



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxysilane : Application à la réalisation de circuits photoniques

J. Jabbour

► **To cite this version:**

J. Jabbour. Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxysilane: Application à la réalisation de circuits photoniques. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT: . tel-00329455

**HAL Id: tel-00329455**

**<https://theses.hal.science/tel-00329455>**

Submitted on 10 Oct 2008

**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.

**ACADEMIE DE MONTPELLIER  
UNIVERSITE DE MONTPELLIER II  
---SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC---**

**THESE**

présentée à l'Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc  
pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

Discipline : Milieux denses et matériaux

Formation Doctorale : Electronique, Nanotechnologies, Composants et Systèmes

Ecole Doctorale : Information, Structures et Systèmes

**Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique-  
inorganique à base d'un époxysilane :  
Application à la réalisation de circuits photoniques**

Par

**Jihane Jabbour**

Soutenue le 12 Juillet 2007 devant le jury composé de :

Dr. C. Croutxe-Barghorn,	Université de Haute Alsace, Mulhouse,	Rapporteur
Dr. M. Langlet,	Institut National Polytechnique, Grenoble,	Rapporteur
Dr. J.M. Nedelec.	Université Blaise Pascal, Aubière,	Président
Dr. S. Calas-Etienne	Université Montpellier 2, Montpellier,	Examineur
Pr. P. Etienne,	Université Montpellier 2, Montpellier,	Dir. de Thèse
Pr. Y. Moreau,	Université Montpellier 2, Montpellier,	Dir. de Thèse



*A mon père,*

*A Ma mère,*

*A mon frère*

*&*

*A Rabih ...*

*Et à la mémoire de ma grande- mère, Téta Saydé*



## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse, est le fruit d'une collaboration entre le Groupe d'Etude des Semi-Conducteurs et l'Institut d'Electronique du Sud de Montpellier. Je remercie très sincèrement les directeurs respectifs de ces deux laboratoires, Messieurs, Bernard Gil et Daniel Gasquet, directeurs de recherche au CNRS, de m'y avoir accueillie.

Je remercie Monsieur Michel LANGLET, Directeur de Recherche-CNRS à l'Institut National Polytechnique Grenoble, qui a accepté de juger mon travail en tant que rapporteur et de faire partie de mon jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

Que Madame Céline CROUTXE-BARGHORN, Maître de conférence à l'université de Haute-Alsace de Mulhouse, soit également assurée de ma profonde gratitude pour sa participation à mon jury de thèse et pour avoir accepté d'examiner ce mémoire en tant que rapporteur.

Mes remerciements vont également à Monsieur Jean-Marie NEDELEC, Maître de conférence à l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, pour avoir accepté d'examiner mon travail et m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Il m'est difficile d'exprimer en quelques lignes ma reconnaissance à Monsieur Pascal Etienne, Professeur à l'Université Montpellier 2, directeur de cette thèse. Il m'a transmis sa passion et sa motivation pour la recherche. Toutes ses compétences dans le domaine des matériaux et le procédé sol-gel ont été indispensables à l'avancement des travaux. Il a toujours su allier compétences scientifiques et qualités humaines. Les connaissances et le savoir faire qu'il m'a apporté sont et resteront précieux pour moi.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Yves Moreau, Professeur à l'Université Montpellier 2, codirecteur de cette thèse. Je lui suis reconnaissante pour son aimable soutien scientifique et moral durant mes années de thèse.

Un grand merci à Madame Sylvie Calas-Etienne, Maître de conférence à l'Université Montpellier 2. Elle a suivi mon travail, m'a toujours bien conseillé, s'est impliquée sans compter dans mon travail. Mes connaissances ne seraient pas ce qu'elles sont sans les

discussions avec elle. Qu'elle me pardonne pour les soirées et les week-ends qu'elle a passée à corriger mes articles et ce manuscrit. Je tiens à la remercier particulièrement, je lui dois beaucoup pour tout cela.

Ma thèse ne serait pas ce qu'elle est sans l'aide précieuse de Madame Monique Smahi, Chargé de recherche au CNRS. Sa grande patience et son enthousiasme, associés à une grande compétence Résonance Magnétique Nucléaire, ont conduit à une collaboration fructueuse. Sa gentillesse et ses compétences m'ont beaucoup marquée.

Je tiens à remercier l'équipe « nanosolo » de l'IES, Raphael Kada Kribich auprès de qui j'ai trouvé les réponses à mes interrogations d'un point de vue optique, Guillaume Pille et particulièrement Sylvain Gatti pour la fabrication des divers circuits photoniques basés sur le matériau que j'ai développé.

Je remercie également tous les membres de l'équipe « Matériaux » du GES, dont les sourires et l'immense amitié sont de véritables rayons de soleil qui illuminent les coins du laboratoire. Je ne saurais oublier tous ceux que j'ai côtoyés durant ma thèse. Caroline (j'espère qu'on restera toujours des amies), Florent, Négare, Stéphanie et en particulier Abdel Karim Ferchichi (Karim, t'es un grand frère pour moi). J'ai non seulement trouvé auprès d'eux des collègues de travail, mais aussi de vrais amis.

Enfin, et surtout je tiens à remercier ma famille. En commençant par mon père qui a toujours cru en moi, Il n'a pas hésité à financer mes trois années de thèse en me libérant de tous problèmes matériels et en étant toujours à coté de moi. Sa fierté à mon sujet m'a donnée beaucoup d'enthousiasme dans mon travail. Ma mère, quant à elle, m'a toujours poussée et encouragée dans les moments de doute. Son soutien et sa présence sont un immense capital qui me guide sur le bon chemin. Qu'ils sachent que je les aime profondément et j'espère toujours être à la hauteur de leur confiance.

Mon frère, Katia et Joseph qui sont très loin de la physique mais très proches dans mon cœur.

Mon fiancé Rabih Tauk, très précieux pour moi. Il est et a toujours été d'un énorme soutien. Mille fois merci, pour son immense compréhension, et toute la tendresse et l'amour qu'il m'a accordés. Il a été toujours présent dans les moments les plus difficiles. Sa ferme conviction et

son enthousiasme pour sa propre thèse m'ont passionnée dans mon travail. Qu'il trouve dans ce document le témoignage de ma gratitude, et de mon profond amour.

Mon cœur va également à tous ceux que je n'ai pas cités ici (qu'ils me pardonnent).





# TABLES DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

## Partie bibliographique

### CHAPITRE I : TELECOMMUNICATION OPTIQUE ET PRINCIPAUX MATERIAUX UTILISES POUR LA FABRICATION DES CIRCUITS PHOTONIQUES

<b>I. Le guide d'onde</b>	<b>5</b>
I.1. Caractéristiques d'un guide d'onde	7
I.1.1. Notion de modes	7
I.1.2. Propagation monomode et multimode	8
I.2. Types de guides d'ondes	10
I.2.1. Guide d'onde monomode	10
I.2.2. Guides multimodes	10
I.3. Les pertes en optique guidée	12
<b>II. Le Réseau de diffraction</b>	<b>14</b>
<b>III. Matériaux utilisés pour la fabrication des circuits optiques intégrés</b>	<b>15</b>
III.1. Les semi-conducteurs	15
III.1.1. Semi-conducteurs III-V	16
III.1.2. Silicium	17
III.2. Silice sur silicium	18
III.3. Les verres d'oxydes	19
III.4. Le Niobate de lithium (LiNbO <sub>3</sub> )	20
III.5. Les polymères organiques	20
III.6. Les matériaux hybrides	22

### CHAPITRE II : LES MATERIAUX HYBRIDES ORGANIQUES-INORGANIQUES

<b>I. Définition des matériaux hybrides</b>	<b>23</b>
<b>II. Classement des matériaux hybrides</b>	<b>24</b>
<b>III. Synthèse des matériaux hybrides</b>	<b>25</b>
III.1. Synthèse du réseau minéral (procédé sol-gel)	25
III.1.1. Le Sol	25
III.1.2. Le gel	26
III.1.2.a. L'hydrolyse	27
III.1.2.b. La condensation	28
III.1.3. Vieillessement du sol	30
III.2. Synthèse du réseau organique (Photopolymérisation)	31
III.2.1. Les Photoamorceurs	31
III.2.1.a. Les Photoamorceurs radicalaires	32

III.2.1.b. Les Photoamorceurs ionique	32
III.2.2. Les Photosensibilisateurs	35
III.2.3. La Polymérisation	37
III.2.3.a. La Polymérisation radicalaire	37
III.2.3.b. La Polymérisation cationique : exemple des époxydes	39
<b>IV. Application des matériaux hybrides à la fabrication de guides d'onde</b>	<b>41</b>
IV.1. Dépôts des couches	41
IV.1.1. Le Dip-Coating	41
IV.1.2. Le Spin-Coating	44
IV.2. Protocole de fabrication	45

## CHAPITRE III : PROPRIETES DES MATERIAUX HYBRIDES EN RELATION AVEC LEUR FONCTION EN OPTIQUE INTEGREE

<b>I. Etude structurale par RMN du Silicium</b>	<b>47</b>
<b>II. Etude et caractérisation des propriétés optique</b>	<b>49</b>
II.1. L'indice de réfraction	49
II.2. L'absorption indicateur d'atténuation et de structure	51
II.2.1. Niveau d'énergie d'une molécule	52
II.2.2. Généralités sur l'interaction rayonnement-matière	54
II.2.3. Cas particuliers des Transitions Vibrationnelles	56
II.2.3.a. Notion de Fréquence de groupes	57
II.2.3.b. Notion de fréquences fondamentales, harmoniques et de combinaison	57
II.2.4. Cas particulier des matériaux hybrides	58
II.2.4.a. Infrarouge moyen (400-4000 cm <sup>-1</sup> )	58
II.2.4.b. Proche Infrarouge (700-2500 nm)	59

## Partie expérimentale

### CHAPITRE I : SYNTHÈSE ET OPTIMISATION DU SOL

<b>I. Etude du précurseur choisi</b>	<b>62</b>
I.1. Description	62
I.2. Analyse structurale	63
I.2.1. Analyse par résonance magnétique du <sup>29</sup> Si en phase liquide	63
I.2.2. Analyse par spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge	63
I.2.2.a. Domaine spectral du Moyen Infrarouge	63
I.2.2.b. Domaine spectral du Proche Infrarouge	65
<b>II. Synthèse du sol</b>	<b>67</b>
II.1. Description de la synthèse	67
II.2. Etude de l'hydrolyse	69
II.2.1. Conditions expérimentales de la RMN liquide du <sup>29</sup> Si	69
II.2.2. Effet du pH	70
II.2.3. Effet du taux d'hydrolyse	72
II.3. Etude de la condensation	74
II.3.1. Effet du pH	74
II.3.2. Effet de l'acide fluorhydrique (HF)	75
II.3.3. Effet de l'ajout du photoamorceur	77
II.3.4. Comparaison de guides d'ondes faits à partir du sol D avec HF ou NH <sub>4</sub> OH	79

<b>III. Analyse du sol D0,32%HF</b>	<b>81</b>
III.1. Analyse par ATG	81
III.2. Analyse par spectroscopie proche IR (5800-10000 cm-1)	82
III.3. Effet de la concentration du sol D0,32%HF	83
III.3.1. Montage expérimental	83
III.3.2. Analyse par RMN liquide du <sup>29</sup> Si du sol concentré	84
III.3.3. Analyse du sol concentré par spectroscopie proche IR	85
<b>IV. Conclusion</b>	<b>86</b>

## **CHAPITRE II : INTEGRATION DU MATERIAU DANS UNE STRUCTURE GUIDANTE**

<b>I. Elaboration de la structure guidante</b>	<b>88</b>
I.1. Elaboration et optimisation de la couche guidante	88
I.1.1. Elaboration de la couche guidante	88
I.1.2. Optimisation de la couche guidante	88
I.1.2.a. Effet de l'insolation analysé par spectroscopie moyen infrarouge (400 à 4000 cm-1)	88
I.1.2.b. Effet du traitement thermique	92
I.1.2.c. Effet de concentration du sol sur les guides	94
I.1.3. Indice de réfraction de la couche guidante	97
I.2. Elaboration et optimisation des couches constituant la gaine du guide	98
I.2.1. Critères du choix de la gaine	98
I.2.2. Influence du rapport GPTMS/TEOS	99
I.3. Création du guide	101
I.3.1. Procédé de fabrication	101
I.3.2. Principe du laser utilisé pour la fabrication des composants	101
I.3.3. Guides droits	103
<b>II. Caractérisation optiques des guides</b>	<b>104</b>
II.1. Mesure d'atténuation dans les guides	104
II.2. Spectroscopies d'absorption dans les guides	105
<b>III. Application de la structure optimisée à la fabrication des composants d'optique intégrée</b>	<b>107</b>
III.1. Coupleurs en Y	107
III.2. Coupleur directionnel	110
III.3. Premiers essais de réalisation de guides droits par "Electron beam"	112
<b>IV. Conclusion</b>	<b>113</b>

<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>115</b>
----------------------------	------------

<b>ANNEXES</b>	<b>119</b>
----------------	------------

<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>127</b>
----------------------	------------

<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>134</b>
--------------------------	------------

<b>BIBLIOGRAPHIE DE L'AUTEUR</b>	<b>140</b>
----------------------------------	------------



# **INTRODUCTION GENERALE**

Les domaines des télécommunications connaissent une croissance très importante, motivée par l'augmentation incessante des quantités d'information à traiter et à véhiculer et ce de plus en plus rapidement. Si nous essayons de retracer l'évolution des réseaux en télécommunication et en informatique par voie optique, nous constatons que leur essor a été rendu possible par l'avènement des fibres optiques de silice à faible atténuation. Ces fibres optiques permettent de réaliser des fonctions d'amplification, de commutation ou de multiplexage optique, d'une capacité 10 000 fois supérieure à un simple câble de cuivre.

Le développement des télécommunications à haut débit implique également la réduction des connexions ainsi que des conversions électro-optiques et opto-electroniques. La solution réside dans la création de nouveaux dispositifs intégrant plusieurs fonctions optiques et optoélectroniques sur une même puce. Ces nouveaux dispositifs sont regroupés sous le concept "d'optique intégrée", notion proposée par S. E. Miller en 1969. Son objectif est d'intégrer sur une même puce, la source de lumière, les fonctions optiques et les systèmes de détection pour limiter les pertes de connexions.

Les réseaux de télécommunications optiques imposent aux circuits optiques intégrés d'être connectés aux fibres optiques toute silice avec un minimum de pertes de couplage. Ces circuits doivent être optimisés aux longueurs d'ondes de 1,3  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$  qui correspondent respectivement au minimum de dispersion et d'atténuation de la lumière par les fibres. Quelles que soit les options envisagées, les matériaux utilisés pour la réalisation de circuits photoniques transparents doivent assurer de meilleures performances à faible coût.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques constituent une classe de matériaux particulièrement bien adaptée aux applications en optique intégrée. La nature hybride de ces matériaux leur confère en effet des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique. Les précurseurs utilisés sont des ORMOSILS (ORGanically MODified SIloxanes) susceptibles de former des réseaux par polymérisation organique et minérale.

Des travaux antérieurs issus d'une collaboration entre le Groupe d'Etude des Semi-conducteurs (GES) et l'Institut d'Electronique du Sud (IES) de l'université de Montpellier 2 ont montré l'efficacité d'une composition basée sur un précurseur dont la polymérisation de la partie organique se fait par voie radicalaire. Toutefois il persiste dans ce type de

polymérisation des inconvénients dont les principaux sont l'inhibition en présence d'oxygène, une mauvaise adhérence sur substrat de silicium et un protocole de synthèse assez complexe.

Les deux principaux objectifs de ce travail sont donc, d'une part de développer une nouvelle génération de matériaux hybrides photopolymérisables susceptibles d'être compétitifs pour les réseaux de télécommunications et d'autre part, d'optimiser ses performances en vue de l'intégration dans les systèmes optiques intégrés. Cette optimisation passe notamment par l'étude particulière de l'évolution dans la structure des groupements OH, responsables de l'atténuation de la lumière à 1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$ .

La partie bibliographique, est divisée en trois chapitres : le premier donne des notions générales sur les principes de la télécommunication optique et rappelle les principaux matériaux utilisés classiquement pour la fabrication des circuits photoniques. Le deuxième chapitre est consacré aux matériaux hybrides organiques-inorganiques, et principalement à l'obtention des deux types de réseaux : inorganique (voie sol-gel) et organique, l'accent étant mis pour ce dernier sur la photopolymérisation par voie cationique. Enfin, dans le troisième chapitre, nous abordons les différentes techniques de caractérisation structurale et optique des matériaux hybrides qui nous permettront de déduire leurs performances lors des applications photoniques.

L'étude expérimentale est, elle, divisée en deux chapitres : le premier est consacré à l'étude structurale du précurseur choisi ainsi qu'à la mise au point et l'optimisation de la synthèse du sol. C'est donc essentiellement l'obtention du réseau inorganique (par voie sol-gel) qui sera détaillée. Le but est d'une part de créer des oligomères multifonctionnels plus réactifs pour obtenir des taux de conversion plus importants et d'autre part de réduire les groupements OH résiduels à un minimum nécessaire pour l'adhérence de la couche sur le substrat.

Le chapitre II présente l'élaboration de la structure guidante (guide d'onde) à partir du sol optimisé. L'effet de la photopolymérisation par écriture laser est notamment analysé par spectroscopie infrarouge sur les couches. Ceci nous permet d'identifier les divers groupements OH créés et ainsi de lier la structure du matériau aux pertes de propagation mesurées par caractérisation optique. Une amélioration de la polymérisation cationique est proposée par concentration du sol initial.

Enfin, on montrera l'application de la structure optimisée à la fabrication de composants d'optique intégrés plus complexes.



## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# Chapitre I

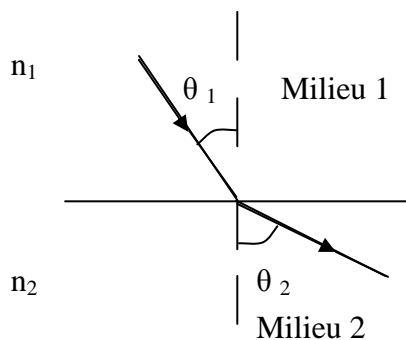
## **Télécommunication optique et principaux matériaux utilisés pour la fabrication des circuits photoniques**

Une des principales avancées des télécommunications résulte de la possibilité de guider la lumière dans des fibres de silice dont le fonctionnement rappelle celui des fontaines de lumière. La réelle utilisation date de 1966, lorsque les fibres à faibles pertes ont pu être fabriquées. Pour utiliser les fibres optiques en télécommunications par exemple, il est nécessaire de développer outre les sources et les détecteurs, un environnement de dispositifs optiques qui réalisent un certain nombre de fonctions optiques (connecteurs en Y, coupleurs, modulateurs...). Ces fonctions ont pu être réalisées par des circuits photoniques dont le composant de base est le guide d'onde.

Dans ce premier chapitre, principalement bibliographique, nous nous intéresserons donc à la structure et aux principes optiques des circuits photoniques. Nous présenterons également les divers matériaux utilisés pour la fabrication des circuits optiques intégrés.

### **I. Le guide d'onde**

Un guide d'onde est un milieu d'indice de réfraction plus élevé que celui du milieu environnant. Il est analogue à la fibre optique mais en géométrie plane sur substrat. Le guidage de la lumière a lieu par réflexion totale. Le principe repose sur la loi de Snell-Descartes : la lumière injectée peut rester confinée dans un milieu à condition que l'indice de réfraction de celui-ci soit supérieur à celui des milieux qui l'entourent.



Loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

Si  $n_1 > n_2$  le rayon réfracté s'écarte de la normale  
Lorsque  $\theta_1 \geq \arcsin(n_2/n_1)$  : il n'y a plus de rayon transmis : la réflexion de la lumière est totale

Si l'on excepte les structures élaborées par dopage pour augmenter localement l'indice de réfraction, le guide d'onde est un système constitué de plusieurs couches (3 au minimum) d'indices de réfraction différents (Figure 1).

- une couche "tampon", d'indice  $n_T$ ,
- une couche "guidante", d'indice  $n_G$  + un cœur de guide d'indice  $n_{CG}$ ,
- une couche "gaine" ou "couche de protection" d'indice  $n_C$ .

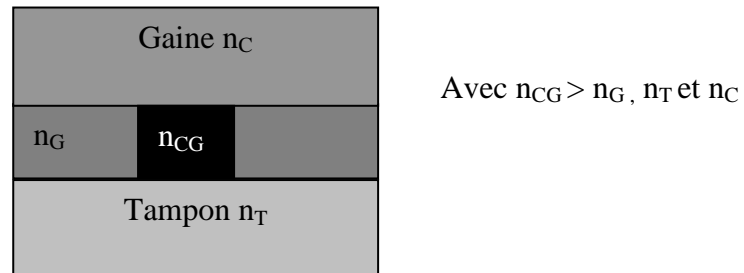


Figure 1: Guide d'onde plan (ou 2D)

Le confinement de la lumière étant imposé selon les deux directions transverses  $x$  et  $y$ , le guide est dit guide d'onde à 3 dimensions (3D) ou canal. Les différentes technologies et matériaux utilisés pour les réaliser ont conduit à divers types de guides 3D représentés sur la figure 2.

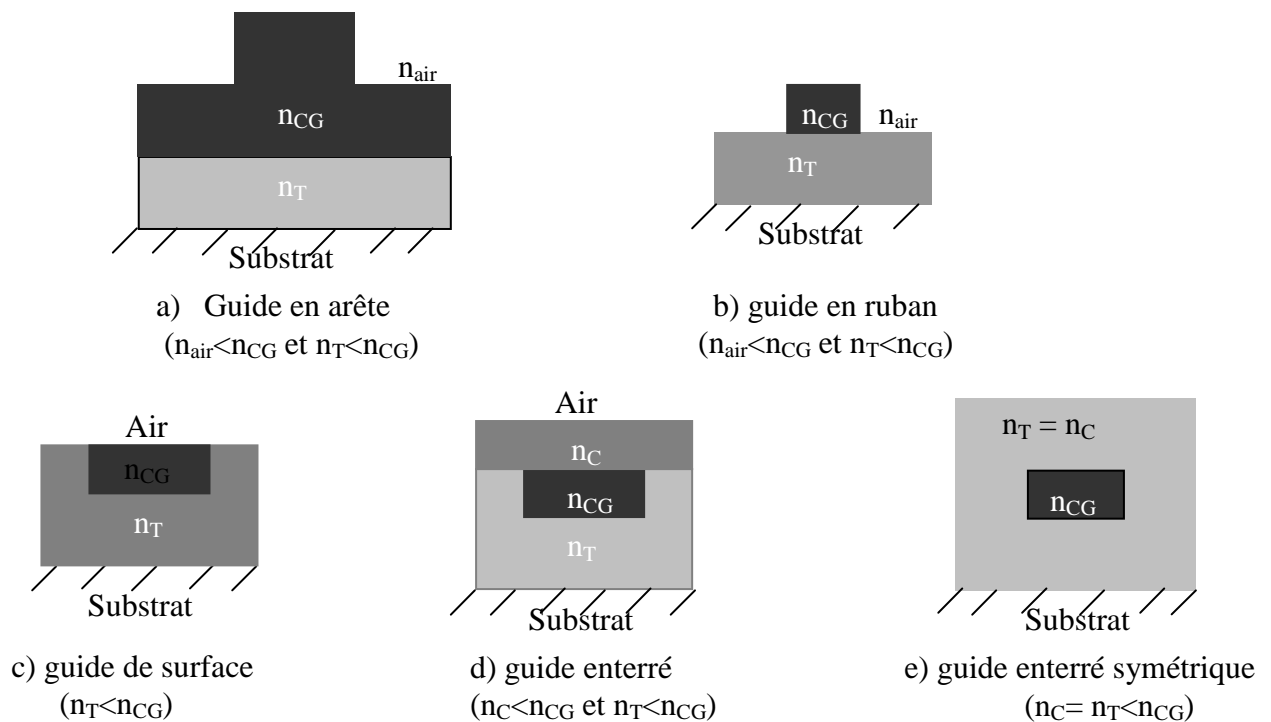


Figure 2 : Différentes structures de guides 3D

Le guide d'onde 3D sujet de notre étude est celui dont la structure correspond au cas (e) de la figure 2 (guide enterré symétrique).

## I.1. Caractéristiques d'un guide d'onde

Le principe de propagation de la lumière dans un guide d'onde, basé sur le phénomène de réflexion totale à l'interface cœur-gaine est en réalité une vision simplifiée de la réalité. L'onde lumineuse est constituée d'un ensemble défini par un champ électrique et un champ magnétique. L'onde lumineuse peut se propager simultanément de différentes façons : les modes, caractérisés essentiellement par une vitesse de propagation et une distribution de puissance dans la section. Les différentes vitesses conduisent à différents phénomènes exploitables comme les interférences ou préjudiciables telle la dispersion intermodale.

Les réseaux de télécommunications optiques utilisent la fibre optique comme guide d'onde. C'est pour cette raison qu'ils imposent aux circuits optiques intégrés d'être compatibles avec les fibres optiques auxquelles ils seront connectés. Nous étudierons dans ce qui suit les fibres optiques (guides d'onde circulaires) et leurs modes de propagation, notion qu'on retrouve dans les autres types de guides d'ondes en particulier ce que nous réalisons.

### I.1.1. Notion de modes [1-2]

Soit une onde électromagnétique se propageant dans un guide constitué de deux milieux (cœur et gaine) supposés linéaires, homogènes et isotropes. Cette onde est caractérisée par un champ électrique  $\vec{E}$  ( $E_r$ ,  $E_\phi$ ,  $E_z$ ) et un champ magnétique  $\vec{H}$  ( $H_r$ ,  $H_\phi$ ,  $H_z$ ) dans un repère en coordonnées cylindriques  $(0, r, \phi, z)$  (Figure 3). Il y a propagation si et seulement si ces deux champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  vérifient les équations de Maxwell et si leurs composantes tangentielles sont continues à l'interface cœur-gaine [3-4].

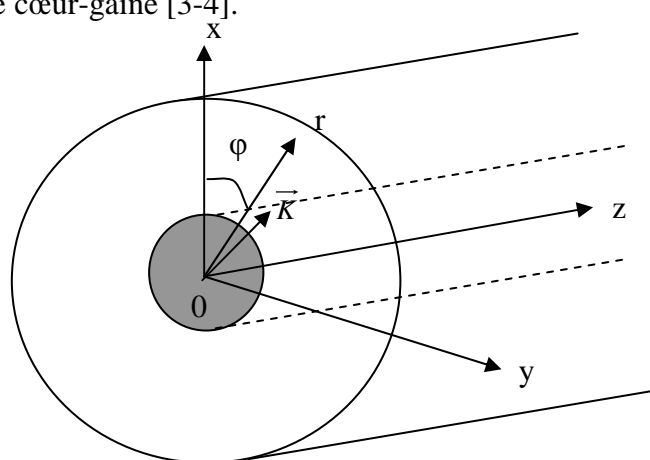


Figure 3 : Schéma du guide avec les systèmes de coordonnées cartésiennes  $(0, x, y, z)$  et cylindriques  $(0, r, \phi, z)$

L'énergie lumineuse peut se propager de plusieurs façons appelées modes dans un guide. Chaque mode est caractérisé par une distribution d'énergie lumineuse dans la section et une vitesse de propagation. Chaque mode est alors une des solutions des équations de Maxwell. En régime harmonique (c'est-à-dire  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  varient sinusoïdalement suivant t et z), les composants du champ  $\vec{E}$  ou  $\vec{H}$  peuvent se mettre sous la forme de la fonction  $\Psi$  suivante (équation 1)[5] :

$$\Psi (r, \varphi, z, t) = \Psi(r, \varphi) e^{j(\omega t - \beta z)} \quad (1)$$

Chaque solution constitue un mode de propagation associé aux champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  et peut être définie par les trois composantes d'un vecteur d'onde  $\vec{K}$  ( $k_r, k_\varphi, \beta$ ).  $\beta$ , qui caractérise la vitesse, est la constante de propagation, et peut être vue comme l'amplitude de la projection. C'est la projection d'un vecteur d'onde  $\vec{K}$  sur l'axe Oz du guide.

La résolution des équations de Maxwell peut être effectuée numériquement de différentes façons ou sur la base d'approximations. On utilise couramment, pour caractériser les guides et pour les résolutions analytiques, un paramètre V prenant en compte la géométrie et la physique du guide (les indices). V est appelée fréquence réduite (équation 2) :

$$V^2 = a^2 k^2 (n_c^2 - n_g^2) \quad (2)$$

Les indices de réfraction de cœur et de gaine étant connus, seule la connaissance de a (rayon du guide) et de la longueur d'onde  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$  permet d'accéder au paramètre V. Cette dernière caractérise alors la géométrie d'un guide et le contraste d'indice. On peut calculer approximativement le nombre de modes (n) pour les guides suivant l'équation :

$$n = \frac{V^2}{2} \quad (3)$$

### **I.1.2. Propagation monomode et multimode**

On utilise les fibres optiques pour la très grande bande passante. Cette dernière représente la capacité d'informations que peut transmettre une fibre, actuellement on atteint 10 Tbits/s. Elle est dépendante de l'existence d'une dispersion et se traduit par l'élargissement d'impulsion

que peut subir un signal après passage dans un guide. Cette modification du signal transmis est fonction de deux phénomènes: la dispersion intermodale et la dispersion chromatique.

#### *La dispersion intermodale*

La dispersion intermodale résulte des différentes vitesses de propagation des modes. Deux modes d'un même signal arriveront en bout de guide à des temps différents. Cette dispersion est alors définie par la différence  $\Delta\tau_i$  entre les temps de transit (temps nécessaire à la propagation d'un mode) maximum et minimum de deux modes extrêmes [6].

#### *La dispersion chromatique*

La dispersion chromatique résulte des différentes vitesses de propagation des signaux lumineux de longueurs d'onde différentes. Elle est présente dans le cas d'une source lumineuse polychromatique, et dépend de la variation d'indice de réfraction de matériau constituant le guide avec la longueur d'onde  $\lambda$ . Cette dispersion crée un élargissement  $\Delta\tau_c$  au bout d'une longueur  $L$  de guide. L'élargissement de la réponse du guide résultant de la dispersion du matériau est proportionnel à la largeur spectrale  $\Delta\lambda$  de la source lumineuse

$$\Delta\tau_c = D_c \times L \times \Delta\lambda \quad (4)$$

$D_c$  (ps/nm/km) est le coefficient de dispersion chromatique qui dépend des paramètres du guide et de la longueur d'onde.

$$D_c = D_M + D_G \quad (5)$$

Le premier terme  $D_M$  est la dispersion intrinsèque du matériau et s'annule au voisinage de 1,3  $\mu\text{m}$  [6]. Le second terme  $D_G$ , faible et toujours négatif, est la dispersion du guide. Il augmente si on accroît la différence d'indice entre la couche guidante et la gaine et si on réduit le diamètre du cœur. Son expression est:

$$D_G = \frac{n_c - n_g}{c \times \lambda} \times \frac{2}{V^2} \quad \text{pour } 1,7 < V < 2,4 \quad (6)$$

La bande passante est inversement proportionnelle à la dispersion totale.

$$BP = \frac{1}{2\sqrt{\Delta\tau_c^2 + \Delta\tau_i^2}} \quad (7)$$

## I.2. Types de guides d'ondes

La notion de modes guidés a amené l'existence de deux catégories de guides d'ondes:

- les guides "monomodes" : ils n'admettent qu'un seul mode guidé pour la longueur d'onde envisagée.
- les guides "multimodes" : ils admettent plusieurs modes guidés.

### I.2.1. Guide d'onde monomode

L'obtention d'un guide monomode (Figure 4), se fait par l'utilisation d'un cœur de guide de faible dimension, obligeant les photons à se répartir suivant le mode fondamental. La répartition géométrique de la puissance est approximativement gaussienne. La condition de propagation monomode s'écrit suivant l'équation (8):

$$V = k a \sqrt{n_c^2 - n_g^2} < 2,4 \quad (8)$$

La dimension du cœur dépend donc du contraste d'indice entre la gaine et le cœur. A titre d'exemple, pour un contraste d'indice de 0,014, le diamètre du guide doit être de 5  $\mu\text{m}$  pour obtenir un guide monomode à une longueur d'onde de 1,31  $\mu\text{m}$ .

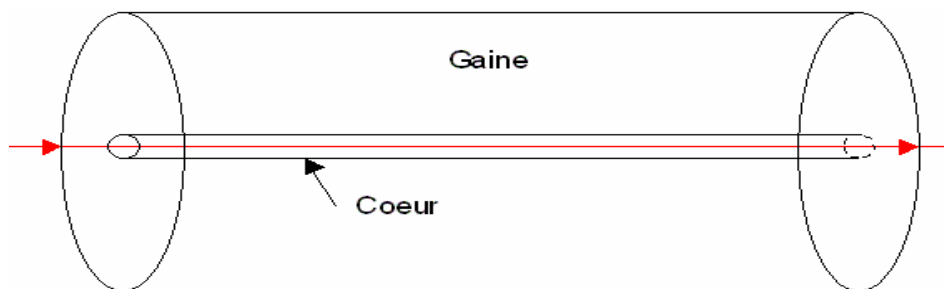


Figure 4 : Guide monomode

L'avantage principal de la fibre optique monomode est sa très grande bande passante en raison de l'absence de dispersion intermodale. Elle est donc utilisée pour les transmissions à haut débit sur de longues distances.

### I.2.2. Guides multimodes

Il existe 2 types de guides d'ondes multimodes : les guides à saut d'indice [6] et les guides à gradient d'indice [7-9].

Dans la structure d'un guide à saut d'indice (Figure 5), les indices de réfraction du cœur et de la gaine sont constants. La variation d'indice de réfraction est donc brutale à l'interface.

L'inconvénient majeur de ce type de guide est lié à l'existence de différences importantes des temps de propagation entre les modes provoquant une diminution de la Bande Passante.

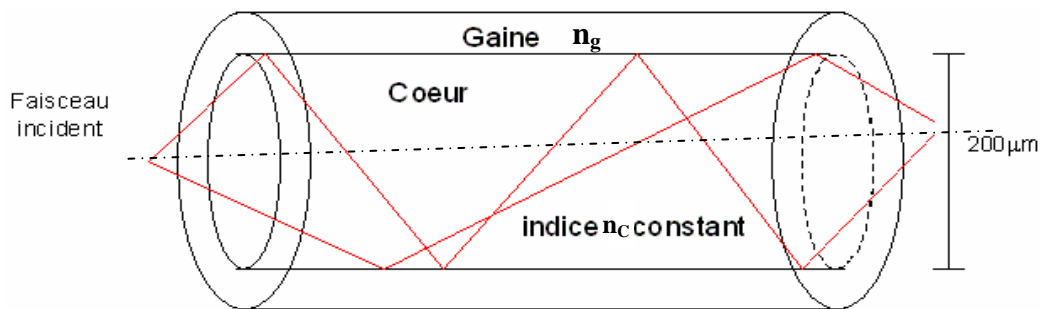


Figure 5 : Guide d'onde à saut d'indice

Concernant les guides à gradient d'indice, le matériau constituant le cœur possède un indice qui diminue suivant une loi de type parabolique depuis l'axe de propagation jusqu'à l'interface cœur-gaine (Figure 6).

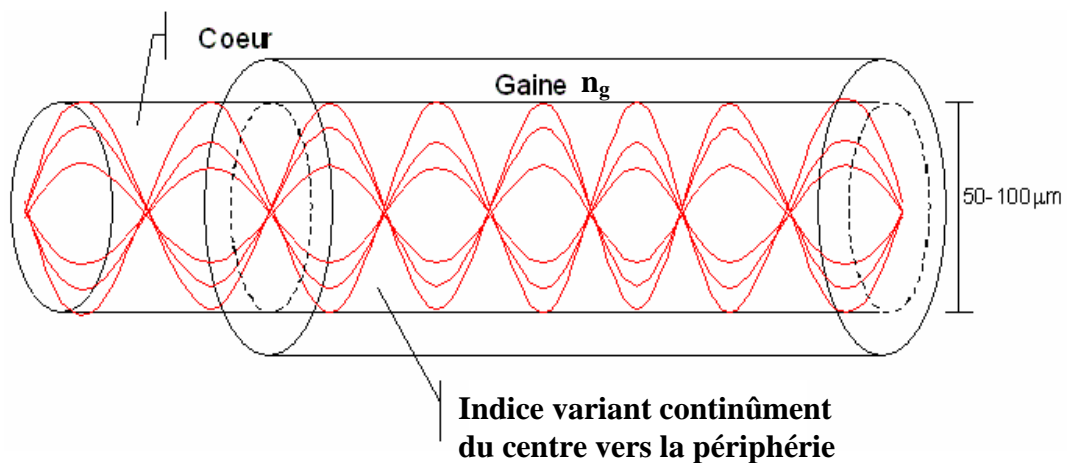


Figure 6 : Guide d'onde à gradient d'indice

Les rayons suivent une trajectoire d'allure sinusoïdale. Ceux ayant le trajet le plus long passent par des milieux d'indice plus faible ce qui augmente leur vitesse. Il en résulte une homogénéisation des vitesses de propagation des différents modes, une dispersion intermodale plus faible et donc une bande passante plus importante que les guides à saut d'indice.

Dans le cadre de notre étude, seuls les guides monomodes à saut d'indice seront développés.



### I.3. Les pertes en optique guidée [3]

En optique intégrée, les pertes sont de deux types : les pertes engendrées lors de l'entrée de la lumière dans le cœur du guide (pertes de couplage) et les pertes liées à la propagation de la lumière dans le cœur de guide (pertes de propagation).

Les pertes de couplage ont pour origine le fait qu'un composant optique doit être couplé à une fibre optique pour y injecter le signal. L'énergie collectée par le guide dépend de sa dimension par rapport au cœur de la fibre et de l'écart d'indice à l'origine de réflexions de type Fresnel.

Les pertes de propagation observées dans un guide d'onde sont divisées en deux catégories (Figure 7) :

↳ les pertes liées à la structure du système guidant :

- 1) Existence d'un mauvais confinement en raison d'une dissymétrie d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine
- 2) Existence de fuites dans le substrat si l'épaisseur de la gaine est trop faible

↳ les pertes liés aux matériaux eux-mêmes et à leurs dépôts:

- 1) Absorption et diffusion intrinsèques du matériau constituant le cœur du guide.
- 2) Diffusion créée par l'existence de défauts dans le cœur du guide dont l'origine provient de la fabrication (tel que la rugosité de surface).
- 3) Diffusion à l'interface du cœur et de la gaine

De plus, les faibles dimensions des guides induisent des problèmes de couplage avec les fibres optiques à base de silice, ce qui mène à des pertes de puissance durant l'injection de la lumière dans le guide.

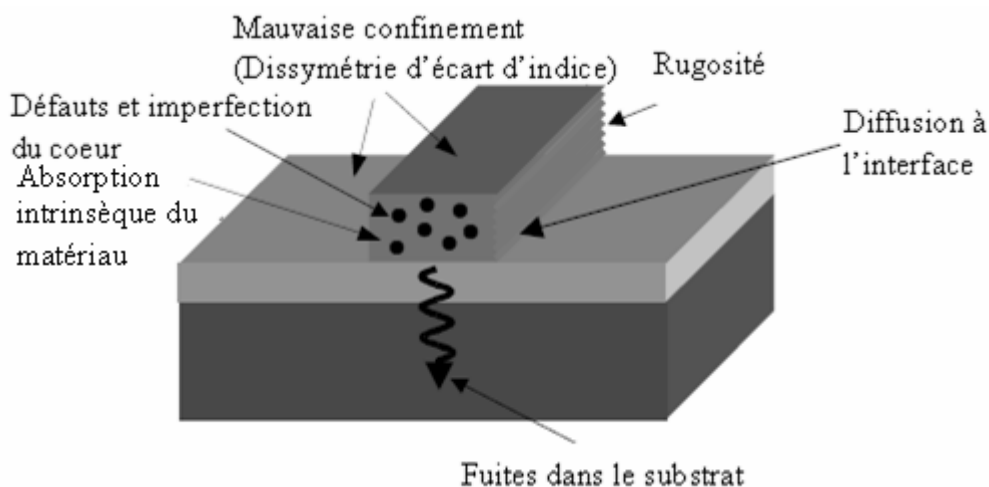


Figure 7 : Différentes sources de perte d'un guide d'onde 3D [3]

Les pertes de propagation sont rassemblées sous le terme global d'atténuation intrinsèque qui correspond à une diminution de la puissance du signal transmis. Elle est caractérisée par le coefficient d'atténuation  $\alpha$  (en dB/km) pour une ligne de transmission de longueur L [6].

$$\alpha = \frac{1}{L} \times 10 \text{Log}_{10} \left( \frac{P_s}{P_e} \right) \quad (9)$$

$P_s$  est la puissance de la lumière en sortie et  $P_e$  celle d'entrée du guide.

A titre d'exemple, pour une fibre optique de silice contenant quelques impuretés, l'évolution de  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde fait apparaître 3 phénomènes (Figure 8).

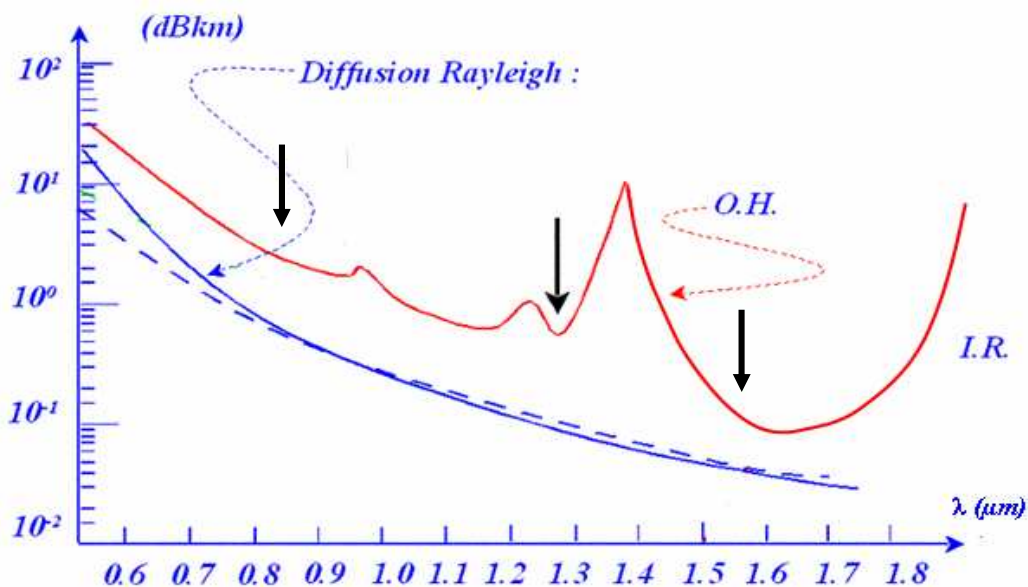


Figure 8 : Atténuation des fibres optiques de silice [6]

1) Les pertes par diffusion, sont dues essentiellement à la diffusion de Rayleigh et aux imperfections des fibres [10]:

a) La diffusion de Rayleigh est due à l'interaction de la lumière avec le matériau. Cette diffusion est produite par des inhomogénéités du matériau de tailles inférieures à la longueur d'onde de la lumière. Elle traduit à la fois les effets des impuretés, des craquelures et des variations d'indice. Elle diminue rapidement quand la longueur d'onde augmente, suivant une loi en  $\lambda^{-4}$  [10]. C'est ce qui incite à utiliser la fibre de silice dans l'infrarouge.

b) Des imperfections des fibres telles que les microcourbures ou des variations aléatoires du diamètre du coeur (de l'ordre du micron sur quelques dizaines de cm) provoquent aussi des pertes de diffusion.

2) Les fréquences de vibrations de la liaison O-H, dont une entraîne en particulier un pic de forte absorption (donc atténuation) autour de  $1,4 \mu\text{m}$ .

3) L'absorption par le matériau qui intervient dans l'infrarouge, ce qui limite le domaine de transparence à environ  $1,7 \mu\text{m}$  pour la silice. Cette absorption provient des combinaisons des vibrations caractéristiques de l'eau [6].

L'analyse des différents profils d'atténuation est à l'origine de l'existence de trois fenêtres spectrales de transmission (indiquées par des flèches noires sur la figure 8) :

↳ La première fenêtre, de  $0,8$  à  $0,9 \mu\text{m}$ , n'est pas un minimum d'atténuation ( $3\text{dB/km}$ ) ni de dispersion, mais un optimum d'utilisation des matériaux les plus économiques (et cependant performants) : silicium pour les détecteurs, GaAs pour les émetteurs. Cette fenêtre permet des liaisons optiques peu coûteuses pour de courtes distances ou pour les réseaux locaux.

↳ La deuxième fenêtre, autour de  $1,3 \mu\text{m}$  est un minimum relatif d'atténuation (environ  $0,5 \text{ dB/km}$  pour la silice) puisqu'il correspond au minimum de dispersion chromatique. Elle est couramment utilisée en transmission à grandes distances.

↳ La troisième fenêtre, vers  $1,55 \mu\text{m}$  correspond au minimum absolu d'atténuation (moins de  $0,2 \text{ dB/km}$ ) mais nécessite des composants beaucoup plus coûteux, à cause du problème de dispersion chromatique. D'utilisation plus récente, elle concerne surtout les liaisons sous-marines avec des portées de  $150$  à  $200 \text{ km}$  et permet des débits de plusieurs Gbit/s.

