus si on compare les deux mécanismes on voit que si l'isomérisation se produit au niveau fondamental S_0 (sans excitation lumineuse) alors le mécanisme d'inversion est favorisé car la barrière d'énergie à franchir est moins importante.

De plus, puisque la différence d'énergie entre les niveaux S_0 et S_1 est plus faible dans le cas de l'inversion que dans celui de la rotation, le diagramme confirme que lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ l'isomérisation se produira via un mécanisme d'inversion. De même, lors d'une excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ le mécanisme de rotation est énergétiquement favorisé. On peut également

expliquer grâce à ce diagramme d'énergie les valeurs relatives des rendements quantiques d'isomérisation.

En effet, lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ (Figure I-10.a) la molécule d'azobenzène qui se trouve sous la forme *trans* ou *cis*, passe du niveau fondamental S_0 au niveau excité S_1 . Elle relaxe ensuite en modifiant sa géométrie suivant le mécanisme d'inversion (θ passe de 60° à 0°) vers le minimum de la courbe d'énergie S_1 . Les niveaux d'énergie S_0 et S_1 sont pour cette géométrie ($\theta = 0^\circ$) assez proches en énergie, il se produit alors une désexcitation non-radiative du niveau S_1 vers le niveau S_0 . La molécule relaxe ensuite vers l'une des deux formes *cis* ou *trans*, la proportion de l'une ou l'autre des deux formes dépend de la valeur des rendements quantiques. La relaxation est un phénomène très rapide puisque la durée de vie de l'état excité S_1 a été estimée à 2.6 ps par Lednev grâce à des mesures d'absorption UV-visible femtoseconde.³⁷

Lors d'une excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ il y a rotation des cycles benzéniques autour de la double liaison N=N jusqu'à atteindre un minimum local de la courbe S_2 (Figure I-10.b). Ensuite il y a une désexcitation rapide vers le niveau S_1 (durée de vie de l'état S_2 inférieur à 0.2 ps³⁷) qui conduit au processus d'isomérisation. Par contre du fait de la proximité énergétique des niveaux S_2 et S_0 , il existe aussi un processus de conversion interne (CI) vers le niveau fondamental S_0 qui n'entraînera pas l'isomérisation de la molécule. De plus, puisque les rendements quantiques lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ sont deux fois plus grand que lors d'une excitation $\pi \rightarrow \pi^*$, ceci implique que les cinétiques des deux voies de désexcitation sont du même ordre.

Bien que les résultats de Monti ne donne qu'une idée qualitative des courbes d'énergie potentielle, ils ont constitué pendant 15 ans la théorie de référence pour l'interprétation des propriétés photochimiques de l'azobenzène.

Des travaux plus récents ont permis, en utilisant des méthodes de calcul plus puissantes, la détermination avec une plus grande précision des courbes d'énergie potentielle (Figure I-11). Les conclusions de Cattaneo³⁸ sont semblables à celles de Monti c'est à dire que deux mécanismes interviennent dans l'isomérisation des azobenzènes : le mécanisme d'inversion pour l'isomérisation thermique et pour une excitation $n \rightarrow \pi^*$ et le mécanisme de rotation pour une excitation $\pi \rightarrow \pi^*$. Par contre, dans le cas d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$, le mécanisme de rotation peut être envisagé grâce à une faible modification de la courbe d'énergie due à la présence de substituants (effets électro-donneurs ou électro-accepteurs) ou d'interactions avec un solvant (polarité). De plus l'inclinaison des courbes correspondant au niveau $S_1(n \rightarrow \pi^*)$ est plus abrupte

du côté de l'isomère *cis* que du côté de l'isomère *trans*. Ceci constitue pour les auteurs une explication possible au fait que la vitesse d'isomérisation *cis*→*trans* (ou rendement quantique d'isomérisation) est plus rapide que la vitesse d'isomérisation *trans*→*cis*.

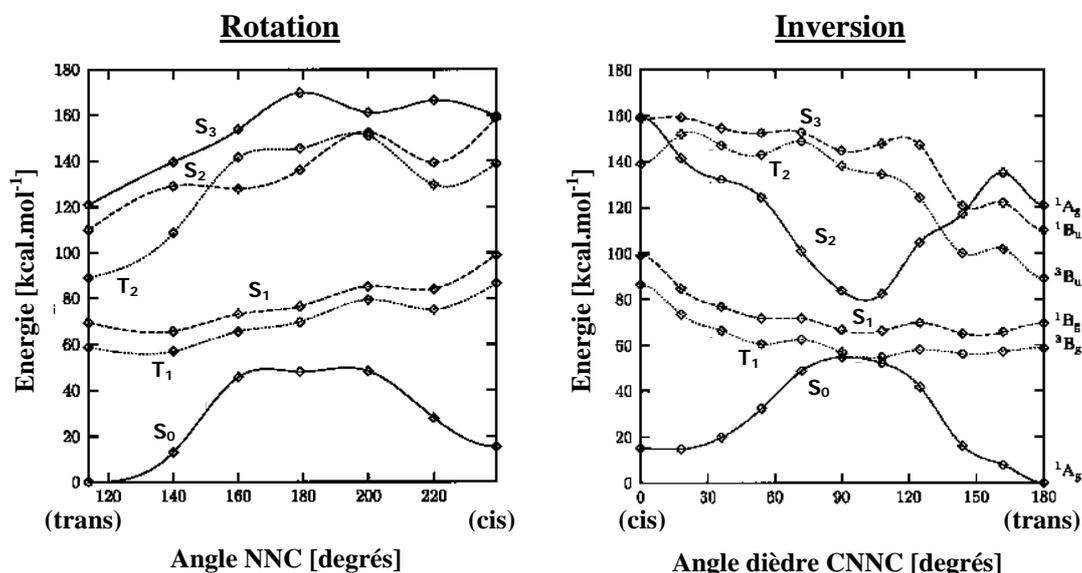


Figure I-11 : Diagramme d'énergie déterminé par Cattaneo et coll. pour la molécule d'azobenzène³⁸

Enfin, pour la première fois, les auteurs remarquent qu'un deuxième niveau d'énergie ($\pi\pi^*$): S_3 joue un rôle important dans le mécanisme d'isomérisation photochimique par excitation $\pi\rightarrow\pi^*$. Ce qui pourraient expliquer pourquoi les rendements quantiques d'isomérisation sont plus faible sous irradiation $\pi\rightarrow\pi^*$ que sous irradiation $n\rightarrow\pi^*$.

Les travaux de Fujino et Tahara tendent à montrer que le mécanisme de rotation n'intervient pas lors de la photo-isomérisation des composés azoïques de *type azobenzène*. En effet, des mesures en fluorescence femtoseconde et picoseconde montrent que suite à une excitation $\pi\rightarrow\pi^*$ il y a une relaxation quasi-totale (rendement quantique proche de 1) vers un état $S_1(n\rightarrow\pi^*)$ "vibrationnellement excité".^{39,40}

De plus, la fréquence de vibration de la liaison N=N de l'intermédiaire correspondant à l'état $S_1(n\pi^*)$ "vibrationnellement excité" a été mesurée par spectroscopie Raman picosecondes.⁴¹ La valeur mesurée (1428 cm^{-1}) comparée à celle correspondant au niveau fondamental S_0 (1440 cm^{-1}) montre que la liaison N=N conserve son caractère de double liaison. Le niveau $S_1(n\pi^*)$ "vibrationnellement excité" possède donc une structure plane au

niveau de sa double liaison N=N. Ce qui est en contradiction avec la structure de l'intermédiaire du mécanisme de rotation car dans ce cas la liaison N=N perd son caractère de double liaison (Figure I-8).

La conclusion de cette analyse montre que le mécanisme d'isomérisation lors d'une excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ est le même que lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ c'est à dire un mécanisme d'inversion. La dépendance des valeurs des rendements quantiques d'isomérisation en fonction de la longueur d'onde d'excitation est expliquée par le fait que l'isomérisation est plus difficile (rendements quantiques plus faibles) lorsque la molécule est dans l'état $S_1(n\pi^*)$ "vibrationnellement excité" que lorsque la molécule est dans l'état $S_1(n\pi^*)$ "non excité".

De plus, la durée de vie de l'état $S_1(n\pi^*)$ est de l'ordre de 500 fs lors d'une excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ alors que la durée de vie de l'état $S_1(n\pi^*)$ lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ est de 2.6 ps.³⁷ Ce fait expérimental est expliqué par l'existence d'une nouvelle voie de relaxation qui ne se produit que lorsque l'état $S_1(n\pi^*)$ est "vibrationnellement excité" (donc seulement dans le cas d'une excitation $\pi \rightarrow \pi^*$) et qui a pour effet d'accélérer la relaxation de l'état excité vers le niveau fondamental S_0 . Cette relaxation ne permet pas l'isomérisation vers la forme *cis* et implique donc une diminution de la valeur du rendement quantique d'isomérisation.

Ainsi Fujino et Tahara³⁹ proposent un processus d'isomérisation photo-chimique unique pour la molécule azobenzène qui est illustré par la Figure I-13. Tout d'abord quelque soit la nature de l'excitation ($n \rightarrow \pi^*$ ou $\pi \rightarrow \pi^*$) l'isomérisation ne peut se produire qu'à partir du niveau $S_1(n\pi^*)$. C'est à dire que si on a une excitation $\pi \rightarrow \pi^*$ il y aura une désexcitation totale du niveau $S_2(\pi\pi^*)$ vers le niveau $S_1(n\pi^*)$. Ensuite le composé a trois possibilités de relaxation: (1) un mécanisme d'inversion qui va entraîner l'isomérisation *trans* \rightarrow *cis*, (2) une relaxation *trans*- $S_1 \rightarrow$ *trans*- S_0 accessible quelque soit la nature de l'excitation et (3) une relaxation *trans*- $S_1 \rightarrow$ *trans*- S_0 envisageable seulement pour les états $S_1(n\pi^*)$ "vibrationnellement excités".

Ainsi, les deux dernières possibilités d'isomérisation ne conduisent pas à une isomérisation du composé mais permettent d'expliquer les différentes valeurs des rendements quantiques d'isomérisation déterminés expérimentalement.

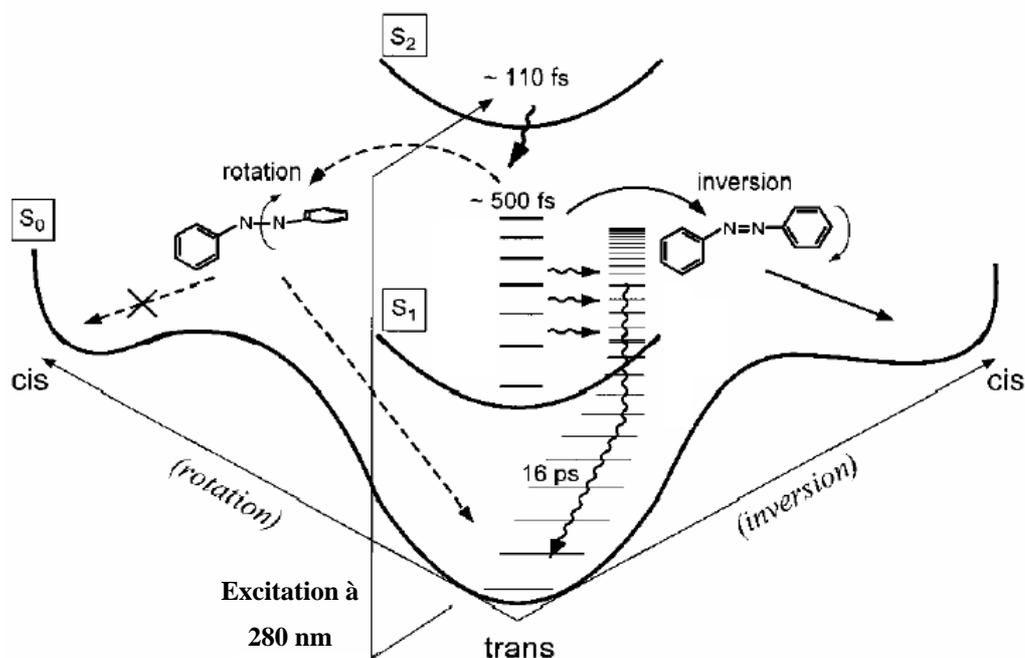


Figure I-13 : Schéma récapitulatif de la relaxation et de l'isomérisation du *trans*-azobenzène après une excitation $S_2(\pi\pi^*)$ à 280 nm³⁹

Les résultats de Fujino et coll.⁴¹ répondent bien à l'observation d'une relaxation quasi-totale du niveau $S_2(\pi\pi^*)$ vers le niveau $S_1(n\pi^*)$ cependant le mécanisme proposé n'explique pas l'observation d'une vitesse d'isomérisation constante quelle que soit la longueur d'onde à partir du moment où elle se trouve dans la bande ($n \rightarrow \pi^*$).³⁰

Pour répondre à ce problème, Ishikawa²⁸ a déterminé les surfaces d'énergie potentielle de la molécule azobenzène en fixant l'angle NCC à 115° et en faisant varier cinq autres paramètres géométriques (angles NNC, CNNC et les distances inter-atomiques) (Figure I-12).

La forme de la surface du niveau S_1 permet d'expliquer pourquoi après une excitation $n \rightarrow \pi^*$, l'isomérisation *cis* → *trans* est plus rapide que l'isomérisation *trans* → *cis* ($\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}} > \Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$). En effet, sur la courbe d'énergie correspondante au mécanisme de rotation il est observé pour la géométrie suivante : angle de rotation NN=88° et angle NNC=130° que les surfaces correspondant aux niveaux d'énergie S_0 et S_1 sont très proches en énergie (0.07 eV). On parle alors d'intersection conique entre les surfaces d'énergie potentielle. On peut préciser ici que Cattaneo et coll. avaient également observés une intersection conique pour une géométrie très voisine.³⁸

Les auteurs supposent alors que la relaxation $S_1 \rightarrow S_0$ aura lieu lorsque la molécule aura cette géométrie et sont donc les premiers à supposer que lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ l'isomérisation se produit suivant un mécanisme de rotation.

Ainsi après avoir absorbé un photon la molécule de *trans*-azobenzène voit sa géométrie évoluée en suivant un mécanisme de rotation jusqu'à la géométrie correspondant à l'intersection conique. La molécule peut alors s'isomériser en relaxant vers le niveau S_0 .

Par contre, l'isomère *cis* atteindra plus rapidement l'intersection conique car l'inclinaison de la courbe d'énergie est plus forte. La forme de la surface S_1 explique donc pourquoi dans le cas d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ l'isomérisation *cis* \rightarrow *trans* est plus rapide que l'isomérisation *trans* \rightarrow *cis*.

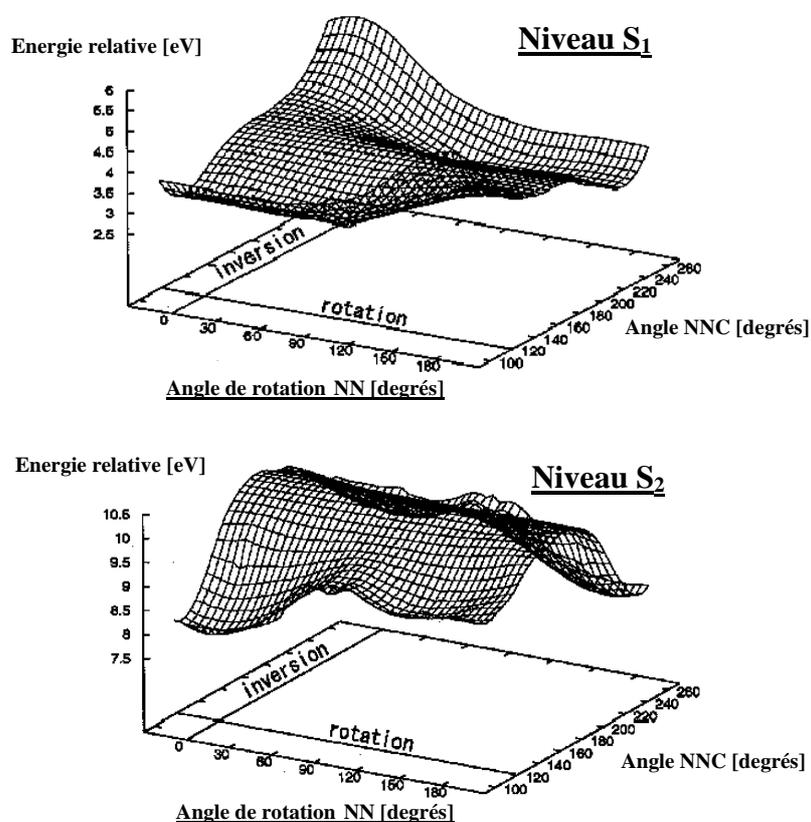


Figure I-12 : Surfaces d'énergie potentielle pour les niveaux d'énergie $S_1(n \rightarrow \pi^*)$ et $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$.²⁸

Après étude de la surface du niveau S_2 , les auteurs remarquent l'existence sur cette surface de deux minima locaux (Figure I-12) pour les configurations *cis* et *trans* ce qui implique que l'isomérisation ne peut se produire pour cet état. Après excitation $\pi \rightarrow \pi^*$, il y a donc relaxation vers un niveau $S_3(n^2 \rightarrow \pi^2)$ qui est en forte interaction avec le niveau S_1 . Ainsi l'isomérisation se produit après désexcitation du niveau S_2 vers les niveaux S_1 et S_3 .

Les récents calculs *ab initio* de Diau tendent à confirmer les résultats de Ishikawa et coll.. En effet, comme Cattaneo et Ishikawa il note la présence d'une intersection conique entre les courbes d'énergie des niveaux S_1 et S_0 sur le diagramme énergétique correspondant au mécanisme de rotation lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$. Pour l'auteur, ceci constitue la preuve que lors d'une excitation $n \rightarrow \pi^*$ le mécanisme d'isomérisation est un mécanisme de rotation.⁴²

Par contre pour expliquer l'isomérisation des composés qui ne peuvent s'isomériser en suivant un mécanisme de rotation (Tableau I-3) il est nécessaire d'introduire un mécanisme connu depuis les années 70 pour la photo-isomérisation de l'azométhane nommé mécanisme d'inversion concertée.⁴³ Ce mécanisme est en fait un mécanisme d'inversion mais dans lequel les deux cycles benzéniques basculent de façon concertée. L'introduction de cette nouvelle voie d'isomérisation permet d'expliquer la plupart des résultats expérimentaux. En effet, lors d'une excitation S_2 on sait qu'il y a relaxation vers un niveau $S_1(n\pi^*)$ "vibrationnellement excités" et ainsi en plus du mécanisme de rotation, le mécanisme d'inversion concerté peut être envisagé.³⁹ Or Diau montre que ce mécanisme conduit soit à la formation d'espèces *trans* soit à une rupture des liaisons de la molécules.

L'auteur explique ainsi la plus faible valeur du rendement quantique d'isomérisation dans le cas d'une excitation S_2 par rapport à une excitation S_1 pour laquelle le mécanisme est 100% rotationnel. De plus lorsque la rotation est impossible à cause d'un encombrement stérique trop important alors le seul mécanisme qui peut se produire est l'inversion concertée ce qui explique que les rendements d'isomérisation deviennent égaux pour une excitation S_1 ou S_2 .³³

Schultz et coll. ont récemment proposé un mécanisme d'isomérisation pour une excitation S_2 .⁴⁴ Des mesures en spectroscopie de photo-électrons femto-seconde ont permis l'identification de deux niveaux ($\pi\pi^*$) distincts mais proches en énergie : le niveau $S_2(\pi\pi^*)$ délocalisé sur l'ensemble de la molécule et un niveau $S_{3,4}(\pi\pi^*)$ localisé sur les cycles benzéniques. Les durées de vie différentes (170 fs pour $S_2(\pi\pi^*)$ et 430 fs pour $S_3(\pi\pi^*)$) suggèrent des mécanismes de relaxation différents pour les deux niveaux.

Le niveau $S_2(\pi\pi^*)$ implique un mouvement de la double liaison $N=N$ et une relaxation rapide suivant un mécanisme d'inversion vers le niveau $S_1(n\pi^*)$. L'intermédiaire de cette relaxation est donc une espèce plane (Figure I-14). On peut noter que ce mode de relaxation est en accord avec les résultats de Fujino et coll..⁴⁰ Le niveau $S_{3,4}(\pi\pi^*)$ implique quant à lui une dynamique des cycles benzéniques et donc un mécanisme de relaxation différent. Ce mécanisme pourrait être un mécanisme de rotation qui conduirait directement au niveau S_0 (pas

d'isomérisation). Ainsi, la différence entre les valeurs des rendements quantiques d'isomérisation ($\Phi_{n \rightarrow \pi^*} > \Phi_{\pi \rightarrow \pi^*}$) et les résultats de Rau³³ concernant les azobenzènes ne pouvant s'isomériser par rotation pour des raisons stériques seraient expliqués.

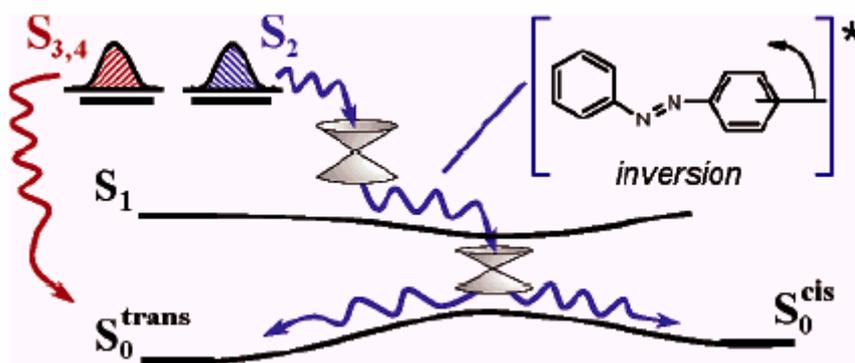


Figure I-14 : Mécanisme de relaxation après excitation ($\pi\pi^*$) proposé par Schultz et coll.⁴⁴

En conclusion, on a vu que la compréhension du mécanisme d'isomérisation photochimique des molécules *type azobenzène* avait progressé avec l'apport des techniques de modélisation et des techniques de spectroscopie *pico-* et *femto-*secondes. Cependant aucune des théories avancées n'est encore tout à fait acceptée. C'est pourquoi, des équipes de recherches continuent à travailler dans ce domaine.

I-3.1.2 Molécules type aminoazobenzène et push-pull

En comparaison des molécules *type azobenzène*, très peu de travaux concernent le mécanisme de photo-isomérisation des composés *type aminoazobenzène* et *push-pull*. Cela provient certainement du fait que la plupart de ces molécules ne semblent pas s'isomériser sous irradiation. En effet les changements d'absorbance sur le spectre d'absorption UV-visible sont mineurs et sont fonction du temps. Les modifications significatives du spectre d'absorption ne sont observables qu'à l'aide de dispositifs particuliers ou bien en travaillant à très basse température.⁴⁵

La cause de cette absence apparente d'isomérisation est la très grande vitesse de la réaction d'isomérisation thermique *cis*→*trans*. La durée de vie de l'isomère *cis* des molécules *type push-pull* est en effet de l'ordre de la milliseconde et celle des molécules *type aminoazobenzène* ne dépassent pas quelques secondes.^{6,7}

Pourtant, Marcandalli a réussi à déterminer les rendements quantiques de quelques molécules *type aminoazobenzène* et *pseudo-stilbène* (Tableau I-5).⁴⁶ Le fait que $\Phi_{trans \rightarrow cis}$

($\Phi_{t \rightarrow c}$) et $\Phi_{cis \rightarrow trans}$ ($\Phi_{c \rightarrow t}$) soient liés, c'est à dire que lorsque l'un augmente l'autre diminue, et que leur somme soit pratiquement constante et proche de 1 indique que le mécanisme d'isomérisation se produit via un intermédiaire singulet.

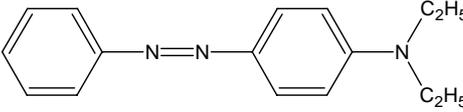
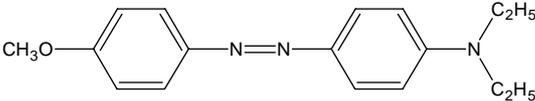
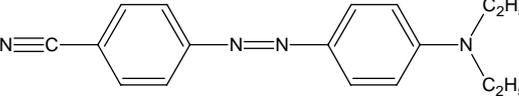
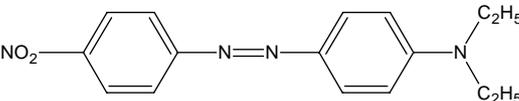
Composés azoïques	Cyclohexane		N,N-diméthylformamide	
	$\Phi_{t \rightarrow c}$	$\Phi_{c \rightarrow t}$	$\Phi_{t \rightarrow c}$	$\Phi_{c \rightarrow t}$
(I) 	0,086	0,81	0,38	0,61
(II) 	0,025	0,97	0,24	0,76
(III) 	0,25	0,64	0,24	0,70
(IV) 	-	-	0,38	0,60

Tableau I-5 : Rendements quantiques d'isomérisation à 415 nm de composés azoïques (I-IV) dans deux solvants de polarité différente.⁴⁶

De plus, pour les molécules *type aminoazobenzène* (I et II) on observe qu'une augmentation de la polarité du solvant entraîne, comme pour les molécules de *type azobenzène*, une augmentation de $\Phi_{trans \rightarrow cis}$ et une diminution de $\Phi_{cis \rightarrow trans}$. Par contre l'effet de la polarité n'a quasiment plus aucune influence sur la valeur des rendements quantiques d'isomérisation des molécules *type push-pull* (III et IV).

Enfin on peut noter que dans le cas des molécules de *type push-pull*, plus le substituant en position 4' est électro-attracteur plus les rendements quantiques sont importants.

Le seul travail concernant les mécanismes d'isomérisation des molécules de *type aminoazobenzène* est à notre connaissance celui de Hirose et coll.⁴⁷ La spectroscopie picoseconde UV-visible leur a en effet permis de conclure que le mécanisme d'isomérisation de la molécule de 4-aminoazobenzène (AAB) lors d'une excitation S_2 suivait un processus voisin mais pas identique à celui des molécules de *type azobenzène*. Ainsi, suite à une excitation S_2 , le *trans*-AAB relaxe vers le niveau S_1 en suivant le même mécanisme que le *trans*-azobenzène. En revanche, la relaxation $S_1 \rightarrow S_0$ diffère de celle de l'azobenzène excité dans sa bande d'absorption S_2 mais semble très proche de la relaxation $S_1 \rightarrow S_0$ de l'azobenzène directement excité dans sa bande d'absorption S_1 . Les auteurs expliquent cette observation par la faible différence d'énergie entre les niveaux S_1 et S_2 du *trans*-AAB et concluent que cette différence d'énergie est un facteur déterminant de la dynamique de la photo-isomérisation *trans*→*cis* des composés azobenzène.

Si peu de travaux concernent les mécanismes d'isomérisation photochimique des molécules *type aminoazobenzène* et *push-pull*, plusieurs équipes de recherches se sont intéressées au mécanisme de l'isomérisation thermique *cis*→*trans* pour cette classe de molécule. En effet, ces études revêtent un grand intérêt car elles permettent de déterminer les conditions de stabilité des deux isomères ce qui on l'a vu dans l'introduction constitue l'un des critères importants en vu d'une applications en optoélectronique et dans beaucoup d'autres domaines.

I-3.2 Isomérisation thermique

La vitesse d'isomérisation thermique d'un composé azoïque dépend fortement du type de mécanisme d'isomérisation et donc de la nature des substituants chimiques. Ainsi, en solution, les molécules *cis* de *type azobenzène* peuvent être stables pendant plusieurs heures voir plusieurs jours alors que les molécules *cis* de *type push-pull* ont, comme on l'a vu précédemment, une durée de vie de l'ordre de 10^{-3} s.

Dans la plupart des cas, l'isomérisation thermique des azoïques se fait avec une cinétique du premier ordre (mono exponentielle) et cela reste vrai que le composé soit en solution ou en masse.⁶ Halpern a mesuré une constante de vitesse de $2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ($[\text{cis}] = 1\% [\text{cis}]_0$ quand $t = 533$ heures) pour la molécule d'azobenzène en solution dans l'heptane.⁴⁸ De plus, l'influence du solvant sur cette constante de vitesse reste très limitée ce qui est en accord avec un mécanisme d'inversion (état de transition non dipolaire).

A l'inverse, pour les molécules *type aminoazobenzène* et plus encore *type push-pull*, le solvant a une influence très importante sur la vitesse d'isomérisation thermique.⁷ Wildes a en effet montré que la vitesse d'isomérisation thermique d'un composé *type push-pull* (le 4-diéthylamino-4'-nitroazobenzène) était fortement dépendante de la polarité du solvant (Tableau I-6).

Ainsi pour cette molécule la constante de vitesse de la réaction d'isomérisation dans le benzène a été estimée à 0.03 s^{-1} alors que dans un solvant plus polaire comme l'acétone on trouve 20 s^{-1} et si on prend un solvant très polaire tel que la N-méthylformamide la constante de vitesse atteint la valeur de 600 s^{-1} .

Solvant	$k_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$ (en s^{-1})
Hexane	0.007
Benzène	0.03
Chloroforme	1
Acétone	20
N-méthylformamide	600

Tableau I-6 : Effet de la polarité du solvant sur la constante de vitesse de l'isomérisation thermique *cis* \rightarrow *trans* pour la molécule de 4-diéthylamino-4'-nitroazobenzène.⁷

Le mécanisme proposé par Asano et coll. permet d'expliquer cette forte dépendance de la stabilité de l'isomère *cis* vis à vis de la polarité du solvant pour les molécules *type aminoazobenzène* et *push-pull* (Figure I-15).⁴⁹

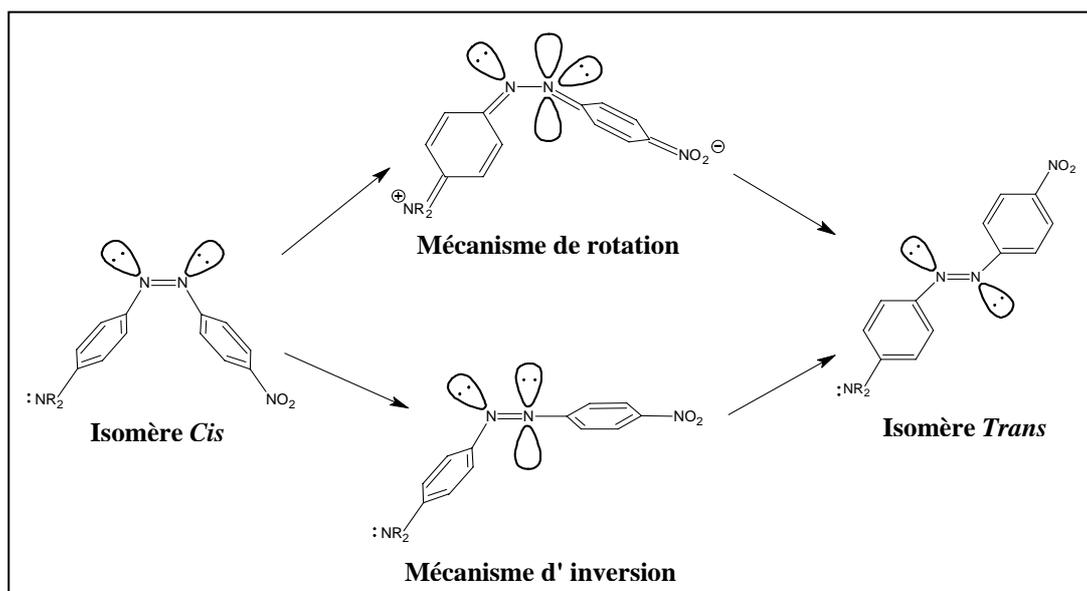


Figure I-15 : Mécanismes d'isomérisation thermique *cis*→*trans* des molécules de type aminoazobenzène ou *push-pull*.⁴⁹

On remarque que contrairement au mécanisme d'inversion, le mécanisme de rotation passe par un état de transition dipolaire. Ainsi, dans le cas d'un mécanisme de rotation, la polarité du solvant a une influence sur la stabilisation de l'espèce intermédiaire. Alors que dans l'autre cas (mécanisme d'inversion) elle n'en a aucune ou très peu. Asano et coll. en déduisent alors les propositions suivantes : s'il n'y a pas de stabilisation de l'état de transition du mécanisme de rotation par un effet de solvant alors le mécanisme d'isomérisation thermique suit un mécanisme d'inversion. C'est ce que l'on observe dans le cas du 4-diméthylamino-4'-nitroazobenzène en solution dans un solvant apolaire tel que le pentane. A l'inverse, si l'état de transition est stabilisé (dans un solvant polaire), le mécanisme de rotation peut devenir prédominant. Enfin dans le cas intermédiaire les deux mécanismes coexistent et se produisent avec des cinétiques comparables.⁴⁹

Les résultats scientifiques dont nous avons discuté jusqu'ici concernaient les composés azoïques en solution. Cependant, une grande partie des applications envisageables pour les composés azoïques concernent les composés azoïques insérés ou fixés à une matrice polymère : les azo-polymères.⁵⁰ C'est pourquoi dans la suite de notre étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement à cette classe de composé.

I-4 Isomérisation des composés azoïques dans les polymères

Les composés azoïques peuvent être utilisés comme simples dopant d'une matrice polymère ou bien ils peuvent être incorporés directement à la structure même du polymère.⁵⁰ Dans la suite de notre étude nous nommerons azo-polymères les polymères qui possèdent des groupes azoïques dans la chaîne principale ou en chaînes pendantes (Figure I-16).

On a vu qu'en solution le comportement des composés azoïques pouvait être influencé par la nature du milieu environnant (le solvant). De part la nature physico-chimique des matériaux polymères, on comprend que les processus d'isomérisation photochimiques et thermiques des groupes azoïques liés de manière covalente à un matériau polymère ou seulement introduit dans celui-ci vont dépendre très fortement des propriétés structurale du matériau polymère.⁶ Par exemple, il semble évident que la mobilité moléculaire du composé azoïque joue un rôle prépondérant dans le déroulement de la réaction d'isomérisation au sein du matériau polymère. Or, la mobilité moléculaire est directement liée à la taille de la molécule, à la flexibilité des chaînes polymères c'est à dire à l'état physique du polymère (vitreux, caoutchoutique ou en solution).⁵¹

Ainsi pour la molécule d'azobenzène, le volume libre nécessaire au sein du matériau polymère pour permettre une isomérisation via un mécanisme d'inversion est estimée à 0.12 nm³.⁵² Si le volume libre est inférieur à cette valeur l'isomérisation ne pourra avoir lieu.

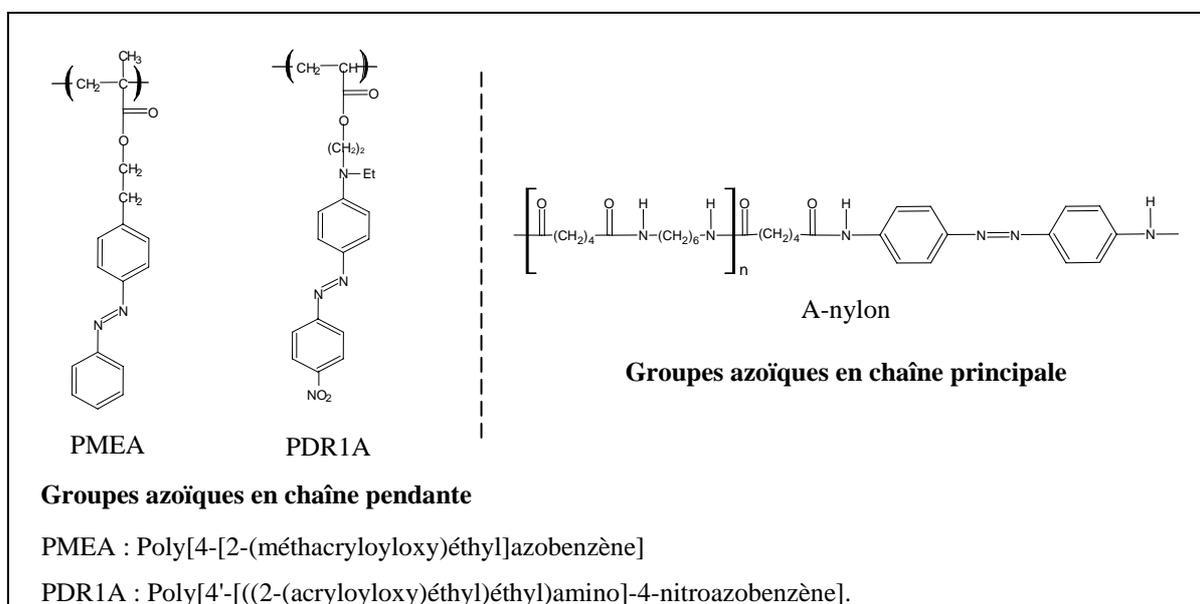


Figure I-16 : Structures de quelques d'azo-polymères.^{53,54}

Les cinétiques d'isomérisation photochimiques et thermiques des azo-polymères ont été assez largement étudiées.

I-4.1 Composés azoïques introduits dans une matrice polymère

Les valeurs des rendements quantiques de photo-isomérisation de la molécule de Disperse Red 1 (Figure I-17) introduite dans une matrice de polyméthylméthacrylate (PMMA) sous irradiation à 490 et 547 nm sont identiques et valent $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}} = 0.11$ et $\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}} = 0.70$.⁵⁵ Les deux longueurs d'onde appartiennent à la même bande d'absorption donc comme on l'a vu précédemment les rendements quantiques sont indépendants de la longueur d'onde.³⁰ On peut les comparer à celles obtenues par Gabor pour la molécule de 4-nitro-4'-diméthylaminobenzène en solution dans un mélange méthylcyclohexane/toluène à -110°C : $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}} = 0.24$ et $\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}} = 0.72$.⁵⁶

On remarque alors que comme en solution le rendement quantique d'isomérisation $\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$ est plus grand que $\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}}$.

Par contre la cinétique de photo-isomérisation pour le DR1 dans le PMMA n'est pas du premier ordre à l'inverse des résultats obtenus pour la molécule azobenzène dans le PMMA irradiée à 436 nm.⁵⁷ Les auteurs expliquent ce phénomène par le fait que pour le DR1 et tous les composés *type push-pull* ou *aminoazobenzène*, l'irradiation a lieu dans une bande qui est la superposition des deux états électroniques $n\pi^*$ et $\pi\pi^*$ et donc qu'il peut exister plusieurs mécanismes d'isomérisation en compétition.

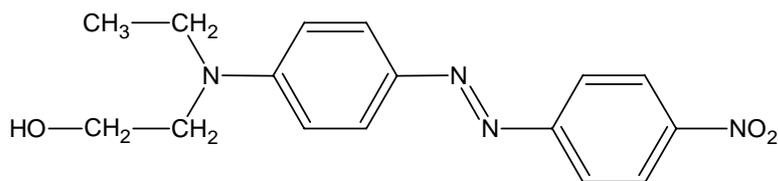


Figure I-17 : Structure de la molécule de DR1 (Disperse Rouge 1).

I-4.2 Azo-polymères avec groupes azoïques en chaînes pendantes et en chaîne principale

I-4.2.1 Photo-isomérisation trans \rightarrow cis

Les résultats concernant la photo-isomérisation de ces composés sont résumés ci-dessous. Tout d'abord, l'isomérisation photochimique *trans* \rightarrow *cis* d'un azo-polymère possédant des groupes azoïques en chaînes pendantes suit une cinétique du premier ordre. De plus la vitesse d'isomérisation est plus faible lorsque le matériau est à l'état vitreux ($T < T_g$) que lorsqu'il est en

solution ou à l'état caoutchoutique ($T > T_g$).⁵⁴ Dans le cas où le matériau est à l'état vitreux, l'isomérisation n'est possible que si la matrice polymère est suffisamment flexible.⁵⁸

Ensuite, pour un azo-polymère avec des groupes azoïques en chaînes pendantes, la composition de l'équilibre photo-stationnaire ($\frac{[trans]_{\infty}}{[cis]_{\infty}}$) est identique pour un matériau à l'état caoutchoutique ou en solution et ce quelque soit la concentration de la solution. Par contre, le taux de conversion $trans \rightarrow cis$ est plus faible ($[cis]_{\infty}$ plus faible) lorsque l'azo-polymère est à l'état vitreux.

Par contre, pour un azo-polymère avec des groupes azoïques en chaîne principale, le taux de conversion $trans \rightarrow cis$ chute de manière drastique lorsqu'on passe de la solution à une matériau en masse. Ainsi pour un polyester ($T_g = 194^{\circ}C$) les auteurs calculent un taux de conversion $trans \rightarrow cis$ de 0,45 lorsque le polymère est dilué dans le chloroforme et de 0,025 lorsque le matériau est étudié en masse.

I-4.2.2 Isomérisation thermique $cis \rightarrow trans$

Comme cela est le cas pour les composés azoïques en solution, la vitesse d'isomérisation thermique des azo-polymères dépend de la nature du composé azoïque. Sarkar et coll. ont mesuré les temps de $\frac{1}{2}$ vie de l'isomérisation thermique (temps au bout duquel la moitié des composés *cis* se sont isomérisés thermiquement) pour différents composés azoïques fixés par voie chimique sur un film de polypropylène. Pour le composé *type aminoazobenzène* le temps de $\frac{1}{2}$ vie a été estimé à 510 minutes alors que pour le composé *type push-pull* il est de seulement 50 minutes soit une diminution d'un facteur 10.⁵⁹ De même, Barret et coll. ont mesuré les constantes de vitesse pour différents azo-polymères possédant des groupes azoïques en chaînes pendantes. Lorsque le composé azoïque est du *type push-pull* la constante de vitesse est estimée à 0.12 s^{-1} alors que pour un composé de *type azobenzène* elle vaut 2.10^{-4} s^{-1} .⁵³

Ainsi, la stabilité thermique des composés azoïques fixés à des chaînes polymères suit les mêmes règles qu'en solution, c'est à dire qu'on retrouve classé en ordre croissant de stabilité de l'isomère *cis* les azo-polymères comportant les composés azoïques suivant :



De plus, Sarkar et coll.⁵⁹ suppose que la nature de la matrice polymère pouvait influencer la vitesse d'isomérisation thermique. En effet, quelque soit la nature du composé azoïque fixé sur la surface du film polyoléfine, la vitesse d'isomérisation thermique est plus grande lorsque le

film est en polypropylène que lorsque qu'il est en polyéthylène (LDPE). Les auteurs expliquent cette observation par le fait que dû à sa plus faible cristallinité le volume libre par unité azoïque est plus important dans le polypropylène que dans le polyéthylène et donc que l'isomérisation y sera plus facile. Ces observations sont tout de même en désaccord avec celle de Barret et coll. montrant qu'un azo-polymère semi-cristallin (cristallinité = 16%) possédant le même composé azoïque en chaîne pendante qu'un azo-polymère amorphe relaxent à la même vitesse.⁵³

De nombreuses études ont montrées que la vitesse d'isomérisation thermique est toujours plus grande pour un mélange polymère/composé azoïque que pour un azo-polymère.^{53,54,60} En effet, la constante de vitesse d'isomérisation thermique de l'azo-polymère PDR1A (Figure I-16) vaut 0.24 s^{-1} alors que dans un système PMMA dopé par du DR1 cette constante vaut 0.36 s^{-1} (valeur voisine à celle obtenue pour le DR1 en solution dans un solvant peu polaire).⁵³ Cette différence de vitesse d'isomérisation peut être attribué à l'augmentation de mobilité du composé azoïque lorsque le composé n'est pas lié de façon covalente avec le polymère. Les contraintes stériques étant moins nombreuses, l'isomérisation devient plus aisée.

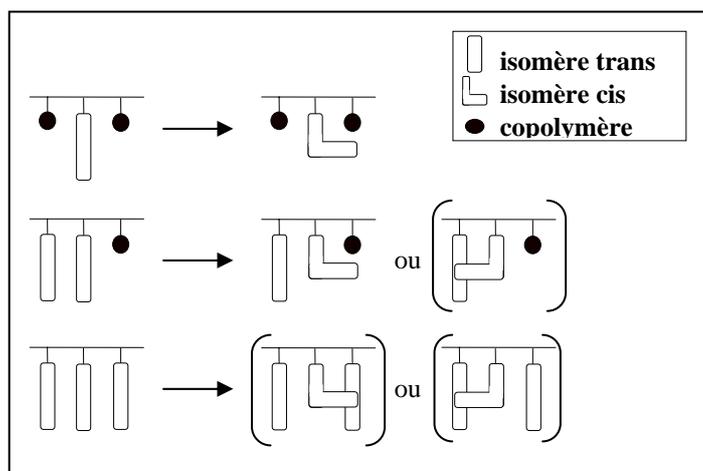


Figure I-18 : Illustration des mouvements coopératifs existant au sein des azo-polymères.⁵³

Barrett et coll. ont observé que la vitesse d'isomérisation thermique d'un homopolymère possédant des groupements azoïques en chaînes pendantes est plus rapide que celle du copolymère correspondant. En effet, la constante de vitesse d'un homopolymère à base de DR1 (polyDR1a) est trois fois plus importante que celle du copolymère poly(DR1a-co-MMA).⁶¹ Ainsi, il semble que la proximité des groupements azo augmente la vitesse d'isomérisation thermique, ce qui peut s'expliquer par l'intervention de mouvements coopératifs

au sein du matériau. Ce phénomène est illustré par la figure I-18 pour laquelle les structures entre parenthèses représentent les configurations pour lesquelles l'isomère *cis* aura tendance à s'isomériser plus rapidement à cause des contraintes stériques mentionnés plus haut. On remarque alors que plus il y a de groupes azo voisins plus la probabilité que la forme *cis* s'isomériser rapidement augmente .

La cinétique d'isomérisation thermique a été assez largement étudiée depuis les travaux de Paik et coll., Morawetz et Einsenbach.^{54,62} L'isomérisation thermique des azo-polymères caoutchoutiques ($T > T_g$) suit, comme les composés azoïques en solution, une cinétique du 1^{er} ordre. Par contre, pour les azo-polymères à l'état vitreux ($T < T_g$), la vitesse d'isomérisation thermique est plus lente et suit une cinétique en deux étapes.⁵⁴ La première étape très rapide concerne les molécules azoïques sous la forme *cis* qui se trouvent dans une partie contrainte de la phase vitreuse du polymère (14% des molécules *cis*) et qui donc ont tendance à retrouver leur configuration d'origine plus rapidement que les autres. La deuxième étape beaucoup plus lente suit une loi de 1^{er} ordre identique à celle rencontrée pour les azo-polymère à $T > T_g$.⁵³

Du fait des applications possibles des azo-polymères, de nombreuses publications sont parues durant ces dernières années. Au milieu des années 90 on comptait pas moins de dix articles par mois traitant de ce sujet. Des composés azoïques de natures variées ont été introduits dans des matrices polymères afin de former des composites ou dans le but de modifier les propriétés du polymère ou bien d'utiliser les composés azoïques comme des marqueurs.^{51,63} Dans ce cas les propriétés du matériau sont gouvernées par la concentration de composé azoïque et la compatibilité du mélange. Cependant en ce qui nous concerne, les travaux les plus intéressants ont été réalisés avec les azo-polymères.⁵⁰ En effet, nous allons voir par la suite que les azo-polymères peuvent posséder, entre autres, des propriétés en optique non linéaire, montrer un dichroïsme photo-induit ou encore posséder des propriétés de surfaces réversibles et contrôlables.

I-5 Propriétés des azo-polymères

I-5.1 Anisotropie photo-induite

L'anisotropie photo-donne lieu à des phénomènes de dichroïsme et de biréfringence lorsqu'ils sont exposés à une source lumineuse. Cette propriétés peut être utilisée afin de créer des matériaux capables de stocker de l'information de manière optique et réversible. La possibilité d'utiliser un polymère associé à des composés azo pour le stockage optique de

l'information a été suggéré par Todorov⁶⁴ en 1984 en utilisant un composé azo (l'orange de méthyle) dispersé dans un polyalcool vinylique. Cependant dans ce matériau l'anisotropie photo-induite ne durait que quelques dizaines de secondes. La stabilité du phénomène a ensuite été grandement amélioré grâce à l'utilisation d'un polymère possédant des propriétés de cristaux liquides (polyester avec composé azo en chaînes pendantes).⁶⁵

En fait lors de l'irradiation par une lumière polarisée linéairement les composés azoïques subissent des cycles d'isomérisation *trans*→*cis*→*trans* qui modifient leur orientation et tendent à les aligner dans une direction perpendiculaire à la direction de polarisation. On comprend alors que pour ce genre d'application on préfère un matériau qui possède une vitesse d'isomérisation thermique *cis*→*trans* rapide, c'est pourquoi les composés azoïques utilisés sont préférentiellement de type *push-pull*.

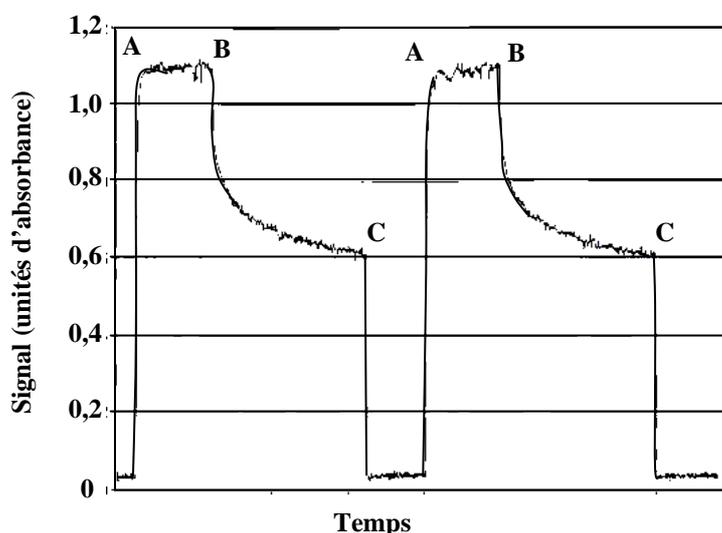


Figure I-19 : Séquence écriture/effacement de l'information sur un azo-polymère amorphe :
A=Laser d'écriture en marche ; B= Laser d'écriture éteint ; C= Laser d'effacement en marche

Natansohn et coll. ont montré que le matériau n'a pas besoin d'avoir une propriétés de cristaux liquides pour posséder des propriétés d'anisotropie optique. Ils utilisent à la place un azo-polymère : le PDR1A (Figure I.17) dont la température de transition vitreuse est de 91°C.⁵⁸ Un film de ce composé est déposé sur une lame de verre et est placé entre deux polariseurs croisés. L'anisotropie optique est induite en utilisant un laser Argon (Ar) à 514,5 nm polarisé avec un angle de 45° par rapport à l'orientation du polariseur. Un laser Hélium-Néon (He-Ne) à 632,8 nm est quant à lui utilisé afin de déterminer la puissance transmise à travers le système. Initialement les polariseurs sont croisés et on n'observe aucun signal dû au laser He-Ne. On

polarise ensuite linéairement le laser Ar avec un angle de 45° par rapport à l'axe des polariseurs. Une anisotropie due à l'isomérisation des molécules azoïques et à leur orientation est alors créée dans le film. On observe alors un signal dû au laser He-Ne (la transmission à 632,8 nm atteint 60% de la valeur de saturation après 1s et 90% après 7 s). Le temps d'écriture est contrôlé par le flux du laser d'écriture et par la vitesse d'isomérisation *trans*→*cis* et *cis*→*trans*.

Si on éteint le laser Ar on observe une décroissance de la transmission jusqu'à 60% de la valeur de saturation après 10 s par contre le signal cesse de décroître par la suite. Donc une partie de l'anisotropie est perdue mais il reste une anisotropie résiduelle qui est loin d'être négligeable. La suppression de l'anisotropie est faite en un temps de 0,5 s en polarisant circulairement le laser Ar.

Le processus écriture-effacement est reproductible⁶⁶ et on (Figure I-19). dispose alors d'un matériau sur lequel on est capable d'écrire et d'effacer de l'information de manière réversible.

I-5.2 Formation photo-induite de réseau de diffraction

Plusieurs groupes de recherche ont montré qu'il était possible de graver un réseau de diffraction sur la surface d'un film polymère contenant des composés azobenzène.^{67,68} Le processus nécessite la création d'interférences grâce à l'utilisation de deux faisceaux laser polarisés dont la longueur d'onde doit être proche du maximum d'absorption du composé azoïque.

Ainsi, Barret et coll. réussissent à créer un réseau de diffraction sur un film de PDR1A (Figure I-17) déposé par "spin coating" sur une lame de verre.⁶⁹ Le réseau est gravé sur le film polymère par un laser Argon ($\lambda = 488$ nm) polarisé, une partie du faisceau laser est réfléchi par un miroir sur l'échantillon créant ainsi des interférences avec la partie du faisceau non réfléchi par le miroir (Figure I-20).

La formation du réseau est contrôlée avec un laser He-Ne non polarisé (633 nm) en mesurant le faisceau diffracté du premier ordre en fonction du temps. L'efficacité de diffraction est alors définie comme le pourcentage de lumière incidente diffractée.

De plus, le protocole expérimental permet en ajustant l'angle θ entre le miroir et le faisceau incident de choisir le pas du réseau. En effet, le pas du réseau L est donné par la relation :

$$L = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

où λ est la longueur d'onde du laser d'écriture.

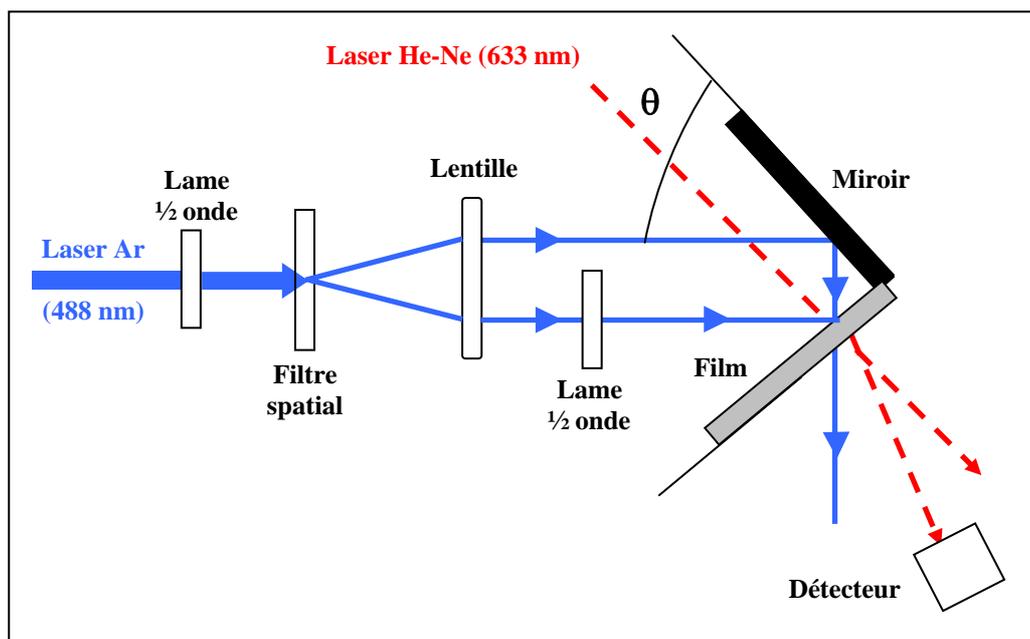


Figure I-20 : Dispositif expérimental pour l'inscription du réseau sur la surface d'un film d'azo-polymère.⁶⁹

Dans ces conditions, l'irradiation du film pendant quelques secondes produit un réseau réversible qui peut être gravé et effacé indéfiniment en utilisant une source d'irradiation polarisée linéairement ou circulairement. Pour ce type de réseau, aucun relief n'est observé sur la surface du film par microscopie à force atomique (AFM) et l'efficacité de diffraction n'est que de 0,3%.

Par contre, si l'irradiation est effectuée pendant plus longtemps (quelques dizaines de secondes) on crée des réseaux irréversibles qui ne peuvent être effacés par une lumière polarisée. On observe alors par AFM l'apparition d'un relief à la surface du film polymère (Figure I-21) dont la profondeur peut atteindre 1000 nm pour un film d'épaisseur initiale de 1200 nm. L'efficacité de ces réseaux se situe alors entre 5 et 45%.