## II. Le Réseau de diffraction

Un réseau de diffraction se compose d'une surface qui transmet ou réfléchit la lumière. Celle-ci présente une succession périodique de milieux d'indices de réfraction différents (traits du réseau) espacés de manière régulière. L'espacement est appelé le « pas » du réseau. Le réseau de diffraction a la propriété de séparer les différentes longueurs d'ondes, contenues dans un même faisceau incident, selon des angles différents. Si le « pas » est de l'ordre de

grandeur de la longueur d'onde de la lumière, le réseau permet d'obtenir des figures de diffraction.

Ces propriétés sont utilisées pour diriger un faisceau ne comportant qu'une seule longueur d'onde. Le réseau réfléchit plusieurs taches. La direction de réflexion des taches dépend de la distance entre les traits et de la longueur d'onde. On peut ainsi réfléchir le faisceau, le focaliser ou encore coupler plusieurs guides. En effet lorsque la lumière frappe le réseau, elle n'est réfléchi ou transmise qu'en certains points : les traits du réseau. Chaque trait diffuse la lumière dans toutes les directions et ces ondes interfèrent. Comme les traits sont disposés d'une manière régulière, on a une alternance interférence constructive/ interférence destructive selon l'angle de diffusion.

Si plusieurs longueurs d'ondes sont présentes, des multiplexeurs, des démultiplexeurs ou des filtres de longueurs d'ondes peuvent ainsi être réalisés. La figure 9 présente des exemples d'utilisation de réseaux pour le démultiplexage de longueurs d'ondes.

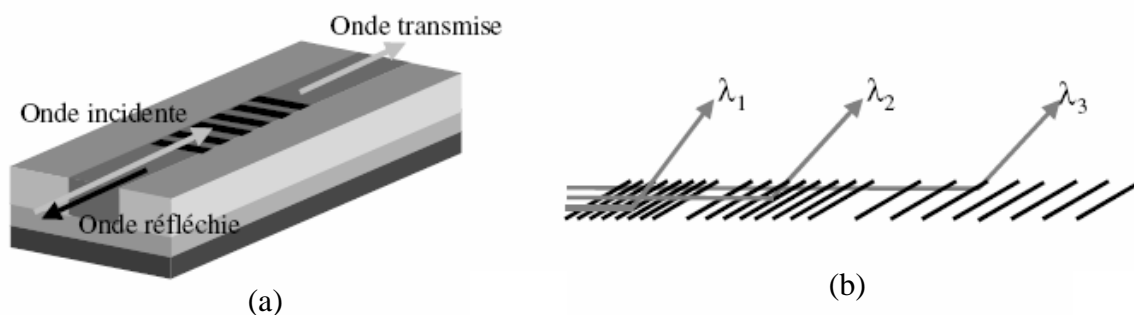


Figure 9 : Utilisation de réseaux de diffraction en optique intégrée : a) filtre réflecteur, b) filtre de longueur d'onde

### III. Matériaux utilisés pour la fabrication des circuits optiques intégrés

Le paragraphe suivant présente les divers matériaux utilisés pour la fabrication des circuits optiques en précisant les différentes technologies de fabrication.

#### III.1. Les semi-conducteurs

Ces matériaux ont l'avantage de pouvoir constituer des dispositifs actifs et/ou passifs, être utilisables en émetteurs, guides d'onde ou détecteurs. Les fonctions peuvent conduire à un circuit « hybride » groupant les deux aspects.

Dans les semi-conducteurs directs, la recombinaison d'une paire électron-trou est radiative. Elle se fait sans changement de  $k$ , c'est-à-dire que son énergie, voisine de  $E_g$ ,

largeur de bande interdite, est transférée à un photon de même énergie  $h\nu$ . On a donc une émission de lumière par phénomène dit d'électroluminescence (Figure 10). Ces matériaux seront donc utilisés comme émetteurs (diodes..).

Dans les semi-conducteurs (même indirects) un photon absorbé peut créer une paire électron-trou, à condition que  $h\nu$  soit supérieure à  $E_g$ . C'est la photodétection, qui a diverses applications (cellules photovoltaïques, capteurs d'images...).

Ces propriétés leur donnent un potentiel important pour l'intégration monolithique avec les dispositifs optoélectronique et électronique. Ces matériaux sont élaborés par des procédés de fabrication tels que : la croissance épitaxiale [6], la photolithographie [3],...

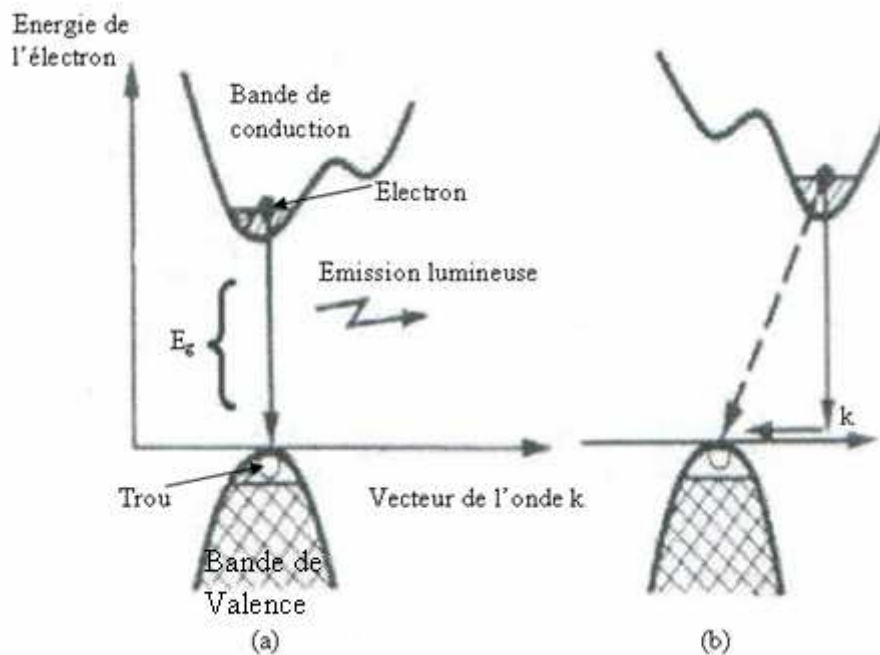


Figure 10 : Type de transition : (a) Directe: semi-conducteur ayant le minimum d'énergie de la bande de conduction et le maximum d'énergie de la bande de valence pour la même valeur de  $k$ , constante de propagation de la fonction d'onde de l'électron) (b) Indirecte

### III.1.1. Semi-conducteurs III-V

Les principaux matériaux III-V, utilisés comme émetteurs ou détecteurs, sont présentés ci-dessous avec leur longueur d'onde d'émission et leur composition:

- GaP dans le vert ( $\lambda = 565$  nm) ;
- $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$  du jaune au rouge, suivant la valeur de  $x$  (en % molaire) ;
- GaAs dans la première fenêtre infrarouge (900nm) ;
- $\text{GaAl}_x\text{As}_{1-x}$  entre 700 et 900 nm en fonction décroissance de  $x$  (% molaire) ;

- $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$  dans la deuxième ou la troisième fenêtre (1200 à 1600 nm en fonction croissance de x et y en % molaire) ;

- $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}_y\text{Sb}_{1-y}$  à  $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$  (pour les fibres en verres fluorés).

Les méthodes de fabrication associées à ces matériaux sont fondées sur les principes de photolithographie classiquement utilisées en microélectronique [3,11]. Les structures de guides 3D obtenues sont le plus généralement du type arête (Figure 11).

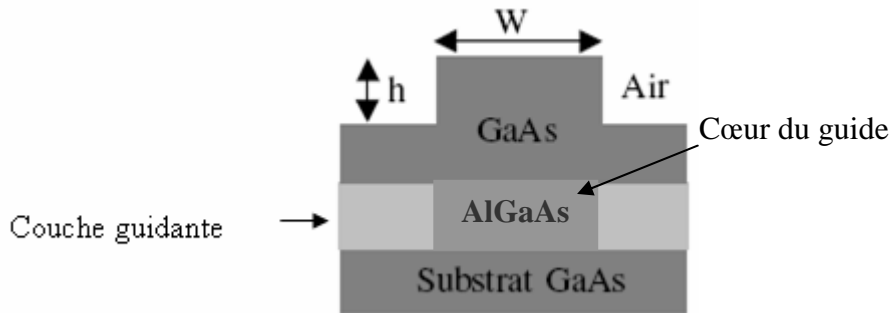


Figure 11 : Schéma d'un guide type arête réalisé sur un substrat de GaAs ( $h=0,3-1,6 \mu\text{m}$ ,  $W=3\mu\text{m}$ : valeurs données à titre d'exemple pour indiquer les ordres de grandeurs)

L'utilisation des matériaux III-V permet d'obtenir des guides 3D qui présentent des pertes de propagation inférieures à 0,2 dB/cm [12].

### III.1.2. Silicium

La diversité des applications est inférieure à celle des semi-conducteurs III-V mais l'intérêt de l'utilisation du silicium provient de la facilité de réaliser des substrats de grande taille pour de très faibles coûts. Les guides 3D réalisés sont principalement de type arête, enterré ou non (Figure 12).

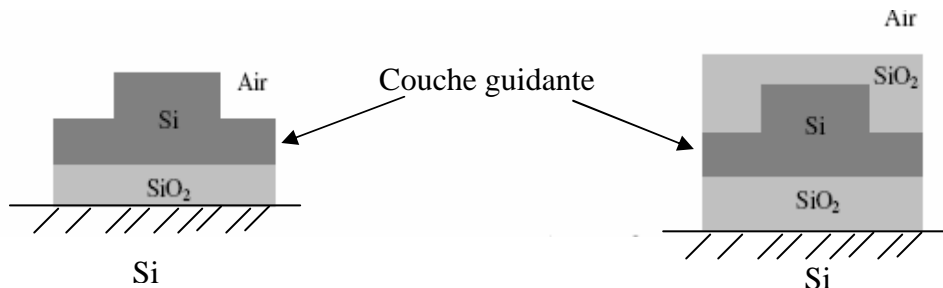


Figure 12 : sections transverses de guides d'ondes 3D de silicium sur silice

La grande différence d'indice entre le silicium et la silice ( $\Delta n \sim 2,0$ ) nécessite la réalisation de guides de petites dimensions ( $< 1\mu\text{m}$ ) pour qu'il soit monomodes. Comme pour les composés III-V, les faibles dimensions des guides induisent des problèmes de couplage avec les fibres optiques à base de silice. Deux types de fabrications sont utilisés :

- Le premier consiste à déposer une couche de silicium sur la silice, l'écriture du guide est réalisé par gravure sous plasma du silicium en suivant les étapes de la lithographie afin d'effectuer une gravure localisée : c'est la technologie Bond-and-Etchback Silicon-On-Insulator technology (BESOI)[13].
- Dans la seconde méthode, de l'oxygène est implanté (par un jet d'ion d'oxygène) à une profondeur donnée dans le silicium pour y créer une couche de  $\text{SiO}_2$ . La fabrication du guide d'onde est basée aussi sur la technique de lithographie permettant une gravure localisée, sous plasma, du silicium. C'est la technique de Separation by IMplantation of OXYgen) (SIMOX) [14]. Une couche de silice peut être déposée à la suite comme couche de recouvrement.

Les guides 3D en silicium, présentent des pertes de 0,2 dB/cm pour  $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$ .

Bien que ces matériaux permettent la réalisation de nombreux dispositifs performants (des coupleurs directionnels, des coupleurs en étoile et des démultiplexeurs), les principaux inconvénients de l'utilisation des semi-conducteurs pour la fabrication des circuits optiques intégrés sont :

- le coût (pour les matériaux III-V)
- le nombre important d'étapes de fabrication
- les problèmes de connexion avec les fibres optiques dus aux faibles dimensions des guides et à la forte différence d'indice de réfraction.

Ces diverses raisons ont fait que la recherche de nouveaux matériaux s'est développée.

### **III.2. Silice sur silicium**

Des guides d'ondes peuvent être réalisés dans des couches à base de silice vitreuse, l'avantage majeur de ces derniers étant d'être compatibles (du point de vue indice de réfraction) avec la fibre optique en silice. Les principales méthodes de fabrication de silice sur silicium sont : l'hydrolyse à la flamme (F.H.D) [15], la CVD (ou PECVD) [16] et le procédé sol-gel. Il existe aussi d'autres techniques moins répandues telles que l'implantation ionique [17] et l'oxydation thermique [18]. Des pertes de propagation de l'ordre de 0,1dB/ cm sont obtenues pour une  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ .

La fabrication de ces couches sur substrat du silicium permet de bénéficier à la fois de la technologie de fabrication des fibres optiques et des avantages du silicium : coût faible et clivage aisé. La silice sur silicium permet de fabriquer des composants spécifiques performants pour des coûts de fabrication moindres. Cependant, le désavantage de ce matériau revient à la complexité de l'écriture des guides qui nécessite une attaque plasma.

### III.3. Les verres d'oxydes

Le principe repose sur la possibilité d'effectuer un échange au sein d'un matériau de structure amorphe afin d'augmenter l'indice de réfraction.

Les substrats de verre sont, en général, composés de silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou d'oxyde de Bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) avec de faibles proportions en alcalins (Na, K) ou alcalinoterreux (Ca), présents sous forme ionique. Les guides 3D obtenus par cette technique sont des guides de surface. La figure 13, donne un schéma des différentes étapes de fabrication.

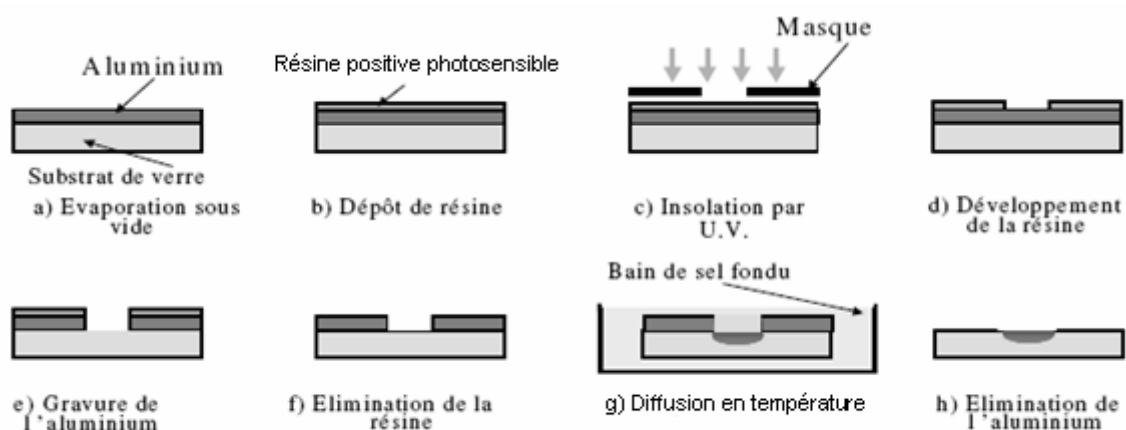


Figure 13 : procédé de fabrication d'un guide d'onde par échange ionique [3]

Afin d'effectuer un échange localisé, on utilise la technique de lithographie. Une couche d'Aluminium (qui résiste au bain de sels fondus) est déposée sur le substrat. Sur cette dernière, une résine photosensible positive est déposée. A l'aide d'un masque on insole localement la résine qui sera alors ensuite soluble dans un développeur. L'aluminium est alors attaqué aux endroits où il n'y a plus la résine. Une fois la résine complètement éliminée, le système (substrat de verre et l'aluminium) est trempé dans un bain de sels fondus. Après diffusion des ions, l'aluminium est enlevé de la surface du verre.



L'objectif étant d'augmenter l'indice de réfraction, les ions présents dans le verre sont remplacés par des ions plus lourds. Ce sont les ions  $\text{Ag}^+$  associés aux ions  $\text{Na}^+$  qui sont les plus adaptés à l'échange ionique.

A titre d'exemple, pour une température du bain de  $380^\circ\text{C}$ , l'échange  $\text{Ag}^+/\text{Na}^+$  permet d'obtenir une variation d'indice de l'ordre de  $8.10^{-2}$  [3]. Le temps d'échange est de l'ordre de quelques minutes.

#### **III.4. Le Niobiate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ )**

Outre sa grande transparence ce qui mène à de faibles absorptions intrinsèques de la lumière, le  $\text{LiNbO}_3$  présente des propriétés électro-optiques : son indice de réfraction varie sous l'application d'un champ électrique. Plusieurs techniques de fabrication de guides d'ondes avec ce cristal sont basées sur le déplacement d'ions :

- Extraction ionique : le  $\text{LiNbO}_3$  est chauffé à environ  $1000^\circ\text{C}$ . Les ions  $\text{Li}^+$  diffusent vers l'extérieur, provoquant une augmentation d'indice au voisinage de la surface.
- Diffusion ionique : un film métallique est déposé localement sur le  $\text{LiNbO}_3$ . l'échantillon est chauffé dans un flux de gaz inerte ( $\text{Ar}$  et  $\text{N}_2$ ) à environ  $1000^\circ\text{C}$ . le métal diffuse alors dans le  $\text{LiNbO}_3$ , produisant une augmentation locale de l'indice au voisinage de la surface.

La réalisation du guide est effectuée alors à l'intérieur du cristal, à l'endroit où l'on a créé l'augmentation d'indice. L'utilisation du  $\text{LiNbO}_3$  a atteint, aujourd'hui le stade industriel pour la fabrication de capteurs, modulateurs pour les télécommunications. Cependant, c'est un matériau cher car nécessitant un équipement de fabrication coûteux.

#### **III.5. Les polymères organiques**

Essentiellement, deux types de polymères sont employés : les polymères réticulables par voie thermique (polymide) et les polymères photosensibles (par exemple : PMMA, qui peut aussi réticuler par voie thermique). Les premiers produisent des guides en ruban qui peuvent être enterrés par la suite. Les seconds permettent d'élaborer également des guides de surface mais avec des variations d'indices faibles.

L'intérêt de l'utilisation des matériaux organiques pour l'optique intégrée résulte du fait qu'ils mettent en œuvre une chimie maîtrisée et une technologie flexible. Il est possible de contrôler avec suffisamment de précision leurs propriétés optiques en modifiant la composition du matériau. Les polymères permettent de disposer d'un large éventail de dimensions de guides

(1 $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de microns) et leur coût de fabrication est faible. Le procédé de fabrication de guides d'onde à base de polyimides est basé sur les techniques lithographiques et consiste en un dépôt successif de couches qui, par gravure localisée, vont permettre le développement d'un guide en ruban stabilisé par réticulation thermique. Ce guide peut ensuite être enterré en déposant une couche de recouvrement (Figure 14). Dans ce procédé de dépôt la résine est négative (la région non-insolée est dissoute), le nitrure de silicium est utilisé pour protéger le polymère lors de l'attaque de la résine.

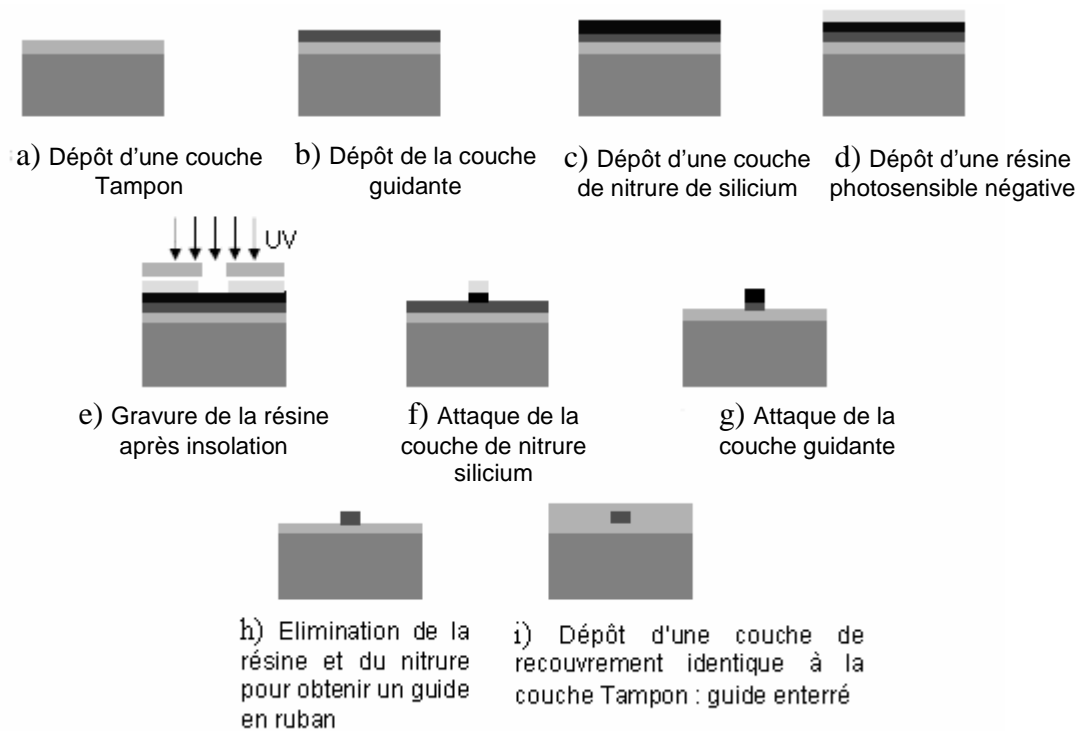


Figure 14 : procédé d'élaboration des guides d'onde polymères [3].

Les principaux inconvénients limitant l'utilisation de ces matériaux sont :

- leur vieillissement important et rapide par photo dégradation. Il deviennent alors d'un comportement fragile comme le sont naturellement la plupart des matériaux organiques [19].
- leur faible tenue en température. En effet, les polymères se dégradent à partir de 250°C.
- la difficulté d'obtenir de faibles pertes de propagation dans l'infrarouge en raison de l'existence de modes de vibrations des groupements CH.

### **III. 6. Les matériaux hybrides**

Nous avons vu que de nombreux matériaux peuvent être utilisés pour la fabrication des circuits optiques intégrés. Ce sont des matériaux soit purement inorganiques, soit purement organiques. Ces deux familles de matériaux ont des propriétés et des contraintes de fabrication différentes, ce qui engendre des technologies et des performances spécifiques à chacune. Une nouvelle approche de la fabrication de composants optiques intégrés consiste à essayer d'associer les avantages de ces deux types de familles par le choix des matériaux hybrides organiques-inorganiques [20-21]. Le chapitre suivant est consacré à ce type de matériaux.

## Chapitre II

### **Les matériaux hybrides organiques-inorganiques**

Depuis quelques années les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont utilisés pour la réalisation de circuits photoniques notamment par écriture laser. Les premiers guides d'ondes à base de matériaux organiques-inorganiques ont été fabriqués en 1992 par Krug et al [22]. Le procédé a été repris à partir de 1994 par une équipe de l'Ecole polytechnique de Montréal et de l'Université de McGill [23]. Des travaux ont montré l'efficacité d'une composition basée sur un mélange de methacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS) et de propoxyde de Zirconium pour la réalisation des circuits optiques intégrés 3D [20,21,24].

Deux techniques de fabrication des guides d'ondes à l'aide de matériaux hybrides ont été développées. La première s'appuie sur le principe de la photolithographie. On utilise une composition de couche pour laquelle il est aisé de modifier l'indice de réfraction en faisant varier la proportion des précurseurs. Les guides d'ondes sont inscrits par polymérisations locales sous irradiations UV puis révélés par gravure de la partie non polymérisée. La deuxième technique utilise les mêmes précurseurs mais se sert de l'augmentation d'indice provoquée par la polymérisation pour fabriquer un guide d'onde.

#### **I. Définition des matériaux hybrides**

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux.

Les précurseurs utilisés sont appelés ORMOCERS (ORganically MODified CERamics) si l'élément minéral est un métal quelconque (titane, zirconium, aluminium...) et plus spécifiquement des ORMOSILS (ORganically MODified SIloxanes) si l'élément minéral est l'atome de silicium. La formule générale des ORMOSILS est  $R_xSi(OR')_{4-x}$ . R est une partie organique soit inerte soit susceptible de polymériser par voie thermique ou par insolation UV. OR' est un groupement alcoxyde permettant de former le réseau minéral par hydrolyse et condensation (procédé sol-gel).

## II. Classement des matériaux hybrides

La structure des matériaux hybrides peut être divisée en deux classes et cela en fonction des niveaux d'interaction entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I). (Tableau I) [3,25].

Classe	Interactions entre O et I	Structure
<b>Classe I</b>	-Faibles : interactions électrostatiques	-Incorporée : O dans I ou I dans O
<b>Classe II</b>	-Fortes : liaisons covalentes -Fortes et faibles : liaisons covalentes, ionique ou de coordination et interactions électrostatiques	-Greffée: O-I -Greffée et Incorporée : I et/ou O dans O-I

Tableau I : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Il existe deux façons de fabriquer un matériau hybride de classe I :

↳ La première consiste en une distribution aléatoire d'un réseau minéral à travers un réseau organique, sans qu'il y ait des liaisons chimiques ou de fortes interactions : cette configuration forme un copolymère. La figure 15 illustre cette situation. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se faire simultanément sans amener d'inhomogénéité.

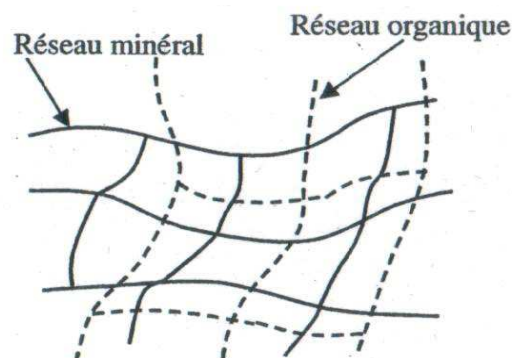


Figure 15 : Copolymère

↳ La deuxième possibilité consiste à introduire la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales (tailles de quelques dizaines de nanomètres). Il y a formation d'un nanocomposite particulière avec une liaison matrice-particule faible. Ce cas est illustré par la figure 16. La synthèse de ce type de matériaux est réalisée à l'état liquide.

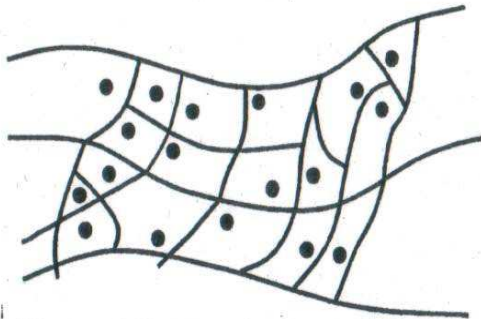


Figure 16 : nanocomposite particulaire

La synthèse d'un matériau hybride de classe II peut se faire soit en créant un pontage entre les deux réseaux après leur formation, soit en utilisant des précurseurs déjà porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale. La figure 17 illustre un exemple de ce dernier cas.

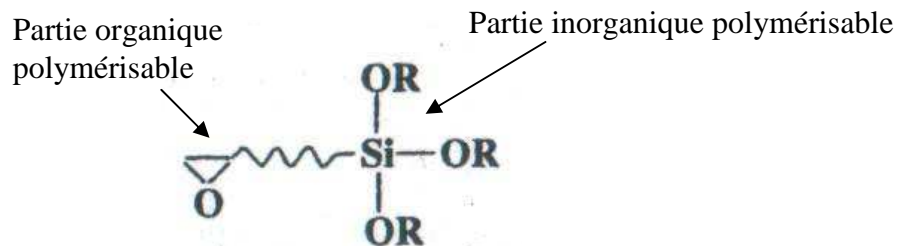


Figure 17 : précurseur hybride

### III. Synthèse des matériaux hybrides

Dans ce chapitre, seuls les matériaux hybrides photopolymérisables de classe I seront abordés car c'est l'objet de notre étude.

#### III.1. Synthèse du réseau minéral (procédé sol-gel)

La réactivité de la partie inorganique est due à la présence des groupements alcoxy (-OR') qui conduisent à un réseau minéral par procédé sol-gel. C'est un procédé de synthèse à basse température qui nous permet de passer de l'état sol à l'état gel par des réactions d'hydrolyse et de condensation.

##### III.1.1. Le Sol

Un sol est défini comme une suspension de particules solides dans un solvant. En fonction de la taille des espèces, il s'agira d'un sol vrai (espèces moléculaires), ou d'une solution colloïdale (particules de l'ordre d'une centaine d'Å) [26-27].

Un sol est dit stable s'il ne se forme pas d'agrégats dans le temps ; les interactions entre les espèces solvatées et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces empêchant ainsi toute agrégation, précipitation ou floculation. Ces interactions sont de trois types :

- électrostatique : forces coulombiennes entre espèces chargées,
- chimiques : liaisons hydrogènes avec complexation du soluté et du solvant,
- physiques : liaisons de Van Der Waals faibles entre espèces neutres.

### **III.1.2. Le gel**

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans le réseau solide [27]. Lorsque le liquide est l'eau on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcojel. Selon les conditions de préparation, la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau varie ; on définit alors deux types de gels :

- les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale) : le système est figé par des interactions électrostatiques. Sous l'effet d'une action mécanique (agitation), les liaisons interparticulaires peuvent être rompues pour retrouver l'état sol. Ceci favorise la formation de gels à propriétés thixotropes (passage réversible du gel au sol). Les précurseurs sont des oxydes ou des hydroxydes métalliques [28]. En milieu aqueux, ces précurseurs conduisent à des particules colloïdales dispersées par peptisation (ajout d'électrolyte dans le milieu). Elles sont soumises à des répulsions électrostatiques qui empêchent leur agrégation et sont à l'origine de la stabilité du sol. Lorsque l'état d'équilibre est rompu (déstabilisation), les particules voisines peuvent s'assembler, augmentant la viscosité du sol jusqu'à figer le système à l'état gel. Ce gel peut être obtenu en diminuant l'espace interparticulaire soit par évaporation du solvant soit par augmentation des sphères de coordinance qui rapproche les particules. Ce gel est de type physique. Le pH du milieu joue un rôle essentiel [29], de même que d'autres paramètres tels que la concentration du milieu et la nature des anions apportées par les électrolytes.

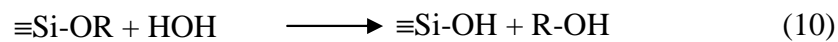
- les gels chimiques (voie polymérique) : les particules constituant le réseau solide sont liées par des liaisons chimiques : l'état sol est alors irréversible.

Ils font appel aux précurseurs tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Ces composés ont été largement décrits par Bradley et col [30]. Leur formule chimique est  $M(OR)_n$ , OR étant un groupement organique hydrolysable et M un métal. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté.

Ces gels chimiques sont formés par réactions d'hydrolyse et condensation que nous avons choisi d'illustrer par celles intervenant dans le cas très connu du silicium  $Si(OR')_4$ .

### III.1.2.a. L'hydrolyse

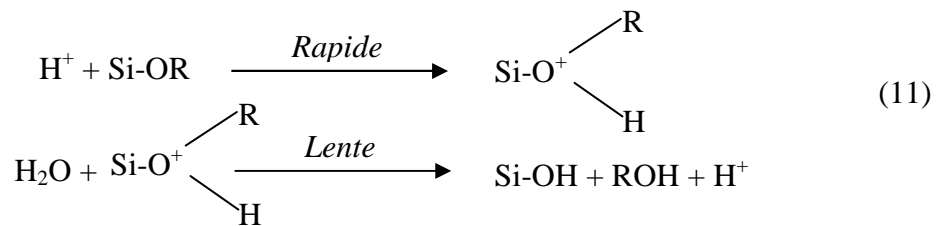
Cette réaction consiste en la formation de groupements silanols (Si-OH) par hydrolyse des groupements alcoxydes (Si-OR) (équation 10).



Selon les conditions de catalyse (acide ou basique), l'hydrolyse est plus ou moins favorisée [31].

#### \* Conditions acides

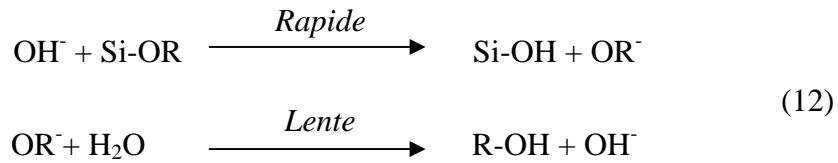
Il y a en premier lieu, attaque des groupes OR par les protons de l'eau puis addition nucléophile d'eau. La vitesse d'hydrolyse est grande (Equation 11).



#### \* Conditions basiques

La vitesse d'hydrolyse est plus faible. Il y a formation de groupement  $OR^-$  par l'attaque nucléophile des  $OH^-$  sur les groupements alcoxydes. En réagissant avec l'eau, ce complexe régénère des  $OH^-$  qui favorisent la condensation (Equation 12).

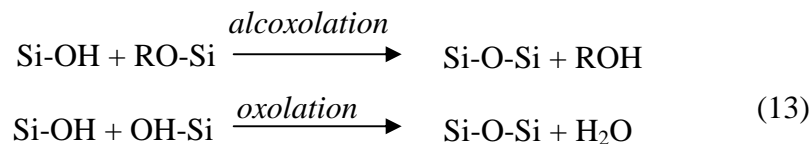




Il convient de noter que la vitesse d'hydrolyse augmente avec l'électropositivité du métal de transition.

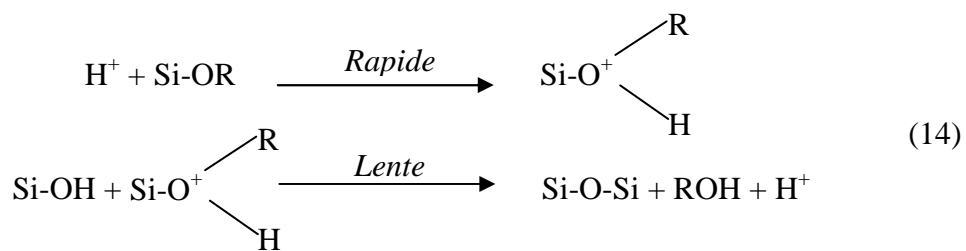
### III.1.2.b. La condensation

Cette étape est celle de la formation des groupements siloxanes (Si-O-Si) par réactions de condensation qui peuvent avoir lieu soit entre les groupements hydroxyles et alcoxydes (on parle alors d'alcoxolation), soit entre groupements hydroxyles (on parle alors d'oxolation). Les sous produits de ces réactions sont l'alcool et l'eau (Equation 13).

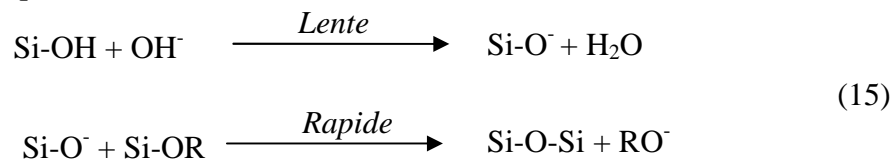


Comme pour l'hydrolyse, la nature de la catalyse joue un rôle très important (Equations 14 et 15).

#### \* Conditions acides



#### \* Conditions basiques

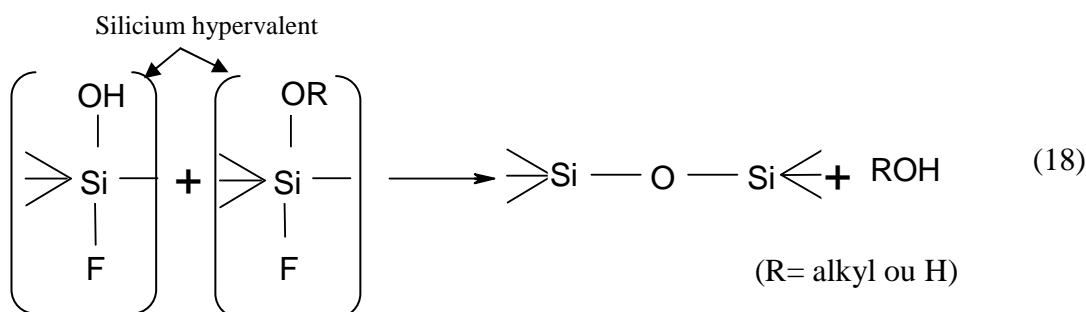
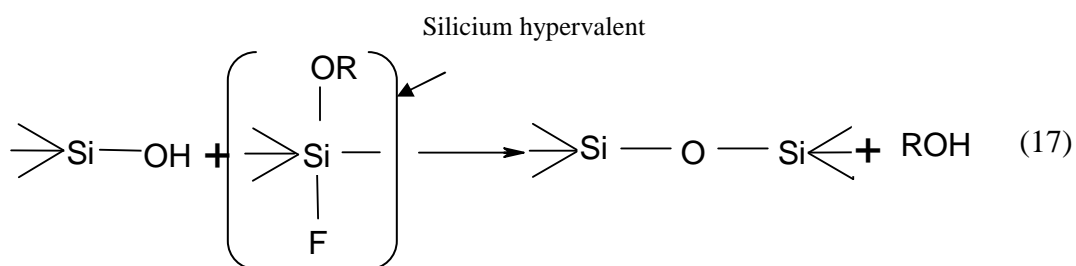
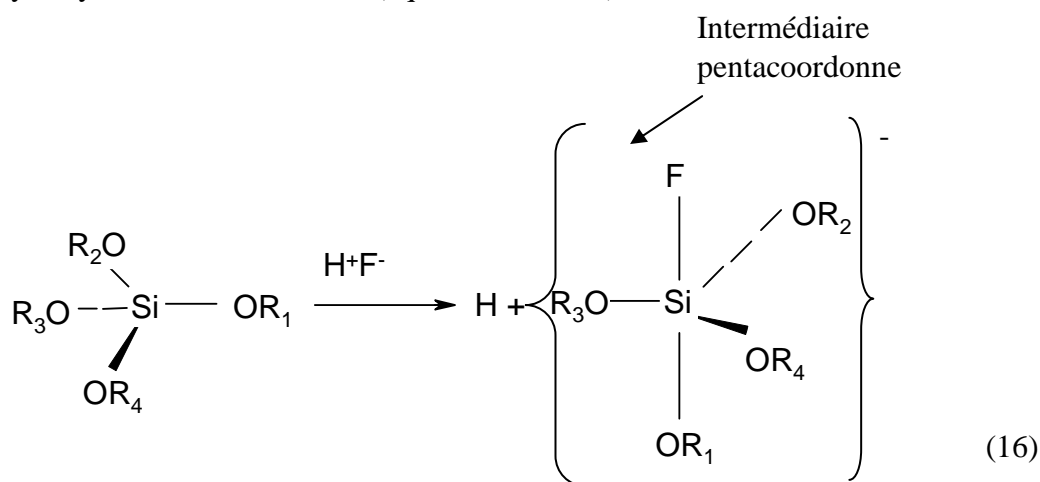


La catalyse basique favorise la formation de silanols déprotonés (Si-O<sup>-</sup>) qui présentent un caractère nucléophile plus important que leurs homologues protonés. La condensation est

donc favorisée en milieu basique. Comme pour l'hydrolyse, la vitesse de condensation augmente avec l'électropositivité du métal.

\* Cas particulier de HF

L'acide fluorhydrique a un comportement particulier : l'ion  $F^-$  présente une affinité avec le silicium auquel il se coordonne facilement. En effet, l'anion  $F^-$  possède une taille proche de l'ion  $OH^-$  [32] et une électronégativité plus grande que ce dernier, ce qui lui permet d'augmenter la coordinance du silicium de 4 à 5 (ou 6) par attaque nucléophile de  $(SiOR)_4$  (équation 16). Ceci a pour effet de former des espèces plus réactives vis-à-vis des groupements silanols (Equation 17 et 18) [33-34]. En effet, l'intervention de l'intermédiaire pentacoordonné étire et affaiblit la liaison Si-X. Des réactions de substitution nucléophiles sur le silicium hypervalent auront lieu. Cette activation nucléophile peut être effective dans les étapes d'hydrolyse et de condensation (équation 17 et 18).



Pour illustrer cet effet marqué du HF, la figure 18 met en évidence l'évolution du temps de gélification d'un mélange TEOS/ethanol/eau (1: 4: 2) en fonction de la concentration en HCl pour différentes teneurs en HF [35].

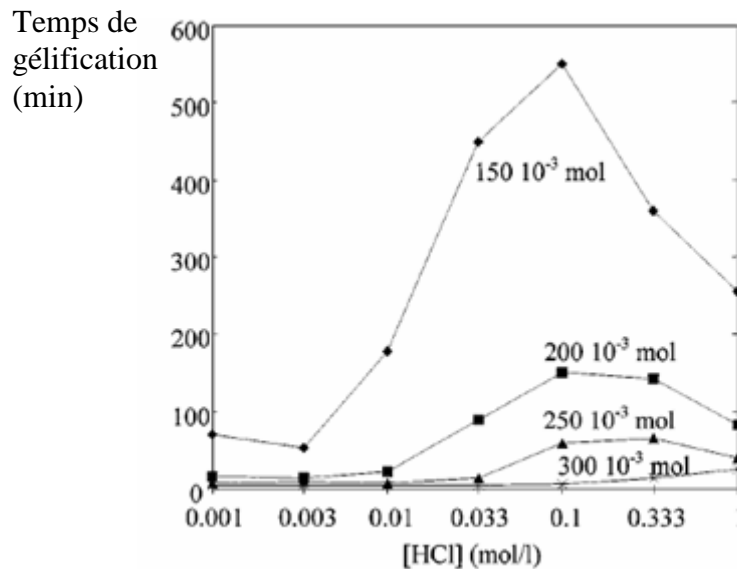


Figure 18 : temps de gélification Tg en fonction de la concentration en HCl d'un mélange TEOS/ethanol/eau (1: 4: 2) pour différentes concentrations d'HF [35].

La catalyse joue un rôle prépondérant sur les réactions d'hydrolyse et condensation mais d'autres paramètres interviennent également : la nature du précurseur, sa concentration, la nature du solvant, le rapport d'hydrolyse (H<sub>2</sub>O/Si) et la température.

### III.1.3 Vieillessement du sol

Ce phénomène est caractérisé par la poursuite, au sein du sol, des réactions d'hydrolyse et de condensation se traduisant par une augmentation progressive de la viscosité. Des fibres de la solution ainsi que des séparations de phase peuvent être formés dans le sol [36]. La modification de la solution avec le temps est fonction de la température du solvant et du pH [37].

Une étude réalisée à T=30°C sur une solution préparée par procédé sol-gel à partir du dimethyldiethoxysilane (DMDES) dans un milieu acide (HCl) et en présence d'éthanol met en évidence une séparation en deux phases de la solution homogène, au bout 72 h pour un taux d'hydrolyse de 1 et au bout de 96 h pour un taux d'hydrolyse de 0,5. Cela se traduit par une augmentation de la viscosité et la formation de particules linéaires jusqu'à 72 h. Cependant,

au bout de 72 heures, on remarque une diminution brusque de la viscosité indiquant la présence de molécules non linéaires dans le milieu. La même étude réalisée sur une solution préparée à partir du methyltriethoxysilane (MTES) dans les mêmes conditions révèle une augmentation monotomique de la viscosité et de la masse des molécules siloxanes avec le temps indiquant alors la formation de particules linéaires. Ce sol sera capable de se gélifier [36]. Une augmentation du pH ou de la température, a pour effet de favoriser les réactions de condensation ce qui catalyse le phénomène de vieillissement de la solution.

### III.2. Synthèse du réseau organique (Photopolymérisations)

La photopolymérisation est une polymérisation sous rayonnement lumineux. Elle met en jeu la création d'espèces réactives pour amorcer des réactions en chaîne. Ce sont :

- soit des fonctions organiques,
- soit des intermédiaires réactionnels appelés "photoamorces", dont la fonction est de pallier le manque de réactivité des fonctions organiques.

Un des intérêts principaux de la photopolymérisation est d'obtenir une réticulation localisée.

#### III.2.1. Les photoamorces

La conséquence directe de l'absorption d'un photon par une molécule est son passage de l'état fondamental à un état excité singulet S1, puis, par inversion de spin (croisement intersystème), à un état excité triplet T1. A partir de l'état triplet, peuvent avoir lieu différents phénomènes physiques ou chimiques pour le retour à l'état fondamental. Pour certaines molécules, la formation de nouvelles espèces chimiques est la voie de désexcitation privilégiée.

Le photoamorceur est une molécule dont la photolyse (réaction chimique dans laquelle un composé chimique est décomposé par la lumière ou photofragmentation) libère des espèces réactives vis à vis d'un groupement fonctionnel du monomère. Ce sont soit des espèces radicalaires ( $R^\bullet$ ) soit des espèces ioniques ( $R^\pm$ ). Ces deux types d'espèces sont capables d'amorcer une réaction de polymérisation avec le monomère (M) (équation 19).



L'efficacité du photoamorceur est fonction de différents critères :

- il doit être soluble et stable dans la solution à polymériser,
- il doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée pour la polymérisation.
- les états excités doivent avoir une courte durée de vie (quelques nanosecondes) pour éviter leur désactivation par l'oxygène moléculaire ou le monomère,
- les ions ou radicaux issus des états excités doivent être produits avec un rendement quantique  $\phi_a$  aussi élevé que possible et être réactifs vis-à-vis du groupement monomère polymérisable. Le rendement quantique est défini comme le rapport entre le nombre de chaînes polymères créées et le nombre d'espèces excitées produites par unité de temps et de volume.