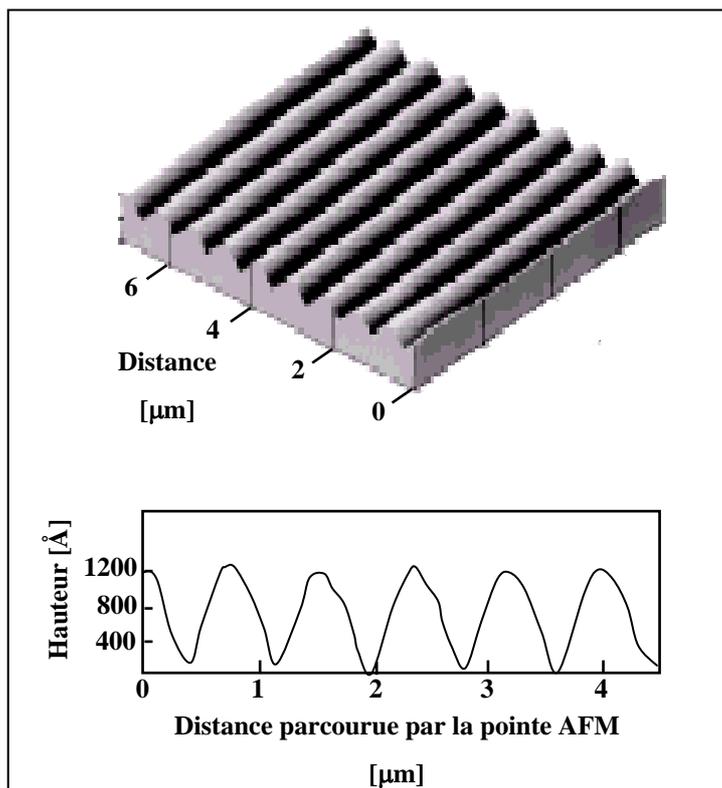


Figure I-21 : Vue AFM tridimensionnelle et profil d'une surface de film azo-polymère après écriture du réseau.⁶⁹

Une fois que le réseau est gravé le seul moyen de l'effacer est de chauffer le film à une température supérieure à la température de transition vitreuse du matériau. On peut également graver un nouveau réseau sur l'ancien en changeant l'orientation du film (Figure I-22).

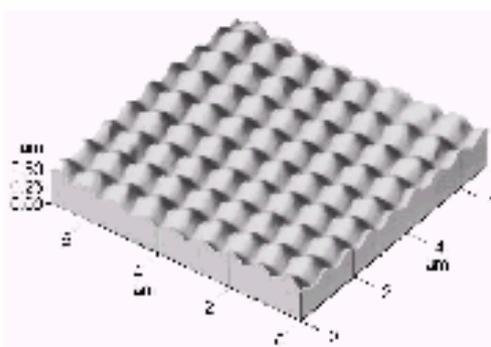


Figure I-22 : Vue AFM tridimensionnelle d'une surface de film azo-polymère après écriture de deux réseaux croisés.⁶⁹

Certaines équipes ont réalisées une superposition de plus de dix réseaux tout en conservant une bonne résolution.⁶⁹

L'effet de la structure du groupement azoïque lié à un polyacrylate a été étudié par Barrett et coll..⁶⁹ Ils ont montrés que l'efficacité de la diffraction est plus importante lorsque le groupement azoïque est plus encombrant.

De plus, lorsque le composé azoïque est introduit comme dopant dans la matrice PMMA il est possible de créer un réseau en surface par contre son efficacité est inférieure à celle des matériaux possédant des composés azoïques liés à la matrice polymère puisque dans le premier cas on atteint une modulation de la surface de seulement 60 Å contre 1000 Å dans le deuxième.⁷⁰

Enfin, l'influence de la polarisation des deux faisceaux laser d'écriture à été démontrée par Kim et al..⁶⁸ En effet, en utilisant le dispositif expérimental illustré par la Figure I-20, ils ont montré que lorsque les deux faisceaux laser sont polarisés *s* ou lorsqu'un des faisceau est polarisé *p* et l'autre *s* l'efficacité de diffraction du réseau est quasiment nulle. Par contre, elle est beaucoup plus grande lorsque les deux faisceaux sont polarisés *p*. En fait, la plus grande efficacité est atteinte lorsque les deux faisceaux sont polarisés avec un angle de 45° par rapport à la polarisation *s*.⁷¹

Le mécanisme de la formation de ces réseaux implique l'isomérisation des groupements azoïques et une variation du volume libre. Lorsqu'on éclaire le film sur lequel on veut graver le réseau avec les deux faisceaux laser, les deux chemins optiques ne sont pas identiques et on crée ainsi des régions où l'isomérisation des groupements azobenzène est plus importante que pour d'autres. Or lors de l'isomérisation *trans*→*cis* des composés azoïques il y a une variation de volume libre d'où la création d'un gradient de pression qui entraîne un déplacement de matière des zones à haut degré d'isomérisation vers celles de plus faible degré d'isomérisation.⁶⁹

Cependant, ce modèle n'explique pas l'influence de la polarisation des faisceaux laser d'écriture sur l'inefficacité de la diffraction du réseau lorsque les deux faisceaux sont polarisés *s* alors que les cycles d'isomérisation *trans*→*cis*→*trans* ont toujours lieu.

Kumar et al. ont illustré l'importance de la surface du film polymère dans le mécanisme de formation des réseaux de diffraction.⁷⁰ Dans ce modèle, le déplacement de matière responsable de la formation du réseau est dû à l'interaction entre les composés azoïques

associés à des dipôles et le gradient de champ électrique présent dans le matériau. Or dans les azo-polymères la composante du gradient de force parallèle à la direction de la migration des chaînes est non nul seulement dans le cas où les deux faisceaux sont polarisés *p*. Ce qui explique la plus grande efficacité de diffraction du réseau dans ce cas. Cependant on peut se demander pourquoi si on remplace les composés azoïques par des molécules telles le stilbène ou les imines on n'obtient pas de réseau à la surface du matériau. En fait, le cycle d'isomérisation *trans*→*cis*→*trans* des composés azoïques entraîne, grâce à une variation du volume libre, un ramollissement de la surface du matériau qui permet alors aux chaînes polymères de migrer.

I-5.3 Azo-polymères ayant des propriétés en optique non linéaire

Un grand nombre d'applications concernent les matériaux montrant des propriétés optiques non linéaires (NLO), on peut citer entre autres les doubleurs de fréquence optique, les modulateurs de fréquences ou les guides d'ondes.¹⁰

Les composés les plus utilisés pour ces matériaux sont des cristaux inorganiques ou organiques dont la difficulté principale est leur mise en forme. Cette difficulté peut être levée grâce à l'utilisation d'azo-polymère. En effet, les azo-polymères possédant des groupes azoïques de type *push-pull* sont de bons candidats pour ces applications car les molécules *push-pull* sont connues pour leur propriétés NLO. En général, les molécules possédant un groupement électro-attracteur (-NO₂, -CN...) et un groupement électro-donneur (groupement amine) séparés par un système conjugué possède des valeurs d'hyperpolarisabilité du second ordre assez élevée.⁷² On peut par exemple citer le DR1 (Figure I-16) qui fait partie des composés les plus étudiés dans ce domaine.⁵⁵ L'autre grand intérêt des azo-polymères sur les cristaux inorganiques est leur faible coût de revient et leur facilité de mise en œuvre.⁵⁰

Cependant, afin d'avoir des propriétés NLO satisfaisantes il est nécessaire d'orienter les chaînes polymères afin que le matériau soit non-centrosymétrique (Figure I-23).⁷³ L'orientation de chaînes polymères se fait grâce à un procédé de "poling" : une "pompe" laser polarisée circulairement permet aux composés azoïques de subir des cycles d'isomérisation *trans*→*cis*→*trans* qui vont entraîner une orientation des composés dans la direction de propagation de la lumière incidente. Pourtant si cette orientation conduit à un milieu anisotropique elle conduit également à un milieu centro-symétrique incompatible avec des propriétés NLO (autant de moment dipolaires seront orientés parallèlement à la direction de propagation du laser qu'antiparallèlement à cette direction). Ainsi, il faut ajouter l'application

d'un champ électrique au pompage laser pour obtenir un milieu centro-symétrique. Cette opération se déroule à une température inférieure à la Tg du matériau.

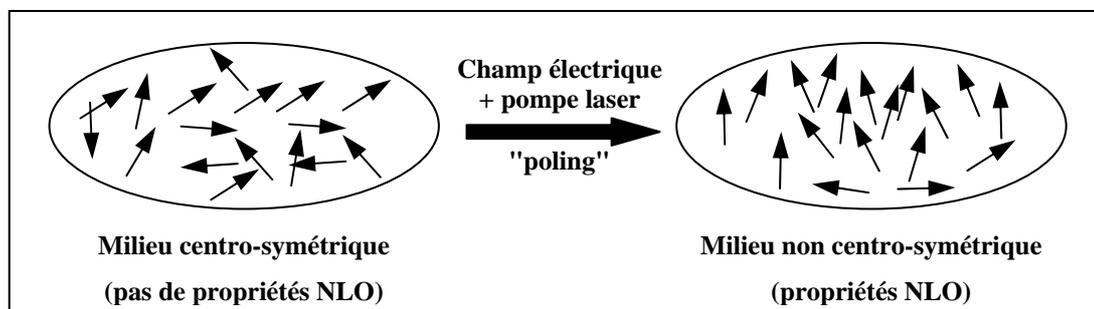


Figure I-23 : Influence du "poling" sur les propriétés NLO des composés de type push-pull. Les flèches représentent les moments dipolaires des composés.

Ainsi, après quelques minutes les composés *push-pull* qui possèdent un moment dipolaire important (8.6 Debye pour le *trans*-DR1 (Figure I-16)⁷³) vont s'aligner sous l'action du champ électrique. Le polymère est alors refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse tout en maintenant l'application du champ électrique. Le champ électrique peut ensuite être coupé et du fait du faible mouvement des chaînes lorsque la température est inférieure à la Tg on obtient un matériau qui maintient son orientation et donc ses propriétés NLO pendant une longue durée.

Encore une fois les meilleurs candidats semblent être les azo-polymères possédant des composés azoïques liés à la chaîne polymère.⁷⁴ Dans tous les cas, la stabilité de l'orientation est un facteur prédominant pour une application pratique. Or le système une fois aligné n'est pas à l'état d'équilibre thermodynamique et en l'absence de champ électrique le système relaxera inévitablement vers un état désordonné. Afin de limiter les phénomènes de réorientation des chaînes une fois que le champ électrique est coupé, Eich et coll. ont proposé de réticuler le matériau afin de ralentir le phénomène de relaxation.⁷⁵ Hélas le matériau devient alors beaucoup plus difficile à orienter avec le champ électrique.

Des applications industrielles commencent à voir le jour⁷⁶ et on peut citer à titre d'exemple: le PDR1A (Figure I-17) qui soumis à un procédé de "poling" en utilisant un champ électrique de $20 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ permet d'atteindre un coefficient électro-optique (r_{33}) de $3 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$. Cette valeur est comparable aux valeurs obtenues avec d'autres matériaux NLO existants actuellement comme LiNbO_3 .⁵⁰ Cependant, la recherche de nouveaux composés azoïques possédant des propriétés NLO reste aujourd'hui un sujet de recherche important en vue des nombreuses

applications envisageables. En effet, pour atteindre des résultats intéressants les composés azoïques doivent être présents en grande quantité dans le matériau. Or de ce fait les pertes optiques vont augmenter et ce à cause de la forte absorption de la lumière dans le domaine visible par les composés azoïques tels le DR1.

Ainsi de nombreuses équipes tentent de modifier la structure du composé azoïque afin de déplacer cette bande d'absorption hors du domaine d'utilisation.^{77,78}

Jusqu'à présents les différents matériaux que nous avons traités concernent des azo-polymères à base de composés azoïques de *type push-pull*. En effet, ce qui est recherché dans ces applications c'est une facilité d'isomérisation *trans*→*cis*→*trans* afin d'entraîner une orientation des chaînes. C'est pourquoi il faut que l'isomère *cis* soit très peu stable afin que l'étape *cis*→*trans* soit la plus rapide possible. Par contre si on recherche à contrôler de manière réversible les propriétés de surface de matériau à base d'azo-polymères, l'attention va se porter vers les composés azoïques qui possèdent des isomères *cis* relativement stables thermiquement.

I-5.4 Photo-contrôle des propriétés de mouillabilité

Les applications les plus pratiques du contrôle photochimique des propriétés de surface concernent le contrôle de la mouillabilité et de l'absorption sélective.⁵⁰

La modification de la valeur du moment dipolaire au cours de l'isomérisation implique une variation de la mouillabilité du matériau. En effet, la mouillabilité est directement liée à la valeur de la polarité des molécules situées à l'extrême surface du matériau.⁷⁹ La mouillabilité du matériau devient alors photo-contrôlable et de nombreuses applications deviennent alors envisageables. Ainsi, Ishihara et coll. préparent un azo-polymère possédant comme groupe azoïque une molécule *type aminoazobenzène*⁹ afin de préparer un matériau à adsorption/désorption contrôlable par irradiation.

L'irradiation est conduite à 350 nm et la variation de l'absorbance à 325 nm (bande $\pi \rightarrow \pi^*$ de l'isomère *trans*) est suivie afin de contrôler l'avancement de la réaction d'isomérisation. L'irradiation du matériau à 350 nm pendant une durée de 30 minutes conduit à une diminution progressive de l'angle de contact mesuré avec de l'eau de 90 à 78° et à une augmentation correspondante de l'absorbance à 325 nm. Cette évolution est attribuée à la formation de l'isomère *cis* qui possède un moment dipolaire plus important que l'isomère *trans*. L'irradiation par une lumière blanche ($\lambda > 470\text{nm}$; puissance = 14.5 mW.cm^{-2}) pendant 30 minutes permet de retrouver une mouillabilité et une absorbance à 325 nm voisines de celles du matériau de

départ. Ce résultat indique que la mouillabilité du matériau peut être contrôlée par la photo-isomérisation des groupements azobenzènes.

Les auteurs utilisent alors le matériau photo-contrôlable pour recouvrir les parois d'une colonne de chromatographie. L'expérience est menée avec une solution aqueuse d'orange de méthyle, et on observe une rétention de la molécule d'orange de méthyle par la colonne lorsque la colonne est dans le noir. Par contre, lorsque la colonne est irradiée dans le domaine UV, l'orange de méthyle est élué. Ainsi les auteurs proposent l'utilisation de ces matériaux pour isoler et purifier des composés que l'on ne peut éluer en utilisant la méthode classique des gradients d'éluion du fait de leur faibles solubilités dans les solvants organiques.

On peut enfin noter que Sarkar et coll. ont confirmés la possibilité de contrôle de la mouillabilité des matériaux à base d'azo-polymère.⁸⁰ En effet, après avoir fixé par voie chimique sur la surface d'un film de polyéthylène un composé azoïque *type aminoazobenzène* ils observent une variation de la mouillabilité par irradiation dans le domaine UV. L'angle de contact initial mesuré avec l'eau est de 98° et après 15 minutes d'irradiation UV il diminue progressivement jusqu'à atteindre la valeur de 90°. Une fois encore une irradiation dans le domaine visible permet de retrouver la mouillabilité initiale du matériau.

Conclusion

Du fait de leurs qualités photochromiques incontestables, les composés azoïques font l'objet d'une recherche soutenue depuis plusieurs années. Cependant, l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés photo-contrôlable nécessite une compréhension complète du phénomène d'isomérisation. Si en l'état actuel de la science il semble que le mécanisme d'isomérisation thermique *cis* → *trans* soit dans l'ensemble compris. La complexité de la tâche réside dans la compréhension du ou des mécanismes de photo-isomérisation. Tâche rendue difficile à cause de la diversité des composés azoïques car la nature des substituants implique une variation des propriétés du composé. Ainsi, malgré l'apport de nouvelles techniques comme le calcul *ab-initio* et la spectroscopie femto et pico-seconde la compréhension du mécanisme de photo-isomérisation est encore aujourd'hui incomplète.

Cependant cela n'a pas empêché la découverte de nouvelles propriétés pour ces composés notamment lorsqu'ils sont associés à un matériau polymère. Les applications de ces nouveaux matériaux semblent très prometteuses. On peut citer par exemple les matériaux à mémoire optique réversible, les réseaux de diffraction, l'optique non-linéaire ou le contrôle réversible de la mouillabilité du matériau.

C'est d'ailleurs dans cette optique que nous avons mené notre recherche pour élaborer des surfaces à propriétés réversibles et photo-contrôlables.

Bibliographie

- ¹ Houbrechts, S.; Clays, K.; Persoons, A.; Prikamenou, Z.; Lehn, J.-M. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 485.
- ² Meredith, G. R.; Krongauz, V.; Williams, D. J. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 87, 289.
- ³ Zollinger, H. *Azo and diazo chemistry - aliphatic and aromatic compounds*; Interscience publishers, Inc.: New York, 1961.
- ⁴ Garrigos, M. C.; Reche, F.; Marin, M. L.; Pernias, K.; Jimenez, A. *J. Chromatogr. A* **2002**, 963, 427.
- ⁵ Hartley, G. S. *Nature* **1937**, 140, 281.
- ⁶ Rau, H. In *Photochemistry and Photophysics*; CRC Press, I., Ed.: Boca Raton, FL, 1990; Vol. 2, pp 119-143.
- ⁷ Wildes, P. D.; Pacifici, J. G.; Irick, G. I.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2004.
- ⁸ Sato, M.; Kinoshita, T.; Takizawa, A.; Tsujita, Y. *Macromolecules* **1988**, 21, 1612.
- ⁹ Ishihara, K.; Okazaki, A.; Negishi, N.; Shinohara, I.; Kataoka, K.; Sakurai, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, 27, 239.
- ¹⁰ Kaino, T. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* **2000**, 2, R1.
- ¹¹ Sek, D.; Shab-Balcerzak, E.; Solyga, M.; Miniewicz, A. *Synt. Met.* **2001**, 9123, 1.
- ¹² Kaneko, F.; Kato, T.; Baba, A.; Shinbo, K.; Kato, K.; Advincula, R. C. *Coll. Surf. A* **2002**, 198-200, 805.
- ¹³ Rocha, L.; Dumarcher, V.; Malcor, E.; Fiorini, C.; Denis, C.; Raimond, P.; Geffroy, B.; Nunzi, J.-M. *Synt. Met.* **2002**, 127, 75.
- ¹⁴ Kucharski, S.; Janik, R.; Szkodzinska, J. *Coll. Surf. A* **2002**, 198-200, 359.
- ¹⁵ Bouwstra, J. A.; Schouten, A.; Kroon, J. *Acta Crystallogr.* **1983**, C39, 1121.
- ¹⁶ Traetteberg, M.; Hilmo, I.; Hagen, K. *J. Mol. Struct.* **1977**, 39, 231.
- ¹⁷ Kurita, N.; Ikegami, T.; Ishikawa, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 349.
- ¹⁸ Mostad, A.; Romming, C. *Acta Chem. Scand.* **1971**, 25, 3561.
- ¹⁹ Jaffé, H. H.; Yeh, S.-J.; Gardner, R. W. *J. Mol. Spectroscopy* **1958**, 2, 120.
- ²⁰ Muströph, H. *Dyes and Pigments* **1991**, 15, 129.
- ²¹ Hamm, P.; Ohline, S. M.; Zinth, W. *J. Chem. Phys.* **1997**, 106, 519.
- ²² Struve, W. S. *Chem. Phys. Lett.* **1977**, 46, 15.
- ²³ Muströph, H. *Dyes and Pigments* **1991**, 16, 223.
- ²⁴ Wachtveitl, J.; Nägele, T.; Puell, B.; Zinth, W.; Krüger, M.; Rudolph-Böhner, S.; Oesterhelt, D.; Moroder, L. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 105, 283-288.
- ²⁵ Sension, R. J.; Repinec, S. T.; Szarka, A. Z.; Hochstrasser, R. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 6291.
- ²⁶ Curtin, D. Y.; Grubbs, E. J.; McCarthy, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 2775.
- ²⁷ Kessler, H. *Angew. Chem.* **1980**, 82, 237.
- ²⁸ Ishikawa, T.; Noro, T.; Shoda, T. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7503.
- ²⁹ Fischer, E. *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 3704.
- ³⁰ Zimmermann, G.; Chow, L.-Y.; Paik, U.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 3528.
- ³¹ Bortolus, P.; Monti, S. *J. Phys. Chem.* **1979**, 83, 648.
- ³² Astrand, P.-O.; Ramanujam, P. S.; Hvilsted, S.; Bak, K. L.; Sauer, S. P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3482.

- ³³ Rau, H.; Luddecke, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5046.
- ³⁴ Nägele, T.; Hoche, R.; Zinth, W.; Wachtveitl, J. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *272*, 489-495.
- ³⁵ Malkin, S.; Fischer, E. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2482.
- ³⁶ Monti, S.; Orlandi, G.; Palmieri, P. *Chem. Phys.* **1982**, *71*, 87.
- ³⁷ Lednev, I. K.; Ye, T.-Q.; Matousek, P.; Towrie, M.; Foggi, P.; Neuwahl, F. V. R.; Umaphathy, S.; Hester, R. E.; Moore, J. N. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 68.
- ³⁸ Cattaneo, P.; Persico, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4739.
- ³⁹ Fujino, T.; Tahara, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1031-1040.
- ⁴⁰ Fujino, T.; Arzhantszv, S. Y.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8123.
- ⁴¹ Fujino, T.; Tahara, T. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4203.
- ⁴² Diau, E. W.-G. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *108*, 950-956.
- ⁴³ Camp, R. N.; Epstein, I. R.; Steel, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2453-2459.
- ⁴⁴ Schultz, T.; Quenneville, J.; Levine, B.; Toniolo, A.; Martinez, T. J.; Lochbrunner, S.; Schmitt, M.; Shaffer, J. P.; Zgierski, M. Z.; Stolow, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8098-8099.
- ⁴⁵ Gould, J. H.; Brode, W. R. *J. Opt. Soc. Am.* **1952**, *42*, 380.
- ⁴⁶ Marcandalli, B.; Seves, A.; Dubini-Paglia, E.; Beltrame, P. L. *Dyes and Pigments* **1990**, *14*, 79.
- ⁴⁷ Hirose, Y.; Yui, H.; Sawada, T. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3067-3071.
- ⁴⁸ Halpern, J.; Brady, G. W.; Winkler, C. A. *Can. J. Res., Sect. B* **1950**, *28B*, 140.
- ⁴⁹ Asano, T.; Okada, T. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4387.
- ⁵⁰ Xie, S.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 403-411.
- ⁵¹ Kumar, G. S.; Neckers, D. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1915.
- ⁵² Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. *Polym. J.* **1991**, *23*, 809.
- ⁵³ Barrett, C.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 899.
- ⁵⁴ Paik, C. S.; Morawetz, H. *Macromolecules* **1972**, *5*, 171.
- ⁵⁵ Loucif-Saïbi, R.; Nakatani, K.; Delaire, J. A.; Dumont, M.; Sekkat, Z. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 229.
- ⁵⁶ Gabor, G.; Fisher, E. *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 581.
- ⁵⁷ Shen, Y. Q.; Rau, H. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 945.
- ⁵⁸ Eisenbach, C. D. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1980**, *1*, 287.
- ⁵⁹ Sarkar, N.; Sarkar, A.; Sivaram, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 2923.
- ⁶⁰ Sekkat, Z.; Morichère, D.; Dumont, M.; Loucif-Saïbi, R.; Delaire, J. A. *J. Appl. Phys.* **1992**, *71*, 1543.
- ⁶¹ Barrett, C.; Natansohn, A.; Rochon, P. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4781.
- ⁶² Eisenbach, C. D. *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 2489.
- ⁶³ Sung, C. S. P.; Gould, I. R.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1447.
- ⁶⁴ Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N. *Appl. Opt.* **1984**, *23*, 4309-4312.
- ⁶⁵ Eich, M.; Wendorff, J. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1987**, *8*, 59.
- ⁶⁶ Natansohn, A.; Rochon, P.; Gosselin, J.; Xie, S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2268-2273.
- ⁶⁷ Rochon, P.; Batalla, E.; Natansohn, A. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 136.
- ⁶⁸ Kim, D. Y.; Tripathy, S. K.; Li, L.; Kumar, J. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 1166.
- ⁶⁹ Barrett, C. J.; Natansohn, A. L.; Rochon, P. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8836-8842.
- ⁷⁰ Kumar, J.; Jiang, X. L.; Kim, D.-Y.; Seung Lee, T.; Tripathy, S. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *2096-2098*.
- ⁷¹ Jiang, X. L.; Li, L.; Kumar, J.; Kim, D. Y.; Shivshankar, V.; Tripathy, S. K. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 2618.
- ⁷² Oudar, J. L.; Chémia, D. S. *J. Chem. Phys.* **1976**, *66*, 2664.
- ⁷³ Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817.
- ⁷⁴ Stupp, S.; Lin, H.; Wake, D. *Chem. Mat.* **1992**, *4*, 947.

⁷⁵ Eich, M.; Reck, B.; Yoon, D.; Willson, C.; Bjorklund, G. *J. Appl. Phys.* **1989**, *66*, 3241.

⁷⁶ Liakatas, I.; Cai, C.; Bösch, M.; Jäger, M.; Bosshard, C.; Günter, P.; Zhang, C.; Dalton, L. *R. Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1368.

⁷⁷ Xie, H.-Q.; Liu, Z.-H.; Huang, X.-D.; Guo, J.-S. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 497.

⁷⁸ Pan, Q.; Zhang, Z.; Fang, C.; Shi, W.; Gu, Q.; Wu, X. *Mat. Lett.* **2001**, *50*, 284.

⁷⁹ Chan, C.-M. *Polymer surface modification and characterization*; Hanser/Gardner Publications, Inc.: Cincinnati, 1994.

⁸⁰ Sarkar, N.; Bhattacharjee, S.; Sivaram, S. *Langmuir* **1997**, *13*, 4142-4149.

Chapitre II

Elaboration de surfaces polymère à mouillabilité photo-contrôlable

Introduction

Le travail présenté dans ce chapitre consiste en l'élaboration d'une surface polymère à mouillabilité photo-contrôlable. Les études réalisées jusqu'à présent dans ce domaine ont pour la plupart consisté en la synthèse d'un nouveau matériau polymère à base de composés azoïques : un azo-polymère (Figure II-1a).¹⁻³ Comme on l'a précisé lors de l'introduction générale, l'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle ne permet pas la modification de surface de matériaux polymère déjà mis en forme tels que les polyoléfines. Ce qui permettrait d'élargir le domaine d'application des matériaux polymère associés aux composés azoïques.

Des travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire ont déjà montré la possibilité de greffer un azo-polymère sur la surface d'un film polypropylène commercial. Le procédé de préparation consistait à transformer le composé azoïque en monomère acrylique puis à le greffer sur une surface polypropylène modifiée par plasma CO₂.⁴ L'intérêt de cette méthode est qu'elle permet la fixation d'un azo-polymère sur de nombreux matériaux polyoléfines sans pour autant modifier les propriétés de cœur du matériau.

Dans cette étude, nous allons présenter une méthode permettant la fixation directe de composés azoïques sur la surface polyoléfine. On espère ainsi obtenir une surface polymère recouverte d'une mono-couche de composés azoïques (Figure II-1b).

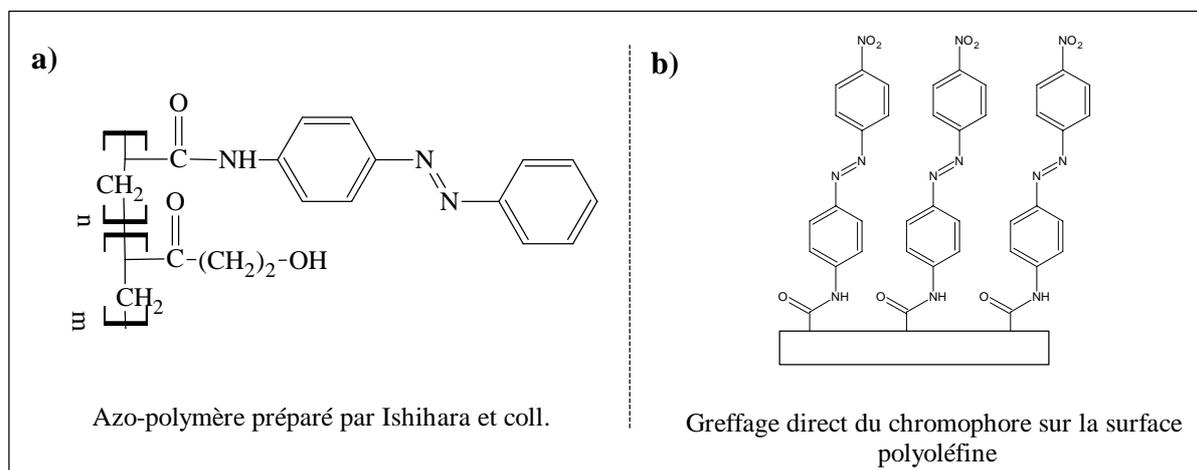


Figure II.1: a) Structure de l'azo-polymère synthétisé par Ishihara et coll.¹ – b) Structure de la surface synthétisée par greffage de composés azoïques

A notre connaissance il n'existe jusqu'à présent, qu'une seule tentative de fonctionnalisation directe de surfaces polymère par des composés azoïques.⁵ Cependant les auteurs précisent que le procédé utilisé pour la fixation des composés azoïques introduit

également des chromophores dans le cœur du matériau.⁶ Ainsi, la difficulté majeure de la synthèse que nous devons mettre en place consiste à ne fonctionnaliser que l'extrême surface du polymère et à limiter la présence de chromophores dans le cœur du matériau.

La modification de surface de matériaux polyoléfine peut être réalisée par différentes méthodes : l'oxydation chimique⁷, le piégeage d'oligomères fonctionnalisés⁸ ou le traitement par plasma froid⁹. La technique des plasmas froids a pour principal intérêt, l'introduction de groupements fonctionnels sur l'extrême surface du matériau.¹⁰ Ainsi, les propriétés de cœur du matériau sont préservées,¹⁰⁻¹² ce qui n'est pas le cas lors de traitements par oxydation chimique¹³. Le traitement par plasma froid offre par ailleurs l'avantage d'être applicable à un grand nombre de matériaux polyoléfine.^{11,14-19} De plus, il suffit de modifier un ou plusieurs paramètres du plasma (puissance de la décharge, temps de traitement, nature et débit du gaz) pour avoir accès à une grande gamme de fonctions chimiques de surface²⁰ en contrôlant la nature et la densité des espèces fixées sur la surface.

En revanche, il faut souligner que la fonctionnalisation superficielle n'est pas le seul effet d'un traitement plasma, on observe également des processus de dégradation, de réticulation et de cristallisation.^{10,16,19} Cependant, comme on le verra par la suite, l'optimisation des paramètres expérimentaux permet de minimiser ces effets secondaires au profit de la fonctionnalisation de la surface.

Dans cette étude, le greffage covalent du composé azoïque sur la surface du film polymère sera donc effectué via une réaction chimique entre le groupement fonctionnel introduit par le traitement plasma et la fonction chimique présente sur le composé azoïque. Une fois, cette réaction de fixation réalisée et caractérisée, on s'assurera que le composé azoïque n'est présent que sur la surface du matériau polymère. Enfin, les études de mouillabilité seront conduites afin de déterminer les conditions de photo-contrôle de la mouillabilité de surface.

II-1. Choix des réactifs

II-1.1 La surface polymère

Notre objectif est de préparer une surface à mouillabilité photo-contrôlable sur un substrat polyoléfine. Les matériaux polyoléfine tels que le polyéthylène ou le polypropylène font désormais partie des matériaux les plus utilisés dans l'industrie de part leur faible coût de mise en œuvre et leurs propriétés mécaniques et chimiques. De plus, ces matériaux plastiques sont désormais couramment recyclés.

Notre choix s'est donc orienté vers un film copolymère de PP/PE (à majorité PP isotactique) d'épaisseur 180 μm commercialisé par la société Goodfellow®. Nous avons déterminé la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_f) du matériau par analyse enthalpique différentielle (DSC). Elles sont respectivement de -5°C et 145°C . Le taux de cristallinité, déterminé également par DSC, a quant à lui été estimé à 21%.

II-1.2 Le composé azoïque

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, que les composés azoïques se classent en trois familles distinctes, en fonction de la stabilité de l'isomère *cis* : les composés de *type azobenzène*, de *type amino-azobenzène* et les *push-pull*.²¹ Nous avons également montré, au travers de la description des différentes propriétés photo-contrôlables des azo-polymères, que le choix du type de composé azoïque dépend fortement de l'application envisagée pour le matériau.

Concernant l'obtention de surfaces polymères à mouillabilité photo-contrôlable, le composé azoïque doit répondre à plusieurs conditions.

Tout d'abord, la stabilité de l'isomère *cis* doit être suffisante pour permettre l'observation de la variation de la mouillabilité de la surface du matériau. Pour répondre à cette condition, les composés de *type azobenzène*³ seront préférés aux molécules de *type amino-azobenzène* et *push-pull* pour lesquelles l'isomère *cis* a une durée de vie très courte.²² Toutefois, il faut noter que les travaux de Ishihara et coll. et de Sarkar et coll. semblent indiquer que les composés de *type amino-azobenzène*, malgré la très faible stabilité de l'isomère *cis*, sont utilisables pour préparer des surfaces polymère à mouillabilité photo-contrôlable.^{1,2,5,6} Cette apparente contradiction demande à être éclaircie, c'est pourquoi il est intéressant de greffer des composés azoïques de nature différente sur la surface polymère afin d'étudier l'influence de la nature du chromophore sur le photo-contrôle de la mouillabilité de la surface.

Le choix du composé azoïque doit également prendre en compte le fait que la molécule doit être fixée sur la surface polymère. Elle doit donc posséder des fonctions chimiques réactives permettant le greffage sur la surface polymère. Cette contrainte élimine un certain nombre de composés commerciaux et en particulier un grand nombre de composés de *type azobenzène*. Par conséquent, une des seules possibilités de greffer un composé de *type azobenzène* sur une surface polymère est de le synthétiser.^{23,24}

Par conséquent, en nous basant sur les travaux antérieurs^{2,3,5} et sur les conditions auxquelles doit répondre le composé azoïque, notre choix s'est porté sur deux composés azoïques commerciaux présentés sur la Figure II-2.

Notre étude a tout d'abord porté, sur un composé *push-pull*: le 4-nitro-4'-aminoazobenzène (Disperse Orange 3), qui sera noté DO3 dans la suite de ce manuscrit. L'autre composé azoïque utilisé dans cette étude est le chlorure de 4-phénylazobenzoyl qui sera noté ABCOCl par la suite. C'est un composé de *type azobenzène* possédant un fonction chlorure d'acide.

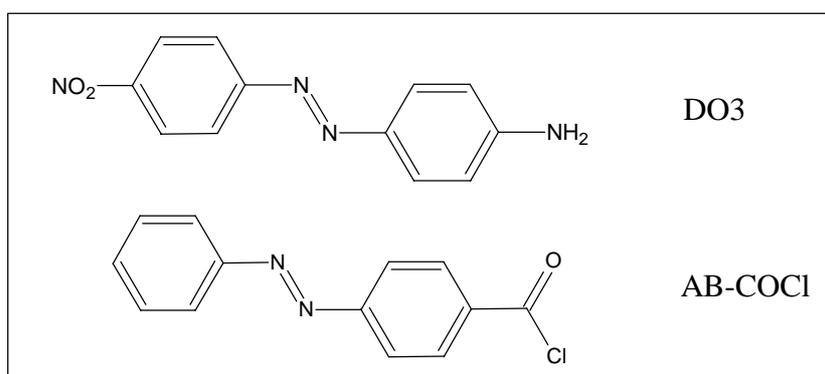


Figure II-2 : Composés azoïques utilisés dans cette étude

L'élaboration de surfaces greffées par ces deux molécules permettra donc d'étudier l'influence de la nature du chromophore sur le photo-contrôle de la mouillabilité.

II-1.2.1 Caractérisation du DO3

Le DO3 est un produit commercial (Aldrich) de pureté >95%. C'est un composé azoïque de *type push-pull* comme l'indique le spectre d'absorption UV-visible obtenu pour une solution de DO3 dans l'éthanol (Figure II-3).

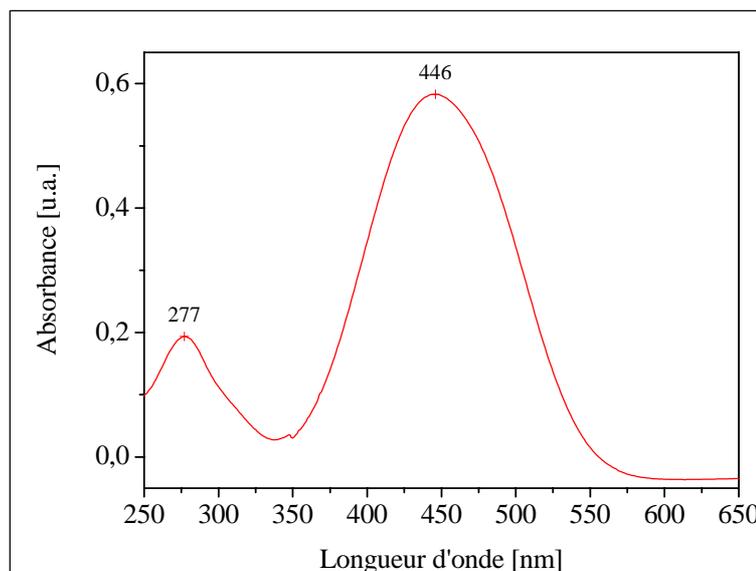


Figure II-3 : Spectre d'absorption UV-visible du DO3 en solution dans l'éthanol

Le spectre présente deux bandes d'absorption situées à 277 nm et à 446 nm. La bande la moins intense correspond à la transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) localisée sur les cycles benzéniques. La deuxième bande d'absorption plus intense correspond à la bande $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$. Cette dernière masque la bande $S_2(n \rightarrow \pi^*)$, ce qui est caractéristique du spectre d'absorption d'un composé de *type push-pull*.²⁵

II-1.2.2 Caractérisation du ABCOCl

Le composé ABCOCl est un produit commercial (Aldrich) de pureté >95%. C'est un composé azoïque de *type azobenzène* comme l'indique le spectre d'absorption UV-visible obtenu à partir d'une solution de ABCOCl dans le toluène (Figure II-4).

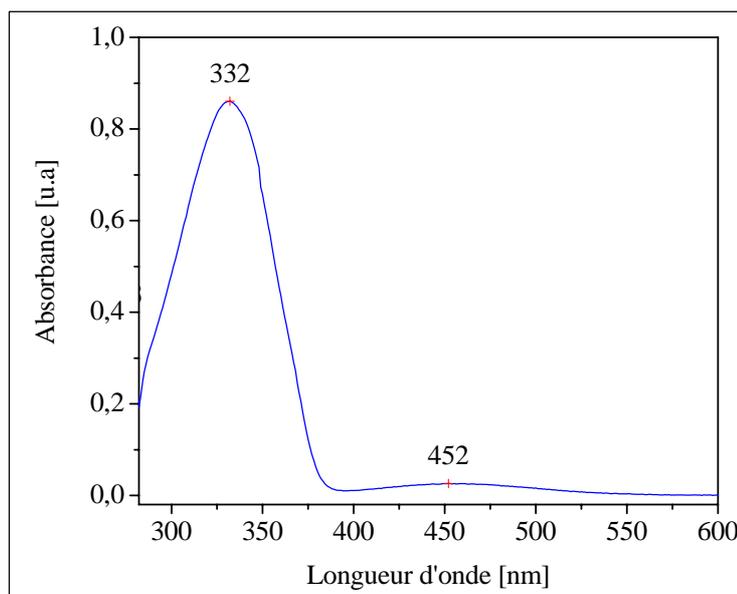


Figure II-4: Spectre d'absorption UV-visible du ABCOCl en solution dans le toluène

En effet, à l'inverse des composés de *type push-pull*, les bandes d'absorption $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ et $S_2(n \rightarrow \pi^*)$ ne sont pas confondues et sont situées à 332 nm et 452 nm, respectivement.²⁵ La bande correspond à la transition $(\pi \rightarrow \pi^*)$ localisée sur les cycles benzéniques visible sur le spectre d'absorption du DO3 en solution dans le toluène est quant à elle située à une longueur d'onde inférieure à 290 nm et n'est donc pas visible sur le spectre.

II-1.3 Le gaz plasmagène

Du choix du gaz plasmagène dépend la nature des fonctions incorporées sur la surface polyoléfine. Afin d'établir un liaison covalente entre les fonctions chimiques des composés azoïques, $-\text{NH}_2$ et $-\text{COCl}$, nous avons cherché à introduire des groupements acide carboxylique et hydroxyle sur la surface du polypropylène.

Les traitements plasma les plus efficaces à la création de ces fonctions oxygénées sont ceux faisant intervenir les gaz oxygénés : plasmas O_2 , CO , CO_2 , H_2O et même NO ou NO_2 .²⁰ La Figure II-5 schématise, d'après Kuhn et coll.²⁸, la surface du polymère obtenue après un traitement par plasma O_2 .

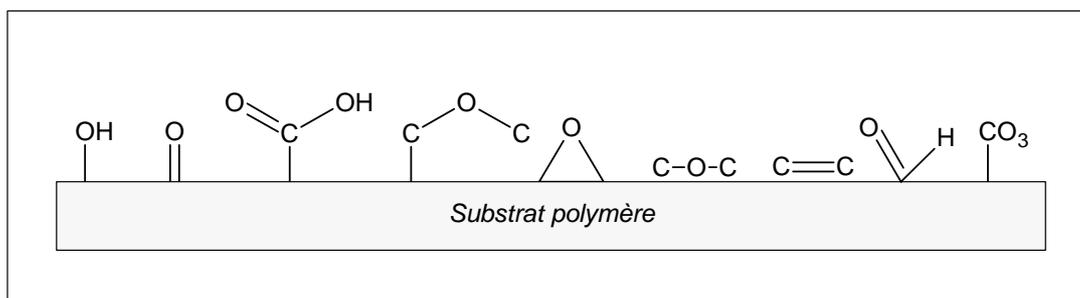


Figure II-5 : Schéma de la fonctionnalisation d'un substrat polymère par plasma O_2 .²⁸

Compte tenu des travaux antérieurs réalisés dans au laboratoire PCI^{18,19,29} nous avons préféré choisir, le dioxyde de carbone (CO_2) pour des raisons d'efficacité. De plus, le plasma CO_2 est plus intéressant que le plasma O_2 car il un effet moins dégradant pour la surface polymère.²⁹

II.2 Fonctionnalisation par plasma froid de la surface du matériau polymère

II-2.1 Optimisation des conditions expérimentales du traitement plasma

Dans le but de réaliser la fixation des composés azoïques, il est nécessaire de créer des sites réactifs sur la surface du film polymère. Il a été vu que le choix du plasma CO_2 permet, entre autre, l'introduction de deux types de fonctions de surface intéressantes pour la réaction de greffage du composé azoïque : les fonctions acide carboxylique pour le DO3 et les fonctions hydroxyle pour le ABCOCl.¹⁹ En revanche, le but de notre étude étant de modifier des surfaces de matériaux déjà mis en forme, le traitement plasma ne doit pas être trop dégradant pour la surface du matériau. Un compromis entre une fonctionnalisation maximale et une dégradation minimale doit donc être obtenu.

Le réacteur plasma utilisé dans notre étude (Cf. Partie expérimentale) est constitué d'un tube en quartz de dimension 76 mm × 500 mm (diamètre × hauteur). La puissance P est fournie par un générateur micro-ondes (433 MHz). Par la suite, d désignera la distance entre l'échantillon et le bas de l'excitateur, t le temps de traitement, et D le débit du gaz.

Des études antérieures réalisées au laboratoire PCI ont consisté à étudier les interactions plasma CO_2 /polypropylène.^{29,30} L'influence des différents paramètres expérimentaux (puissance de la décharge, distance entre l'échantillon et la source, temps de traitement, débit du gaz) sur la fonctionnalisation et la dégradation du polypropylène a donc

été étudiée et les paramètres correspondant aux conditions optimales de fonctionnalisation sont les suivants : $P = 60$ W, $d = 10$ cm, $t = 270$ s, et $D = 20$ sccm.

Dans ces conditions, une diminution de la valeur des angles de contact de 27° entre l'échantillon vierge ($96^\circ(\pm 2)$) et l'échantillon traité plasma ($69^\circ(\pm 2)$) a été observée. L'introduction de groupements polaires sur la surface lors du traitement plasma explique cette diminution de la valeur de l'angle de contact.³¹

Il est important de souligner que l'angle de contact observé immédiatement après le traitement plasma est de $55^\circ(\pm 2)$ et que la valeur de $69^\circ(\pm 2)$ n'est mesurée qu'après un nettoyage rapide de la surface à l'acétone. Ce nettoyage élimine probablement des fragments de chaînes polymère contenant des groupements polaires. Ces fragments résultent d'un processus de dégradation^{10,19} caractérisé par des scission de liaisons chimiques entraînant la formation de composés de faible poids moléculaire qui peuvent donc s'éliminer aisément lors d'un nettoyage par un solvant. Cependant, même si ce phénomène existe, il demeure faible puisque, avec les conditions expérimentales utilisées ($P = 60$ W, $d = 10$ cm, $t = 270$ s, et $D = 20$ sccm), la perte de masse a été évaluée à seulement $16 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ainsi, le nettoyage de la surface juste après le traitement plasma reste nécessaire si on veut greffer de manière permanente les composés azoïques sur la surface du film.

La fonctionnalisation de la surface du film polymère par le traitement plasma a été mise en évidence par la spectroscopie XPS. Le spectre XPS correspondant aux énergies de liaisons des carbones C1s d'un échantillon traité plasma CO_2 ($P=60\text{W}$, $D=20\text{sccm}$, $d=10\text{cm}$, $t=270\text{s}$) est présenté sur la Figure II-6. On remarque que la déconvolution du signal fait apparaître 5 composantes : la première située à $285,0$ eV correspond aux liaisons C-C, la composante située à $285,7$ eV est attribuée aux liaisons C-C-O tandis que celles situées à $286,2$, $287,8$ et $289,2$ eV correspondent respectivement aux liaisons C-O, C=O et -COO.³² La comparaison des aires de ces diverses composantes permet une étude quantitative à $\pm 5\%$ des proportions relatives de chaque espèce.³² Ainsi, les résultats de notre étude permettent d'estimer le rapport en fonctions C-O, C=O et COO à $4/2/1$. Ce résultat est cohérents avec ceux obtenus antérieurement au laboratoire PCI.^{29,30}

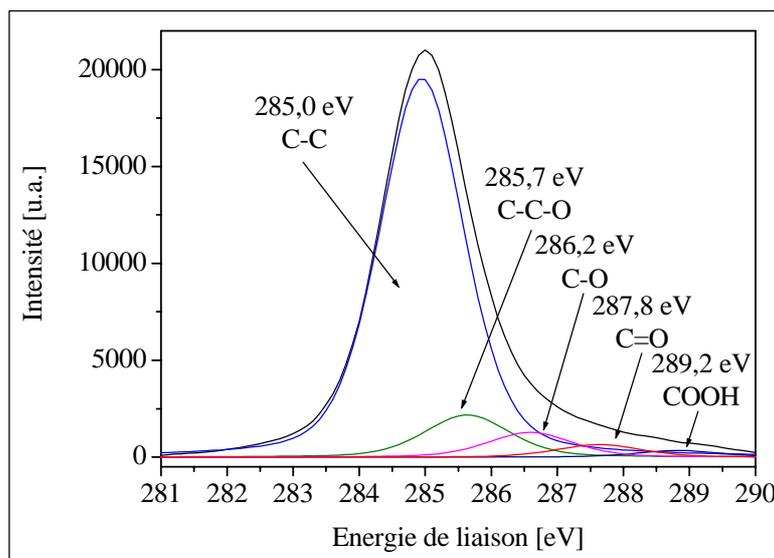


Figure II-6 : Spectre XPS haute résolution du carbone C1s d'un échantillon de polypropylène traité par plasma CO₂. ($P=60W$, $D=20\text{sccm}$, $d=10\text{cm}$, $t=270\text{s}$)

Il faut noter que la fonctionnalisation et la dégradation du matériau ne sont pas les seuls effets du traitement plasma sur la surface du film polymère. En effet, la Figure II-7 montre le spectre Raman d'un film polymère vierge et celui d'un film traité plasma CO₂ avec un temps de traitement plus important que celui utilisé précédemment ($t= 4\text{min}30 - P = 60W - d=10\text{cm} - D=20 \text{ sccm}$).

Dans ces conditions, le traitement plasma entraîne l'apparition de deux bandes situées à 1640 et 1666 cm^{-1} pouvant être attribuées à l'apparition de doubles liaisons C=C sur la surface du matériau. Il est important de souligner que, dans les conditions expérimentales choisies pour fonctionnaliser le film polymère ($t= 270\text{s}$, $P= 60W$, $d= 10\text{cm}$, $D= 20 \text{ sccm}$), l'apparition de ces doubles liaisons n'a pas été observée.

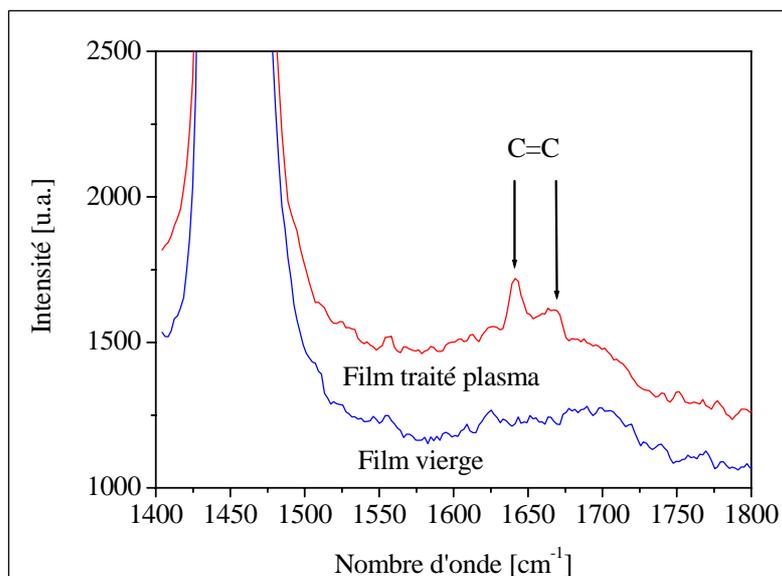


Figure II-7 : Spectres Raman d'un échantillon de polypropylène vierge et de polypropylène traité par plasma CO₂ ($t= 4\text{min}30 - P = 60\text{W} - d=10\text{cm} - D=20\text{ sccm}$).

Les paramètres du traitement plasma permettent donc d'obtenir une fonctionnalisation maximale de la surface polymère tout en minimisant les phénomènes de dégradation ou de formation de doubles liaisons.

II-2 Dosage des fonctions chimiques introduites sur la surface du film polymère par le traitement plasma CO₂

Avant de réaliser le greffage des composés azoïques sur la surface du film polymère, il est intéressant de connaître la quantité de sites réactifs accessibles à la réaction de post-greffage des composés azoïques. Les techniques "classiques" de caractérisation de surface (spectroscopie d'absorption, spectroscopie infrarouge, ...) atteignent leur limites lorsque la concentration en fonctions chimiques est voisine de 10^{12} groupes.cm⁻².

Dans le domaine de la biologie ou de la chimie des polymères, le marquage fluorescent est utilisé pour quantifier les fonctions chimiques de surface.³³⁻³⁸ Afin d'évaluer la quantité de groupes acide carboxylique introduits sur la surface par le traitement plasma CO₂, une titration par l'acétate de thionine a été effectuée (Figure II-8).³⁶ Les propriétés optiques de cette molécule sont les suivantes : longueur d'onde d'absorption de 594 nm et longueur d'onde d'émission de 618 nm.

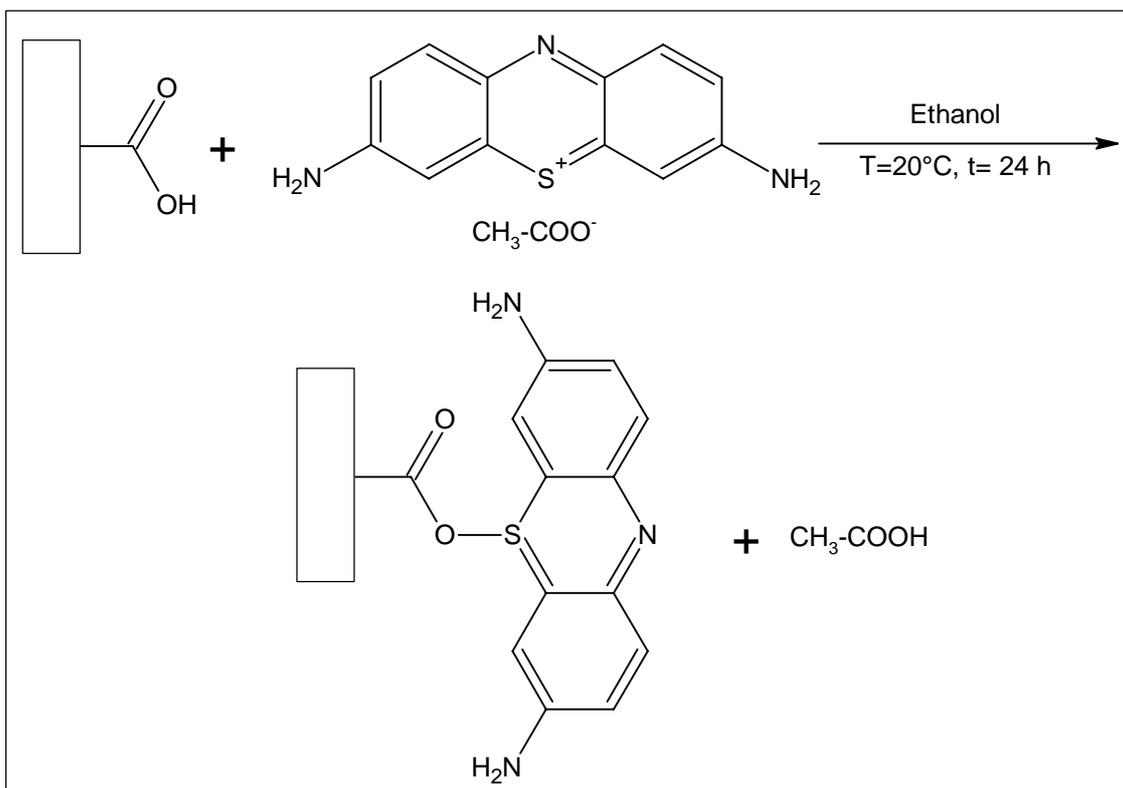


Figure II-8 : Schéma réactionnel du dosage des acides carboxyliques superficiels par l'acétate de thionine.

La titration par fluorescence a été réalisée pour la première fois à notre connaissance, avec un spectromètre Raman (Jobin-Yvon T64000). Le spectromètre est équipé d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide, d'un réseau 600 traits/mm et d'un filtre Notch utilisé pour éliminer la longueur d'onde d'excitation. L'excitation lumineuse à $\lambda = 514.5$ nm est produite par un laser argon-krypton et le spectre est collecté via un objectif de microscope X50.

La haute sensibilité du spectromètre Raman nous a permis de réaliser un dosage à très faible concentration. En effet, un signal a été observé jusqu'à une concentration en acétate de thionine de 10^{-9} M dans l'éthanol. Une courbe d'étalonnage en intensité (Figure II-9) a alors été établie en mesurant l'intensité maximale de fluorescence ($\lambda = 618$ nm) de plusieurs solutions alcooliques de concentrations de 10^{-9} M à 10^{-5} M.

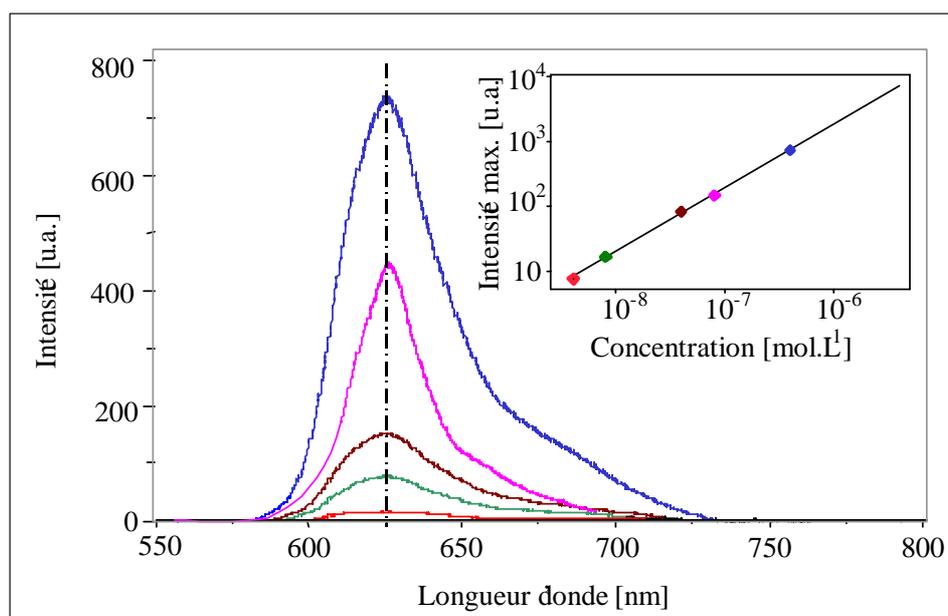


Figure II-9 : Détermination de la droite d'étalonnage pour le dosage des fonctions acide

Le dosage des fonctions acide présentes sur la surface du film a ensuite été réalisé en plaçant le film polymère traité par plasma et un film témoin non traité dans deux tubes fermés contenant chacun une solution alcoolique d'acétate de thionine de concentration $5 \cdot 10^{-8} \text{ M}$. Les solutions ont été mélangées à température ambiante pendant 24 heures avant de procéder à la titration.