La vitesse d'amorçage  $V_a$  du photoamorceur sur le monomère est directement liée à l'intensité ( $I_0$ ) de la lumière incidente, l'épaisseur ( $\ell$ ) de l'échantillon irradié, le coefficient d'extinction molaire ( $\xi$ ) du photoamorceur à la longueur d'onde d'irradiation, la concentration [PA] en photoamorceur et au rendement quantique ( $\Phi_a$ ) de ce dernier (Équation 20) [38].

$$V_a = \Phi_a I_0 [1 - e^{-\xi \ell [PA]}] \quad (20)$$

Il existe deux principaux types de photoamorceurs : radicalaire et cationique

### III.2.1.a. Photoamorceurs radicalaires

Les photoamorceurs radicalaires permettent de réticuler les résines de type acrylates, méthacrylates, polyuréthane, poly-esters insaturés-styrène et thiols-polyènes. Ils présentent la particularité de se décomposer sous l'effet de la lumière UV, en des radicaux libres pouvant amorcer la polymérisation. Leur inconvénient principal est leur sensibilité à l'oxygène de l'air. Une désexcitation trop importante des photoamorceurs au contact de l'oxygène de l'air peut être fortement préjudiciable à l'optimisation de la polymérisation [39].

### III.2.1.b. Photoamorceurs ioniques

#### Photoamorceurs cationiques

La polymérisation cationique a connu un essor grâce au développement de photoamorceurs efficaces basés sur des sels d'iodonium, de sulfonium et de ferrocenium, de formule générale  $(R_1)_2S^+-R_2X^-$  ou  $R_1$  et  $R_2$  sont des groupements alkyl. Ces groupements permettent de déterminer la zone d'absorption UV et la solubilité du photoamorceur [40]. Divers photoamorceurs cationiques sont présentés sur la figure 19 ci-dessous.

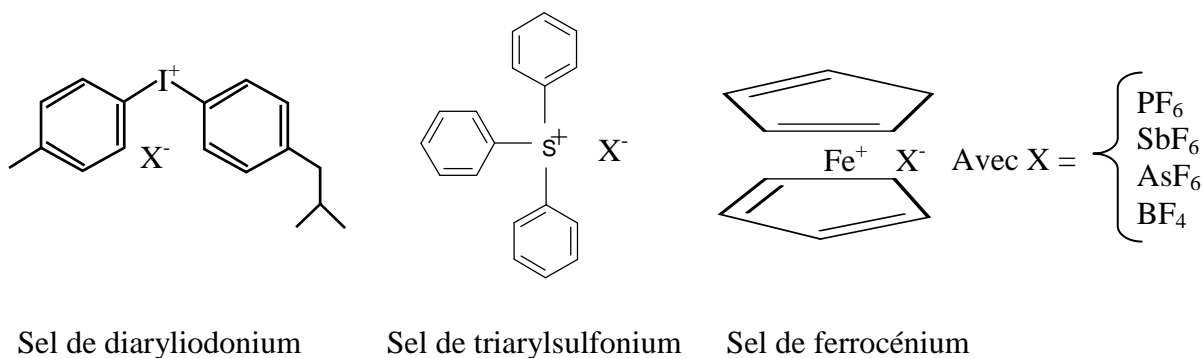


Figure 19 : Photoamorçeurs cationiques

La photolyse de ces photoamorçeurs conduit, en présence d'une molécule donneuse d'hydrogène, à la génération d'espèces réactives et d'un acide de Bronsted  $HX^+$ . Ce dernier permet l'amorçage des réactions de polymérisation des monomères. Le principe de fonctionnement d'un sel diaryliodonium est décrit sur la figure 20. Pour plus de simplicité, la partie supérieure relative à la formule développée de sel diaryliodonium sera notée  $Ar_2I^+$  tandis que la partie inférieure représentée par le groupement  $PF_6^-$  est notée  $X^-$ . L'irradiation sous rayonnement UV provoque la rupture des liaisons C-I ( $Ar_2-I$ ) libérant ainsi l'acide de Bronsted.

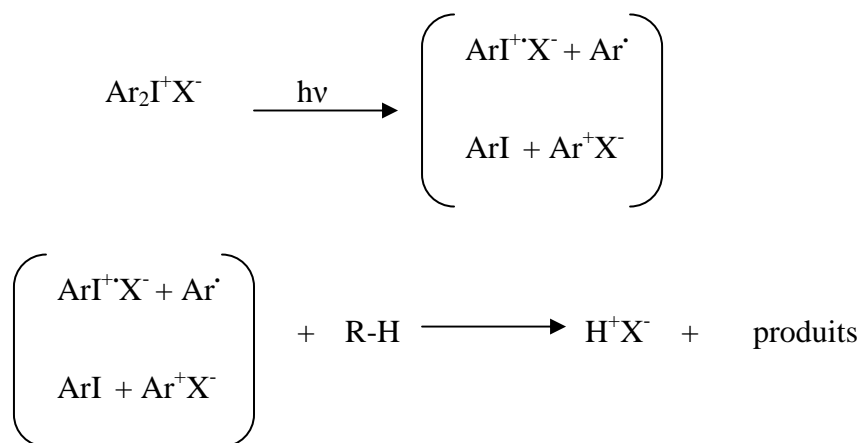


Figure 20 : Photolyse du photoamorceur.

Comme ces photoamorçeurs génèrent des acides, ces derniers peuvent être inhibés en milieu basique.

La vitesse de polymérisation cationique dépend de l'anion  $X^-$  [41]. Elle est inversement proportionnelle au caractère nucléophile de ce dernier. Pour une structure de cations identiques, on observe donc l'évolution suivante de la vitesse de polymérisation pour une

série de photoamorceur :  $\text{ClO}_4^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{AsF}_6^- < (\text{C}_6\text{F}_6)_4\text{B}^- < \text{SbF}_6^-$  [42]. La taille de l'anion est également un paramètre important [41]. La figure 21 met en évidence l'influence de la taille de l'anion dans le cas de la polymérisation d'un monomère vinyl ether (DVE-3).

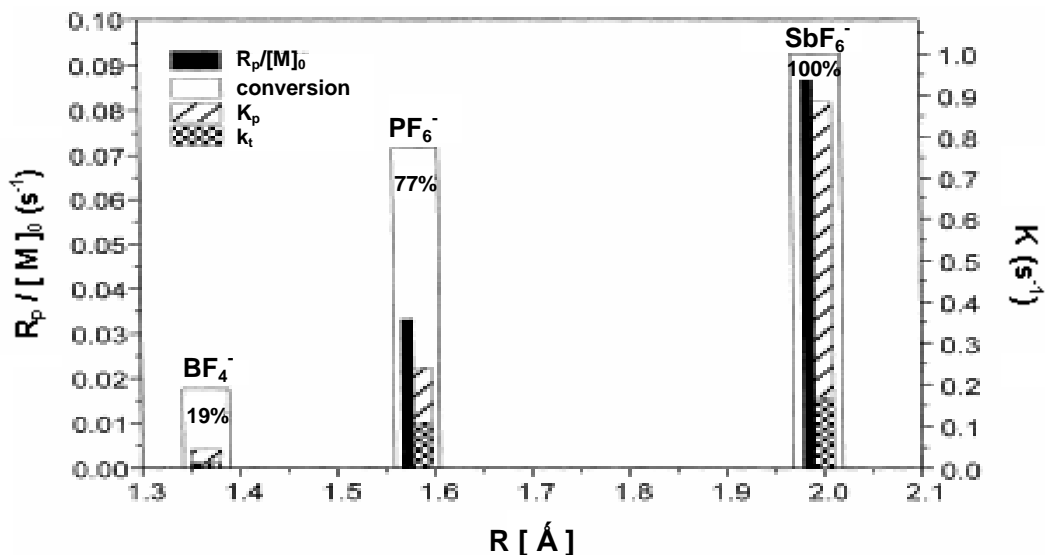


Figure 21 : influence de l'anion sur les paramètres de polymérisation cationique du (DVE-3) [41].

La vitesse de polymérisation  $R_p = \frac{dx}{dt} [M]_0$  augmente de façon très importante avec la taille de l'anion. Ce résultat est la conséquence de l'augmentation de la constante de propagation  $k_p$ , bien plus importante que celle de terminaison  $k_t$ . Il en résulte également l'obtention d'un taux de conversion exceptionnel de 100% pour  $\text{SbF}_6^-$ , anion ayant la taille la plus grande.  $[M]_0$ : concentration molaire initiale de la fonction polymérisable,  $t$ : le temps de polymérisation.

Le photoamorceur, parmi les plus connus et les plus utilisés, est l'Iodonium, (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl)phenyl]-hexafluorophosphate. Il est commercialisé sous le nom d'Irgacure 250® (Figure 22).

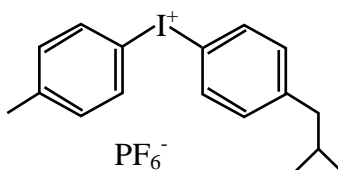


Figure 22 : formule chimique de l'Irgacure 250®

Son spectre d'absorption dans le domaine UV (200-400 nm) est donnée sur la figure 23 pour

différentes concentrations massiques dans l'Acetonitrile [43].

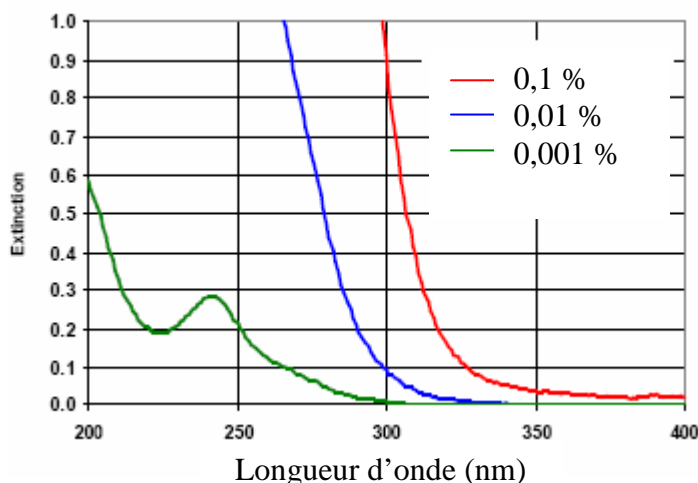


Figure 23 : Spectres d'absorption de l'irgacure 250

La plus faible concentration montre que ce photoamorceur est particulièrement adapté aux UV profonds (bandes autour de 200 nm et 240 nm). Ce photoamorceur sera sensible alors à la longueur d'onde que nous utiliserons à la suite (262 nm). Cependant, l'augmentation de la concentration provoque un accroissement et un élargissement très importants de la bande à 240 nm, qui peut alors s'étendre jusque au-delà de 300 nm. Pour être efficace dans ce domaine spectral, il faudra donc utilisé une concentration supérieure à 0,1 % massique.

### Photoamorceurs anioniques

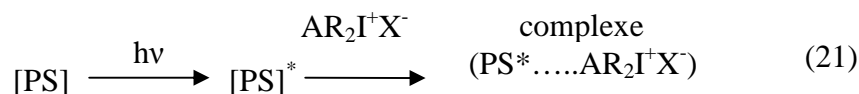
A l'heure actuelle, une étude plus poussée a été menée sur les photoamorceurs radicalaires et cationiques que sur les photoamorceurs anioniques. Toutefois, des travaux récents ont montré que la photolyse de ces photoamorceurs conduit à la génération d'une base qui permet l'amorçage de la polymérisation des monomères. Des systèmes chimiques tels que : le complexe Cobalt-amine, *o*-nitrobenzoyl carbamates et urethanes, *o*-acyloxime, benzoin carbamate, et oxime-urethane produisent des amines qui permettent l'amorçage de la polymérisation par voie anionique [44].

### III.2.2. Les Photosensibilisateurs

Comme nous venons de le voir sur l'exemple de l'Igacure 250, un photoamorceur possède un domaine d'absorption défini et dans lequel doit être effective l'irradiation. Il arrive cependant très fréquemment que jouer sur la concentration pour étendre son domaine d'efficacité ne suffise pas. Leur sensibilité au rayonnement UV peut alors être artificiellement étendue par l'intermédiaire d'un photosensibilisateur (PS<sup>\*</sup>). Le photosensibilisateur absorbe l'énergie



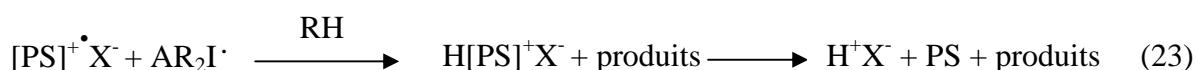
émise par la source d'insolation et passe d'un état stable à un état excité [45]. Il peut alors former un complexe avec le sel de diaryliodonium (équation 21).



Un électron migre alors du photosensibilisateur vers l'amorceur, ce qui mène à la génération d'un cation radicalaire du photosensibilisateur selon la réaction (équation 22) :



Enfin, les radicaux libres et le cation fournis par le photosensibilisateur réagissent entre eux pour former un acide de Bronsted capable d'amorcer la polymérisation (équation 23)



J.Cho et J.W.Hong [46] ont montré l'existence de nombreux photosensibilisateurs. Prenons l'exemple d'un mélange entre le 2-isopropylthioxanthone et le 4-isopropylthioxanthone, connu commercialement sous le nom de Darocur ITX de formule chimique présentée sur la figure 24.

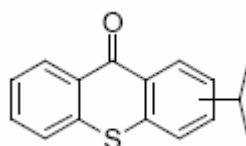


Figure 24: Formule développée du Darocur ITX

Le spectre d'absorption, dans le domaine UV, est donné sur la figure 25 pour différentes concentrations massiques de Darocur ITX dans l'Acétonitrile.

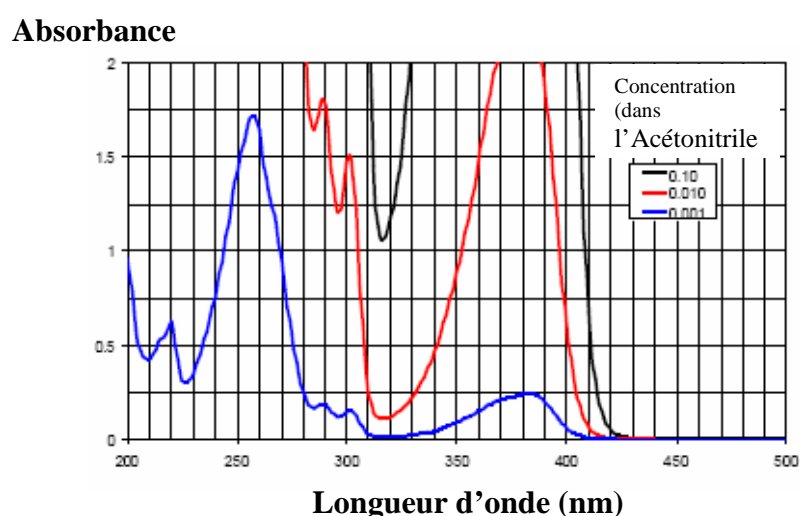


Figure 25 : Spectres d'absorption du DAROCUR ITX.

Ce photosensibilisateur possède une bande d'absorption autour de 375 nm qui s'étend entre 320 nm et 410 nm pour la plus forte concentration. Il est donc particulièrement adapté aux sources émettant dans ce domaine et forme un couple parfait avec l'irgacure 250 qui ne peut fonctionner dans ce même domaine.

### III.2.3. La Polymérisation

#### III.2.3.a. La polymérisation radicalaire

##### Réactions de propagation

Les radicaux  $RM_n^\bullet$  engendrés lors de l'étape d'amorçage réagissent avec les molécules de monomère pour former des chaînes polymères (équation 24)



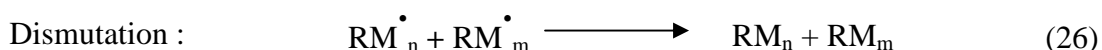
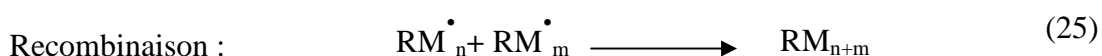
Au cours de cette réaction en chaîne, la diminution de la concentration en monomères entraîne un ralentissement de la croissance des chaînes et une rigidification du milieu. La mobilité des radicaux et des monomères s'en trouve limitée ce qui réduit leur probabilité de rencontre.

Lors de la polymérisation radicalaire, des liaisons chimiques qui se forment entre les molécules de monomère donnent lieu à une densification du milieu, ce qui conduit à une diminution du volume du matériau. Ce phénomène de retrait peut être problématique pour des applications de revêtements, puisque la surface couverte initialement par la formulation polymérisable se trouve réduite après réticulation. L'étape de propagation est en compétition directe avec les réactions de terminaison qui ont pour conséquence de stopper la croissance des chaînes polymères.

##### Réactions de terminaison

###### *Terminaison bimoléculaire :*

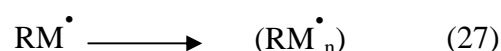
Des réactions de terminaison bimoléculaire se produisent par réaction de la chaîne en croissance avec un autre radical ou par réaction de transfert. On distingue alors les réactions par recombinaison et par dismutation :



Ces réactions existent surtout en début de polymérisation, puisqu'elles nécessitent la rencontre de deux radicaux et donc une mobilité suffisante de ces espèces. Lors de la polymérisation de monomères multifonctionnels, une polymérisation très rapide du milieu s'opère favorisant les réactions de terminaison par occlusion des radicaux.

#### *Terminaison par occlusion :*

Les réactions de terminaison par occlusion sont consécutives au piégeage des extrémités radicalaires des chaînes en croissance dans la matrice tridimensionnelle.



Ces radicaux sont stables et leur durée de vie peut excéder plusieurs mois. Ils peuvent être réactivés par un chauffage qui permet d'accroître leur mobilité. Ce type de terminaison est favorisé dans le cas des matériaux hybrides du fait de la très forte viscosité apparaissant dans le milieu au cours de la polymérisation [47-48].

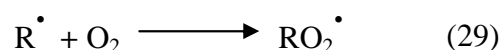
#### Rôle inhibiteur de l'oxygène

L'oxygène est considéré comme un "poison" des réactions de photopolymérisations radicalaire. Il peut intervenir soit sur le photoamorceur dans son état triplet, soit sur les radicaux générés par ce dernier :

- sur le système amorceur ( $P^*$ ) par désactivation de l'état triplet suite à une réaction de transfert d'énergie [49] (équation 28)



- sur les chaînes radicalaires en croissance en formant des peroxydes qui ne sont plus réactifs vis-à-vis des liaisons C=C. Au début de la polymérisation, le dioxygène dissous dans le mélange photosensible est consommé par ces réactions de peroxydation (équation 29)



Ce n'est que lorsque la concentration en dioxygène devient suffisamment faible ( $10^{-5}$  mol/l) que les radicaux réagissent préférentiellement sur le monomère [50].

Le rôle inhibiteur de l'oxygène est particulièrement marqué dans le cas des matériaux hybrides. En effet, la solubilité et la perméabilité du dioxygène sont renforcées par la présence du silicium [51-52]. Lorsque la polymérisation est réalisée sous air, l'approvisionnement en

dioxygène est constant. Il en résulte la formation d'une surface peu ou pas polymérisée et l'apparition d'un gradient de réticulation dans l'épaisseur. Dans le cas de la photopolymérisations de couches, ce problème devient critique puisqu'il peut en résulter dans les cas extrêmes l'impossibilité d'effectuer la polymérisation. C'est la raison pour laquelle, on a coutume d'effectuer cette polymérisation sous atmosphère inerte en l'absence d'oxygène, ce qui complique le procédé.

### III.2.3.b. La polymérisation cationique : exemple des époxydes.

Parmi les différents types de monomères pouvant être polymérisés par voie cationique, seuls ceux possédant des fonctions époxydes ou éthers vinyliques sont pour l'instant couramment utilisés [53].

Une étude réalisée par Decker compare les profils de polymérisation de différents types de résines photopolymérisables par voie radicalaire et cationique [38].

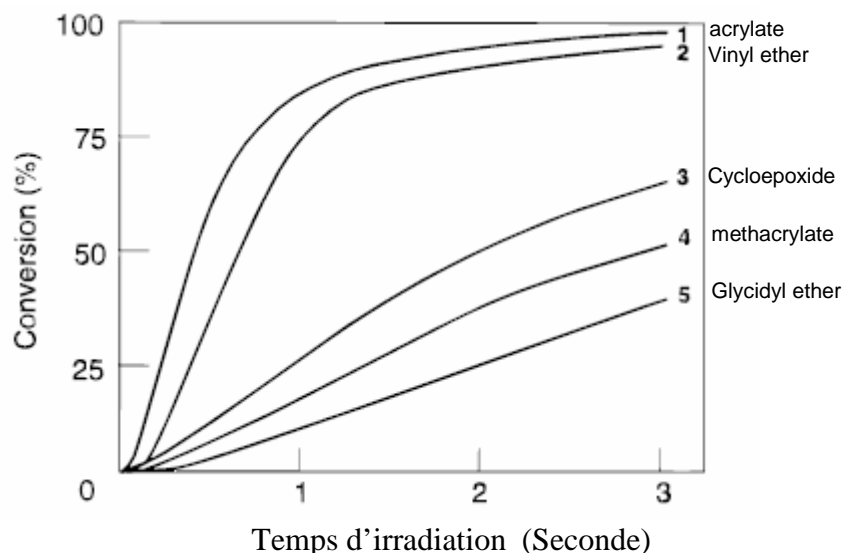


Figure 26 : Profils de polymérisation de différents types de résines photopolymérisables en fonction de temps de polymérisation [38].

Elle montre que les acrylates, se polymérisant par voie radicalaire, sont les plus rapidement polymérisés et atteignent les plus hauts taux de conversion. Viennent ensuite les éthers vinyliques (résines cationiques), les cycloepoxydes (résines cationiques), les methacrylates (systèmes radicalaires) et enfin les éthers glycidiques (résines cationiques) qui ont le minimum taux de conversion (Figure 26).

Une autre étude effectuée par Suresh [53] a révélé la réactivité très importante et le haut taux de conversion des composés epoxy cycloaliphatiques, comme par exemple le 2-(3,4

epoxycyclohexylethyltriméthoxysilane (EETMOS) dont la formule chimique est donnée sur la figure 27 [53].

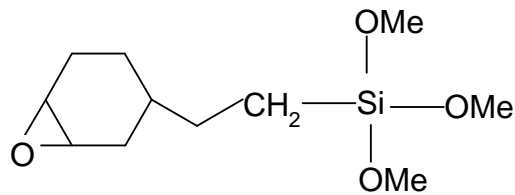


Figure 27 : Formule développée du EETMOS

La présence du cyclohexane et l'absence de liaisons aromatiques insaturées confèrent au matériau définitif de bonnes propriétés de résistance au frottement [54]. Le processus de réaction de ce type de monomère est détaillé ci-dessous :

Réaction de propagation :

La formation des espèces actives pour la polymérisation cationique se produit par attaque de la fonction époxyde par l'acide de Bronsted généré par le photoamorceur. Il y a ainsi formation d'un ion oxyranium qui réagit avec un monomère époxyde pour amorcer la polymérisation cationique et conduire à une chaîne polyether (Figure 28) [38,53].

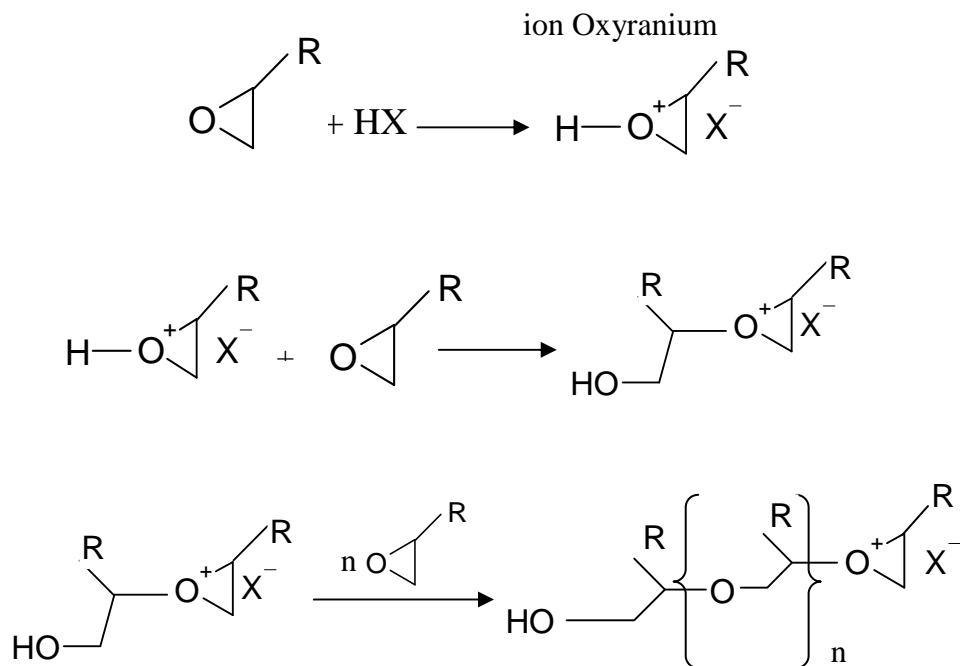


Figure 28 : polymérisation par voie cationique d'un composé époxyde

### Réaction de terminaison :

Deux espèces cationiques ne pouvant se recombinaison, les terminaisons ont principalement lieu par interaction des impuretés, par des réactions de transfert (cyclisation intramoléculaire, réaction avec un contre ion) ou simplement par occlusion du cation.

### Inhibiteurs :

Contrairement à la polymérisation radicalaire, l'oxygène n'a pas un rôle inhibiteur dans le processus de polymérisation cationique. En revanche, ce type de réaction reste très sensible à la présence de nucléophiles comme l'eau et l'alcool qui peuvent stopper la réaction de propagation en formant des polyols.

## **IV. Application des matériaux hybrides à la fabrication de guides d'onde**

### **IV.1. Dépôts des couches**

La formation d'une couche à l'aide de précurseurs issus du procédé sol-gel sur un substrat quelconque est régie par l'affinité entre le substrat et la solution. L'adhérence est influencée par la consolidation mécanique lors de la gélification.

Les deux techniques de dépôt actuellement les utilisées pour obtenir des couches d'épaisseurs contrôlées pour la fabrication des guides sont : le trempage-tirage ou "dip-coating" et la tournette ou "spin-coating".

#### **IV.1.1. Le Dip-Coating**

Cette méthode consiste à tremper le substrat dans la solution et à le retirer à vitesse constante (Figure 29). Scriven décrit le procédé en cinq étapes [55] : l'immersion, le début de sortie du substrat, le dépôt du liquide et début de l'écoulement, l'écoulement et l'évaporation. Lorsque le solvant de synthèse est l'alcool ou un mélange alcool/eau, la phase d'évaporation commence dès le début du retrait et se poursuit lors des étapes ultérieures.

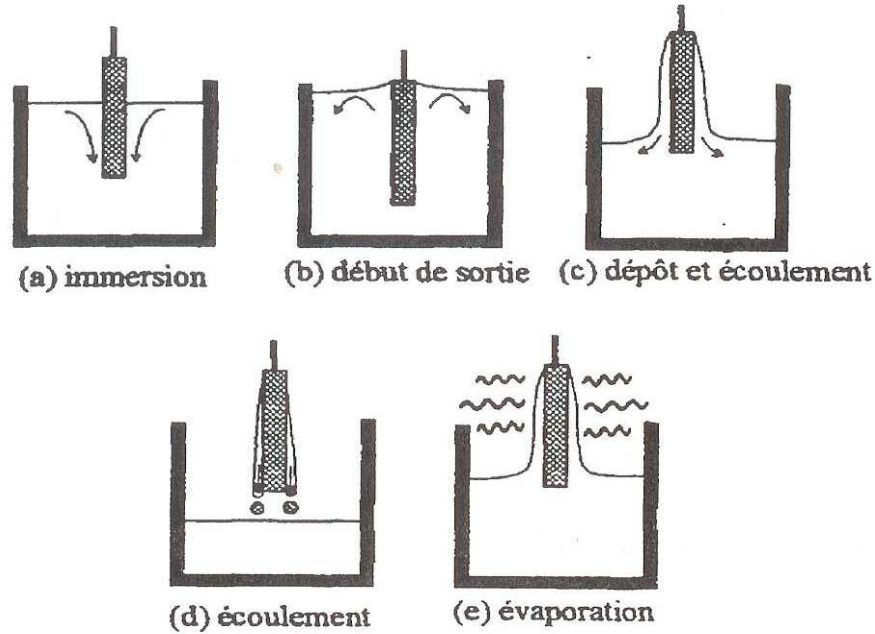


Figure 29 : Dépôt par dip-coating

La physique utilisée lors d'un dépôt par dip-coating a été étudiée par Brinker et Scherer [37]. La figure 30 en rappelle les principaux aspects. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie située au voisinage immédiat du substrat l'accompagne dans son ascension, tandis que l'autre retourne dans le récipient. L'intersection du ménisque avec la surface séparant les deux parties définit une ligne de stagnation traduisant l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la pesanteur. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du film déposé. Quatre forces principales régissent l'équilibre du point de stagnation (S) :

- la force d'entraînement (ou force visqueuse) d'une couche superficielle de liquide par le substrat qui est proportionnelle à la viscosité  $\eta$  du sol et à la vitesse de retrait  $U$ ,
- la force de pesanteur proportionnelle à la densité  $\rho$  du sol.
- la résultante des forces de tension superficielle  $\gamma$  dans la partie concave du ménisque.
- le gradient de tension superficielle.

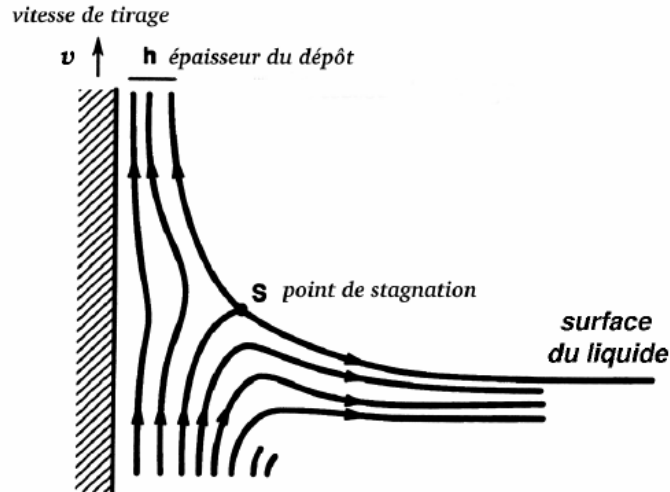


Figure 30 : Aspect physique de dépôt par dip coating

Lorsque la viscosité du sol et la vitesse de retrait sont suffisamment élevées pour réduire l'effet de la courbure du ménisque, l'épaisseur  $h$  de la couche résulte de l'équilibre entre la force de pesanteur et la force visqueuse et s'exprime par l'équation 30 :

$$h = C\eta \left( \frac{U}{\rho g} \right)^{1/2} \quad (30)$$

$C$  représente une constante égale à 0,8 pour les liquides newtoniens [56]. Dans les systèmes sol-gel, les vitesses de retrait sont relativement lentes et n'autorisent pas cette approximation. On utilise alors la loi de LANDAU et LEVICH [57] relative à un substrat plan sorti perpendiculairement au bain (équation 31) :

$$h = \frac{0,94(\eta U)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \gamma^{1/6}} \quad (31)$$

$\gamma$  est la tension superficielle et  $g$  est l'accélération de la pesanteur.

Les principaux paramètres qui affectent l'épaisseur du dépôt par ce procédé sont : la viscosité de la solution et la vitesse de tirage. L'épaisseur du film s'accroît avec l'augmentation de ces derniers.

Outre les paramètres cités précédemment, des conditions techniques, telles que la régularité du déplacement ou l'inclinaison du substrat, peuvent influencer dans des proportions plus ou moins importantes l'épaisseur des dépôts [58].



## IV.1. 2. Le Spin-Coating

Le procédé consiste à déposer une goutte d'une solution au centre d'un substrat et de le mettre en rotation (typiquement entre 300 et 3000 tr/min). Cette rotation entraîne l'écoulement du solvant sous l'action de la force centrifuge. L'excès de solution est éjecté sous forme de gouttelettes et le film liquide s'amincit. L'évaporation participe également à la réduction de l'épaisseur du film liquide. La figure 31, présente le processus de dépôt par spin-coating. Les propriétés du film dépendent de la nature de la solution (viscosité, vitesse de séchage, tension de surface, etc....) et des paramètres de dépôt (vitesse, accélération).

L'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction de temps résulte de l'équilibre entre la force centrifuge et la force visqueuse, dirigée vers l'intérieur (équation 32) [59].

$$h(t) = \frac{h_0}{\sqrt{1 + \frac{4\rho w^2 h_0^2 t}{3\eta}}} \quad (32)$$

$h_0$  est l'épaisseur du film au début de la phase à vitesse constante,  $w$ , la vitesse de rotation,  $t$  le temps de mise en rotation et  $\eta$  la viscosité de la solution.

Des études de réalisation de couches minces par le procédé sol-gel et par spin-coating imposent pour une concentration donnée du sol, l'épaisseur suivant l'équation (33) [60]. :

$$h \propto w^{-1/2} \quad (33)$$

Leurs résultats ont été comparés avec la théorie, en traçant les courbes  $h = f(w)$  en échelle logarithmique. Ces représentations devraient être des droites. Les valeurs observées durant leurs études concernant la précision du calcul de la pente ne sont pas significativement différentes des pentes obtenues en théorie.

Le spin-coating est utilisé pour la fabrication de couches minces inférieures à 1  $\mu\text{m}$  [3].

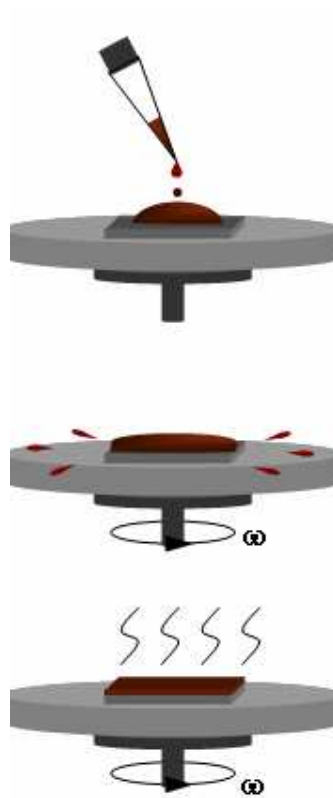


Figure 31 : Principe du dépôt par spin-coating

## IV.2. Protocole de fabrication des guides

Les circuits photoniques enterrés sont composés de 3 couches déposées sur un substrat, généralement du silicium [61].

1) Une couche tampon (CT) qui assure l'isolement des circuits de l'indice fort du substrat. L'épaisseur minimale pour obtenir une bonne isolation dépend de l'indice du substrat. Dans le cas du silicium l'épaisseur doit être d'au moins  $10\mu\text{m}$  [61]. La couche doit être suffisamment dense pour résister au dépôt suivant et très homogène, pour ne pas gêner l'écriture des guides.

2) Une couche guidante (CG), dont l'épaisseur détermine la hauteur des guides. Sa composition détermine l'écart d'indice entre le cœur et la gaine. La couche guidante est séchée à une température telle que la réticulation du réseau minéral soit suffisamment faible pour permettre aux entités photopolymérisables de se mouvoir et réagir lors de l'insolation. La réalisation des circuits photoniques est faite en irradiant la couche guidante par

déplacement d'un spot laser UV ou à travers un masque. La partie non polymérisée est éliminée par gravure dans du propanol.

3) Une couche de recouvrement (CR) qui permet la protection du guide de l'air. Elle doit avoir une épaisseur au dessus du guide égale à celle du guide [63].

Les CT et CR doivent avoir des indices de réfraction inférieurs à celui de la couche guidante d'une valeur bien déterminée afin d'assurer un bon confinement de la lumière. Pour obtenir ce résultat, on utilise des matériaux constitués d'un mélange de précurseurs hybrides dont on peut ajuster l'indice de réfraction en modifiant la quantité de chaque précurseur. De plus, dans la mesure du possible, on cherche à utiliser les mêmes compositions de CT et CR pour assurer une parfaite symétrie de confinement. La figure 32, schématise le principe de fabrication des guides canaux.

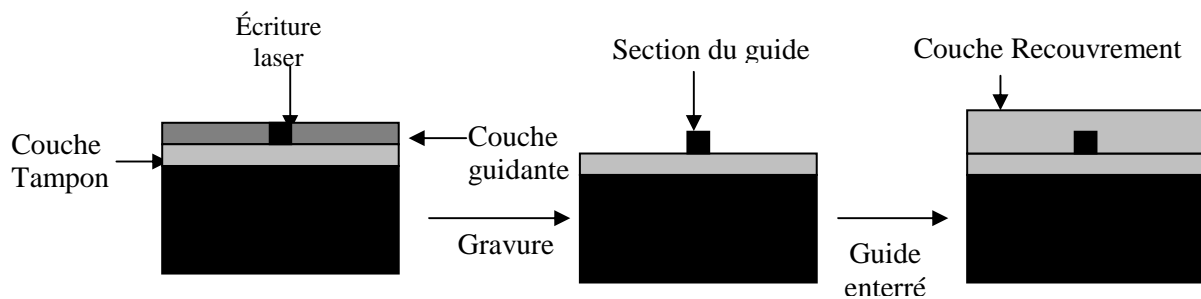


Figure 32: principe de fabrication des guides canaux

## **Chapitre III**

### **Propriétés des matériaux hybrides en relation avec leur fonction en optique intégrée**

Ce chapitre présente une étude bibliographique de différentes propriétés des matériaux hybrides dont la connaissance est nécessaire pour évaluer leurs performances optiques dans les systèmes de télécommunications. Les techniques de caractérisation utilisées pour obtenir ces propriétés sont également présentées. Cette partie s'appuie sur les résultats de travaux antérieurs utilisant les matériaux hybrides pour la réalisation de circuits optiques intégrés [20,21,24,61,62]. Ces travaux ont notamment montré que la structure du matériau et en particulier la présence de groupements SiOH jouait un rôle très important dans les performances optiques [24,61]. L'étude de cette structure est donc une étape primordiale de la caractérisation du matériau.

#### **I. Etude structurale par RMN du Silicium**

L'analyse par Résonance Magnétique nucléaire (RMN) permet de séparer et d'évaluer quantitativement les contributions des différentes espèces chimiques formées durant la synthèse en suivant les déplacements chimiques (en ppm) des différents atomes. Dans le cas de précurseurs dérivés du silicium, on utilise la RMN du  $^{29}\text{Si}$ . La juxtaposition de groupes de densité électronique plus faible provoque un déblindage sur le noyau de silicium concerné. La conséquence est le déplacement du pic du noyau vers les champs plus faibles. Lors des réactions d'hydrolyse et condensation du procédé sol-gel, on observe donc un déplacement chimique vers les champs faibles quand il y a substitution d'un groupement OR par un groupement OH (hydrolyse) et déplacement vers les champs plus forts lorsque les OH disparaissent au profit des Si-O-Si [64].

Pour un composé trifonctionnel  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ , afin de séparer les différentes espèces siliciées, on utilise la notation  $\text{T}_i^j$  dans laquelle  $i$  et  $j$  représentent respectivement le nombre de groupements silanols et siloxanes par noyau de silicium. La figure 33 schématise le déplacement des pics selon l'entourage du noyau de silicium.

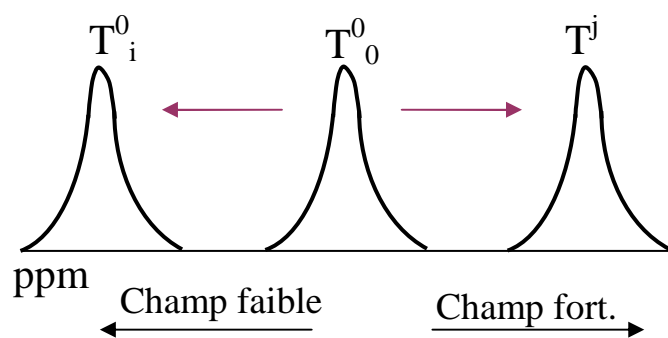


Figure 33 : Déplacement des pics selon l'environnement du noyau de silicium.

De nombreuses études ont montré l'efficacité de l'utilisation de la spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour la caractérisation structurale des matériaux hybrides [65-70]. Des caractérisations par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  ont également été réalisées sur des matériaux hybrides dans le but de suivre l'évolution de la partie organique [19,65,66,70].

Concernant la partie inorganique dont la polymérisation est gouvernée par des réactions d'hydrolyse et condensation, la RMN permet d'une part de mettre en évidence les monomères et oligomères formés et d'autre part d'étudier l'influence de différents paramètres de synthèse tels que le taux d'hydrolyse [67], le pH [67] et l'encombrement stérique de la chaîne aliphatique R [71]. Une étude faite par exemple sur le methyltriéthoxysilane (MTES) a clairement mis en évidence le déplacement chimique vers les champs forts ( $\sim 9$  ppm) induit par la condensation des Si-OH au profit des Si-O-Si [67]. Nass a suivi la cinétique d'hydrolyse du Glycidylxypropyltriméthoxysilane (GPTMS) en RMN  $^{29}\text{Si}$ . Les résultats montrent que les vitesses d'hydrolyse et de condensation sont faibles [68]. Un travail complémentaire a montré que la cinétique d'hydrolyse dépendait principalement de l'encombrement stérique de la chaîne aliphatique pour un type de précurseur hybride donné [71].

Une étude réalisée sur un matériau hybride à base de MAPTMS, a permis de caractériser de façon détaillée chaque pic observé [24]. Le tableau II, résume les déplacements chimiques des différentes espèces formées.

Espèces	Formule	Déplacement chimique ( $\pm 0,1$ ppm)
$T_0^0$	$RSi(OMe)_3$	-42,3
$T_1^0$	$RSi(OMe)OH$	-41,4
$T_2^0$	$RSiOMe(OH)_2$	-40,6
$T_3^0$	$RSi(OH)_3$	-40,1
$T_0^1$	$RSi(OMe)_2-O-Si$	-49,9
$T_1^1$	$RSi(OMe)OH-O-Si$	-50,5
$T_2^1$	$RSi(OH)_2-OSi$	-49,3
$T_1^2$	$RSi-OH-(OSi)_2$	-58,5
$T_0^2$	$RSi(OMe)-(O-Si)_2$	-59,9
$T_3$	$RSi(OSi)_3$	-67,4

Tableau II : Déplacements chimiques des monomères et oligomères formés lors de l'hydrolyse et la condensation du MAPTMS [24].

## II. Etude et caractérisation des propriétés optiques

Dans l'utilisation des matériaux en optique guidée, les deux caractéristiques fondamentales sont les indices de réfraction et d'absorption du matériau. Ils sont tous les deux dépendants de la longueur d'onde et de la composition chimique du matériau. L'objectif étant d'optimiser les performances photoniques aux longueurs d'onde des télécommunications (1,3  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$ ), deux démarches sont nécessaires :

- ↳ l'optimisation de l'écart d'indice entre la couche guidante et la gaine afin d'assurer un bon confinement de la lumière,
- ↳ la diminution des pertes de propagation de la lumière pour obtenir un matériau avec un minimum d'absorption dans les deux fenêtres optiques (1,3  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$ ).

### II.1. L'indice de réfraction

L'indice de réfraction moyen est dépendant de la masse volumique et de la réfraction molaire de chaque élément constitutif du matériau. La réfraction molaire moyenne dépend de celle de l'ensemble des systèmes constitutifs du matériau et de leur environnement [72-74] alors que la masse volumique est fonction de la composition et du traitement thermique imposé au matériau. Dans un matériau hybride, il existe deux possibilités pour faire varier l'indice de réfraction : soit modifier sa partie organique, soit sa partie minérale.

Dans le premier cas, il faut savoir que des composés comprenant des chaînes aliphatiques donnent un indice de réfraction voisin de 1,5. La valeur de l'indice peut être augmentée en introduisant des groupements aromatiques [60]. Cependant, c'est sans conteste la

modification de la partie minérale qui permet d'obtenir une plus large gamme d'indice de réfraction. Les faibles valeurs sont induites par des groupements fluorés [75], les plus élevées sont obtenues par des composés à base de métaux lourds [76].

Les mesures d'indices de réfraction d'une couche élaborée à partir d'un mélange de tetramethylorthosilicate (TMOS) et de GPTMS, dans un rapport molaire de 50 :50, ont révélé des valeurs de 1,487 à 532 nm et 1,484 à 633 nm [77]. Une autre étude indique qu'il est possible d'obtenir des couches d'indices de réfraction entre 1,459 et 1,525 à partir d'un mélange de GPTMS et de tétra-éthoxysilane (TEOS) [60,78,79]. La figure 34 présente l'évolution de l'indice de réfraction moyen en fonction de la teneur en GPTMS.

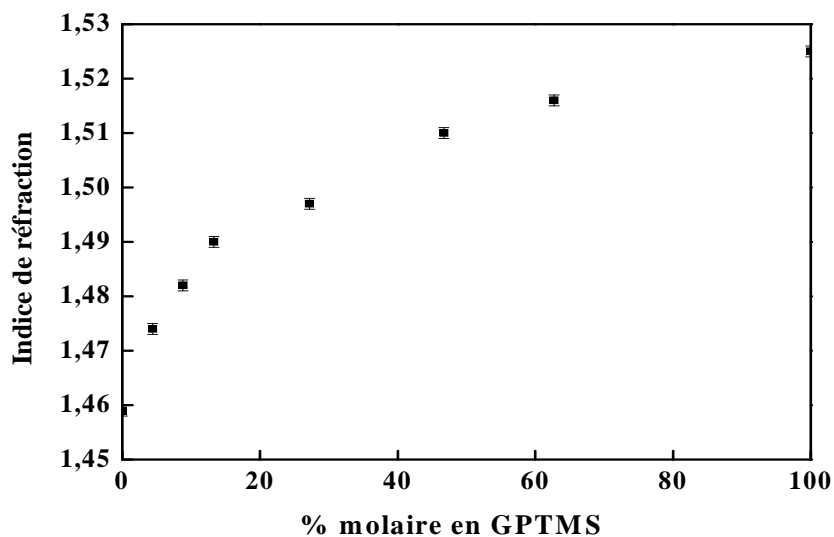


Figure 34 : Indice de réfraction d'une couche hybride (GPTMS-TEOS) en fonction du pourcentage de GPTMS [60]

Un phénomène optique important très connu est l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde : phénomène de dispersion d'indice [80]. Un milieu est caractérisé par son indice de réfraction pour une certaine radiation monochromatique (équation 34) :

$$n = \frac{c}{V} \quad (34)$$

où  $c$  est la célérité de la lumière et  $V$  est la vitesse de propagation de la radiation dans le milieu considéré. La vitesse de la lumière dans un milieu donné dépend de sa longueur d'onde. Lorsque les mesures d'indices se font à des longueurs d'ondes de plus en plus

élevées, l'énergie issue du rayonnement incident est de plus en plus faible. Dès lors, deux phénomènes sont modifiés : le nombre d'interactions efficaces rayonnement-matière et la distance minimale d'interaction. Le nombre d'interactions efficaces dépend de la section efficace de percolation rayonnement-matière. Il diminue lorsque l'énergie apportée est de plus en plus faible. La distance minimale d'interaction dépend de la structure moléculaire ou atomique du matériau. Les entités présentant des tailles inférieures à la longueur d'onde de mesure de l'indice, ne seront pas identifiées. L'effet ajouté de ces deux phénomènes est l'augmentation de la vitesse de propagation du rayonnement pour des longueurs d'onde croissantes et donc la diminution de l'indice de réfraction moyen. Ceci dû au fait que des photons de plus haute énergie (plus faible longueur d'onde) peuvent réagir plus fortement avec un milieu que les photons d'énergie inférieure [81-84].

La figure 35, qui représente l'évolution de l'indice de réfraction d'un verre de silice depuis le visible jusqu'à l'infrarouge moyen, montre le phénomène de dispersion décrit précédemment.

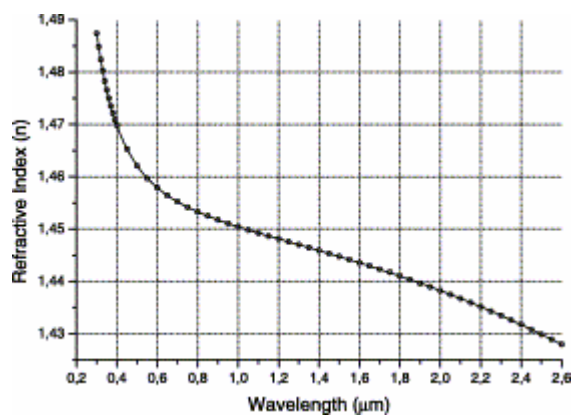


Figure 35 : Dispersion d'indice pour une fibre de silice [85]

On observe que la dispersion d'indice n'est pas linéaire. Elle varie de 0,06 entre 300 nm et 2600 nm. L'indice se situe autour de 1,455 à 0,63 μm alors que pour les deux fenêtres des télécommunications dans le proche infrarouge (1,3 μm et 1,55 μm), les indices sont respectivement de 1,447 et de 1,444.

## II.2. L'absorption : indicateur d'atténuation et de structure

L'absorption de la lumière par le matériau est un paramètre déterminant dans l'atténuation du signal guidé. L'atténuation inhérente à la composition peut être discutée selon la nature de la longueur d'onde du rayonnement lumineux qui se propage dans le matériau. Le phénomène d'absorption dans les matrices minérales et organiques existe essentiellement sous deux



formes : l'absorption due aux vibrations moléculaires dans l'infrarouge et l'absorption électronique dans les régions UV et Visible. L'identification des groupements chimiques responsables des absorptions dans ces deux domaines spectraux nécessite de rappeler l'origine des phénomènes d'absorption dans ces matériaux.

### II.2.1. Niveau d'énergie d'une molécule

D'après la mécanique quantique, l'énergie  $E$  d'une molécule (à l'exception de son énergie cinétique) est décrite par des nombres entiers que l'on nomme nombres quantiques. Une molécule peut schématiquement être considérée comme formée d'atomes dont les électrons assurent la liaison chimique (liaison covalente). L'approximation de Born-Oppenheimer revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, bien plus légers, et donc, à découpler leurs énergies respectives. En première approximation,  $E$  peut s'écrire sous la forme de la somme d'un terme électronique  $E_e$  dû à l'énergie des électrons, d'un terme  $E_v$  dû à l'énergie vibrationnelle des noyaux et d'un terme rotationnel  $E_r$  dû à la rotation de la molécule (équation 35).

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (35)$$

avec  $E_e \gg E_v \gg E_r$ .

La figure 36 présente les domaines énergétiques correspondant à ces différentes contributions.

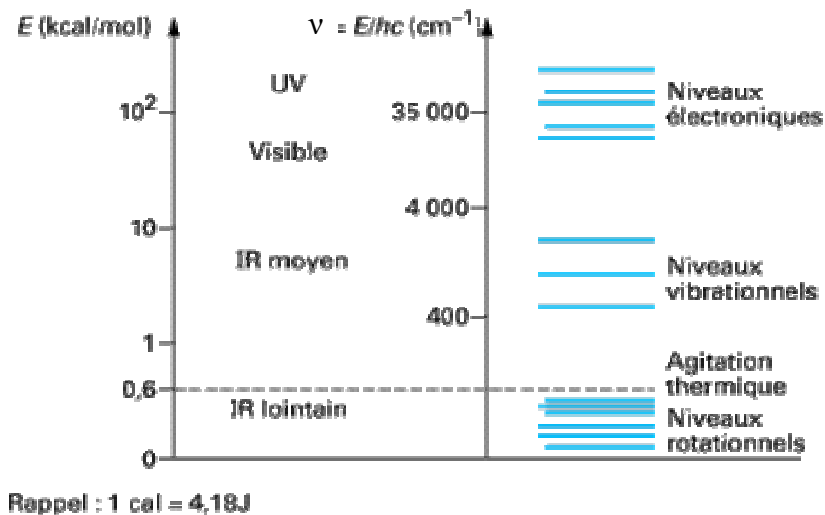


Figure 36 : Contributions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles à l'énergie d'une molécule [86].

Les télécommunications ayant lieu dans le domaine de l'infrarouge, nous ne nous intéresserons en détails qu'au terme  $E_v$  dû aux vibrations des noyaux de la molécule, qui correspondent à ce domaine spectral.

L'énergie  $E_v$  dépend des masses des noyaux et de leur arrangement. Ces vibrations peuvent être appréhendées à partir du modèle de l'oscillateur harmonique, dans lequel deux masses réunies par un ressort représentent de manière satisfaisante une liaison covalente. Considérons, pour simplifier, le cas d'une molécule diatomique : la fréquence de vibration d'un tel oscillateur dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison par l'intermédiaire de la valeur de sa constante de raideur  $k$ . Si l'on admet que l'oscillateur est harmonique, c'est-à-dire que l'élongation est proportionnelle à la force exercée, alors la fréquence  $\nu_0$  de la vibration s'exprime par (loi de Hooke) [86] :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{\mu} \right)^{1/2} \quad (36)$$

Avec  $\mu$  masse réduite

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (37)$$

La mécanique quantique établit que l'énergie d'un tel oscillateur dépend d'un nombre entier  $\nu$ , dit nombre quantique de vibration [86] :

$$E_\nu = \left( \nu + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 \quad (38)$$

$h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  J.s, constante de Planck.

En fait, la courbe réelle d'énergie potentielle d'une molécule diatomique, donnée schématiquement sur la figure 37, ne s'identifie à celle de l'oscillateur harmonique que pour de faibles déplacements par rapport à la distance internucléaire d'équilibre. Elle s'en démarque pour les très faibles distances internucléaires, où elle croît très vite à cause de la difficulté d'un trop grand rapprochement des noyaux, et pour les grandes distances internucléaires, signifiant qu'au-delà d'une certaine séparation des noyaux, la molécule est dissociée. Toutes ces caractéristiques de l'énergie sont incompatibles avec l'hypothèse de vibration strictement harmonique. Cependant, elles apparaissent naturellement en supposant

la vibration anharmonique : la force de rappel exercée par l'oscillateur n'étant plus uniquement proportionnelle au déplacement, la théorie montre qu'alors l'énergie de l'oscillateur dépend en outre d'un nouveau paramètre : le paramètre d'anharmonicité  $x_e$  [ 86] :

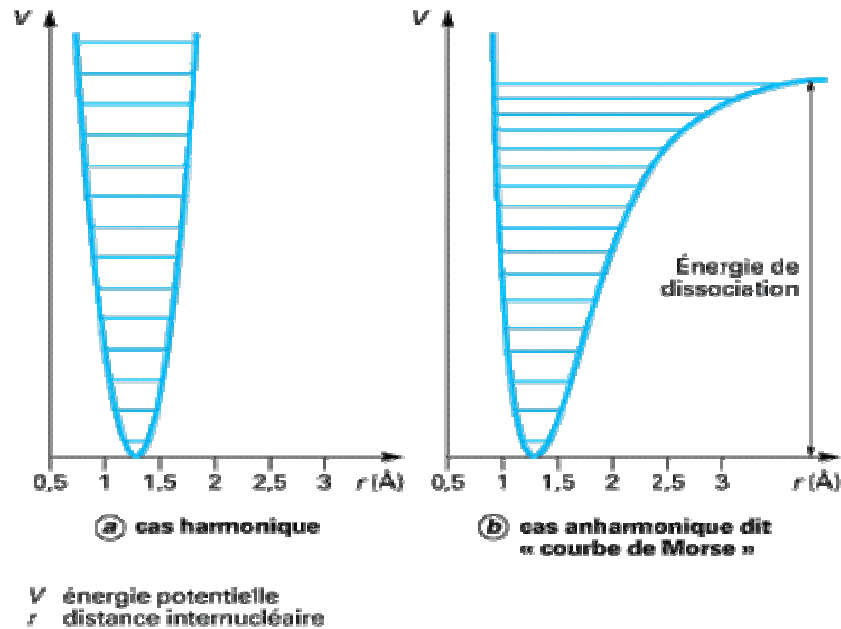


Figure 37 : courbe des potentiels harmonique et anharmonique d'une molécule [86].

On a alors :

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) h \nu_0 - \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 \chi_e h \nu_0 \quad (39)$$

### II.2.2. Généralités sur l'interaction rayonnement-matière

Par action d'une radiation lumineuse, il est possible de faire passer une molécule d'un état d'énergie  $E_1$  vers un état d'énergie supérieure  $E_2$ . Dans le cas où le rayonnement incident est dans l'infrarouge (longueur d'onde de l'ordre du micromètre), c'est l'énergie vibrationnelle de la molécule qui est modifiée. Outre l'émission qui correspond au rayonnement thermique émis par un corps à la température  $T$ , l'interaction rayonnement-matière se traduit également par 2 phénomènes : la diffusion et l'absorption. Ces derniers contribuent à l'affaiblissement d'un faisceau traversant le milieu considéré.

La diffusion rassemble l'ensemble des phénomènes par lesquels le rayonnement change de direction de propagation à la traversée d'un milieu. Elle peut être avec (diffusion inélastique) ou sans (diffusion élastique) changement de longueur d'onde. On peut citer comme exemple

de diffusion inélastique le cas de la diffusion Raman, qui permet d'obtenir des informations sur l'état vibrationnel des molécules. Les origines de la diffusion élastique sont variées : elle peut être due à des fluctuations locales de l'indice de réfraction ou à des phénomènes de diffraction par les bords de grains ou de particules (obstacles), tel que la diffusion Rayleigh. Dans ce dernier cas, la diffusion est maximale lorsque les grains ont une taille sensiblement de l'ordre de la longueur d'onde du rayonnement [86].

Le phénomène de diffusion est directement lié aux niveaux d'énergie. Si un faisceau lumineux traverse l'échantillon, et si la fréquence du rayonnement est telle que l'énergie véhiculée par l'onde corresponde à une différence d'énergie entre deux niveaux, alors il pourra y avoir absorption des photons de la fréquence correspondante par l'échantillon, qui sera donc porté à un état excité. L'absorption aura effectivement lieu (c'est-à-dire avec une probabilité non négligeable) si les niveaux d'énergie concernés et la polarisation du rayonnement incident vérifient certaines propriétés qui ne prennent que des valeurs multiples de valeurs fixes au lieu d'un ensemble continu de valeurs possibles. : on parle de règles de sélection. La condition d'absorption s'exprime par :

$$h\nu_0 = \Delta E \quad (40)$$

$\nu_0$  est la fréquence du rayonnement incident,  $h$ , la constante de Planck et  $\Delta E$ , la différence entre deux niveaux d'énergie. Macroscopiquement, l'atténuation du rayonnement traversant un échantillon homogène d'épaisseur  $d$  s'exprime par :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-k d} \quad (41)$$

$I_t$  est l'intensité du rayon transmis,  $I_0$ , l'intensité du rayon incident.  $k$  est le coefficient d'absorption de l'échantillon, il est fonction de la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe, il dépend de la longueur d'onde et a les dimensions de l'inverse d'une longueur. Pour les gaz,  $k$  est proportionnel à la masse volumique. Dans le cas d'une substance liquide absorbante dissoute dans un solvant transparent, à la concentration  $C$ , on définit l'absorbance  $A$  (Densité optique) par la loi de Beer-Lambert [86] (équation 42):

$$A = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_t} \right) = \varepsilon(\lambda).C.d \quad (42)$$

$\varepsilon(\lambda)$  est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1}.\text{l.cm}^{-1}$ ) dont la valeur reflète la probabilité de la transition. Une forte valeur de  $\varepsilon$  caractérise une transition autorisée par les règles de

sélection. Si  $\varepsilon$  et  $d$  sont donnés, l'absorbance apparaît comme proportionnelle à la concentration. Cependant, cette linéarité n'est observée en pratique que pour les solutions très diluées, en l'absence d'interactions soluté/solvant. Compte tenu de la sensibilité des détecteurs usuels, la loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que dans un domaine limité d'absorbance, situé en général entre 0 et 2.

### II.2.3. Cas particuliers des Transitions Vibrationnelles

Les transitions vibrationnelles apparaissent dans toutes les liaisons chimiques quelque soit la nature de la molécule. L'existence de ces transitions détermine les liaisons favorables ou non à la transparence optique. Dans le proche IR, l'absorption est moins importante que dans l'infrarouge moyen. Les absorptions dans ce domaine spectral ne sont pas dues aux vibrations fondamentales des molécules mais à des vibrations plus complexes : les harmoniques et les vibrations de combinaison.

Une molécule formée de  $N$  atomes possède  $3N$  degrés de liberté. Parmi eux, trois représentent la translation de la molécule dans son ensemble (le long des trois axes du repère  $x, y, z$ ) et trois autres définissent la rotation de la molécule autour de chacun de ces axes. Finalement, les mouvements internes de vibration de la molécule seront déterminés par les  $(3N - 6)$  coordonnées restantes ( $3N - 5$  si la molécule est linéaire).

Comme nous l'avons évoqué au cours de l'étude de l'oscillateur, les fréquences de vibration dépendent des masses des atomes et des forces de liaison. L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations atomiques : les vibrations de valence ou d'allongement (symétriques ou antisymétriques) qui font intervenir des variations de longueurs de liaisons à angles constants, et les modes de déformation, pour lesquels, au contraire, les liaisons gardent leurs longueurs, mais les angles qu'elles forment entre elles varient. Ces vibrations plus faibles que celles de valence sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être gênées par la présence d'atomes voisins. Elles peuvent se produire dans le plan ou hors du plan. A titre d'exemple la figure 38 schématise les modes de vibration du groupement  $\text{CH}_2$  [86].

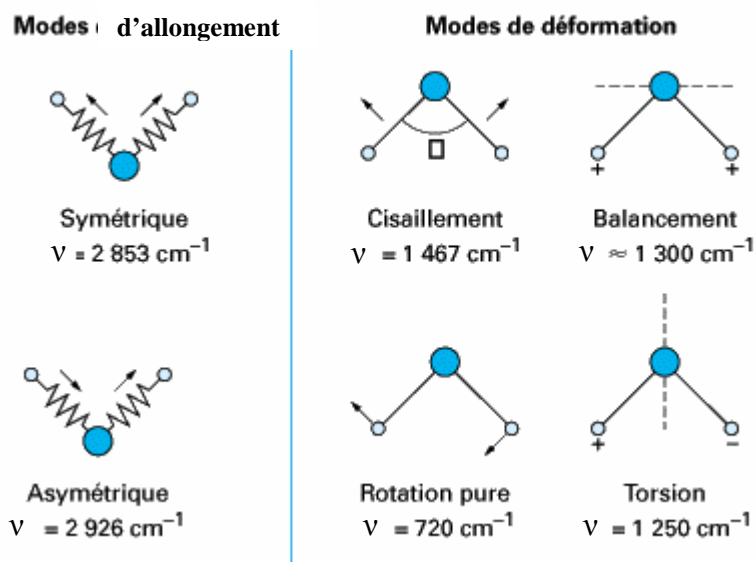


Figure 38 : Mode de vibrations : du groupement CH<sub>2</sub> [86].

### II.2.3.a. Notion de Fréquence de groupes

Pour une molécule diatomique formant un oscillateur harmonique, la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels adjacents est constante, et la règle de sélection pour une transition vibrationnelle  $\Delta\nu = \pm 1$  montre que toutes les transitions possibles ont lieu à une même fréquence. Le spectre d'absorption est donc formé d'un pic unique désignant la vibration de la liaison chimique donnée. Dans le cas de molécules complexes, chaque liaison chimique de même nature vibre théoriquement avec la même fréquence. Cependant, expérimentalement une même liaison chimique présente différentes bandes d'absorption, montrant l'influence des atomes qui l'entourent. Cela revient à dire que le mouvement de vibration de la molécule est essentiellement localisé dans le groupe chimique qui l'entoure. Alors, la présence dans un spectre de certaines fréquences caractéristiques peut être considérée comme significatif non uniquement d'une liaison chimique mais de la présence d'un groupement chimique donné.

### II.2.3.b. Notion de fréquences fondamentales, harmoniques et de combinaison

On nomme fréquences harmoniques, les fréquences  $n\nu_0$  ( $n$  entier) multiples de la fréquence fondamentale (la plus petite)  $\nu_0$  d'un oscillateur. Nous avons vu précédemment que l'anharmonicité des vibrations modifie l'expression de la fréquence d'une transition (puisque les niveaux se resserrent quand l'énergie augmente). Elle a aussi pour conséquence de provoquer l'apparition de bandes dites harmoniques correspondant à des transitions  $\Delta\nu > 1$ , de fréquences  $2\nu, 3\nu, \dots$  d'absorption plus faible par rapport à la bande de fréquence  $\nu$ .

Une autre conséquence de cette anharmonicité est le couplage de deux vibrations de fréquences  $\nu_1$  et  $\nu_2$  en une vibration de fréquence somme ( $\nu_1 + \nu_2$ ) ou différence ( $|\nu_1 - \nu_2|$ ). On parle alors de combinaisons respectivement additive ou soustractive des bandes de fréquence  $\nu_1$  ou  $\nu_2$  [86].

## II.2.4. Cas particulier des matériaux hybrides

### II.2.4.a. Infrarouge moyen (400-4000 $\text{cm}^{-1}$ )

Les principales vibrations caractéristiques observées dans les spectres infrarouge de matériaux hybrides sont essentiellement dues aux liaisons O-H, Si-O, Si-C, C-C et C-H. La littérature nous permet d'identifier les bandes d'absorption correspondantes [87-91]. Le tableau III suivant recense les bandes caractéristiques qui nous seront utiles dans la compréhension de notre matériau d'étude.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode de vibration	Unité structurale
3000-3700 [92-94]	Allongement Si-OH	SiOH lié par liaisons hydrogène (GPTMS-TEOS)
3400 [92,95]	Allongement (OH)	H <sub>2</sub> O ou SiOH (GPTMS)
2976 [92,93]	Allongement asymétrique C-H	CH <sub>3</sub> (TEOS)
2937 [92,94]	Allongement asymétrique C-H	CH <sub>2</sub> (GPTMS-TEOS)
2879 [94]	Allongement symétrique C-H	CH <sub>2</sub> (GPTMS-TEOS)
2840 [95]	Déformation O-CH <sub>3</sub>	Fonction méthoxysilane (SiOCH <sub>3</sub> )
1465 ±20 [92,96]	Déformation C-H	CH <sub>2</sub> (GPTMS)
1455 [92,97]	Déformation O-R	Si(OR)
1200 [92,94]	Allongement Si-CH <sub>2</sub>	(Si-CH <sub>2</sub> ) (GPTMS-TEOS)
1130-1080 [92,95]	Allongement asymétrique	Si-O-Si (MAPTMS)
1110-1000 [92]	Allongement asymétrique Si-O-C	Si-OCH <sub>3</sub>
950 [94]	Allongement Si-O	Si(OH) (GPTMS-TEOS)
960-875 [92]	Déformation O-H	OH
915-895 [98]	Allongement C-O	COH
885[95]	Allongement C-O-C	groupement époxyde (EETMOS)

850 [87,99-100]	Déformation SiO-H	Si(OH)
-----------------	-------------------	--------

*Tableau III : Bandes caractéristiques de groupements observés dans plusieurs matériaux hybrides (moyen infrarouge)*

#### **II.2.4.b. Proche Infrarouge (4000-14000 cm<sup>-1</sup>)**

Ce domaine spectral recense les vibrations harmoniques et combinaisons des vibrations fondamentales observées dans l'infrarouge. Les principales bandes d'absorptions qui nous seront utiles par la suite sont référencées dans le tableau IV.

Longueur d'onde (µm)	Mode de vibration
1,200 [62]	3 v CH [CH <sub>2</sub> -aliphatique ou CH <sub>3</sub> ]
1,38-1,45 [62,101]	2 v CH [CH <sub>2</sub> ou CH <sub>3</sub> ] +δ CH [CH <sub>2</sub> ou H <sub>3</sub> ]
1,42 [101]	2v OH
1,63 [101]	2 v CH
1,75 [102]	2 v CH (aliphatique)

*Tableau IV : Bandes d'absorption des vibrations harmoniques et combinaisons de plusieurs groupements chimiques dans le proche infrarouge.*

Dans la région qui s'étend entre 1,3-1,7 µm, les bandes d'absorption dans les matériaux hybrides proviennent en particulier, des vibrations harmoniques des vibrations d'allongement des liaisons C-H et O-H. Ces liaisons ont été identifiées comme provoquant une forte absorption dans les deux fenêtres de télécommunication (1,3 et 1,5 µm) [103-105] ayant pour conséquence de fortes pertes de propagation de la lumière. Les vibrations d'allongement des groupements OH ont un effet marqué pour les pertes de propagation dans le proche IR. La première harmonique des groupements OH est localisée à 1,4 µm. Cependant, les différents environnements chimiques élargissent fortement cette bande d'absorption et la formation des liaisons d'hydrogène mène également à un déplacement de la bande. Par conséquent, la gamme entière entre 1,3 et 1,7 µm est affectée par les vibrations des groupements OH [101].

La contribution des vibrations harmoniques des C-H est minimale à 1,3 µm [101].

L'étude d'un matériau hybride préparé par procédé sol-gel non-hydrolytique a donné des valeurs de pertes de propagation de 0,1 dB/cm à 1,3 µm. Elles sont cependant toujours élevées à 1,55 µm (de l'ordre de 1 dB/cm). Comme la synthèse a lieu en absence d'eau, cette absorbance de la lumière ne peut provenir des groupements OH. Les auteurs ont attribué ces pertes aux liaisons C-H [101]. D'autres travaux confirment en effet le rôle des C-H aliphatiques sur les fortes pertes de propagation à 1,55 µm [107-108].



## **ETUDE EXPERIMENTALE**

Notre recherche bibliographique nous a guidé vers le choix d'un matériau hybride dont la polymérisation de la partie organique se fait non plus par voie radicalaire mais par voie cationique, ce type de polymérisation étant insensible à l'oxygène. Le précurseur choisi, 2-(3,4 epoxy cyclohexylethyltriméthoxysilane) possède un groupement de type epoxy connu pour permettre une meilleure adhérence sur de nombreux substrats (silicium, verre, plastique...), ainsi qu'un groupement cycloaliphatique permettant un haut taux de polymérisation. Dans le but d'améliorer la résolution de l'écriture des guides, nous avons également cherché à diminuer la longueur d'onde du LASER utilisé. Ceci a guidé notre choix d'un amorceur spécifique.

Notre travail expérimental est centré sur l'étude des performances du matériau dans le proche infrarouge et particulièrement dans les fenêtres optiques utilisées pour les télécommunications (1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$ ). La transmission optique autour de ces longueurs d'onde est limitée d'une part par la structure guidante (écart d'indice entre le guide et la gaine et épaisseur de la gaine) et d'autre part, par la création des groupements OH durant la synthèse du matériau. La présence de ces groupements a en effet pour conséquence d'engendrer une atténuation de l'intensité du rayonnement à 1,3  $\mu\text{m}$  et de façon plus marquée à 1,55  $\mu\text{m}$ .

La partie expérimentale est divisée en 2 chapitres : le premier concerne l'optimisation du sol envisagé et ses caractérisations structurale et optique. Dans le second, nous voyons comment intégrer de façon optimale le nouveau matériau dans une structure guidante type guide d'onde. La caractérisation optique de ces guides est également donnée ainsi que des applications de ces structures à la fabrication de composants d'optique intégrée plus complexes.

# Chapitre I

## Synthèse et optimisation du sol

Nous avons vu dans la partie bibliographique que les groupements OH sont les principaux groupement mis en cause dans l'atténuation de la lumière dans le domaine spectral étudié, particulièrement à 1,5  $\mu\text{m}$ . Il est donc nécessaire de diminuer au maximum ces groupements résiduels dans notre matériau. Ceci passe par la compréhension des phénomènes physiques et chimiques qui se produisent durant la synthèse. Au cours de notre démarche nous avons utilisé essentiellement 2 techniques : d'une part la RMN liquide du  $^{29}\text{Si}$  qui nous a permis de suivre les réactions d'hydrolyse et de condensation du sol. Notre but était de catalyser la condensation des silanols (Si-OH), de créer ainsi des oligomères multifonctionnels plus réactifs pour obtenir des taux de conversion plus importants tout en diminuant les OH résiduels. D'autre part, une étude spectroscopique dans le proche et le moyen infrarouge nous a permis, par la mise en évidence des bandes d'absorption des différents groupements présents dans le matériau, de lier la structure aux pertes de propagation de la lumière.

Nous allons détailler dans ce premier chapitre, le choix du précurseur utilisé, la synthèse du sol optimisé et sa caractérisation structurale.

### I. Etude du précurseur choisi

#### I.1. Description

Le sol est constitué d'un seul précurseur organosilicié, ce qui confère à ce nouveau matériau l'avantage d'une grande simplicité de synthèse. Son nom est le 2-(3,4 epoxy cyclohexyle)ethyltriméthoxysilane (EETMOS) (Figure 39).

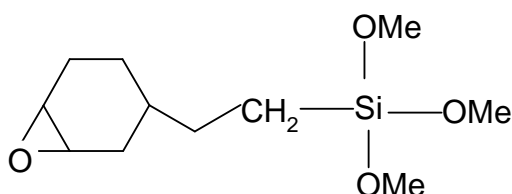


Figure 39: Formule développée du EETMOS

Il possède une structure hybride possédant une double fonctionnalité de polymérisation grâce à deux types de groupements réactifs :

- la partie organique constituée d'un groupement de type époxyde connu pour avoir une bonne adhérence sur de nombreux substrats (silicium, verre, plastique...) [109], de bonnes propriétés mécaniques [110] et un fort taux de polymérisation dû à la présence du cycle aliphatique [111].

- la partie inorganique dont la réactivité est due à la présence des groupements méthoxy (-OMe) qui conduisent à un réseau minéral par hydrolyse et condensation (procédé sol-gel).

Nous allons étudier les caractéristiques physico-chimiques de ses deux motifs structuraux.

## I.2. Analyse structurale

### I.2.1. Analyse par résonance magnétique du $^{29}\text{Si}$ en phase liquide

La figure 40 représente le spectre  $^{29}\text{Si}$ -RMN du EETMOS pur. La présence d'un seul pic à -42,4 ppm indique la présence d'un seul environnement autour du silicium, correspondant à la formule  $\text{R}'\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  et donc aux espèces de type  $\text{T}_0^0$ . L'absence de toute espèce hydrolysée (absence de pics entre -40 et -45 ppm) montre la pureté et la stabilité de notre précurseur.

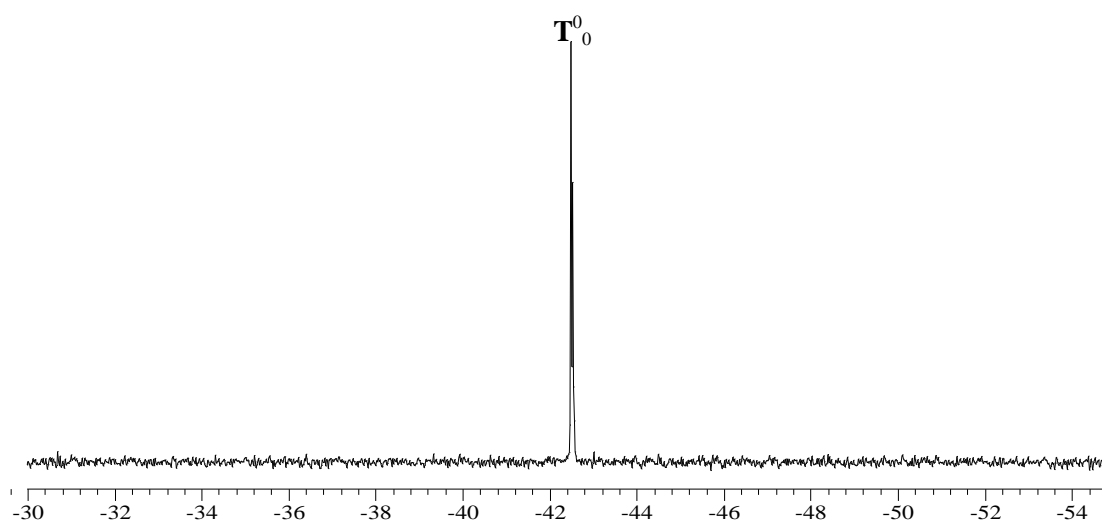


Figure 40 : Spectre  $^{29}\text{Si}$ -RMN du EETMOS pur

### I.2.2. Analyse par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge

#### I.2.2.a. Domaine spectral du moyen infrarouge

La Figure 41 présente le spectre dans le moyen infrarouge ( $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) du EETMOS pur déposé sur un substrat de Si. Il a été mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FT-IR) Nicolet 510p. Le tableau V résume les principales bandes d'absorption caractéristiques.

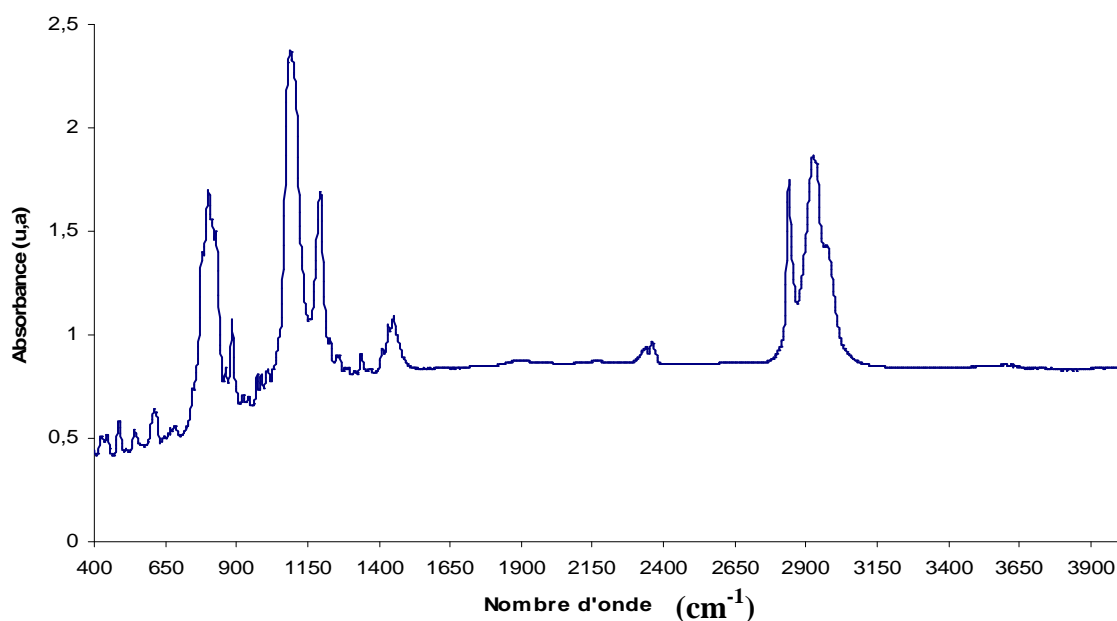


Figure 41: Spectre moyen infrarouge du EETMOS pur.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibrations caractéristiques
885 [95]	allongement du groupement C-O-C du cycle époxyde
1090 [92]	Allongement asymétrique de la liaison Si-O (du groupement Si-OCH <sub>3</sub> ).
1450-1460 [92]	Déformation asymétrique de la liaison C-H (de la molécule CH <sub>2</sub> , RCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (SiOR) )
2840 [95]	Déformation O-CH <sub>3</sub> (SiOCH <sub>3</sub> )
2930 [92]	Allongement asymétrique de la liaison C-H (du groupement CH <sub>2</sub> , du groupement aliphatique)
1200 [92]	Allongement Si-CH <sub>2</sub> (Si-CH <sub>2</sub> -R)
2980 [92]	Vibration d'allongement antisymétrique C-H (de la molécule CH <sub>3</sub> )

Tableau V: Principales bandes d'absorptions caractéristiques dans le moyen infrarouge du EETMOS pur.

La caractérisation par spectroscopie infrarouge indique que les vibrations fondamentales du EETMOS se situent dans tout le domaine spectral compris entre 3000 et 400 cm<sup>-1</sup>. Il est intéressant de constater que l'absence d'une bande d'absorption entre 3000-3700 cm<sup>-1</sup>

témoigne de l'absence de toute espèce hydrolysée et confirme ainsi la caractérisation par  $^{29}\text{Si}$ -RMN.

### I.2.2.b. Domaine spectral du Proche Infrarouge :

Dans le domaine proche infrarouge, les spectres d'absorption ont été mesurés sur des échantillons en phase liquide en utilisant une cellule de verre de 1 cm d'épaisseur. Le spectre d'absorption dans le domaine du proche infrarouge (Figure 42), met en évidence la présence de plusieurs bandes d'absorption. Il y a 3 bandes principales (tableau VI) situées à 5882, 7092 et 8264  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes représentent les vibrations harmoniques et combinaisons des vibrations fondamentales situées dans l'infrarouge moyen. Comme il n'y a pas de groupements Si-OH, elles sont attribuées principalement aux liaisons C-H [24] (Tableau VI).

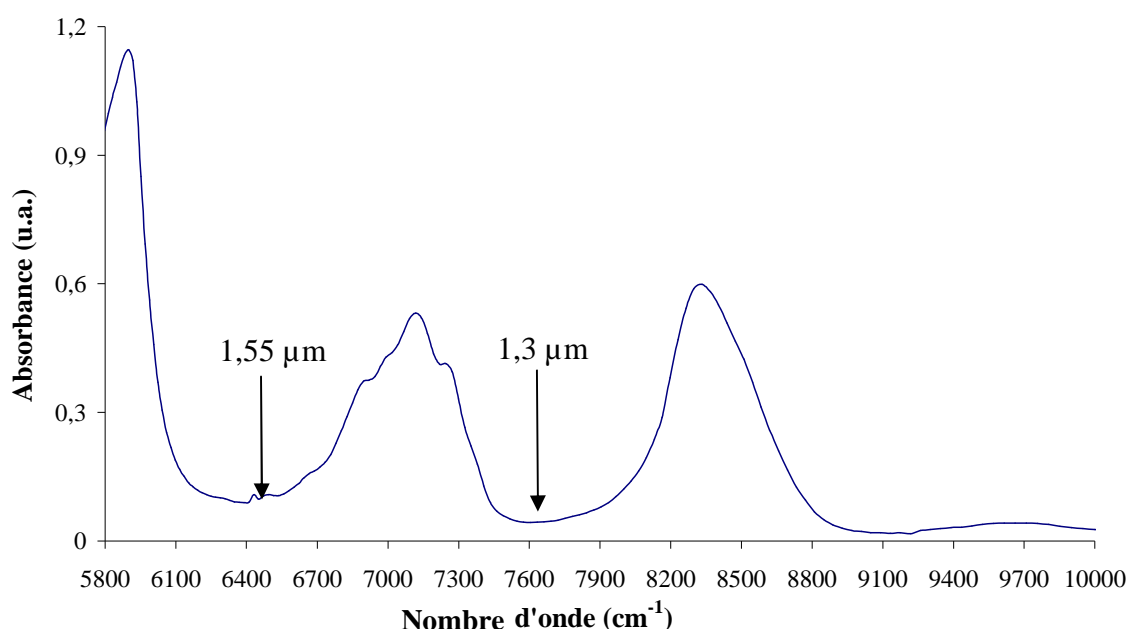


Figure 42: Spectre proche infrarouge du EETMOS pur.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions
7092 $\text{cm}^{-1}$	2v CH [ $\text{CH}_3$ ]+ $\delta$ CH [ $\text{CH}_3$ ou $\text{CH}_2$ ]
8264 $\text{cm}^{-1}$	3v CH [ $\text{CH}_3$ ou $\text{CH}_2$ ]
5882 $\text{cm}^{-1}$	2v CH [ $\text{CH}_3$ ou $\text{CH}_2$ ]

Tableau VI: Principales bandes d'absorptions caractéristiques dans le proche infrarouge du précurseur pur.

La bande centrée à  $5882\text{ cm}^{-1}$  correspond à la première harmonique ( $2\nu$ ) des liaisons CH aliphatiques, c'est-à-dire appartenant aux motifs structuraux  $-\text{CH}_3$  et  $-\text{CH}_2$ . Les groupements  $\text{CH}_2$  sont présents dans la chaîne aliphatique qui relie les deux fonctions de la molécule. La bande centrée à  $8264\text{ cm}^{-1}$  correspond à la seconde harmonique ( $3\nu$ ) des CH. Elle est plus fine et moins intense que celle relative à la première harmonique ( $5882\text{ cm}^{-1}$ ). Ceci est dû à la nécessité d'un procédé d'absorption d'ordre trois qui est moins probable que celui requis pour l'absorption simultanée de deux phonons dans le cas de la première harmonique.

La bande centrée à  $7092\text{ cm}^{-1}$  correspond à la combinaison de la première harmonique des liaisons C-H (appartenant aux motifs structuraux  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_2$ ) avec leurs mêmes déformations angulaires ( $\delta$ ). Elle est d'une largeur importante, ce qui traduit un nombre important d'oscillateurs [62].

Les absorbances du précurseur à  $1,3\text{ }\mu\text{m}$  et  $1,55\text{ }\mu\text{m}$  valent respectivement  $0,04\text{ u.a}$  et  $0,09\text{ u.a}$ , ce qui met en évidence un minimum d'absorption dans les deux fenêtres optiques des télécommunications.

Nous avons décomposé le spectre du EETMOS à partir de fonctions de types gaussiennes. La technique de décomposition est donnée en Annexe 1. La décomposition de la bande centrée à  $7092\text{ cm}^{-1}$  fait apparaître 5 bandes d'absorption différentes (figure 43).

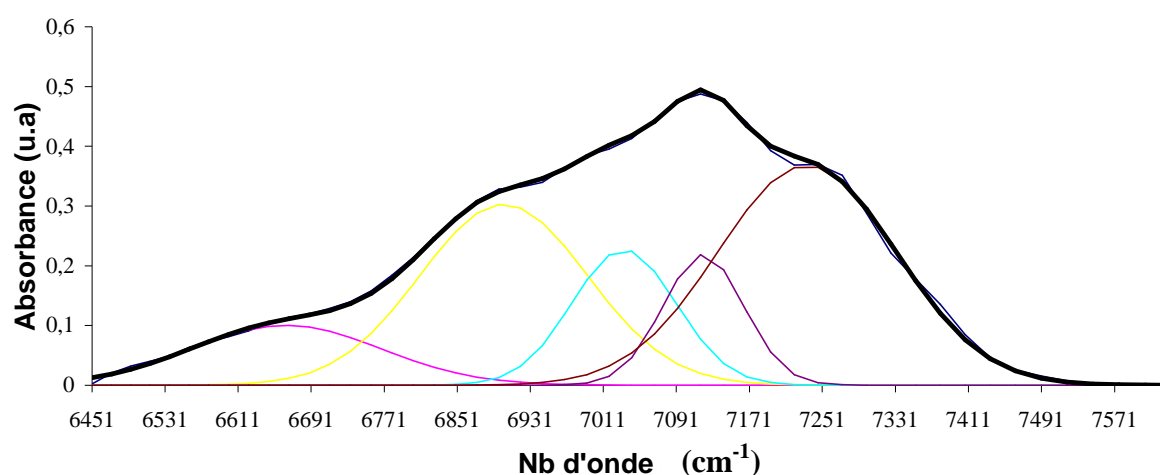


Figure 43 : Décomposition de la zone  $6451\text{-}7633\text{ cm}^{-1}$  du spectre IR du EETMOS pur

Les attributions de ces bandes sont données dans le tableau VII suivant :

Vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibration ( $\mu\text{m}$ )	Attributions
6663	1,500	2v C-H [ $\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$ ] + $\delta\text{C-O}$
6902	1,448	2v C-H [ $\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$ ] + $\delta\text{C-H}$
7033	1,421	2v CH [ $\text{CH}_3$ ]+ $\delta$ CH [ $\text{CH}_3$ ou $\text{CH}_2$ ]
7120	1,404	2v C-H [ $\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$ ] + $\delta$ C-H
7234	1,382	2v C-H [ $\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$ ] + $\delta$ C-H

*Tableau VII: Attributions des vibrations du spectre décomposé dans la région 6451-7633  $\text{cm}^{-1}$  du EETMOS pur[62,101]*

Les bandes d'absorption mises en évidence dans le précurseur liquide se retrouveront dans le matériau solide final à des positions dépendant de l'environnement des liaisons. Il est donc possible qu'elles participent à l'atténuation globale aux cotés des groupements OH. Les analyses par spectroscopie d'absorption dans le proche IR révèlent une absorption à 1,5  $\mu\text{m}$  (la troisième fenêtre optique qui nous intéresse) due à la contribution de la première harmonique (2v) des liaisons CH avec la déformation angulaire ( $\delta$ ) des liaisons C-O.

## II. Synthèse du sol

### II.1. Description de la synthèse

L'objectif est la préparation d'un sol ayant le minimum de groupements silanols résiduels mais dont le taux d'espèces condensées est optimisé pour permettre la formation d'un réseau minéral. Une hydrolyse complète des 3 groupements alcoxydes du EETMOS et une condensation partielle sont donc nécessaires. Il faudrait obtenir un minimum nécessaire de groupements OH résiduels pour l'adhérence sur le substrat lors du dépôt ainsi qu'un plus grand nombre d'oligomères multifonctionnels plus réactifs afin d'avoir un taux de polymérisation maximal.

Une hydrolyse complète nécessite un milieu acide. La condensation, elle, est favorisée en milieu basique ou en présence d'acide fluorhydrique, connu pour avoir un effet spécifique. Nous avons donc étudié différentes conditions de synthèse.

1) Le sol A correspond à l'hydrolyse du EETMOS par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl (0.1N) avec un taux d'hydrolyse de 3 (le taux d'hydrolyse représente le rapport molaire entre le précurseur et l'HCl). Comme le EETMOS et l'eau ne sont pas



miscibles, l'ajout d'une quantité supplémentaire d'éthanol (99% pur) (0,8 mole par mole de EETMOS) est nécessaire (Figure 44 a).

2) Dans le sol B, le but étant d'hydrolyser notre précurseur dans des conditions neutres, seule de l'eau distillée est utilisée. L'idée est d'obtenir un compromis entre une hydrolyse totale et une diminution des groupements OH résiduels.

3) Le sol C correspond à une hydrolyse en catalyse acide (HCl 0,1 N) avec un taux d'hydrolyse de 10. L'augmentation de la quantité d'eau nécessite d'accroître la quantité d'alcool. Cela nous conduit à une modification du protocole de synthèse. L'alcool est divisé en 2 parts égales respectivement ajoutées à l'HCl et au EETMOS. Le mélange HCl/Ethanol est ensuite ajouté goutte à goutte sous agitation dans le mélange EETMOS/Ethanol (Figure 44 b). La solution ainsi obtenue est limpide.

4) Enfin, le sol D est la solution C à laquelle on a ajouté goutte à goutte un mélange HF/Ethanol (0,32 %, 4,05 % et 8,1% massique par rapport au EETMOS) ou Base/Ethanol (63,1 %, 6,31 %, 0,31% massique par rapport au EETMOS) (0,7 mole d'éthanol pour 1 mole EETMOS) à la fin de la synthèse, dans le but de catalyser la condensation.