La droite d'étalonnage obtenue précédemment, permet alors de mesurer la différence de concentration entre la solution contenant le film traité par plasma et la solution contenant le film polymère non traité. La différence de signal, supposée proportionnelle au nombre de groupes acide carboxylique introduits par le traitement plasma, permet de calculer une concentration surfacique en acide carboxylique de $0,7 (\pm 0,2) \text{ sites/nm}^2$. La surface spécifique du film polymère n'étant pas connue, l'estimation de la concentration surfacique en acide carboxylique est faite en supposant que la surface est plane. L'augmentation de la surface spécifique due à la rugosité intrinsèque du matériau implique que la valeur réelle de la concentration surfacique en acide carboxylique est plus faible que la valeur annoncée. A l'inverse, la taille de la molécule d'acétate de thionine peut entraîner une sous estimation de la concentration surfacique en acide carboxylique en ne permettant pas le marquage de toutes les fonctions présentes sur la surface du film.

A titre de comparaison, Ivanov et coll.³⁵ trouvent une concentration en acide carboxylique de 18 sites/nm^2 pour un polyéthylène oxydé par une solution sulfo-chromique.

Cette différence notable entre les deux valeurs peut être attribuée au processus de dégradation induit par l'oxydation chimique de la surface²⁰ qui crée une rugosité beaucoup plus importante que le traitement plasma.¹³

En combinant les résultats obtenus lors du dosage par fluorimétrie et les proportions relatives des différents groupements chimiques déterminées par spectroscopie XPS, le nombre de sites réactifs présents sur la surface du film traité plasma peut être estimé à 0,7 site/nm², 1,4 sites/nm², et 2,8 sites/nm² pour les groupes COOH, C=O et C-O, respectivement. Ces résultats indiquent que le taux de couverture des groupements polaires introduits par le traitement plasma sur la surface polypropylène est relativement important puisqu' il est voisin de la densité maximale d'un acide stéarique déposé en mono-couche sur un substrat plan (estimée à 5 sites/nm²).³⁹

II-4 Greffage du composé de *type push-pull* (DO3) sur la surface polymère

II-4.1 Réaction de greffage

La réaction de fixation du DO3 sur la surface polymère consiste en la réaction entre l'amine aromatique du DO3 et les fonctions acide carboxylique introduites par le traitement plasma sur la surface polymère. Compte tenu de la faible réactivité des groupes acide, nous avons choisi d'utiliser la méthode des anhydrides mixtes,^{40,41} consistant à transformer les fonctions acide en fonctions anhydride (plus réactives vis à vis des amines), avant de réaliser la réaction de greffage du DO3.

Le schéma de la réaction de fixation du DO3 sur la surface de polypropylène est présenté sur la Figure II-10. Le film polymère traité plasma est placé dans un tube fermé contenant une solution de chlorure de pivaloyle (t-BuCOCl) et de triéthylamine dans le toluène anhydre. Au cours de la réaction, la solution est agitée et conservée à -5°C. Le film est ensuite rapidement rincé avec du toluène anhydre et est placé dans un tube fermé contenant une solution de DO3 dans du toluène anhydre (Cf. Partie expérimentale).

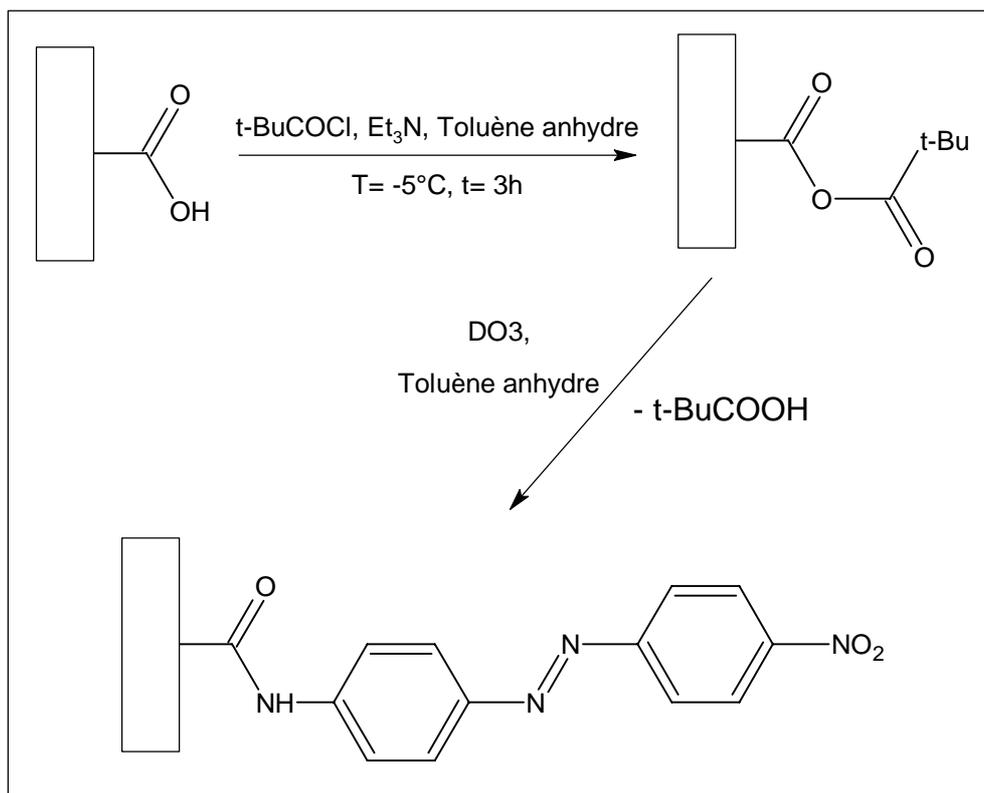


Figure II-10 : Schéma de la réaction de fixation du DO3 sur la surface de polypropylène fonctionnalisée

II-4.2 Caractérisation de la réaction de greffage

II-4.2.1 Caractérisation de la réaction d'activation de la surface par spectroscopie infrarouge et par la mesure des angles de contact

La réaction entre les fonctions acide carboxylique introduites sur la surface du film et le chlorure de pivaloyle a été caractérisée par spectroscopie infrarouge en réflexion absorption spéculaire (RAS). Le spectre infrarouge obtenu pour le film après réaction avec le chlorure de pivaloyle présente trois bandes distinctes caractéristiques de fonctions carbonyle (Figure II-11). Les bandes de vibration situées à 1815 et 1750 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison C=O du groupement anhydride.⁴² La présence de la bande intense à 1715 cm^{-1} est attribuée à la vibration asymétrique de la liaison C=O du groupement ester, formée lors de la réaction entre le chlorure de pivaloyle, et les fonctions hydroxyle introduites par le traitement plasma sur la surface du film polypropylène.⁴²

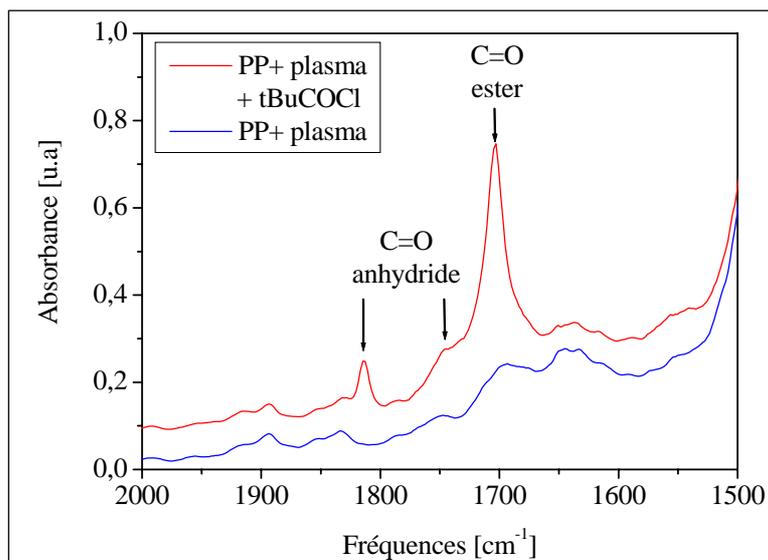


Figure II-11 : Spectre Infrarouge d'un substrat après traitement plasma et après réaction avec le chlorure de pivaloyle.

La modification de la surface a par ailleurs été étudiée par la mesure des angles de contact. Nous avons observé une augmentation de la valeur de l'angle de contact avec l'eau de $69^\circ(\pm 2)$ à $95^\circ(\pm 2)$ après réaction avec le chlorure de pivaloyle. Ce résultat est cohérent avec la présence de groupements hydrophobes (t-Bu) sur la surface et confirme l'efficacité de la réaction entre les fonctions acide carboxylique et le chlorure de pivaloyle.

Suite à l'activation des fonctions acide carboxylique par la *méthode des anhydrides mixtes*, les molécules de DO3 sont fixées par réaction d'amidation entre les groupements amine du DO3 et les fonctions anhydride présentes sur la surface du film polymère.

II-4.2.2 Caractérisation de la réaction de greffage du DO3 par micro-spectrométrie Raman confocale et XPS

Afin de montrer la fixation effective des molécules de DO3 sur la surface du film et la présence ou non de DO3 dans le cœur du matériau polymère, des analyses par micro-spectrométrie Raman confocale ont été réalisées en fonction de la profondeur.

Cette technique est particulièrement intéressante car elle permet, sous certaines conditions, une exaltation du signal de la molécule de DO3 due à un effet de résonance Raman.[Biswas, 2002 #68] Cet effet, qui se produit lorsque l'énergie excitatrice est proche d'une bande d'absorption de la molécule, permet une forte augmentation de l'intensité de la molécule par rapport à celle du polymère. Les conditions d'exaltation Raman (longueur

d'onde d'excitation) ont été déterminées par une étude du profil d'excitation Raman du DO3 en solution, explicitée dans l'Annexe 1. Les résultats de cette étude ont montré qu'une longueur d'onde de 514,5 nm permet la plus grande exaltation du signal de la molécule de DO3. Nous avons donc effectué toutes les études Raman à cette longueur d'onde.

Afin de d'identifier les bandes de vibrations de la molécules de DO3, le spectre Raman d'une solution de DO3 dans l'acétone a été effectué (Figure II-12). Le spectre présente alors plusieurs bandes de vibrations qui sont regroupées dans le Tableau II-1.

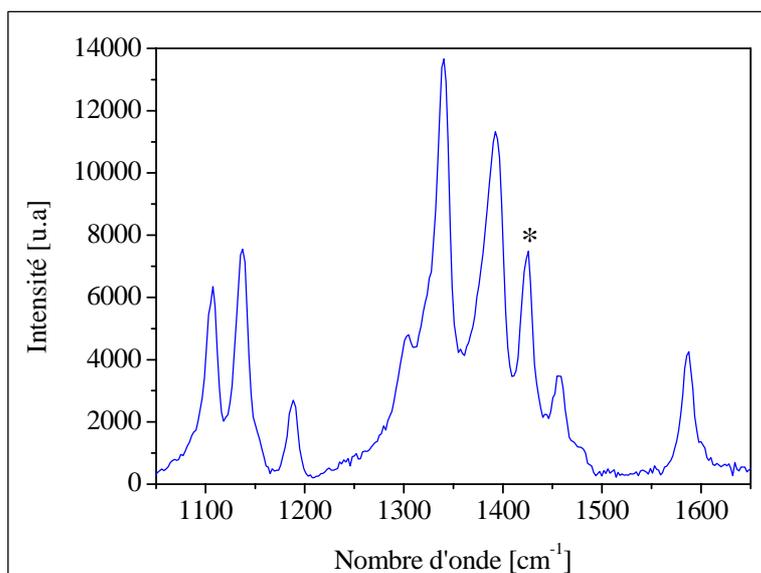


Figure II-12 : Spectre Raman du DO3 en solution dans l'acétone ; (*) bande de vibration de l'acétone

Nombre d'onde [cm-1]	Attribution
1107	δ CH (C=C)
1137	ν CN (Ph-N)
1188	δ CH (C=C)
1304	δ CH (C=C)
1340	ν NO ₂ sym
1392	ν CN (Ph-N)
1425	ν N=N
1458	δ CH (C=C)
1588	δ CH (C=C)

1599	νNH_2
------	------------------

Tableau II-1 : Attribution des bandes de vibration Raman du DO3 en solution dans l'acétone

L'étude vibrationnelle effectuée en fonction de la profondeur, sur un film pour lequel la réaction de fixation du DO3 a été réalisée est présenté sur la Figure II-13. On remarque que les pics situés à 1150, 1400, et 1590 cm^{-1} associés respectivement aux vibrations Ph-N=, -N=N- et -C=C- de la molécule de DO3 sont présents sur la surface de l'échantillon mais aussi sur une profondeur de 54 μm alors que le film a une épaisseur totale de 180 μm .

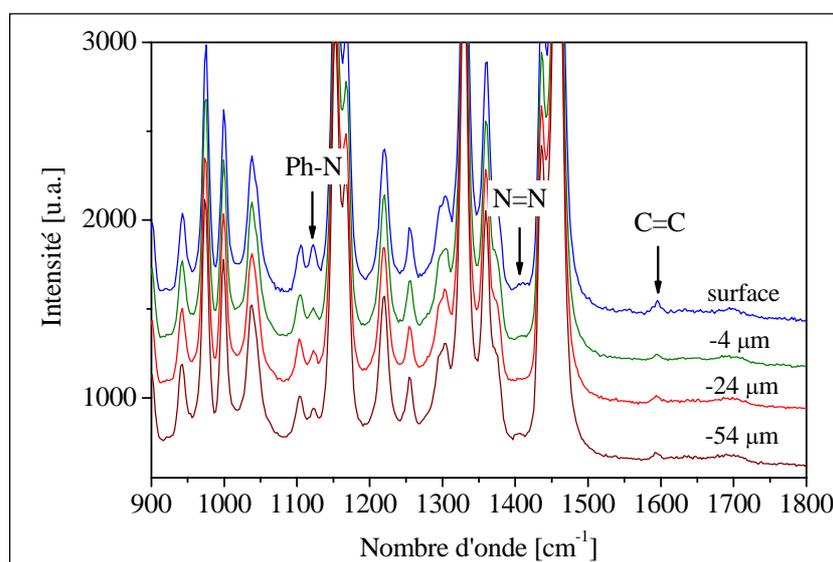


Figure II-13 Spectres Raman d'un échantillon de polypropylène sur lequel est fixé le DO3 en fonction de la profondeur d'analyse.

Ces résultats montrent clairement que des molécules de DO3 sont présentes dans le cœur du matériau. Le traitement plasma ne modifiant que l'extrême surface, les molécules de DO3 présentes au cœur du matériau sont donc des molécules diffusées.

La présence de molécules diffusées dans le matériau risque de modifier ses propriétés de cœur. Ainsi, nous avons décidé d'éliminer ces molécules diffusées en réalisant une extraction Soxhlet dans l'acétone de l'échantillon pendant 7 heures.⁴⁴ Les spectres Raman obtenus en fonction de la profondeur après extraction Soxhlet sont illustrés par la Figure II-14.

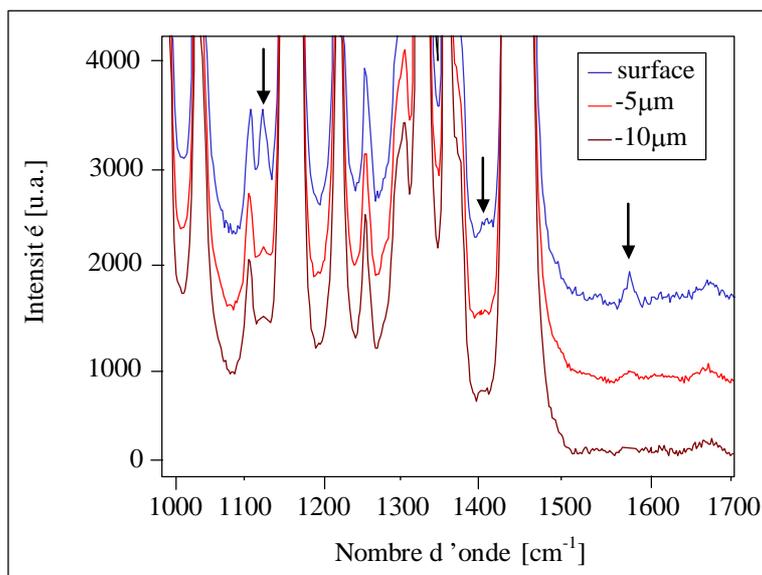


Figure II-14 : Spectres Raman d'un échantillon de polypropylène sur lequel est fixé le DO3 et extrait à l'acétone en fonction de la profondeur d'analyse

On remarque que les trois pics caractéristiques du DO3 situés à 1150, 1400, et 1590 cm^{-1} sont présents sur le spectre réalisé sur la surface du film polymère. Ceci démontre que des molécules de DO3 sont toujours présentes au voisinage de la surface (profondeur $< 2 \mu\text{m}$). En revanche, l'absence de ces trois bandes sur les spectres Raman réalisés à des profondeurs supérieures (5 et 10 μm) indique que l'extraction Soxhlet a permis l'élimination des molécules de DO3 diffusées au cœur du matériau.

Afin de démontrer de façon claire la fixation des molécules de DO3 sur la surface du film polymère, nous avons effectué une étude par XPS. Dans notre étude, l'échantillon de référence est un film non traité plasma mais ayant subi la réaction de fixation du DO3 ainsi que l'extraction Soxhlet (Figure II-15). Pour cet échantillon, où les molécules de DO3 ne peuvent être fixées, on observe seulement trois pics à 285.0, 286.2, et 287.5 eV correspondant aux énergies de liaisons C1s des liaisons $-\text{C}-\text{C}-$, $\text{C}-\text{O}$ et $\text{C}=\text{O}$.³² De plus, on note l'absence de signal dans la région 400 eV correspondant aux énergies de liaisons de l'azote (N1s). En fait, le spectre XPS est identique à celui obtenu pour un film polymère vierge. L'absence de DO3 à la surface du film est confirmée par la mesure des angles de contact puisqu'on note une valeur de $95^\circ(\pm 2)$ sur le film référence cohérente avec celle mesurée sur une surface de polypropylène vierge : $96^\circ(\pm 2)$. Ainsi, l'extraction Soxhlet permet d'une part l'élimination des molécules de DO3 diffusées dans le film et d'autre part l'élimination des molécules de DO3 adsorbées à la surface du film.

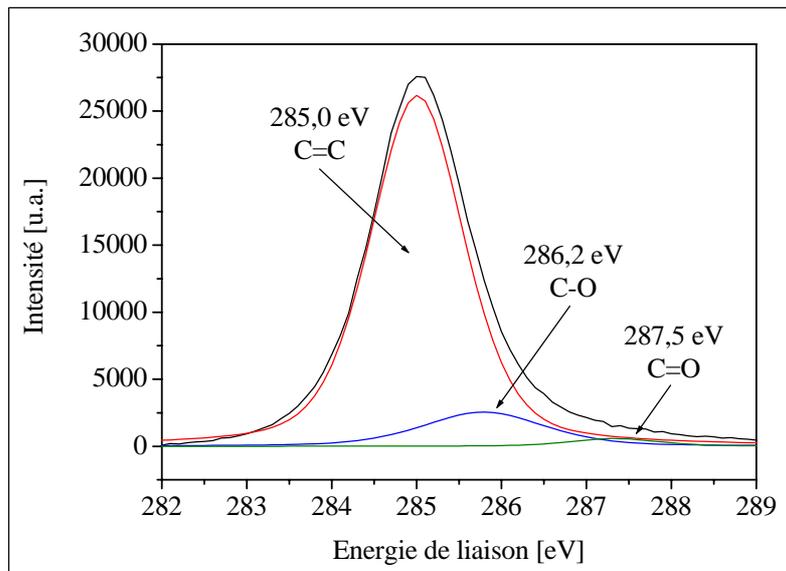


Figure II-15 : Spectre XPS haute résolution du signal C1s pour l'échantillon de référence.

L'analyse du spectre C1s haute résolution d'un film fonctionnalisé par plasma et ayant subi la réaction de greffage du DO3 ainsi que l'extraction Soxhlet est présenté sur la Figure II-16.

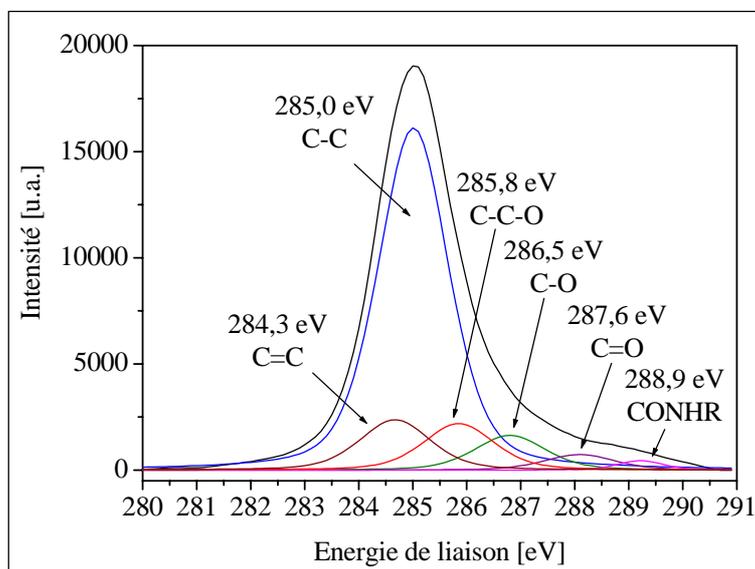


Figure II-16 : Déconvolution du signal XPS des carbones C1s pour l'échantillon de polypropylène extrait au Soxhlet sur lequel sont fixées les molécules de DO3

Les contributions à 285,0, 285,8, 286,5, et 287,6 eV sont attribuées aux liaisons –C-C, -C-C=O, -C-O, et C=O respectivement. Ces pics résultent du traitement plasma CO₂, alors que le pic situé à 284,3 eV révèle la présence de liaisons C=C aromatiques et donc du DO3. Enfin, le pic situé à 288,9 eV caractéristique de liaisons CO-NHR tend à montrer que les molécules de DO3 sont greffées sur la surface du film.

L'observation d'un signal à 402.0 eV (correspondant aux énergies de liaison N1s) pour l'échantillon sur lequel est greffé le DO3 alors que ce signal est absent pour l'échantillon référence confirme (Figure II-17) que les molécules de DO3 sont fixées de manière covalente sur l'extrême surface du matériau.

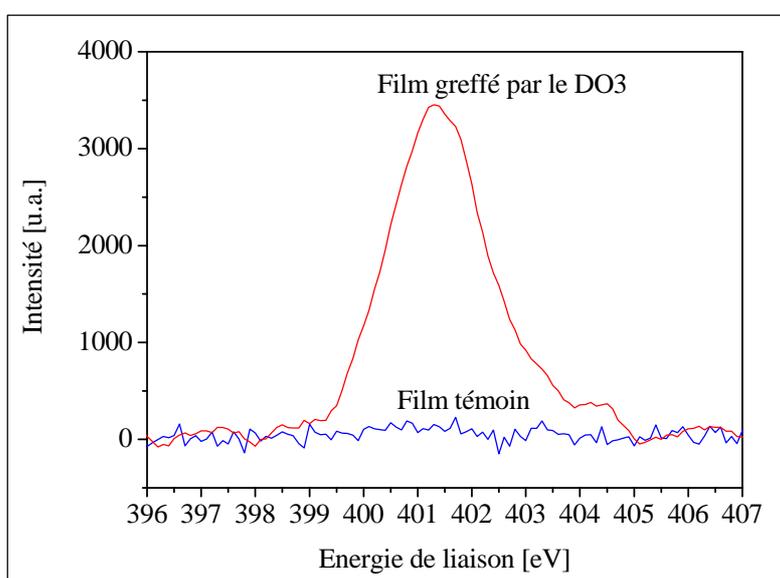


Figure II-17: Spectre XPS haute-résolution du signal N1s pour l'échantillon de référence et le film greffé par le DO3

Ainsi, pour la première fois à notre connaissance, une surface polymère sur laquelle seule l'extrême surface est fonctionnalisée par des composés azoïques a été synthétisée.⁴⁵

Avant d'étudier les propriétés de la surface greffée par le DO3 lorsqu'elle est irradiée, il est nécessaire de connaître les paramètres contrôlant l'isomérisation des molécules de DO3.

II-4.3 Etude de l'isomérisation du DO3 en solution

On a vu dans le premier chapitre que l'isomérisation des molécules azoïques s'accompagne d'un changement du spectre d'absorption. Afin d'étudier les paramètres du

photo-contrôle de l'isomérisation des molécules de DO3, une étude en absorption UV-visible en fonction de l'irradiation a été réalisée sur une solution de DO3 dans le toluène (Figure II-18). Le toluène a été choisi dans cette étude car comme dans tous les solvants apolaires, l'isomérisation thermique *cis*→*trans* est moins rapide que dans les solvants polaires (Cf. Chapitre I). Ceci permet l'observation de l'isomérisation des composés push-pull en spectroscopie d'absorption UV-visible.

Initialement (1), le spectre d'absorption possède un maximum situé à 410 nm. Suite à l'irradiation de l'échantillon dans le domaine visible ($\lambda > 457$ nm) pendant 2 minutes (source : *UV gun*), le spectre est clairement modifié (2) et le maximum d'absorption se décale vers le bleu pour atteindre la valeur de 401 nm. La forme *trans* étant beaucoup plus stable que la forme *cis* pour ce type de composé azoïque (Chapitre I), la modification du spectre d'absorption suite à l'irradiation dans le domaine visible est alors attribuée à l'isomérisation *trans*→*cis* des molécules de DO3.²²

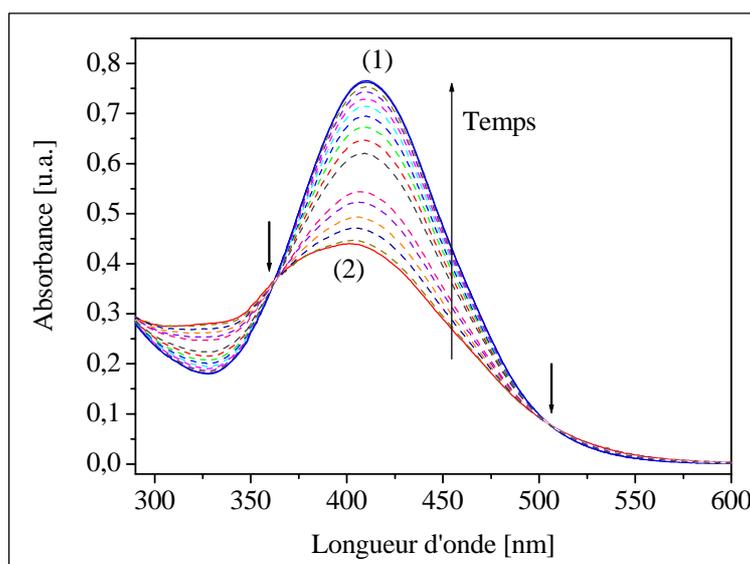


Figure II-18 : Evolution du spectre d'absorption d'une solution de DO3 dans le toluène : (1) spectre initial – (2) après une irradiation à $\lambda > 457$ nm – pointillés : évolution du spectre en fonction du temps

L'échantillon a été ensuite laissé dans le noir et nous avons alors mesuré à intervalles de temps réguliers (~30s) l'évolution du spectre d'absorption (courbes en pointillés). Dès les premières secondes, on remarque une relaxation vers la courbe d'absorption initiale (1). Ce résultat est cohérent avec la très faible stabilité de l'isomère *cis* des composés de type *push-*

pull. La relaxation se poursuit et la courbe d'absorption initiale (1) est atteinte à nouveau après 28 minutes.

La présence de deux points isobestiques situés à 362 et 505 nm démontrent que la variation d'absorbance est due à un déplacement d'équilibre entre les deux isomères.²² En effet, un spectre d'absorption possède des points isobestiques lorsque la somme des concentrations des espèces absorbantes est constante.²⁶ Au regard de ces résultats, nous pouvons attribuer la relaxation observée à l'isomérisation *cis*→*trans* des molécules de DO3.

Cette étude en solution démontre que l'isomérisation des molécules de DO3 est envisageable dans le sens *trans*→*cis* si on irradie l'échantillon dans le domaine visible. Cette étude a également confirmé la faible stabilité de l'isomère *cis* de la molécule de DO3. En effet, l'isomérisation dans le sens *cis*→*trans* se produit très rapidement en l'absence de rayonnement (échantillon placé dans le noir).²¹ Ce résultat indique donc que l'étude de la variation de la mouillabilité de la surface greffée par le DO3 doit être réalisée en maintenant une irradiation continue de l'échantillon puisque l'isomère *cis* est très peu stable.

Les paramètres du photo-contrôle de l'isomérisation des molécules de DO3 en solution ont été déterminées. Nous utiliserons ces paramètres pour contrôler l'isomérisation des molécules de DO3 greffées sur le film polymère. En effet, bien que le greffage des molécules sur la surface puisse en principe décaler de quelques nanomètres les longueurs d'onde caractéristique déterminées pour les molécules de DO3 en solution, l'utilisation d'une source d'irradiation à large bande passante permet de s'affranchir de ce problème.

II-4.4 Etude de la variation de la mouillabilité en fonction de l'irradiation de la surface greffée par le DO3

L'étude du photo-contrôle de la mouillabilité d'un film polymère fonctionnalisé par le DO3 a été effectuée en mesurant la valeur des angles de contact avec l'eau avant et après irradiation du composé.

Quelle que soit la longueur d'onde utilisée, l'irradiation d'un échantillon sur lequel est greffé le DO3 et qui a été extrait Soxhlet ne conduit à aucune variation de la valeur des angles de contact et ce même pour des temps d'irradiation relativement longs ($t > 2h$). Ainsi, bien que le photo-contrôle de l'isomérisation du DO3 ait été démontré par l'étude réalisée en solution, le photo-contrôle de la mouillabilité ne semble pas envisageable.

En revanche, l'irradiation dans le domaine visible ($\lambda > 457$ nm) d'un film greffé par le DO3 et n'ayant pas subi d'extraction Soxhlet conduit à une variation de la valeur des angles de contact avec l'eau. Ce résultat particulier est présenté sur la Figure II-19.

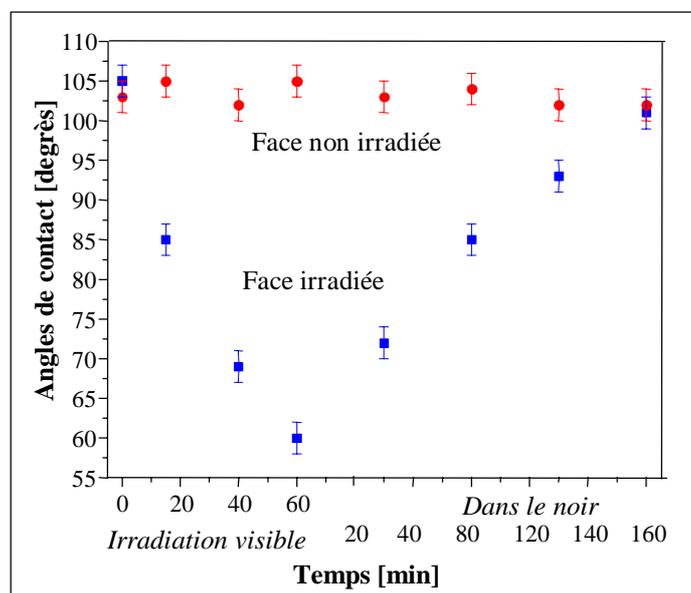


Figure II-19 : Variation de l'angle de contact avec l'eau de la surface d'un film greffé par le DO3 et non extrait en fonction de l'irradiation

Sous l'action du rayonnement visible, les angles de contact mesurés sur la surface exposée au rayonnement, dont la valeur initiale est de $105^\circ(\pm 2)$, diminuent progressivement pour atteindre la valeur de $60^\circ(\pm 2)$ après 60 minutes d'irradiation. A l'inverse, les angles de contact mesurés sur la face non exposée au rayonnement visible ne sont pas modifiés. La réversibilité a été démontrée en laissant l'échantillon dans le noir. Les angles de contact mesurés sur la face précédemment exposée à l'irradiation, augmentent alors jusqu'à atteindre leur valeur initiale de $103^\circ(\pm 2)$ après 160 minutes. L'expérience a été renouvelée à trois reprises et les résultats sont identiques, le photo-contrôle de la mouillabilité de cette surface est donc démontré.

En revanche, le sens de la variation de la mouillabilité ne correspond pas avec une variation de la polarité de la surface attendue pour une isomérisation *trans* → *cis* des molécules de DO3 greffées sur la surface du film. En effet, le calcul *ab initio* mené par Delaire et coll. a montré qu'à l'inverse des composés de type azobenzène²¹, l'isomère *cis* des composés de type *push-pull* est moins polaire que l'isomère *trans*.⁴⁹ Ce résultat a été confirmé par un calcul *ab initio* que nous avons effectué en utilisant le logiciel Gaussian 98[®] et la méthode AM1, afin d'évaluer la différence de polarité entre les isomères de la molécule de DO3 (Tableau II-1).

	Isomère	Moment dipolaire calculé	$\mu_{cis-\mu_{trans}}$
DO3	Trans	8,6 D	-1,7 D
	Cis	6,9 D	

Tableau II-2 : Résultats du calcul *ab initio* mené pour déterminer la polarité des isomères de la molécule de DO3. (*Gaussian 98[®]* – Méthode : AM1)

Les résultats du calcul *ab initio* confirment que la polarité de l'isomère *cis* est moins importante que celle de l'isomère *trans*. Ainsi, l'isomérisation *trans*→*cis* des chromophores greffés sur la surface du film polymère devrait entraîner une augmentation de la valeur des angles de contact avec l'eau et non une diminution de 45° comme il a été observé.

Ces résultats montrent que la variation de la mouillabilité n'est pas directement imputable à l'isomérisation des molécules de DO3 greffées sur la surface du film. De plus, l'absence de variation de mouillabilité sur les surfaces greffées par le DO3 et extraites Soxhlet indique que la variation de la mouillabilité est influencée par les molécules azoïques présentes dans le cœur du matériau.

La question se pose alors de savoir comment l'irradiation des molécules azoïques présentes dans le cœur du matériau peut influencer les propriétés de la surface.

II-4.3 Effet de l'irradiation sur les molécules de DO3 diffusées dans le cœur du matériau

II-4.3.1 Etude de l'isomérisation des molécules de DO3 diffusées

Afin de déterminer l'effet d'une irradiation dans le domaine visible sur les molécules de DO3 diffusées dans le polymère, un spectre d'absorption UV-visible a été mesuré pour un échantillon polymère sur lequel on a greffé le DO3 mais qui n'a pas été extrait (Figure II-20).

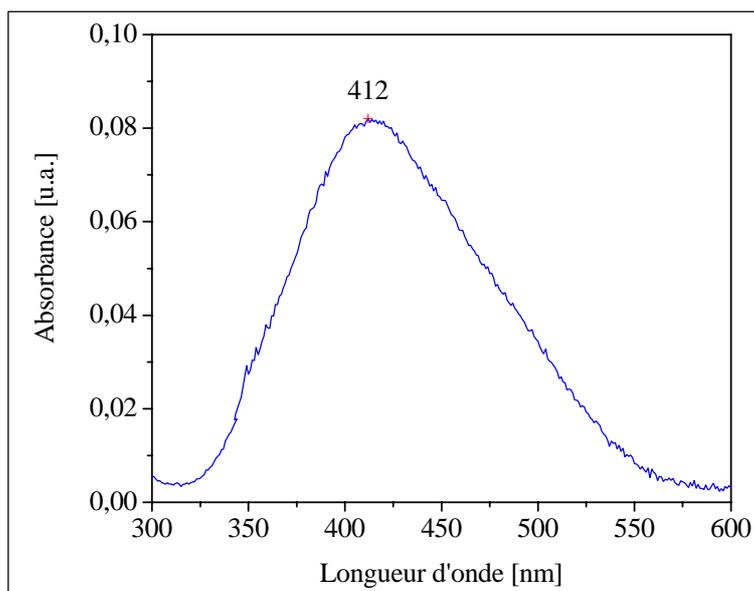


Figure II-20 : Spectre d'absorption d'un film dans lequel a diffusé du DO3

Le maximum d'absorption est observé pour une longueur d'onde de 412 nm et est associé à la bande d'absorption $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ du DO3.

Nous n'avons pas observé cette bande d'absorption pour un échantillon sur lequel on a greffé le DO3 et extrait Soxhlet. Il a été montré précédemment que la quantité de DO3 présent était beaucoup plus faible après extraction ce qui explique l'absence de signal observé en spectroscopie d'absorption due au manque de sensibilité de la technique.

Les tests optiques (Figure II-21) ont alors consisté à irradier le film dans le domaine visible pendant 6 minutes ($\lambda > 457$ nm – *Uvgun*). La courbe d'absorption initiale (1) est modifiée par l'irradiation puisque une diminution de l'absorbance à 412 nm est observé (2). Cette diminution de l'absorbance est associée, comme lors de l'étude réalisée en solution, à l'isomérisation *trans* → *cis* des molécules de DO3.

Lorsque le film est laissé dans le noir, on observe dès les premières secondes, une augmentation progressive de l'absorbance à 412 nm qui atteint, dans notre expérience, sa valeur initiale (1) au bout de 35 minutes. Cette réversibilité est attribuée à l'isomérisation *cis* → *trans* des molécules de DO3. Il est intéressant de remarquer que le temps nécessaire au film pour retrouver son absorbance initial lorsqu'il est placé dans le noir est assez proche de celui nécessaire (28 min.) à la solution de DO3 dans le toluène étudiée précédemment. Ainsi, la présence de la matrice polymère ne semble pas ralentir l'isomérisation *cis* → *trans* des molécules de DO3.

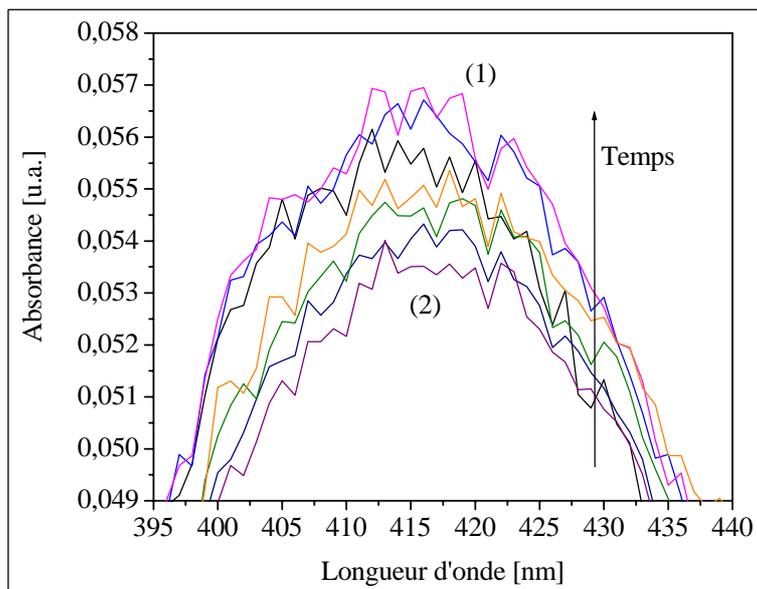


Figure II-21 : Evolution du spectre d'absorption suite à une irradiation dans le domaine visible d'un film polymère greffé par le DO3 et non extrait

Cette expérience montre que des molécules de DO3 diffusées dans le matériau polymère ont la possibilité de s'isomériser et donc ont une certaine liberté de mouvement. Ce résultat est en accord avec des travaux réalisés antérieurement par différentes équipes⁴⁶⁻⁴⁸ qui ont montré que les mouvements de composé azoïque diffusés dans le cœur d'un matériau polymère était possible.

Ainsi, l'irradiation dans le domaine visible entraîne un mouvement des molécules de DO3 diffusées dans le matériau polymère.

II.4.3.2 Influence de l'isomérisation des molécules de DO3 diffusées sur la morphologie de la surface du matériau

Afin de déterminer l'effet, de l'isomérisation des molécules de DO3 diffusées dans le cœur du matériau sur les propriétés de surface du film polymère, nous avons réalisé des clichés, sous microscope optique (objectif $\times 50$), montrant la morphologie de la surface lors de l'irradiation d'un film greffé par le DO3 et non extrait (Figure II-22).

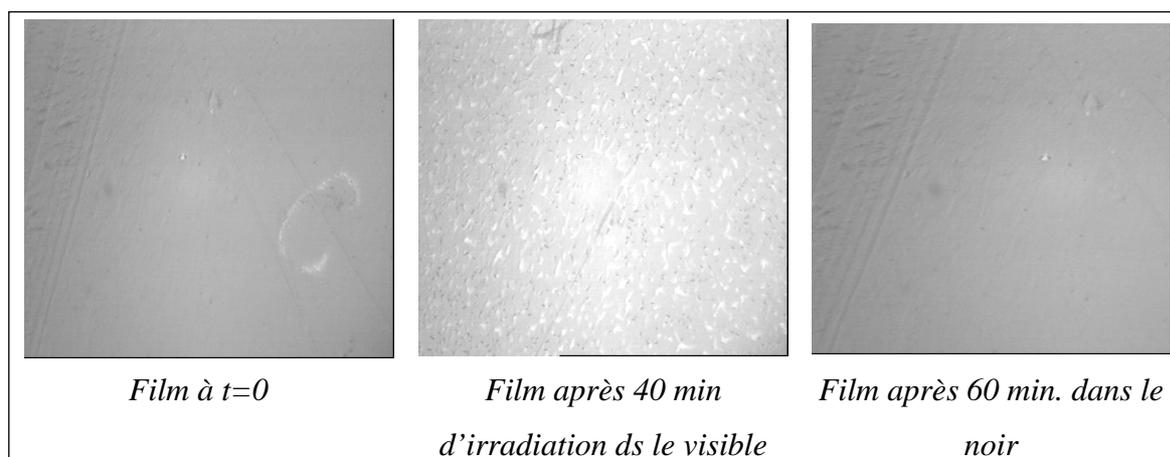


Figure II-22 : Clichés de microscopie optique, en fonction de l’irradiation, de la surface d’un film greffé par le DO3 et non extrait (objectif×50)

Suite à l’irradiation du film dans le domaine visible on voit apparaître sur la surface du film des traces blanches. Ces traces ne peuvent être attribuées à une dégradation du matériau polymère due à l’action du rayonnement car elles disparaissent complètement après que l’échantillon ait été laissé dans le noir pendant 60 minutes. Elles proviennent donc d’un changement de morphologie de la surface du film qui serait dû à l’isomérisation *trans*→*cis* des composés azoïques. En effet, comme les composés *cis* occupent un volume moléculaire plus important que les composés *trans*^{46,50}, la morphologie du matériau peut être modifiée lors de l’isomérisation des composés azoïques.⁵¹

Cette hypothèse est confirmée par la disparition des traces lorsque l’échantillon a été placé dans le noir pendant plusieurs minutes qui s’explique par l’isomérisation *cis*→*trans* des composés qui permet au film de retrouver une morphologie proche de sa morphologie initiale.

Cette étude montre donc que l’isomérisation des molécules de DO3 diffusées entraîne une variation réversible de la morphologie de la surface.

La variation de morphologie observée au cours de l’irradiation modifie probablement la rugosité de la surface polymère et donc certainement sa mouillabilité. En effet, d’après le théorie de Wenzel^{20,52} la rugosité de la surface a une influence directe sur la mesure des angles de contact via l’équation suivante :

$$\cos\theta = r \times \cos\theta_0$$

avec,

θ l'angle de contact sur la surface rugueuse

θ_0 l'angle de contact sur la surface plane

r le facteur de rugosité de la surface défini comme le rapport entre l'aire réelle et l'aire observée

La variation importante de la valeur des angles de contact observée sur la surface greffée par le DO3 et non extraite peut donc être attribuée non pas à un changement de polarité de la surface dû à l'isomérisation des composés azoïques greffés sur la surface du film mais à la modification réversible de la morphologie de la surface due à l'isomérisation des composés azoïques présents dans le cœur du matériau polymère.

Ainsi, cette étude a montré que le photo-contrôle de la mouillabilité d'une surface polymère greffée par un composé de *type push-pull* n'est envisageable que si une quantité importante de chromophores a diffusé dans le cœur du matériau.

Afin d'étudier si la nature du chromophore a une influence sur le comportement observé sur les surfaces greffées par le DO3, le greffage sur la surface polymère d'un composé de type azobenzène (ABCOCl) a été réalisé.

II-5 Greffage du composé de *type azobenzène* (ABCOCl) sur la surface polymère

II-5.1 Réaction de greffage du ABCOCl sur la surface polymère

Comme l'étude précédente l'a montré, le traitement plasma CO_2 a été optimisé afin d'obtenir un nombre maximal de groupements C-O sur la surface du film polypropylène. Or parmi ces groupements, il y a aussi des fonctions hydroxyle²⁸. Nous avons donc envisagé de greffer le ABCOCl sur la surface polypropylène en faisant réagir ces fonctions hydroxyle avec la fonction chlorure d'acide du composé azoïque. Le schéma de la réaction de greffage du ABCOCl sur la surface de polypropylène est présenté sur la Figure II-23.

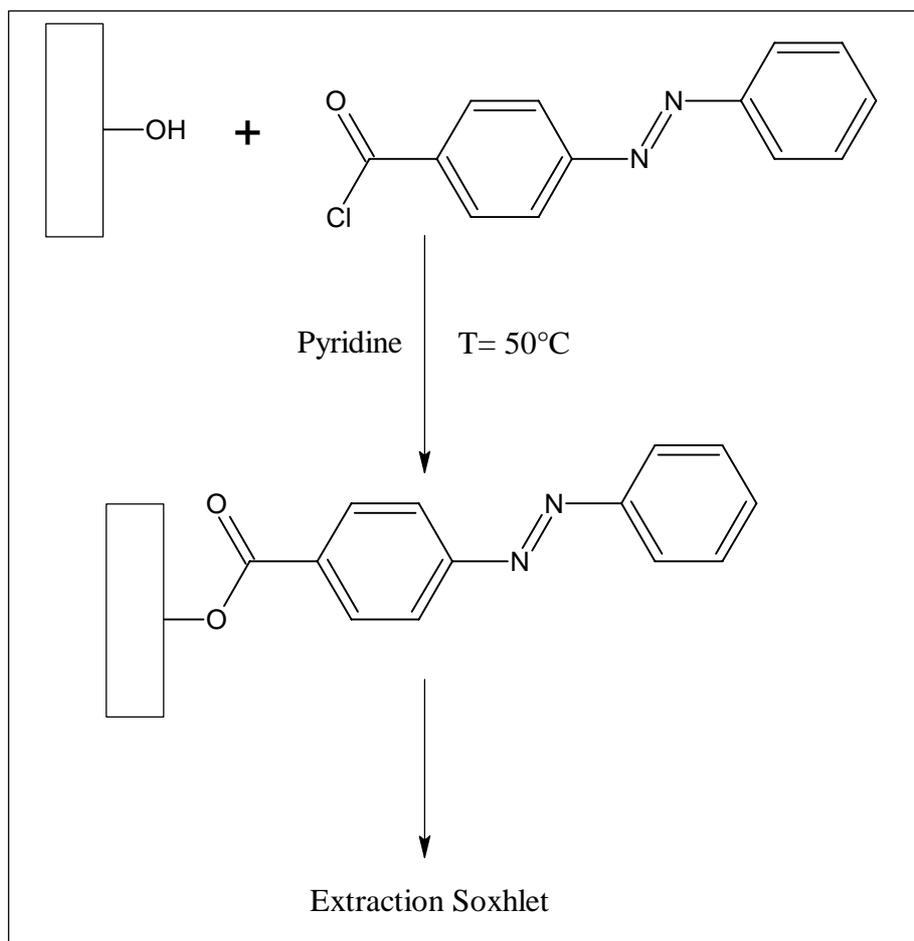


Figure II-23 : Principe de la réaction de fixation du ABCOCl sur la surface de polypropylène traitée par plasma CO₂

Dans cette réaction, la pyridine est utilisée à la fois comme solvant mais également comme capteur de HCl.

II-5.2 Caractérisation de la réaction de greffage du ABCOCl sur la surface polymère

La modification de l'état de la surface au cours de la réaction de greffage du ABCOCl a été étudiée en mesurant les angles de contact avec l'eau. Les mesures ont été effectuées sur la surface d'un échantillon traité plasma CO₂ et sur un échantillon témoin non traité par plasma sur lesquels la réaction de greffage du ABCOCl et une extraction Soxhlet ont été réalisées (Tableau II-3).

Avant la réaction de greffage du ABCOCl, un angle de contact de 69° est mesuré sur l'échantillon qui a subi le traitement plasma ($t= 270s$, $P= 60W$, $d= 10cm$, $D= 20 scm$). En comparaison, l'angle mesuré sur l'échantillon témoin est le même que celui mesuré sur un échantillon vierge de tout traitement (96°). Après la réaction de greffage du ABCOCl, une

augmentation significative des angles de contact est observée car l'angle de contact de l'échantillon plasma passe de 69° à 115° tandis que l'angle de contact de l'échantillon témoin, pour lequel le ABCOCl ne peut être greffé, passe de 96° à 101°. Cette augmentation de l'angle de contact pour les deux systèmes peut être attribuée à la présence de molécules ABCOCl sur la surface des deux échantillons. Le fait que la valeur de l'angle de contact ne soit pas la même sur les deux surfaces peut s'expliquer par une rugosité plus importante pour la surface traitée plasma.

	Angles de contact	
	Echantillon traité plasma	Echantillon témoin
Initialement	69° (±2)	96°(±2)
Après réaction avec ABCOCl	115° (±2)	101° (±2)
Après extraction Soxhlet	109° (±2)	95°(±2)

Tableau II-3 : Variation des angles de contact au cours de la réaction de greffage de ABCOCl pour un échantillon traité plasma et un échantillon témoin

Après l'extraction Soxhlet, l'angle de contact mesuré sur l'échantillon témoin atteint une valeur très proche de celle mesurée avant la réaction avec le ABCOCl. Ce résultat indique que l'extraction Soxhlet permet l'élimination des molécules de ABCOCl non greffées sur la surface de l'échantillon. En revanche, l'extraction Soxhlet entraîne seulement une légère diminution des angles de contact mesurés sur le film traité plasma puisque les angles de contact atteignent une valeur de 109°. Etant donné que l'on ne retrouve pas la valeur des angles de contact avant réaction avec les molécules ABCOCl on peut supposer qu'il y a eu greffage du ABCOCl sur la surface du film.

Ces résultats semblent donc indiquer que la procédure de synthèse employée permet le greffage des molécules ABCOCl sur la surface du film polymère.

Afin d'avoir une confirmation du greffage des molécules ABCOCl, une analyse XPS a été effectuée sur un film traité plasma et sur un film témoin qui ont subi la réaction de greffage du ABCOCl ainsi que l'extraction Soxhlet.

La déconvolution du signal correspondant aux énergie de liaison du carbone C1s de l'échantillon témoin après extraction (Figure II-24) fait apparaître trois composantes situées à 285,0, 286,4 et 287,3 eV respectivement attribuées aux liaisons C-C, C-O et C=O.³² Le

spectre obtenu est similaire à celui correspondant à la surface du film polymère vierge. De plus, on ne détecte aucun signal pour des énergies de liaison voisines de 400 eV et caractéristiques de la présence d'azote. Ce qui confirme l'absence des molécules de ABCOCl sur la surface de l'échantillon témoin après extraction.

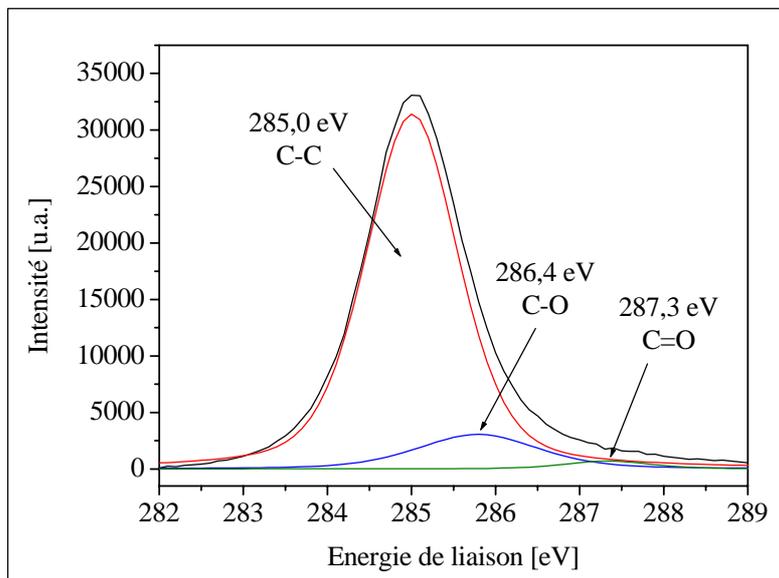


Figure II-24 : Déconvolution du signal correspondant au carbone C1s pour l'échantillon témoin après réaction avec ABCOCl et extraction Soxhlet

La déconvolution du signal correspondant au carbone C1s de l'échantillon traité plasma après extraction est présenté sur la Figure II-25.

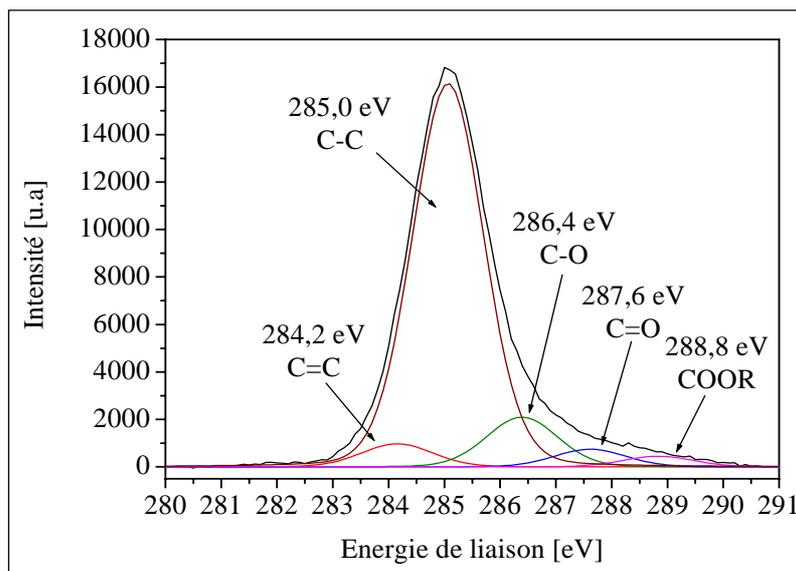


Figure II-25 : Déconvolution du signal correspondant aux carbone C1s pour l'échantillon traité plasma après réaction avec ABCOCl et extraction Soxhlet

Ce spectre montre la présence de cinq composantes situées à 284,2, 285,0, 286,4, 287,6 et 288,8 eV. Les bandes situées à 285,0, 286,4 et 287,6 eV correspondent respectivement aux liaisons C-C, C-O et C=O et résultent du traitement par plasma CO₂ (Figure II-9). En revanche, les bandes situées à 284,2 eV et à 288,8 eV attribuées respectivement aux liaisons C=C phényles et aux liaisons COOR³² sont une preuve que les molécules de ABCOCl sont greffées sur la surface du film polymère. Ce résultat est confirmé par la présence d'un signal à 400 eV caractéristique de la présence de liaisons azotées et donc de la présence de ABCOCl sur la surface du film. L'ensemble de ces résultats est cohérent et confirme donc que notre procédure d'élaboration permet le greffage du composé ABCOCl sur la surface du film polymère.

Avant d'étudier les propriétés de la surface greffée par le ABCOCl lorsqu'elle est irradiée, il est nécessaire de connaître les paramètres contrôlant l'isomérisation des molécules de ABCOCl.

II-5.3 Etude de l'isomérisation du ABCOCl en solution

A l'inverse des composés de *type push-pull* la forme *cis* des composés de *type azobenzène* est stable et peut avoir une durée de vie de plusieurs heures.

Comme pour le DO3, l'isomérisation du ABCOCl en solution dans le toluène a été étudiée par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure II-26).

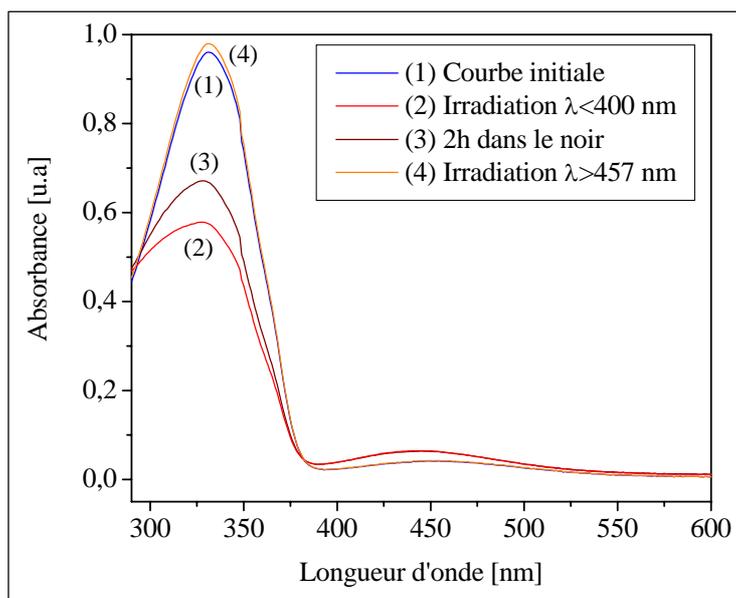


Figure II-26 : Evolution du spectre d'absorption en fonction de l'irradiation d'une solution de ABCOCl dans le toluène

Une irradiation de 2 min. dans le domaine UV ($\lambda < 400$ nm – *UV-gun*) conduit à une diminution de l'absorbance à 332 nm et à une augmentation de l'absorbance à 452 nm caractéristique de l'isomérisation *trans* → *cis* des composés de type azobenzène.²⁷ Lorsque la solution est laissée dans le noir on observe une forte stabilité de la forme *cis* du composé car le spectre d'absorption ne commence à évoluer qu'au bout d'une heure. Une irradiation dans le domaine visible ($\lambda > 457$ nm) permet alors de retrouver une courbe d'absorption proche de la courbe initiale en favorisant l'isomérisation *cis* → *trans* des molécules ABCOCl.