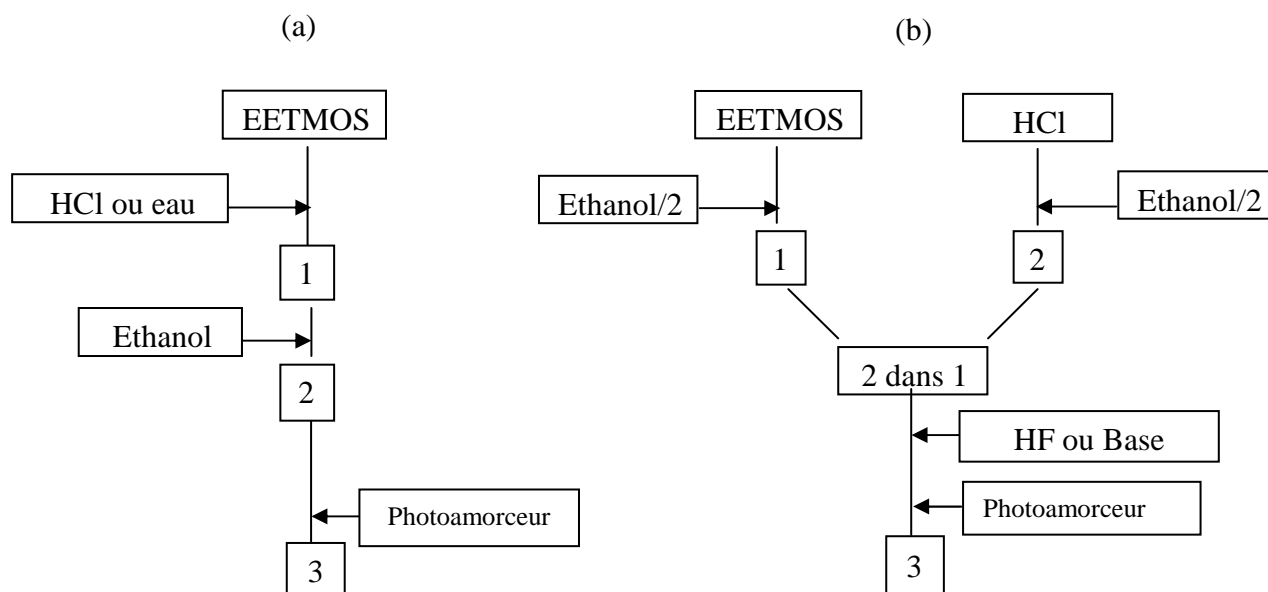


Figure 44: Protocoles de synthèse : a) des sols A et B b): des sols C et D

A la fin de la synthèse, l'Iodonium (4-méthylphényl)[4-(2-méthylpropyl)phényl]-hexafluorophosphate (Irgacure 250 de CIBA) est ajouté comme photoamorceur (5% massique par rapport au EETMOS). La solution est maintenue sous agitation pendant 1 heure afin d'assurer la solubilité du photoamorceur.

Afin d'optimiser cette synthèse, les cinétiques d'hydrolyse et de condensation des différentes solutions ont été suivies par spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$ .

## II.2. Etude de l'hydrolyse

### II.2.1. Conditions expérimentales de la RMN liquide du $^{29}\text{Si}$

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Bruker Avance 300 MHz. La référence utilisée est le triméthylsilane (TMS). La mesure se fait à l'aide d'un tube de 10 mm qui contient de DMSO. La largeur spectrale est de 200 ppm, les spectres sont obtenus en utilisant une sonde BBO10 avec une fréquence de 59,62 MHz. L'obtention d'un spectre de bruit négligeable nécessite des accumulations de 512 scans avec une impulsion de  $7\mu\text{s}$  (correspondant à un angle de  $\pi/3$ ) et un temps de recyclage optimisé à 7,5 sec en utilisant une séquence « inverse gate ». Le logiciel d'acquisition est le XWin NMR version 3.5.

Rappelons brièvement ici la notation utilisée par les différentes espèces siliciées :  $T_i^j$  où  $i$  et  $j$  représentent respectivement le nombre de groupements silanols et siloxanes par noyau de Si.

Compte tenu des résultats de la littérature concernant d'autres précurseurs, nous avons attribué les déplacements chimiques caractéristiques des monomères et oligomères obtenus lors de l'hydrolyse du EETMOS de la façon suivante (tableau VIII).

Espèces	Formule	Déplacement chimique ( $\pm 0,1$ ppm)
$T_0^0$	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	-42,5
$T_1^0$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	-41,5 / -40,6
$T_2^0$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array} \quad / \quad \begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	-40,1 / -39,7
$T_3^0$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	-39,5
$T^1$	Exemple : $\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \\   \quad   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\   \quad   \\ \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3 \end{array}$	-48 à -51

$T^2$	Exemple : $T_0^2$ $  \begin{array}{c}  \text{R} \\    \\  \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\    \qquad   \\  \text{OCH}_3 \quad \text{OCH}_3  \end{array}  $	-57,8 à -59
$T^3$	Exemple : $T_0^3$ $  \begin{array}{c}  \text{R} \\    \\  \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\    \\  \text{O} \\    \\  \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{R} \\    \qquad   \\  \text{O} \qquad \text{OCH}_3 \\    \\  \text{H}_3\text{CO}-\text{Si}-\text{OCH}_3 \\    \\  \text{R}  \end{array}  $	-67,4

Tableau VIII: Déplacements chimiques des monomères et oligomères formés lors de l'hydrolyse du EETMOS

### II.2.2. Effet du pH

La figure 45 présente les spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  des sols A et B. On remarque, la disparition totale des espèces  $T_0^0$  dans les deux sols.

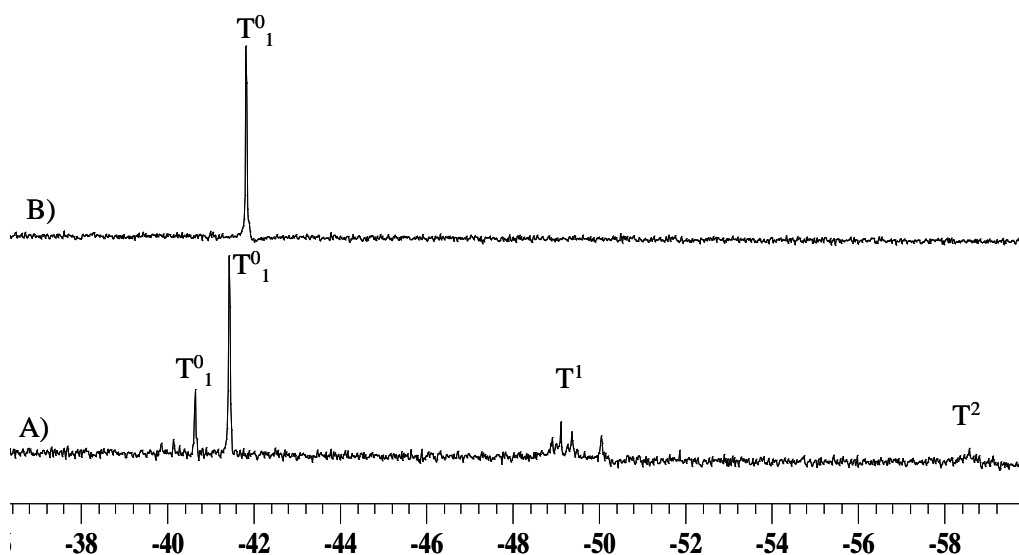


Figure 45: Spectres  $^{29}\text{Si}$ -NMR des sols A (pH=1,6) et B (pH=7) sols.

Dans le sol A, la majorité des espèces sont des  $T^0_1$  (la présence de deux pics  $T^0_1$  provient des différents environnements autour du noyau de silicium), les espèces  $T^1$  et  $T^2$  apparaissant en faible quantité. Dans le sol B, il y a apparition d'une seule espèce hydrolysée  $T^0_1$ . L'hydrolyse du EETMOS en conditions neutres ne favorise donc pas la formation des oligomères, et pas particulièrement l'hydrolyse.

La figure 46 représente le suivi de la cinétique d'hydrolyse du sol A. Les spectres ont été enregistrés pour des durées d'agitation de 1h, 24h, 48h et 6 jours. L'obtention de spectres de bruit négligeable a nécessité des accumulations durant 1 heure.

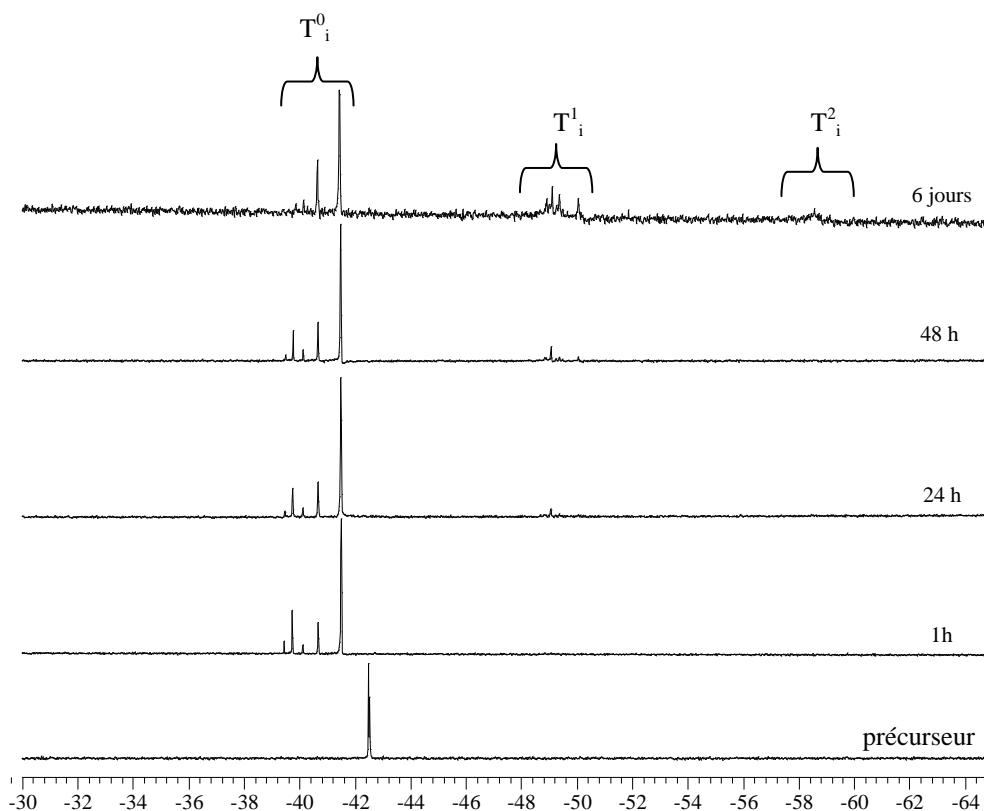


Figure 46 : Spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol A en fonction de la durée d'agitation.

Après 1h de réaction, il y a une disparition totale du pic  $T^0_1$  à -42,5 ppm ce qui met en évidence l'hydrolyse complète de notre précurseur. Le spectre comporte 5 pics positionnés aux déplacements chimiques -39,4 ppm, -39,7 ppm, -40,1 ppm, -40,6 ppm et -41,4 ppm et correspondant aux diverses espèces hydrolysées. Ces 5 déplacements chimiques plus faibles représentent des noyaux autour desquels la densité électronique est moins importante que pour le précurseur pur. Compte tenu des déplacements chimiques présentés dans le tableau VIII, nous attribuons ces pics aux espèces :  $T^0_1$ ,  $T^0_2$ ,  $T^0_3$ . Le premier pic attribué aux espèces  $T^1$  (-49,0 ppm), qui met en évidence le début des réactions de condensation des groupements

silanols, est observé après 24 h de réaction. Le pic des espèces  $T^2$  (-57,8 à -59 ppm) apparaît seulement après 6 jours d'agitation. Les espèces  $T^1$  et  $T^2$  sont en très faibles concentrations. Cette étude structurale de l'hydrolyse du EETMOS nous permet donc de mettre en évidence la cinétique lente de la réaction. La réaction d'hydrolyse est affectée par l'encombrement stérique dû aux groupements alkyls et alcoxydes liés au Si. Une étude réalisée par Babonneau a montré que la cinétique d'hydrolyse dépendait principalement de l'encombrement stérique de la chaîne aliphatique pour un type de précurseur hybride donné [71]. L'hydrolyse est favorisée par de courtes chaînes aliphatiques. Comme la chaîne du EETMOS greffée au noyau du silicium est de type cycloaliphatique, elle présente un encombrement stérique suffisant pour ralentir l'hydrolyse.

### II.2.3. Effet du taux d'hydrolyse

Pour accélérer l'hydrolyse, nous avons décidé d'augmenter la quantité d'eau, autrement dit le taux d'hydrolyse R. Pour mettre en évidence son effet, nous avons effectué des spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN des sols A (R= 3) et C (R=10), pour une durée d'agitation de 6 jours (Figure 47).

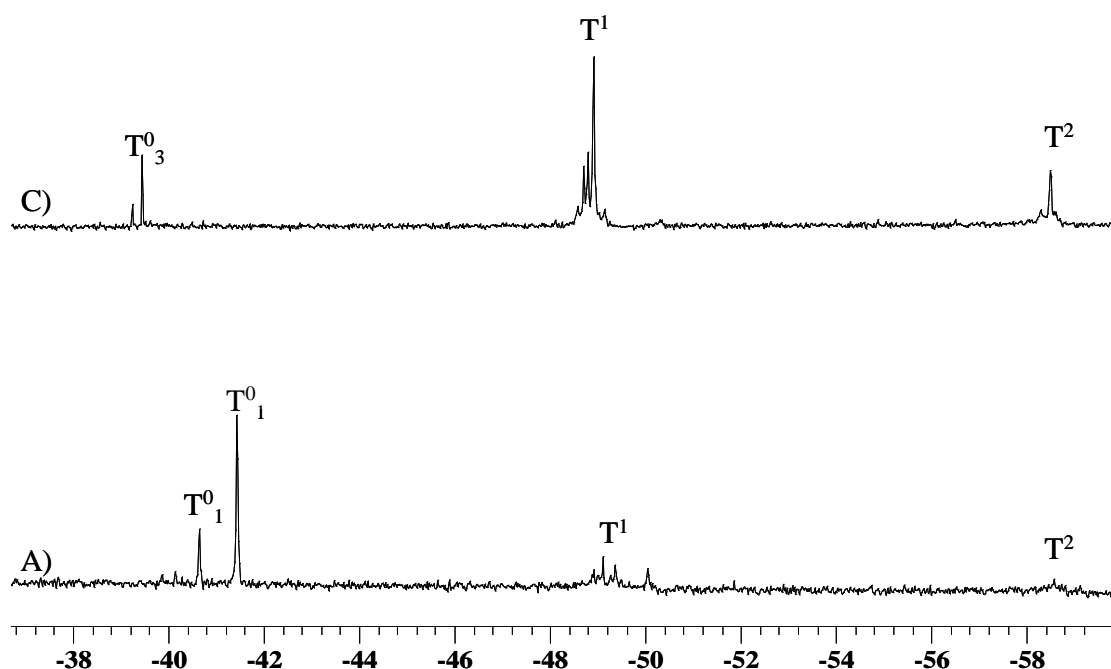


Figure 47 : Spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN des sols A (R=3) et C (R=10) après 6 jours d'agitation

Pour un taux d'hydrolyse élevé (sol C, R=10), on remarque par rapport au sol A une disparition totale des espèces  $T_1^0$  et  $T_2^0$  qui laissent place aux espèces  $T_3^0$ . Dans un même temps, on constate une augmentation remarquable des espèces oligomérisées  $T^1$  et  $T^2$ . Ce résultat met en évidence deux phénomènes. Tout d'abord la disparition des espèces  $T_1^0$  et  $T_2^0$

au bénéfice des espèces  $T_3^0$  montre que l'augmentation du taux d'hydrolyse a pour effet de catalyser la réaction ce qui conduit à l'hydrolyse complète des trois groupements alcoxydes du EETMOS. D'autre part, les réactions de condensation sont avancées. En effet, les espèces hydrolysées sont alors capables par des réactions de condensation de former des espèces oligomères  $T^1$  et  $T^2$ .

Afin de voir l'effet de vieillissement sur l'hydrolyse du sol C ( $R= 10$ ), celui-ci a été suivi en RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour des durées d'agitation différentes (2 et 6 jours) (figure 48).

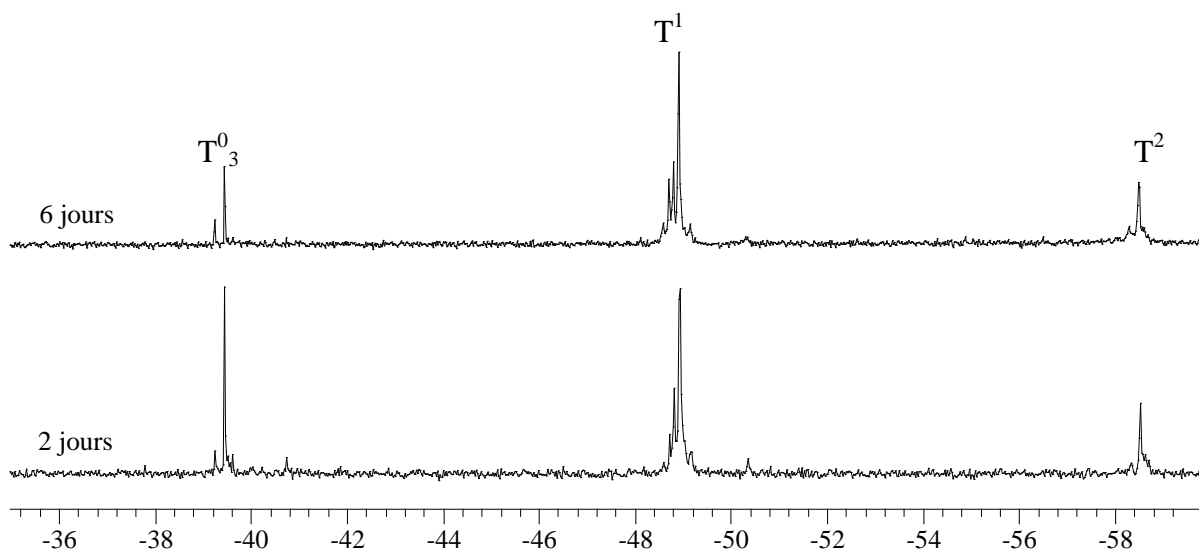


Figure 48: Spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol C après 2 jours et 6 jours d'agitation

Entre 2 et 6 jours d'agitation, on remarque une légère diminution des espèces  $T_3^0$  au profit des espèces  $T^1$  et  $T^2$ . En calculant le pourcentage de chaque espèce par l'intégrale de la surface du pic correspondant, on peut mettre en évidence les concentrations relatives de chaque pic pour ces deux durées (tableau IX)

Durée d'agitation \ Espèces	2 j	6 j
$T_3^0$	23 %	12 %
$T^1$	59 %	63 %
$T^2$	18 %	25 %

Tableau IX : concentrations des espèces pour 2 jours et 6 jours d'agitation du sol C

Aucune modification significative n'est observée pour des durées d'agitation plus importantes.

### II.3. Etude de la condensation

Notre objectif principal étant obtenir le plus grand nombre d'oligomères multifonctionnels réactifs, il est nécessaire de catalyser les réactions de condensation. Dans cette optique, nous avons donc examiné 2 effets : celui de l'augmentation du pH du sol et celui induit par l'ajout d'acide fluorhydrique, tout deux en fin d'hydrolyse.

#### II.3.1. Effet du pH

Il est reconnu que la cinétique de condensation est accélérée lorsque le pH de la solution augmente [112]. Pour un pH élevé, les réactions de condensations débutent bien avant que l'hydrolyse ne soit complète. Cette hydrolyse est toutefois nécessaire pour l'obtention des groupements SiOH condensables. Nous avons donc étudié l'effet de l'ajout d'une base dans la solution fortement hydrolysée en milieu acide (sol C agitée 6 jours). L'agitation a alors été poursuivie durant 2 jours supplémentaires.

La figure 49 présente les spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN obtenus par l'ajout soit de NaOH (1M) spectres (a, b et c) soit de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (7,6 M) (spectre d). Différentes teneurs en NaOH ont été étudiées : 63,1 % massique (a), 6,31% massique (b) et 0,31 % massique (c), par rapport au EETMOS et une seule concentration en  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,31% massique.

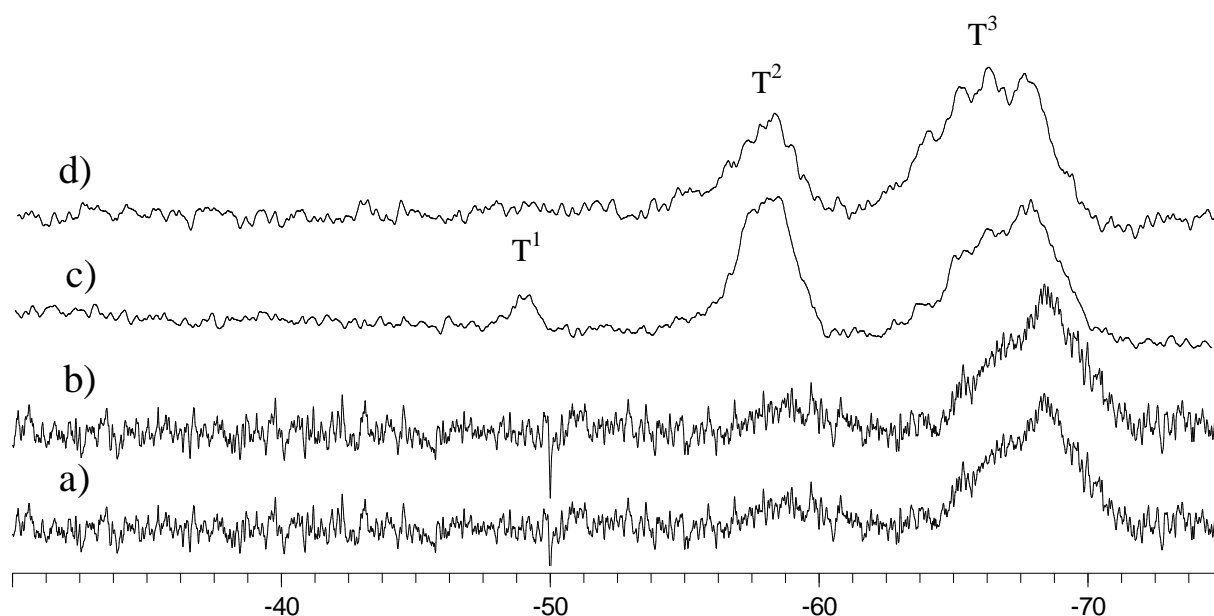


Figure 49: Spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol C après ajout de NaOH et  $\text{NH}_4\text{OH}$

- a) 63,1 % de NaOH massique par rapport au EETMOS
- b) 6,31 % de NaOH massique par rapport au EETMOS
- c) 0,31 % de NaOH massique par rapport au EETMOS
- d) 0,31 % de  $\text{NH}_4\text{OH}$  massique par rapport au EETMOS

Pour des concentrations massiques en NaOH (par rapport EETMOS) de 63,1 % et 6,31 %, les spectres révèlent la présence d'une seule espèce condensée :  $T^3$ . La disparition totale des groupements OH, rend impossible le dépôt en couche de la solution, car ils sont nécessaires à l'adhésion du film sur le substrat. L'ajout de 0,31 % de NaOH a pour effet de faire apparaître 3 espèces  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  à des concentrations respectives de 3, 40 et 57%. En revanche, pour 0,31% de  $NH_4OH$ , le spectre d indique que le noyau du silicium se présente exclusivement sous forme de  $T^2$ ,  $T^3$  à des concentrations respectives de 27 et 73%. Ce sol possède un grand nombre d'oligomères multifonctionnels réactifs avec un minimum de groupements OH ( $T^2_1$  et  $T^2_2$ ).

Notons que les spectres obtenus ici sont plus bruités que les précédents. Avec l'apparition des espèces  $T^3$ , le temps d'accumulation d'1h semble insuffisant pour obtenir une résolution optimisée des spectres.

### II.3.2. Effet de l'acide fluorhydrique (HF)

La figure 50 montre les spectres  $^{29}Si$ -RMN du sol D, dans lequel l'acide fluorhydrique (HF) a été ajouté à des concentrations différentes.

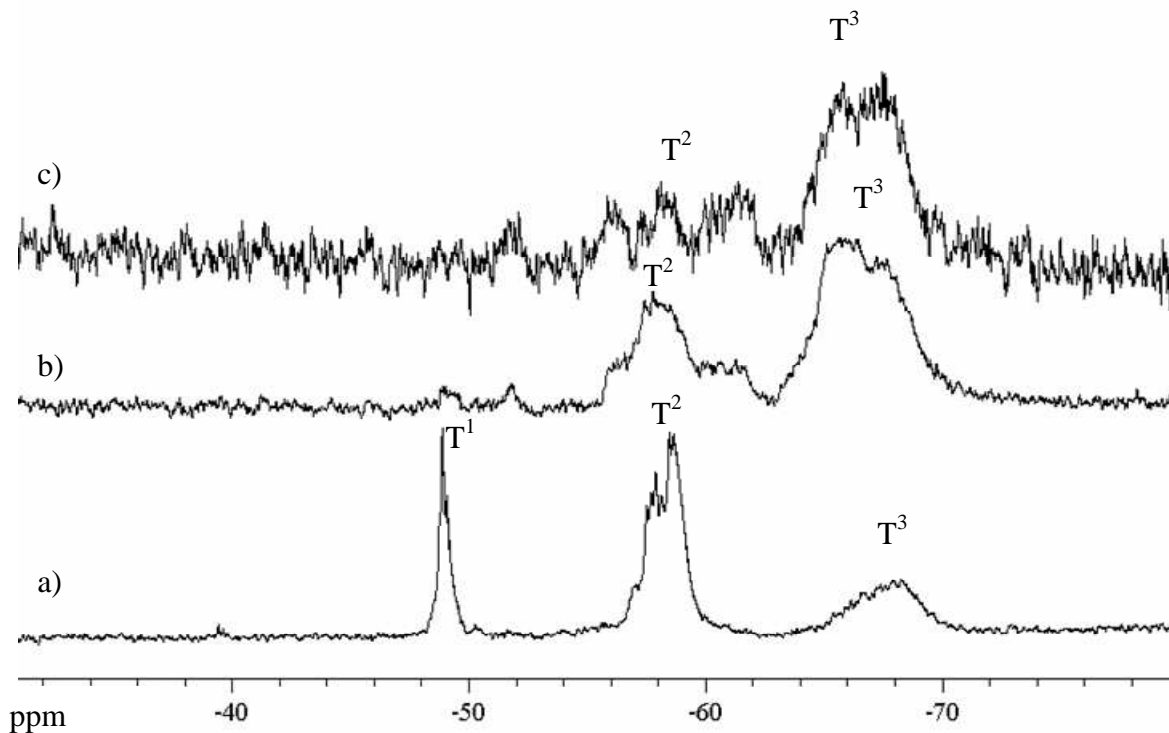


Figure 50 : Spectre  $^{29}Si$ -RMN du sol D après ajout de HF pour des concentrations :  
a) 0,32% massique par rapport au EETMOS  
b) 4,05 % massique par rapport au EETMOS  
c) 8,1 % massique par rapport au EETMOS



Pour une concentration en HF de 8,1 % (spectre c), on constate la disparition totale des espèces  $T^0$  et  $T^1$ , et les espèces oligomérisées présentes sont essentiellement des  $T^3$ . L'anion  $F^-$  a une taille proche de celle du  $OH^-$  mais une électronégativité plus importante. Il est ainsi capable de former un intermédiaire pentavalent en augmentant la coordinance du silicium par attaque nucléophile des SiOR. Cet état intermédiaire conduit à des espèces plus réactives et donc accélère la polymérisation [33-34]. On a une disparition presque totale des groupements OH. Un ajout de 4,05 % HF (spectre b) provoque la disparition totale des espèces  $T^1$  et la présence exclusive des espèces  $T^2$  (15,3 %) et  $T^3$  (84,7 %). L'élargissement d'environ 10 ppm des bandes relatives aux  $T^2$  et  $T^3$  est lié aux nombreuses distributions d'environnements possibles autour du silicium [113].

Enfin, une concentration en HF plus faible (0,32%) montre la présence des trois espèces différentes,  $T^1$ ,  $T^2$ ,  $T^3$  dans des proportions respectives de 16,2, 56,3 et 27,5% (spectre a). Ce sol est le meilleur compromis pour obtenir un grand nombre d'oligomère multifonctionnels réactifs avec un minimum de groupements OH nécessaire à la réticulation du réseau minéral et à l'adhésion au substrat.

On a vu dans la partie bibliographique, que le sol évolue avec le temps (phénomène de vieillissement). Pour une bonne reproductibilité des résultats, il est nécessaire de maintenir notre solution stable dans le temps. Nous l'avons donc conservée à une température de  $0^\circ C$ . Nous avons effectué des spectres  $^{29}Si$ -NMR du sol D au bout de 8 jours d'hydrolyse (spectre a) et le même après 6 jours de conservation à  $0^\circ C$  (Figure 51).

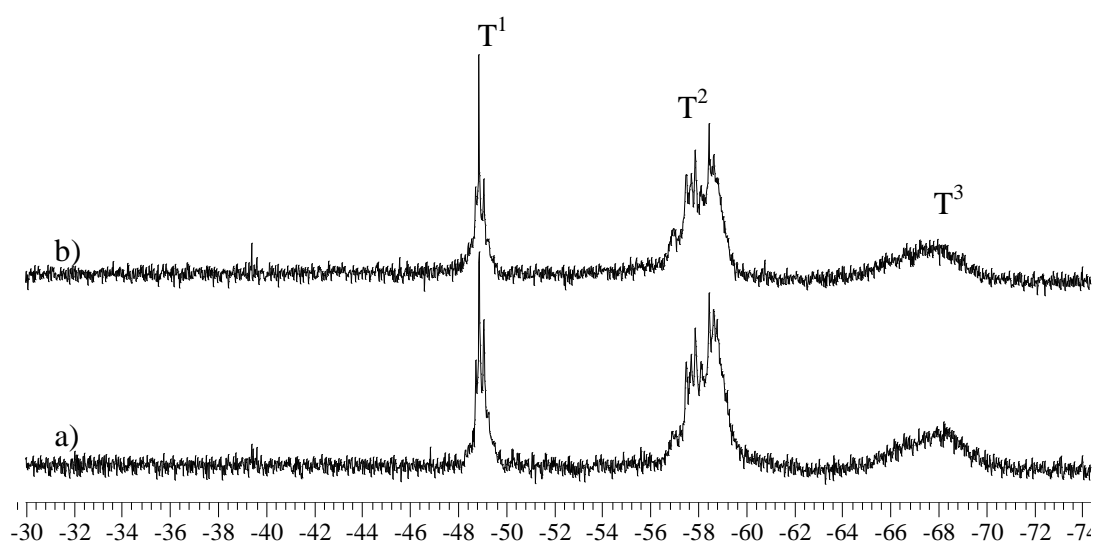


Figure 51 : Spectres  $^{29}Si$ -RMN du Sol D : a) 8 jours d'hydrolyse b) 6 jours de conservation

Le tableau X met en évidence les concentrations relatives de chaque pic.

	Sol après 8 j d'hydrolyse	même sol après 6 j de conservation à 0°C
T <sup>1</sup>	16,2 %	14,7 %
T <sup>2</sup>	56,3 %	56,2 %
T <sup>3</sup>	27,5 %	29,1 %

*Tableau X : Concentrations en espèces T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> du sol D après 8 jours d'hydrolyse et 6 jours de conservation à 0°C*

On ne remarque aucune modification significative des espèces T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> après 6 jours de conservation. Les légères variations se situent dans la marge d'incertitude liée au calcul des espèces par notre programme qui est estimée à  $\pm 3\%$ . La solution n'a pas évolué.

### **II.3.3. Effet de l'ajout du photoamorceur**

Nous avons vu, dans la partie bibliographique, le rôle du photoamorceur sur la polymérisation de la partie organique du précurseur. Lors des synthèses, nous avons constaté que l'ajout du photoamorceur dans le sol provoquait une augmentation de sa viscosité. Cela est probablement dû à une polymérisation au niveau du sol. Deux effets du photoamorceur sont possibles : sur la partie organique ou sur la partie inorganique du EETMOS.

Comme le rôle du photoamorceur est d'ouvrir la fonction époxy par exposition aux UV lors de la polymérisation cationique, il était nécessaire de vérifier que ce photoamorceur n'avait pas d'effet antérieur à la mise sous UV. Nous avons donc étudié par RMN du Si l'effet possible de l'ajout de ce photoamorceur sur la partie inorganique du EETMOS. La figure 52 montre les spectres <sup>29</sup>Si-NMR du sol A (R=3) avec et sans photoamorceur. La concentration en photoamorceur est approximativement 5% de la masse du EETMOS. Ce dernier a été ajouté juste après l'introduction du HCl et l'évolution du sol est suivie après 6 jours d'agitation.

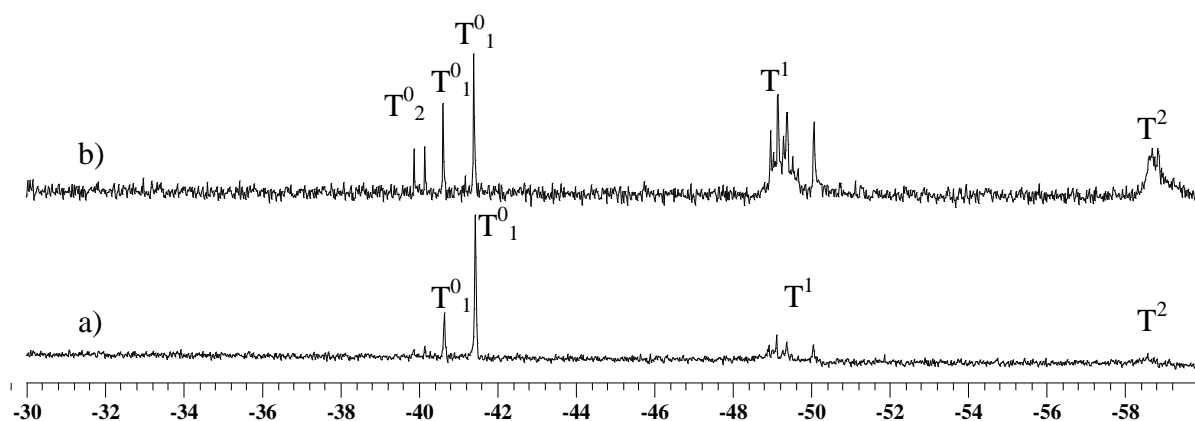


Figure 52 : Spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol A (R=3) a) sans photoamorceur b) avec photoamorceur

Nous pouvons noter, avec l'ajout de photoamorceur, une augmentation respectivement de 11% et 14% des espèces  $T^1$  et  $T^2$ . Ce phénomène peut être dû au fait que le photoamorceur utilisé contient une partie nucléophile  $\text{PF}_6^-$  capable d'agir sur la condensation de la partie inorganique jouant ainsi le même rôle que l'acide fluorhydrique (HF). D'après Livage et Sanchez, plusieurs autres espèces nucléophiles, telles que le  $n\text{-Bu}_4\text{NF}$ ,  $\text{NaF}$  comportant l'ion  $\text{F}^-$  qui se comporte comme une base de Lewis, jouent un rôle sur la catalyse de la condensation [113].

Nous avons voulu également étudier l'effet du photoamorceur sur le sol D optimisé par l'addition de HF (Figure 53).

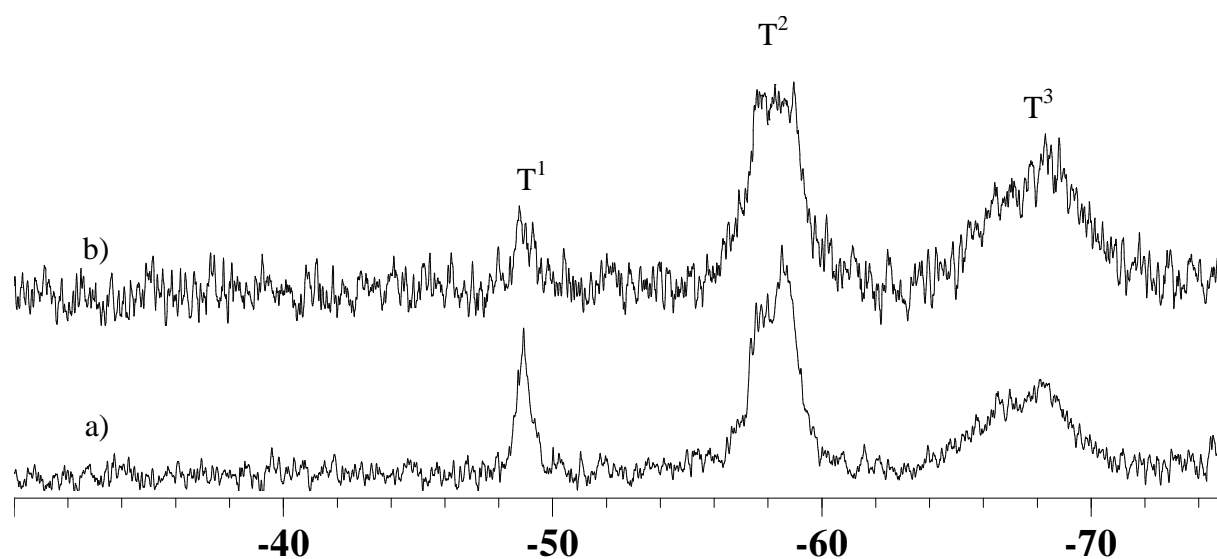


Figure 53: Spectres  $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol D (R=10 + HF) sans (a) et avec (b) ajout de photoamorceur.

L'effet de cette addition à la fin de la synthèse est faible. Seule une légère baisse (9%) des espèces  $T^1$  au bénéfice des espèces  $T^2$  et  $T^3$  est observée.

Pour étudier l'hypothèse d'une éventuelle polymérisation non prévue de la partie organique, nous avons effectué une étude par RMN du  $^{13}\text{C}$  sur la solution avant et après ajout du photoamorceur (Figure 54)

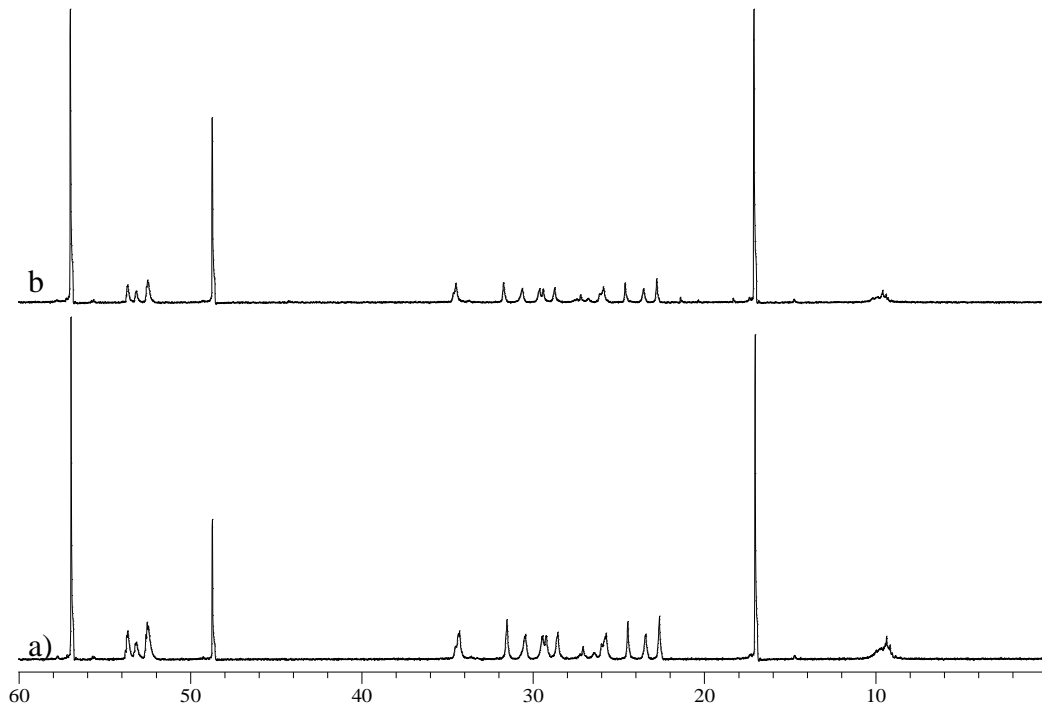


Figure 54: Spectres  $^{13}\text{C}$ -RMN : a) sans (a) et avec (b) ajout de photoamorceur

De par la structure cycloaliphatique du matériau, les spectres présentent plusieurs pics, qu'il nous semble inutile de détailler ici mais une simple superposition des spectres nous montre que le photoamorceur n'a pas d'effet sur la fonction époxyde (qui se situe entre 52 ppm et 54 ppm) durant la synthèse et en absence de rayonnement UV.

#### II.3.4. Comparaison de guides d'ondes faits à partir du sol D avec HF ou $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Comme notre photoamorceur génère un acide de Brønsted ( $\text{HPF}_6^-$ ), le rôle de ce dernier sera inhibé en milieu basique. Le sol D avec 0,31 % massique de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , présentant le minimum (nécessaire) de groupements OH et le maximum de groupements oligomères multifonctionnels, il est alors intéressant d'étudier le comportement de ce sol sur l'écriture des guides qui sont les constituants de base des circuits photoniques. La réalisation des guides se fait par le déplacement d'un faisceau lumineux de  $5\mu\text{m}$  de diamètre, issu d'un laser solide

YLF pompé (la longueur d'onde  $\lambda = 262$  nm). Les guides sont écrits avec une densité d'énergie de  $6 \text{ J/cm}^2$ .

Une photo MEB (Figure 55), d'un guide d'onde réalisé avec une solution contenant du  $\text{NH}_4\text{OH}$ , met en évidence la mauvaise résolution de l'écriture du guide. La polymérisation est inhomogène. Il semblerait que la présence de la base ait un effet inhibant sur notre photoamorceur.

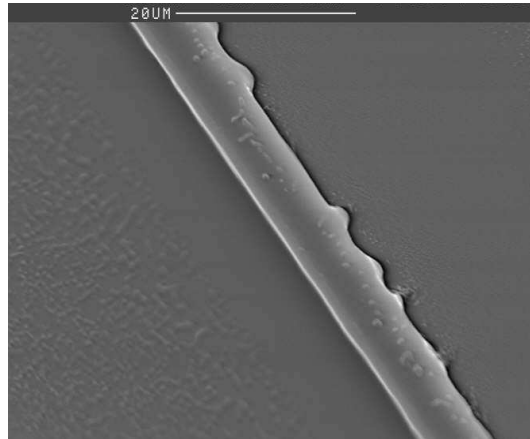


Figure 55 : Photo MEB d'un guide d'onde écrit sur une couche avec 0,31 % massique de  $\text{NH}_4\text{OH}$

Par contre, une photo MEB (Figure 56) d'un guide d'onde écrit sur le sol D, contenant du HF montre des guides droits bien définis.

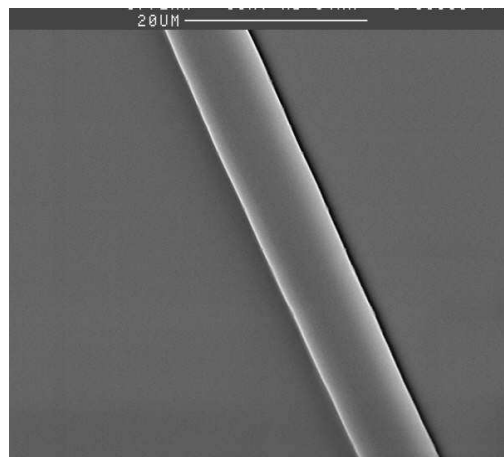


Figure 56 : Photo MEB d'un guide d'onde écrit sur une couche avec 0,32 % HF

En conclusion, les sols D avec 0,31 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  et 0,32% HF, apparaissent comme possédant un minimum de groupements silanols (Si-OH) et un maximum d'oligomères multifonctionnels. Cependant, les photos prises au MEB des guides écrits à partir des deux sols mettent en évidence les défauts de l'écriture des guides élaborés à partir du sol comportant la base. La bonne résolution des guides élaborés à partir du sol à 0,32%HF ( $\text{D}_{0,32\%HF}$ ) justifie le choix de l'utilisation de ce sol à la suite de notre étude.

### III. Analyse du sol $\text{D}_{0,32\%HF}$

#### III.1. Analyse par ATG (Setaram G 70)

La figure 57 présente les courbes d'ATG du sol  $\text{D}_{0,32\%HF}$  sans et avec ajout de photoamorceur.