Cette étude montre d'une part que l'isomère *cis* du ABCOCl est beaucoup plus stable que l'isomère *cis* du DO3 et d'autre part que le photo-contrôle de l'isomérisation est envisageable avec les molécules de ABCOCl. En effet, en choisissant la longueur d'onde d'irradiation (UV ou visible) on peut privilégier l'un des deux isomères de la molécule.

Comme lors de l'étude de la surface greffée par le DO3, les conditions du photo-contrôle de l'isomérisation des molécules de ABCOCl, déterminées par l'étude réalisée en solution, sont utilisées pour étudier les variations de mouillabilité des surfaces greffées par le ABCOCl.

II-5.4 Etude des variations de mouillabilité de la surface greffée par le ABCOCl

Les tests de photo-contrôle de la mouillabilité de la surface du matériau ont été menés sur la surface d'un film sur lequel ont a greffé le ABCOCl est qui a été extrait. Quelle que soit la longueur d'onde utilisée aucune variation de l'angle de contact n'a pu être observée. Ce résultat a pu être vérifié sur plusieurs échantillon et est cohérent avec celui obtenu sur la surface greffée par le DO3 et extraite Soxhlet.

En revanche, les tests effectués sur la surface d'un film sur lequel sont greffées des molécules ABCOCl n'ayant pas subi l'extraction Soxhlet ont permis d'observer une variation de la mouillabilité (Figure II-27).

La valeur des angles de contact avec l'eau sur le film est initialement de $82(\pm 2)^\circ$. Suite à une irradiation à 442 nm (Laser He-Cd), cette valeur chute à $75(\pm 2)^\circ$ au bout de 5 minutes. Une irradiation de 5 minutes dans le domaine UV ($\lambda = 325$ nm - Laser He-Cd), entraîne un retour à la valeur initiale (81°). L'expérience est menée à plusieurs reprises et les mêmes résultats sont observés. Le photo-contrôle de la mouillabilité est donc démontré.

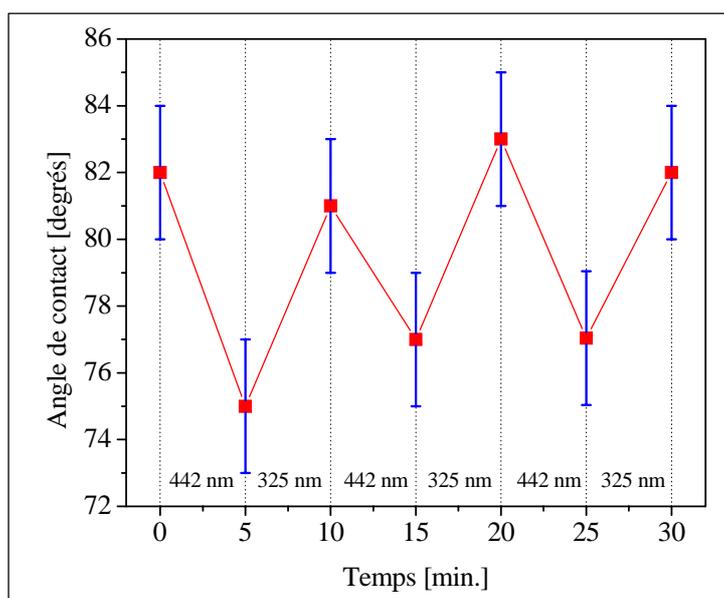


Figure II-27 : Variation de la mouillabilité en fonction de l'irradiation de la surface d'un film sur lequel est greffé ABCOCl et non extrait Soxhlet.

L'analyse de ces résultats montre une diminution de la valeur des angles de contact lors de l'irradiation à $\lambda = 442$ nm. Or, nous avons mis en évidence lors de l'étude du ABCOCl en solution qu'une irradiation dans le domaine visible conduit à une isomérisation *cis*→*trans* des molécules ABCOCl. La molécule ABCOCl en conformation *trans* étant moins polaire

que la molécule de ABCOCl en conformation *cis*²¹, la valeur des angles de contact devrait augmenter. La même observation peut être faite lors de l'irradiation dans le domaine UV, car une augmentation de la valeur des angles de contact est observée alors qu'on s'attend plutôt à une diminution. Par conséquent, si le photo-contrôle de la mouillabilité de ce matériau a été démontré, son origine ne peut pas être attribuée à l'isomérisation des molécules ABCOCl greffées en surface.

En effet, l'absence de résultats obtenus lors de l'étude de la surface greffée et extraite Soxhlet nous permet d'envisager à nouveau l'influence des molécules azoïques ayant diffusé dans le matériau polymère.

Afin de montrer que, comme pour la surface greffée par le DO3 et non extraite, la matrice polymère ne gêne pas l'isomérisation des chromophores présents dans le cœur du matériau. L'étude de l'isomérisation des molécules ABCOCL diffusées dans un film greffé par le ABCOCl et n'ayant pas subi une extraction Soxhlet a été réalisée en spectroscopie d'absorption UV-visible

II-5.5 Etude de l'isomérisation des molécules de ABCOCl diffusées

Le spectre d'absorption UV-visible obtenu sur un échantillon polymère sur lequel on a greffé le ABCOCl mais qui n'a pas été extrait Soxhlet est présenté sur la Figure II-28.

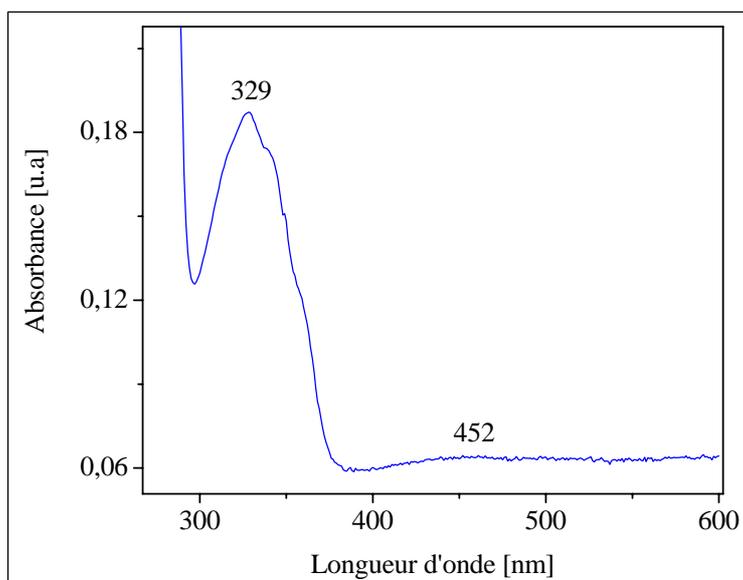


Figure II-28 : Spectre d'absorption d'un film non extrait Soxhlet sur lequel est greffé le ABCOCl

On observe comme lors de l'étude du ABCOCl en solution, la présence de deux bandes d'absorption situées à 329 et 452 nm et respectivement attribuées aux bandes $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ et $S_2(n \rightarrow \pi^*)$.

L'étude de l'isomérisation de ce film a été suivie en spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure II-29). Comme lors de l'étude réalisée en solution, l'isomérisation *trans*→*cis* des molécules de ABCOCl est induite par une irradiation de 6 minutes dans le domaine visible ($\lambda > 457$ nm). On remarque en effet une forte diminution de l'absorbance à 329 nm (1) → (2) tandis que l'absorbance de la bande $S_2(n \rightarrow \pi^*)$ augmente légèrement.

L'isomère *cis* est stable puisqu'on aucune évolution du signal n'est observée lorsque l'échantillon est placé dans le noir pendant 2 heures. Après 6 heures passé dans le noir, le signal de l'échantillon évolue à nouveau lentement mais sans atteindre sa valeur initiale. En revanche, une irradiation dans le domaine visible ($\lambda > 457$ nm) permet, en quelques minutes à l'échantillon, d'atteindre une absorbance identique à celle mesurée initialement.

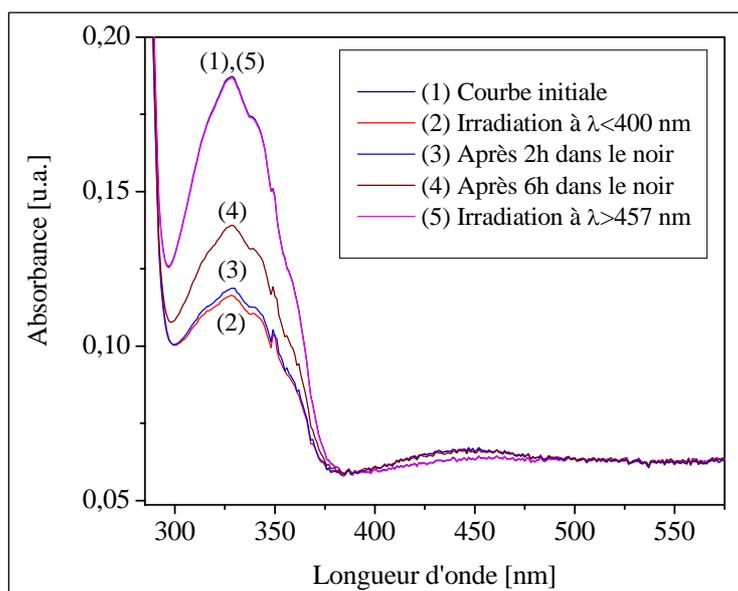


Figure II-29 : Evolution du spectre d'absorption en fonction de la nature de l'irradiation d'un film non extrait Soxhlet sur lequel est greffé le ABCOCl

Comme dans le cas du DO3, cette expérience montre que l'isomérisation des molécules ABCOCl diffusées dans le film est possible.

Bien qu'aucune modification de la morphologie de la surface du film n'ait été observée sous microscope, la variation de la mouillabilité doit être à nouveau attribuée non pas uniquement à un changement de polarité de la surface dû à l'isomérisation des molécules

azoïques mais à une variation de la rugosité de surface entraînée par l'isomérisation des molécules ABCOCl ayant diffusé dans le matériau polymère.

Cette étude a montré que le photo-contrôle de la mouillabilité d'une surface polymère greffée par un composé de *type azobenzène* n'est envisageable que si des chromophores ont diffusés dans le cœur du matériau.

La nature du composé azoïque n'a donc pas d'influence sur le comportement observé pour les surfaces greffées par un chromophore et non extraite. On peut donc supposer que quel que soit la nature du chromophore, le photo-contrôle de la mouillabilité des surfaces polymère n'est possible que si des chromophores sont présents dans le cœur du matériau.

Conclusion

Nos travaux ont permis de mettre au point des procédures d'élaboration permettant de fonctionnaliser la surface du film polymère. En particulier, nous avons greffé deux types de composés azoïques et montré, pour la première fois à notre connaissance, que le greffage se faisait sur l'extrême surface du matériau.

Les procédures d'élaboration développées permettent d'envisager une fonctionnalisation de la plupart des matériaux polyoléfine déjà mis en œuvre et ainsi d'élargir le champ d'application des matériaux polymère associés à des composés azoïques.

Par ailleurs, nous avons montré que le photo-contrôle de la mouillabilité des surfaces préparées dans cette étude était gouverné non pas par une variation réversible de la polarité de la surface due à l'isomérisation des composés azoïques greffés sur la surface du film polymère mais à une modification réversible et photo-contrôlable de la morphologie de la surface causée par l'isomérisation des composés azoïques présents dans le cœur du matériau. Ce résultat est intéressant car, nous verrons dans le chapitre IV, qu'il permet une discussion sur l'interprétation des résultats obtenus jusqu'alors sur les surfaces polymère à mouillabilité photo-contrôlable.

Bibliographie

¹ Ishihara, K.; Okazaki, A.; Negishi, N.; Shinohara, I.; Kataoka, K.; Sakurai, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 239.

² Ishihara, K.; Hamada, N.; Kato, S.; Shinohara, I. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1983**, *21*, 1551.

³ Möller, G.; Harke, M.; Motschmann, H.; Prescher, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 4955-4957.

- ⁴ Poncin-Epaillard, F.; Beunet, J.; Bulou, A.; Bardeau, J.-F. *J. Polym. Sci.: A* **2001**, *39*, 3052.
- ⁵ Sarkar, N.; Bhattacharjee, S.; Sivaram, S. *Langmuir* **1997**, *13*, 4142-4149.
- ⁶ Sarkar, N.; Sarkar, A.; Sivaram, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 2923.
- ⁷ Tao, G.; Gong, A.; Lu, J.; Sue, H.-J.; Bergbreiter, D. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7672.
- ⁸ Bergbreiter, D. E.; Walchuk, B.; Holtzman, B.; Neil Gray, H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3417.
- ⁹ Carrino, L.; Moroni, G.; Polini, W. *J. Mat. Proc. Tech.* **2002**, 5584, 1.
- ¹⁰ Hollander, A.; Wilken, R.; Behnisch, J. *Surf. Coat. Tech.* **1999**, 116-119, 788.
- ¹¹ Nihlstrand, A.; Hjertberg, T.; Johansson, K. *Polymer* **1997**, *38*, 3581-3589.
- ¹² Kaczmarek, H.; Kowalonek, J.; Szalla, A.; Sionkowska, A. *Surf. Sci.* **2002**, 507-510, 883-888.
- ¹³ Rasmussen, J. R.; Bergbreiter, D. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4746.
- ¹⁴ Inagaki, N.; Tasaka, S.; Hibi, K. *J. Polym. Sci. : A* **1992**, *30*, 1425-1431.
- ¹⁵ Behnisch, J.; Holländer, A.; Zimmermann, H. *Intern. J. Polymeric. Mater.* **1994**, *213*, 215-224.
- ¹⁶ Poncin-Epaillard, F.; Brosse, J. C.; Fahler, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4415-4420.
- ¹⁷ Zhang, D.; Dougal, S. M.; Yeganeh, M. S. *Langmuir* **2000**, *16*, 4528-4532.
- ¹⁸ Médard, N.; Soutif, J.-C.; Poncin-Epaillard, F. *Langmuir* **2002**, *18*, 2246.
- ¹⁹ Médard, N.; Soutif, J.-C.; Poncin-Epaillard, F. *Surf. Coat. Tech.* **2002**, *160*, 197.
- ²⁰ Chan, C.-M. *Polymer surface modification and characterization*; Hanser Publishers: Munich Vienna New York, 1994.
- ²¹ Rau, H. In *Photochemistry and Photophysics*; CRC Press, I., Ed.: Boca Raton, FL, 1990; Vol. 2, pp 119-143.
- ²² Wildes, P. D.; Pacifici, J. G.; Irick, G. I.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2004.
- ²³ Natanshon, A.; Rochon, P.; Ho, M.-S.; Barrett, C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4179.
- ²⁴ Prescher, D.; Thiele, T.; Ruhmann, R.; Schulz, G. *J. Fluor. Chem.* **1995**, *74*, 185-189.
- ²⁵ Rau, H. *J. Photochem.* **1984**, *26*, 221.
- ²⁶ terminology, I. C. o. c., 1997; Vol. 66, p 1129.
- ²⁷ Schönhoff, M.; Mertesdorf, M.; Lösche, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7558.
- ²⁸ Kuhn, G.; Weidner, S.; Decker, R.; Ghode, A.; Friedrich, J. *Surf. Coat. Tech.* **1999**, 116-119, 796.
- ²⁹ Poncin-Epaillard, F.; Chevet, B.; Brosse, J.-C. *Eur. Polym. J.* **1990**, *26*, 333.
- ³⁰ Aouinti, M.; Université du Maine: Le Mans, 2000, p 141.
- ³¹ Cui, N.-Y.; Brown, N. M. D. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 7769, 1-8.
- ³² Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1992.
- ³³ Rasmussen, J. R.; Stedronsky, E. R.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4736.
- ³⁴ Holmes-Farley, S. R.; Reamey, R. H.; McCarthy, T. J.; Deutch, J.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1985**, *1*, 725.
- ³⁵ Ivanov, V. B.; Behnisch, J.; Holländer, A.; Mehdorn, F.; Zimmermann, H. *Surf. Inter. Anal.* **1996**, *24*, 257-262.
- ³⁶ Nedelmann, H.; weigel, T.; Hicke, H. G.; Muller, J.; Paul, D. *Surf. Coat. Tech.* **1999**, 116-119, 973.
- ³⁷ Anghel, D. F.; Toca-Herrera, J. L.; Winnik, F. M.; Rettig, W.; v. Klitzing, R. *Langmuir* **2002**, *18*, 5600.
- ³⁸ McArthur, E. A.; Ye, T.; Cross, J. P.; Petoud, S.; Borguet, E. *J. Am. Chem. Soc. Comm.* **2004**, *126*, 2260-2261.
- ³⁹ Kuhn, H.; Mobius, D.; Bucher, H. *Techniques of Chemistry*; Wiley-Interscience ed.; A. Weissberger: New York, 1972; Vol. 1.
- ⁴⁰ Vaughan, J. R.; Osato, R. L. *JACS* **1951**, *73(12)*, 5553-5555.

- ⁴¹ Vaughan, J. R.; Osato, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*(3), 676.
- ⁴² Socrates, G. *Infrared characteristic group frequencies*; John Wiley&Sons: Chichester New York Brisbane Toronto, 1980.
- ⁴³ Biswas, N.; Abraham, B.; Umapathy, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9397.
- ⁴⁴ Garrigos, M. C.; Reche, F.; Marin, M. L.; Pernias, K.; Jimenez, A. *J. Chromatogr. A* **2002**, *963*, 427.
- ⁴⁵ Delorme, N.; Bardeau, J. F.; Nicolas-Debarnot, D.; Bulou, A.; Poncin-Epaillard, F. *Langmuir* **2003**, *19*, 5318-5322.
- ⁴⁶ Tawa, K.; Kamada, K.; Sakaguchi, T.; Ohta, K. *Polymer* **2000**, *41*, 3235-3242.
- ⁴⁷ Tawa, K.; Zettsu, N.; Minematsu, K.; Ohta, K.; Namba, A.; Tran-Cong, Q. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *143*, 31.
- ⁴⁸ Patane, S.; Arena, A.; Allegrini, M.; Andreozzi, L.; Faetti, M.; Giordano, M. *Opt. Commun.* **2002**, *210*, 37.
- ⁴⁹ Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817.
- ⁵⁰ Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. *Polym. J.* **1991**, *23*, 809.
- ⁵¹ Shi, Y.; Steier, W. H.; Yu, L.; Chen, M.; Dalton, L. R. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1131-1133.
- ⁵² Wenzel, R. N. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, *28*, 988.

Chapitre III

Elaboration d'une surface silicium à mouillabilité photo-contrôlable

Introduction

La préparation de surfaces silicium à mouillabilité photo-contrôlable peut avoir de nombreux intérêts dans de nombreux domaines d'application qui en découlent et en particulier en micro-fluidique.¹⁻⁷ En effet, le photo-contrôle de la mouillabilité de la surface peut permettre la création de vanne microfluidique⁷ ou le déplacement photo-assisté de goutte de liquide sur une surface.²

La méthode la plus simple et la moins coûteuse pour fonctionnaliser une surface silicium est la fixation sur la surface d'un trichlorosilane ou d'un triéthoxysilane. En effet, les surfaces silicium étant naturellement recouvertes d'une couche de silice d'une épaisseur avoisinant les 10-20 Å,⁸ ces molécules permettent la formation d'un film mono-moléculaire auto-assemblé compact en se fixant de façon covalente avec les groupements hydroxyle présents sur la surface de silice.⁹ Les silanes trifonctionnels sont préférés aux silanes mono-fonctionnels car les couches obtenues sont plus compactes et plus résistantes.^{10,11} L'explication de cette différence de qualité est due à la possibilité, dans le cas des silanes trifonctionnels, de créer des liaisons covalentes entre molécules voisines.

Plusieurs équipes ont tenté d'obtenir des mono-couches auto-assemblées et compactes contenant des composés azoïques.¹²⁻¹⁸ Bien que le greffage direct sur le silicium d'un chromophore possédant une tête trichlorosilane ait été réalisé récemment par Hamelmann et coll.¹⁸, la plupart des travaux consistent soit, en une silanisation préalable de la surface par un silane contenant le chromophore (un azo-silane), soit en une silanisation par un silane fonctionnalisé sur lequel est ensuite fixé le chromophore.

La première partie de ce chapitre traitera de la synthèse d'une nouvelle surface siliciée à mouillabilité photo-contrôlable faisant suite à la synthèse réalisée sur les surfaces polymère. Ainsi, pour la première fois à notre connaissance, la technique des plasmas froids sera utilisée pour permettre la fixation de composés organiques sur une surface siliciée.

La seconde partie de ce chapitre, consistera à préparer une surface silicium sur laquelle les chromophores sont fixés à la surface siliciée mais également orientés par rapport à cette surface. La structure de ce matériau doit permettre l'étude de l'influence de l'orientation des chromophores sur le photo-contrôle de la mouillabilité.

III-1. Synthèse d'une surface silicium à mouillabilité photo-contrôlable par la technique des plasmas froids

Dans cette étude, le silane utilisé est l'octadécyltrichlorosilane (OTS) (Figure III-1). Cette molécule est en effet, l'un des silanes les plus utilisés et les plus étudiés car il forme des couches auto-assemblées homogènes et compactes.^{9,19-22}

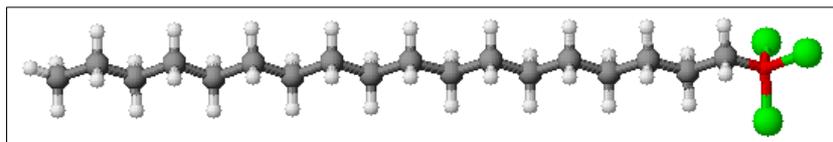


Figure III-1 : Molécule d'octadécyltrichlorosilane (OTS)

Les couches auto-assemblées d'OTS ont la particularité, à l'inverse des matériaux polyoléfine, de posséder un très faible taux de défauts, d'avoir une épaisseur uniforme ($\sim 25\text{\AA}$) et une compacité des chaînes qui est en moyenne constante ($\rho_{\text{elec}} = 0,316 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-1}$).⁹

La mono-couche est alors constituée de chaînes alkyle en conformation *all-trans*, perpendiculaires à la surface du substrat²³ et terminées par un groupement méthyle. La surface ainsi formée peut alors être considérée comme une surface modèle pour le polypropylène afin de comprendre les mécanismes de fonctionnalisation et de dégradation induit par un traitement par plasma froid.²⁴⁻²⁶

Les groupements méthyle terminaux étant très peu réactifs, la technique des plasmas froids a été utilisée, comme lors de l'étude des surfaces polymère, pour fonctionnaliser cette mono-couche et permettre le post-greffage du composé azoïque.

III-1.1. Préparation du substrat

La surface du silicium est, comme on l'a déjà indiqué, recouverte d'une couche native de silice. La silice étant hydrophile, la pollution par des contaminants organiques est aisée. Un nettoyage minutieux de la surface est donc nécessaire avant de procéder à la réaction de silanisation. De plus pour faciliter le greffage des molécules de silanes trifonctionnels sur la surface silicium, la présence d'un grand nombre de groupements silanol libres est nécessaire.

Ainsi, le procédé de nettoyage doit permettre, outre l'élimination des polluants, une optimisation du taux de sites de greffage (Si-OH) sur la surface.

De nombreuses méthodes de nettoyage des échantillons silicium sont décrites dans la littérature.²⁷⁻³⁰ La méthode de nettoyage utilisée dans notre étude est tirée des travaux de J. Vig et est basée sur l'utilisation d'un four UV/ozone.^{31,32} Le four UV/ozone est une enceinte contenant de l'air dans laquelle la surface de l'échantillon est irradiée par un rayonnement UV constitué de deux longueurs d'onde (184,9 nm et 253,7 nm).

Ces longueurs d'onde sont absorbées par la plupart des composés organiques et permettent l'élimination d'un grand nombre de polluants organiques. L'irradiation à 184,7 nm permet également de dissocier le dioxygène de l'air en ozone et en oxygène atomique.³³ Ce dernier étant une espèce très oxydante, il permet l'élimination des composés non dissociés par le rayonnement UV.²⁷

Cette méthode de nettoyage est revanche, inefficace pour éliminer les contaminants inorganiques tels les poussières ou les sels minéraux.³¹ C'est pourquoi avant le passage au four UV/ozone, les échantillons sont nettoyés dans un bécher contenant de l'éthanol, placés dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes (Figure III-2). Les échantillons sont ensuite rincés avec de l'eau ultra-pure et placés 5 minutes dans un bécher contenant une solution Piranha (70% acide sulfurique concentré + 30% eau oxygénée) à 100°C. Les échantillons sont à nouveaux rincés abondamment avec de l'eau ultra-pure puis séchés sous N₂ avant d'être placés dans le four UV/ozone. Le temps de traitement dans le four UV/ozone est alors de 10 minutes.

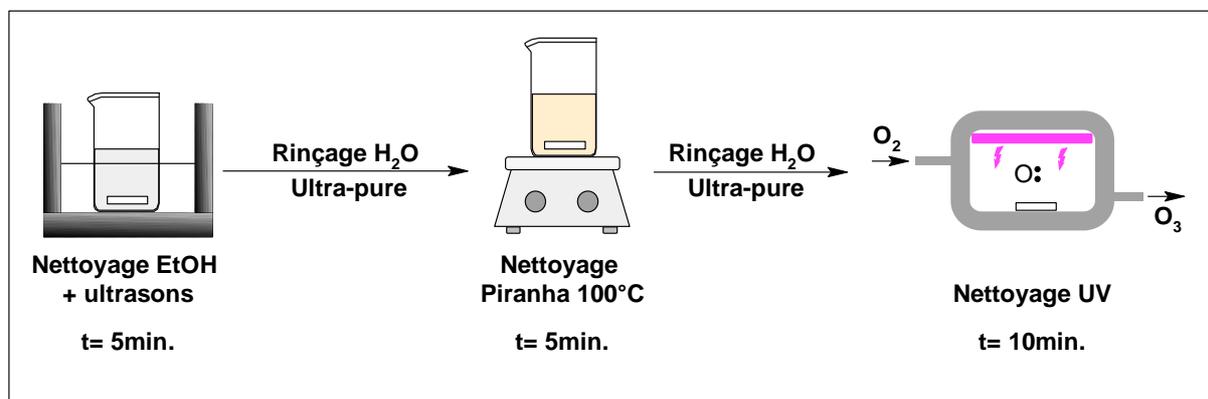


Figure III-2 : Principe du nettoyage des surfaces silicium utilisé dans cette étude

L'efficacité du procédé de nettoyage à éliminer les polluants organiques a été évaluée par spectrométrie photo-électronique des rayons X (Figure III-3). L'absence d'un signal situé à 285.0 eV, caractéristique de la présence de liaisons carbonées, démontre que les polluants organiques ont été éliminés par le procédé de nettoyage.

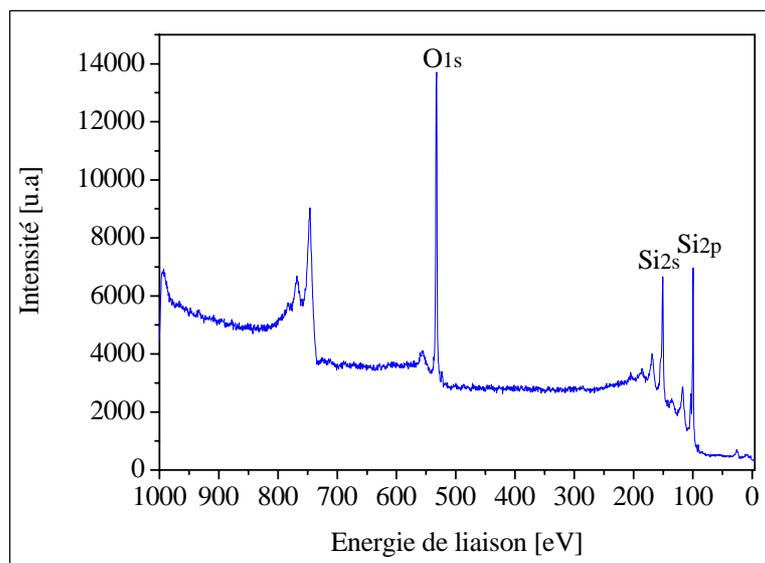


Figure III-3 : Spectre large XPS d'un échantillon de silicium nettoyé

De plus, une goutte d'eau déposée sur la surface de silicium nettoyée mouille totalement la surface. Ce résultat est interprété comme la preuve que la surface est principalement recouverte de groupements polaires : les groupements silanol libres.³⁴

Ainsi, après nettoyage la quantité de fonctions silanol à la surface du wafer est estimée à 5 Si-OH/nm^2 ³⁵ et Takeda et coll. ont montré que, sur une surface de silicium nettoyée dans un four UV/ozone pendant 10 minutes, le rapport OH/O^- mesuré en spectrométrie de masse des ions secondaires est de 0,409.³⁶

Le procédé de nettoyage des surfaces silicium permet donc l'élimination des polluants organiques et une optimisation du nombre de sites de greffage. Cette procédure sera donc utilisée dans toute la suite de ce chapitre. Une fois nettoyées les surfaces sont utilisées immédiatement afin d'éviter toute pollution ultérieure.

III-1.2 Silanisation des substrats par l'octadécyltrichlorosilane (OTS)

III-1.2.1 Principe

Il a été vu précédemment qu'après nettoyage, la surface silicium possède un grand nombre de groupements silanol libres. La forte hydrophilie du matériau conduit à la formation d'un film d'eau d'épaisseur nanométrique sur la surface du substrat.³⁷ Il s'avère que la présence de ce film d'eau est nécessaire à la formation d'une mono-couche d'OTS compacte.^{37,38} En effet, lors de l'introduction de l'échantillon de silicium dans la solution de

silane, la tête trichloro-silane hydrophile va pouvoir se placer spontanément dans la couche d'eau alors que la partie hydrophobe de la molécule va rester dans le milieu organique : c'est l'étape dite de physisorption (Figure III-4). Le groupement trichloro-silane va ensuite s'hydrolyser en groupement trihydroxilane : c'est l'étape d'hydrolyse. Deux réactions peuvent alors avoir lieu : la réticulation (ou polymérisation) et le greffage covalent. C'est deux réactions, couplées aux interactions de Van der Waals entre les chaînes carbonées voisines, vont permettre l'obtention d'une mono-couche compacte dans laquelle les chaînes sont en conformation "all trans".^{23,29,37}

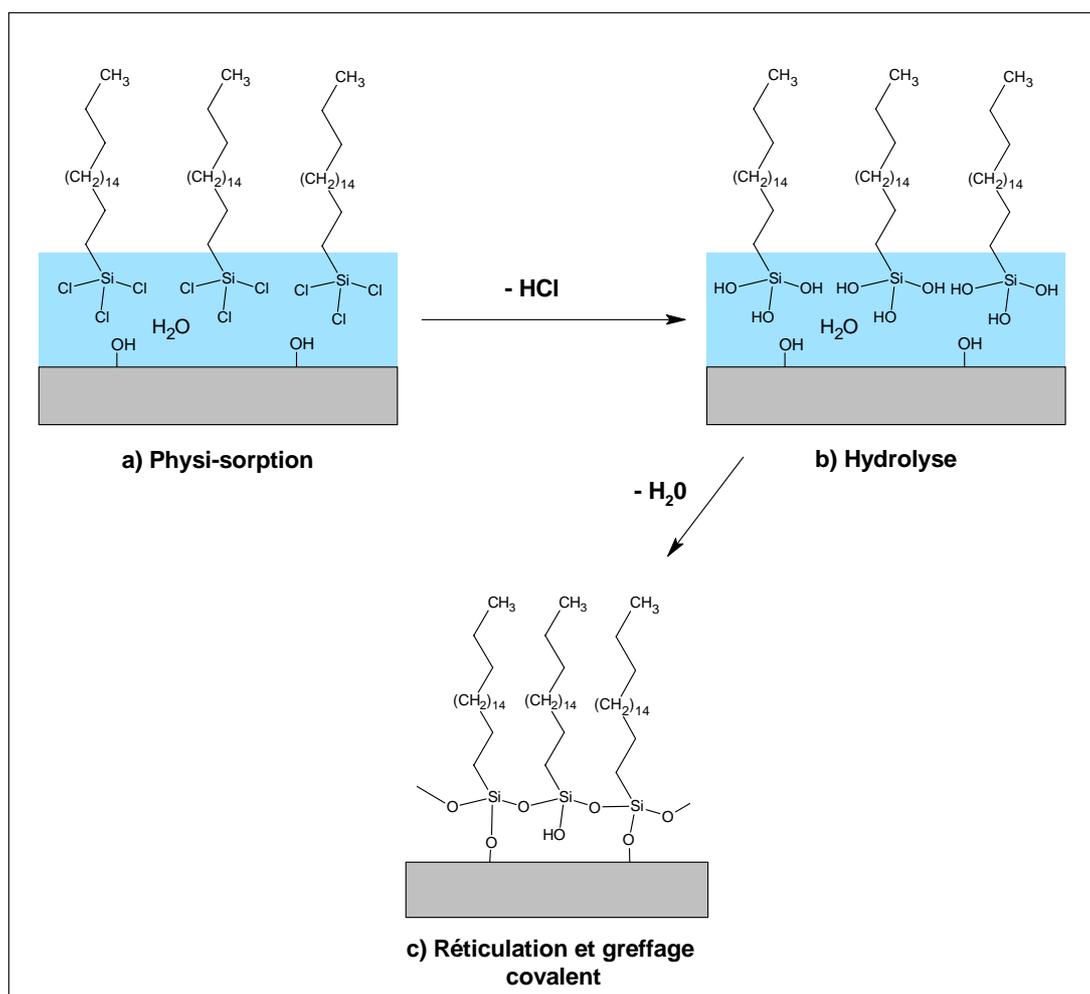


Figure III-4 : Mécanisme simplifié de la formation d'une couche auto-assemblée d'OTS sur du silicium²⁹

L'optimisation des paramètres expérimentaux tels que la température de silanisation, la quantité d'eau présente dans la solution et la nature du solvant est nécessaire à l'obtention d'une mono-couche compacte.⁹

En effet, il a été vu précédemment que lors de la réaction de silanisation deux processus sont en compétition : la physisorption de la molécule sur la surface et la polymérisation de l'OTS. La difficulté principale de la réaction de silanisation des trichlorosilanes réside dans le fait de trouver les conditions expérimentales qui permettent un dépôt compact et uniforme de la mono-couche tout en évitant la polymérisation des molécules d'OTS. La polymérisation conduit en effet, à des surfaces très irrégulières et très rugueuses comme l'indique l'image de microscopie à force atomique en topographie (mode tapping - $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) (Figure III-5).

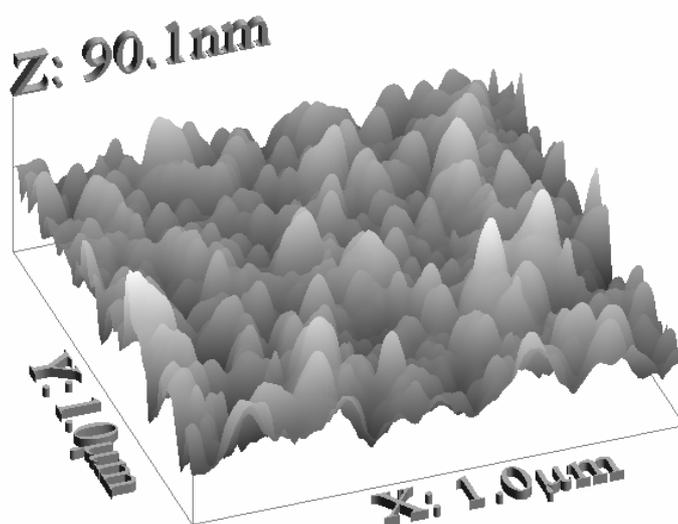


Figure III-5: Image AFM ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) en mode *tapping* d'une surface silicium silanisée par une solution dans laquelle l'OTS a polymérisé

La rugosité RMS, définie par l'expression : $R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (z_i - z_{ref})^2}{N}}$, permet d'évaluer la planéarité d'une surface. La rugosité RMS calculée pour cette surface est de 10,6 nm, ce qui ajouté à la rugosité totale du matériau ($z_{\text{max}} - z_{\text{min}}$) de 90,1 nm montre en effet que la surface obtenue est très irrégulière.

De nombreuses méthodes de silanisation des substrats silicium par l'OTS sont exposées dans la littérature.^{20,23,25,39-43}

Dans notre étude, la température de silanisation est fixée à 18°C , cette température est inférieure à la température critique ($T_c = 28^\circ\text{C}$) déterminée par Brzoska et coll. au dessus de laquelle la qualité de la mono-couche d'OTS se détériore.²⁹ D'après, le mécanisme de

silanisation que la présence d'une fine pellicule d'eau est nécessaire à l'hydrolyse des molécules d'OTS. Mc Govern et coll. ont suggéré que la quantité d'eau optimale pour l'obtention d'une mono-couche compacte est de 0,15mg pour 100 mL de solvant.⁴⁴ Dans le cadre de nos études, nous avons choisi de procéder à la silanisation comme le font de nombreuses équipes de recherche, en ne contrôlant pas la quantité d'eau dans nos solvants.^{7,22,23}

En revanche, l'influence de la nature du solvant sur la qualité de la mono-couche a été étudiée.

III-1.2.2 Influence de la nature du solvant sur la silanisation du silicium par l'OTS

La qualité de la mono-couche formée lors de la silanisation par l'OTS est estimée par l'utilisation de trois techniques de caractérisation: la mesure des angles de contact d'une goutte d'eau posée sur la surface du substrat qui permet d'accéder rapidement à l'état de l'extrême surface du matériau, la mesure de réflectivité des rayons X qui donne des informations sur l'épaisseur et la compacité de la couche formée et la microscopie à force atomique qui permet d'accéder à la rugosité de la surface et à la compacité de la couche, à une plus petite échelle que la réflectivité des rayons X.

L'importance du choix du solvant dans le processus de silanisation est illustrée par la comparaison des résultats obtenus lors de l'utilisation de deux solvants (le toluène et le bicyclohexyle (BCH)). Le substrat, préalablement nettoyé suivant la procédure explicitée précédemment, est placé pendant 2 minutes une solution d'OTS à 5.10^{-3} M. On rince le substrat aux ultrasons dans un peu de solvant et on replonge le wafer dans la solution. On répète ce processus à trois reprises.

Lorsque le solvant utilisé pour la silanisation de l'OTS est le toluène, une valeur de $106^\circ(\pm 2)$ pour les angles de contact est obtenue avec l'eau. Avec le bicyclohexyle dans les mêmes conditions opératoires (température, concentration, temps de silanisation), l'angle de contact est de $110^\circ(\pm 2)$. Maoz et coll.²⁰ mesurent un angle de contact de 111° pour une mono-couche compacte et homogène d'OTS sur du silicium. Ainsi, l'utilisation du bicyclohexyle semble permettre l'obtention d'une mono-couche d'OTS de meilleure qualité.

Les courbes de réflectivité X sont illustrées par la Figure III-6. Le profil des courbes est différent pour les deux solvants de silanisation. En effet, la courbe correspondant à l'échantillon silanisé dans le bicyclohexyle possède un premier minimum plus marqué que celui de la courbe correspondant à l'échantillon silanisé dans le toluène. Or la position et la

hauteur de ce minimum sont respectivement fonction de deux paramètres de la couche : son épaisseur et sa densité électronique.¹³

Une modélisation de la courbe de réflectivité X est envisageable par la méthode matricielle (Cf. Partie expérimentale) et permet alors d'accéder à ces deux paramètres.^{13,23,45,46}

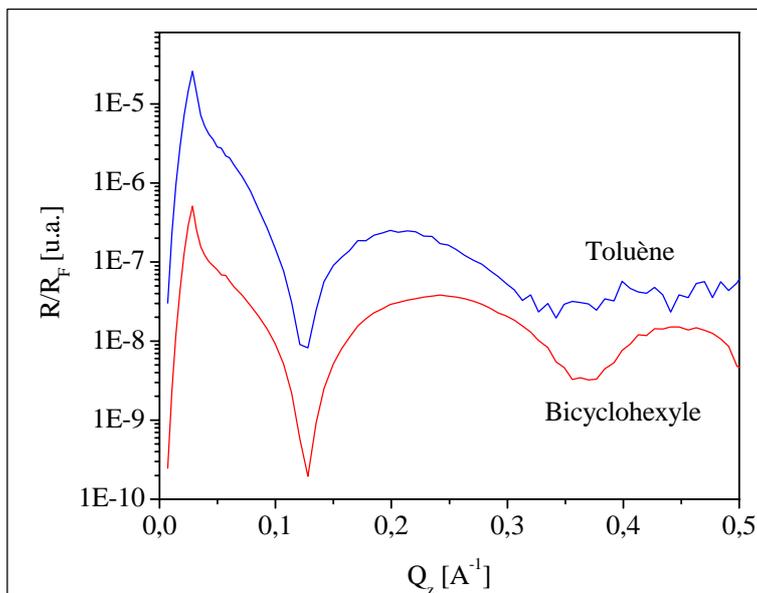


Figure III-6 : Courbes de réflectivité X de substrats silanisés par l'OTS dans le toluène et dans le bicyclohexyle

Les courbes de réflectivité des rayons X ont été modélisées en utilisant le programme « Reflect10 » développé par A.Gibaud (LPEC) et G.Vignaud (Université de Bretagne Sud). Dans ce programme, le profil de densité électronique de la surface est modélisé par une superposition de couches successives de densité uniforme. Chacune de ces couches est alors paramétrée par sa densité électronique, sa rugosité et son épaisseur.

La modélisation de la surface de silicium silanisée par l'OTS a été réalisée en utilisant une superposition de quatre couches. La première correspond au substrat silicium pour lequel la densité électronique est fixée à $0,710 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-1}$ et dont l'épaisseur est considérée comme infinie.⁴⁷ La deuxième couche correspond à la couche de silice native présente sur la surface du silicium pour laquelle la densité est fixée à $0,670 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-1}$.⁴⁵ La troisième couche peut être interprétée comme une interface complexe entre la couche de silice du substrat et la tête de la molécule d'OTS.^{21,23,45,47} Enfin la dernière couche correspond à la chaîne carbonée $(-\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ de la molécule d'OTS. Lorsque la couche d'OTS est compacte et homogène il a été

montré que les chaînes alkyle sont perpendiculaires à la surface du substrat et en conformation *all trans*.²³ La longueur de la chaîne alkyle peut donc être estimée à $L = 1,5 + 17 \times 1,265 \text{ \AA} = 23 \text{ \AA}$.^{23,48}

L'aire d'une molécule d'OTS est estimée à 20 \AA^2 d'après des résultats obtenus en diffraction des rayons X à angles rasants⁴⁷ et en réflectivité des rayons X⁴⁵. De plus, le nombre d'électrons présents dans la chaîne alkyle de la molécule d'OTS est de $N = 18 \times 6 + 37 = 145 \text{ e}^-$. La densité électronique de la couche peut donc être estimée à $145 / (23 \times 20)$ soit $0,316 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Pour cette dernière couche, la densité électronique est fixée lors de la modélisation.

Les paramètres qui varient lors de la modélisation sont donc les rugosités de toutes les interfaces, l'épaisseur de la couche de silice, tous les paramètres de la couche intermédiaire et l'épaisseur de la couche correspondant aux chaînes alkyle de l'OTS.

Les résultats de la modélisation de la courbe de réflectivité X de l'échantillon silanisé par l'OTS sont illustrés par la Figure III-7 et le Tableau III-1.

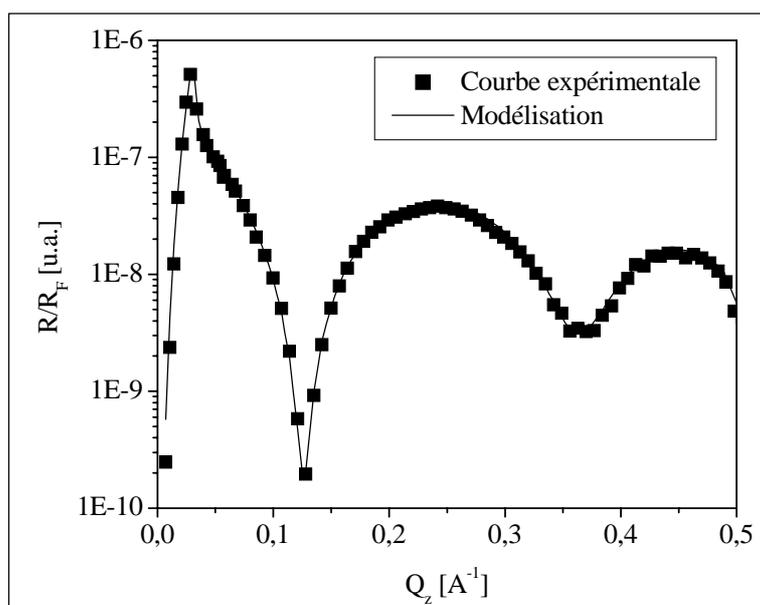


Figure III-7 : Courbe expérimentale de réflectivité X et sa modélisation pour un échantillon silanisé par l'OTS dans le bicyclohexyle.

	$\rho_{\text{elec.}} [\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}]$	rugosité [\AA]	épaisseur [\AA]
Substrat (Si)	0.710 ^(*)	0.7	-

Tampon (SiO₂)	0.682 ^(*)	0.2	12.9
Couche intermédiaire	0.601	3.1	3.5
Couche de silane	0.316 ^(*)	2.8	23.0

Tableau III-1 : Résultats de la modélisation de la courbe de réflectivité X d'un échantillon silanisé par l'OTS dans le bicyclohexyle. ^(*) paramètres fixés lors de la modélisation

Les résultats de cette modélisation donnent une épaisseur moyenne de silice native sur le substrat de 12,9 Å. Ce résultat est similaire à celui de Brzoska et coll.²⁹ qui estiment l'épaisseur de la couche native de silice à 10-15 Å.

De plus, la densité électronique de la couche intermédiaire est calculée à 0,601 e⁻.Å⁻¹, c'est à dire une valeur intermédiaire entre celle de la silice et celle des chaînes alkyle de la molécule d'OTS. L'épaisseur calculée pour cette couche est de 3,5 Å, ce qui est proche de la longueur d'une liaison Si-O-Si. Ce résultat confirme l'hypothèse de départ d'une couche correspondant à l'interface entre la couche de silice présente sur le substrat et la molécule d'OTS.

L'épaisseur calculée pour la couche d'OTS (23Å) indique que la silanisation conduit à la formation d'une mono-couche pour laquelle les molécules d'OTS sont perpendiculaires à la surface du substrat.

En revanche, il est à signaler que les paramètres du Tableau III-1 ne permettent pas de modéliser de façon convaincante la courbe de réflectivité correspondant à l'échantillon silanisé dans le toluène.

Ainsi la modélisation des courbes de réflectivité X confirme les résultats obtenus par la mesure des angles de contact. En effet, la méthode d'élaboration utilisée pour silaniser la surface silicium par l'OTS, ne conduit à la formation d'une mono-couche compacte, formée de molécules d'OTS orientées perpendiculairement à la surface, que lorsque le solvant utilisé est le bicyclohexyle.

Le cliché AFM (180nm×160nm) montre la topographie à faible échelle de la surface silanisée par OTS dans le BCH (Figure III-8). La rugosité RMS ($R_q = 0,15$ nm) calculée est très faible, ce qui indique que la surface ainsi formée est plane. De plus, la rugosité absolue ($Z_{max} - Z_{min}$) observée pour cette surface est de 7 Å ce qui est très inférieur à la longueur d'une molécule d'OTS (23 Å). Ainsi, aucun trou n'est observé à cette échelle d'observation, le

greffage des molécules d'OTS s'est donc fait sur toute la surface du substrat. L'absence de défauts à plus grande échelle ($1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$) montre que la surface obtenue est homogène.

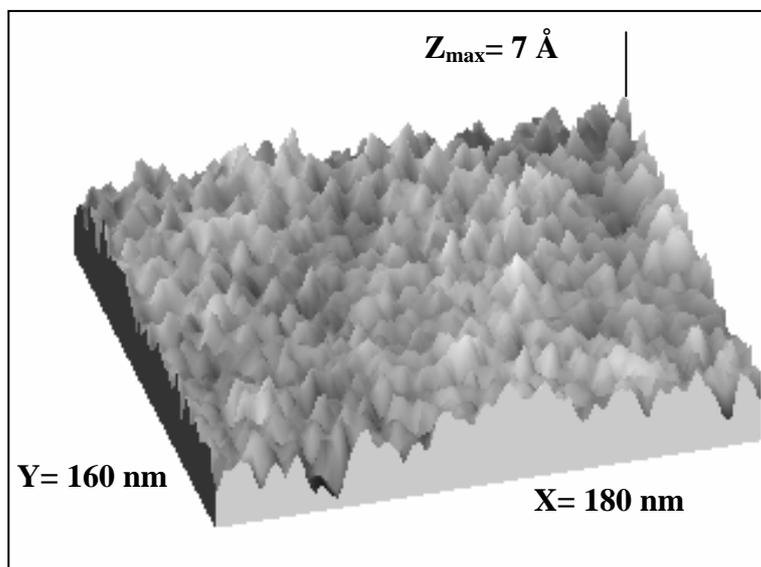


Figure III-8 : Image AFM (180nm×160nm en mode *tapping*) d'une surface silicium silanisée par OTS dans le BCH

L'étude a donc montré que l'utilisation du bicyclohexyle comme solvant de silanisation permet l'obtention rapide (~6 minutes) d'une mono-couche d'OTS compacte, homogène et plane sur un substrat de silicium.

III-1.3 Fonctionnalisation de la mono-couche d'OTS par la technique des plasmas froids

III-1.3.1 Principe

Le greffage de molécules organiques sur la couche d'OTS nécessite de trouver une méthode qui permette de transformer les groupements méthyle terminaux non réactifs en groupement chimiquement actifs.

Plusieurs pistes peuvent être envisagées pour fonctionnaliser la couche d'OTS: le traitement par plasma oxygéné (O_2)^{24,25}, l'oxydation par application d'une tension en présence d'eau,⁴⁹ ou le traitement par rayonnement UV^{50,51}. Cependant, la plupart de ces tentatives de fonctionnalisation de la couche d'OTS ont été accompagnée d'une dégradation significative de la couche. Le but de notre travail a donc été de déterminer une méthode de

fonctionnalisation de la couche d'OTS qui ne soit pas trop dégradante et qui permette un greffage homogène et compact des composés azoïques.

La similarité de structure chimique entre la couche d'OTS et le polypropylène²⁵ nous a incité à utiliser la technique des plasma froids pour fonctionnaliser l'extrémité de la mono-couche d'OTS. D'après le chapitre précédent, nous avons montré que dans certaines conditions, le traitement plasma permettait l'introduction de fonctions chimiques –OH, –C=O et –COOH en extrême surface du matériau tout en limitant la dégradation de la surface.

Le faible nombre de travaux de recherche visant à fonctionnaliser des mono-couches auto-assemblées par plasma tient probablement au fait de la complexité des processus physico-chimiques qui se déroulent lors des interactions plasma/mono-couche auto-assemblée. En effet, les espèces ionisées, les électrons, les radicaux libres et les radiations UV produits par le plasma peuvent interagir en même temps avec la mono-couche et entraîner une dégradation rapide de la couche.⁵²

Ainsi, des travaux récents de Unger et coll. démontrent la possibilité d'introduire des fonctions C-O, C=O et COO sur une couche d'OTS grâce à un traitement par plasma O₂.²⁴ Cependant, une étude en microscopie à force atomique montre que la dégradation du matériau est significative dès les premières secondes du traitement plasma puisque les auteurs observent l'apparition de « bosses » de 60 nm de diamètre et de 2 nm de hauteur après un traitement plasma de 4s.²⁴ Rondelez et coll.²⁵ ont quant à eux introduit, grâce à un plasma pulsé NH₃, des fonctions C=NH, C-NH₂, CONH₂ et N=O mais soulignent, via une mesure d'épaisseur de couche en ellipsométrie, une dégradation de la couche de 20% après un traitement plasma de 0,23 s.

La géométrie de notre réacteur plasma (Cf. Partie expérimentale) permet d'obtenir des conditions de traitement "douces" privilégiant la fonctionnalisation au dépend de la dégradation. Enfin, l'utilisation d'un plasma CO₂ doit permettre la fonctionnalisation de la couche OTS avec les mêmes fonctions chimiques que celles du plasma O₂, c'est à dire C-O, C=O et –COOH²⁴ tout en limitant les effets dégradants pour la surface.

Afin de réaliser la fonctionnalisation de la couche d'OTS, les conditions plasma ($P=40\text{W}$ et $D=10\text{ sccm}$) ont été choisies d'après les résultats de N. Médard.⁵³ Ces conditions doivent permettre d'obtenir une proportion surfacique maximale en fonctions –OH et –COOH, fonctions nécessaires au greffage des composés azoïques tels que le ABCOCl et le DO3 (Cf. Chapitre II).⁵³

De plus, afin de limiter la dégradation de la surface, l'échantillon est placé à une distance de $d=85\text{ cm}$ de la source plasma. Cette distance correspond à la plus grande distance

possible entre l'échantillon et la flamme plasma. Dans ces conditions, l'échantillon n'est alors plus bombardé par les espèces dégradantes telles que les électrons et les ions et que les seules espèces qui interagiront avec la surface seront les photons et les radicaux libres responsables de la fonctionnalisation.⁵⁴

La détermination des conditions optimales de fonctionnalisation est donc réalisée en ne faisant varier qu'un seul paramètre : le temps de traitement plasma (t).

III-1.3.2 Etude de la fonctionnalisation de la couche d'OTS par le traitement plasma CO₂

L'évolution de l'état de la surface de l'échantillon en fonction du temps de traitement plasma est tout d'abord évaluée en mesurant les angles de contact avec l'eau (Figure III-9).

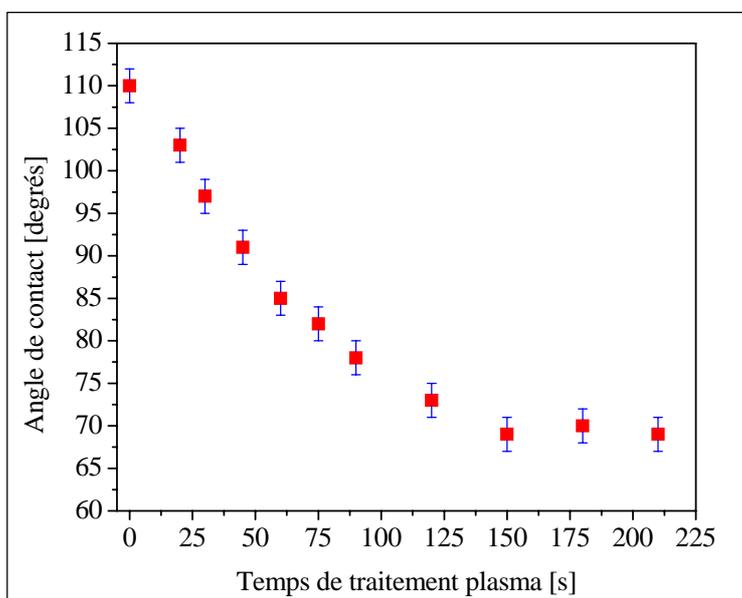


Figure III-9 : Variation de l'angle de contact avec l'eau sur une surface silicium silanisée par l'OTS en fonction du temps de traitement plasma CO₂. (P= 40W, D= 10 sccm, d= 85cm)

Dès les premières secondes de traitement plasma, la valeur des angles de contact diminue. Cette diminution est progressive et atteint une valeur plateau de 69°(±2) pour un traitement plasma de 150 secondes. Il est important de noter que l'expérience a été réalisée avec différents échantillons et que, dans tous les cas, la reproductibilité de la mesure des angles de contact a été vérifiée. De plus, la mesure des angles de contact a été effectuée, pour chaque échantillon, avant et après un rinçage rapide de la surface (dans un bain à ultrasons) par du toluène. Pour tous les échantillons, la valeur des angles de contact est restée identique,

à l'inverse des surfaces polymères pour lesquelles une variation des angles de contact de 14° avait été observée après le rinçage (Cf. Chapitre II). Par conséquent, ce résultat laisse présager une dégradation moins importante de la surface.