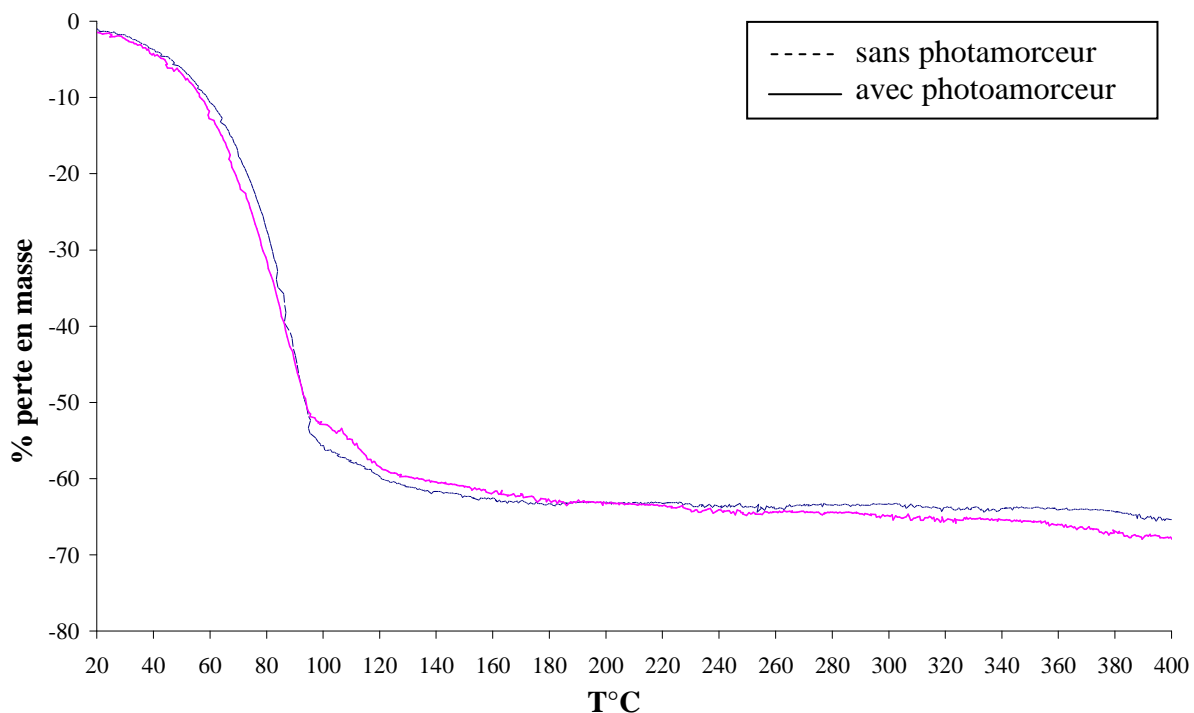


Figure 57 : Courbes ATG du sol  $\text{D}_{0,32\%HF}$  sans et avec ajout de photoamorceur

Le sol est maintenu dans un creuset en alumine attaché avec un fil en platine dans un four vertical. On augmente la température de 20°C à 400°C à la vitesse de 3,5°C/min.

On remarque que les deux courbes sont similaires donc l'ajout du photoamorceur n'a aucun effet sur la stabilité thermique de notre solution. Les deux courbes révèlent un départ d'alcool puis d'eau par évaporation ou issue de la condensation. Les solutions montrent donc une certaine stabilité thermique entre 200 et 400°C. Cependant, une probable dégradation de la partie organique a lieu à partir de 400°C.

### III.2. Analyse par spectroscopie proche IR (5800-10000 $\text{cm}^{-1}$ )

L'analyse par spectroscopie IR est un élément complémentaire à la RMN pour mettre en évidence les groupements OH résiduels. Le spectre proche infrarouge du sol  $\text{D}_{0,32\% \text{HF}}$  est donné sur la figure 58.

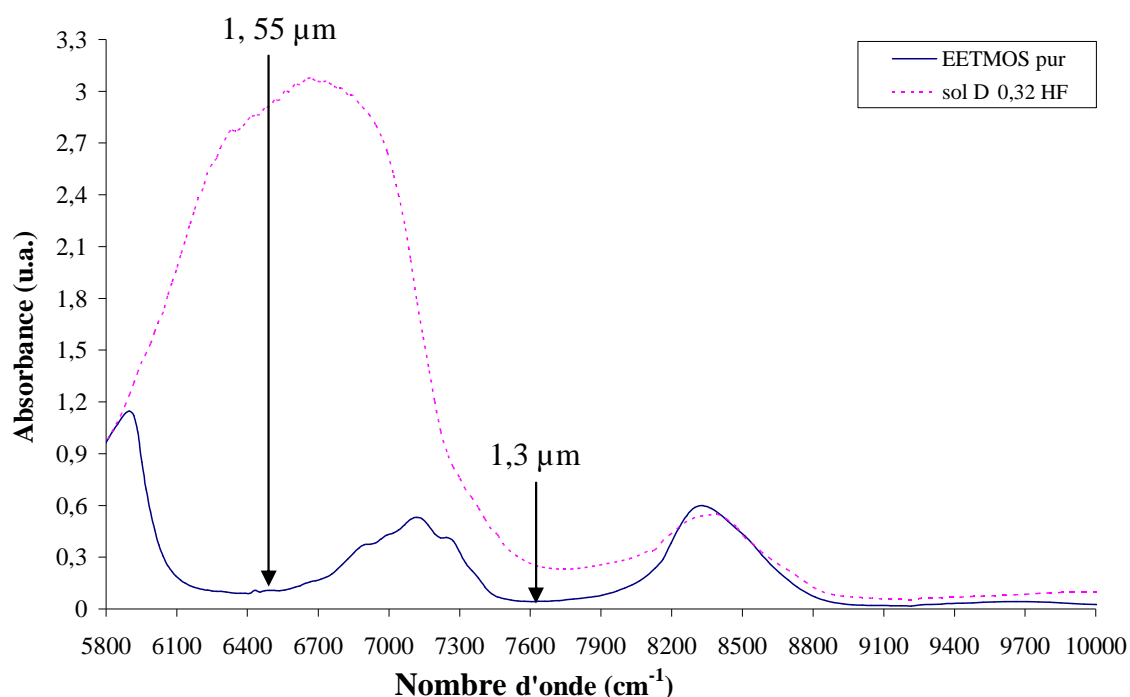


Figure 58: Spectres proche infrarouge du EETMOS pur et du sol  $\text{D}_{0,32\% \text{HF}}$

Comparé aux bandes d'absorption observées dans le précurseur pur, une augmentation globale de l'absorbance est observée entre 5882  $\text{cm}^{-1}$  et 8264  $\text{cm}^{-1}$  pour le sol hydrolysé. Les domaines d'absorption entre 5882 et 6756  $\text{cm}^{-1}$  et entre 6756 et 7692  $\text{cm}^{-1}$  dans le sol hydrolysé, correspondent respectivement aux groupements OH liés, et aux groupements OH libres [114]. La première harmonique des groupements OH libres se situe à 7142  $\text{cm}^{-1}$  (1,4  $\mu\text{m}$ ). Les différents environnements chimiques élargissent fortement cette absorption et la formation des liaisons hydrogène mène à un déplacement de la bande. Par conséquent, la gamme entière comprise entre 5882  $\text{cm}^{-1}$  (1,7  $\mu\text{m}$ ) et 7692  $\text{cm}^{-1}$  (1,3  $\mu\text{m}$ ) est affectée par les vibrations des groupements OH [101].

Dans le but de suivre l'effet de la concentration en HF dans le sol D, sur la bande d'absorption localisée à 1,55  $\mu\text{m}$  (la troisième fenêtre optique) et qui est due aux groupements

OH résiduels dans notre solution, une comparaison des spectres d'absorption dans le domaine du proche IR du sol D pour deux concentrations en HF a été nécessaire (Figure 59).

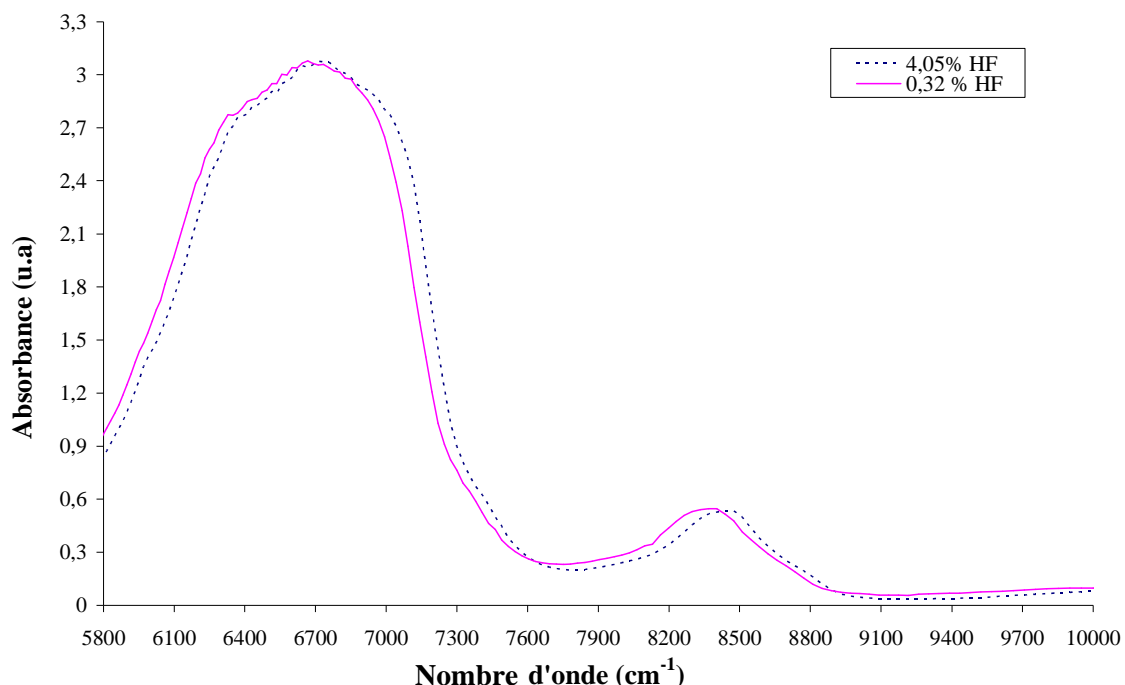


Figure 59 : Spectres d'absorption proche infrarouge du sol D pour 0,32 % HF et 4,05 % HF.

Nous ne notons ici aucun changement au niveau de l'absorbance entre  $7692\text{ cm}^{-1}$  ( $1,3\text{ }\mu\text{m}$ ) et  $5882\text{ cm}^{-1}$  ( $1,7\text{ }\mu\text{m}$ ). Pourtant, les résultats de la RMN du  $^{29}\text{Si}$  nous montrent une diminution de la concentration des groupements silanols (SiOH) pour 4,05 %HF (figure 50). La très forte quantité de groupements OH présents dans le sol par le fait même de la synthèse ne permet pas de voir par IR la diminution des Si-OH.

### III.3. Effet de la concentration du sol D<sub>0,32%HF</sub>

#### III.3.1. Montage expérimental

Comme on a vu dans notre étude bibliographique, la polymérisation cationique reste très sensible à la présence de nucléophiles comme l'eau et l'alcool qui peuvent stopper la réaction de propagation en formant des polyols. Nous avons donc tenté de réduire la quantité de groupements OH par élimination des solvants (eau et alcools) issus de la synthèse. Cette opération a été réalisée à l'aide du montage expérimental décrit ci-dessous (figure 60).



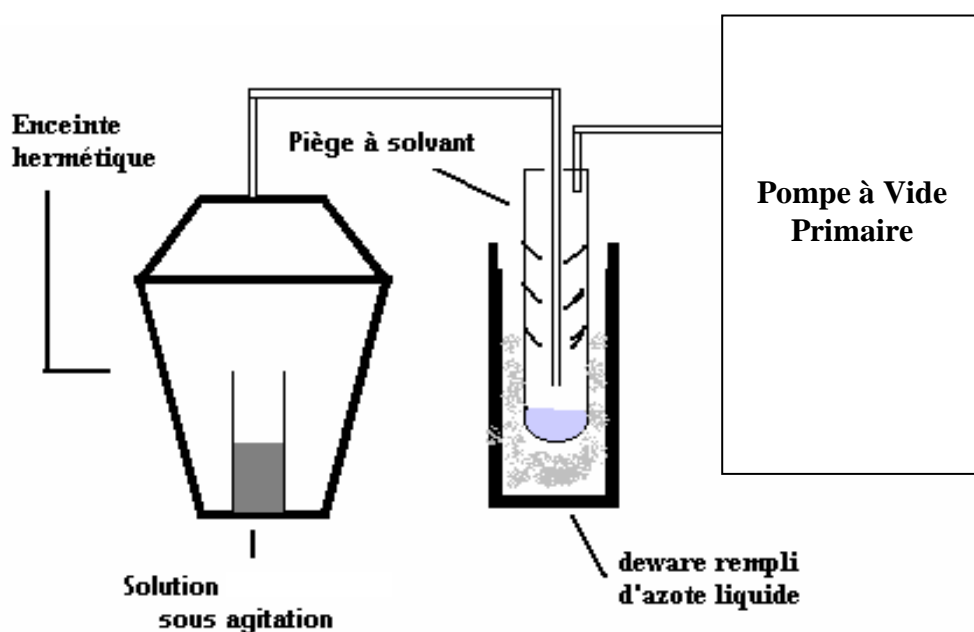


Figure 60 : Montage expérimental d'évaporation sous vide

On place la solution sous agitation dans une enceinte hermétique puis on réalise le vide à l'aide d'une pompe à palette. La baisse de pression entraîne l'évaporation des solvants (eau-alcool) issus des réactions d'hydrolyse et de condensation. Ces solvants sont alors piégés dans l'azote liquide. Après une heure, la perte en masse des solvants est d'environ ~ 21%.

### III.3.2. Analyse du sol concentré par RMN liquide du $^{29}\text{Si}$

La figure 61 présente le spectre  $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol  $\text{D}_{0,32\%}\text{HF}$ , avant et après évaporation des solvants.

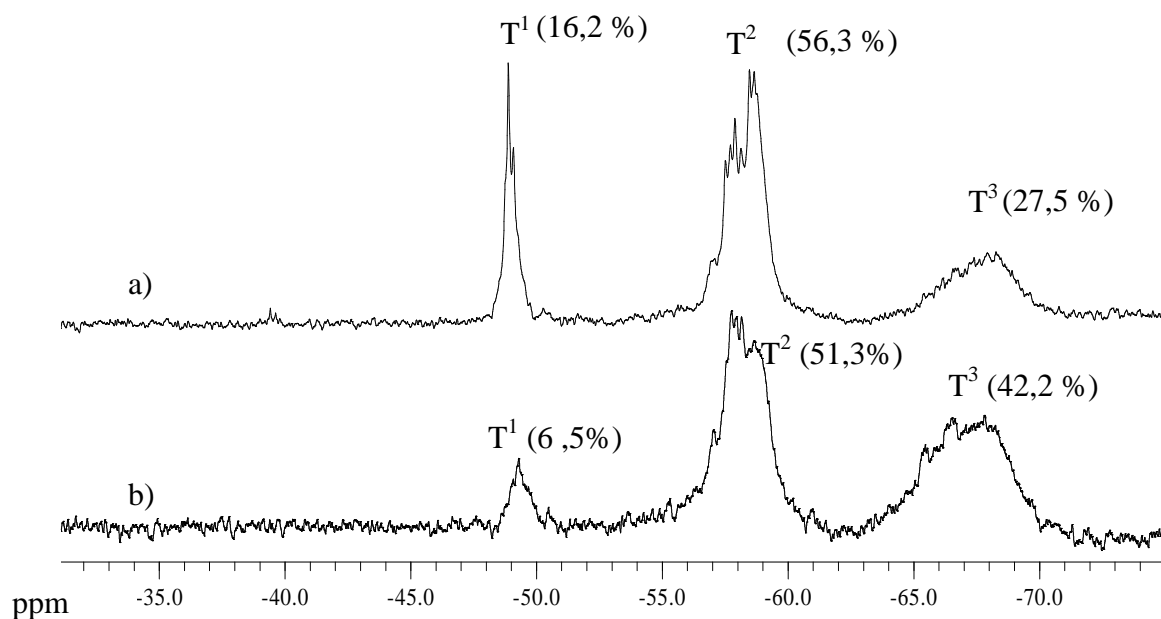


Figure 61: Spectre  $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol  $\text{D}_{0,32\% \text{ HF}}$  a) avant évaporation des solvants b) après évaporation des solvants.

Le spectre a) avant évaporation des solvants révèle la présence des 3 pics représentant les espèces T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> et T<sup>3</sup> à des concentrations respectives de 16,2 %, 56,3 % et 27,5%. La concentration du sol conduit à une diminution des espèces T<sup>1</sup> et T<sup>2</sup> respectivement de 9,7 % et 5 % au bénéfice des espèces T<sup>3</sup> qui augmentent de 14,7 % par rapport à la solution non concentrée. Ce résultat met en évidence l'effet de la concentration sur la condensation des espèces silanols (Si-OH) et la formation des siloxanes (Si-O-Si).

### III.3.3. Analyse du sol concentré par spectroscopie proche IR

La figure 62 présente les spectres dans le proche IR du sol  $\text{D}_{0,32\% \text{ HF}}$  avant et après évaporation des solvants.

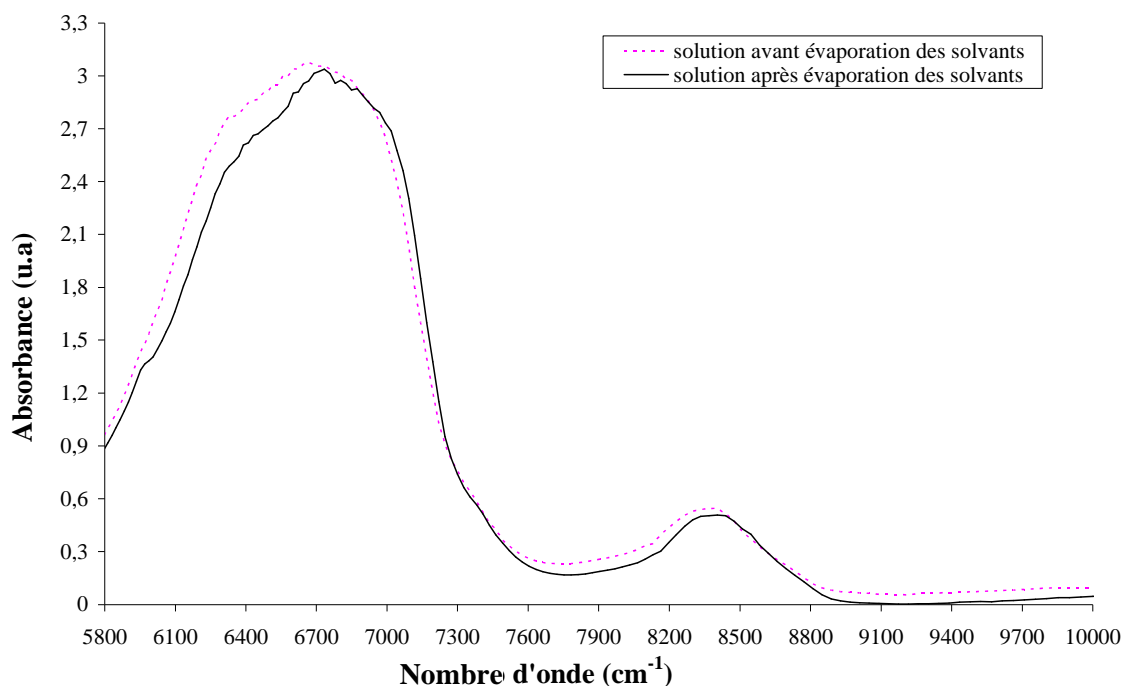


Figure 62 : Spectre proche infrarouge du sol D<sub>0,32</sub> % HF avant et après évaporation du solvant.

On note une légère diminution de la bande d'absorption située entre 5882 et 6756  $\text{cm}^{-1}$ . Comme notre milieu d'étude contient beaucoup de groupements OH, provenant d'une part des Si-OH résiduels et d'autre part de la présence d'alcool et d'eau, et bien que les vibrations des OH de l'alcool et l'eau se situent plutôt entre 6896  $\text{cm}^{-1}$  et 7407  $\text{cm}^{-1}$  [92], ces dernières peuvent probablement gêner la bande d'absorption des groupements OH des silanols. C'est pour cette raison et afin d'être prudents dans nos analyses que nous ne pouvons pas lier directement cette diminution à la diminution de la teneur en espèces silanols, mise en évidence par  $^{29}\text{Si}$ -RMN liquide. Elle peut être due à la diminution en groupements OH de l'alcool et de l'eau lors de la concentration de la solution.

#### IV. Conclusion

Ce chapitre était consacré à l'optimisation de la synthèse du matériau. Nous avons étudié en détail par RMN liquide du  $^{29}\text{Si}$  l'hydrolyse et la condensation de la partie inorganique du sol préparé à partir du précurseur EETMOS. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance du taux d'hydrolyse pour obtenir une hydrolyse totale des 3 groupements alcoxydes du EETMOS pur. Nous avons également pu montrer l'importance du rôle de l'acide fluorhydrique pour la catalyse de la condensation. Nous avons ainsi obtenu un sol optimisé ayant un maximum d'oligomères multifonctionnels réactifs qui conduisent à un haut taux de polymérisation. Une étude par ATG de ce sol optimisé D<sub>0,32</sub> % HF a mis en

évidence le rôle de la partie inorganique sur la stabilité thermique du matériau. La spectroscopie dans le proche IR nous a permis d'identifier les bandes caractéristiques des différents groupements dans le sol optimisé. On a ainsi fait apparaître une augmentation d'absorbance entre  $8264\text{ cm}^{-1}$  et  $5882\text{ cm}^{-1}$  par rapport au précurseur pur. Ce domaine spectral correspond à la première harmonique des groupements OH qui se trouvent sous forme des groupements liés (provenant des Si-OH résiduels) et libres (provenant des solvants). Finalement, nous avons montré par spectroscopie RMN qu'une concentration de la solution par évaporation des solvants favorise des liaisons Si-O-Si.

## **Chapitre II**

### **Intégration du matériau dans une structure guidante**

Nous avons vu dans la partie bibliographique que les guides d'onde sont généralement composés de trois couches déposées sur un substrat silicium : une couche tampon (CT) qui assure l'isolement des circuits de l'indice fort du Silicium, une couche guidante (CG) et une couche de recouvrement (CR) permettant la protection des circuits de l'air. CT et CR ont des indices de réfraction inférieurs à celui de la couche guidante afin d'assurer le bon confinement de la lumière.

Ce chapitre est consacré d'une part à l'optimisation des écarts d'indice entre CT, CR et CG dans notre procédé de fabrication ; d'autre part, à la réalisation par écriture laser de guides droits et de circuits photoniques simples avec notre nouveau matériau.

#### **I. Elaboration de la structure guidante**

##### **I.1. Elaboration et optimisation de la couche guidante**

###### **I.1.1. Elaboration de la couche guidante**

La couche guidante (CG) est déposée à partir du sol optimisé  $D_{0,32\% HF}$ , par la technique de dip-coating, sur un substrat de silicium. Après dépôt, elle est séchée 20 minutes à 80°C. Cette température permet d'obtenir une résistance mécanique suffisante pour la manipulation et une réticulation suffisamment faible pour permettre aux entités photopolymérisables de se mouvoir et donc d'interagir. Le cœur de guide est ensuite créé par insolation laser sur une partie de cette couche. L'épaisseur de la couche est égale à la hauteur des guides. Cette dernière est mesurée par microscopie optique, en effectuant un clivage au niveau des guides, afin de visualiser la section de ces derniers. La valeur obtenue est  $4,8 \pm 0,1 \mu m$ .

###### **I.1.2. Optimisation de la couche guidante**

###### **I.1.2.a. Effet de l'insolation analysé par spectroscopie moyen IR (400 à 4000 $cm^{-1}$ ).**

Compte tenu de difficultés d'attribution des bandes dans le domaine proche infrarouge, une analyse spectroscopique dans le moyen infrarouge est nécessaire pour localiser plus précisément les divers groupements chimiques. Elle permet également d'étudier la polymérisation du pont époxy.

La figure 63 présente le spectre avant et après insolation d'une couche ( $4,8 \pm 0,1 \mu\text{m}$ ) élaboré à partir du sol  $D_{0,32\%HF}$ .

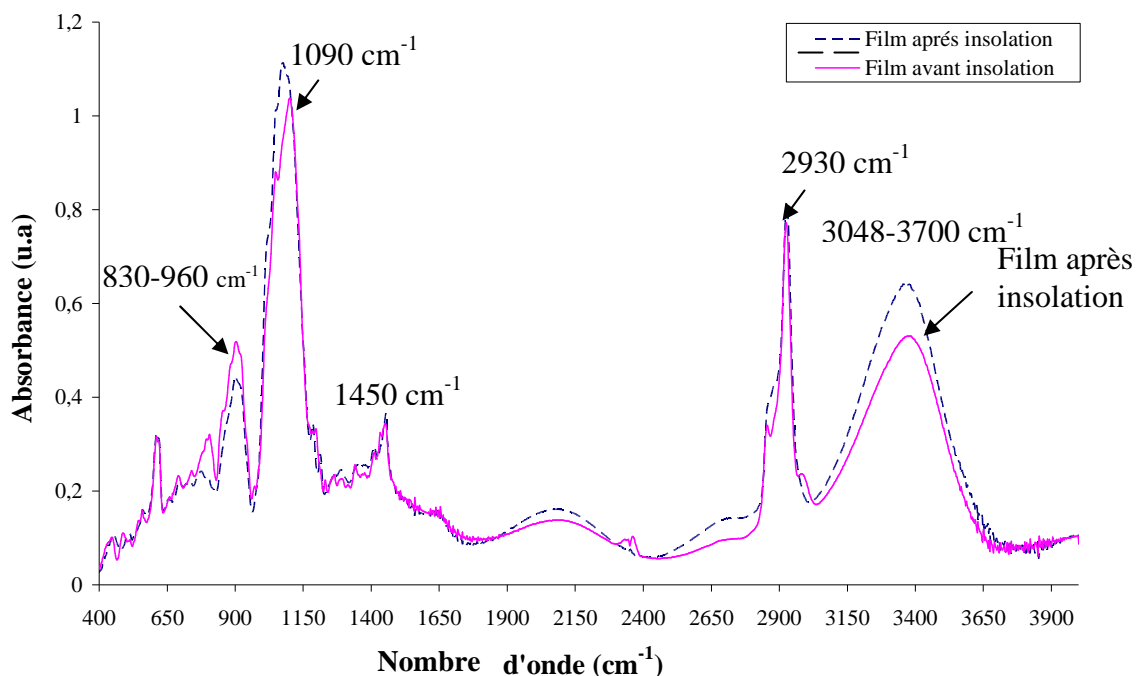


Figure 63: spectre moyen infrarouge du sol  $D_{0,32\%HF}$  avant et après insolation

Tout d'abord, la bande de vibration à  $1090 \text{ cm}^{-1}$  contenant les contributions à l'absorption des groupements Si-O dans Si-O-Si et Si-O dans Si-O-CH<sub>3</sub> croit légèrement lors de l'insolation. Ce résultat peut paraître étonnant puisque la photopolymérisation ne doit, à priori, toucher que le groupement époxyde. Il semble donc ici que nous mettions en évidence un effet de catalyse du photoacide sur la condensation des Si-OH. Mais ce résultat n'est peut être pas surprenant compte tenu de la présence du fluor dans le photoamorceur. La condensation des silanols peut aussi être due à l'échauffement créé par le laser lors de l'insolation. D'autre part, on remarque l'évolution d'une bande de vibration centrée sur  $910 \text{ cm}^{-1}$ . Afin d'analyser les différentes contributions de ces groupements, une décomposition du domaine spectral entre  $830$  et  $970 \text{ cm}^{-1}$  a été réalisée (Figures 64 et 65). Ce domaine est très intéressant puisqu'il contient les bandes d'absorption caractéristique de la fonction époxyde ( $885 \text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que celles des liaisons C-OH et Si-OH.

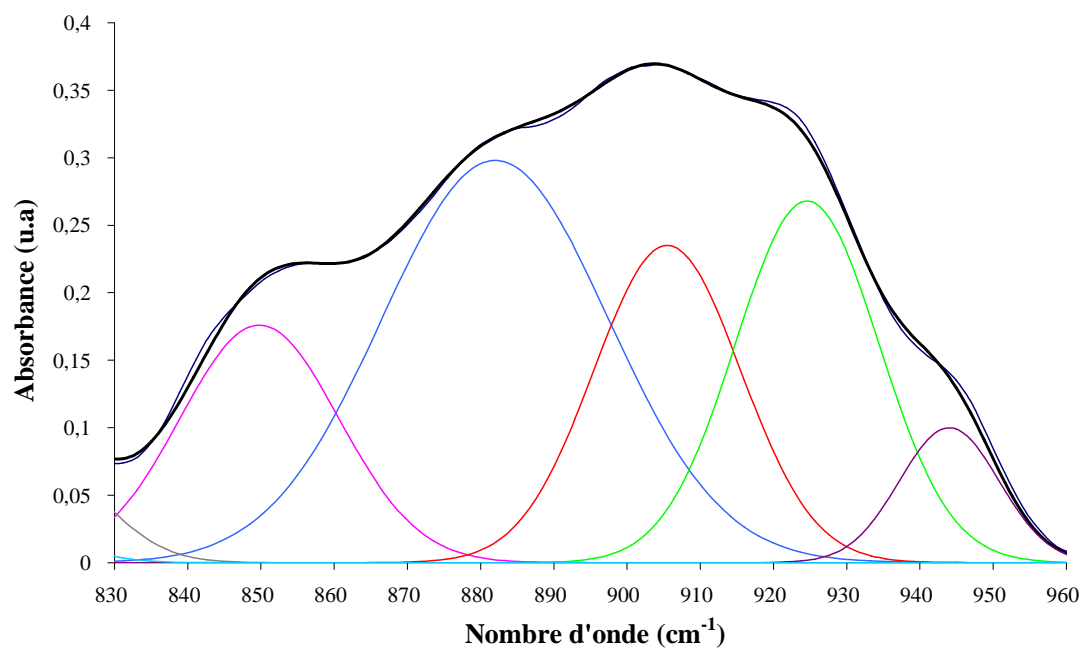


Figure 64: Décomposition de la zone 830-970  $\text{cm}^{-1}$  du film avant insolation.

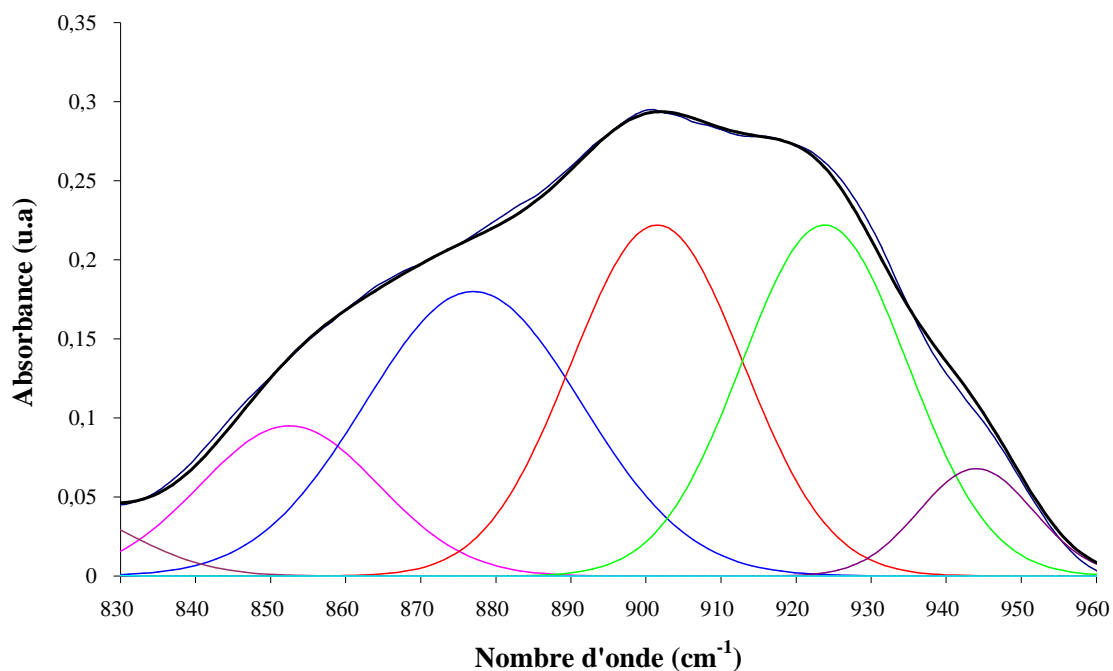


Figure 65: Décomposition de la zone 830-970  $\text{cm}^{-1}$  du film après insolation

Les différentes bandes d'absorption calculées, sont reportées dans le tableau XI.

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Vibrations caractéristiques
849-852 [92]	Fonction époxyde (2)
877-882 [92]	Fonction époxyde (1)
901-905 [98]	vibration d'allongement C-O (C-OH, Alcool)
923-924 [92]	Déformation O-H (CO-H, Alcool)
944 [94]	Allongement Si-O (Si-OH)

*Tableau XI: Attributions des bandes caractéristiques d'absorption dans la zone 830- 970 cm<sup>-1</sup> avant insolation.*

Cette décomposition montre l'existence de deux bandes d'absorption dues aux vibrations de la fonction époxyde. Sur la base de l'étude bibliographique [92], elles peuvent être décrites par :

- (1) la contraction de la liaison C-C alors que les 2 liaisons C-O s'étirent,
- (2) l'allongement d'une liaison C-O (donc la contraction de l'autre) alors que la liaison C-C reste fixe.

Ces deux vibrations engendrent les bandes observées approximativement à 880 et 850 cm<sup>-1</sup>. Le pic à 850 cm<sup>-1</sup> dissimule probablement la bande d'absorption due à la déformation de la liaison O-H des groupes SiOH (à ~ 850 cm<sup>-1</sup> [87,99,100]). Les deux bandes d'absorption vers 900 cm<sup>-1</sup> et 920 cm<sup>-1</sup> sont dues respectivement à la vibration d'allongement de la liaison C-O et à la déformation de la liaison O-H provenant des groupements C-OH [92]. Le pic à 944 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration d'allongement de la liaison Si-O des silanols [94]. Ces dernières peuvent former dans le sol des liaisons hydrogènes, ce qui explique la large bande à 3390 cm<sup>-1</sup> (les liaisons Si-OH et C-OH absorbent entre 3200 et 3700 cm<sup>-1</sup>). La présence des groupements C-OH est probablement due à l'attaque de la fonction époxy par le milieu acide durant la synthèse du sol. Cette dernière s'ouvre par réaction d'hydrolyse pour former des diols. Une étude réalisée par H.Schmidt et B. Seiferling confirme cette hypothèse [115]. Cette étude montre que HCl est l'acide qui attaque le moins les ponts époxyde. Toutefois, dans notre cas, il ne faut pas oublier que nous rajoutons du HF, acide plus réactif.

Avant l'insolation, la mesure de l'épaisseur du film qui est encore à l'état de gel, est difficile. Afin de suivre la polymérisation, nous avons donc utilisé l'hypothèse que le nombre de CH<sub>2</sub> aliphatiques est constant pendant la synthèse et la polymérisation. L'absorbance à 2930 cm<sup>-1</sup>, due à l'allongement asymétrique de la liaison C-H du groupement CH<sub>2</sub> aliphatique, demeure constante après insolation. Toutes les bandes d'absorption ont donc été normalisées par



rapport à celle-ci et une correction appropriée de la ligne de base est appliquée aux deux spectres (Annexe 2).

Deux régions sont modifiées suite à l'insolation : la région qui s'étend de 830 à 960  $\text{cm}^{-1}$  et la région entre 3048 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  (figure 65). L'intensité du pic centré à 3390  $\text{cm}^{-1}$  augmente après insolation (le rapport  $A(3390)/A(2930)$  est respectivement 0,66 avant insolation et 0,79 après insolation) indiquant la création de groupements OH dans le matériau. La formation des fonctions OH observées peut résulter de la présence d'eau susceptible d'inhiber la réaction de polymérisation cationique en réagissant sur le site actif pour former des diols. Ce phénomène a été observé par Mathieu Feuillade lors de la polymérisation cationique du GPTMS [95].

La décomposition du domaine 830-970  $\text{cm}^{-1}$ , montre que les bandes approximativement à 850 et 880  $\text{cm}^{-1}$  diminuent respectivement de 44% et 47%, ce qui traduit une disparition partielle des ponts époxydes durant l'insolation. Une légère augmentation de 1,5 % de la bande à 905  $\text{cm}^{-1}$  confirme l'idée de formation de diols durant la polymérisation.

Nous observons un léger décalage au niveau des pics de la zone 830-970  $\text{cm}^{-1}$  entre les spectres: d'une part des pics désignant la fonction époxyde à 849 et 882  $\text{cm}^{-1}$  respectivement de 3 et 5  $\text{cm}^{-1}$ ; d'autre part du pic à 905  $\text{cm}^{-1}$  (caractéristique de la liaison C-O des groupements COH) et à 924  $\text{cm}^{-1}$  (caractéristique de la liaison O-H des groupements COH) respectivement de 4 et 1  $\text{cm}^{-1}$ . Ces pics se localisent finalement dans l'échantillon insolé respectivement à 852, 877, 901 et 923  $\text{cm}^{-1}$ . Ce phénomène est probablement dû au changement d'environnement autour de la fonction époxyde résultant de la formation de la chaîne polyéther lors de la polymérisation par insolation UV.

### **I.1.2.b. Effet du traitement thermique**

Un traitement thermique sur la couche insolée est nécessaire, d'une part pour diminuer les groupements OH par condensation des silanols (Si-OH), d'autre part pour effectuer une consolidation mécanique. Trois températures et trois durées de traitement thermique ont été étudiées.

Les figures 66, 67 et 68 présentent les spectres dans le moyen IR d'une couche insulée, puis ayant subi un traitement thermique à 100°C 110°C et 120°C respectivement pendant 1h, 2h, 3h.

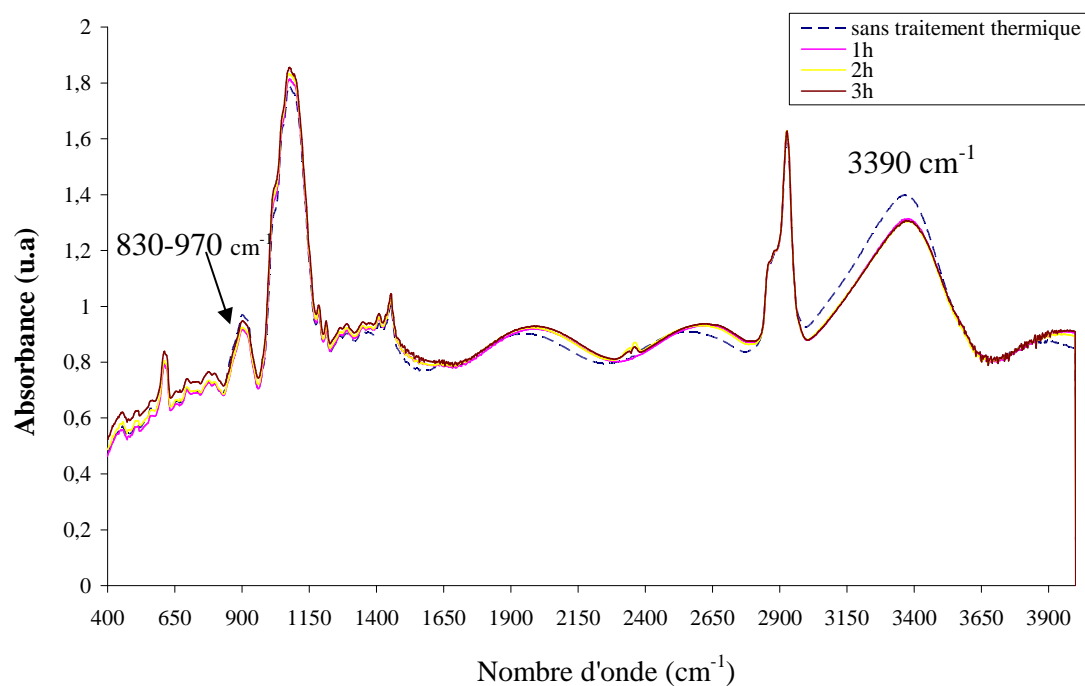


Figure 66: spectre moyen Infrarouge du matériau après traitement thermique à 100°C

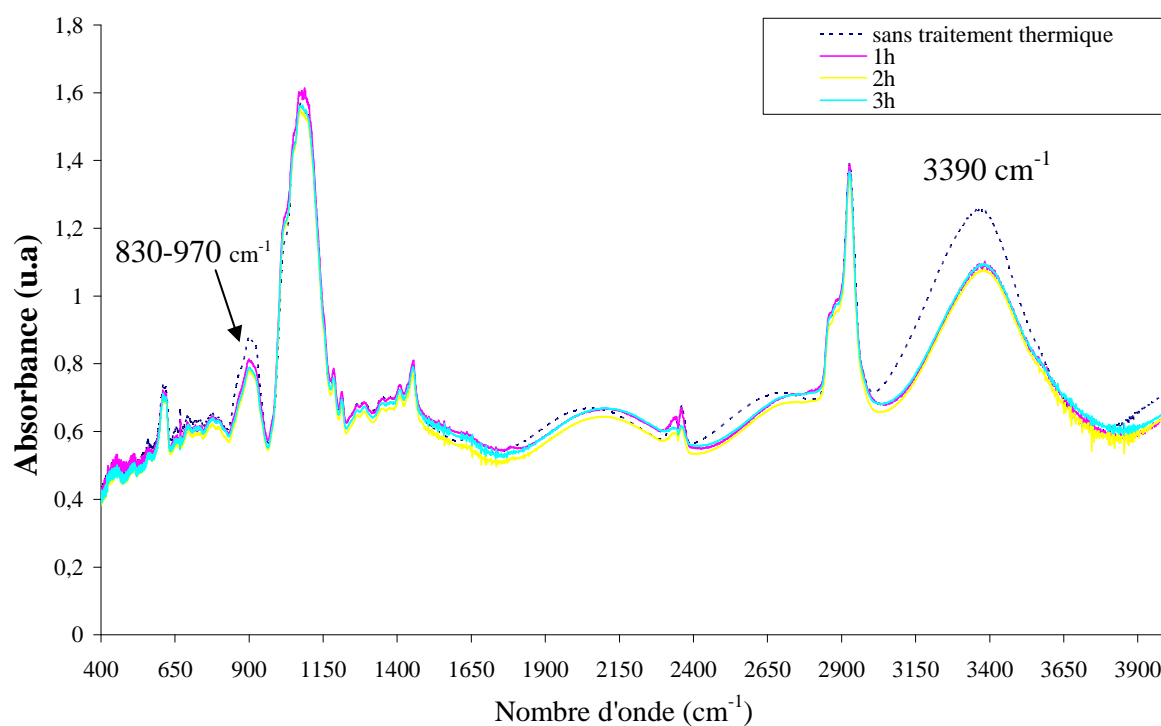


Figure 67: spectre moyen Infrarouge du matériau après traitement thermique à 110°C

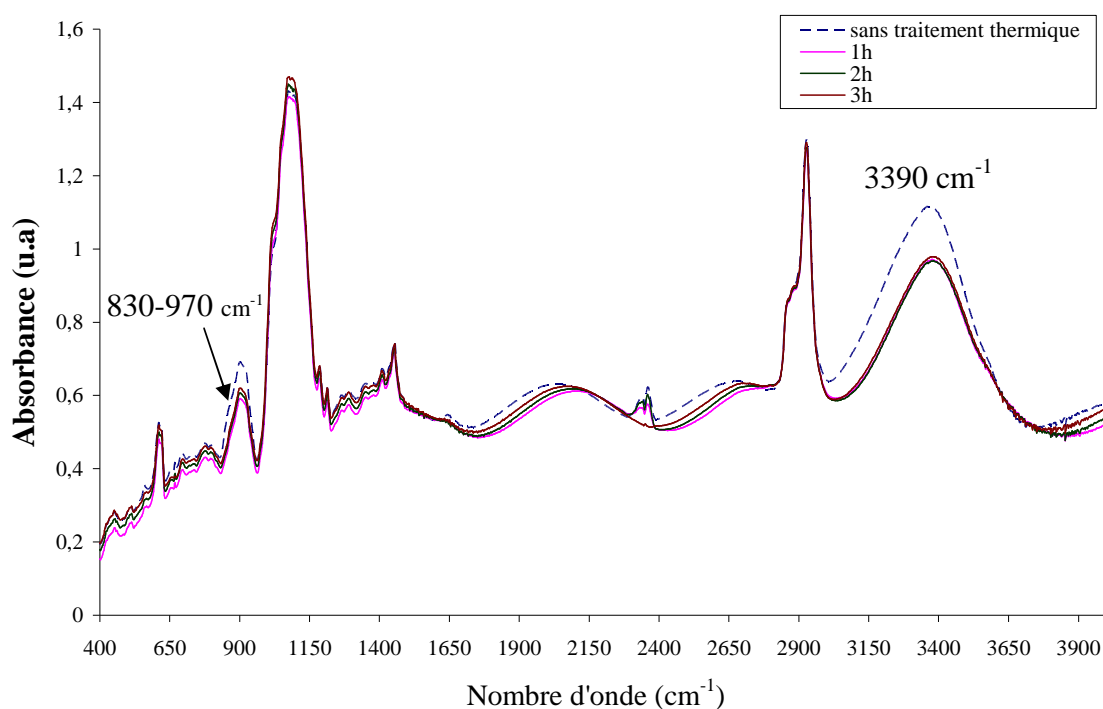


Figure 68: Spectre moyen Infrarouge du matériau après traitement thermique à 120 °C

Une importante diminution de la bande d'absorption à  $3390\text{ cm}^{-1}$  est observée au cours du traitement thermique à  $110^\circ\text{C}$ . Il apparaît également une légère diminution de la zone entre  $830\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ . Ceci peut s'expliquer par la condensation des groupements silanols (menant aux liaisons Si-O-Si), et des groupements C-OH (menant aux liaisons C-O-C). Au dessous de  $110^\circ\text{C}$  le traitement thermique ne permet pas de pousser plus loin l'élimination des groupements OH. Le réseau devient probablement trop rigide pour permettre la poursuite de la réaction de condensation des Si-OH. Enfin il convient de noter qu'aucune différence n'est observable entre les 3 durées de traitement thermique.

En conclusion, cette étude montre qu'un traitement thermique de 1 h à  $110^\circ\text{C}$  est suffisant pour obtenir un matériau stable par la suite. C'est donc le traitement que nous réaliserons sur nos circuits.

### I.1.2.c. Effet de concentration du sol sur les guides

Nous avons vu que l'évaporation des solvants conduisait à une légère diminution de la bande située entre  $5882$  et  $6756\text{ cm}^{-1}$  (Figure 62 chapitre I), correspondant aux espèces OH. Afin de voir l'effet induit sur le matériau final, nous avons réalisé deux échantillons insolés, l'un à

partir du sol initial ( $E_i$ ), et l'autre à partir d'un sol après évaporation des solvants ( $E_{es}$ ). Nous les avons caractérisés par spectroscopie dans le moyen IR.

La figure 69 représente la superposition des deux spectres dans la zone qui s'étend entre 830 et 950  $\text{cm}^{-1}$  après normalisation par rapport aux épaisseurs des échantillons.

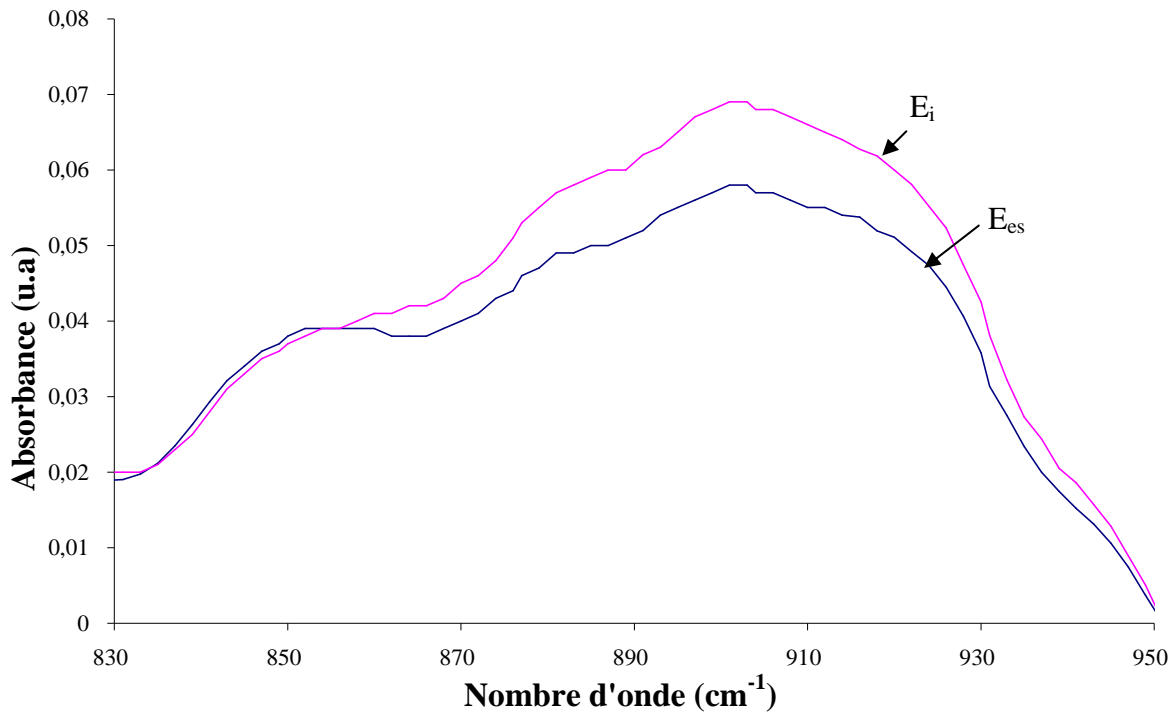


Figure 69: Spectres MIR de la zone 830-950  $\text{cm}^{-1}$  des échantillons  $E_i$  et  $E_{es}$ .

Afin de discuter les évolutions observées, nous avons effectué une décomposition des deux spectres (Figures 70 et 71).

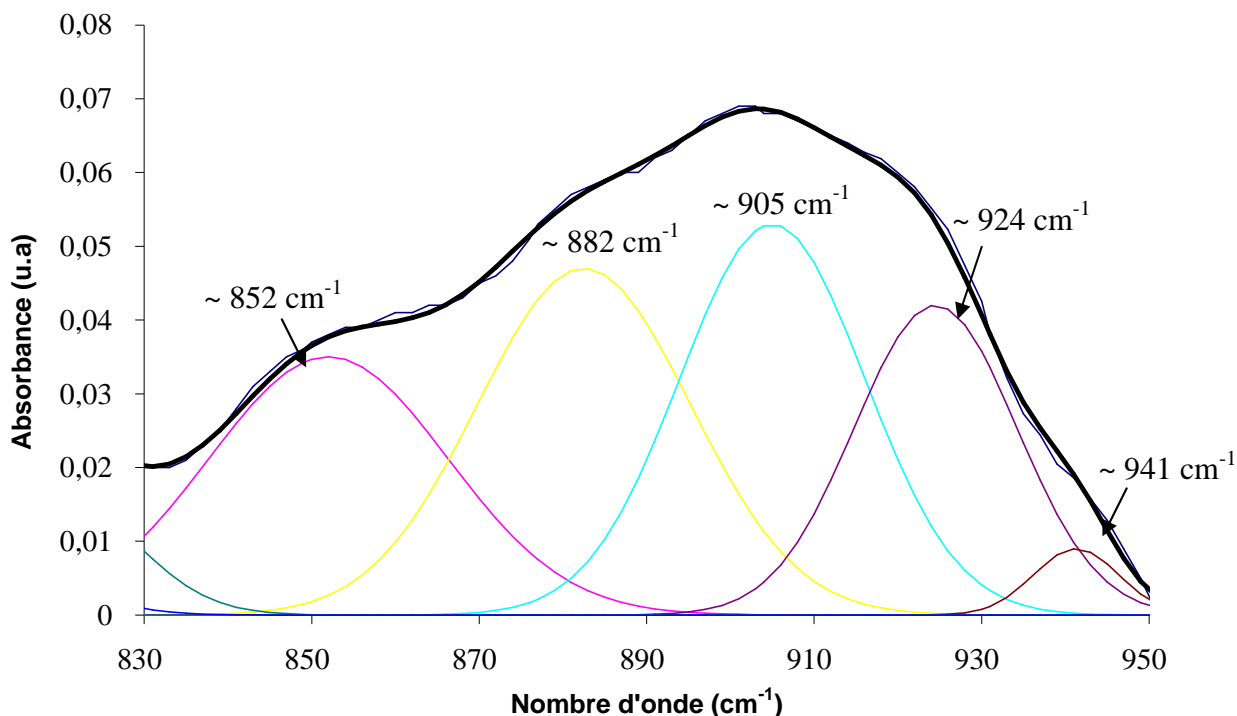


Figure 70 : Décomposition de la zone 830-950  $\text{cm}^{-1}$  de l'échantillon  $E_i$

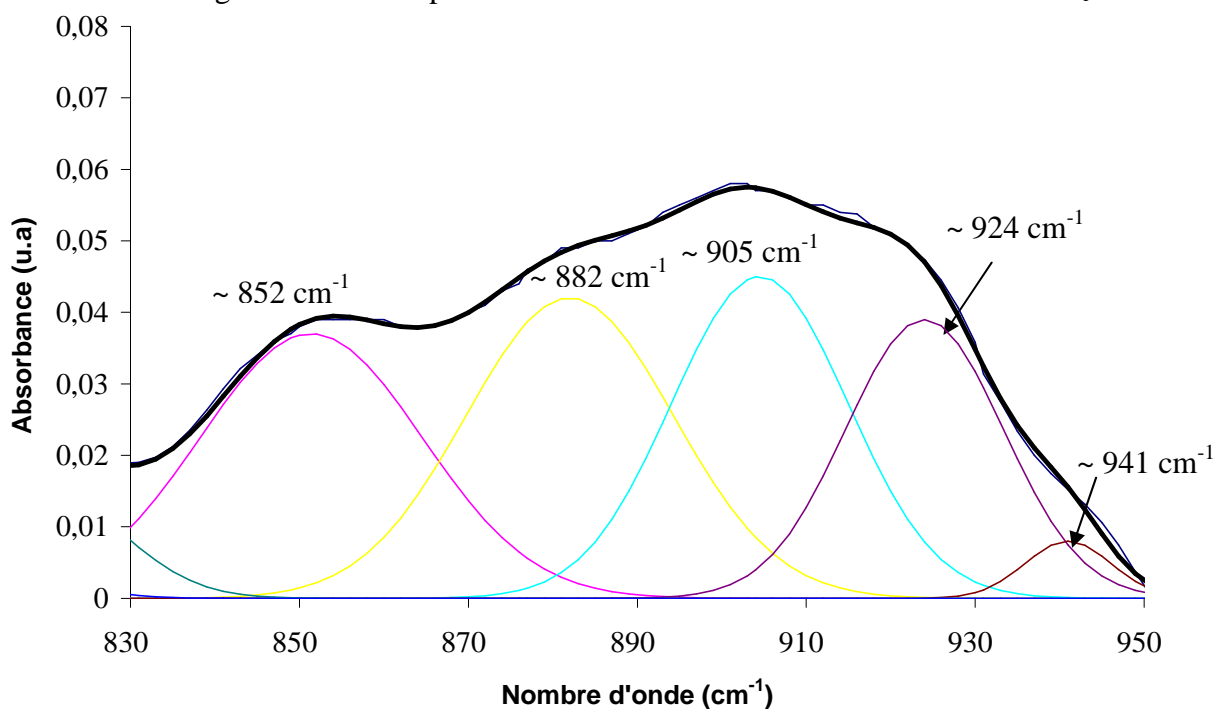


Figure 71 : Décomposition de la zone 830-950  $\text{cm}^{-1}$  de l'échantillon  $E_{es}$

Dans l'échantillon élaboré à partir du sol concentré ( $E_{ev}$ ) on constate la diminution : d'une part, des pics désignant la fonction époxyde à  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$  respectivement de 2 et 14 %, d'autre part des pics à  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  (caractéristique de la liaison C-O des groupements C-OH) et  $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$  (caractéristique de la liaison O-H des groupements C-OH) respectivement de 19% et 10 %. Cette étude nous permet de mettre en évidence que le nombre des fonctions époxydes ainsi que le nombre de diols ont diminué dans l'échantillon  $E_{ev}$  par rapport à l'échantillon  $E_i$ . Nous savons que l'eau est un inhibiteur de la polymérisation cationique. Or

dans la solution  $E_i$ , il existe une grande quantité d'eau liée à la synthèse (taux d'hydrolyse = 10). Du fait de l'évaporation sous vide, cette quantité est bien plus faible dans la solution  $E_{ev}$ . Les deux solutions étant déposées et séchées dans les mêmes conditions, il est fort probable que la couche issue de la solution  $E_i$  contienne plus d'eau piégée que celle issue de la solution  $E_{ev}$ . Il en résulte un effet inhibiteur plus important, ce qui pourrait expliquer la diminution des groupements époxyde et C-OH, conduisant donc à un taux de conversion probablement plus élevé.

### I.1.3. Indice de réfraction de la couche guidante

L'indice de réfraction de la couche guidante, qui peut varier en fonction du traitement thermique imposé à la couche, est un paramètre essentiel à maîtriser pour la réalisation des guides. Nous l'avons mesuré avec un réfractomètre d'Abbe pour une longueur d'onde de 589 nm. La figure 72 représente l'évolution de cet indice de réfraction pour une couche guidante insolée d'épaisseur  $4,4 \pm 0,1 \mu\text{m}$ , élaborée à partir du sol  $D_{0,32\% \text{ HF}}$ , en fonction de la durée du traitement thermique à  $110^\circ\text{C}$ . Le choix de cette température a été expliqué précédemment (chapitre II § I.1.2).

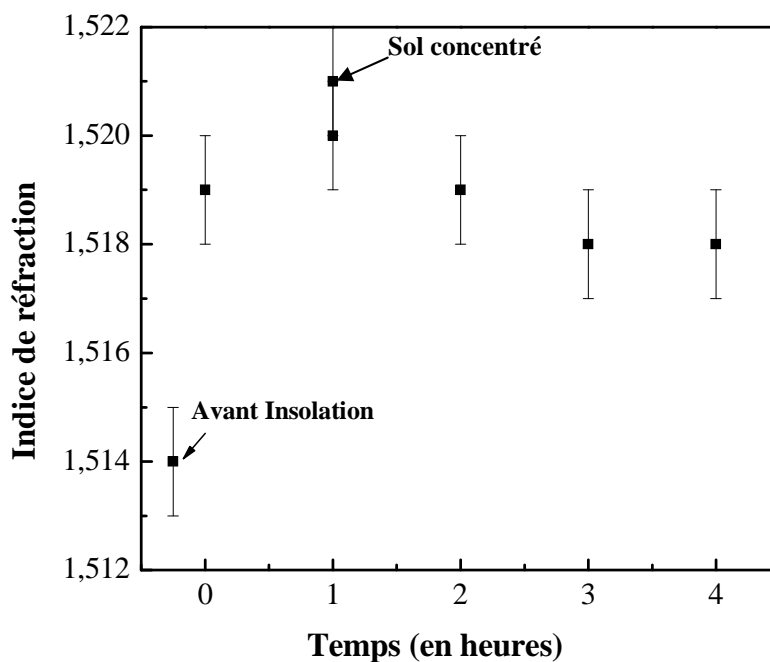


Figure 72: Evolution de l'indice de réfraction de la couche guidante en fonction de la durée du traitement thermique à  $110^\circ\text{C}$ .

Avant insolation, l'indice de réfraction est de 1,514. Il augmente de 5 millièmes pour atteindre la valeur 1,519 après polymérisation. Après 1h de traitement thermique, il est de 1,520 et décroît alors légèrement vers des valeurs comprises entre 1,519 et 1,518 pour les traitements thermiques de deux, trois et quatre heures.

L'évolution est similaire dans le cas d'un sol ayant subi une concentration par évaporation des solvants. On atteint dans ce cas une valeur d'indice de 1,521 pour 1h de traitement thermique à 110°C.

La réfraction molaire est le paramètre explicatif de ce comportement puisque l'augmentation de l'indice évolue dans le même sens que l'augmentation de la densité. Les réactions de condensation des groupements OH sont favorisées par l'apport énergétique, ainsi que légèrement favorisées par concentration du sol.

Toutefois, il convient de rester prudent car les fluctuations d'indices se situent dans la marge d'incertitudes liée aux mesures d'indices, que nous avons estimée à 1 millième. Nous avons donc considéré que l'indice de réfraction de la couche guidante se stabilisait à  $1,520 \pm 0,001$  après un recuit d'1h à 110°C, les spectres IR nous ayant montré un degré de condensation maximal de la structure pour ce traitement thermique.

## **I.2. Elaboration et optimisation des couches constituant la gaine du guide**

### **I.2.1 Critères du choix de la gaine**

Essentiellement trois critères ont été pris en considération pour la réalisation des couches tampon (CT) et de recouvrement (CR), constituant la gaine du guide

- 1) Leurs indices de réfraction doivent être suffisamment faibles pour conserver un contraste d'indice entre la gaine et la couche guidante adapté à la taille des guides monomodes aux longueurs d'onde utilisées.
- 2) L'épaisseur de la gaine doit être optimisée pour obtenir une bonne isolation. L'épaisseur de CT dépend de l'indice du substrat. Dans le cas du silicium l'expérience montre qu'il faut au moins 10  $\mu\text{m}$  [62]. La figure 73 rappelle la structure du guide.

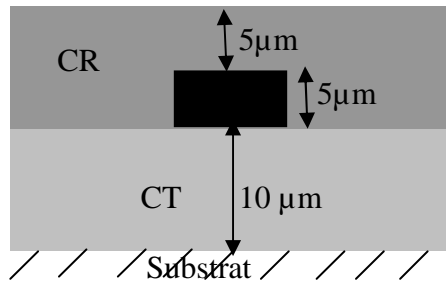


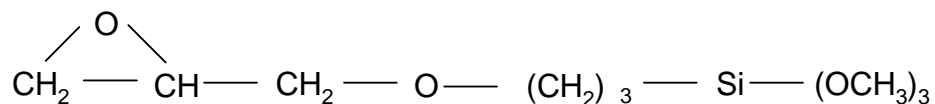
Figure 73 : Structure d'un guide enterré

Le recouvrement au dessus du guide doit avoir une épaisseur minimale égale à celle du guide. La couche de recouvrement (CR) doit avoir une épaisseur de 10 µm à 12 µm, ce qui laisse 5 à 7 µm au dessus du guide.

- 3) Enfin, pour une bonne symétrie et la meilleure compatibilité possible des dépôts, un même matériau devrait être choisi pour toute la gaine (CT et CR).

L'étude bibliographique nous a renseigné sur la possibilité d'élaborer des couches d'indice de réfraction contrôlé à partir de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Bissuel [60] a étudié en détails la possibilité d'obtenir des couches d'indices de réfraction inférieurs à 1,51 à partir du mélange de deux précurseurs : le GPTMS et le TEOS. Nous avons donc choisi ce système.

Le TEOS est un alcoxyde de silicium bien connu :  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Le GPTMS est un composé organosilicié très utilisé comme agent de couplage:



Il est capable de réticuler à la fois par sa partie organique (ouverture des ponts époxy) et par sa partie minérale (procédé sol-gel). Il présente également l'intérêt de permettre l'accrochage de la couche sur le substrat et de créer des liaisons covalentes avec le TEOS. La synthèse chimique de ce système comprend trois étapes et a été décrite antérieurement [60].

### I.2.2. Influence du rapport GPTMS/TEOS

Compte tenu de nos critères et afin de choisir la composition la mieux adaptée à notre système, nous avons analysé l'effet du rapport massique GPTMS/TEOS sur l'indice de réfraction et sur l'épaisseur de la couche. Les solutions ont été déposées par dip-coating à une vitesse de 2,8 cm/s.

Influence sur l'épaisseur.



La figure 74 représente l'évolution de l'épaisseur des dépôts par dip-coating en fonction du pourcentage massique de TEOS. Les épaisseurs ont été mesurées par microscopie optique avec un grossissement  $\times 1000$  associé à un logiciel d'acquisition et d'analyse d'images qui permet une précision de  $\pm 0,1 \mu\text{m}$ .

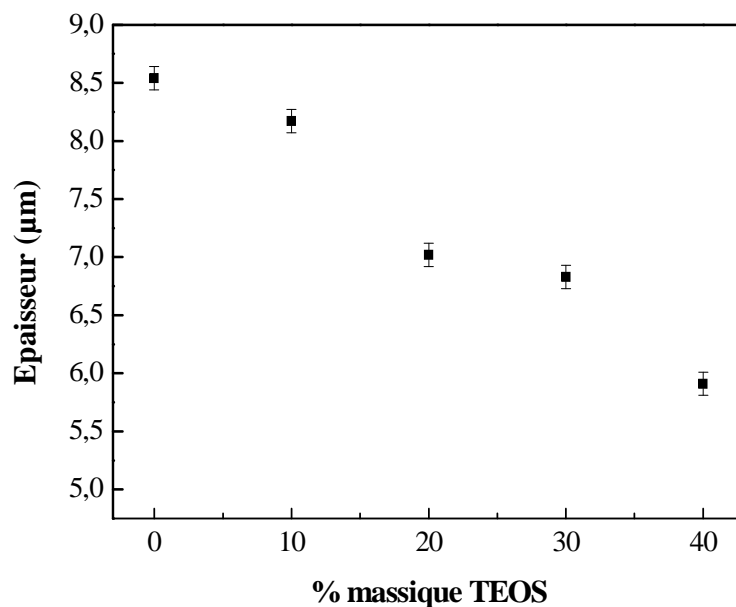


Figure 74: Epaisseur de la couche GPTMS /TEOS en fonction du % massique de TEOS.

On remarque une diminution régulière de l'épaisseur lorsque la quantité de TEOS augmente. Etant donné que nous travaillons dans un milieu où le GPTMS et le TEOS ont des viscosités et des masses volumiques comparables, ce résultat est essentiellement dû au fait que l'ajout de TEOS provoque une diminution de l'extrait sec de la solution. Pour contrôler l'épaisseur, il faudra donc modifier la vitesse de dépôt en fonction de la quantité de TEOS choisie.

#### Influence sur l'indice de réfraction

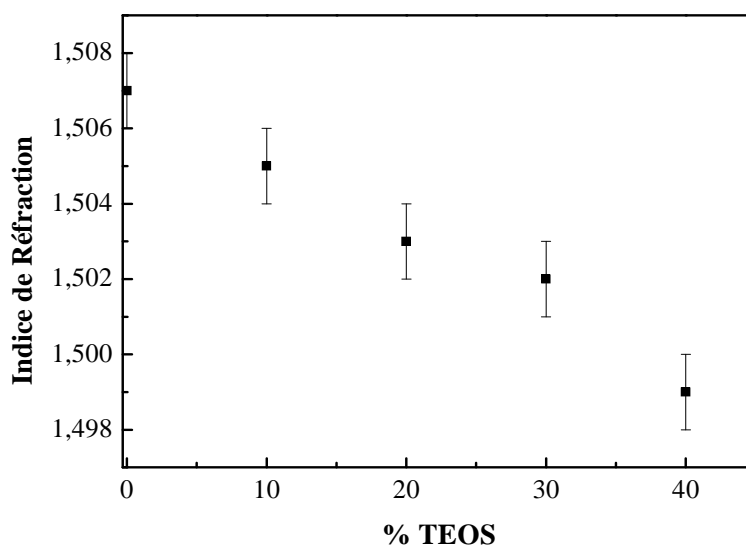


Figure 75 : Indice de réfraction d'une couche en fonction du pourcentage massique de TEOS

La figure 75 présente l'évolution de l'indice de réfraction de la couche en fonction de la concentration massique en TEOS.

L'indice de réfraction du GPTMS pur est de 1,507. Il diminue progressivement lorsqu'on rajoute du TEOS pour atteindre 1,499 pour un pourcentage massique en TEOS de 40%. La variation est linéaire dans ce domaine de concentration.

Dans le but d'avoir un écart d'indice suffisant entre la couche guidante (d'indice 1,520) et la gaine, nous avons choisi une composition GPTMS/TEOS avec 40% de TEOS. L'indice de la gaine est donc 1,499. Ce qui conduit à un écart d'indice assez fort de 0,021. Le dépôt des couches (tampon et recouvrement) doit se faire en 2 couches successives pour obtenir les épaisseurs désirées (une couche tampon de 10 $\mu$ m minimum et une couche de recouvrement de 10 à 12  $\mu$ m)

### **I.3. Création du guide**

#### **I.3.1. Procédé de fabrication**

Une couche tampon (CT) de 10  $\mu$ m d'épaisseur est déposée sur un substrat de silicium. Le dépôt des couches se fait par trempage-tirage (dip-coating) à une vitesse spécifique permettant d'obtenir les épaisseurs choisies. La CT subit un traitement thermique effectué en deux temps : un pré-séchage de 20 minutes à 60°C puis un recuit d'1 heure à 100°C. Le séchage permet d'évaporer les solvants alors que le recuit permet de réticuler la partie organique grâce à un catalyseur thermique (acétyl-acétionate d'aluminium) par ouverture des ponts époxydes. Ce dernier permet également le greffage, via un atome d'oxygène, d'un atome de silicium directement sur le pont époxyde [60]. La couche guidante (CG) est ensuite déposée à partir du sol D<sub>0,32%HF</sub>. Son épaisseur est égale à la largeur des guides soit 5  $\mu$ m ce qui permet d'être monomode à 1,31 $\mu$ m. Après dépôt, la couche guidante est séchée 20 minutes à 80°C (cf chapitre II § I.1.1). Les guides sont réalisés en créant une polymérisation localisée de la couche guidante par déplacement d'un spot laser. La partie non polymérisée est éliminée par gravure dans du propanol. Les guides réalisés sont soumis au traitement thermique préalablement optimisé (110°C durant 1h). Finalement, le recouvrement du guide est effectué par dépôt de la couche de recouvrement (CR) d'une épaisseur de 10 à 12  $\mu$ m (cf chapitre II § I.2.1).

#### **I.3.2. Principe du laser utilisé pour la fabrication des composants**

Le laser utilisé est un laser solide YLF pompé par une diode émettant dans l'ultra-violet à la longueur d'onde 262 nm (Annexe 3). Il est pulsé (3 à 10 KHz) ce qui lui permet d'atteindre de

fortes puissances crêtes ; la puissance moyenne étant de 12 mW. La longueur d'onde plus faible que celle des lasers à Gaz de type Hélium-cadmium (365 nm) utilisés généralement [11], nous permet d'obtenir une meilleure résolution en terme de profil du faisceau. De plus, ce laser solide nécessite moins de maintenance. Afin d'obtenir une dimension de guides typiquement utilisés dans les circuits optiques ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ), il est nécessaire de transformer le faisceau issu du laser à l'aide d'éléments optiques (figure 76).

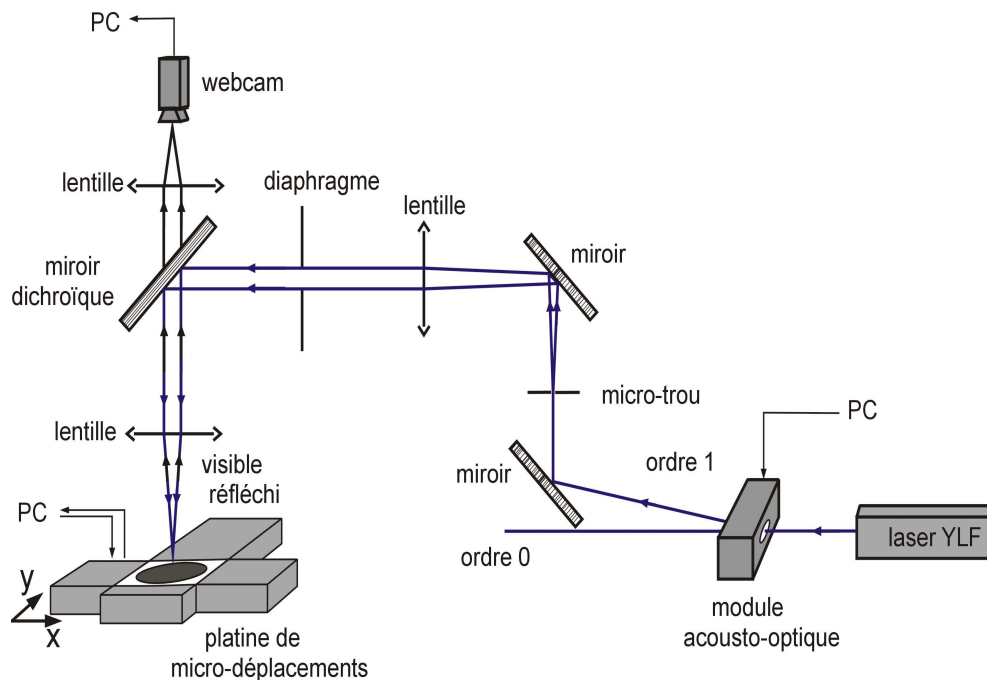


Figure 76: Description du banc d'écriture laser

Nous éclairons une lentille qui pré-focalise le faisceau laser sur un micro-trou. En aval, une lentille convergente permet de collimater le faisceau issu du micro-trou. Un diaphragme est placé sur le chemin optique afin de ne garder de l'image que le disque d'Airy, et ainsi supprimer les anneaux de diffraction. Cette image est ensuite focalisée sur le matériau avec un objectif. Pour obturer le faisceau laser, nous utilisons un modulateur acousto-optique calibré à la longueur d'onde de notre laser et transparent dans l'UV : il nous permet de moduler le niveau de puissance de sortie du laser, en se comportant comme un réseau de Bragg. Une modification périodique de l'indice de réfraction est ainsi induite par l'onde acoustique qui se propage dans le cristal. En envoyant le faisceau sur le module acousto-optique, on récupère à la sortie de celui-ci l'ordre 0 et l'ordre 1 de diffraction, ce dernier étant modulable en puissance. Nous l'utilisons donc afin d'obturer le faisceau issu du laser et d'en faire varier

l'intensité lumineuse. Pour que le spot se déplace relativement à la couche guidante, nous utilisons des platines de micro déplacement contrôlées par un ordinateur. Un système d'observation du spot laser permet de régler avec précision l'alignement du chemin optique ainsi que la focalisation du faisceau sur l'échantillon.

### I.3.3. Guides droits

Des guides droits ont été écrits sur la couche guidante. La figure 77 représente, l'image prise en surface par microscopie optique des guides droits.

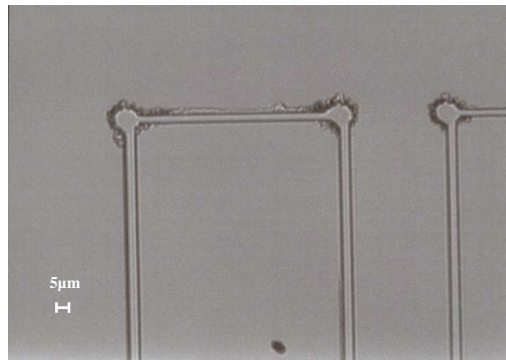


Figure 77 : Image prise en surface au microscope optique des guides droits

Afin d'obtenir des guides de section carrée, le temps de séchage du matériau synthétisé a été optimisé. Ce dernier s'est avéré être l'un des paramètres très influents sur la géométrie des guides. La figure 78 présente des photos vues en section des guides droits au microscope optique pour différents temps de séchage du matériau à 80°C.

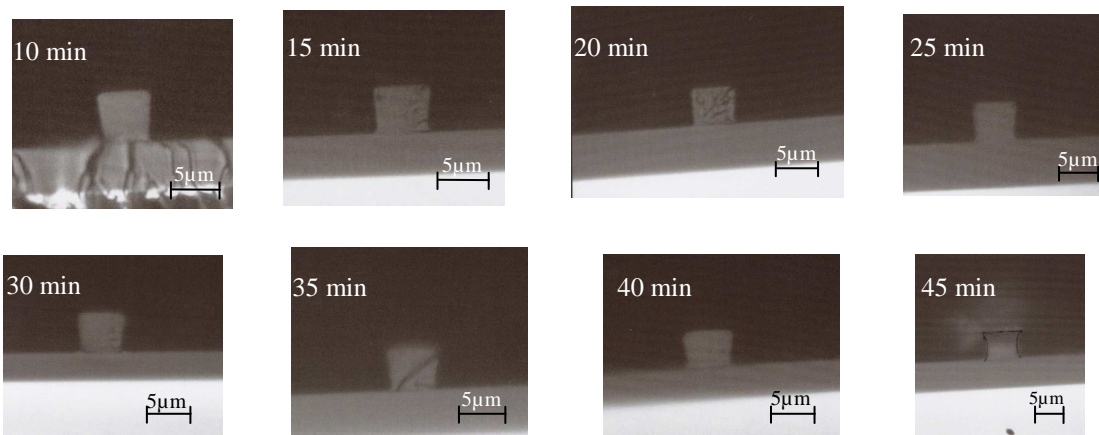


Figure 78: Sections des guides droits pour différents temps de séchage du matériau à 80°C

On peut apprécier la qualité de la section sur la photo qui correspond au temps de séchage de 20 minutes à 80°C du matériau, elle présente des guides à section carrée. Pour les autres temps de séchage la section est plus trapézoïdale, ce qui amène à un mauvais confinement de la lumière lors de son injection dans le guide.

## **II. Caractérisation optique des guides**

### **II.1. Mesure d'atténuation dans les guides**

Les mesures de pertes optiques dans les guides d'ondes regroupent à la fois les pertes de propagation et de couplage entre le guide et les fibres optiques de connexions.

Les pertes de propagation proviennent d'effets d'absorption du matériau, de dispersion, de pertes dans le substrat ou dans l'air. L'optimisation des guides 3D (par optimisation de l'écart d'indice entre la couche guidante et la gaine) nous permet de nous affranchir des pertes de diffusion dans le substrat et l'air (Annexe 4). Afin de nous affranchir des pertes de couplage, nous utilisons la technique du « cut-back ». Les mesures sont détaillées en annexe 5. Cette technique permet de séparer les pertes de propagations et les pertes de couplages. Elle consiste à mesurer les pertes totales d'un guide en réduisant progressivement sa longueur. On obtient une relation linéaire entre ces deux grandeurs. La pente et l'ordonnée à l'origine représentent respectivement les pertes de propagation en (dB/cm) et la somme des pertes de couplage (en dB).

La caractérisation d'un guide d'onde fabriqué à partir de la solution  $D_{0,32\%HF}$  sans évaporation des solvants donne des pertes de propagation élevées (de l'ordre de 2,9 dB/cm à 1,31  $\mu\text{m}$  et de 16,2 dB/cm à 1,55  $\mu\text{m}$ ). Ce résultat pouvant être dû à un trop fort écart d'indice (21 millièmes), entre le guide et la gaine (élaborée à partir du mélange GPTMS:TEOS 60:40), nous avons fabriqué la gaine à partir du GPTMS seul permettant un écart d'indice de 14 millièmes. Les pertes de propagation ont pu être réduites à 1,8 dB/cm à 1,31  $\mu\text{m}$ . Cependant, les pertes de propagation à 1,55  $\mu\text{m}$  restent élevées très probablement à cause de la forte quantité de groupements OH.

La figure 79 représente la caractérisation par la méthode de « cut-back » à  $\lambda = 1,31 \mu\text{m}$  d'un guide d'onde fabriqué à partir du sol concentré pour un écart d'indice de 14 millièmes.

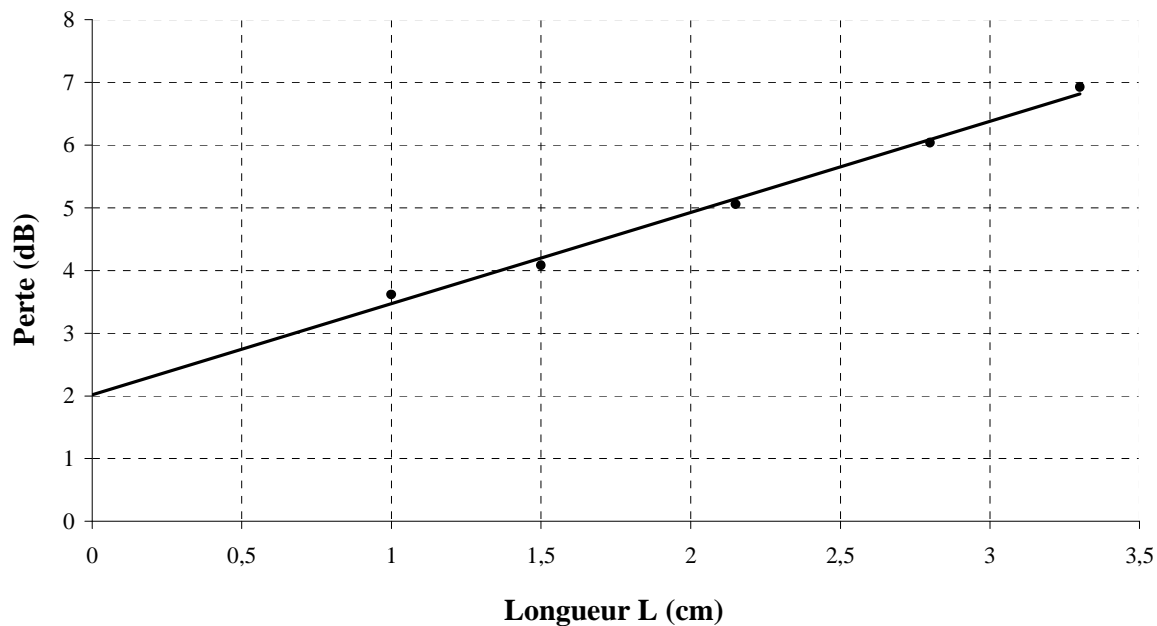


Figure 79 : Mesure de pertes d'un guide droit à  $\lambda = 1,31 \mu\text{m}$  élaboré à partir du sol concentré pour un écart d'indice de 14 millièmes, par la méthode de « cut-back »

Les pertes de propagation (dB/cm) pour  $\lambda = 1,31 \mu\text{m}$  sont mesurées en réduisant la longueur du guide. On a tracé la relation linéaire à partir de 5 mesures différentes de longueur du guide: 3,3; 2,8 ; 2,15 ; 1,5 et 1 cm. La pente et l'ordonnée à l'origine représentent respectivement les pertes de propagation de 1,4 dB/cm dans le guide et la somme des pertes de couplage de 2 dB. Une même mesure effectuée à 1,55  $\mu\text{m}$  donne des pertes d'environ 16dB/cm. Celles ci restent toujours trop élevées pour des applications en télécommunication. Cependant, la diminution des pertes de propagation de 0.4 dB/cm à 1,31 $\mu\text{m}$  confirme les résultats obtenues par moyen IR qui mettent en évidence d'une part une diminution de la quantité d'eau dans l'échantillon élaboré à partir du sol après évaporation du solvant, d'autre part une augmentation au niveau du taux de conversion lors de l'insolation de ce dernier.

## II.2. Spectroscopies d'absorption dans les guides

La caractérisation dans le proche IR des couches et du liquide ne rend compte que des propriétés intrinsèques du matériau et ne représente pas de manière précise le comportement du matériau intégré dans une structure guidante. La connaissance précise des performances de la structure passe donc par une caractérisation spectroscopique de transmission à l'intérieur des guides. Cette caractérisation a été réalisée en utilisant le même dispositif de transmission

proche IR mais en remplaçant le photo-détecteur par un analyseur de spectres qui permet de mesurer à différentes longueurs l'intensité lumineuse. La source utilisée est une source à large bande puissante dont le domaine s'étend de 1100 à 1500 nm. L'intérêt d'une source plus puissante est d'obtenir des spectres mieux résolus en augmentant le rapport signal/bruit. Les mesures ont été réalisées sur des guides 3D confinés entre une couche tampon et une couche de recouvrement constitué du GPTMS pur afin de conserver un écart d'indice de 14 millièmes.

La figure 80 représente le spectre d'absorption dans un guide d'onde 3D élaboré à partir du sol  $D_{0,32\%HF}$ .

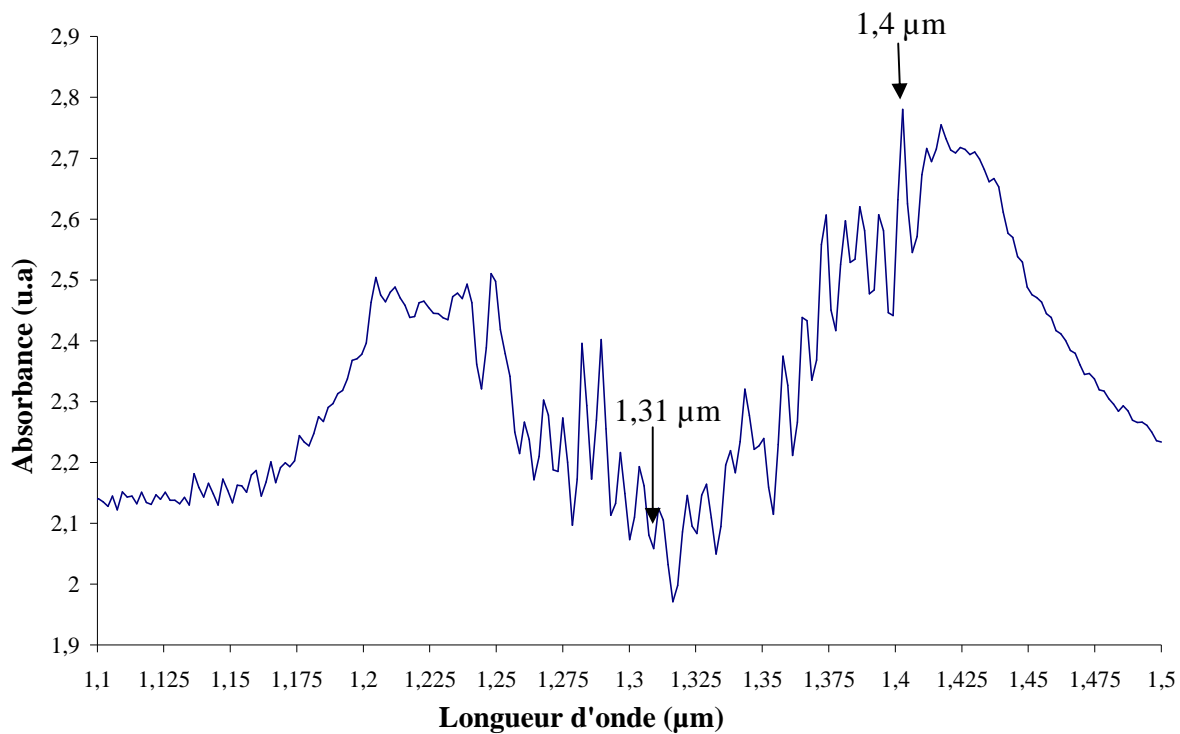


Figure 80: Spectre d'absorption dans un guide d'onde 3D élaboré à partir du sol  $D_{0,32\%HF}$ .

On remarque un minimum d'absorption à 1,31 µm et un maximum vers 1,4 µm dû à la deuxième harmonique de la vibration d'allongement des groupements OH. Ce résultat confirme nos analyses spectroscopiques dans le proche IR du sol ainsi que dans le moyen IR du matériau après insolation mettant en évidence une forte concentration en OH. Cela confirme également les fortes pertes de propagation mesurées par la technique du « cut-back ». La bande d'absorption correspondant à la vibration d'allongement des groupements OH, qui se localise à 1,4 µm, s'étend vers 1,55 µm. Cependant, comme le montre la figure 80, le rapport signal/bruit n'est pas suffisant pour permettre une interprétation précise. Cette

technique doit être améliorée afin de pouvoir conclure précisément sur les performances du guide : d'une part par un moyen de caractérisation qui s'étend à des longueurs d'ondes plus grandes afin de suivre l'absorption autour de  $1,55 \mu\text{m}$ , d'autre part, en améliorant le rapport signal/bruit du spectre.

En conclusion, la caractérisation des pertes de propagation dans les guides nous a permis de mettre en évidence certains défauts que nous avons cherché à corriger. Nous avons tout d'abord réduit l'écart d'indice entre le cœur de guide et la gaine de 21 à 14 millièmes. Nous avons clairement mis en évidence la corrélation entre la diminution des pertes de propagation et la diminution des OH en utilisant un sol concentré. Cependant, les pertes, qu'elles soient à  $1,31 \mu\text{m}$  et  $1,55 \mu\text{m}$  restent fortes pour une application en optique intégrée dans le domaine des télécommunications.

### **III. Application de la structure optimisée à la fabrication des composants d'optique intégrée.**

Une fois la fabrication des guides optimisée, et malgré les fortes pertes de propagation constatées, nous avons tout de même voulu réaliser les premiers composants : ce sont des coupleurs de puissance en Y ainsi que des coupleurs directionnels, tous deux basés sur des guides droits et des virages en S constitués d'arcs de cercles.

#### **III.1. Coupleurs en Y**

Les premiers circuits réalisés sont des diviseurs de puissance optique par 2. Leur principe de fonctionnement consiste à séparer en deux un guide rectiligne afin de multiplexer ou de démultiplexer l'énergie du signal. La figure 81 schématise la topographie d'un coupleur en Y.



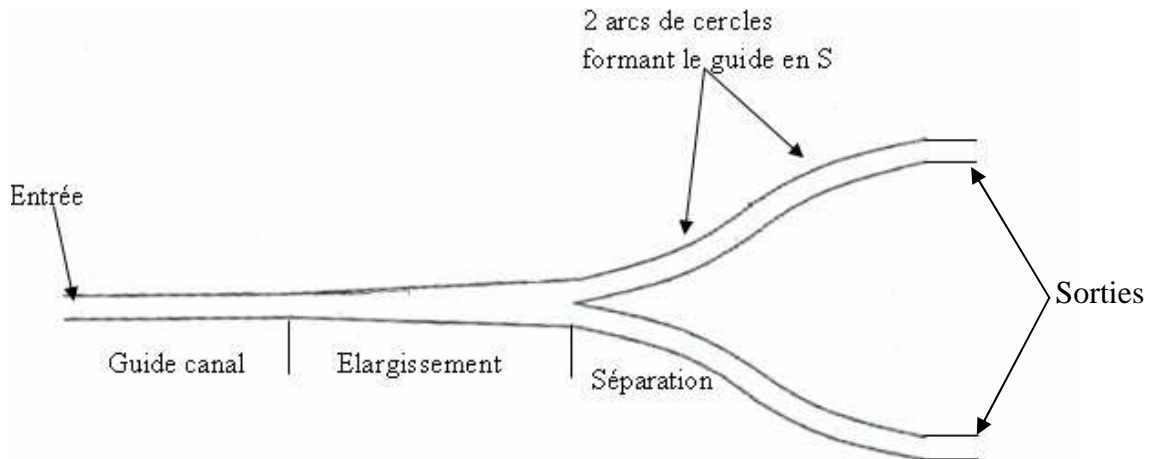


Figure 81: Topographie d'un diviseur en Y

La difficulté de conception d'un tel circuit réside dans l'homogénéité de la division du signal. Les branchements en Y doivent être parfaitement symétriques. La lumière est injectée depuis un guide canal monomode connecté à un guide qui s'élargit progressivement. Ceci a pour conséquence d'étaler l'énergie du mode guidé. Lorsque le profil du mode est suffisamment large, il recouvre plus les modes des deux guides courbes de sortie ; la puissance perdue lors de la division peut alors être minimale. L'écriture de ce circuit peut être décomposée en :

- ↳ l'écriture d'un guide droit suivi d'un guide en S composé de deux arcs de cercle et d'un autre guide droit. L'entrée, ainsi qu'une des deux sorties, sont alors écrites.
- ↳ l'écriture de la seconde sortie : elle est aussi composée d'un guide en S et d'un guide droit.