La diminution de l'angle de contact avec le temps de traitement plasma peut donc être attribuée à l'introduction de groupements polaires sur la surface de l'échantillon. L'existence d'une stabilisation de l'angle de contact à une valeur de 69° pourrait indiquer que la fonctionnalisation de la couche d'OTS atteint un maximum qui ne correspond pas à une fonctionnalisation de la totalité de la surface car dans ce cas l'angle de contact mesuré devrait être voisin de 0°.⁵⁵ En revanche, la rugosité pouvant influencer la valeur des angles de contact,⁵⁶⁻⁵⁸ il est difficile d'exclure l'influence de la dégradation de la couche sur la diminution des angles de contact.

Afin de déterminer la nature des fonctions chimiques introduites par le traitement plasma CO₂, une analyse en spectroscopie XPS a été menée sur une surface silanisée par l'OTS et sur une surface silanisée par l'OTS et traitée plasma ($P= 40W$, $D= 10$ sccm, $d= 85cm$, $t= 20s$).

La déconvolution du signal correspondant au carbone C1s d'un échantillon silanisé par l'OTS est présentée sur la Figure III-10. La déconvolution du signal donne une composante unique située à 285,0 eV et correspondant à l'énergie des liaisons C-C de la chaîne alkyle des molécules d'OTS.⁵⁹

A titre de comparaison, le spectre XPS correspondant au signal du carbone C1s d'un échantillon silanisé par l'OTS et traité plasma pendant 20s est illustré par la Figure III-11. La déconvolution du spectre montre clairement l'apparition de trois nouvelles composantes par rapport au spectre XPS de l'échantillon silanisé par l'OTS. En effet, ces composantes sont situées à 286,1 eV, 287,2 eV et 288,6 eV et correspondent respectivement aux énergies des liaisons C-O, C=O et COO.⁵⁹ La comparaison des aires relatives de chaque composante permet alors de calculer les proportions relatives suivantes : %C-C= 85, %C-O= 10, %C=O= 3 et %COO= 2 indiquant que la proportion de fonctions polaires introduites sur la couche d'OTS après 20s de traitement plasma est de 15%.

L'analyse des spectres XPS montre donc que la fonctionnalisation de la couche d'OTS est présente dès 20 secondes de traitement plasma. La nature polaire des fonctions chimiques introduites permet d'expliquer la diminution des angles de contact avec l'eau en fonction du temps de traitement plasma. La présence de liaisons C-O et COO permet également d'envisager le greffage de composés azoïques tels que le ABCOCl ou le DO3 (Cf. Chapitre II). L'optimisation du traitement plasma consiste donc à déterminer le temps de traitement

plasma permettant l'introduction du plus grand nombre de fonctions CO et COO sur la surface de la couche d'OTS.

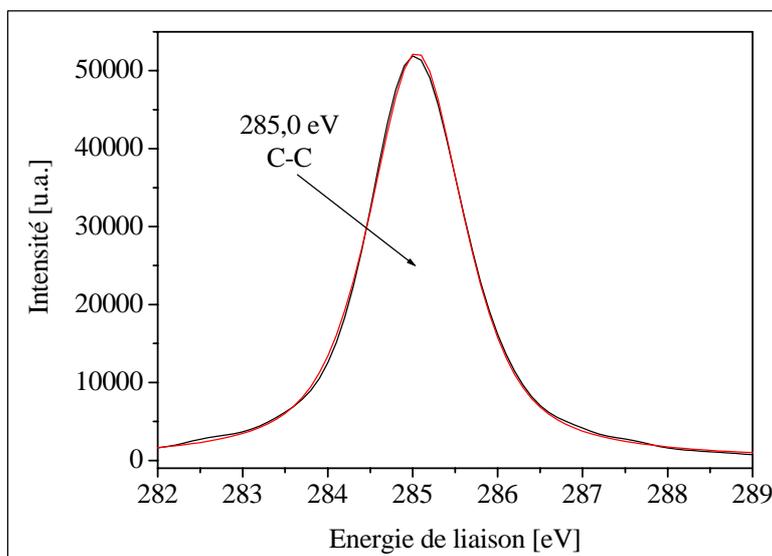


Figure III-10 : Déconvolution du signal XPS correspondant au carbone C1s d'un échantillon silanisé par l'OTS

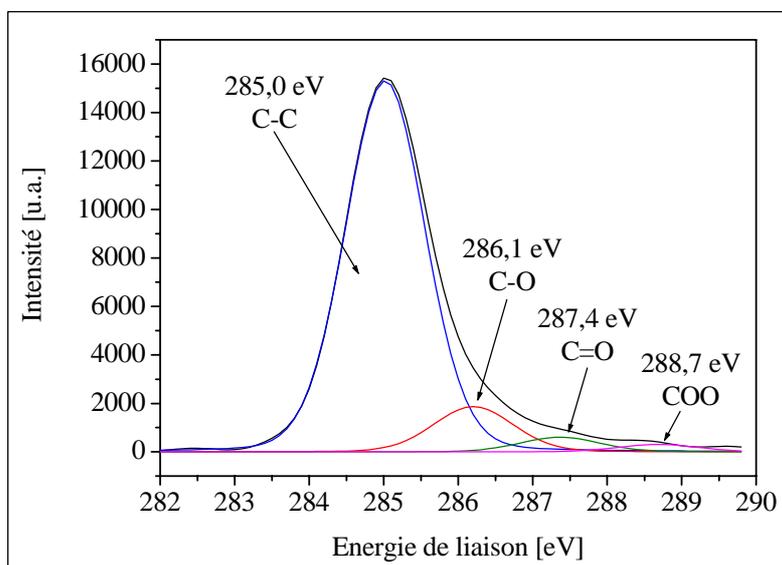


Figure III-11 : Déconvolution du spectre XPS du carbone C1s d'un échantillon silanisé par l'OTS et traité plasma CO₂ pendant 20s. ($P= 40W$, $D= 10$ sccm, $d= 85cm$, $t= 20s$)

Afin de déterminer les conditions plasma permettant une fonctionnalisation maximale en groupements CO et COO par le traitement plasma, une analyse XPS semi-quantitative a

été réalisée sur l'ensemble des échantillons en fonction du temps de traitement plasma. Les résultats de cette analyse sont représentés dans le Tableau III-2.

Temps de traitement plasma [s]	Rapport C/O	Proportion C-C [%]	Proportion C-O [%]	Proportion C=O [%]	Proportion COO [%]
0	-	100	0	0	0
20	2,7	85	10	3	2
45	2,2	81	12	5	2
60	1,9	70	19	7	4
120	2,0	68	20	8	4
210	1,8	71	18	8	3

Tableau III-2 : Résultats de l'analyse XPS semi-quantitative en fonction du temps de traitement plasma ($P= 40W$, $D= 10$ sccm, $d= 85cm$)

Pour des temps de traitement plasma compris entre 20 et 120 secondes, la proportion de liaisons C-C diminue au profit d'une augmentation de celles des liaisons oxygénées (C-O, C=O et COO). Ce résultat est cohérent avec la diminution progressive des angles de contact qui avait été observée. Ainsi, pour un temps de traitement plasma de 120 secondes, les proportions relatives en liaisons C-O et COO sont maximales et atteignent respectivement, 20% et 4%. Ce résultat confirme à nouveau les observations faites lors de l'étude de l'évolution des angles de contact en fonction du temps de traitement plasma, qui montraient une stagnation de la valeur de l'angle de contact pour un temps de traitement plasma voisin de 120 secondes. Il est à noter que la proportion en fonctions polaires introduites (CO, C=O et COO) est au maximum de 32%. Ce résultat est cohérent avec la mesure des angles de contact indiquant que, même dans les conditions de fonctionnalisation optimale, la surface du matériau n'est pas totalement recouverte de fonctions polaires.

La dégradation du matériau peut expliquer pourquoi la proportion de fonctions polaires n'augmente plus après 120 secondes. En effet, pour un temps de traitement plasma de 210 secondes on note une ré-augmentation de la proportion en liaisons C-C ainsi qu'une augmentation du rapport atomique C/O. Le fait que la proportion de liaisons C-C augmente

peut s'interpréter comme une dégradation du matériau par élimination de fragments de molécules contenant un groupement polaire.

Au regard de ces résultats, nous pouvons donc conclure que la fonctionnalisation en fonctions C-O et COO est maximale (proportion en liaisons C-C minimale) pour un temps de traitement plasma de 120 secondes. Les conditions plasma étant optimisées pour permettre une fonctionnalisation maximale, il a été nécessaire d'étudier la dégradation de la couche.

III-1.3.3 Etude de la dégradation de la couche d'OTS

Sachant que le traitement plasma peut avoir des effets dégradants importants sur la couche d'OTS,^{24,26,54} une étude en réflectivité des rayons X a été réalisée afin de déterminer les conditions de traitement à partir desquelles la dégradation de la couche d'OTS devient non négligeable. La Figure III-12 montre l'évolution des courbes de réflectivité X en fonction du temps de traitement plasma.

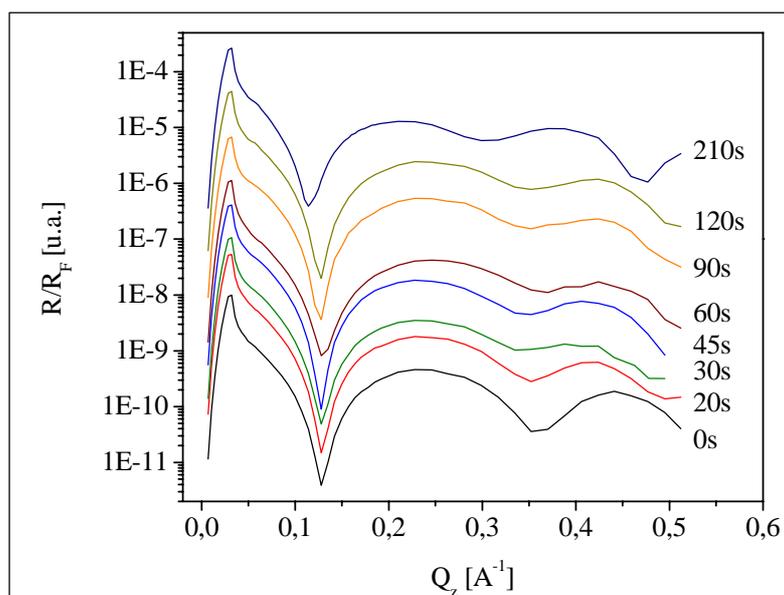


Figure III-12 : Courbes de réflectivité X d'échantillons silanisés par l'OTS et traités plasma CO₂ pour différents temps de traitement ($P= 40W$, $D= 10$ sccm, $d= 85cm$)

D'après la Figure III-12, il est important de remarquer que le traitement plasma ne modifie que très légèrement l'allure de la courbe de réflectivité X. En effet, on ne note qu'une légère diminution de la période des franges de Kiessig Δq entre les échantillons traités plasma et l'échantillon silanisé OTS de départ (Tableau III-3). Or, cette grandeur est inversement proportionnelle à l'épaisseur totale de la couche L , d'après la relation :²³

$$L = \frac{2\pi}{\Delta q}$$

D'après nos calculs, il apparaît que le traitement plasma entraîne une augmentation de l'épaisseur totale de la couche d'une valeur d'environ 2,5 Å dès 20s de traitement. L'augmentation d'épaisseur observée ici montre que même après 20 s de traitement plasma, la fonctionnalisation est suffisamment importante et homogène pour être observée en réflectivité des rayons X. Cette augmentation reste par ailleurs constante tant que le temps de traitement plasma reste inférieur à 210 secondes.

Temps de traitement plasma [s]	Période des franges de Kiessig [Å ⁻¹]	Epaisseur de la couche [Å]
0	0,213	29,5
20	0,196	32,0
30	0,196	32,0
45	0,196	32,0
60	0,196	32,0
90	0,196	32,0
120	0,196	32,0
210	0,170	37,0

Tableau III-3 : Evolution de l'épaisseur de la couche en fonction du temps de traitement plasma ($P= 40W$, $D= 10$ sccm, $d= 85cm$)

L'augmentation de l'épaisseur totale de la couche lors du traitement plasma peut être attribuée à l'introduction, par le plasma CO₂, de groupements C=O, C-O et COO clairement démontrée en spectroscopie XPS. Il est important de noter que la longueur d'un groupement C-COOH est approximativement de 2,5 Å, ce qui correspond à l'augmentation d'épaisseur calculée à partir de la courbe de réflectivité X.

Lorsque le temps de traitement plasma atteint 210 secondes, l'augmentation d'épaisseur observée (6,5 Å) s'accompagne d'une diminution de la densité électronique (caractérisée sur la courbe de réflectivité X par un premier minimum moins marqué)¹³. Les résultats de nos analyses suggèrent donc une dégradation notable de la couche d'OTS pour un temps de traitement de 210 secondes.

Cette étude a donc montré que la dégradation de la couche d'OTS par le traitement plasma CO₂ est minime tant que les temps de traitements plasma restent inférieurs à 120 secondes. Ces résultats sont cohérents avec l'analyse XPS et la mesure des angles de contact qui indiquaient que la dégradation du matériau était responsable du fait que la proportion de fonctions polaires ne puisse dépasser 32% pour des temps de traitement plasma supérieurs à 120 secondes.

L'ensemble de ces études chimiques, physico-chimique et structurales nous ont permis de dégager les conditions optimales pour fonctionnaliser la couche d'OTS tout en préservant l'échantillon d'une dégradation importante. Le temps de traitement plasma utilisé pour fonctionnaliser la couche d'OTS sera de 120s. En effet, la valeur des angles de contact pour ce temps de traitement est minimale (72°) la quantité de fonctions CO et COO est maximale (20% et 4%, respectivement) et la dégradation de la couche est minime.

Ces travaux démontrent donc la fonctionnalisation par plasma froid oxygéné de l'extrémité d'une mono-couche d'OTS sans que la couche soit dégradée.

Dans la suite de cette étude, nous allons nous attacher à déterminer les conditions de fixation des composés azoïques dans le but de préparer une surface siliciée à mouillabilité photo-contrôlable.

III-1.4 Greffage d'une deuxième couche d'OTS sur la couche d'OTS fonctionnalisée par plasma CO₂

Afin de démontrer la possibilité de greffer des composés organiques sur la couche d'OTS fonctionnalisée par plasma CO₂, la fixation d'une deuxième couche d'OTS a été réalisée en utilisant le même procédé que la silanisation du silicium par l'OTS. En effet, il a été vu précédemment que la molécule d'OTS est trifonctionnelle (tête trichlorosilane) ce qui lui confère la possibilité de se fixer sur la surface silicium mais également de réagir avec les molécules voisines. Or, comme la surface silicium, la surface d'OTS fonctionnalisée par plasma possède des fonctions hydroxyle (-OH) qui doivent permettre le greffage des molécules trifonctionnelles d'OTS.

L'échantillon traité plasma ($P= 40W$, $D= 10$ sccm, $d= 85cm$, $t= 120s$) est donc plongé dans une solution d'OTS dans le bicyclohexyle (BCH) pendant 2 minutes puis est rincé dans le BCH à l'aide d'un bain à ultrasons. Le processus est alors répété à trois reprises.

L'état de la surface après la formation de la deuxième couche d'OTS a été analysé par la mesure des angles de contact (Tableau III-4).

Echantillon	Angles de contact avec l'eau
Si+OTS	110° (±2)
Si+OTS+plasma 120s	72° (±2)
Si+OTS+plasma 120s+OTS	103° (±2)

Tableau III-4 : Evolution de la valeur des angles de contact avec l'eau d'une surface silanisée par l'OTS après traitement plasma et après le greffage d'une deuxième couche d'OTS

Il a été vu précédemment que la valeur des angles de contact avec l'eau d'une surface silanisée par l'OTS et traitée plasma CO₂ pendant 120 secondes est de 72°. Après la formation de la deuxième couche d'OTS une augmentation de la valeur des angles de contact de 72° à 103° est observée. Cette augmentation peut être attribuée à la formation d'une couche apolaire sur la première couche d'OTS fonctionnalisée. En revanche, la valeur atteinte après le dépôt d'une deuxième couche d'OTS est inférieure à celle d'une mono-couche compacte d'OTS (110°) ce qui indique que soit la mono-couche est incomplète, soit la rugosité est plus importante.

Une analyse des courbes de réflectivité X de ces trois échantillons permet de confirmer la formation de la deuxième couche d'OTS (Figure III-13).

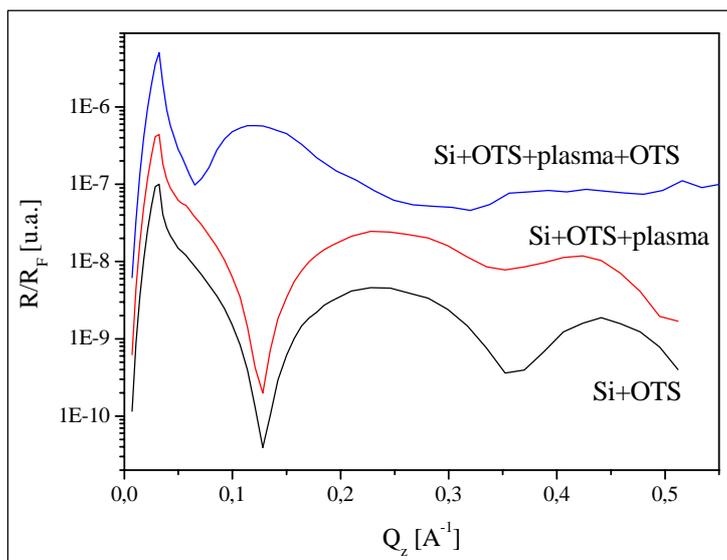


Figure III-13 : Evolution de la courbe de réflectivité X après la formation de la deuxième couche d'OTS sur la couche d'OTS fonctionnalisée par plasma

La différence entre les courbes de réflectivité X de l'échantillon silanisé par l'OTS et celle de l'échantillon silanisé par l'OTS et traité plasma CO₂ pendant 120 secondes a déjà été discutée précédemment. La seule différence notable observée entre les deux courbes était une augmentation de la période des franges de Kiessig impliquant une augmentation de l'épaisseur de la couche de 2,5 Å attribuée alors à l'introduction de groupements polaires par le plasma CO₂.

En revanche, il est clair que l'allure de la courbe de réflectivité X d'un échantillon sur lequel on a formé une deuxième couche d'OTS est très différente. En effet, on note un déplacement vers la gauche de 0,128 à 0,065 Å⁻¹ du premier minimum, indiquant une augmentation importante de l'épaisseur totale de la couche.⁴⁷ La forme irrégulière de cette courbe indique que la couche formée est certainement incomplète. Il ne nous a pas été possible de déterminer précisément des paramètres permettant d'interpréter l'ensemble de la courbe.

Néanmoins, le calcul de l'épaisseur totale de la couche a été effectué à partir de la position du premier minimum (Q_z min) de la courbe de réflectivité X. On rappelle ici que l'épaisseur totale de la couche (e) peut être estimée par la formule :⁶⁰

$$e = \frac{\pi}{Q_z \text{ min}}$$

L'épaisseur totale de la couche après greffage de la deuxième couche d'OTS a donc été estimée à 48 Å. Cette augmentation notable de l'épaisseur montre qu'il y a bien formation d'une deuxième couche d'OTS sur la couche d'OTS fonctionnalisée par plasma CO₂.

La formation de cette deuxième couche est une confirmation directe de la fonctionnalisation de la première couche d'OTS par le traitement plasma.

III-1.5 Fixation du composé azoïque

L'analyse XPS a permis de démontrer que le traitement plasma introduit des fonctions C-O sur la surface de la couche d'OTS. La fixation du composé azoïque a donc consisté à faire réagir le ABCOCl avec les fonctions hydroxyle présentes sur la surface de l'échantillon en suivant la même procédure que celle utilisée pour la fixation du ABCOCl sur la surface polymère traitée plasma (Chapitre II). Le principe de cette méthode consiste à plonger l'échantillon traité plasma ($P= 40W$, $D= 10$ sccm, $d= 85cm$, $t= 120s$) dans une solution de ABCOCl dans la pyridine sous atmosphère contrôlée (Argon) pendant 24 heures.

Les quelques tentatives de fixation du ABCOCl sur la couche d'OTS fonctionnalisée se sont jusqu'à présent soldées par un échec. En effet, les courbes de réflectivité X mesurées après la réaction avec le ABCOCl sont identiques à celle de l'échantillon avant la réaction. Les temps de réaction, la température et la concentration en ABCOCl doivent donc être modifiées afin d'augmenter le rendement de la réaction de fixation.

Les essais de greffage du DO3 sur la couche d'OTS fonctionnalisée en suivant la procédure des anhydrides mixtes qui avait permis le greffage du DO3 sur la surface polymère (Chapitre II) ont également abouti à un échec.

Les paramètres du traitement plasma choisis dans cette étude permettent donc une fonctionnalisation de la couche d'OTS sans dégradation. De plus la possibilité du greffage d'une deuxième couche d'OTS a été démontrée. Cette méthode de préparation semble donc être prometteuse dans l'objectif de la fonctionnalisation des surfaces siliciées.

En revanche, les conditions expérimentales ne permettant pas jusqu'à présent le greffage de composé azoïque, une nouvelle méthode a du être envisagée pour la préparation d'une surface siliciée à mouillabilité photo-contrôlable.

III-2 Elaboration d'une surface silicium sur laquelle est greffée une couche de chromophores

L'objectif de ce travail est l'obtention d'une surface siliciée à mouillabilité photo-contrôlable sur laquelle les chromophores sont greffés de manière compacte. Dans ce but, deux voies de préparation ont été envisagées :

- (1) une réaction de couplage entre un silane et le chromophore (préparation d'un « azo-silane ») avant la silanisation de la surface^{13,15,61,62}
- (2) un greffage du chromophore sur la surface silicium préalablement silanisée^{2,13,18}

III-2.1 Synthèse d'un azo-silane et silanisation de la surface silicium

Cette méthode, déjà utilisée par plusieurs équipes de recherche,^{13,15,61,63} consiste tout d'abord à synthétiser un silane qui contient le composé azoïque (un azosilane). La réaction de silanisation peut ensuite être réalisée sur la surface d'un échantillon de silicium préalablement nettoyé.

III-2.1.1 Choix du silane

Le nombre de silanes commerciaux possédant une fonction réactive en extrémité de chaîne étant limité, notre choix s'est porté sur le 3-(triéthoxysilyl)propylisocyanate (TESPI). Cette molécule possède une fonction isocyanate permettant le greffage ultérieur de composés possédant une fonction hydroxyle (Figure III-14).⁶⁴

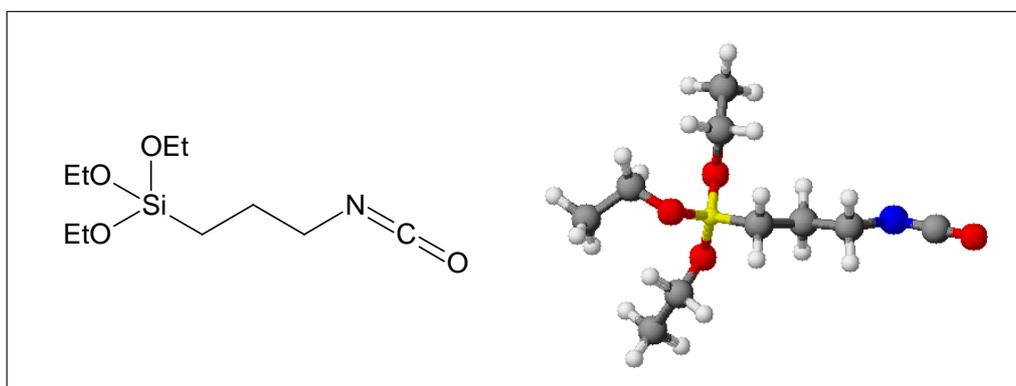


Figure III-14 : Molécule de 3-(triéthoxysilyl)propylisocyanate (TESPI)

III-2.1.2 Choix du composé azoïque

Afin d'étudier l'influence de la nature du composé azoïque sur le photo-contrôle de la mouillabilité, nous avons choisi d'étudier deux types de composés azoïques. Un composé de *type push-pull* (le disperse rouge 1 – DR1) et un composé de *type azobenzène*.

Cependant, la réaction de couplage entre le composé de *type azobenzène* et le TESPI n'ayant pas abouti, les résultats présentés ici ne concerne donc que la fixation du composé de *type push-pull* sur la surface silicium. Les résultats concernant la préparation de l'azo-silane avec le composé de *type azobenzène* sont donnés dans l'annexe 2.

a) Caractérisation du DR1

Le composé que nous avons utilisé est un produit commercial (Aldrich) de pureté >95%. La formule semi-développée est présentée sur la Figure III-15.

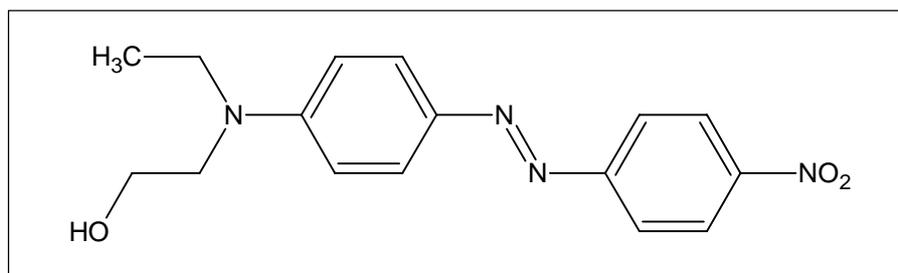


Figure III-15 : Molécule de rouge disperse 1 (DR1)

Les propriétés optiques de ce composé ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-visible (Figure III-16). Le spectre d'une solution de DR1 dans le toluène est composé d'une bande d'absorption située à 474 nm et correspondant à la bande $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$. Cette bande, qui masque la bande $S_2(n \rightarrow \pi^*)$, est caractéristique du spectre d'absorption d'un composé de *type push-pull*.⁶⁵

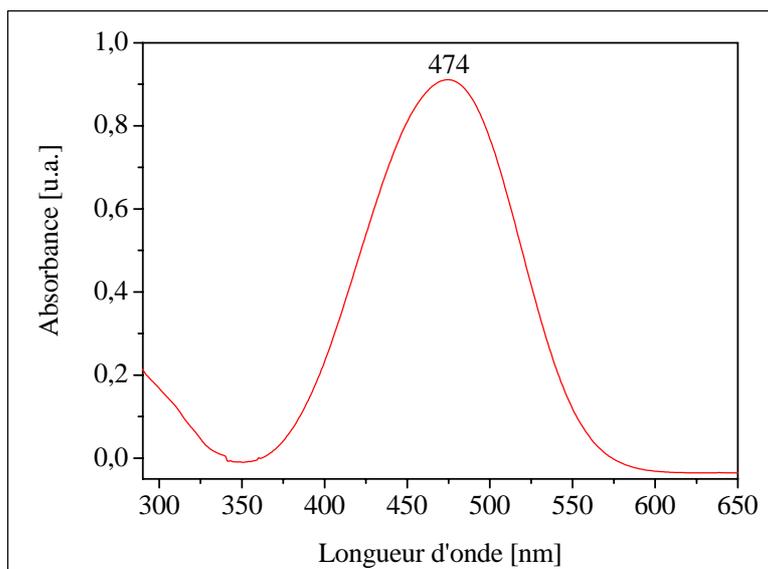


Figure III-16 : Spectre d'absorption UV-visible du DR1 en solution dans le toluène

III-2.1.3 Réaction de couplage entre le silane et le composé azoïque : synthèse du DR1-silane

a) Synthèse du DR1-silane

La réaction de couplage consiste à faire réagir la fonction hydroxyle du DR1 avec la fonction isocyanate du 3-(triéthoxysilyl)propylisocyanate (TESPI) sous atmosphère contrôlée et en présence de catalyseurs (la triéthylamine et le dibutylhexahydrate d'étain) (Figure III-17).¹⁵ Une fois la réaction achevée le solvant est évaporé sous vide et le solide obtenu est recristallisé dans le cyclohexane froid (Cf. Partie expérimentale).

Le rendement de la réaction est de 65% et la RMN du proton montre que le produit obtenu est un mélange, en proportion 3/2, de DR1-silane et de DR1 n'ayant pas réagi.

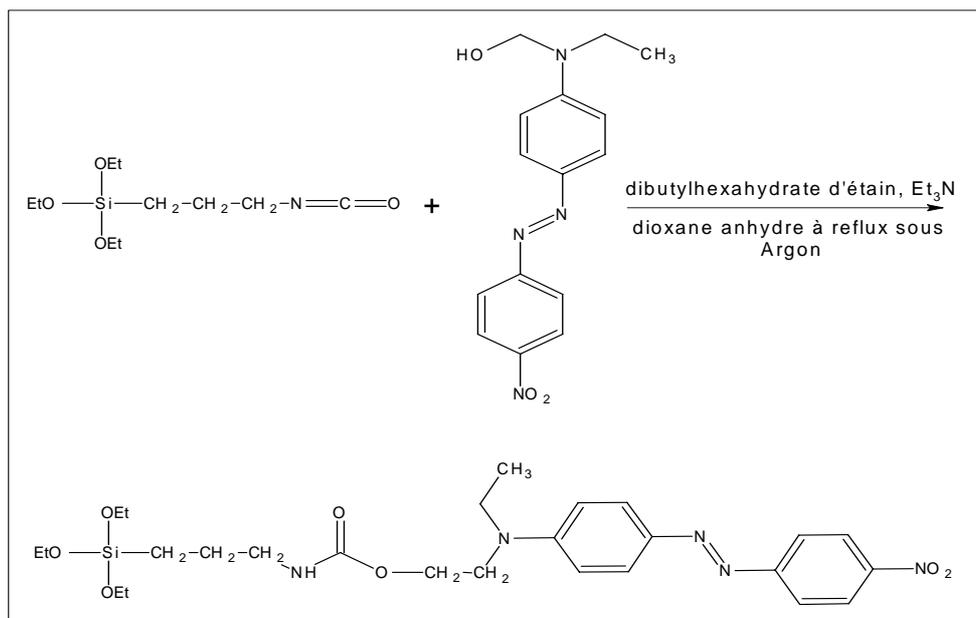


Figure III-17: Schéma de la réaction de synthèse du DR1-silane

Du fait de la difficulté de séparation des deux composés, il a été décidé ne pas purifier le produit avant la réaction de silanisation puisque seul le DR1-silane peut se fixer de façon covalente au substrat de silicium. On suppose, par conséquent, que les molécules de DR1 seront éliminées après la réaction de silanisation, par l'étape de nettoyage de la surface de l'échantillon.

La comparaison entre les spectres infrarouge du DR1 et du composé synthétisé (obtenus en transmission sur des pastilles KBr) permet de mettre en évidence six bandes caractéristiques du DR1-silane (Figure III-19). En effet, les bandes situées à 1241 (amide III), 1550 et 1565 (amide II), 1643 et 1658 cm^{-1} (amide I) sont attribuées aux vibrations de la liaison amide⁶⁶ et les bandes situées à 1708 et 1722 cm^{-1} sont caractéristiques d'une liaison ester.⁶⁶

La présence de ces bandes démontre la réussite de la réaction de couplage entre le DR1 et le TESPI (Figure III-17).

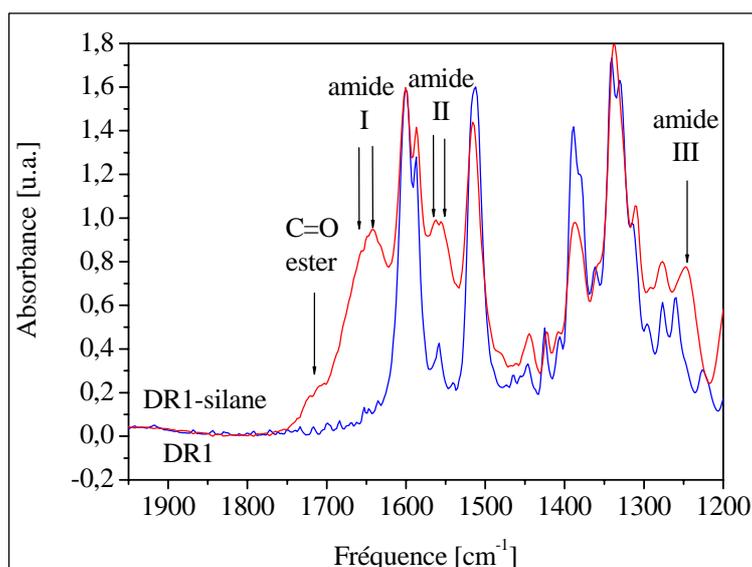


Figure III-19 : Spectre IR du DR1-silane (en rouge) et du DR1 (en bleu) dans un pastille de KBr ; ↓ : fréquence caractéristique du DR1-silane

III-2.1.4 Fixation du DR1-silane sur le silicium

Le greffage du DR1-silane sur la surface silicium consiste à plonger le substrat silicium préalablement lavé dans une solution à $4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de DR1-silane dans le toluène pendant 1 heure. Le substrat est ensuite rincé au toluène (bain à ultrasons) afin d'éliminer les molécules de DR1-silane non greffées et les molécules de DR1 adsorbées sur la surface

La spectroscopie XPS permet de confirmer la présence du DR1-silane sur la surface silicium après la réaction de greffage, puisqu'un signal est observé dans la région 396-410 eV (Figure III-21) caractéristique de la présence d'azote N1s.⁵⁹

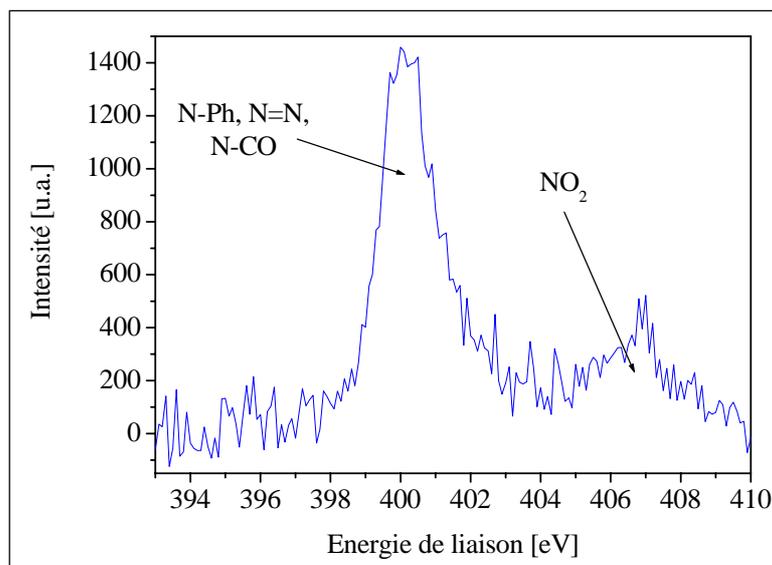


Figure III-21 : Spectre XPS haute résolution N1s d'un échantillon de silicium silanisé par le DR1-silane

Du fait de la faible intensité du signal, une déconvolution n'est pas envisageable. Cependant, il est assez clair que le signal est composé de deux parties, la première située au voisinage de 400 eV est attribuée aux liaisons N=N, N-Ph et N-C-O présentes dans le DR1-silane, et la seconde située à 407 eV correspondant aux liaisons N-O du groupement Ph-NO₂.⁶⁷

De même la déconvolution du signal correspondant au carbone C1s d'un échantillon de silicium silanisé par le DR1-silane illustré par la Figure III-22 montre la présence de quatre composantes.

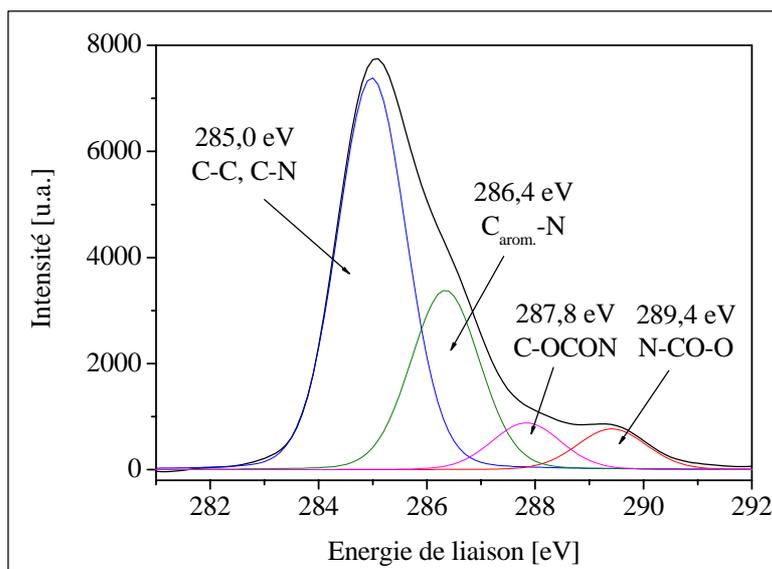


Figure III-22 : Déconvolution du signal XPS correspondant aux liaisons C1s d'un échantillon de silicium silanisé par le DR1-silane

La première bande située à 285,0 eV est attribuée aux liaisons C-C et C_{alkyl}-N, les bandes situées aux énergies 286,4, 287,8 et 289,4 eV correspondent respectivement aux liaisons C_{arom.}-N, C-OC(=O)N et N-CO-O.⁵⁹ Toutes ces liaisons sont présentes dans le DR1-silane et leur présence démontre qu'une couche de DR1-silane a bien été greffée sur la surface de l'échantillon silicium.

La densité et l'épaisseur de la couche déposée ont été évaluées par réflectivité des rayons X (Figure III-23). Après la réaction de silanisation, la courbe de réflectivité X est clairement modifiée par rapport à la courbe de réflectivité correspondant au silicium lavé. Il apparaît, en effet, un premier minimum situé à $Q_z = 0,192 \text{ \AA}^{-1}$ suivi d'une frange de Kiessig.

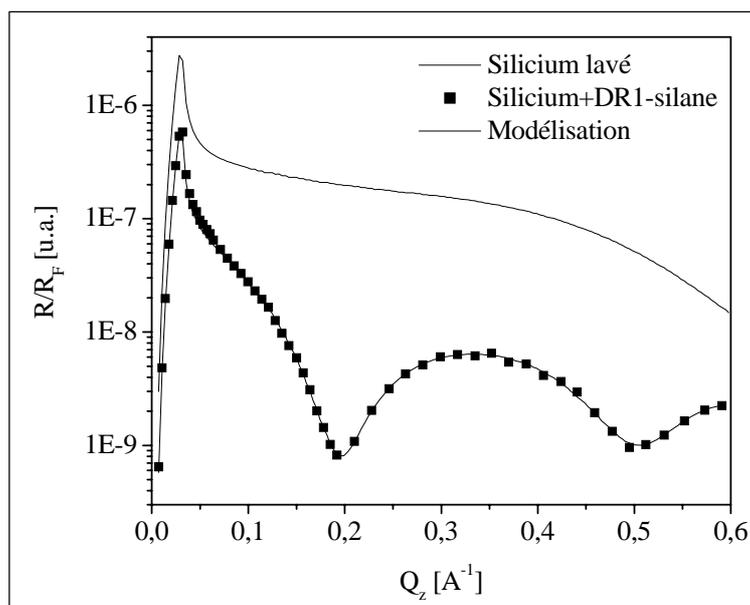


Figure III-23 : Courbes de réflectivité X d'un échantillon de silicium vierge, d'un échantillon silanisé par le DR1-silane et résultat de sa modélisation

La modélisation de la courbe de réflectivité des rayons X, a permis d'estimer l'épaisseur de la couche de DR1-silane (Tableau III-5). Comme lors de la modélisation de la couche d'OTS, le substrat est représenté par une couche de silicium et une couche de silice dont les densités électroniques sont fixées respectivement à $0.710 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$ et $0.682 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$. Une couche de transition dont tous les paramètres sont laissés libres lors de la modélisation est ajoutée pour représenter l'interface complexe entre la tête de la molécule de silane et la couche de silicium. Enfin, la molécule de DR1-silane a été modélisée par une couche unique dont tous les paramètres ont été laissés libres lors de la modélisation.

Les résultats de cette modélisation donnent une épaisseur moyenne de silice native sur le substrat de $11,0 \text{ Å}$. Ce résultat est similaire à celui de Brzoska et coll. qui estiment l'épaisseur de la couche native de silice à $10\text{-}15 \text{ Å}$.²⁹

De plus, la densité électronique de la couche de transition est calculée à $0,439 \text{ e}^- \cdot \text{Å}^{-3}$, cette valeur est beaucoup plus faible que celle calculée pour la couche de transition de la couche d'OTS, de plus les valeurs relativement importantes de l'épaisseur et de la rugosité de cette couche semble indiquer que l'interface silice/DR1-silane n'est pas homogène.

L'épaisseur de la couche de DR1-silane calculée à partir de la modélisation de la courbe de réflectivité X est inférieure à l'épaisseur attendue pour une couche de DR1-silane pour laquelle les molécules sont alignées perpendiculairement à la surface (estimée à 20 Å),

on peut donc en conclure que les chromophores ne sont pas orientés perpendiculairement à la surface du substrat.

	$\rho_{\text{elec.}} [e^- \cdot \text{\AA}^{-3}]$	rugosité [\AA]	épaisseur [\AA]
Substrat	0.710 ^(*)	0.7	-
Couche de silice	0.682 ^(*)	4.1	11,0
Couche de transition	0.439	4.6	6,7
Couche DR1-silane	0.195	1,9	13,6

Tableau III-5 : Paramètres de la modélisation de la courbe de réflectivité X d'un échantillon silanisé par le DR1-silane ; (*) paramètres fixés lors de la modélisation

La modélisation de la courbe de réflectivité X a également permis de déterminer la densité électronique moyenne de la couche de DR1-silane. La valeur calculée est plus faible que celle déterminée pour une couche compacte de DR1-silane dans laquelle les molécules sont orientées perpendiculairement à la surface ($0,268 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$). Ce résultat confirme que la couche n'est pas compacte.

Les résultats obtenus dans cette étude semblent donc indiquer que la couche greffée de DR1-silane n'est pas compacte et que les chromophores ne sont pas alignés perpendiculairement à la surface. Ces résultats sont cohérents avec ceux des équipes de recherche qui ont tenté de fixer un azo-silane sur une surface silicium, puisque aucune de ces équipes n'est parvenue à notre connaissance, à préparer une mono-couche compacte.^{13,15}

Des modifications des conditions de greffage (variation de la température, du temps, et de la concentration) ont été effectuées mais sont restées sans effet sur la qualité de la couche de DR1-silane.

Une des hypothèses pouvant expliquer la faible compacité de la couche d'azo-silane est la polydispersité de l'azo-silane lors de la réaction de silanisation. En effet, les méthodes de séparation utilisées lors de la synthèse des azo-silanes¹³ ne permettent pas la séparation de la molécule seule et des molécules polymérisées. Ainsi, il est probable que la réaction de silanisation de la surface silicium permette le greffage de l'azo-silane mais également de molécules polymérisées qui empêchent la formation d'une couche compacte.

Malgré cette absence d'orientation perpendiculaire à la surface, la surface ainsi fonctionnalisée est toutefois recouverte d'une couche de DR1-silane permettant l'étude du photo-contrôle de la mouillabilité.

III-2.1.5 Etude des paramètres du photo-contrôle de l'isomérisation du DR1-silane

Il a été vu précédemment que les paramètres contrôlant l'isomérisation des composés azoïques dépendent fortement des propriétés optiques des molécules.

Après la réaction de silanisation, le substrat est recouvert d'une mono-couche de DR1-silane. La spectroscopie UV-visible ne possédant pas la sensibilité requise pour déterminer les propriétés optiques du nombre très faible de molécules constituant la mono-couche, l'étude de l'isomérisation de la molécule de DR1-silane a dû être faite en solution.

a) Etude des propriétés optiques du DR1-silane

Le spectre d'absorption UV-visible du composé synthétisé (mélange DR1-silane/DR1 en proportion 3/2) en solution dans le toluène permet l'étude de ses propriétés optiques (Figure III-18).

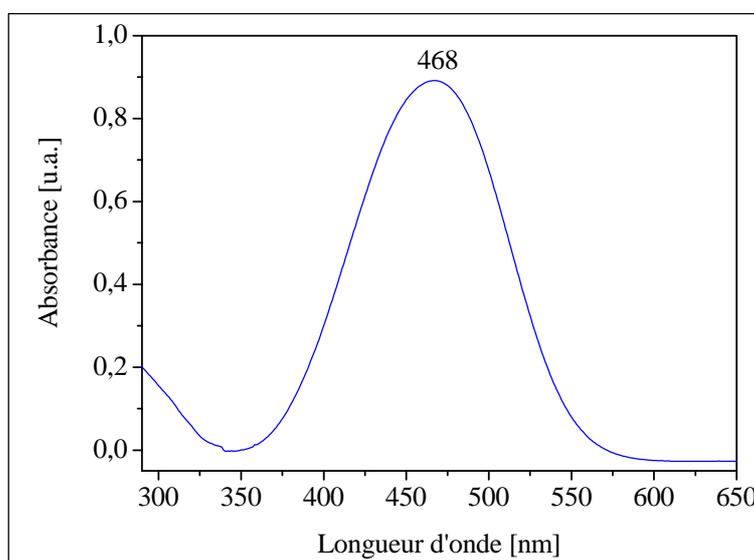


Figure III-18 : Spectre d'absorption UV-visible du DR1-silane en solution dans l'éthanol

La position du maximum de la bande d'absorption $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ est décalé de 6 nm vers le rouge par rapport au spectre du DR1 en solution dans l'éthanol. L'allure du spectre

d'absorption montre que la nature *push-pull* du chromophore n'est pas modifiée par la réaction de couplage entre le DR1 et le TESPI.

Le décalage de la bande d'absorption $S_1(\pi \rightarrow \pi^*)$ entre le DR1 et le mélange DR1-silane/DR1 s'explique en supposant que la longueur d'onde du maximum d'absorption du DR1-silane est légèrement inférieure à celle du DR1. Cependant, la largeur de la bande d'absorption de mélange DR1-silane/DR1 est comparable à celle du DR1 indiquant que la différence de longueur d'onde d'absorption entre le DR1-silane et le DR1 est faible.

Cette étude à montrer que l'isomérisation des molécules de DR1-silane est possible en utilisant une source irradiant dans le domaine visible ($\lambda > 457$ nm).

L'isomérisation du DR1-silane en solution dans le toluène est présentée sur la Figure III-24.

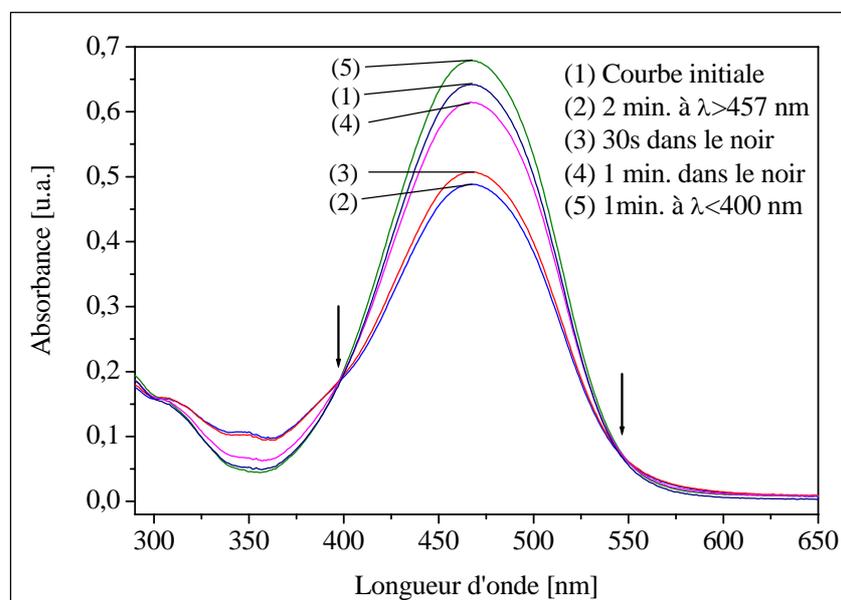


Figure III-24 : Evolution de l'absorbance d'une solution de DR1-silane dans le toluène en fonction de l'irradiation

Une irradiation dans le domaine visible ($\lambda > 457$ nm) conduit à une diminution significative de l'absorbance à 468 nm. On remarque également la présence de deux points isobestiques situés à 398 nm et 544 nm, caractéristiques de l'existence d'un équilibre entre deux espèces absorbantes dans la solution. La présence des deux points isobestiques n'indique pas qu'un seul des deux composés azoïques s'isomérise lors de l'irradiation mais que vraisemblablement le DR1-silane et le DR1 ont les mêmes points isobestiques.

La diminution de l'absorbance à 468 nm est donc attribuée à l'isomérisation *trans*→*cis* des composés azoïques (DR1 et DR1-silane).

L'étude en fonction du temps montre que la stabilité de l'isomère *cis* est très faible puisque le spectre d'absorption retrouve sa forme initiale après que l'échantillon ait été laissé dans le noir pendant seulement 2 minutes. Ce résultat est en accord avec la nature *push-pull* du DR1-silane. Ceci indique également que l'étude de la mouillabilité sur silicium greffé par une couche de DR1-silane devra être faite en maintenant une irradiation continue si on veut voir l'effet de l'isomérisation sur les propriétés de surface.

Enfin il est intéressant de remarquer qu'une irradiation dans le domaine UV ($\lambda < 400$ nm) conduit à une augmentation de l'absorbance à 467 nm pour la solution initiale. Une telle irradiation conduit à l'isomérisation *cis*→*trans* des composés azoïques et permet donc d'augmenter la proportion d'isomères *trans* présents initialement dans la solution.

Cette étude par absorption UV-visible a donc permis de déterminer les conditions d'irradiation pour le photo-contrôle de l'isomérisation du DR1-silane en solution dans le toluène. Ces conditions sont ensuite appliquées à un échantillon de silicium sur lequel est fixée une couche de DR1-silane. En effet, même si le greffage des molécules sur une surface peut modifier de quelques nanomètres les longueurs d'onde d'isomérisation du DR1-silane par rapport à l'étude en solution, l'utilisation de source d'irradiation à large bande passante doit permettre d'y palier.

III-2.1.6 Etude du photo-contrôle de la mouillabilité d'une surface silicium sur laquelle est fixée une couche de DR1-silane

Les tests de mouillabilité ont tout d'abord été réalisés sur un échantillon silanisé par le DR1-silane en irradiant l'échantillon dans le domaine visible. Aucun changement significatif de l'angle de contact avec l'eau (supérieur à 2°) n'a pu être observé, et ce même lorsque les mesures sont réalisées sous irradiation continue. Une irradiation dans le domaine UV (jusqu'à un temps de 30 minutes) n'a elle aussi aucun effet sur la valeur des angles de contact.

Plusieurs explications peuvent être avancées pour expliquer cette absence de variation de la mouillabilité alors que les tests réalisés en solution montrent que le photo-contrôle de l'isomérisation des molécules de DR1-silane est possible.

Une explication possible à l'absence de variation de la mouillabilité est la probabilité que l'isomérisation des molécules de DR1-silane n'entraîne pas une variation de la polarité de la surface suffisante. En effet, il a été montré précédemment que la couche de DR1-silane

n'était pas greffée de manière compacte. Ce manque d'organisation de l'ensemble des molécules greffées en surface peut engendrer une diminution de la polarité de la surface (résultat de la somme des composantes perpendiculaires à la surface des polarités de chaque molécule)⁶⁸ et dans ce cas ne pas entraîner une différence notable de polarité avant et après irradiation. Ainsi, même si le greffage des molécules de DR1-silane a été démontré, il est envisagé que l'absence d'orientation des composés azoïques en surface, empêche l'observation de la variation de la mouillabilité de la surface.

Afin de résoudre ce problème d'orientation et de compacité de la mono-couche moléculaire nous avons établi une nouvelle méthode d'élaboration.

III-2.2 Silanisation préalable de la surface siliciée et fixation du composé azoïque

Cette méthode d'élaboration, basée sur les mêmes réactions chimiques que la voie de préparation précédente, vise à silaniser l'échantillon de silicium avant de réaliser la réaction de fixation du composé azoïque. Cette voie offre de multiples avantages car elle permet un meilleur contrôle de la réaction de silanisation et ne nécessite pas d'étape de purification comme lors de la synthèse du DR1-silane. Le problème de la polymérisation du DR1-silane jugé responsable de la faible organisation des chromophores sur la surface synthétisée précédemment est donc éliminé. La compacité et l'organisation des chromophores en surface seront alors régies par l'efficacité de la réaction entre le composé azoïque et le silane préalablement fixé sur la surface silicium.

III-2.2.1 Choix des réactifs

a) Choix du silane

La silanisation préalable est réalisée avec le silane utilisé dans la synthèse des azo-silanes : le 3-(triéthoxysilil)propylisocyanate (TESPI). Ce choix s'explique surtout par sa bonne réactivité vis à vis des fonctions hydroxyle permettant le greffage des composés azoïques.

b) Choix du composé azoïque

Nous avons choisi de greffer un composé de *type azobenzène* sur la surface recouverte d'une mono-couche de TESPI afin de disposer d'une surface ne nécessitant pas une irradiation continue pour l'observation des variations de ses propriétés de surface. N'ayant pas trouvé de composé *type azobenzène* commercial possédant un groupement hydroxyle permettant son greffage sur la couche de TESPI, nous avons été dans l'obligation de

synthétiser un composé azoïque (le 4-phénéthylalcool-azobenzène : le ABOH) possédant une fonction hydroxyle (Figure III-25) permettant le greffage avec les molécules de TESPI.⁶⁴

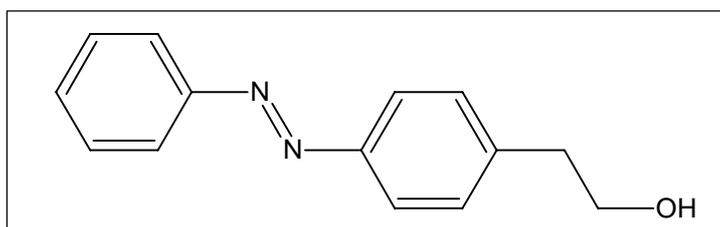


Figure III-25 : Formule semi-développée de la molécule de ABOH

III-2.2.2 Synthèse et caractérisation du ABOH

La synthèse du ABOH est tirée des travaux de Natansohn et coll.⁶⁹. Elle consiste à faire réagir à reflux pendant deux heures un mélange d'amino-phénéthyle alcool et de nitrosobenzène en solution dans l'éthanol et en présence d'acide acétique (Figure III-26).

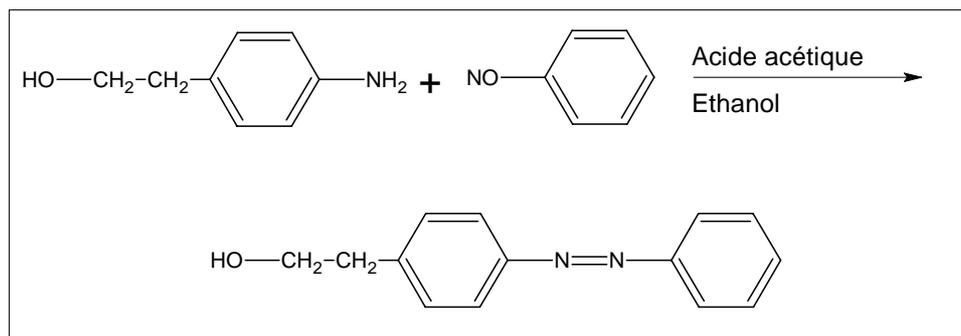


Figure III-26 : Principe de la synthèse du composé ABOH

Le solide obtenu est filtré puis recristallisé dans un mélange eau/éthanol. Après séchage, le rendement de la réaction est de 85% (Cf. Partie expérimentale).

Le spectre RMN du proton du produit final, solubilisé dans le CDCl_3 a été réalisé. Les différents signaux RMN ^1H sont regroupés dans le Tableau III-6. Ces résultats permettent de confirmer la formation du ABOH avec une pureté supérieure à 95%.⁶⁹

Déplacement chimique [ppm]	Intégration	Attribution
1,25	1	-OH
2,95	2	Ar-CH ₂ -
3,92	2	-O-CH ₂
7,27	-	CDCl ₃
7,41	2	H aromatiques en ortho du -CH ₂ -
7,49	4	H aromatiques en méta et para de -N=N-
7,92	4	H aromatiques en ortho de -N=N-

Tableau III-6 : Attribution des signaux RMN ¹H pour le AB-OH en solution dans le CDCl₃

Le spectre d'absorption UV-visible du AB-OH en solution dans le toluène (Figure III-27) montre la présence de deux bandes d'absorption située à 327 nm et à 443 nm respectivement attribuée aux transitions S₂(π→π*) et S₁(n→π*).

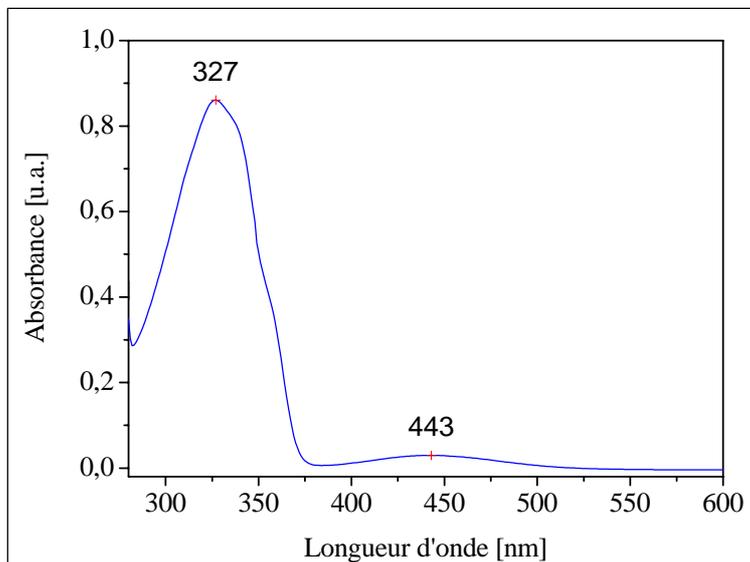


Figure III-27 : Spectre d'absorption UV-visible du ABOH en solution dans le toluène

Cette étude confirme que le AB-OH est un composé de *type azobenzène*.

III-2.2.3 Optimisation de la réaction de silanisation par le TESPI

Le but de ce travail est l'obtention d'une couche de TESPI compacte et organisée sur la surface du silicium. Les premières études de silanisation du TESPI sur substrat silicium ont été menées en utilisant comme solvant le toluène. Les mesures des angles de contact ou et les études effectuées par réflectivité des rayons X ont montré que notre procédure n'était pas reproductible. L'analyse des courbes de réflectivité X montre en fait qu'il y a certainement polymérisation du TESPI lors de la silanisation puisque la formation d'une couche irrégulière d'épaisseur supérieure ($\sim 22\text{\AA}$) à celle d'une mono-couche de TESPI est observée (Figure III-29).

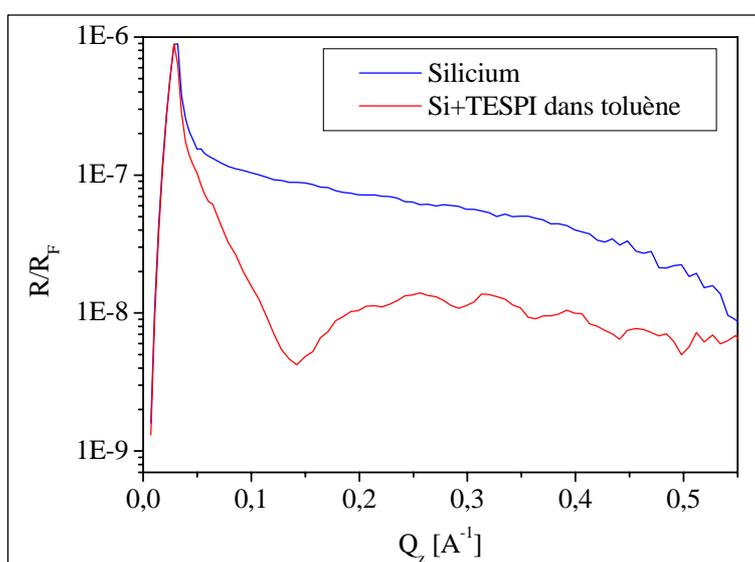


Figure III-29 : Courbes de réflectivité X d'un substrat silicium lavé (bleu) et d'un échantillon silanisé par le TESPI dans le toluène (rouge) - $T=18^\circ\text{C}$; $t=45 \text{ min}$.

L'utilisation du bicyclohexyle (BCH), comme solvant de silanisation, a éliminé le problème de la polymérisation et les études menées sur nos échantillons ont montré une reproductibilité totale. Les observations expérimentales semblent, en effet, indiquer qu'en l'absence de contrôle du taux d'humidité de l'atmosphère, le toluène s'hydrate plus rapidement que le BCH. Ces résultats confirment l'importance du solvant dans la préparation de couches auto-assemblées.

Comme pour la silanisation par l'OTS, la température de silanisation est maintenue proche de 18°C et la concentration en silane est de $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Les conditions optimales de silanisation du substrat silicium (temps de silanisation, solvant) ont été déterminées grâce à l'étude des courbes de réflectivité X et à l'évolution des angles de contact.

La Figure III-30 présente l'évolution des angles de contact d'une goutte d'eau déposée sur la surface silanisée en fonction du temps de silanisation. On remarque que la valeur de l'angle de contact, qui est proche de 0° pour une surface silicium nettoyée, augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur plateau de $53^\circ(\pm 2)$ à partir d'un temps de silanisation de 30 minutes. Cette augmentation de l'angle de contact est alors attribué à l'augmentation du nombre de molécules de TESPI greffées sur la surface. Il est intéressant de remarquer que la courbe de l'évolution des angles de contact en fonction du temps peut être modélisée par une exponentielle indiquant que la cinétique de la silanisation est du premier ordre.

Ces résultats semblent indiquer que la mono-couche est complète à partir d'un temps de silanisation de 30 minutes.

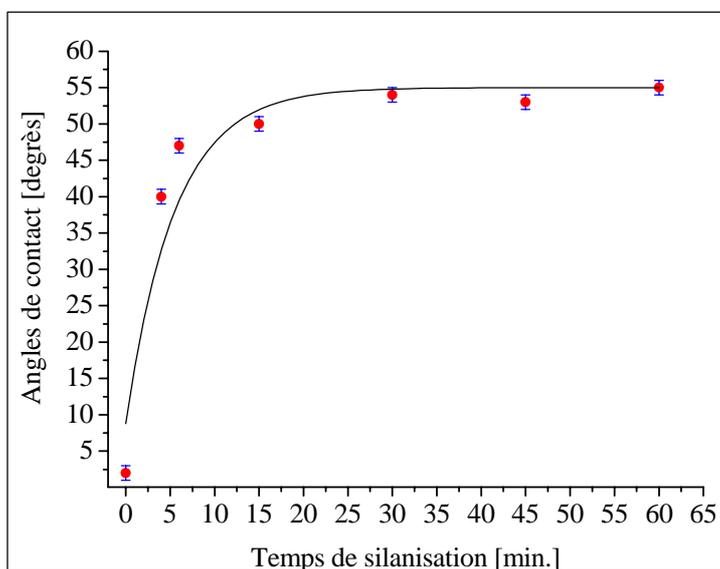


Figure III-30 : Evolution des angles de contact avec l'eau sur une surface silanisée par le TESPI en fonction du temps de silanisation.

Afin de confirmer les conditions expérimentales pour lesquelles la couche de TESPI est compacte et homogène, nous avons effectué une étude par réflectivité X sur des échantillons silanisés par le TESPI avec des temps de silanisation variables (Figure III-31).

Lorsque le temps de silanisation augmente, un léger déplacement vers la gauche du premier minimum de la courbe de réflectivité X est observé. Cette évolution est cohérente avec une augmentation de l'épaisseur de la couche déposée.⁴⁵ De même, lorsque le temps de silanisation augmente ce minimum est de plus en plus marqué indiquant une densification de la couche.¹³

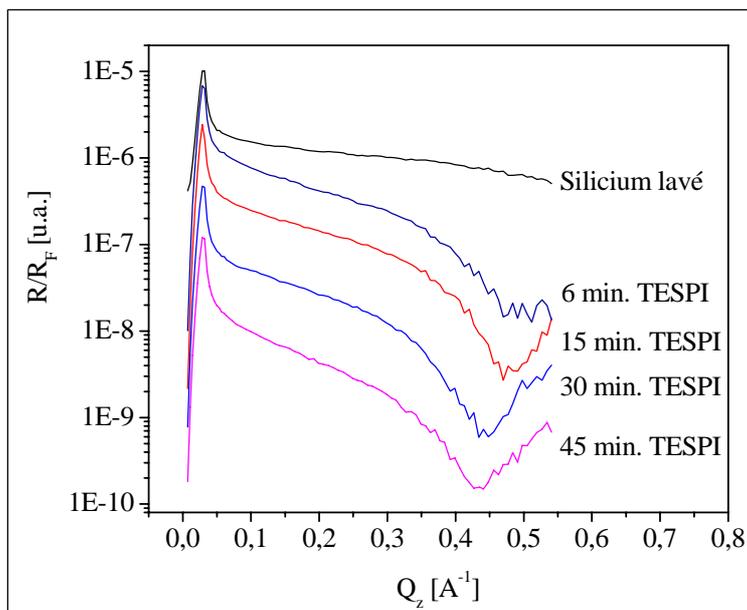


Figure III-31 : Comparaison des courbes de réflectivité du silicium nettoyé et de substrats silanisés par du TESPI dans le bicyclohexyle pour différents temps de silanisation - $T=18^{\circ}\text{C}$

La modélisation de la surface de silicium silanisée par le TESPI pendant un temps de 45 minutes a été réalisée en suivant la démarche utilisée lors de la modélisation des courbes d'échantillons silanisés par l'OTS.

Les paramètres relevant du substrat sont les mêmes, c'est à dire que la première couche correspondant au substrat silicium (pour lequel la densité électronique est fixée à $0,710 \text{ e}^{-}\cdot\text{\AA}^{-1}$ et dont l'épaisseur est considérée comme infinie) et une deuxième couche correspondant à la couche de silice native présente sur la surface du silicium (de densité électronique fixée à $0,682 \text{ e}^{-}\cdot\text{\AA}^{-1}$). L'épaisseur de la couche de silice n'est pas fixée lors de la modélisation car le processus de nettoyage utilisé ne permet pas un contrôle rigoureux de l'épaisseur de silice sur tous les échantillons. Cependant, l'épaisseur de cette couche doit rester voisine de 10-20 Å comme l'ont indiqué Sokrates et coll.⁸

Dans le cadre de l'analyse des courbes de réflectivité et afin de prendre en compte les différents groupements du composé, la molécule de TESPI est modélisée par un modèle à trois couches (Figure III-32).

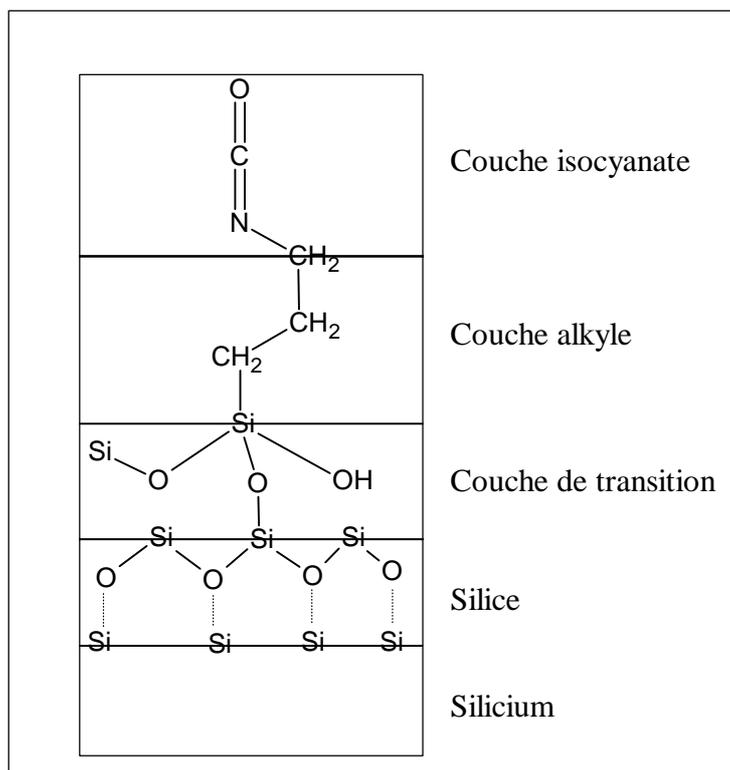


Figure III-32 : Modélisation de la couche de TESPI fixée sur la surface d'un substrat silicium

La tête trifonctionnelle ($-\text{Si}(\text{OR})_3$) de la molécule de TESPI est incluse dans une couche de transition qui peut être interprétée comme une interface complexe entre la couche de silice du substrat et la tête de la molécule de TESPI. La chaîne alkyle constituée de trois carbones sera supposée compacte et en conformation *all-trans* avec une aire par molécule est estimée à 20 \AA^2 (comme dans le cas de la chaîne alkyle de l'OTS).²³ L'épaisseur de la couche a été fixée à $L = 3 \times 1,27$ c'est à dire à $3,8 \text{ \AA}$, sa densité électronique est fixée à $24 / (3,8 \times 20)$ soit $0,316 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-1}$. La dernière couche représente le groupement isocyanate ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) de la molécule de TESPI. Pour cette couche, la valeur de l'épaisseur est fixée à $2,5 \text{ \AA}$ ⁷⁰ et la densité électronique à $21 / (2,5 \times 20)$ c'est à dire $0,420 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-1}$.

Les résultats de la modélisation de la courbe de réflectivité X d'un substrat silanisé par le TESPI pendant 45 minutes sont présentés par la Figure III-33 et regroupés dans le Tableau III-7.

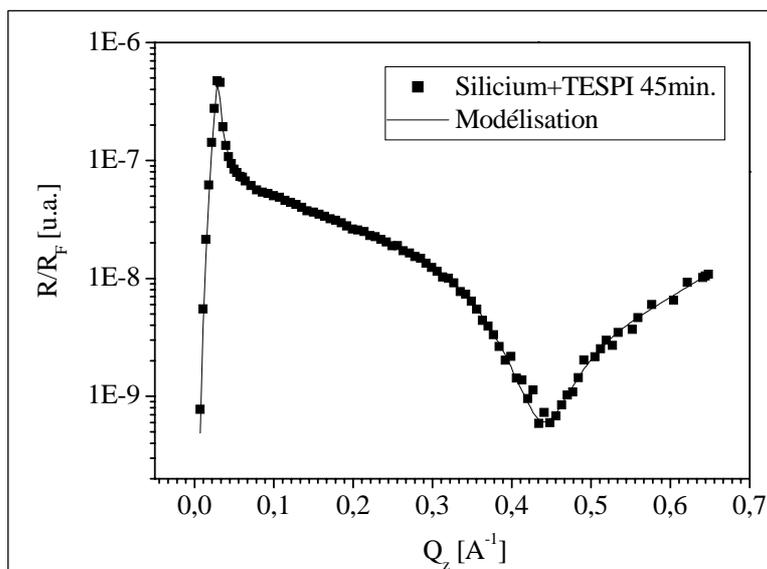


Figure III-33 : Courbe de réflectivité X d'un échantillon silanisé par le TESPI pendant 45 min. et résultat de la modélisation

	$\rho_{\text{élec.}} [e^- \cdot \text{Å}^{-3}]$	rugosité [Å]	épaisseur [Å]
Substrat	0,710 ^(*)	0,1	-
Couche de silice	0,682 ^(*)	4,1	11,9
Couche de transition	0,558	1,6	2,2
Couche alkyle	0,316 ^(*)	2,5	3,8 ^(*)
Couche isocyanate	0,420 ^(*)	1,6	2,5 ^(*)

Tableau III-7 : Paramètres pour la modélisation de la courbe de réflectivité X d'un substrat silanisé par le TESPI pendant 45 minutes; (*) : paramètres fixes lors de la modélisation

Ces résultats montrent que la couche de silice a une épaisseur de 11,9 Å, valeur cohérente avec celle de l'épaisseur d'une couche de silice native sur la surface du silicium.⁸ De même, les résultats de la modélisation pour la couche de transition sont cohérents avec les résultats que nous avons précédemment obtenus pour cette couche. C'est à dire, une densité électronique intermédiaire entre celle de la couche de silice et celle de la couche alkyle et une épaisseur inférieure à 4 Å.

L'accord entre la courbe expérimentale et son modèle (Figure III-33) montre que la silanisation de la surface siliciée par le TESPI permet la formation d'une mono-couche

compacte pour laquelle les molécules de TESPI sont orientées perpendiculairement à la surface du substrat.

Afin de confirmer la qualité du greffage de la couche de TESPI, nous avons effectué une étude de la surface par microscopie à force atomique. La Figure III-34 présente le cliché de topographie AFM (252nm×252nm) en mode tapping de la surface de silicium silanisé par le TESPI pour un temps de 45. La valeur de la rugosité RMS calculée pour cet échantillon est faible ($R_q = 0,07$ nm). Elle indique que la surface est plane.

De plus, à plus grande échelle (1 μ m ×1 μ m), on observe un bon recouvrement de la surface sans distinction de domaines de rugosité supérieure. La mono-couche greffée peut donc être considérée comme étant complète.

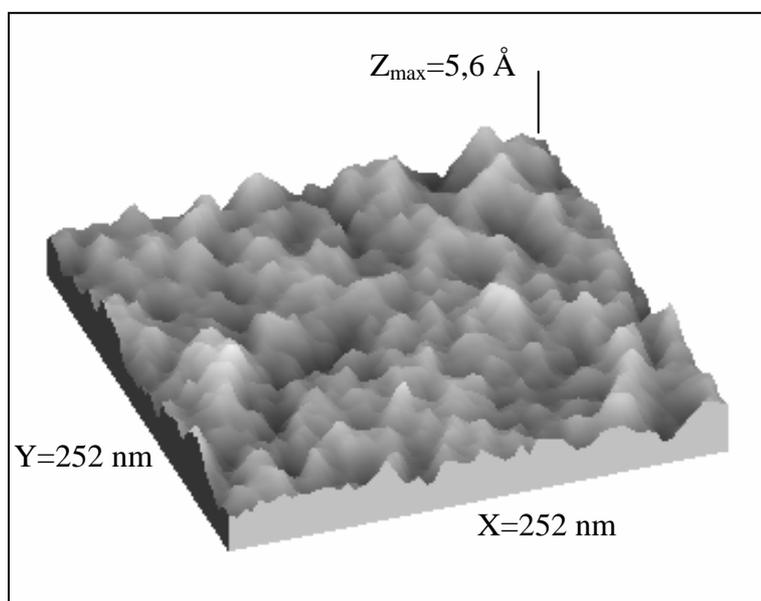


Figure III-34 : Image AFM (252nm×252nm) d'une surface silicium silanisée par le TESPI

Ce dernier résultat confirme ceux déjà obtenus par réflectivité X, nous concluons donc que pour un temps de silanisation de 45 minutes, la mono-couche déposée sur la surface de silicium est compacte, de faible rugosité et que les molécules de TESPI sont orientées perpendiculairement à la surface du substrat.

La qualité de la couche de silane ayant été optimisée, le greffage du composé azoïque est maintenant envisageable.

III-2.2.4 Greffage des molécules de ABOH sur la surface siliciée silanisée par le TESPI

La réaction entre la fonction alcool du composé azoïque (ABOH) et la fonction isocyanate du silane nécessite de travailler sous atmosphère contrôlée afin d'éviter la présence d'eau.⁶⁴ De plus, on utilise, comme dans la réaction de préparation du DR1-silane, deux catalyseurs (la triéthylamine et le dibutylhexahydrate d'étain). La réaction se déroule alors à reflux dans le dioxane anhydre (Cf. Partie expérimentale).

La mesure des angles de contact montre clairement que l'état de surface a changé puisque la valeur passe de 53° à 69° après silanisation. L'augmentation de cette valeur est en accord avec l'introduction de groupements phényle sur la surface du matériau.⁷¹

Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les mesures de réflectivité des rayons X réalisées sur un échantillon silanisé par le TESPI et celle d'un échantillon silanisé par le TESPI et sur lequel on a fixé le ABOH. En effet, la Figure III-35 montre un changement important entre les deux courbes puisque après fixation du ABOH, on voit nettement le premier minimum situé initialement à $Q_z = 0,434 \text{ \AA}^{-1}$ se décaler vers la gauche pour atteindre la valeur de $Q_z = 0,150 \text{ \AA}^{-1}$.

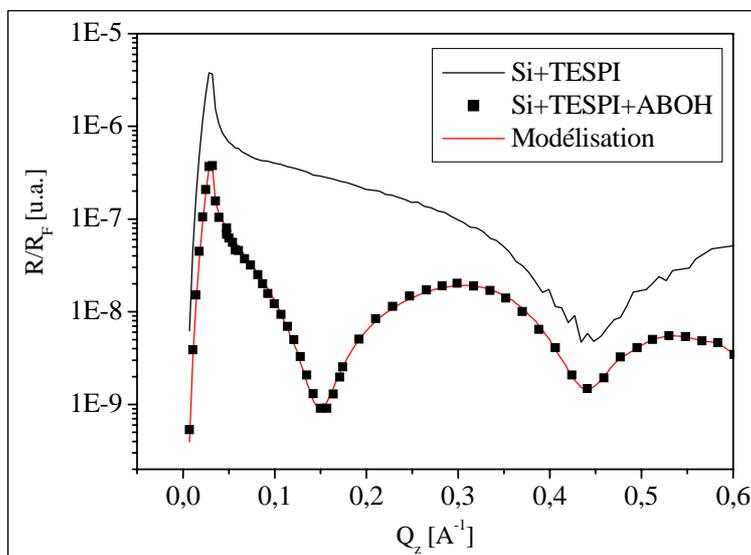


Figure III-35 : Courbes de réflectivité X d'un substrat silanisé TESPI avant et après fixation du ABOH.

La modélisation de la courbe de réflectivité a été réalisée avec un modèle 5 couches en se basant sur les résultats de la modélisation de la courbe correspondant à l'échantillon silanisé par le TESPI (Tableau III-8). En fait, la modélisation de l'échantillon sur lequel est

fixé le ABOH consiste à ajouter une couche au modèle utilisé pour l'échantillon silanisé par le TESPI. Les seuls paramètres laissés variables pendant l'ajustement sont les paramètres de la couche correspondant aux molécules ABOH.

	$\rho_{\text{élec.}} [\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}]$	rugosité [\AA]	épaisseur [\AA]
Substrat	0,714 ^(*)	3,5 ^(*)	-
Couche de silice	0,670 ^(*)	1,0 ^(*)	12,1 ^(*)
Couche de transition	0,660 ^(*)	1,2 ^(*)	3,7 ^(*)
Couche alkyle	0,316 ^(*)	2,1	3,8 ^(*)
Couche isocyanate	0,396 ^(*)	0,9	2,4 ^(*)
Couche ABOH	0,395	2,0	13,8

Tableau III-8 : Paramètres de la modélisation de la courbe de réflectivité X d'une surface silicium silanisée par le TESPI et sur laquelle on a fixé ABOH ; (*) : paramètres fixes lors de l'ajustement

L'épaisseur ainsi calculée pour la couche de chromophore à partir de la modélisation de la courbe de réflectivité est de 13,8 \AA . Cette épaisseur est très proche de la longueur de la molécule ABOH déterminée par modélisation moléculaire (14,2 \AA). Les molécules ABOH sont donc quasiment orientées perpendiculairement à la surface du substrat. De plus, la densité électronique de la couche ABOH, estimée à 0,395 $\text{e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ montre que la couche ainsi formée est compacte.

La qualité de la couche est confirmée par le cliché AFM en topographie (173nm×251nm – mode *tapping*) d'une surface silicium silanisée par le TESPI sur laquelle on a fixé le ABOH (Figure III-36). La faible rugosité RMS de la surface (mesurée à 0,13 nm) indique en effet que le greffage est homogène. Ce résultat est confirmé sur des échelles plus grandes.

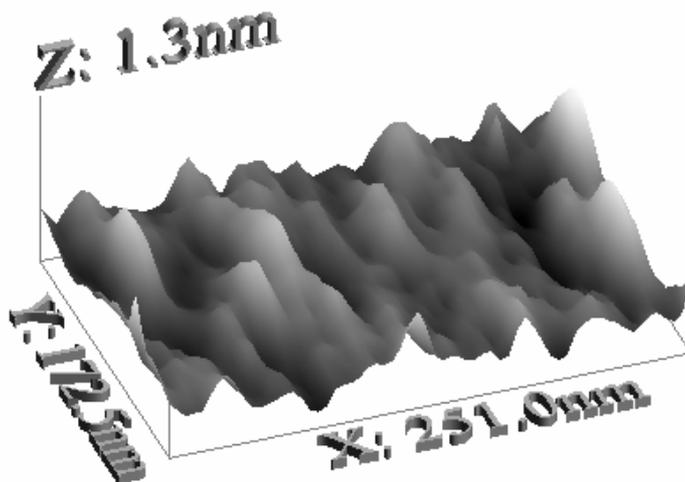


Figure III-36 : Image de topographie AFM (173nm×251nm – mode *tapping*) d'une surface silicium silanisée par le TESPI sur laquelle est fixé le ABOH

Le fait que la couche de ABOH soit dense et que la rugosité de surface mesurée par AFM soit faible permet de supposer qu'au sein de la mono-couche de chromophores, les molécules ABOH possèdent une orientation commune. En effet, la comparaison de l'épaisseur de la mono-couche d'ABOH déterminée par la modélisation des courbes de réflectivité des rayons X (13,8 Å) avec celle calculée lorsque les molécules ABOH sont perpendiculaires à la surface (14,2 Å) permet (via un calcul très simple) de déterminer un angle d'inclinaison des molécules ABOH de 14° par rapport à la normale de la surface du substrat. On peut alors schématiser la couche de chromophore par une première couche compacte dans laquelle les molécules de TESPI sont orientées perpendiculairement à la surface et une couche de chromophores dans laquelle la grande majorité des molécules sont sous la forme *trans* et orientées avec un angle de 14° par rapport à la normale de la surface du substrat (Figure III-37).

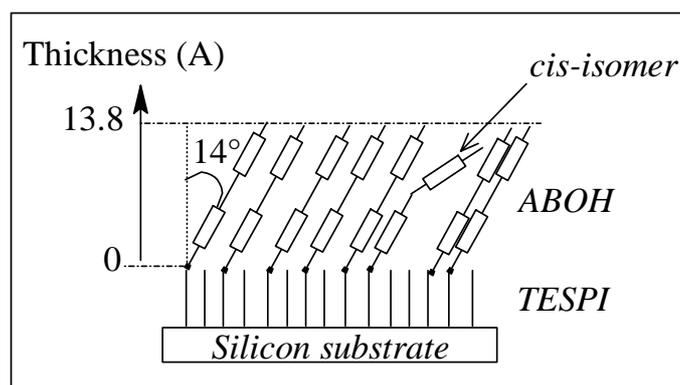


Figure III-37 : Schéma illustrant l'organisation des molécules de ABOH lorsqu'elles sont greffées sur la surface silicium

Nous venons de montrer que nous avons mis au point une procédure d'élaboration permettant de réaliser une surface silicium silanisée de manière complète et homogène par le TESPI sur laquelle est fixée de manière covalente une mono-couche homogène et compacte de molécules ABOH. Enfin, la faible rugosité de la surface ainsi que la densité de la mono-couche laisse supposer que les chromophores ont une orientation commune.

III-2.2.5 Etude des paramètres contrôlant l'isomérisation du ABOH

L'étude des paramètres contrôlant l'isomérisation du ABOH a été effectuée en solution dans le toluène car la faible quantité de chromophores présents sur la surface greffée par le ABOH ne permet pas une étude directe en spectroscopie d'absorption UV-visible.

L'irradiation dans le domaine UV ($\lambda < 400$ nm) de la solution de ABOH dans le toluène conduit à une diminution importante de l'absorbance à 327 nm (Figure III-28), accompagnée d'une augmentation de l'absorbance à 443 nm. On note également la présence d'un point isobestique situé à 380 nm indiquant que les variations d'absorbance s'expliquent par l'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* du composé azoïque.⁶⁵

Lorsque la solution est laissée dans le noir, l'absorbance n'évolue que très lentement et il faut attendre plusieurs heures pour retrouver la courbe d'absorption initiale. Cette propriété est caractéristique des composés de type *azobenzène* et de la grande stabilité de leur isomère *cis*.

Une irradiation dans le domaine visible $\lambda > 457$ nm conduit à une isomérisation *cis* \rightarrow *trans* du ABOH et à un retour rapide vers l'absorbance initiale du composé. D'ailleurs, l'irradiation dans le domaine visible peut conduire à une valeur de l'absorbance à 327 nm

supérieure à celle initialement mesurée indiquant une augmentation de la proportion d'isomère trans par rapport à la solution initiale.

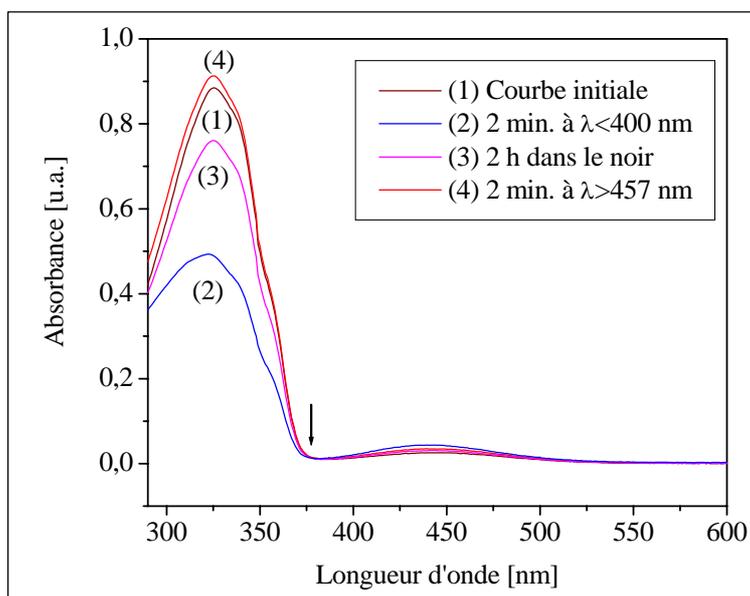


Figure III-28 : Evolution de l'absorbance d'une solution de ABOH dans le toluène en fonction de l'irradiation

Cette étude a permis de déterminer les paramètres de l'irradiation contrôlant le photo-contrôle de l'isomérisation de la molécule de ABOH lorsqu'elle est en solution. Ces conditions d'irradiation seront utilisées par la suite pour isomériser les surfaces greffées par le ABOH.

III-2.2.6 Etude de la variation de l'épaisseur de la mono-couche de ABOH en fonction de l'irradiation

Xing et coll.⁴⁶ ont simulé le comportement d'une couche auto-assemblée de molécules contenant un composé azobenzène dans la chaîne. Ils ont montré qu'une variation de la longueur de la chaîne contenant le groupement azoïque de 1 et 3 Å est envisageable lorsque la molécule s'isomérise de la forme *trans* à la forme *cis*. L'amplitude de la variation est fonction de la compacité des chaînes et de la position du groupement azoïque dans la chaîne.⁴⁶

Siewerski et coll.¹³ ont été les premiers à essayer de suivre la variation d'épaisseur d'une mono-couche, constituée d'un silane en C11 sur lequel est greffé un composé de type azobenzène, par réflectivité des rayons X. L'irradiation dans l'ultraviolet de leur échantillon conduit à une augmentation irréversible de 1 Å de l'épaisseur de la couche. Puisque ces

résultats sont en contradiction totale avec une isomérisation *trans*→*cis* pour laquelle la taille de la couche doit diminuer⁴⁶, les auteurs restent dans l'incapacité d'expliquer cette variation d'épaisseur.

L'évolution des courbes de réflectivité des rayons X en fonction de l'irradiation d'un échantillon silanisé par le TESPI sur lequel est fixée une couche de ABOH, est présentée sur la Figure III-38. Afin de limiter le temps de la mesure et pour éviter au maximum la ré-isomérisation des composés azoïques, les courbes ont été réalisées sur une plus petite gamme de Q_z ($Q_{z,max} = 0,27 \text{ \AA}^{-1}$). La durée d'acquisition du spectre est ainsi inférieure à la durée de vie de l'isomère *cis* du ABOH, qui comme tous les composés de *type azobenzène*, est estimée à plusieurs dizaines de minutes.⁶⁵

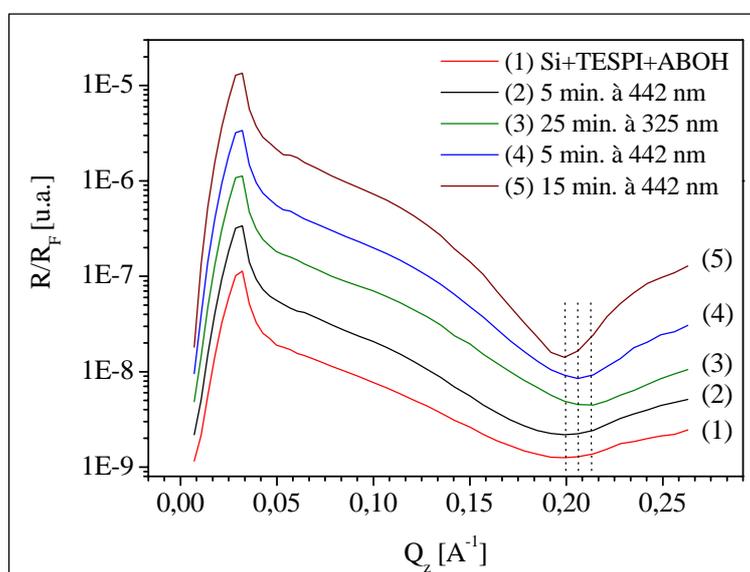


Figure III-38 : Variation des courbes de réflectivité X en fonction de l'irradiation

La taille de la fenêtre de mesure ne permet pas une modélisation satisfaisante des courbes de réflectivité X, c'est pourquoi l'analyse des résultats sera seulement faite à partir de la position du premier minimum ($Q_{z,min}$). On rappelle ici que l'épaisseur totale de la couche peut être estimée par la formule⁶⁰ :

$$e = \frac{\pi}{Q_{z,min}}$$

Lorsque l'échantillon est tout d'abord irradié à 442 nm par un laser He-Cd, on note alors que la position du premier minimum de la courbe de réflectivité X est inchangée ; il n'y

a donc pas de variation d'épaisseur de la couche. Une irradiation à 442 nm ne permettant pas d'isomériser les composés *trans* en composés *cis*, aucune variation d'épaisseur n'est attendue.

L'irradiation à 325 nm par la même source laser, conduit à un déplacement vers la droite de la position du premier minimum et donc à une diminution de l'épaisseur de la couche. En effet, la position du premier minimum des courbes de réflectivité X (Tableau III-9) permet de montrer que l'épaisseur totale de la couche déposée sur le silicium (TESPI+ABOH) varie de 15,8(±0,4) Å à 14,7(±0,3) Å après irradiation à 325 nm pendant 25 minutes. Cette diminution de l'épaisseur de la couche pourrait être attribuée à l'isomérisation *trans*→*cis* des composés ABOH.

L'amplitude de la variation (~1Å) est dans l'intervalle des valeurs calculées par Xing et coll.⁴⁶. Par ailleurs, une variation plus importante de l'épaisseur de la mono-couche pourrait être attendue si les molécules ABOH étaient alignées perpendiculairement à la surface et non inclinées comme c'est le cas pour notre échantillon. En effet, Hamelmann et coll.¹⁸ ont calculé, par ellipsométrie, une variation d'épaisseur de ~2Å pour une couche où les molécules azoïques sont orientées perpendiculairement à la surface du substrat.¹⁸

La réversibilité du processus a été démontrée en irradiant à nouveau l'échantillon à 442 nm. Ainsi, après 5 minutes d'irradiation, on observe un déplacement du minimum de la courbe de réflectivité X vers la gauche, caractéristique d'une augmentation de l'épaisseur de la couche. L'épaisseur de la couche de ABOH varie alors de 14,7(±0,3) Å à 15,3(±0,4) Å puis atteint, après 15 minutes d'irradiation, la valeur de 15,8(±0,4) Å identique à la valeur de l'épaisseur calculée avant l'irradiation UV. L'augmentation de l'épaisseur de la couche est ici attribuée à l'isomérisation *cis*→*trans* des composés ABOH.

	épaisseur [Å]
initialement	15,8(±0,4)
25 min. λ=325 nm	14,7(±0,3)
5 min. λ=442 nm	15,3(±0,4)
15 min. λ=442 nm	15,8(±0,4)

Tableau III-9 : Variation de l'épaisseur totale de la couche calculée à partir des courbes de réflectivité X sur une surface silicium greffée par le ABOH

Même si les variations d'épaisseur observées lors de cette étude sont proches de l'incertitude sur la mesure, l'expérience a été menée à plusieurs reprises et nous avons pu observer rigoureusement les mêmes résultats. Cela semble indiquer que le photo-contrôle de la variation de l'épaisseur d'une mono-couche composée de molécules azobenzène est envisageable.

Bien entendu, ces résultats demandent à être confirmés par une étude sur un domaine plus large de Q_z afin de pouvoir modéliser les courbes de réflectivité X et d'en déduire des variations d'épaisseur plus précises.

III-2.2.7 Etude du photo-contrôle de la mouillabilité de la surface sur laquelle est greffée le ABOH

La variation de la mouillabilité de la surface a été étudiée en fonction de la nature de l'irradiation. Dans la littérature, la plupart des mesures d'angles de contact sur des surfaces composées de molécules azobenzène sont réalisées en utilisant une goutte d'eau.^{13,16,18} Les mesures effectuées sur la surface greffée par le ABOH ont conduit à une variation de la valeur des angles de contact (Tableau III-10).

	initialement	après 10 min. à $\lambda=325$ nm	après 24 heures dans le noir	$\Delta\theta$
Valeur des angles de contact avec l'eau	69° (± 2)	62° (± 2)	69° (± 2)	7°

Tableau III-10 : Variation de la mouillabilité avec l'eau de la surface greffée par le ABOH en fonction de l'irradiation

Une irradiation à 325 nm (laser He-Cd) conduit à une diminution de la valeur des angles de contact de 69°(± 2) à 62°(± 2). Cette diminution est attribuée à l'isomérisation *trans*→*cis* des molécules ABOH observée lors de l'étude réalisée en solution. La valeur des angles de contact diminue car le composé *cis* possède un moment dipolaire supérieure à celui de l'isomère *trans*.⁶⁸ Ainsi, l'isomérisation *trans*→*cis* des molécules ABOH greffées sur la surface siliciée conduit à une diminution de la valeur des angles de contact de $\Delta\theta= 7^\circ$.

La réversibilité de la variation de la mouillabilité est démontrée en laissant l'échantillon dans le noir pendant 24 heures. En effet, il a été vu lors de l'étude de

l'isomérisation du ABOH en solution, que l'isomérisation *cis*→*trans* est un processus lent en l'absence d'irradiation dans le domaine visible. Après 24 heures, les angles de contact ont retrouvé leur valeur initiale : $69^\circ(\pm 2)$. Le photo-contrôle de la mouillabilité de la surface que nous avons élaboré est donc démontré. La variation de la mouillabilité observée avec l'eau (7°) peut sembler être un changement modeste de la mouillabilité de la surface. Cependant, Aoki et coll. ont montré que cette variation était suffisante pour qu'une telle surface soit utilisée pour contrôler l'alignement à grande échelle de cristaux liquides.⁷²

Le photo-contrôle de la mouillabilité de la surface greffée par le ABOH a également été réalisé en mesurant les variations de l'angle de contact d'une goutte d'huile d'olive en fonction de l'irradiation. L'utilisation de l'huile d'olive permet, en s'affranchissant des problèmes dus à l'évaporation du liquide⁵², de réaliser le test de mouillabilité avec la même goutte de liquide. Cette étude permet ainsi de se placer dans des conditions expérimentales plus proches de celles envisagées dans les applications possibles des surfaces à mouillabilité photo-contrôlable, telles que le déplacement assisté d'une goutte de liquide sur la surface du matériau.²

Les résultats des tests de mouillabilité avec l'huile d'olive en fonction de l'irradiation sont présentés sur la Figure III-39.

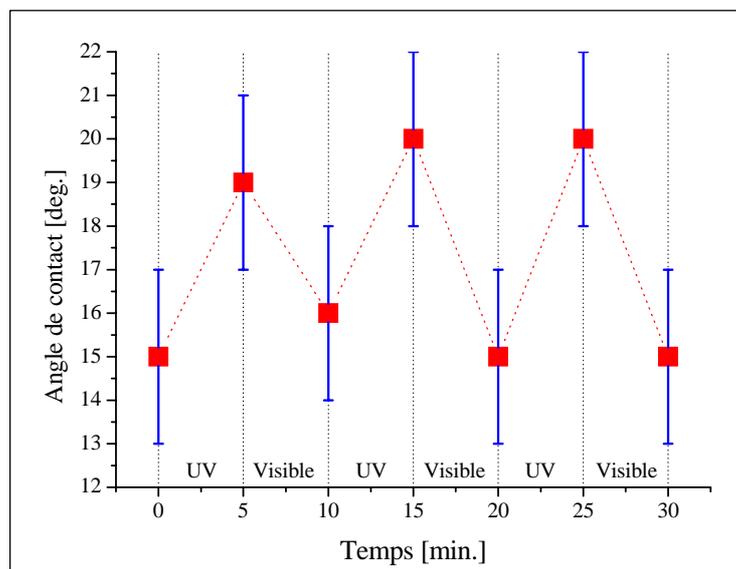


Figure III-39 : Variation réversible de l'angle de contact observée sur une surface greffée par le ABOH sur laquelle on a déposé une goutte d'huile d'olive

Initialement, la valeur des angles de contact est de $15^\circ(\pm 2)$, après 5 minutes d'irradiation dans le domaine UV (*UV-gun* - $\lambda < 400$ nm), l'angle de contact atteint $19^\circ(\pm 2)$. Lors de l'irradiation UV, les composés ABOH s'isomérisent vers leur forme *cis* plus polaire or l'huile d'olive étant un liquide apolaire la variation des angles de contact sera principalement influencée par la variation de polarisabilité de la surface et non par la variation de polarité de la surface (Cf. Partie expérimentale). Ainsi l'isomérisation *trans*→*cis* des composés ABOH greffés sur la surface semble conduire à une variation de la polarisabilité de la surface.

Lorsqu'on irradie l'échantillon dans le domaine visible (*UV-gun*) pendant 5 minutes, les angles de contact retrouvent leur valeur initiale : $16^\circ(\pm 2)$. La réversibilité du processus est à nouveau démontrée ainsi que sa reproductibilité puisque l'expérience a été réitérée à cinq reprises avec les mêmes résultats.

Le photo-contrôle de la mouillabilité de la surface silicium silanisée par le TESPI et sur laquelle est déposée une mono-couche compacte de molécules ABOH a donc été démontré. De plus, nous avons montré la reproductibilité de la variation.

Enfin, il est intéressant de remarquer qu'à l'inverse de la surface sur laquelle est greffée le DR1-silane, pour laquelle aucune variation de la mouillabilité n'est observée sous irradiation, la couche de ABOH greffée sur la surface est compacte.

Bien que les deux composés (DR1 et ABOH) soient de nature différente, la qualité de la couche de chromophore semble avoir une influence sur le photo-contrôle de la mouillabilité.

Conclusion

La première méthode envisagée pour élaborer une surface à mouillabilité photo-contrôlable, consistant à fonctionnaliser par plasma une couche d'OTS déposée sur un substrat silicium, n'a pas encore permis la fixation des composés azoïques. Cependant, de part son caractère non dégradant et de part la grande gamme de fonctions chimiques accessibles (en changeant la nature du gaz plasmagène et les conditions de traitement), elle constitue une méthode intéressante pour la fonctionnalisation des couches auto-assemblées.

Bien que le greffage d'un composé de *type push-pull* (DR1-silane) ait été démontré, le photo-contrôle de la mouillabilité n'a pu être réalisé. L'hypothèse avancée pour expliquer ce manque de résultat est l'absence d'orientation privilégiée des chromophores due à une trop faible compacité de la couche de chromophores. Cette absence d'orientation privilégiée ne permettrait pas une variation suffisante de la polarité de la surface lors de l'isomérisation des composés azoïques.

En revanche, la surface constituée d'une mono-couche de TESPI sur laquelle a été greffée une couche compacte de molécules ABOH montre des propriétés de photo-contrôle de la mouillabilité intéressante. Nous observons en effet pour cette surface une variation réversible et photo-contrôlable de la valeur des angles de contact avec l'eau et avec l'huile.

Bibliographie

- ¹ Handique, K.; Burke, D. T.; Mastrangelo, C. H.; Burns, M. A. *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 4100-4109.
- ² Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M. *Science* **2000**, *288*, 1624-1626.
- ³ Wapner, P. G.; Hoffman, W. P. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2000**, *71*, 60-67.
- ⁴ Krishnan, M.; Namasivayam, V.; Lin, R.; Pal, R.; Burns, M. A. *Current Opinion in Biotechnology* **2001**, *12*, 92-98.
- ⁵ Zhao, B.; Moore, J. S.; Beebe, D. J. *Science* **2001**, *291*, 1023-1026.
- ⁶ Wapner, P. G.; Hoffman, H. *Sensors and Actuators B* **2002**, *85*, 52-60.
- ⁷ Feng, Y.; Zhou, Z.; Ye, X.; Xiong, J. *Sensors and Actuators A* **2003**, *108*, 138-143.
- ⁸ Sokrates, K.; Pantelides, T. *The Physics of SiO₂ and its Interfaces*; Pergamon: New York, 1978.
- ⁹ Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- ¹⁰ Stevens, M. J. *Langmuir* **1999**, *15*, 2779-2778.
- ¹¹ Duvault, Y.; Gagnaire, A.; Gardies, F.; Jaffrezic-Renault, N.; Martelet, C.; Morel, D.; Serpinet, J.; Duvault, J. *Thin Solid Films* **1990**, *185*, 169-179.
- ¹² Riehl, D.; Chaput, F.; Lévy, Y.; Boilot, J.-P.; Kajzar, F.; Chollet, P.-A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 36-40.
- ¹³ Siewierski, L. M.; Brittain, W. J.; Petrash, S.; Foster, M. D. *Langmuir* **1996**, *12*, 5838-5844.
- ¹⁴ Sekkat, Z.; Wood, J.; Geerts, Y.; Knoll, W. *Langmuir* **1996**, *12*, 2976-2980.
- ¹⁵ Mouanda, B.; Viel, P.; Blanche, C. *Thin Solid Films* **1998**, *323*, 42-52.
- ¹⁶ Möller, G.; Harke, M.; Motschmann, H.; Prescher, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 4955-4957.
- ¹⁷ Weber, R.; Winter, B.; Hertel, I. V.; Stiller, B.; Schrader, S.; Brehmer, L.; Koch, N. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7768.
- ¹⁸ Hamelmann, F.; Heinzmann, U.; Siemeling, U.; Bretthauer, F.; Vor der Brüggen, J. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1-5.
- ¹⁹ Snyder, R. G.; Hsu, S. L.; Krimm, S. *Spectrochim. Acta A* **1977**, *34*, 395-406.
- ²⁰ Maoz, R.; Sagiv, J. *J. Coll. Interf. Sci.* **1983**, *100*, 465-496.
- ²¹ Richter, A. G.; Yu, C.-J.; Datta, A.; Kmetko, J.; Dutta, P. *Phys. Rev. E* **2000**, *61*, 607.
- ²² Kim, K. S.; Ryu, C. M.; Park, C. S.; Sur, G. S.; Park, C. E. *Polymer* **2003**, *44*, 6287-6295.

- ²³ Baptiste, A.; Gibaud, A.; Bardeau, J. F.; Wen, K.; Maoz, R.; Sagiv, J.; Ocko, B. M. *Langmuir* **2002**, *18*, 3916-3922.
- ²⁴ Unger, W. E. S.; Lippitz, A.; Gross, T.; Friedrich, J. F.; Wöll, C.; Nick, L. *Langmuir* **1999**, *15*, 1161-1166.
- ²⁵ Rondelez, F.; Moriere, F.; Bouloussa, O.; Tatoulian, M.; Arefi-Konsari, F.; D'otaviantonio, P.; Amouroux, J.; Jupin, A. *15th International Symposium on Plasma Chemistry* **2001**, *I*, 257-262.
- ²⁶ Rondelez, F.; Moriere, F.; Bouloussa, O.; Tatoulian, M.; Arefi-Konsari, F.; Amouroux, J. *Langmuir* **2004**, *xxx*, xxx.
- ²⁷ Tabe, M. *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *45*, 1073-1075.
- ²⁸ Zhou, Z.-H.; Aydil, E. S.; Gottscho, R. A.; Chabal, Y. J.; Reif, R. *J. Electr. Soc.* **1993**, *140*, 3316-3321.
- ²⁹ Brzoska, J. B.; Ben Azouz, I.; Rondelez, F. *Langmuir* **1994**, *10*, 4367-4373.
- ³⁰ Cras, J. J.; Rowe-Taitt, C. A.; Nivens, D. A.; Ligler, F. S. *Biosensors and bioelectronics* **1999**, *14*, 683-688.
- ³¹ Vig, J. In *Handbook of semiconductor wafer cleaning technology*; Kern, W., Ed.; Noyes Publications, 1993; Vol. Chapter 6.
- ³² Vig, J. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1985**, *3*, 1027.
- ³³ Moon, D. W.; Kurokawa, A.; Ichimura, S.; Lee, H.; Jeon, I. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1999**, *17*, 150-154.
- ³⁴ Sugimura, H.; Hanji, T.; Hayashi, K.; Takai, O. *Ultramicroscopy* **2002**, *91*, 221.
- ³⁵ Zhuravlev, L. T. *Langmuir* **1987**, *3*, 316-318.
- ³⁶ Takeda, S.; Fukawa, M. *Thin Solid Films* **2003**, *444*, 153-157.
- ³⁷ Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Rondelez, F. *Langmuir* **1995**, *11*, 2357-2360.
- ³⁸ Krasnoslobodtsev, A. V.; Smirnov, S. N. *Langmuir* **2002**, *18*, 3181-3184.
- ³⁹ Tillman, N.; Ulman, A.; Schildkraut, J. S.; Penner, T. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6136-6144.
- ⁴⁰ Wasserman, S. R.; Tao, Y.-T.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, *5*, 1074-1087.
- ⁴¹ Löbau, J.; Rumphorst, A.; Galla, K.; Seeger, S.; Wolfrum, K. *Thin Solid Films* **1996**, *589*, 272-281.
- ⁴² Davidovits, J. V.; Pho, V.; Silberzan, P.; Goldmann, M. *Surf. Sci.* **1996**, *352-354*, 369-373.
- ⁴³ Choi, S.-H.; Newby, B.-m. *Z. Langmuir* **2003**, *19*, 7427-7435.
- ⁴⁴ McGovern, M. E.; Kallury, K. M. R.; Thompson, M. *Langmuir* **1994**, *10*, 3607-3614.
- ⁴⁵ Wasserman, S. R.; Whitesides, G. M.; Tidswell, I. M.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S.; Axe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5852-5861.
- ⁴⁶ Xing, L.; Mattice, W. L. *Langmuir* **1996**, *12*, 3024-3030.
- ⁴⁷ Tidswell, I. M.; Ocko, B. M.; Pershan, P. S.; Wasserman, S. R.; Whitesides, G. M. *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 1111.
- ⁴⁸ Kuhl, T. L.; Majewski, J.; Wong, J. Y.; Steinberg, S.; Leckband, D. E.; Israelachvili, J. N.; Smith, G. S. *Biophys. J.* **1998**, *75*, 2352-2362.
- ⁴⁹ Hoepfener, S.; Maoz, R.; Sagiv, J. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 761-767.
- ⁵⁰ Ye, T.; Wynn, D.; Dudek, R.; Borguet, E. *Langmuir* **2001**, *17*, 4497-4500.
- ⁵¹ McArthur, E. A.; Ye, T.; Cross, J. P.; Petoud, S.; Borguet, E. *J. Am. Chem. Soc. Comm.* **2004**, *126*, 2260-2261.
- ⁵² Chan, C.-M. *Polymer surface modification and characterization*; Hanser: Munich; Vienna; New York, 1994.
- ⁵³ Médard, N.; Université du Maine: Le Mans, 2000, p 211.
- ⁵⁴ Liao, J.-D.; Wang, M.-C.; Weng, C.-C.; Klauser, R.; Frey, S.; Zharnikov, M.; Grunze, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 77-84.

- ⁵⁵ Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321.
- ⁵⁶ Marmur, A. *Langmuir* **2003**, *19*, 8343-8348.
- ⁵⁷ He, B.; Patankar, N. A.; Lee, J. *Langmuir* **2003**, *19*, 4999-5003.
- ⁵⁸ Patankar, N. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 1249-1253.
- ⁵⁹ Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1992.
- ⁶⁰ Kojio, K.; Tanaka, K.; Takahara, A.; Kajiyama, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*, 1397-1401.
- ⁶¹ Chaput, F.; Riehl, D.; Lévy, Y.; Boilot, J.-P. *Chem. Mater. (Communications)* **1993**, *5*, 589-591.
- ⁶² van der Boom, M. E.; Richter, A. G.; Malinsky, J. E.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R.; Dutta, P.; Marks, T. J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 15-17.
- ⁶³ Sekkat, Z.; Wood, J.; Geerts, Y.; Knoll, W. *Langmuir* **1995**, *11*, 2856-2859.
- ⁶⁴ Hesemann, P.; Moreau, J. J. E. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2183-2194.
- ⁶⁵ Rau, H. In *Photochemistry and Photophysics*; CRC Press, I., Ed.: Boca Raton, FL, 1990; Vol. 2, pp 119-143.
- ⁶⁶ Socrates, G. *Infrared characteristic group frequencies*; John Wiley & Sons: Chichester New York Brisbane Toronto, 1980.
- ⁶⁷ Wagner, C. D.; Riggs, W. M.; Davis, L. E.; Moulder, J. F. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1979.
- ⁶⁸ Stiller, B.; Knochenhauer, G.; Markava, E.; Gustina, D.; Muzikante, I.; Karageorgiev, P.; Brehmer, L. *Materials Science and Engineering C* **1999**, *8-9*, 385-359.
- ⁶⁹ Natanshon, A.; Rochon, P.; Ho, M.-S.; Barrett, C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4179.
- ⁷⁰ Gordon, A.; Ford, R. *The Chemist's Companion*; John Wiley and Sons: New York, 1972.
- ⁷¹ Moineau, J.; Granier, M.; Lanneau, G. F. *Langmuir* **2003**, *20*, 3202-3207.
- ⁷² Aoki, K.; Seki, T.; Suzuki, Y.; Tamaki, T.; Hosoki, A.; Ichimura, K. *Langmuir* **1992**, *8*, 1007-1013.

Chapitre IV

Etude du photo-contrôle de la mouillabilité

Introduction

L'ensemble de nos travaux a permis de mettre en évidence des comportements de mouillabilité très différents entre les surfaces silicium et polymère. Cependant, certaines hypothèses, telles que l'orientation commune des chromophores, ont été avancées pour expliquer des comportements observés à la fois sur les surfaces polymère et siliciées.

Dans ce chapitre, nous tenterons tout d'abord de répertorier les paramètres clés et d'explicitier leur rôle exact sur les variations de propriétés de mouillabilité de surface observées. Cette analyse sera basée sur les résultats obtenus lors de l'étude des surfaces silicium et polymère et complétée par ceux de la littérature.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à l'analyse de résultats obtenus avec les surfaces silicium et la seconde partie sera consacrée aux surfaces polymère.

IV-1 Surfaces siliciées à mouillabilité photo-contrôlable

L'une des conclusions des études menées sur les surfaces silicium fonctionnalisées faisait apparaître l'importance de l'organisation moléculaire de la couche de composés azoïques sur les propriétés de mouillabilité photo-contrôlées. Par ailleurs, il est important de déterminer si la structure chimique et la nature du chromophore (*type* du chromophore) peuvent expliquer la variation de la mouillabilité observée lorsque la surface est irradiée.

Si de nombreuses équipes de recherche ont greffé des composés azoïques sur des surfaces silicium¹⁻¹⁵, peu ont étudié leurs propriétés de mouillabilité.¹⁶⁻¹⁸

IV-1.1. Influence de l'organisation des chromophores au sein de la couche greffée sur la surface siliciée sur le photo-contrôle de la mouillabilité

Nous présentons dans le Tableau IV-1, la structure chimique des surfaces élaborées dans notre étude, la variation de mouillabilité observée sous irradiation ainsi qu'une indication mentionnant si la couche formée est compacte.

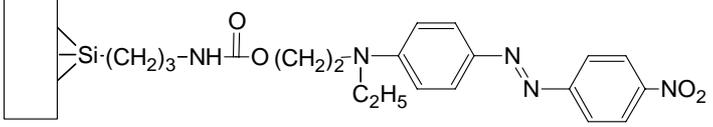
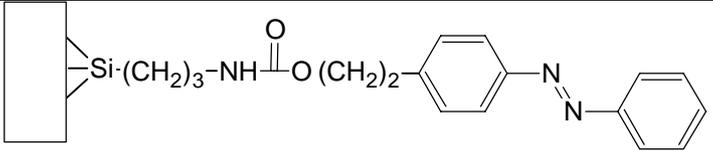
Structure chimique de la surface	$\theta_{\text{trans}}-\theta_{\text{cis}}$	Couche compacte
	Eau : 0° Huile : 0°	non
	Eau : 7° Huile : -5°	oui

Tableau IV-1 : Principaux résultats expérimentaux obtenus dans notre étude

Dans le cadre de notre étude, les résultats obtenus sur la surface siliciée greffée par le DR1-silane ont montré d'une part que la couche de DR1-silane n'était pas compacte et d'autre part qu'aucune variation de la mouillabilité n'était observée sous irradiation.

De plus, nous avons montré que la couche de ABOH greffée sur le silicium était compacte et qu'une variation réversible de la mouillabilité était observée.

Il semble donc, structure chimique du composé mis à part, que la compacité de la couche de chromophore ait une influence sur la variation de la mouillabilité observée sous irradiation.

Le Tableau IV-2 résume les principaux résultats expérimentaux de la littérature¹⁶⁻¹⁸, c'est à dire la structure chimique de la surface et la variation de mouillabilité observée avec l'eau (ou avec l'huile si précisé) lors de l'irradiation de l'échantillon.

Référence	Structure chimique du chromophore greffé	$\theta_{\text{trans}} - \theta_{\text{cis}}$ (eau)
Siewierski ¹⁶		R = H : 4° R = C ₅ H ₁₁ : 5°
		R = H : 5° R = C ₅ H ₁₁ : 9°
Ichimura ¹⁷		Eau : 2° Huile : 13°
Hamelmann ¹⁸		14°

Tableau IV-2 : Principaux résultats expérimentaux tirés de la littérature

Siewierski et coll. ont synthétisé une surface greffée par un azosilane de *type azobenzène* pour laquelle, au regard des incertitudes sur la mesure, aucune variation significative de la mouillabilité n'a été observée. Or il avait été également montré que la couche de chromophore n'était pas compacte puisque le taux de couverture était estimé à 50%.¹⁶ Ainsi, il semble, à l'instar de notre étude réalisée sur la surface silanisée par le DR1-silane, qu'une trop faible compacité de la couche de chromophore ne permette pas une variation de mouillabilité conséquente lorsque la surface est irradiée.

A l'inverse, la question se pose de savoir si une augmentation de la compacité de la couche conduit à une augmentation de la variation de la mouillabilité de la surface.

Parmi les travaux résumés dans le Tableau IV-2, celui de Hamelmann et coll.¹⁸ conduit à la variation de mouillabilité la plus importante (14°). Le greffage des chromophores est réalisé directement sur la surface du silicium grâce à l'introduction d'une tête trichlorosilane sur le composé azoïque. La mono-couche ainsi formée est, d'après la mesure d'épaisseur effectuée par ellipsométrie, compacte et composée de molécules orientées perpendiculairement à la surface du substrat.¹⁸

Siewierski et coll.¹⁶ ont quant à eux mesuré une variation de la mouillabilité avec l'eau de 5° pour une surface greffée par un composé azoïque de structure chimique équivalente à celui utilisé par Hamelmann et coll.¹⁸ (R=H dans le Tableau IV-2). En revanche, la compacité de la couche de chromophore obtenue est beaucoup plus faible puisque Siewierski et coll.¹⁶ estiment le taux de couverture par le composé azoïque de leur surface à environ 60%.

La structure chimique des deux chromophores étant proche, on peut supposer que la différence de polarité entre les deux isomères de ces molécules est équivalente, la seule différence notable entre les deux surfaces est donc la compacité de la couche de chromophores.

Ainsi, il semble qu'à structure chimique similaire du chromophore, une augmentation de la compacité de la couche entraîne une variation de la mouillabilité sous irradiation plus importante.

Cette hypothèse est confirmée par les résultats obtenus dans notre étude de la surface greffée par le ABOH. En effet, bien que la structure du ABOH soit proche de celles des chromophores utilisés par Siewierski et coll.¹⁶ (avec R=H), les études de réflectivité des rayons X ont montré que la compacité de la couche de ABOH est plus grande que celle calculée par Siewierski et coll.¹⁶ La variation de mouillabilité mesurée semble être également plus importante pour la surface greffée par le ABOH (7°) que pour celle de Siewierski et coll.¹⁶ (5°).

L'influence de la compacité de la couche de chromophore sur la variation de la mouillabilité de la surface lorsqu'elle est irradiée peut s'expliquer grâce aux résultats obtenus de Stiller et coll.¹⁹ Ces travaux ont consisté à mesurer la différence de potentiel de surface entre les formes *cis* et *trans* d'une couche auto-assemblée de thiols à base de composé azobenzène déposée sur de l'or. Le potentiel de surface d'une mono-couche dépend à la fois de la compacité et de l'orientation des dipôles moléculaires et peut être directement relié à la composante perpendiculaire à la surface du moment dipolaire de la couche.¹⁹

Cette étude a montré que la différence de polarité de la surface observée sur la surface lorsqu'elle est irradiée est plus importante lorsque l'organisation et la compacité de la couche de chromophore augmentent.¹⁹ La polarité de la surface étant directement liée à la mesure des angles de contact²⁰, une plus grande différence de polarité entre les formes *cis* et *trans* du chromophore conduira à une variation des angles de contact plus importante.

En revanche, les études de Ichimura^{17,21} ont montré qu'une trop grande compacité de la couche de chromophore (compacité voisine de celle d'une couche Langmuir-Blodgett) empêchait leur isomérisation du fait de l'encombrement stérique.

Ainsi, ces différentes analyses démontrent, qu'à structure chimique équivalente, la compacité de la couche de chromophore est un paramètre essentiel dans l'objectif de l'élaboration d'une surface silicium à mouillabilité photo-contrôlable.

En revanche, nous avons rappelé précédemment que la variation de la mouillabilité des surfaces siliciées sous irradiation est fonction de l'amplitude de la variation de polarité de la surface²⁰ lorsque les chromophores s'isomérisent de la forme *trans* à la forme *cis*. De même, la polarité de la surface peut être directement reliée à la somme des composantes normales à la surface du moment dipolaire de chaque molécule présente sur la surface du substrat.¹⁹ La valeur du moment dipolaire de la molécule étant directement liée à sa structure chimique, la structure chimique du chromophore doit avoir une influence sur l'amplitude de la variation de la mouillabilité observée sous irradiation.

IV-1.2. Influence de la structure chimique du chromophore sur le photo-contrôle de la mouillabilité

La difficulté majeure pour optimiser la variation de mouillabilité de la surface est de pouvoir estimer la différence de polarité entre les deux isomères du chromophore quand la molécule est greffée sur une surface. En effet, le calcul *ab initio* permet de déterminer les moments dipolaires des isomères du chromophore lorsque la molécule est isolée.²² En revanche, à notre connaissance seule une mesure du potentiel de surface peut donner une estimation de la différence de polarité entre les deux isomères lorsqu'ils sont greffés sur une surface.¹⁹ Les résultats que nous avons obtenu dans le cadre de calculs *ab initio* par la méthode AM1²², ont confirmé que la contribution de l'azobenzène et de ses substituants directs à la valeur du moment dipolaire est plus grande que celle de la chaîne aliphatique permettant le greffage du chromophore sur la surface silicium. Ce résultat étant cohérent avec les travaux de Stiller et coll.¹⁹, nous supposons par la suite que la polarité des chromophores n'est influencée que par la structure chimique du composé azobenzène et de ses substituants directs.

Les travaux de Siewierski et coll.¹⁶ permettent l'étude de l'influence de la substitution du composé azobenzène lorsque le chromophore est de *type azobenzène* sur la variation de la mouillabilité. En effet, la variation des angles de contact avec l'eau est plus importante

lorsque le composé azoïque est substitué par une chaîne alkyle ($R=C_5H_{11}$) que lorsqu'il n'est pas substitué ($R=H$) alors que la compacité des couches est comparable.¹⁶

Afin d'expliquer cette observation expérimentale, nous avons effectué un calcul *ab initio* pour évaluer la différence de polarité entre ces deux chromophores (Tableau IV-3).

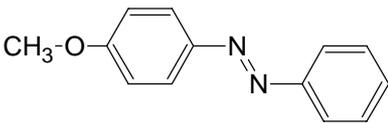
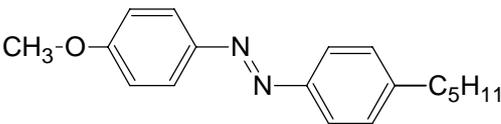
Structure chimique du chromophore	$\mu_{cis}-\mu_{trans}$
	2,5 D
	3,1 D

Tableau IV-3 : Résultats du calcul *ab initio* pour le calcul de la différence de polarité entre les isomères des chromophores greffés par Siewierski et coll.¹⁶ (Méthode AM1)

Le calcul a été réalisé en ne considérant que le groupe azobenzène et ses substituants directs. La chaîne aliphatique permettant le greffage a été modélisée par un groupement méthyle car nous avons vu que son influence sur la valeur des moments dipolaires est faible.¹⁹ Les résultats du calcul montre que la différence de polarité entre les deux isomères du chromophore substitué par la chaîne alkyle (C_5H_{11}) est plus grande que celle du chromophore non substitué.

Ainsi, ces résultats indiquent qu'à compacité de la couche comparable, une plus grande différence de polarité entre les deux isomères du chromophore entraîne une variation de mouillabilité sous irradiation plus importante.

Dans le cadre de notre étude réalisée sur la surface greffée par le ABOH, nous avons montré que la compacité de la couche de chromophore était plus importante que celle élaborée par Siewierski et coll.¹⁶ Or, Siewierski et coll. obtiennent une variation de la mouillabilité plus importante que celle mesurée sur la surface greffée par le ABOH ($\Delta\theta= 7^\circ$) lorsque le chromophore est substitué par une chaîne alkyle ($\Delta\theta= 9^\circ$).

Ainsi, malgré une plus faible compacité de la couche de chromophore, la substitution du chromophore par une chaîne alkyle a permis, via une augmentation de la différence de polarité entre les isomères, une augmentation de la variation de mouillabilité sous irradiation.

Néanmoins, au regard des résultats obtenus par Hamelman et coll.¹⁸ et Siewierski et coll.¹⁶ il semble que même avec un composé azoïque substitué par une chaîne alkyle, Siewierski et coll.¹⁶ n'obtiennent pas une variation de la mouillabilité aussi importante ($\Delta\theta=9^\circ$) que celle obtenue par Hamelman et coll.¹⁸ ($\Delta\theta=14^\circ$) qui pourtant utilise un azobenzène non substitué. Ce résultat semble démontrer que le contrôle de la compacité de la couche de chromophore a permis à Hamelman et coll.¹⁸ d'obtenir une variation de la mouillabilité plus importante.

Cette fois il semble que ce soit la grande compacité de la couche de chromophore obtenue par qui permette d'expliquer ce résultat et non la différence de polarité entre les isomères du chromophore.

IV-1.3. Influence de la longueur de la chaîne aliphatique permettant le greffage du chromophore sur le photo-contrôle de la mouillabilité

Siewierski et coll.¹⁶ semblent montrer que plus la chaîne aliphatique permettant le greffage du composé azoïque de *type azobenzène* est grande plus la variation de la mouillabilité est importante (Tableau IV-2). Or, nous avons montré précédemment que la longueur de cette chaîne avait très peu d'influence sur la polarité de la molécule.

Ainsi, nous pouvons supposer, comme Ulman²³, qu'une chaîne alkyle plus longue permet une auto-organisation plus importante des molécules de silane en privilégiant les interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyle. Ainsi, si on améliore la compacité de la couche et si on accepte l'hypothèse de l'influence de l'organisation de la couche de chromophores sur la variation de la polarité de la surface, la variation de la mouillabilité devrait être plus grande.

Ainsi, la structure du silane qui constitue la première couche sur laquelle est greffée la couche de chromophore peut influencer l'amplitude de la variation de mouillabilité de la surface lorsqu'il a une influence sur la compacité de la couche.

Cependant, les résultats obtenus, dans le cadre de notre étude, sur la surface greffée par le ABOH montrent que l'on peut obtenir une couche compacte de chromophores sans utiliser de chaîne alkyle longue. Dans ce cas, le mode de greffage de la première couche de

silane est particulièrement important à maîtriser car il prédéterminera la qualité de greffage et de compacité de la couche de chromophore.

IV-1.4. Influence de la nature du chromophore sur le photo-contrôle de la mouillabilité

A notre connaissance, toutes les équipes de recherche ayant cherché à obtenir des surfaces silicium à mouillabilité photo-contrôlable ont utilisé des composés azoïques de *type azobenzène*. En revanche, l'absence de travaux sur le greffage en surface de composés azoïques de *type push-pull* rend difficile l'analyse des résultats obtenus avec la surface greffée par le DR1-silane. L'absence de variation de mouillabilité obtenue pour cette surface ne peut donc pour l'instant être attribuée qu'à une trop faible compacité de la couche de chromophore. Néanmoins il serait envisageable d'étudier l'influence réelle du type de chromophore en élaborant une surface greffée par une couche compacte de molécules de *type push-pull*.

IV-1.5. Conclusion

L'ensemble de nos travaux visant à élaborer des surfaces silicium à mouillabilité photo-contrôlable a permis de montrer l'importance de deux paramètres clés : la compacité de la couche de chromophores et la structure chimique du chromophore.

La compacité de la couche de chromophore est contrôlée par une optimisation de la stratégie de préparation de la surface puisque le choix des réactifs (longueur de chaîne du silane) ainsi que la méthode de greffage de la couche de chromophore (préparation d'un azosilane ou silanisation préalable suivie du greffage du chromophore) vont influencer directement la compacité de la couche de chromophore.

La structure chimique du chromophore détermine la différence de polarité entre les isomères de la molécule. Ce qui influence la variation de la mouillabilité de la surface lors de l'irradiation. L'effet de la structure est difficilement prévisible puisque la différence de polarité entre les isomères du chromophore ne peut être mesurée qu'une fois le chromophore greffé.¹⁹ Cependant, nous avons montré qu'une substitution du composé azoïque par une chaîne alkyle (C₅H₁₁) permettait un accroissement de l'amplitude de la variation de la mouillabilité.

IV-2 Surfaces polymère à mouillabilité photo-contrôlable

Les études réalisées sur les surfaces polymère ont montré des différences de comportements entre les matériaux pour lesquels les chromophores sont uniquement greffés

sur la surface et ceux pour lesquels des chromophores sont également présents dans le cœur du matériau polymère. En effet, une variation de la mouillabilité de la surface n'a été observée qu'avec les matériaux pour lesquels des composés azoïques ont diffusés dans le cœur du matériau (Tableau IV-4).

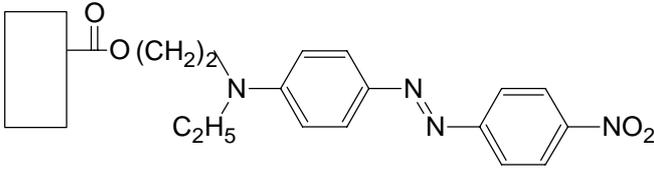
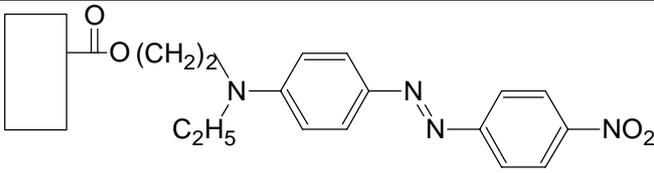
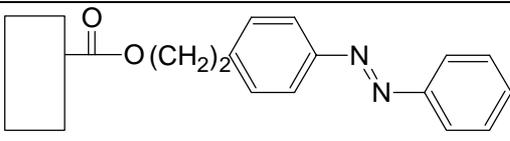
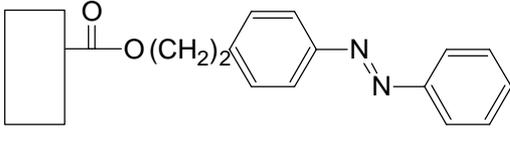
	Structure chimique du composé azoïque greffé sur la surface polymère	$\theta_{\text{trans}} - \theta_{\text{cis}}$ (eau)	Diffusion des composés azoïques
DO3 extrait		0°	Non
DO3 non extrait		45°	Oui
ABCOCI extrait		0°	Non
ABCOCI non extrait		-7°	Oui

Tableau IV-4 : Résultats expérimentaux obtenus dans notre étude

L'influence sur la variation de la mouillabilité de la surface des composés azoïques greffés sur la surface polymère diffère et donc différente de celle des composés présents dans le cœur du matériau. Cette différence demande à être étudiée en s'appuyant sur des résultats déjà publiés dans la littérature.

Parmi les équipes de recherche qui ont travaillé sur la synthèse de surface à mouillabilité photo-contrôlable à base de composés azoïques, les travaux de Ishihara et coll.^{24,25}, Sarkar et coll.^{26,27} et Feng et coll.²⁸ sont utilisés dans cette discussion. Le choix de ces travaux tient au fait qu'ils constituent les avancées les plus récentes dans le domaine du photo-contrôle de la mouillabilité des surfaces polymère.

Les résultats obtenus par ces équipes sont résumés dans le Tableau IV-5. Ce tableau présente tout d'abord la structure chimique des chromophores greffés sur la surface polymère, puis la variation de la mouillabilité observée avec l'eau. Nous avons ajouté une indication qui permet de savoir si des composés azoïques sont présents ou non dans le cœur du matériau polymère.

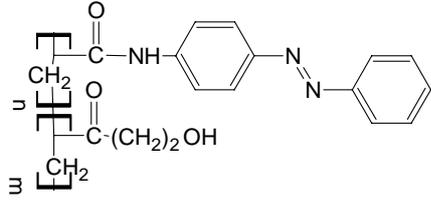
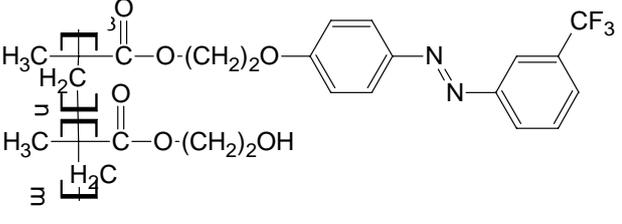
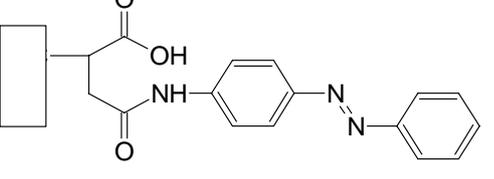
Structure chimique du composé azoïque greffé	$\theta_{\text{trans}}-\theta_{\text{cis}}$ (eau)	Azo dans le cœur du matériau ?	Références
	11°	Oui	24
	11°	Oui	28
	8°	Oui	26

Tableau IV-5 : Résultats expérimentaux obtenus dans la littérature

IV-2.1. Influence de l'orientation des chromophores

L'étude réalisée précédemment sur les surfaces siliciées a montré que les chromophores greffés à la surface du silicium doivent être organisés et posséder une orientation commune pour permettre une variation significative de la mouillabilité de la surface.

Dans le cas des matériaux polymère, en l'absence de champ électrique extérieur²² ou de lumière polarisée²⁹, les chromophores ne possèdent pas d'orientation commune. En effet, que les chromophores soient greffés uniquement sur la surface ou qu'ils soient présents au

cœur du matériau sous la forme d'un azo-polymère ou de molécules diffusées, la morphologie intrinsèque des matériaux polymère ne permet pas une orientation naturelle des chromophores.³⁰

Par conséquent et comme nous l'avons montré pour les surfaces silicium, l'absence d'une orientation commune des chromophores ne permet pas une variation de la polarité de la surface¹⁹ suffisante pour observer une modification de la mouillabilité de la surface.

Cette hypothèse permet donc d'expliquer les résultats observés sur les surfaces polymère greffées par le DO3 et le ABCOCl et extraites Soxhlet. En effet, dans les deux types d'échantillon les chromophores ne sont présents que sur la surface puisque les chromophores présents initialement dans le cœur du matériau ont été éliminés par l'extraction Soxhlet. L'absence d'orientation privilégiée des chromophores greffées sur la surface explique l'absence de variation de la mouillabilité du matériau sous irradiation.

Ainsi, l'absence d'organisation des chromophores sur la surface polymère permet d'expliquer les résultats expérimentaux observés pour les surfaces polymère qui ont été extraites Soxhlet. En revanche, elle n'explique pas pourquoi une variation de la mouillabilité en fonction de l'irradiation est observée avec les surfaces non extraites Soxhlet et les matériaux présentés dans le Tableau IV-4.

IV-2.2. Influence des composés azoïques présents dans le cœur du matériau polymère

Dans le cas des films polymère greffés en surface par le DO3 et le ABCOCl et non extraits et pour lesquels des chromophores sont présents dans le cœur du matériau, nous avons observé une variation de la mouillabilité. Compte tenu des valeurs mesurées, les composés azoïques présents dans le cœur du matériau ont dû influencer les propriétés de la surface polymère. En effet, nous avons montré précédemment que la variation de la mouillabilité ne pouvait être due, du fait de l'absence d'une orientation commune des chromophores, à un changement de polarité de la surface lors de l'isomérisation des chromophores. Les variations de mouillabilité observées ont donc une autre origine.

L'observation d'une modification réversible de la morphologie de la surface lors de l'irradiation de la surface greffée par le DO3 et non extraite, ajoutée au fait que la mouillabilité d'une surface peut être influencée par la morphologie de la surface^{31,32}, a permis de supposer que la variation de mouillabilité observée ($\theta_{\text{trans}} - \theta_{\text{cis}} = 45^\circ$) était principalement due à la modification de la structure de la surface lors de l'irradiation.

Récemment, les travaux de Feng et coll.²⁸ ont permis de révéler les effets de l'isomérisation de composés azoïques sur la morphologie d'une surface polymère. En effet,

une étude en microscopie à force atomique (AFM) a montré qu'après une irradiation UV, la morphologie du film était modifiée. L'apparition sur la surface du film, de grains et de trous, dont les diamètres respectifs sont de l'ordre de 50 nm a été attribuée à l'isomérisation *trans*→*cis* des composés de type *azobenzène* présents dans le matériau. En effet, l'isomère *cis* possédant un volume moléculaire plus important que celui de l'isomère *trans*^{33,34}, l'isomérisation *trans*→*cis* va entraîner une modification de son environnement. De nombreuses équipes de recherche utilisent d'ailleurs la capacité des composés azoïques à modifier la structure de leur environnement pour créer par exemple des réseaux de diffraction sur la surface d'un film polymère (Cf. Partie bibliographique).³⁵⁻³⁸

Feng et coll.²⁸ montrent également que la variation de morphologie de la surface est réversible puisque une irradiation dans le domaine visible, et donc une isomérisation *cis*→*trans* des composés azoïques de type *azobenzène*, entraîne la disparition des grains et des trous formés lors de l'irradiation UV.

Dans le cadre de nos études, les variations réversibles de mouillabilité observées sous irradiation pour les surfaces polymère dans lesquelles des composés azoïques sont présents dans le cœur du matériau, peuvent donc s'expliquer simplement par la modification réversible de la morphologie de la surface due à l'isomérisation des composés azoïques présents dans le cœur du matériau.

Les résultats apparemment contradictoires obtenus avec la surface polymère greffée par le DO3 et non extraite Soxhlet trouvent alors une explication. En effet, pour cette surface, une diminution de la valeur des angles de contact avec l'eau était observée lors d'une irradiation dans le domaine visible. Or, il a été montré que l'irradiation dans le domaine visible des composés DO3 diffusé dans le film polymère conduit à l'isomérisation *trans*→*cis* des composés. La polarité de l'isomère *cis* étant inférieure à celle de l'isomère *trans*²², la valeur des angles de contact avec l'eau devrait augmenter et non diminuer comme il a été observé. Une modification de la morphologie de la surface sous irradiation permet maintenant d'expliquer la variation de rugosité et par conséquent le sens inattendu de la variation de la mouillabilité.

Il est intéressant de remarquer que la plupart des équipes de recherche (Tableau IV-4) ont, jusqu'à aujourd'hui, synthétisé leur surfaces en utilisant un copolymère contenant un groupement azoïque en groupe pendent.^{24,25,28,39} Pour l'ensemble de ces matériaux, les composés azoïques ne sont pas uniquement présents à la surface du matériau mais également dans son cœur. L'élaboration de ces matériaux ne permettant pas l'orientation des

chromophores présents en surface, on peut supposer que les variations de mouillabilité observées sur ces surfaces sont dues, elles aussi, à une modification réversible de la rugosité de la surface.

IV-2.3. Influence du type de composé azoïque

La comparaison des résultats obtenus par Ishihara et coll.²⁴ avec ceux de Feng et coll.²⁸ montre que le *type* de composé azoïque ne semble pas avoir d'importance sur l'intensité de la variation de la mouillabilité lorsque l'échantillon est soumis à une irradiation (Tableau IV-4). En effet, Ishihara et coll.²⁴ utilisent un copolymère dont le groupe azoïque est de *type amino-azobenzène* alors que Feng et coll.²⁸ synthétisent un copolymère contenant un composé de *type azobenzène* et ils obtiennent une variation de la valeur des angles de contact identique ($\Delta\theta=11^\circ$).

Ces résultats semblent montrer que la modification de la polarité de surface a peu d'influence sur les variations de mouillabilité comparée à la modification de la morphologie de la surface. La modification de la morphologie de la surface serait provoquée par une différence de volume moléculaire entre la forme *cis* et la forme *trans* des chromophores. Par conséquent, pour des composés de tailles similaires, comme c'est le cas pour les travaux précédemment cités, cette différence reste négligeable et les variations de morphologie de surface seront donc comme la variation de mouillabilité du même ordre de grandeur.

Par conséquent et compte tenu des différences de contraste observées entre les valeurs des angles de contact mesurées avant et après irradiation sur la surface greffée par le DO3 et non extraite ($\Delta\theta=45^\circ$) et celle greffée par le ABCOCl et non extraite ($\Delta\theta=7^\circ$), nous pouvons directement attribuer ce résultat à une variation du volume moléculaire plus important lors de l'isomérisation des molécules de DO3 due à la présence d'un substituant supplémentaire par rapport à la molécule de ABCOCl. Cette hypothèse a été confirmée par une observation sous microscope optique car aucune modification de la morphologie de la surface n'est observée lors de l'irradiation d'un échantillon greffé par le ABCOCl et non extrait.

IV-2.4. Conclusion

L'ensemble de nos études réalisé sur les surfaces polymère a montré que l'isomérisation des composés azoïques greffés sur la surface du film polymère n'a pas ou très peu d'influence sur les variations de la mouillabilité du matériau. L'absence d'une orientation privilégiée des chromophores due à la structure intrinsèque de la surface polymère a été jugée responsable de ces résultats.

Les variations des angles de contact observées sur les surfaces polymère contenant des composés azoïques ont alors été attribuées à l'isomérisation des chromophores présents dans le cœur du matériau. Cette isomérisation entraîne, de part la variation de volume moléculaire entre la forme *trans* et la forme *cis* du chromophore, une modification réversible de la morphologie de la surface ; celle-ci est jugée responsable des variations de mouillabilité alors observées.

Ainsi, d'après cette étude, l'obtention d'une surface polymère à mouillabilité photo-contrôlable ne nécessiterait pas le greffage de composés azoïques sur la surface du matériau. En revanche, l'introduction de chromophores dont la différence de volume moléculaire entre les formes *cis* et *trans* est importante doit engendrer une variation importante de la mouillabilité de la surface lorsque le matériau est soumis à une irradiation.

Bibliographie

- ¹ Ekhoﬀ, J. A.; Farrox, M. J.; Walba, D. M.; Rowlen, K. L. *Talanta* **2003**, *60*, 801-808.
- ² Kawanishi, Y.; Tamaki, T.; Sakuragi, M.; Seki, T.; Suzuki, Y. *Langmuir* **1992**, *8*, 2601.
- ³ Liu, N.; Yu, K.; Smarsly, B.; Dunphy, D. R.; Jiang, Y.-B.; Brinker, C. J. *J. Am. Chem. Soc. Comm.* **2002**, *124*, 14540-14541.
- ⁴ Matsumoto, M.; Terretaz, S.; Tachibana, H. *Adv. Coll. Interf. Sci.* **2000**, *87*, 147-164.
- ⁵ Moreau, J. J. E.; Vellutini, L.; Wong Chi Man, M.; Bied, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1509.
- ⁶ Mouanda, B.; Viel, P.; Blanche, C. *Thin Solid Films* **1998**, *323*, 42-52.
- ⁷ Sekkat, Z.; Wood, J.; Geerts, Y.; Knoll, W. *Langmuir* **1995**, *11*, 2856-2859.
- ⁸ Sekkat, Z.; Wood, J.; Knoll, W. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17226-17234.
- ⁹ Sekkat, Z.; Wood, J.; Geerts, Y.; Knoll, W. *Langmuir* **1996**, *12*, 2976-2980.
- ¹⁰ Sekkat, Z.; Wood, J.; Geerts, Y.; Knoll, W. *Langmuir* **1996**, *12*, 2976-2980.
- ¹¹ van der Boom, M. E.; Richter, A. G.; Malinsky, J. E.; Lee, P. A.; Armstrong, N. R.; Dutta, P.; Marks, T. J. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 15-17.
- ¹² van der Boom, M. E.; Zhu, P.; Evmenenko, G.; Malinsky, J. E.; Lin, W.; Dutta, P.; Marks, T. J. *Langmuir* **2002**, *18*, 3704-3707.
- ¹³ van der Boom, M. E.; Evmenenko, G.; Yu, C.; Dutta, P.; Marks, T. J. *Langmuir* **2003**, *19*, 10531-10537.
- ¹⁴ Evmenenko, G.; van der Boom, M. E.; Kmetko, J.; Dugan, S. W.; Marks, T. J.; Dutta, P. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6722-6727.
- ¹⁵ Chaput, F.; Riehl, D.; Lévy, Y.; Boilot, J.-P. *Chem. Mater. (Communications)* **1993**, *5*, 589-591.
- ¹⁶ Siewierski, L. M.; Brittain, W. J.; Petrash, S.; Foster, M. D. *Langmuir* **1996**, *12*, 5838-5844.
- ¹⁷ Ichimura, K.; Oh, S.-K.; Nakagawa, M. *Science* **2000**, *288*, 1624-1626.
- ¹⁸ Hamelmann, F.; Heinzmann, U.; Siemeling, U.; Bretthauer, F.; Vor der Brüggén, J. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *222*, 1-5.
- ¹⁹ Stiller, B.; Knochenhauer, G.; Markava, E.; Gustina, D.; Muzikante, I.; Karageorgiev, P.; Brehmer, L. *Materials Science and Engineering C* **1999**, *8-9*, 385-359.
- ²⁰ Fowkes, F. M. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2538-2541.
- ²¹ Ichimura, K.; Suzuki, Y.; Seki, T.; Hosoki, A.; Aoki, K. *Langmuir* **1988**, *4*, 1214-1216.

- ²² Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817.
- ²³ Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533-1554.
- ²⁴ Ishihara, K.; Hamada, N.; Kato, S.; Shinohara, I. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1983**, *21*, 1551.
- ²⁵ Ishihara, K.; Okazaki, A.; Negishi, N.; Shinohara, I.; Kataoka, K.; Sakurai, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 239.
- ²⁶ Sarkar, N.; Bhattacharjee, S.; Sivaram, S. *Langmuir* **1997**, *13*, 4142-4149.
- ²⁷ Sarkar, N.; Sarkar, A.; Sivaram, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 2923.
- ²⁸ Feng, C. L.; Zhang, Y. J.; Jin, J.; Song, Y. L.; Xie, L. Y.; Qu, G. R.; Jiang, L.; Zhu, D. B. *Langmuir* **2001**, *17*, 4593-4597.
- ²⁹ Hore, D. K.; Natanshon, A.; Rochon, P. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 2197.
- ³⁰ Chan, C.-M. *Polymer surface modification and characterization*; Hanser/Gardner Publications, Inc.: Cincinnati, 1994.
- ³¹ Patankar, N. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 1249-1253.
- ³² He, B.; Patankar, N. A.; Lee, J. *Langmuir* **2003**, *19*, 4999-5003.
- ³³ Naito, T.; Horie, K.; Mita, I. *Polym. J.* **1991**, *23*, 809.
- ³⁴ Tawa, K.; Kamada, K.; Sakaguchi, T.; Ohta, K. *Polymer* **2000**, *41*, 3235-3242.
- ³⁵ Lagugné Labarthe, F.; Bruneel, J. L.; Rodriguez, V.; Sourisseau, C. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *108*, 6949-6960.
- ³⁶ Sek, D.; Schab-Balcerzak, E.; Solyga, M.; Miniewicz, A. *Synt. Met.* **2002**, *127*, 89.
- ³⁷ Ono, H.; Kowatari, N.; Kawatsuki, N. *Opt. Mat.* **2001**, *17*, 387.
- ³⁸ Sanchez, C.; Alcalá, R.; Hvilsted, S.; Ramanujam, P. S. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 1440-1442.
- ³⁹ Möller, G.; Harke, M.; Motschmann, H.; Prescher, D. *Langmuir* **1998**, *14*, 4955-4957.

Conclusion générale

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre de recherches sur les surfaces à propriétés spécifiques a porté sur le concept de l'élaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable. Le principe repose sur la création d'une couche de molécules à transition photo-induite modifiant l'état de polarisation de la surface. Pour atteindre cet objectif et compte tenu des applications potentielles, nous avons orienté nos investigations vers deux types de support : les surfaces polymère et les surfaces silicium.

La méthode d'élaboration sur surfaces polymère a consisté à fonctionnaliser la surface d'un film commercial de polypropylène par un traitement plasma CO₂. La concentration surfacique des fonctions chimiques introduite sur la surface du film polymère a été déterminée en combinant, pour la première fois, les résultats de la spectroscopie des photo-électrons X (XPS) et ceux d'un dosage fluorimétrique des fonctions acide réalisé à l'aide d'un spectromètre Raman. La haute sensibilité du spectromètre permettant la détection de très faibles concentrations ($[c] < 10^{-9} \text{M}$), son utilisation constitue une nouvelle méthode de titration par fluorescence de fonctions chimiques présentes en faible concentration.

Le greffage de deux chromophores, l'un de *type push-pull* et l'autre de *type azobenzène* a ensuite été réalisé par voie chimique. La voie d'élaboration utilisée permet, pour la première fois à notre connaissance, le greffage des chromophores uniquement sur l'extrême surface du matériau. Elle doit ainsi permettre le greffage de chromophores sur de nombreux matériaux polyoléfine commerciaux sans pour autant modifier leurs propriétés de cœur et ainsi permettre un élargissement du champ d'application des matériaux polymère associés à des composés azoïques

Nous avons observé que le photo-contrôle de la mouillabilité de ces surfaces n'était envisageable que pour des matériaux pour lesquels des chromophores étaient présents dans le cœur du matériau. Nos résultats ont permis d'attribuer les variations réversibles de la mouillabilité des matériaux non pas à une modification de la polarité de la surface due à l'isomérisation des chromophores greffés sur la surface du film polymère, mais à une variation réversible de la morphologie de la surface due à l'isomérisation des composés azoïques diffusés dans le matériau.

Dans l'objectif d'applications en microfluidique et afin d'avoir une meilleure compréhension des paramètres influençant le photo-contrôle de la mouillabilité, nous avons mis en place plusieurs voies de préparation pour permettre le greffage d'une couche moléculaire de chromophores sur la surface silicium.

Une première méthode a consisté à modifier par plasma CO₂ une couche d'OTS sur une surface silicium. Il a été démontré que la fonctionnalisation de la couche de silane par le

plasma était effective sans que la dégradation de la couche soit significative. En revanche, bien que le greffage d'une deuxième couche d'OTS ait été effectué sur la couche d'OTS fonctionnalisée par plasma, les tentatives de greffage des chromophores en couche homogène sont restées infructueuses. Ce résultat a été attribué à une trop faible concentration en sites réactifs sur la couche d'OTS fonctionnalisée par plasma. Nous n'avons donc pas retenu cette voie de préparation. Elle offre cependant des perspectives très intéressantes pour la fonctionnalisation des couches auto-assemblées sur silicium. Dans l'avenir, les paramètres plasma devront être améliorés pour permettre l'introduction sur l'extrémité de la couche d'OTS, d'une plus grande quantité de sites réactifs tout en limitant la dégradation du matériau. De plus, la possibilité d'un changement de la nature du gaz plasmagène permet l'introduction sur l'extrémité de la couche d'OTS d'une grande variété de fonctions chimiques, ce qui n'est pas le cas avec les méthodes actuellement employée pour fonctionnaliser les couches d'OTS.

Une deuxième voie de préparation de surface siliciée à mouillabilité photo-contrôlable a consisté à synthétiser un azo-silane puis à le greffer sur la surface du silicium. Nous avons montré que le greffage du chromophore était effectif sans toutefois que la couche formée soit compacte. Bien que nous ayons montré que la photo-isomérisation du chromophore existait en solution, aucune variation de la mouillabilité de la surface du matériau n'a cependant été observée. Ce résultat est attribué à la faible organisation de la couche de chromophore en surface.

Une troisième voie de préparation consistant à silaniser préalablement la surface silicium et à réaliser le greffage d'un chromophore de *type azobenzène* a aussi été explorée. Nous avons montré que la couche de chromophore greffée sur la surface silicium était compacte et l'étude de sa mouillabilité sous irradiation a clairement montré une variation réversible et photo-contrôlable de 7° pour l'eau et de 5° pour l'huile.

L'ensemble de nos travaux ajouté à l'analyse des résultats tirés de la littérature a permis de contribuer à une meilleure compréhension des paramètres pouvant influencer le photo-contrôle de la mouillabilité de surface de matériaux.

Ainsi, pour les surfaces siliciées, le choix du chromophore est important car pour bénéficier d'une grande variation de mouillabilité, la surface doit être composée de chromophores dont les isomères possèdent une forte différence de moment dipolaire. Un autre paramètre important semble être la compacité de la couche de chromophore greffée sur la surface silicium car plus cette couche est compacte, plus la variation de mouillabilité observée est importante.

En ce qui concerne les surfaces polymère, il a été montré que la variation de la mouillabilité de la surface n'est due qu'à une modification réversible de la morphologie de la surface causée par l'isomérisation des composés azoïques présents dans le cœur du matériau. Ainsi, il semble que le paramètre essentiel qui puisse influencer la variation de mouillabilité de la surface soit la différence de volume moléculaire entre les deux isomères du chromophore.

Partie Expérimentale

I- Synthèse organique

I-1 Surfaces polymère

I-1.1 Fixation du DO3

Le film polymère traité plasma est placé dans un tube fermé contenant du chlorure de pivaloyle (1,2 mL), du toluène anhydre (5 mL) ainsi que de la triéthylamine (1,4 mL) utilisée comme capteur de HCl. Pendant la réaction, la solution est agitée et conservée à -5°C pendant 3 heures. Le substrat est ensuite rapidement rincé avec du toluène anhydre et est placé dans un tube fermé contenant une solution de DO3 (0,05g) dans du toluène anhydre (10 mL) pendant 15 heures.

L'extraction Soxhlet est réalisée dans l'acétone bouillant pendant une durée de 3 heures.

I-1.2 Fixation du ABCOCl

Le film polymère traité plasma est placé dans un tube fermé contenant 10 mg de ABCOCl en solution dans 15 mL de pyridine. Durant la réaction, la solution est agitée et chauffée à 50°C par un bain d'huile pendant 24 heures.

L'extraction Soxhlet est réalisée dans l'acétone bouillant pendant une durée de 3 heures.

I-2 Surfaces siliciées

I-2.1 Synthèse du DR1-silane

Le DR1 (1g) est introduit dans un ballon de 100 mL contenant quelques grains d'hexahydrate de dibutylétain, le tout étant maintenu sous une atmosphère d'argon. Le dioxane anhydre (30 mL) est introduit dans le ballon à travers un septum à l'aide d'une seringue. 0,4 mL de triéthylamine (99,9%) et 0,75 mL de TESPI sont ensuite prélevés à l'aide d'une seringue et sont introduits dans le ballon. L'ensemble est porté à reflux pendant 4 heures.

Une fois la réaction achevée, le dioxane anhydre et la triéthylamine sont éliminés à l'aide d'un rotavapor. La pâte rougeâtre récupérée est recristalliser dans un mélange (1/10) éther/cyclohexane. L'ensemble est ensuite filtré sur Buchner et lavé au cyclohexane froid.

I-2.2 Synthèse du ABOH

14,8 g de Ph-CH₂-CH₂-OH et 9,8 g de Ph-NO sont introduit dans un ballon contenant 100 mL d'éthanol pur et agité pendant 15 minutes. 10 mL d'acide acétique glacial est ensuite ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition. L'ensemble est ensuite porté à reflux pendant 2 heures. Une fois le mélange revenu à température ambiante, il est versé dans un bécher contenant 1L d'eau Ultrapure. Le mélange est filtré sur Buchner et on obtient un solide orange. Le solide est recristallisé dans un mélange eau/éthanol (3/2) puis est à nouveau filtrer sur Buchner. Le solide obtenu est rincé à l'eau ultrapure jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soit plus colorée.

I-2.3 Greffage du ABOH sur la surface siliciée silanisée par le TESPI

L'échantillon silanisé par le TESPI (Cf. Chapitre III) est placé dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant et d'une circulation d'Argon. Une solution composé de ABOH ($5 \cdot 10^{-3}$ g), de quelques grains d'hexahydrate de dibutylétain et de 0,2 mL de triéthylamine dans le dioxane anhydre (10mL) est introduite à travers un septum à l'aide d'une seringue.

La réaction est alors réalisée à reflux pendant 15 heures. En fin de réaction le substrat est rincé à l'éthanol dans un bain à ultrasons.

II- Appareillage à plasma froids

On qualifie de « hors-équilibre » ou « de froids » les plasmas dans lesquels les différentes particules (électrons, ions, atomes, molécules) ont des énergies moyennes très différentes. Par exemple, dans des conditions typiques d'applications des plasmas froids l'énergie moyenne des électrons peut être de plusieurs eV, tandis que la température du gaz ne dépasse pas quelques centaines de degrés Kelvin.

L'appareillage à plasma froid utilisé dans cette étude (Laboratoire PCI) est un prototype mis au point au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas de l'Université d'Orsay (Figure 1).

Cet équipement est composé de trois parties principales : le système d'excitation, le réacteur et le groupe de pompage.

Le système d'excitation

Il existe une grande variété de méthodes de « chauffage » des électrons dans un plasma hors-équilibre, à l'aide de sources continues, radiofréquence, microonde, à confinement magnétique etc... C'est cette variété des méthodes de génération du plasma et de dépôt de l'énergie électronique dans le milieu qui confère aux plasmas hors-équilibre une grande richesse à la fois au niveau de la physique et des applications. Le générateur utilisé dans notre laboratoire est un modèle SAIREM délivrant une puissance s'échelonnant entre 0 et 250 Watts et une onde électromagnétique de fréquence micro-onde 433 MHz.

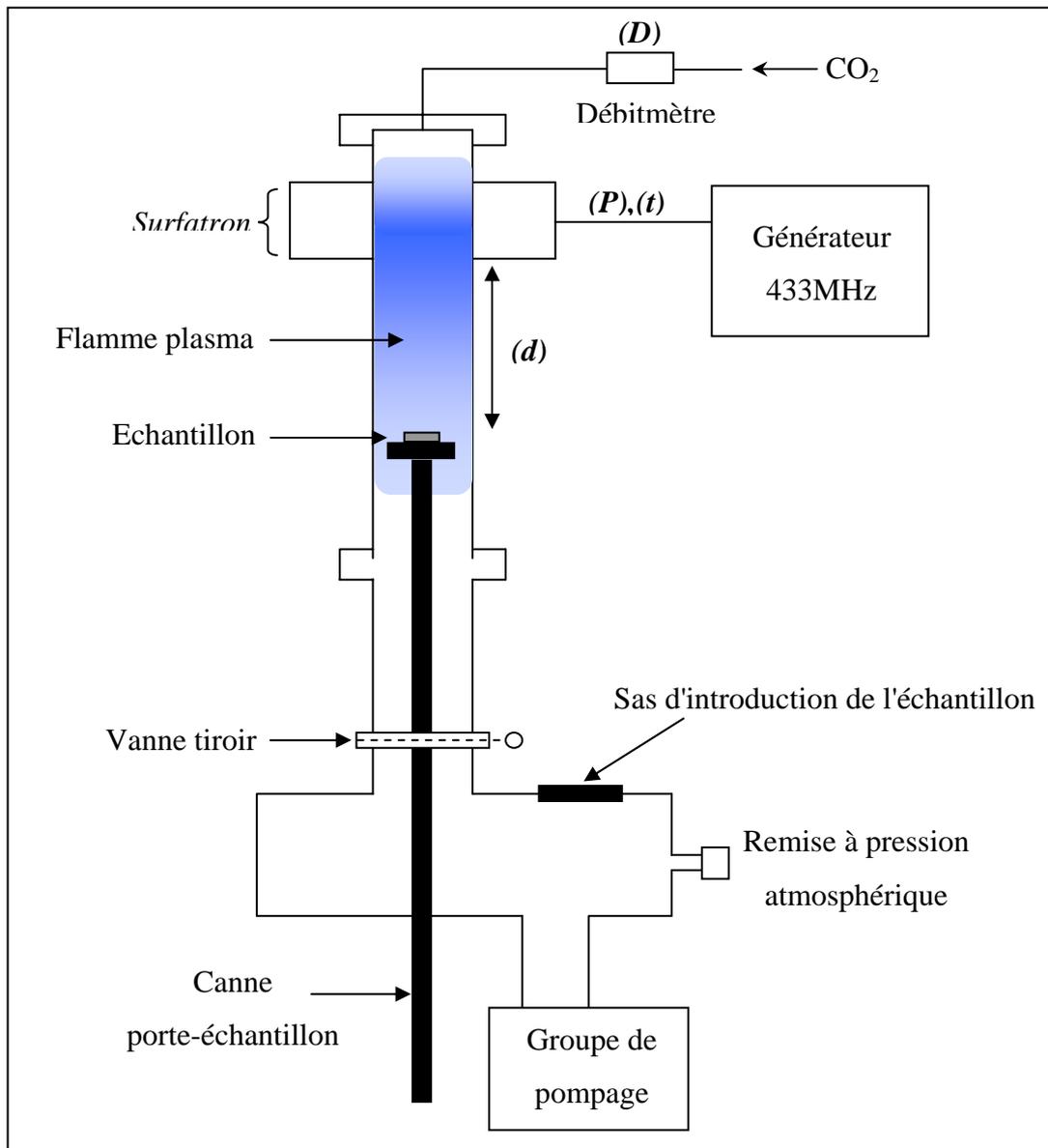


Figure 1 : Représentation schématique de l'appareillage à plasma froid utilisé dans cette étude

La puissance incidente (P_i) et la puissance réfléchie (P_r) sont mesurées à l'aide d'un Wattmètre (Hewlett Packard N°435B), l'impédance étant ajustée de manière à ce que la puissance réfléchie soit nulle. Le transfert d'énergie s'effectue par l'intermédiaire d'un guide d'onde de type surfatron.

Le réacteur

Le réacteur est un cylindre en quartz de 500 mm de longueur, de diamètre interne de 76 mm et de 4 mm d'épaisseur. Il est muni à sa base de deux fenêtres optiques dont une est employée pour les analyses par spectroscopie d'émission optique. Le réacteur est installé sur un sas permettant l'introduction de l'échantillon et le contrôle de l'atmosphère lors de sa remise à pression atmosphérique consécutivement au traitement. Le porte-échantillon peut être placé, soit dans le plasma, soit en dehors de ce dernier. La distance séparant le substrat de la base du surfatron est notée d .

Le groupe de pompage

Le système de pompage est constitué d'une pompe primaire (CIT-ALCATEL N°2012) et d'une pompe à diffusion (CIT-ALCATEL Crystal). La pression P est mesurée au moyen de jauges Penning et Pirani. Le flux de gaz D est contrôlé par un régulateur de débit massique MKS N°1259 B. Le débit de gaz est exprimé en sccm ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) pour des conditions standard de pression et de température. Le débit et la pression sont des paramètres liés : la pression varie avec le flux en raison d'un pompage constant. Seul le débit est indiqué car sa mesure est plus précise que celle de la pression.

Cinq paramètres conditionnent la modification superficielle d'un matériau exposé au plasma : la puissance d'excitation (P en watt), la durée du traitement (t en seconde), la nature et le débit du gaz (D en sccm) et la distance échantillon-surfatron (d en cm).

III- Techniques d'analyse de surface

III-1 Mesure des angles de contact

Très peu de techniques expérimentales permettent l'analyse de l'extrême surface (sur quelques Å) des matériaux solides. Parmi ces techniques, la mesure des angles de contact est une des techniques les plus sensibles mais également la plus simple et la moins coûteuse à mettre en œuvre.

Bien que les résultats soient dépendants de nombreux paramètres, une analyse simple des résultats est possible et permet d'accéder aux énergies de surface de nombreux matériaux.

III-1.1 Principe

L'énergie de surface γ d'un solide est définie comme la variation d'enthalpie libre (G) nécessaire pour accroître l'aire de la surface (A) de δA :

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{T,P,n}$$

Dans le cas des solides, il n'y a pas de méthode directe de mesure de l'énergie de surface γ_s . Pour la déterminer, on utilise une méthode indirecte : la mesure des angles de contact.

La mesure des angles de contact se base sur l'existence d'une ligne (la ligne triple) pour laquelle trois phases : liquide, solide et vapeur sont en contact (Figure 2).

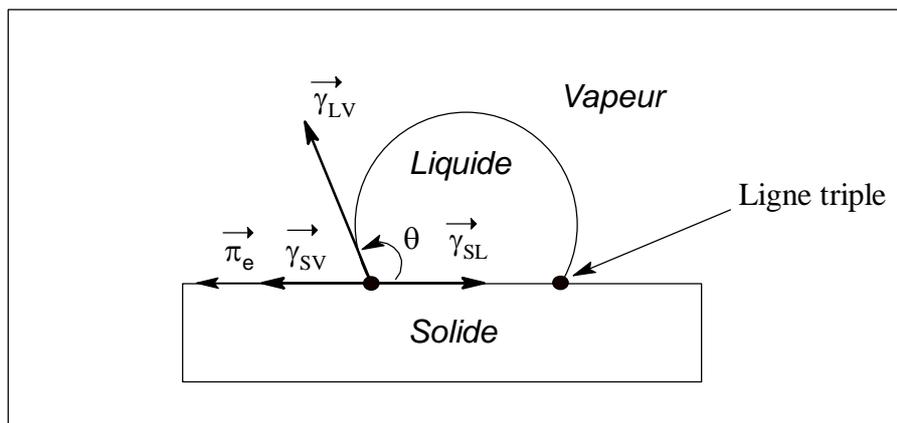


Figure 2 : Equilibre d'une goutte de liquide posée sur une surface solide

Sur cette ligne, les trois phases sont en équilibre si bien que la somme des tensions interfaciales est nulle et on obtient, après projection, la relation :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \times \cos\theta \quad (1)$$

avec,

γ_{LV} la tension superficielle du liquide en équilibre avec sa vapeur,

γ_{SV} l'énergie libre de surface du solide en équilibre avec la vapeur de liquide,

γ_{SL} l'énergie interfaciale entre le solide et le liquide,

θ l'angle de contact.

Cette relation est l'équation d'Young et sa validité requiert les conditions suivantes¹ :

- l'équilibre thermodynamique est effectivement atteint,
- la surface du solide est lisse, rigide, uniforme et homogène,
- il n'y a pas de réorganisation conformationnelle de la surface en contact avec le liquide,
- l'énergie de surface du liquide est constante et connue avec précision,
- il n'y a pas d'interaction "parasite" entre solide et liquide (gonflement, extraction).

Bangham et Razouk² ont remarqué que la vapeur du liquide est souvent adsorbée en surface du solide, ce qui diminue l'énergie de surface de ce dernier, la différence s'appelle la pression d'étalement (π_e).

$$\gamma_{sv} = \gamma_s^0 - \pi_e \quad (2)$$

avec,

γ_s^0 : énergie de surface du solide dans le vide,

π_e : pression d'étalement de la vapeur à la surface du solide.

Dans le cas où $\theta > 10^\circ$, π_e est négligeable. Le terme γ_{sv} peut donc être remplacé par γ_s^0 qui est une propriété intrinsèque du solide.

La relation de Dupré³ permet de relier le travail d'adhésion W_{SL} , défini comme le travail nécessaire à la séparation liquide-solide pour créer deux nouvelles surfaces indépendantes (L) et (S), à l'énergie interfaciale γ_{SL} :

$$W_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (3)$$

En combinant cette équation avec l'équation d'Young on obtient :

$$W_{SL} = \gamma_L \times (1 + \cos\theta) \quad (4)$$

Les travaux de Fowkes⁴ ont permis de relier le travail d'adhésion W_{SL} aux interactions intermoléculaires qui se produisent à l'interface. Pour cela, il discerne le travail provenant des interactions dispersives qui sont toujours présentes de celui provenant des interactions non dispersives observées lorsque l'un au moins des deux composés est polaire d'où :

$$W_{SL} = W_{SL}^d + W_{SL}^{nd} \quad (5)$$

En combinant cette relation avec celle de Dupré, on obtient la relation suivante :

$$W_{SL} = W_{SL}^d + W_{SL}^{nd} = \gamma_L \times (1 + \cos\theta) \quad (6)$$

La mesure des angles de contact est donc une mesure indirecte des interactions interfaciales qui se produisent entre le liquide et le solide.

Girifalco et Good⁵ ont montré que lorsque deux phases A et B ne sont pas miscibles et qu'elles n'interagissent que via des interactions dispersives alors l'énergie interfaciale obéit à la relation suivante :

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \times (\gamma_A \gamma_B)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Puisque dans ces système seules les interactions dispersives influencent la valeur des angles de contact Fowkes a proposé la relation suivante :⁴

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \times (\gamma_A^d \gamma_B^d)^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

En associant cette relation avec l'équation d'Young on obtient l'équation de Girifalco-Good-Fowkes-Young :

$$\cos \theta = -1 + \frac{2 \times (\gamma_S^d \times \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}}}{\gamma_L} \quad (9)$$

III.1.2 Définition et détermination de l'hystérèse de mouillage

Dans une situation idéale, une goutte de liquide pur posée sur une surface solide rigide, plane, lisse, homogène et isotrope adopte la forme d'une calotte sphérique à l'équilibre thermodynamique. L'angle de contact θ_0 entre le plan du solide et l'interface liquide-vapeur du liquide est identique quel que soit l'endroit où la mesure est réalisée.

Dans un cas réel, la surface solide n'est pas parfaite et au moins une des conditions précédemment citées pour la validité de l'équation de Young n'est pas respectée. Il en résulte une valeur de l'angle de contact différente de celle obtenue sur une surface respectant les critères de l'équation d'Young.

L'hystérèse est généralement le résultat d'une inhomogénéité de la surface du polymère au contact du liquide mouillant. Celle-ci peut avoir une origine chimique par l'existence de zones composites⁶ ou d'interactions chimiques entre le matériau et le liquide⁷. Enfin, l'hystérèse de mouillage peut aussi avoir une origine physique si la surface du matériau possède une certaine rugosité.^{8,9} Dans ce cas, l'angle de contact mesuré peut être lié à la rugosité de la surface par la relation :

$$\cos\theta = r \times \cos\theta_0$$

avec,

θ l'angle de contact mesuré,

r le facteur de rugosité défini comme le rapport de l'aire réelle sur l'aire apparente,

θ_0 l'angle de contact mesuré sur la surface plane.

III-1.3 Conditions expérimentales

Les méthodes utilisées pour mesurer les angles de contact sont très diverses. Ainsi, il est possible de les déterminer soit, en éclairant avec un laser le ménisque que fait le liquide avec la surface solide, et en mesurant la déflexion du faisceau laser soit, en s'appuyant sur les propriétés optiques d'un coin de liquide, mais la technique la plus simple et la plus répandue consiste en la mesure directe des angles grâce à un goniomètre. C'est ce dernier choix qui a été retenu.

Le dispositif utilisé est un goniomètre RAME-HART modèle 100-00 équipé :

- d'une lunette grossissante 23 fois ou 100 fois,
- d'une micro-seringue SGE 25 μ l (graduation de 0,5 μ l),
- d'un système d'éclairage muni d'un filtre coloré ($\lambda > 650$ nm) afin de ne pas perturber les tests de mouillabilité.

Chaque mesure de mouillage est basée sur un minimum de 3 gouttes différentes d'un volume de 5 μ L en utilisant comme liquide test soit l'eau ultrapure soit l'huile d'olive.

III-2 Spectroscopie Infrarouge

III-2.1 Principe

Dans le cas de la réflexion-absorption spéculaire (RAS), le film polymère est déposé sur une surface réfléchissante, dans notre cas une surface miroir (Figure 3). Le faisceau infrarouge pénètre dans le matériau, une partie se réfléchit (I_1) sur la surface et une autre est transmise. Au cours de la traversée dans le film, elle est partiellement absorbée. A la surface du miroir, la lumière est en partie réfléchie vers le matériau où elle est absorbée au cours de la traversée jusqu'à l'interface film-air où une partie de l'intensité ressort (I_2) tandis que l'autre est à nouveau réfléchie dans le matériau. L'ensemble du processus conduit à une intensité d'absorption très importante.

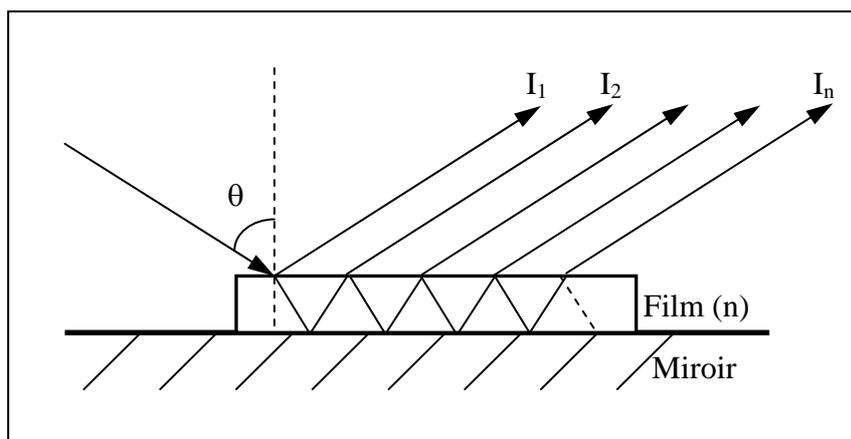


Figure 3 : Trajet lumineux dans le cas de la spectroscopie FTIR-RAS.

III-2.2 Conditions expérimentales

Les spectres FTIR-RAS ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre IFS 66 (Bruker) en utilisant une cellule RAS constituée d'un miroir sur lequel est fixé le film à analyser et fixée sur un support permettant de dévier le faisceau infrarouge incident afin d'effectuer des analyses avec des angles d'incidence compris entre 50 et 85°.

La source infra-rouge est une lampe Globar (moyen IR : 400 à 7000 cm^{-1}). Deux détecteurs sont également disponibles :

- détecteur DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate),
- détecteur MCT (Mercure Cadmium Telluride) haute résolution refroidi à l'azote liquide.

Chaque spectre présenté a été accumulé 1000 fois avec une résolution de 2 cm^{-1} et en employant le détecteur MCT haute résolution. Un angle d'incidence de 65° a été choisi.

III-3 La spectroscopie des photo-électrons X (XPS)

III-3.1 Principe

L'XPS ("X-Ray Photoelectron Spectroscopy") ou ESCA ("Electron Spectroscopy for Chemical Analysis") est une des techniques les plus performantes jusqu'à présent pour la caractérisation de l'extrême couche des surfaces polymères (0,5 à 15 nm).

Le principe de la spectroscopie XPS consiste à d'obtenir des informations sur l'état et l'environnement d'un atome en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques par détection des photoélectrons issus d'un bombardement de rayons X. En tant que technique spectroscopique, elle présente l'avantage d'être peu destructive, sensible et applicable à tout

atome à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La détermination précise des énergies des niveaux électroniques se fait par utilisation de l'effet photoélectrique et la mesure de l'énergie cinétique E_{cin} des électrons émis.

La conservation de l'énergie dans le cas d'un atome libre s'écrit:

$$h\nu = E_{cin} + E_{liaison}$$

avec,

E_{cin} l'énergie cinétique de l'électron éjecté et caractéristique de l'élément analysé,

$E_{liaison}$ l'énergie de liaison de l'électron équivalente au travail de sortie.

Un compteur de photoélectrons permet la détermination de l'intensité et ainsi l'élaboration d'un spectre global.

Sur les spectres XPS, on note la présence de pics de haute énergie ($E_L > 700$ eV) dus à l'excitation des électrons de valence et à l'émission provoquée par les électrons des couches supérieures lors de la relaxation des atomes après photo-ionisation (émission Auger). Ces derniers ne sont pas exploités dans notre étude.

III-3.2 Déconvolution des spectres

Le signal correspondant à un élément est le plus souvent l'enveloppe de la contribution de plusieurs environnements chimiques distincts. Connaissant la position et la largeur théorique de chaque composante, il est possible de décomposer l'ensemble afin de calculer le pourcentage relatif de chaque fonction.

Dans notre étude, la décomposition des pics haute résolution est effectuée par le logiciel Peak Fit (Jandel Scientific, version 4.0) en utilisant une fonction Gaussienne+Lorentzienne de la forme :¹⁰

$$\frac{I(E)}{H} = m \cdot \exp(-4 \ln(2x^2)) + (1-m) / (1+4x^2)$$

avec,

$I(E)$ l'intensité du pic à l'énergie E

H la hauteur du pic

$x = (E - E_0)^2 / (L_{0.5})^2$ avec E_0 l'énergie du maximum du pic et $L_{0.5}$ la largeur à mi-hauteur

m 0.85

La largeur à mi-hauteur étant maintenue inférieure à 1,5, cette décomposition permet d'accéder aux proportions et aux énergies de liaisons des différentes composantes.

III-3.3 Effets de charge

Les photoélectrons sont éjectés continuellement de la surface du matériau. Dans le cas des isolants, un potentiel positif apparaît qui constitue une barrière supplémentaire pour les électrons. Sur les spectres XPS, cet effet correspond à un déplacement de l'ensemble des pics vers les niveaux d'énergie plus élevés. Afin que les travaux menés sur différents matériaux soient exploitables et donc comparés, on prend généralement comme référence la raie des C_{1s} située à 285,0 eV. A partir de cette valeur que l'on considère comme fixe pour tout type de matériau, et de la valeur observée, on peut évaluer le déplacement chimique dû à l'effet de charge. Pour notre étude, ce déplacement est considéré comme constant sur l'ensemble du spectre. Il sera donc applicable aux autres éléments tels que l'azote.

III-3.4 Conditions expérimentales

Les analyses ont été réalisées avec l'appareil LHS 12 (Leybold) du Laboratoire des Couches Minces de l'Institut des Matériaux à l'Université de Nantes (CNRS). La source excitatrice est constituée d'un rayonnement RX correspondant à la raie K α du magnésium, d'énergie 1,2536 keV et d'une puissance de 300 Watts (Pass Energy= 50 eV). Non monochromatisée, elle s'accompagne de raies satellites qui induisent des pics photoélectriques à plus faible énergie de liaison que le pic principal. Un programme de suppression de ces derniers est appliqué lors de l'analyse des pics haute résolution. Le groupe de pompage est constitué de pompes turbomoléculaires et ioniques. La taille des échantillons est de 10 x 13 mm² pour une surface analysée de (1 à 8,5) x (1 à 3) mm². Les mesures peuvent se faire à angle variable ; dans notre cas, l'angle incident du faisceau est fixée à 60° permettant une analyse sur environ 10 nm de profondeur. En effet, la profondeur analysée (δ) est estimée à:

11

$$\delta = 3 * \lambda * \cos \theta$$

avec,

λ le libre parcours moyen inélastique,

θ l'angle d'incidence du faisceau X.

Le libre parcours moyen inélastique est défini par :

$$\lambda = 0,087 * \sqrt{E_{cin}}$$

Or on a vu que $E_{cin}=h\nu-E_{liaison}$ donc pour le carbone C1s on a $E_{liaison}= 285$ eV et $h\nu= 1253,6$ eV d'où $\lambda = 2,7$ nm. La profondeur analysée pour un angle incident de 60° est donc de $\delta = 8,1$ nm.

III-4 Microscopie à force atomique (AFM)

III-4.1 Principe

La microscopie à force atomique est constituée d'une sonde (pointe), généralement en nitrure de silicium ou en silicium, placée au bout d'un microlevier qui se déforme sous l'effet des forces inter-atomiques lors de l'interaction entre les atomes de la surface de l'échantillon et l'extrémité de la pointe.

Les forces détectées ont des ordres de grandeur qui peuvent aller de 10^{-4} N à 10^{-13} N. Ces forces sont essentiellement les forces de Van der Waals qui existent entre tous les types d'atomes et de molécules (Figure 4).

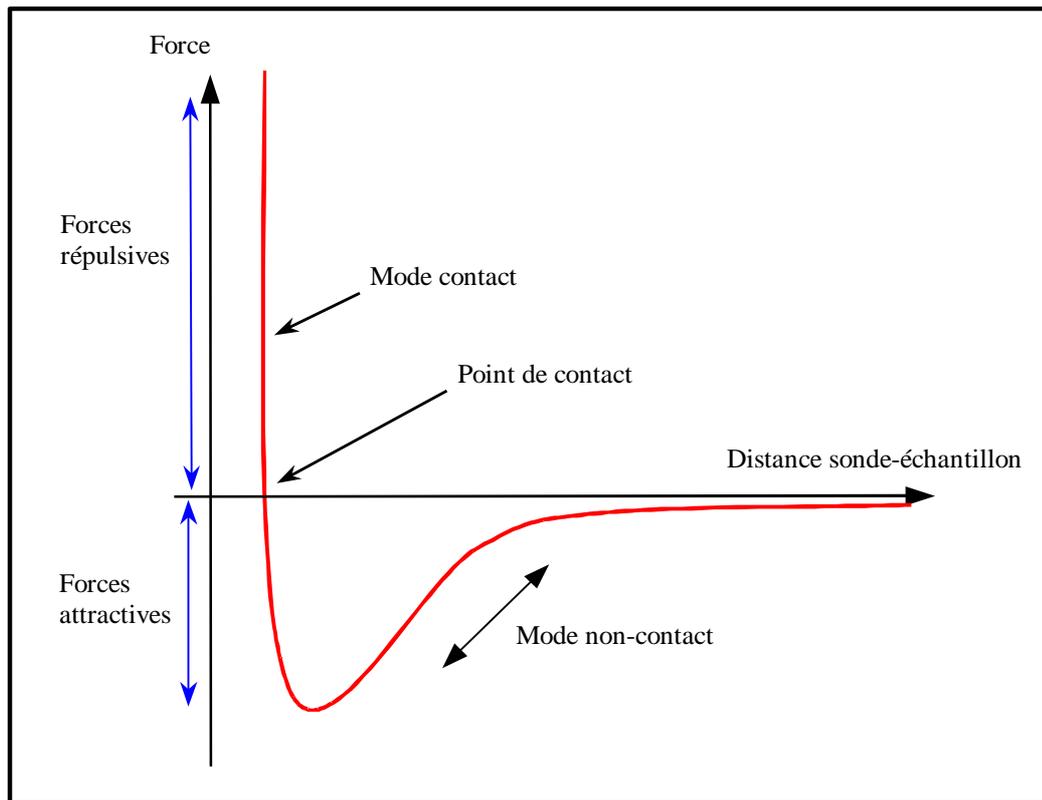


Figure 4 : Courbe des forces inter-atomiques présentes entre les atomes de la sonde et ceux de l'échantillon en fonction de la distance inter-atomique

On utilise principalement en microscopie à force atomique trois modes d'observation que sont le mode contact, le mode non-contact et le mode contact intermittent ou *tapping* (Figure 5).

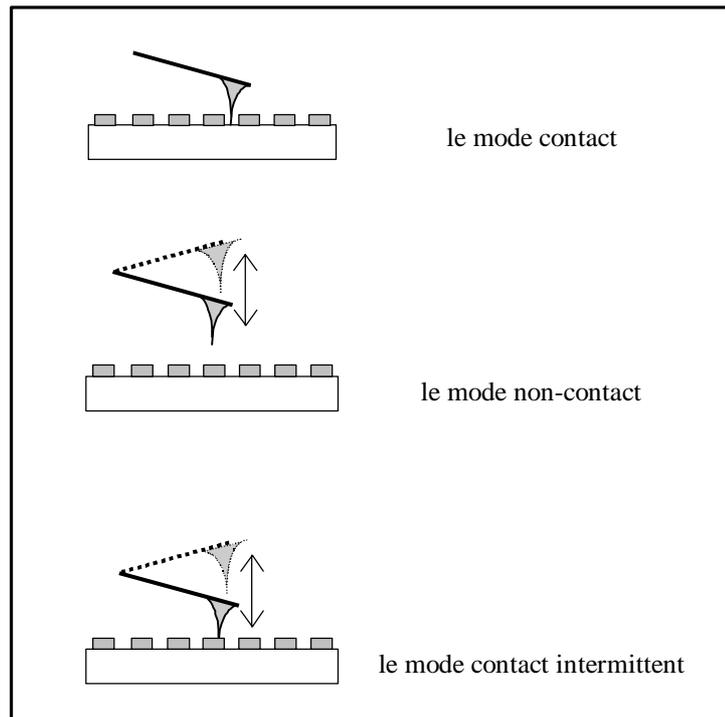


Figure 5 : Principaux modes d'utilisation de la microscopie à force atomique

Mode contact

Dans ce mode, la pointe AFM travaille dans la zone des forces inter-atomiques répulsives au delà du point de contact (Figure X).

Les forces répulsives ont un rayon d'action très court ($\approx 0,1$ nm) et peuvent être décrites par une loi de la forme : $F = \text{Const}/ r^n$ où n est supérieur à 8 ou par une fonction exponentielle.

Le microlevier AFM doit avoir une constante de raideur assez faible (typiquement entre 0,05 et 0,5 N/m) pour être le plus sensible possible au relief et occasionner le minimum de dégât à l'échantillon et à la sonde. En plus des forces inter-atomiques répulsives classiques, d'autres types de forces et phénomènes peuvent contribuer à la formation de l'image dans ce mode :

- les forces de friction qui sont parallèles à la surface de l'échantillon et qui peuvent varier à l'échelle atomique ;
- les déformations élastiques et plastiques de la surface de l'échantillon.
- les forces de capillarité dues à la couche d'eau généralement présente sur la surface de l'échantillon (résultant de l'humidité ambiante), et dont l'épaisseur varie entre 1 et 100 nm.

Cependant, généralement, les forces répulsives sont prépondérantes, et par conséquent les déflexions du microlevier sont assimilées à la topographie de l'échantillon.

Mode non-contact

Ce mode consiste à faire vibrer, perpendiculairement à la surface de l'échantillon, la sonde AFM avec des amplitudes de vibration se situant entre quelques nanomètres et une dizaine de nanomètres. La distance sonde-échantillon est typiquement comprise entre 10 et 20 nm. Les forces dominantes dans cette zone sont les forces attractives de Van der Waals (Figure 4). Les variations de l'amplitude de vibration du microlevier sont alors fonction du gradient de force attractif agissant sur la sonde et donc de la distance sonde-échantillon. La mesure de ces variations, en chaque point de la surface balayée, permet donc de remonter à la topographie de l'échantillon.

Le mode non-contact est surtout utilisé pour les échantillons mous ou liquides (polymères, échantillons biologiques), car la sonde n'est pas en contact avec les surfaces de ces échantillons. Malheureusement, ce mode s'avère très délicat à utiliser, à cause des forces de capillarité attractives exercées par la pellicule d'eau généralement présente à la surface de l'échantillon aux conditions ambiantes.

Mode contact intermittent

Ce mode est similaire au mode non-contact sauf que la sonde vient toucher l'échantillon dans sa position basse de vibration. La sonde AFM se déplace dans les deux zones attractives et répulsives des forces inter-atomiques (Figure 4). Néanmoins, la sonde n'est majoritairement sensible qu'aux forces répulsives car celles-ci sont environ mille fois plus intenses que les forces attractives. La détection se fait de la même manière que dans le mode non-contact. Le mode contact intermittent est en fait un compromis au niveau de ses conséquences entre le mode contact et le mode non-contact. Il permet de minimiser les dommages occasionnés à l'échantillon en s'affranchissant des forces de friction latérales présentes dans le mode contact. Ce mode réagit mieux au problème posé par la pellicule d'eau essentiellement à cause de la possibilité de faire fonctionner l'AFM avec de hautes amplitudes de vibration du microlevier. En effet, en donnant assez d'énergie au microlevier AFM, la sonde pourra vaincre la tension surfacique de la couche d'eau adsorbée et imager la surface réelle de l'échantillon.

III-4.2 Conditions expérimentales

Les images AFM présentées dans ce manuscrit sont des images de topographie obtenues en mode contact intermittent (tapping). L'étude des surfaces a été réalisée chez deux fournisseurs de microscope à champ proche (Veeco et Scientec) et les appareils utilisés sont le *Multimode* de chez Veeco et le *Picoplus* de chez Scientec.

III-5 Micro-spectrométrie Raman confocale

III-5.1 Principe

Lorsqu'un échantillon est soumis à l'action d'une lumière monochromatique, une partie des photons est réfléchi par l'échantillon, une autre partie est absorbée. Les photons qui ont été absorbés peuvent alors interagir avec les molécules qui constituent l'échantillon et donner lieu à un phénomène de diffusion de la lumière dans toutes les directions de l'espace.

Parmi tous les photons constituant la lumière incidente, approximativement 1 photon sur 10 000 sera diffusé élastiquement par les molécules. Par diffusion élastique, on entend que les photons diffusés possèdent la même longueur d'onde que la lumière incidente: il n'y a pas eu d'échange d'énergie avec la matière. On appelle cette diffusion, la diffusion Rayleigh.

Occasionnellement, quelques photons seront diffusés inélastiquement (1 sur 10^6) avec une légère perte en énergie correspondant à une transition vibrationnelle. C'est ce phénomène que l'on nomme effet Raman. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. De plus, pour que la diffusion Raman puisse se produire il faut que le champ électrique de la lumière excitatrice induise un changement de polarisabilité de la molécule.

III-5.2 Effet Raman de pré-résonance

Cet effet se produit lorsque l'énergie excitatrice est proche d'une bande d'absorption de la molécule. Il permet une forte augmentation de l'intensité de la molécule par rapport à celle du milieu environnant (solvant, polymère...). Il n'y a que lorsque la longueur d'onde excitatrice est égale à la longueur d'absorption qu'on parle de résonance Raman, sinon on parle plutôt de pré-résonance Raman.

Seule l'approche de la mécanique quantique permet d'expliquer ce phénomène (Figure 6). En effet, lorsqu'un photon incident d'énergie $h\nu_0$ interagit avec la matière, caractérisée par ces différentes fréquences de vibration ν_v , il porte le système d'un niveau d'énergie initial $E_i = h\nu_v (v+1/2)$ à un état virtuel d'énergie $E_v = E_i + h\nu_0$. On parle d'état virtuel car cet état ne

correspond pas à un état stationnaire du système. L'état intermédiaire virtuel peut alors être décrit comme une combinaison linéaire de tous les états électroniques de la molécule. Chaque état électronique étant représenté par un terme pondéré d'une valeur d'autant plus grande que son énergie est proche de l'énergie excitatrice. Le système relaxe alors « quasi-instantanément » dans un état réel de plus basse énergie E_f et rayonne un photon.

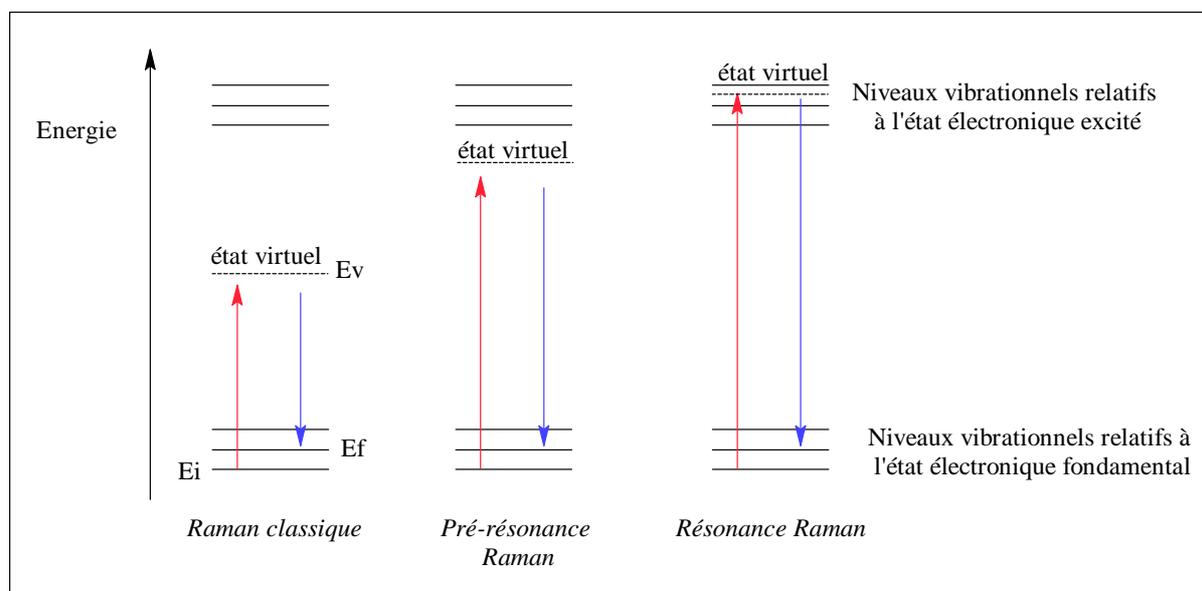


Figure 6 : Description quantique du processus de résonance Raman

En Raman « classique » tous les facteurs de pondération sont faibles et de grandeurs comparables. L'intensité des raies résulte alors d'une sommation sur tous les états électroniques et n'est sensible à aucun d'eux en particulier.

En revanche, lorsqu'on se trouve en condition de pré-résonance ou de résonance Raman avec une transition électronique, le terme de pondération de l'état électronique impliqué devient très important. Ainsi, les bandes Raman associées aux modes de vibration localisés sur les atomes mis en jeu dans la transition électronique verront leur intensité augmenter significativement (jusqu'à un facteur de 10^6).

III-5.3 Conditions expérimentales

La source excitatrice (Laboratoire LPEC) est un laser Argon-Krypton (Spectrum Coherent) d'une puissance maximale de 2,5W. Il peut émettre des longueurs d'onde comprises entre 454nm et 649nm. Le spectromètre est un appareil T64000 (Jobin-Yvon, Horiba). Le spectrographe est équipé de deux réseaux de diffraction permettant des analyses avec une grande sensibilité (réseau 600 tr/mm) ou avec une grande résolution (réseau 1800

tr/mm). Le système de détection utilisé est un détecteur multicanal CCD à haute sensibilité refroidi à 140K. Toutes les mesures sont effectuées sous microscope. L'appareil est équipé d'un système confocal (Figure 7) qui permet d'augmenter la résolution spatiale, latérale et en profondeur. Il est ainsi possible de limiter la profondeur de la zone d'analyse à moins de 2 μm .

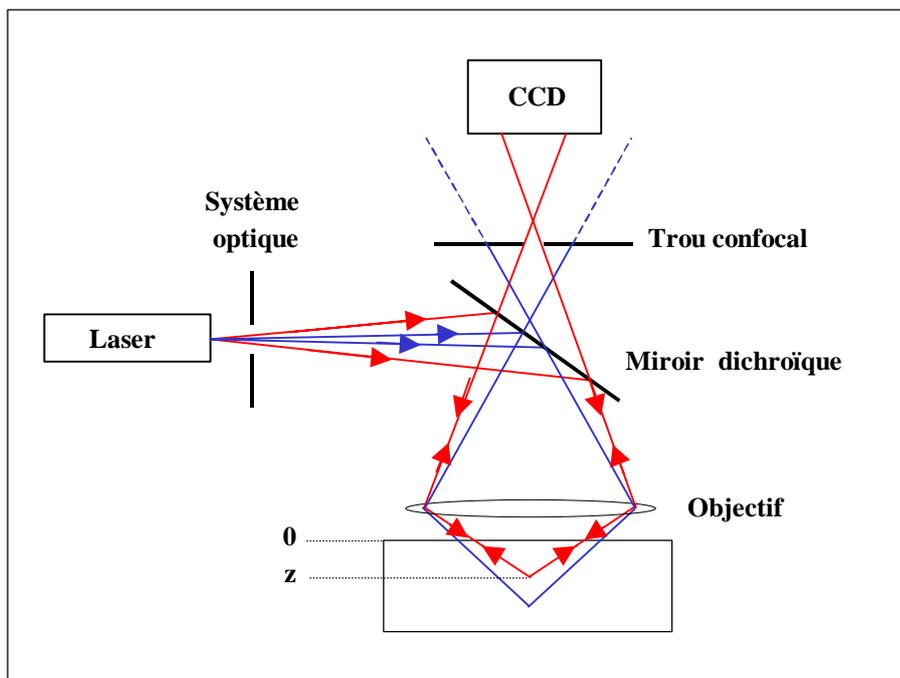


Figure 7 : Principe du système confocal équipant le spectromètre Raman

Les spectres effectués sur les films polymère (Chapitre II) ont été obtenus en utilisant une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm, le réseau de diffraction 600 traits/mm, l'objectif $\times 100$ et un trou confocal de 1 μm .

Les spectres réalisés sur les solutions (dosage fluorimétrique et caractérisation des composés azoïques – Chapitre II) ont été obtenus avec une longueur d'onde de 514,5 nm et le réseau 600 traits/mm. En revanche, une grande résolution en z n'étant pas souhaitée, un objectif $\times 50$ et un trou confocal de 8 μm ont été utilisés.

III-6 Réflectivité des rayons X

III-6.1 Principe

La réflectivité des rayons X consiste à mesurer l'intensité des rayons X qui sont réfléchis spéculairement sur la surface du matériau en fonction de l'angle θ entre le faisceau

Partie expérimentale

de rayon X incident et l'échantillon. La réflectivité R est alors définie comme le rapport

$$\frac{I_{\text{réfléchié}}}{I_{\text{incidente}}}$$

Généralement, la réflectivité n'est pas donnée en fonction de θ mais de Q_z le vecteur de diffusion défini par la relation :

$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \times \sin\theta$$

avec,

λ la longueur d'onde de la source de rayons X,

θ l'angle d'incidence des rayons X.

Dans le cas d'un substrat idéalement lisse et plan, la variation de la réflectivité en fonction de q est donnée par les lois de Fresnel :

$$R_F(Q_z) = \left| \frac{Q_z - \sqrt{Q_z^2 - Q_c^2}}{Q_z + \sqrt{Q_z^2 - Q_c^2}} \right|^2$$

avec,

R_F la réflectivité de Fresnel,

Q_z le vecteur de diffusion,

Q_c le vecteur de diffusion critique correspondant à une réflexion totale sur la surface du substrat,

Dans les systèmes réels, la réflectivité varie à cause des changements de différence de phase entre les rayons X réfléchis sur les différentes interfaces. Dans les conditions de l'approximation de Born ($Q_z > 3Q_c$), la réflectivité est reliée au gradient de la densité électronique ($d\rho_{el}/dz$) dans la direction perpendiculaire à la surface de l'échantillon par la relation :

$$R = R_F \cdot \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left\langle \frac{d\rho_{el}}{dz} \right\rangle \exp(-iQ_z \cdot z) dz \right|^2$$

avec,

R_F la réflectivité de Fresnel,

ρ_∞ la densité électronique du substrat $\approx 707,34 \cdot Q_c^2$,

Q_z le vecteur de diffusion

Cette expression montre que la réflexion se produit principalement aux interfaces pour lesquelles le gradient de densité électronique est important.

Expérimentalement, les courbes de réflectivité X sont souvent représentées par la variation de la grandeur R/R_F en fonction de Q_z .

Dans le cas d'une couche homogène déposée sur le substrat, les courbes présentent des oscillations périodiques, appelées franges de Kiessig. La période de ces franges (ΔQ_z) est alors inversement proportionnelle à l'épaisseur totale L du film :

$$L = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$$

III-6.2 Conditions expérimentales

Les expériences de réflectivité X ont été effectuées avec un appareil Philips X'Pert MPD en configuration « Parallel Beam Optics ». La source de rayons X est une anticathode en cuivre fonctionnant à 40 keV et 30 mA. Un monochromateur permet la sélection de la raie $K\alpha$ du cuivre située à 1,54 Å. Une fente de « Soller » limite la divergence axiale à 1° tandis qu'une fente « Divergence » limite la divergence radiale à 0,3°.

Les courbes de réflectivité des rayons X ont été ajustées grâce à un programme « Reflect10 » élaboré et développé par A.Gibaud (LPEC-Université du Maine-Le Mans) et G.Vignaud (Université Bretagne Sud-Lorient). Le profil de densité électronique est modélisé par des couches de densité uniforme empilées les unes sur les autres. Chacune de ces couches est paramétrée par sa densité électronique, son épaisseur et sa rugosité.

III-7 Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'appareil utilisé dans notre étude est un spectromètre Cary UV. Les spectres d'absorption effectués sur des solutions ont été obtenus en utilisant des cuves en quartz larges de 1cm. La référence étant à chaque fois le solvant pur.

Les spectres d'absorption UV-visible réalisés sur les films polymères ont été obtenus en plaçant un film polymère vierge devant le faisceau de référence et le film polymère à étudier devant le faisceau de mesure.

III-8 Sources utilisées pour l'irradiation des matériaux

Les sources lumineuses utilisées pour l'irradiation des échantillons sont au nombre de deux :

- Un Laser Hélium-Cadmium *MellesGriot Series 74* refroidi à l'air délivrant au choix une longueur d'onde dans le domaine ultraviolet (325 nm) d'une puissance de $0,33 \text{ W.cm}^{-2}$ et une longueur d'onde dans le bleu (442 nm) dont la puissance est de $0,86 \text{ W.cm}^{-2}$.

- Un *UV-gun* ELC-403 commercialisé par la société Edmund muni de filtres. L'utilisation du filtre Oriel-51660 permet d'irradier l'échantillon dans le domaine ultraviolet [335-400nm] comme l'indique le spectre d'émission illustré par la figure 8.

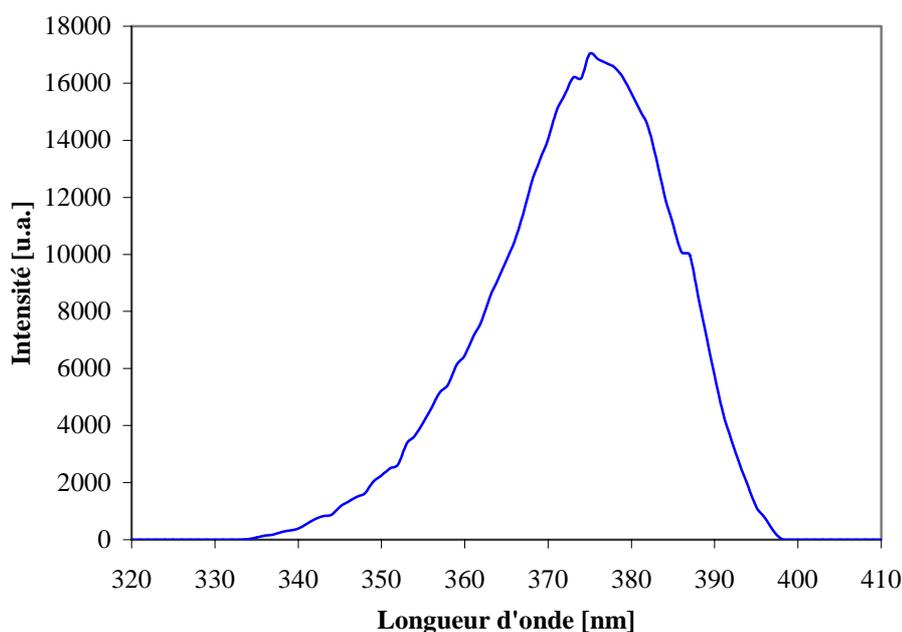


Figure 8 : Spectre d'émission de la source *UV-gun* munie du filtre Oriel-51660

L'utilisation d'un filtre coloré permet quand à lui une irradiation de l'échantillon dans le domaine visible ($\lambda > 457 \text{ nm}$) pour une puissance délivrée de $0,03 \text{ W.cm}^{-2}$.

III-9 Méthode de calcul ab initio des moments dipolaires

Les calculs de moment dipolaire effectués dans cette étude ont été obtenus en utilisant le logiciel *Gaussian 98*[®]. La méthode de calcul utilisée est la méthode de l'hamiltonien *AMI*.¹²

Bibliographie

¹ Adamson, A. W. *Physical chemistry of surfaces - 5th edition*; John Wiley & Sons, Inc.: NY, 1990.

² Bangham, D. H.; Razouk, R. I. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, 33, 1459.

- ³ Dupré, A. *Théorie mécanique de la chaleur*; Gauthier-Villars, 1969.
- ⁴ Fowkes, F. M. *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2538-2541.
- ⁵ Girifalco, L. A.; Good, R. J. *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 904-909.
- ⁶ Thomas, R. R.; Stephans, L. E. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *251*, 339-342.
- ⁷ Chan, C.-M. *Polymer surface modification and characterization*; Hanser: Munich; Vienna; New York, 1994.
- ⁸ Semal, S.; Blake, T. D.; Geskin, V.; de Ruijter, M. J.; Castelain, G.; De Coninck, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 8765.
- ⁹ Patankar, N. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 1249-1253.
- ¹⁰ Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers - The Scienta ESCA300 Database*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1992.
- ¹¹ Mouanda, B.; Viel, P.; Blanche, C. *Thin Solid Films* **1998**, *323*, 42-52.
- ¹² Delaire, J. A.; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817.

Annexe 1

Profil d'excitation Raman de la molécule de DO3

Dans les conditions de pré-résonance ou de résonance, c'est à dire lorsque la longueur d'onde d'excitation est proche d'une transition électronique de la molécule, on assiste à une exaltation importante du signal Raman de la molécule (Cf. Partie expérimentale). Afin de déterminer avec quelle longueur d'onde l'exaltation est la plus importante, il est nécessaire de réaliser un profil d'excitation Raman (REP).¹⁻⁷

Le tracé du profil d'excitation Raman consiste à tracer l'évolution de l'intensité relative de chaque bande Raman du composé en fonction de la longueur d'onde d'excitation utilisée.

L'expérience a été réalisée sur le DO3 mis en solution dans le chloroforme. L'utilisation du chloroforme permet d'utiliser le pic du chloroforme situé à 1217 cm⁻¹ comme référence interne. Ainsi, toutes les signaux Raman obtenus sont calibrés les uns par rapport aux autres de façon à avoir une intensité à 1217 cm⁻¹ identique.

Pour réaliser le profil d'excitation Raman du DO3 en solution dans le chloroforme, nous avons d'abord réalisé le spectres de la solution en utilisant dix longueurs d'onde d'excitation comprise entre 476,5 nm et 647,1 nm (Figure 1).

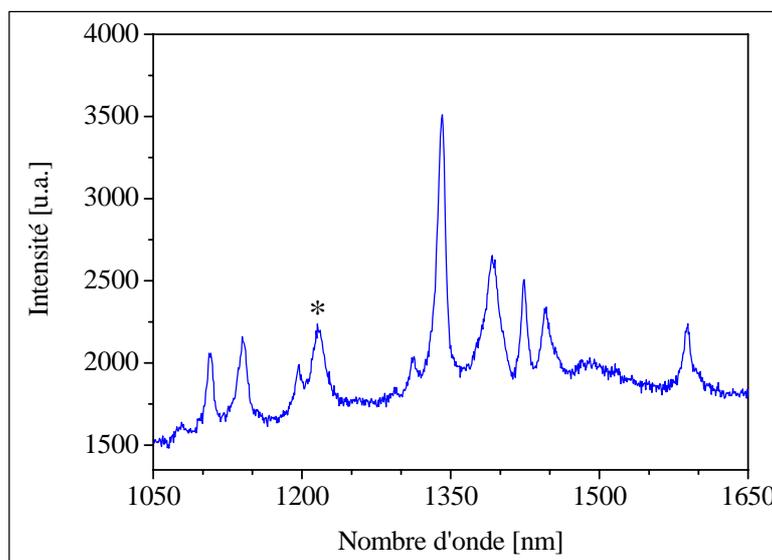


Figure 1 : Spectre Raman du DO3 en solution dans le chloroforme réalisé avec une longueur d'onde d'excitation de 488 nm ; (*) pic du chloroforme

Une fois les spectres réalisés, tous les pics présents sur le spectre sont modélisés par une fonction lorentzienne afin de déterminer les intensités. Les intensités sont ensuite divisées par l'intensité du pic à 1217 cm⁻¹ (chloroforme) afin de pouvoir les comparer en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

La réponse du détecteur du spectromètre Raman (caméra CCD) étant fonction de la longueur d'onde, une correction des intensités Raman a été apportée en divisant le signal Raman mesuré par la réponse du détecteur en fonction de la longueur d'onde (Figure 2).

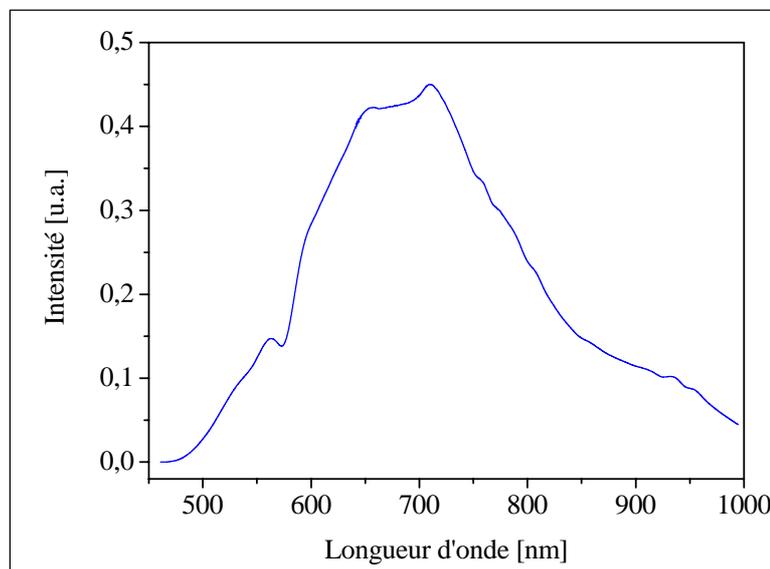


Figure 2 : Réponse du détecteur CCD en fonction de la longueur d'onde

Profil d'excitation Raman du DO3

Le profil d'excitation Raman du DO3 en solution dans le chloroforme est présenté sur la Figure 3. La plupart des intensités Raman sont maximales pour une longueur d'onde d'excitation de 514,5 nm. Ainsi, la longueur d'onde d'excitation qui sera utilisée dans l'étude réalisée sur les surfaces polymère greffées par le DO3 sera de 514,5 nm.

Il est intéressant de remarquer que la longueur d'onde d'excitation optimale correspondant à une intensité maximale du signal Raman est légèrement supérieure de la longueur d'onde d'absorption de la molécule de DO3 en solution dans le chloroforme. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Cataliotti et coll.¹, qui pour le 4-diéthylamino-4'-nitroazobenzène en solution dans le CCl₄ trouve un longueur d'onde d'excitation optimale de 495 nm alors que le maximum d'absorption est situé à 468 nm. Okamoto et coll.³ interprètent ce résultat comme la preuve de l'existence d'une interférence entre une pré-résonance due à une transition électronique permise ($\pi \rightarrow \pi^*$) et un effet de résonance due à une transition électronique interdite ($n \rightarrow \pi^*$).

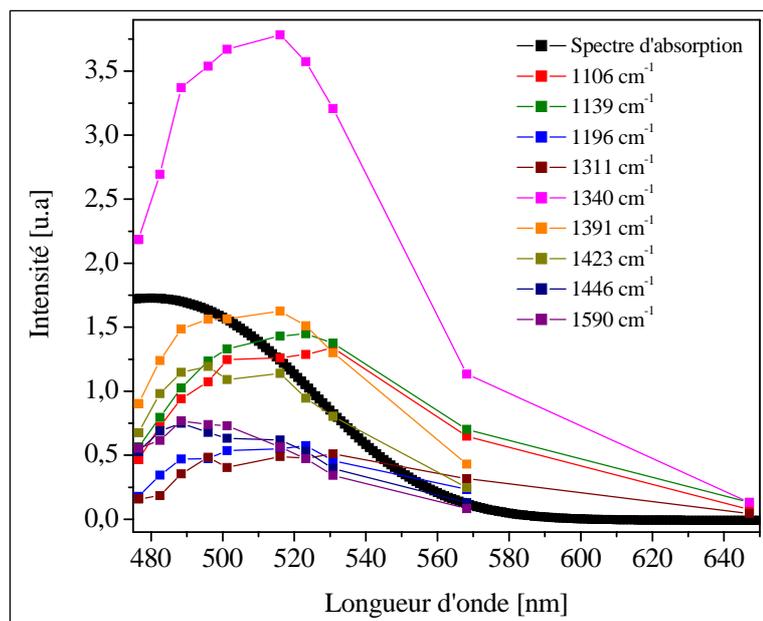


Figure 3 : Profil d'excitation Raman du DO3 en solution dans le chloroforme

Bibliographie

- ¹ Cataliotti, R. S.; Murgia, S. M.; Paliani, G.; Poletti, A.; Zgierski, M. Z. *J. Raman Spectrosc.* **1985**, *16*, 251.
- ² Cataliotti, R. S.; Murgia, S. M.; Paliani, G.; Poletti, A.; Zgierski, M. Z. *J. Raman Spectrosc.* **1985**, *16*, 258.
- ³ Okamoto, H.; Hamaguchi, H.-o.; Tasumi, M. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *130*, 185.
- ⁴ Rava, R. P. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3758.
- ⁵ Sension, R. J.; Repinec, S. T.; Szarka, A. Z.; Hochstrasser, R. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 6291.
- ⁶ Biancalana, A.; Campani, E.; Di Domenico, G.; Gorini, G.; Lacoponi, A.; Masetti, G. *Spectrochim. Acta* **1999**, *55*, 2883.
- ⁷ Biswas, N.; Abraham, B.; Umaphathy, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9397.

Annexe 2

Elaboration d'une surface silicium greffée par la ABOH-silane

Introduction

Afin d'étudier l'influence de la nature du composé azoïque sur les propriétés de mouillabilité. Nous avons effectué la synthèse d'un azo-silane (ABOH-silane) à partir d'un composé de *type azobenzène* : le ABOH (Figure 1). La synthèse de l'azo-silane est identique à celle du DR1-silane (Chapitre III). Cependant, à l'inverse du DR1-silane nous avons eu beaucoup de difficultés faire cristalliser le composé final et une pâte visqueuse a été récupérée à la fin des étapes de purification. Ce problème a également été rencontré par Sekkat et coll. en voulant synthétiser un azosilane avec un composé de type azobenzène : le 4-((6-carboxylhexyl)oxy)-4'-pentylazobenzène.¹

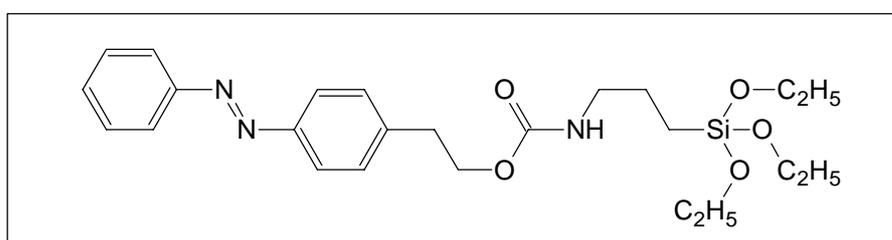


Figure 1: Molécule de ABOH-silane

Le spectre infrarouge du composé obtenu, solubilisé dans le toluène est illustré par la Figure 2.

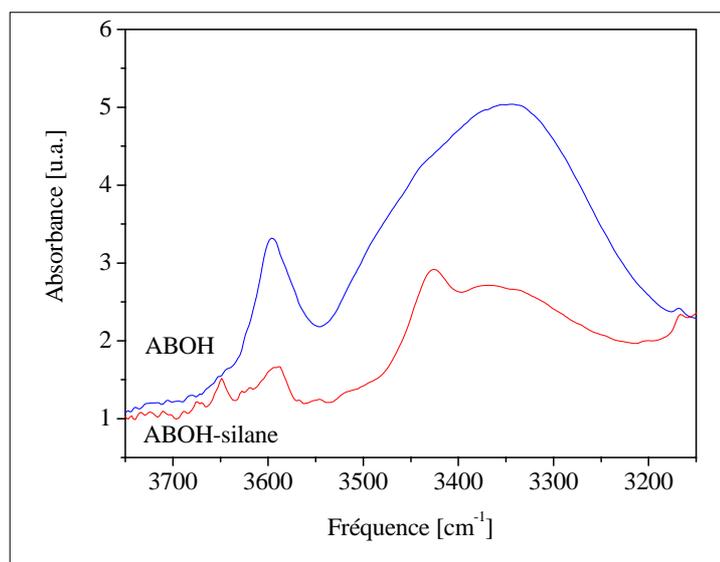


Figure 2 : Comparaison des spectres infrarouge du ABOH-silane et du ABOH en solution dans le toluène.

On remarque qu'après la réaction entre le TESPI et le ABOH, les bandes d'absorption situées à 3600 et 3300 cm^{-1} correspondant aux vibrations des $-\text{OH}$ du ABOH disparaissent au profit d'une bande située à 3450 cm^{-1} correspondant à la vibration de NH de la fonction uréthane présente dans l'azosilane.

Ces résultats démontrent la formation de la molécule de ABOH-silane.

La spectroscopie UV-visible confirme la formation du ABOH-silane puisque le composé formé et solubilisé dans le toluène ne possède pas les mêmes caractéristiques d'absorption que le ABOH. En effet, on remarque sur la spectre UV-visible, illustré par la Figure 3, que la bande $n \rightarrow \pi^*$ du ABOH-silane est décalée de 14 nm vers les grandes longueurs d'onde par rapport à celle du ABOH. La largeur de la bande d'absorption du ABOH-silane semble indiquer que le bande est en fait la résultante de deux bandes d'absorption : celle du ABOH

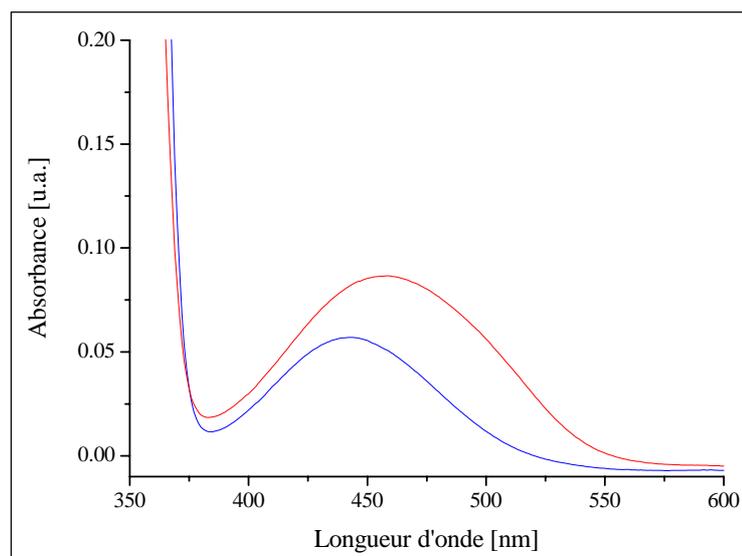


Figure 3 : Comparaison des spectres UV/visible du ABOH (en bleu) et du ABOH-silane (en rouge) en solution dans le toluène

Greffage du ABOH-silane sur la surface silicium

La réaction de silanisation a consisté à placer un échantillon de silicium nettoyé préalablement dans une solution de ABOH-silane dans l'éthanol. L'échantillon est ensuite placé dans une étuve à 120°C pendant 1 heure.²

Le spectre Raman d'un échantillon de silicium silanisé par le ABOH-silane est illustré par la Figure 4. La comparaison avec le spectre Raman réalisé sur l'azosilane en solution dans l'éthanol montre que le ABOH-silane est présent sur la surface de l'échantillon de silicium puisque la plupart des bandes caractéristique du ABOH-silane sont présente sur le spectre réalisé sur la surface greffée par le ABOH.

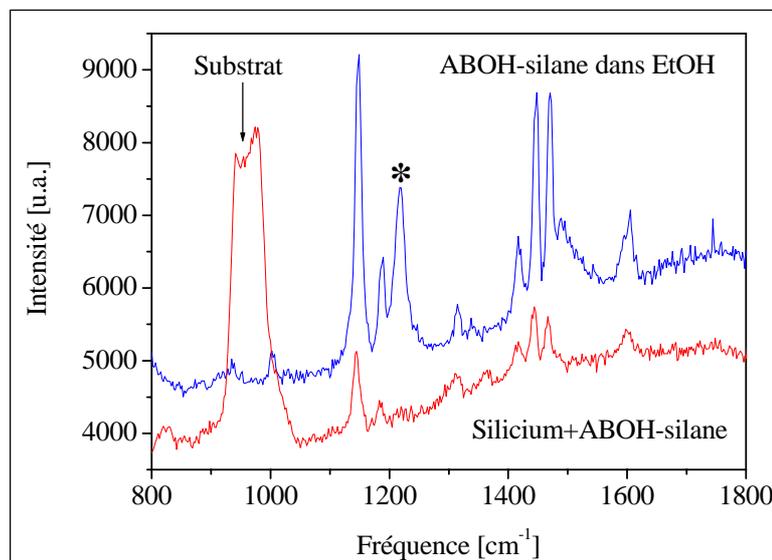


Figure 4: Comparaison des spectres Raman d'un échantillon silanisé par le ABOH-silane et celui du ABOH-silane en solution dans l'éthanol , (*)=pic du solvant.

En revanche, la détection en spectrométrie Raman du signal du ABOH-silane sur la surface greffée par le ABOH-silane indique que la quantité de chromophores présents sur la surface du substrat est supérieure à celle d'une monocouche. En effet, des tests réalisés au cours de notre étude, ont montré que même dans des conditions de pré-résonance Raman (Cf. Partie expérimentale), la sensibilité de la technique Raman n'était pas suffisante pour détecter des molécules azoïques présentes en monocouche.

La valeur de l'angle de contact avec l'eau mesuré sur ce même échantillon confirme l'inhomogénéité de la couche de chromophores. En effet la valeur mesuré est de 110° , cette valeur étant très grande par rapport à la valeur attendue pour une couche auto-assemblée recouverte de cycles benzéniques ($65-70^\circ$)³, ce résultat semble indiquer à nouveau que la couche de chromophores est inhomogène et probablement rugueuse. La faible qualité de la couche de chromophore peut s'expliquer par une polymérisation de l'azosilane lors de la silanisation de la surface silicium.

Ainsi bien les chromophores soient présents sur la surface, aucune orientation commune des chromophores n'est possible du fait de la grande inhomogénéité de la couche.

Propriétés optiques du ABOH-silane

Afin de déterminer les conditions de contrôle de l'isomérisation du ABOH-silane, des tests optiques ont été réalisés sur la solution HOAB-silane (Figure 5). L'irradiation de la solution à 335 nm conduit à une diminution significative de l'absorbance de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ dont le maximum est situé à 329 nm ainsi qu'à une augmentation de l'absorbance de la bande $n \rightarrow \pi^*$ dont le maximum est situé à 457 nm.

De plus on note l'existence de deux points isobestiques à 377 et 455 nm caractéristiques de l'existence d'un équilibre entre deux composés chimiques. Ces variations d'absorbances lors de l'irradiation à 335 nm s'expliquent par l'isomérisation *trans* \rightarrow *cis* du HOAB-silane.⁴ On remarque que le spectre d'absorption est inchangé même après 35 minutes passé dans le noir. Ceci montre que le composé *cis* du ABOH-silane est stable et donc que ce composé fait bien partie des composés de type azobenzène.⁵

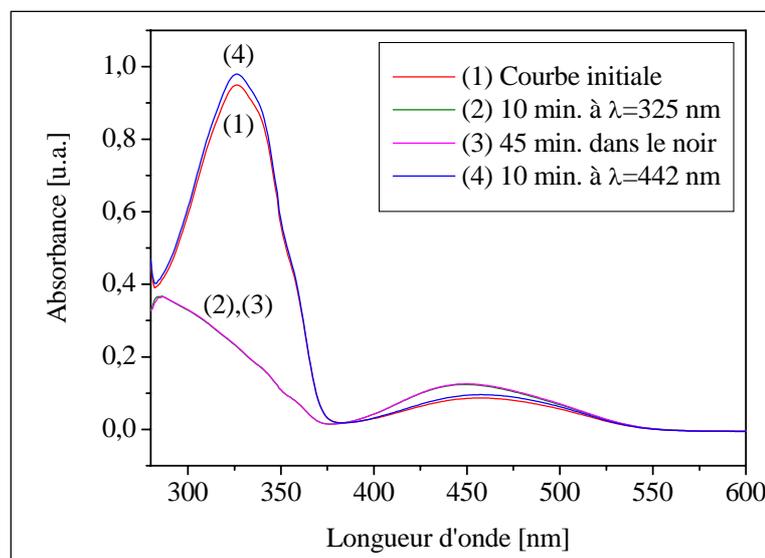


Figure 5 : Evolution du spectre d'absorption UV-visible du ABOH-silane en solution dans le toluène en fonction de l'irradiation.

Une irradiation à 442 nm pendant 10 minutes permet d'obtenir un spectre d'absorption proche de celui de la solution avant irradiation. En effet, dans ces conditions le ABOH-silane s'isomérisé dans le sens *cis* \rightarrow *trans*.⁴

L'absorbance à 329 nm est plus importante après une irradiation à 442 nm de 10 minutes qu'initialement, ce qui indique que la proportion en isomère *trans* est plus importante. D'ailleurs, si on laisse la solution quelques minutes sous l'éclairage du laboratoire on retrouve le spectre d'absorption de la solution initiale.

Par cette étude en solution nous avons montré qu'il était possible de contrôler l'isomérisation du composé ABOH-silane en fonction de la longueur d'onde d'irradiation. Les résultats obtenus dans cette étude seront donc utilisés pour contrôler l'isomérisation du ABOH-silane fixé sur la surface de silicium.

Photo-contrôle de la mouillabilité de la surface silicium greffée par le ABOH-silane

Les tests optiques réalisés sur l'échantillon silanisé par le ABOH-silane ont consisté à irradier l'échantillon à la longueur d'onde de 335 nm et à observer les variations des angles de contact. Même après une irradiation de 2 heures aucune variation de la valeur de l'angle de contact n'a été observée. Une irradiation dans le domaine visible (442 nm) n'entraîne, elle aussi, aucune variation de la mouillabilité du matériau.

Au regard des résultats obtenus lors de l'étude des surfaces silicium, l'absence de variation de la mouillabilité du matériau peut s'expliquer par le manque d'organisation de la couche de chromophore. La faible organisation des couches de chromophores obtenues avec la méthode d'élaboration consistant à synthétiser l'azo-silane avant de le greffer sur la surface silicium a donc été abandonnée.

Bibliographie

¹ Sekkat, Z.; Wood, J.; Geerts, Y.; Knoll, W. *Langmuir* **1996**, *12*, 2976-2980.

² Mouanda, B.; Viel, P.; Blanche, C. *Thin Solid Films* **1998**, *323*, 42-52.

³ Moineau, J.; Granier, M.; Lanneau, G. F. *Langmuir* **2003**, *20*, 3202-3207.

⁴ Rau, H. *J. Photochem.* **1984**, *26*, 221.

⁵ Rau, H. In *Photochemistry and Photophysics*; CRC Press, I., Ed.: Boca Raton, FL, 1990; Vol. 2, pp 119-143.

Nicolas DELORME – Né le 19-01-1978
Université du Maine
Avenue Olivier Messaien
72000 LE MANS
Tél.: 02 43 83 26 67
Email : nicolas.delorme@univ-lemans.fr
Site web : <http://site.voila.fr/labodenico>

CURSUS

- 2002- 04 : **Thèse MRT en co-tutelle** (*UMR 6120 et UMR 6087 – Université du Maine*)
«Elaboration de surfaces à mouillabilité photo-contrôlable»
- 2001 : **DEA Polymères Fonctionnels**
Mention Bien
Université Paris XII, Université de Rouen et Université du Maine
- 2000 : **Maîtrise de Chimie**
Mention Assez Bien
Université du Maine, Le Mans
- 1999 : **Licence de Chimie**
Mention Assez Bien
Université du Maine, Le Mans
- 1998 : **Admis au Concours Commun Polytechnique**
Option Physique et option Chimie
- 1995-1998 : **Classes Préparatoires aux Grandes Ecoles**
Option PC
Lycée Montesquieu, Le Mans
- 1995 : **Baccalauréat Série Scientifique**
Mention Assez Bien
Lycée Robert Garnier, La Ferté-Bernard

ACTIVITES DE RECHERCHE

- 2002-04 : **Thèse MRT en co-tutelle** (Université du Maine)
«Surfaces à mouillabilité photo-contrôlables »
Sous la direction de F. Poncin-Epaillard (Polymères Colloïdes et Interfaces – UMR 6120) et de A. Bulou et J-F. Bardeau (Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé – UMR 6087).
- 2001 : **Stage de DEA** (Université du Maine)
«Elaboration de surfaces polymère à mouillabilité photo-contrôlable»
Sous la direction de F. Poncin-Epaillard (Polymères Colloïdes et Interfaces – UMR 6120) et de J-F. Bardeau et A. Bulou (Laboratoire de Physique de l'Etat Condensé – UMR 6087).
- 2000 : **Stage post-maîtrise en rhéologie des suspensions colloïdales** (Floride, USA)
« Rheological behavior of concentrated silica suspensions in presence of physically adsorbed poly(ethylene oxide) »
Sous la direction du Dr. A.A. Zaman (Department of Chemical Engineering, University of Florida, Gainesville, FL).

PUBLICATIONS

- Zaman, A. A., and Delorme, N., “*Rheological properties of dispersions of charged silica particles in the presence of low molecular weight physically adsorbed poly(ethylene oxide): Effect of polymer bridging*”, **World Congress on Particle Technology** - July 2002.
- Zaman, A.A., Delorme, N., *Original contribution: Effect of polymer bridging on rheological properties of dispersions of charged silica particles in the presence of low-molecular-weight physically adsorbed poly(ethylene oxide)*, *Rheologica Acta*, **41**, (2002) 5, 408-417.
- Delorme, N., Bardeau, J-F., Debarnot-Nicolas, D., Bulou, A., Poncin-Epaillard, F., *A new route for elaboration of polyolefin surfaces bearing azo molecules*, *Langmuir*, **19**, (2003), 5318-5322.
- Delorme, N., Bardeau, J-F., Poncin-Epaillard, F., Bulou, A., *Plasma fonctionnalization of an octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer*, *Langmuir*, en cours.
- Delorme, N., Bardeau, J-F., Poncin-Epaillard, F., Bulou, A., *Azobenzene containing monolayer with photo-switchable wettability*, *Langmuir*, en cours.