Les deux guides en S se recouvrent sur le début de la trajectoire pour se séparer progressivement. La qualité de la jonction dépend fortement de ce recouvrement. En effet, les paramètres d'écriture doivent être optimisés afin que le deuxième guide en S débute au même endroit que le premier avec précision.

La figure 82 représente une vue au microscope optique d'un diviseur par 2, écrit au laser. La figure 83 montre les sorties de ce diviseur prises par la caméra du banc de caractérisation (annexe 5).

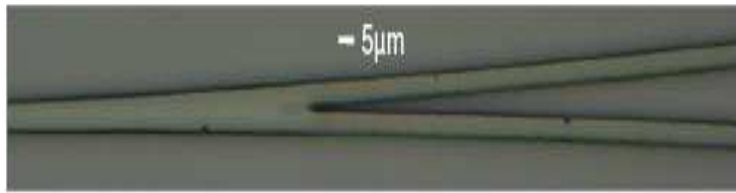


Figure 82: Vue au microscope optique d'un diviseur par 2



Figure 83 : Photographie des sorties d'un diviseur par 2, pour  $\lambda=1,31 \mu\text{m}$

La photo du diviseur par 2 montre une continuité ainsi qu'une gravure de bonne qualité permettant une bonne homogénéité de division. Les mesures de puissance en sortie donnent une différence entre la puissance de sortie des deux branches de 0,01dB. Ces résultats prouvent la qualité de séparation des guides et donc la qualité de fabrication ainsi que l'adaptation du matériau à l'écriture de notre laser. En utilisant plusieurs diviseurs en cascade, il est possible d'obtenir des composants diviseurs/combineurs  $1 \times N$  ou  $N \times 1$ . A titre d'exemple, la figure 84 représente les vues au microscope optique d'un diviseur par 4, écrit au laser.

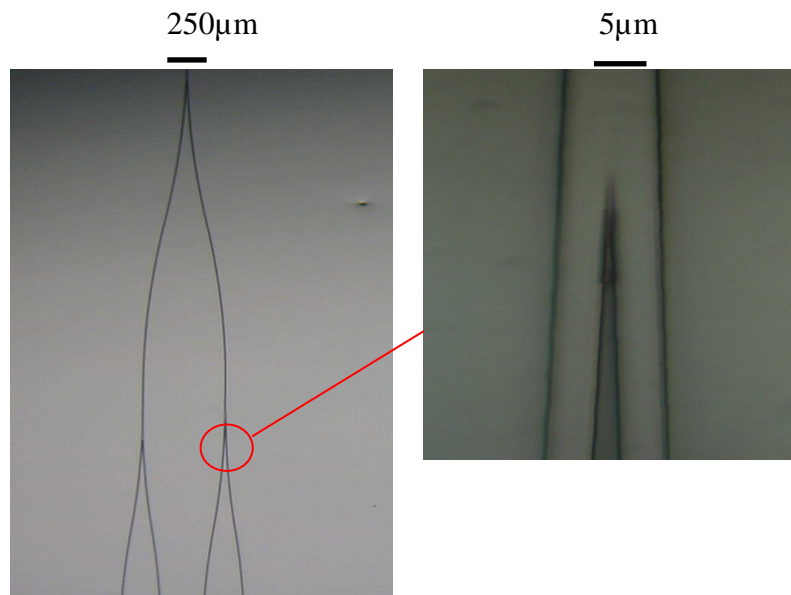


Figure 84 : Vues au microscope optique d'un diviseur par 4

### III.2. Coupleur directionnel

Un coupleur directionnel est composé de guides droits qui se rapprochent progressivement par le biais de guides en S. Le principe de fonctionnement d'un coupleur directionnel consiste à rapprocher deux guides isolés jusqu'à ce qu'il y ait recouvrement des profils de champs de modes. Un couplage s'établit et permet le transfert de puissance d'un guide vers l'autre. Physiquement, ce couplage est dû à l'excitation du mode du guide voisin, par le biais du champ évanescent du mode du guide dans lequel la lumière a été injectée. Le mode du guide voisin ainsi excité, récupère tout ou partie de la puissance lumineuse disponible.

Pour expliquer ce phénomène d'un point de vue théorique, les modes associés aux guides isolés sont substitués par des modes symétrique et antisymétrique associés au système formé par les deux guides. La figure 85 donne une représentation schématique des modes isolés et des modes symétrique et antisymétrique correspondant dans une configuration de couplage.

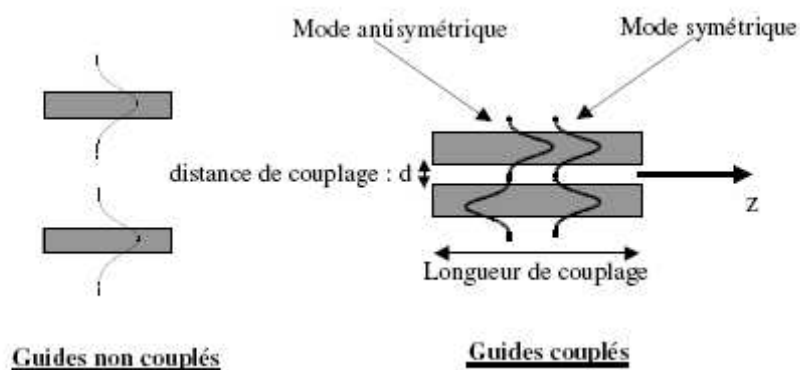


Figure 85: Couplage entre deux guides rectilignes.

Un champ incident est reparti sur les modes symétriques et antisymétriques. Des interférences alternatives constructives et destructives provoquent le transfert d'intensité lumineuse d'un guide vers l'autre.

Dans une situation de fort couplage, c'est-à-dire pour des distances de couplage faibles, le transfert de l'intensité lumineuse ne peut être total en raison du fort recouvrement des profils de champ.

Dans une situation de faible couplage, c'est-à-dire pour des distances de couplage importantes, le recouvrement est suffisamment faible pour que les deux modes interfèrent totalement. C'est une condition nécessaire à vérifier pour réaliser un couplage total de la lumière d'un guide à l'autre. Dans cette configuration, la longueur de couplage total  $L_c$  est définie par :

$$L_c = \frac{\lambda}{2\Delta N} \quad (43)$$

Avec :  $\Delta N$  : la différence entre les indices effectifs (indice effectif  $n_{\text{eff}}$ , correspond à l'indice de réfraction d'un milieu homogène équivalent dans lequel l'onde se propage,  $\beta = n_{\text{eff}}k$ ) du mode symétrique et du mode antisymétrique qui dépend entre autres de la distance de couplage.

Si la distance de propagation  $Z$ , parcourue par la lumière à travers le coupleur directionnel, est égale à un nombre impair de fois la longueur de couplage, l'énergie est transférée du bras d'injection vers le second. De façon similaire, si la distance  $Z$  est égale à un nombre pair de fois de la longueur de couplage, l'intensité lumineuse sera complètement revenue dans le premier guide après avoir transférée dans le guide adjacent

La figure 86 représente les images vues en surface et en section au microscope optique d'un coupleur directionnel.

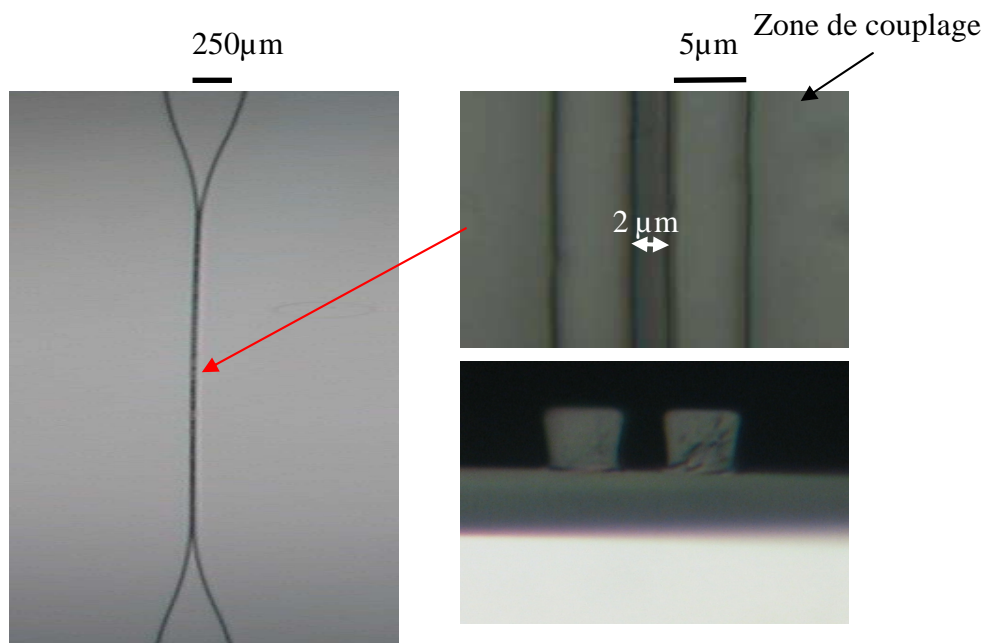


Figure 86: Images vues en surface et en section au microscope optique d'un coupleur directionnel.

Les deux guides de la zone de couplage sont espacés de  $2 \mu\text{m}$ , ce qui facilite le passage de la lumière d'un guide à l'autre en assurant un couplage total. Cette longueur de couplage de  $2 \mu\text{m}$  met en évidence la bonne résolution de l'écriture laser, ainsi que la qualité de la gravure de la partie non insolée.

### III.3. Premiers essais de réalisation de guides droits par "Electron beam"

Après avoir développé des systèmes de microphotolithographie laser pour l'inscription des guides d'onde des circuits photoniques sur notre matériau et afin de réduire les dimensions des circuits, nous nous sommes tournés vers les procédés nanotechnologiques qui utilisent un banc de lithographie par faisceau d'électrons (JEOL/Raith).

La polymérisation des monomères par la méthode de l'Electron beam est étudiée depuis les années 1960, principalement par Charlesby et Chapiro [116-118]. Saunders et Singh ont travaillé sur le traitement de différentes résines [119-121]. La polymérisation cationique peut s'effectuer par irradiation des électrons. Crivello a étudié la polymérisation des résines époxydes en utilisant des amorceurs à base de sel d'onium [122]. Le rôle important du sel d'onium comme amorceur est d'augmenter la vitesse de polymérisation cationique et de diminuer la dose d'irradiation. La figure 87 décrit les réactions chimiques qui se produisent suite à l'irradiation par électrons d'un monomère époxyde en présence d'un amorceur [42].

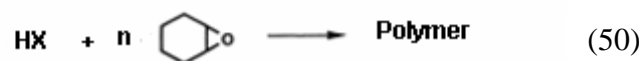
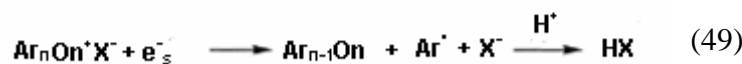
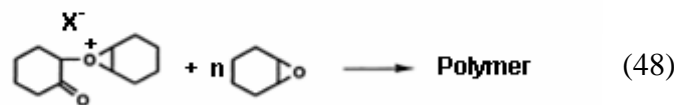
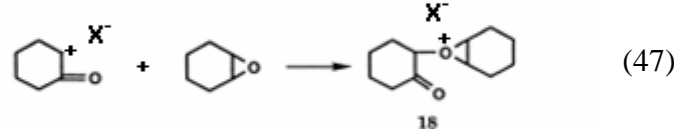
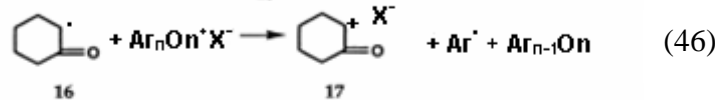
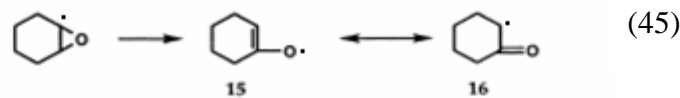
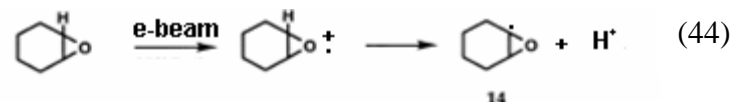


Figure 87: Procédure de polymérisation de la fonction époxyde par Electron Beam [42].

Les irradiations par électron beam du monomère produisent des espèces radicalaires (équations 44 et 45) par une ionisation directe de la fonction époxyde. Ces dernières réduisent les sels d'onium (équation 46) et il y a formation du cation 17. L'amorçage de la

polymérisation s'effectue par l'attaque de la fonction époxyde par le cation 17 (équation 47), ce qui conduit à une propagation en chaîne (équation 48). Cependant, une réduction directe du sel d'onium par des électrons solvatés (des électrons libres dans la solution) avec amorçage de la polymérisation par l'acide de Bronsted formé, peut aussi avoir lieu, comme décrit aux équations 49 et 50.

Les premiers essais consistent à adapter les paramètres du matériau (composition, épaisseur de couche déposée, adhésion, ...). Après évacuation des solvants, notre matériau a été dilué dans la cyclopentanone afin de diminuer sa viscosité, d'une part pour atteindre des épaisseurs de quelques nm, d'autre part pour réhausser la sensibilité du système au jet d'électron ce qui mène à des forts taux de polymérisation [123]. Nous avons réussi à inscrire des guides droits à section carrée de l'ordre de 210 nm de largeur et 750 nm de hauteur. La figure 88 présente des images MEB d'une section d'un guide ainsi que des guides vus en surface.

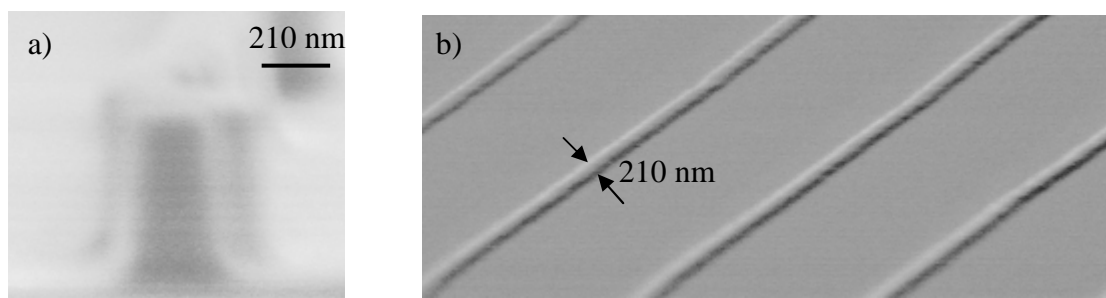


Figure 88: Guides obtenus par Electron Beam a) Section du guide b) Surface des guides droits de l'ordre de 210 nm.

#### IV. Conclusion

Une grande partie de ce chapitre a été dédiée à l'élaboration et l'optimisation de la couche guidante. Une étude spectroscopique dans le moyen infrarouge nous a permis d'étudier les bandes d'absorption correspondant aux vibrations caractéristiques des différents groupements dans la couche guidante élaborée à partir du sol optimisé  $D_{0,32} \% HF$ . Nous avons mis en évidence la présence des groupements C-OH due à l'ouverture des ponts époxy lors de la synthèse en milieu acide (plus particulièrement en présence d'acide fluorhydrique). Nous avons insisté sur l'effet inhibiteur de l'eau sur la polymérisation cationique de la fonction époxyde du EETMOS ayant pour conséquence de laisser des groupements OH dans le matériau. Cette étude nous a également permis de choisir le meilleur traitement thermique ( $110^{\circ}C$  pendant une heure) d'une part pour la diminution des groupements OH résiduels, d'autre part pour consolider mécaniquement les couches déposées. La concentration du sol

par évaporation des solvants a été envisagée : les effets d'une part sur la catalyse de la polymérisation et d'autre part sur la limitation de son inhibition par l'eau ont été étudiés par spectroscopie dans le moyen IR.

La seconde partie de ce chapitre a été consacrée à l'intégration du matériau dans une structure guidante. Pour cela, l'écart d'indice entre la couche guidante et la gaine ainsi que les épaisseurs des différentes couches de la structure ont dus être optimisés. La réalisation des guides droits enterrés a été détaillée. Les résultats obtenus par écriture des divers circuits photoniques, montrent une bonne résolution de l'écriture laser. Les circuits obtenus ont une bonne stabilité thermique.

## **CONCLUSION GENERALE**



Le sujet de cette thèse s'inscrit dans le contexte des nombreuses recherches existantes actuellement sur les matériaux pour la fabrication de circuits optiques intégrés bas coût et performants à 1,3  $\mu\text{m}$  et 1,55  $\mu\text{m}$ .

L'objectif était de trouver un matériau facile à mettre en œuvre et présentant une atténuation minimale à ces longueurs d'onde. Après une recherche bibliographique, nous avons choisi d'étudier la synthèse et la fabrication d'un matériau hybride à partir d'un précurseur (EETMOS) possédant une fonction époxyde polymérisable par voie cationique. Ses principaux avantages sont une grande simplicité de synthèse, une non inhibition de la polymérisation par l'oxygène ainsi qu'une bonne adhérence sur une grande variété de substrats. De plus la présence d'un cycle aliphatique conduit à un fort taux de polymérisation.

Le choix de l'utilisation d'un laser UV à une longueur d'onde de 262 nm pour écrire les circuits a déterminé celui du photoamorceur : Iodonium, (4-méthylphényl)[4-(2-méthylpropyl)phényl]-hexafluorophosphate.

La quantification des groupements OH au sein de la structure constitue le travail majeur de notre étude expérimentale puisqu'ils constituent les principaux groupements mis en cause dans l'atténuation dans le domaine spectral étudié. Dans ce but, la spectroscopie RMN du  $^{29}\text{Si}$  en phase liquide nous a permis de suivre l'évolution des groupements Si-OH et Si-O-Si dans le sol. Nous avons pu mettre en évidence une cinétique lente des réactions d'hydrolyse et condensation de notre précurseur en raison de la présence du cycle aliphatique (encombrement stérique). L'utilisation d'un taux d'hydrolyse élevé ( $R=10$ ) a permis une hydrolyse avancée des groupements alcoxydes et l'apparition des premières espèces condensées. Dans le but d'obtenir dans le sol seulement la quantité de groupements OH nécessaire à la réticulation du réseau inorganique et à l'adhérence sur un substrat de silicium (ou de verre), nous avons cherché à augmenter les espèces condensées  $T^2$  et  $T^3$ . Afin de ne pas contrecarrer la polymérisation ultérieure du réseau organique faisant intervenir un acide de Brønsted, nous avons choisi de rajouter en fin de synthèse de l'acide fluorhydrique plutôt qu'une base.

Cette étude a conduit à la réalisation du sol dit "optimisé" du point de vue de la quantité initiale en groupements OH.

Nous avons alors étudié les groupements OH résiduels dans la couche guidante elle-même. Grâce à la spectroscopie dans le proche et le moyen infrarouge, nous avons pu optimiser le traitement thermique permettant d'éliminer le maximum de groupements OH. Cependant, l'information la plus importante provient du suivi de la photopolymérisation. Même si celle-ci est très performante, beaucoup de ponts époxydes ne polymérisent pas, en raison de la grande quantité d'eau existante dans le sol, laissant de nombreux groupements C-OH résiduels, absorbeurs bien connus, comme les Si-OH, autour de 1,4  $\mu\text{m}$ . Ce résultat, intimement lié à la synthèse, n'a malheureusement pas permis d'obtenir des atténuations raisonnables pour l'utilisation de ce matériau en optique intégrée à 1,55  $\mu\text{m}$ . Par contre, il reste d'intérêt à 1,3  $\mu\text{m}$  avec 1,8 dB/cm sachant qu'il existe encore des voies d'optimisation qui devraient permettre d'obtenir des pertes probablement inférieures à 1 dB/cm. Notons principalement celle consistant à extraire l'eau et l'alcool puis à les remplacer par un solvant sans OH.

Parallèlement au travail sur la synthèse de la couche guidante et dans l'objectif de fabriquer une structure complète, nous avons étudié la constitution de la gaine entourant le guide. Une fois la composition et la synthèse de la couche guidante optimisées, le choix d'une gaine faite à partir de GPTMS s'est montré parfaitement adapté en terme d'indice de réfraction et d'épaisseurs.

L'élaboration de guides droits et de circuits photoniques 3D enterrés avec une excellente résolution d'écriture laser a ainsi pu être réalisée.

L'avenir de ce nouveau matériau dépend d'une diminution importante des groupements OH (C-OH et Si-OH). Plusieurs voies de recherche existent qui mériteraient d'être mises en œuvre :

la première consiste à chercher à réduire encore la quantité de groupements Si-OH dans le sol. La quantité de HF n'a pas, en effet, pu être complètement optimisée pour vraiment ne laisser que les groupements Si-OH strictement nécessaire à la réticulation du réseau minéral et à l'adhérence sur le substrat de silicium.

la deuxième voie concerne la minimisation des groupements C-OH. Nos expériences montrent que leur existence est liée à deux causes. Premièrement, l'utilisation de HF provoque très probablement l'hydrolyse de plusieurs ponts époxydes. Afin de s'affranchir du HF dans notre synthèse, nous envisageons d'effectuer l'hydrolyse du EETMOS en

température, c'est-à-dire à reflux d'alcool. De cette façon, nous devrions être capable d'obtenir un sol de structure similaire sans causer l'apparition de groupements C-OH. La présence dans le sol d'une très grande quantité d'eau est également à l'origine de ces groupements par inhibition de la polymérisation. L'idée consiste donc à extraire entièrement l'eau et l'alcool du sol pour le remplacer par un solvant sans groupements OH.

une troisième voie pourrait être un travail sur la consommation des groupements OH lorsque le cœur du guide est fait. Pour cela, il faudrait imaginer comment catalyser thermiquement la condensation des Si-OH et C-OH. De telles solutions existent comme par exemple l'utilisation de l'acétyl acétonate d'aluminium connu pour son rôle de catalyseur de la condensation des Si-OH non seulement entre eux mais également avec les C-OH.

## **ANNEXES**

## Annexe 1 [114]

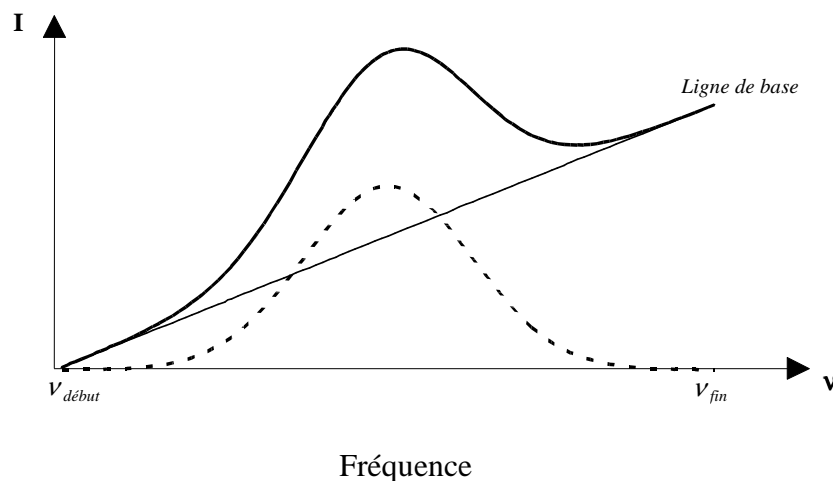
La décomposition des spectres est basée sur des fonctions de type gaussiennes. Dans la mesure où le nombre de raies de chaque bande est important, la qualité de cette décomposition sera constatée visuellement.

La fonction gaussienne de décomposition est la suivante:

$$Y(\nu) = Y_i e^{-\left[ \frac{\ln 2}{\left(\frac{\Delta\nu}{2}\right)^2} (\nu - \nu_i)^2 \right]}$$

avec  $Y_i$  : hauteur de la  $i^{\text{ème}}$  raie  
 $\nu$  : nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 $\nu_i$  : position de la  $i^{\text{ème}}$  raie (en  $\text{cm}^{-1}$ )  
 $\Delta\nu$  : largeur à mi-hauteur

Les lignes de base de chaque bande ne sont pas parfaitement rectilignes. Afin d'obtenir une décomposition correcte en fonctions gaussiennes de ces spectres, il est donc nécessaire de redresser préalablement la base de ces bandes.



Pour que la base soit rectiligne, on considère la droite passant par les nombres d'onde minimale et maximale de chaque bande. On connaît les limites ( $\nu_{\text{deb}}$ ,  $\nu_{\text{fin}}$ ,  $I_{\text{deb}}$  et  $I_{\text{fin}}$ ) de chaque spectre. On obtient donc, en posant  $\Delta I = I_{\text{fin}} - I_{\text{deb}}$  et  $\Delta \nu = \nu_{\text{fin}} - \nu_{\text{deb}}$  :

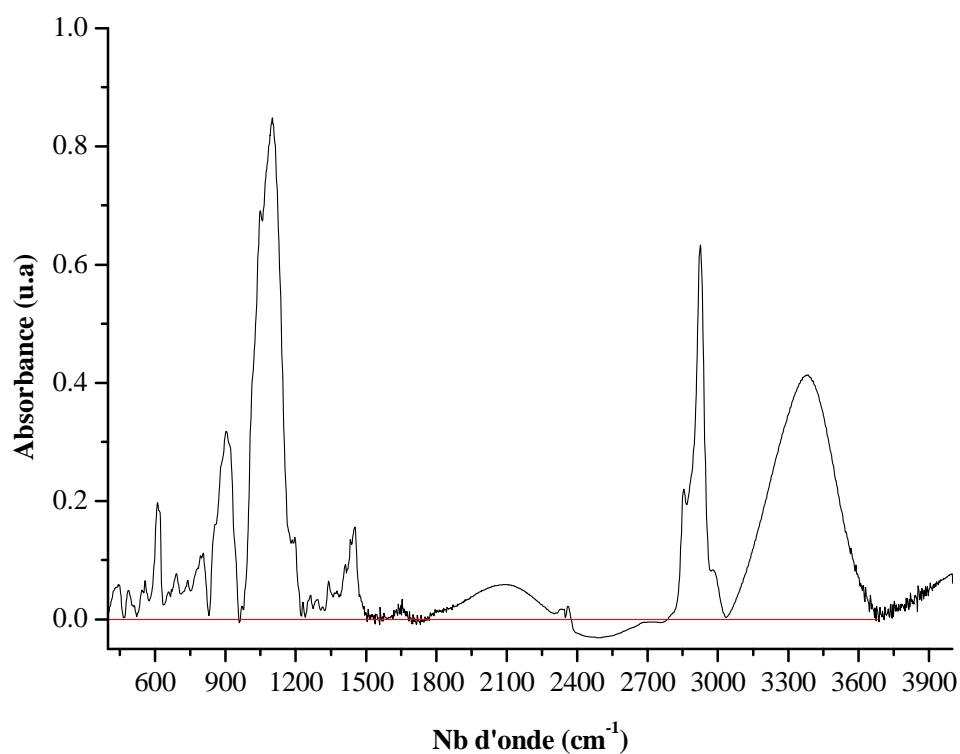
$$I_{\text{base}} = I_{\text{deb}} + \frac{\Delta I}{\Delta \nu} (\nu_i - \nu_{\text{deb}}). \text{ La base est alors rectiligne.}$$

Les mesures nous donnent l'absorbance A (Loi de Beer-Lambert) :

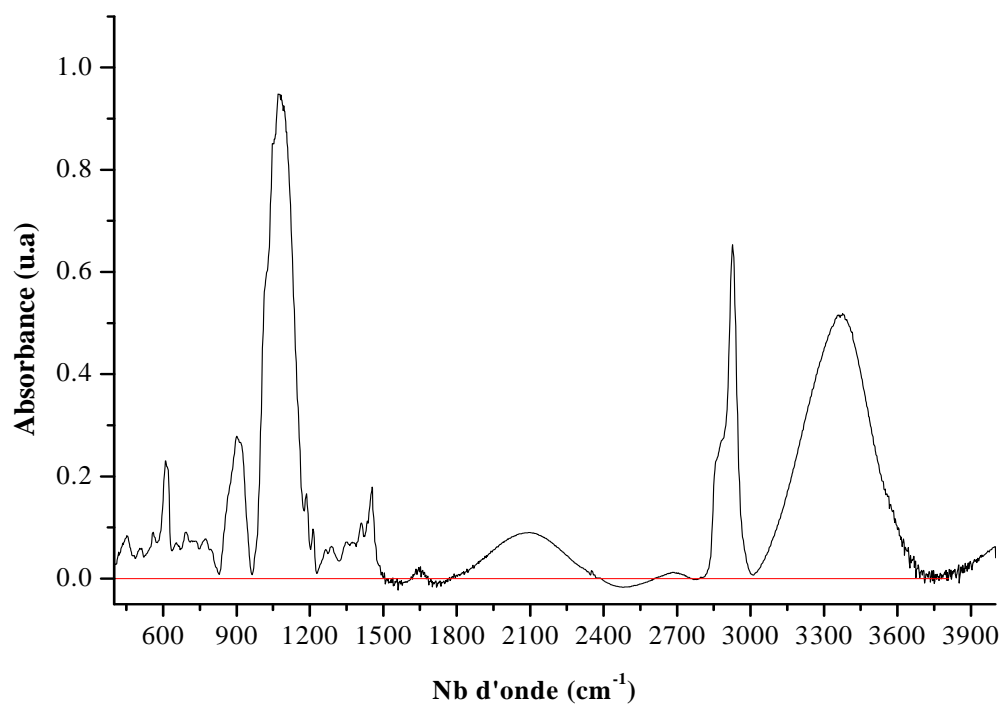
$$A = \log \frac{I_{\text{base}}}{I} = \log I_{\text{redressé}}$$

I est l'intensité transmise par le matériau à la fréquence considérée et  $I_{\text{base}}$  est donc mesurée sur la ligne de base redressée en considérant les deux cotés du minimum de transmission.

## Annexe 2



Spectre moyen infrarouge du film non insolé après correction de la ligne de base

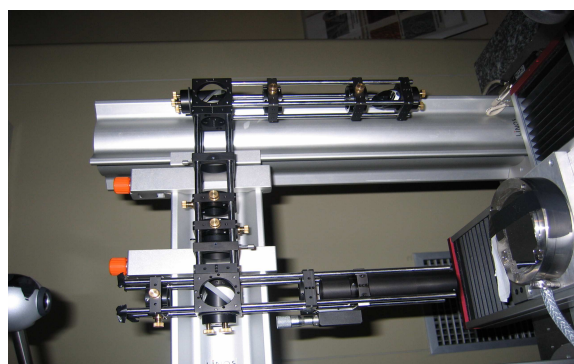
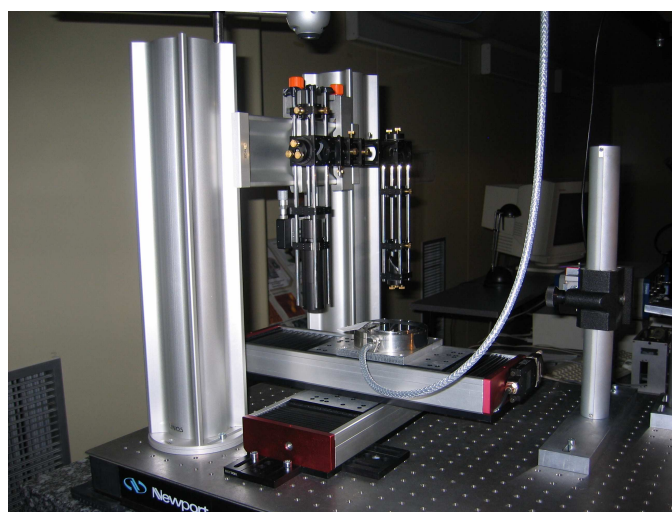
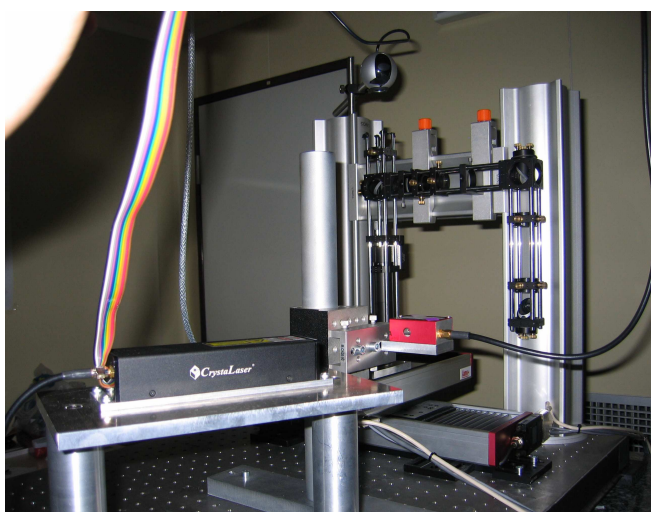
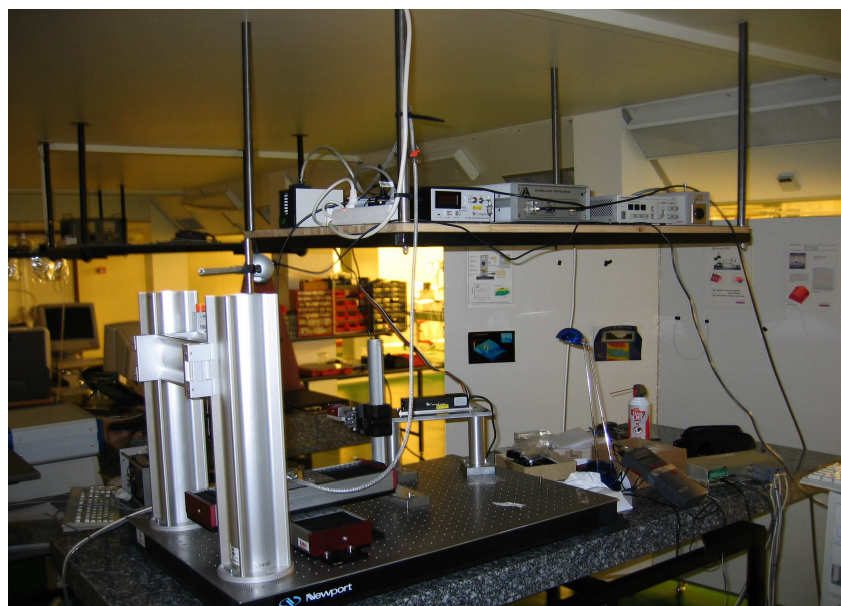


Spectre moyen infrarouge du film insolé après correction de la ligne de base

**Remarque :** Le rapport  $A(3390)/A(2930)$  est respectivement 0,66 avant insolation et 0,79 après insolation)

### Annexe 3

### Photos du banc laser



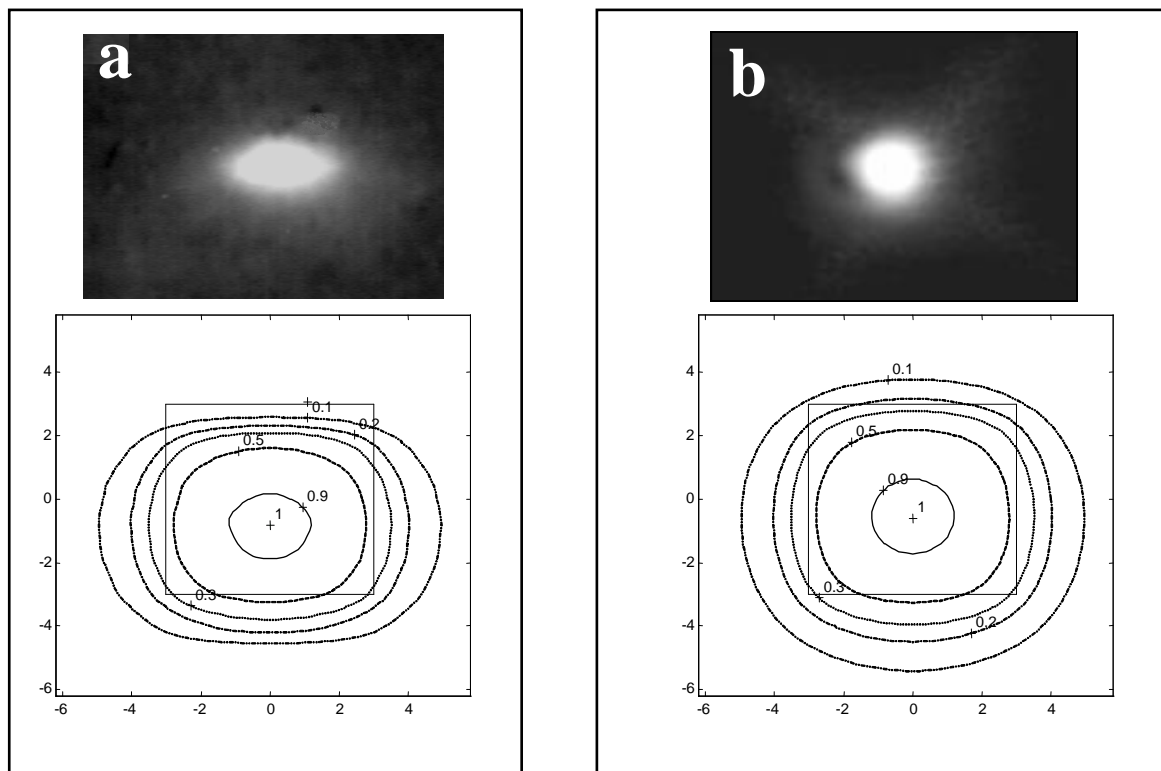


## Annexe 4

Image en champ proche du rayonnement en sortie du guide par microscopie

a) Guide d'onde de confinement médiocre.

b) guide d'onde de confinement optimisé.

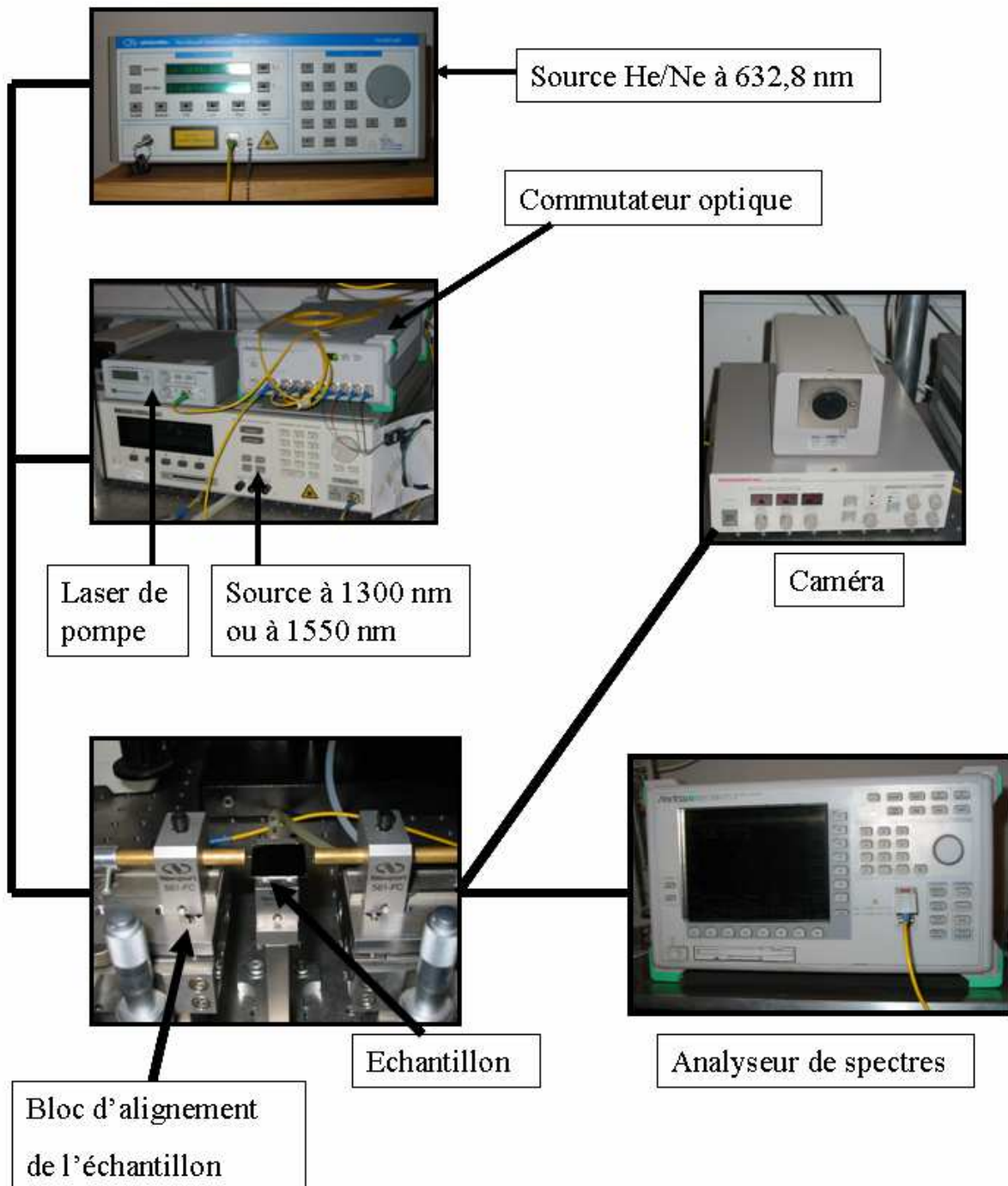


Carte de contour de la répartition d'intensité lumineuse dans les guides (simulé)

## Annexe 5

### Banc de caractérisations optiques

Les mesures de pertes à l'intérieur des guides ont été réalisées au moyen d'un banc optique qui comprend :



- Plusieurs sources lasers de longueur d'onde différentes selon le type de caractérisation souhaitée (visible, 1310 nm, 1550nm).
- Un système d'alignement
- Des récepteurs (une caméra, une photodiode, un analyseur de spectre).

Ces composants sont connectés au moyen de fibres optiques. Les sources laser sont couplées sur le composant optique en alignant la fibre d'entrée et le guide du composant. Le signal de sortie est couplé sur le récepteur à l'aide d'un objectif de focalisation ou d'une fibre optique. La caméra de type Vidicon, large bande (UV, Visible, IR) permet de détecter à différentes longueurs d'ondes le profil des modes guidés. Cela permet d'apprécier la qualité du guidage. La photodiode (composant semi-conducteur capable de détecter un rayonnement) capte le signal optique et le transforme en un signal électrique. En absence de polarisation, elle génère une tension. En polarisation inverse par une alimentation externe, elle génère un courant. Les puissances relevées sont pour une longueur d'onde de 1310 nm ce qui explique l'utilisation d'une photodiode au Germanium. Lorsqu'on effectue les mesures avec la diode laser large bande, on couple la sortie de l'échantillon sur une fibre optique qui permet d'envoyer le signal vers l'analyseur de spectre. Ce système nous a permis de mesurer les pertes sur des guides d'ondes droits et courbes ainsi que sur des composant plus complexes.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] G. Maurel, thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 1990.
- [2] D. Gloge, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 23 (1), (1975), 106.
- [3] Jérôme Porque, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1998.
- [4] R. Petit, « Onde électromagnétiques en radioélectricité et en optique », Eds. MASSON, (1989).
- [5] J. P. Pocholle, « Revue technique THOMSON-CSF », 15 (4), (1993), 881.
- [6] Pierre Lecoy, « Télécoms sur fibres optiques », 2<sup>e</sup> édition revue et augmentée, (1997).
- [7] Y. Koike, Plastic polymer fibers and Application proceed. EFOC/LAN, Paris (1992).
- [8] Y. Koike, E.Nihei, N. Tanio et Y.Ohtsuka, Appl. Opt, 29, (18), (1990), 2686.
- [9] Y. Koike, Polymer, 32, (10), (1991), 1737.
- [10] K. Tsujikawa, T. Tajima, J. Zhou, Optical Fiber Technology 11, (2005), 319-331.
- [11] H. Nishiara, M. HaRuna, T. Suhara, « Optical integrated circuits », Ohmsha, Ltd
- [12] R.J. Deri, E. Kapon, « Low loss III-V semiconductor optical waveguides », I.E.E.E. Journal of Quantum Electronics, Vol.27, n°3, March (1991).
- [13] B. Jalali, P.D. Trinh, S. Yegnanarayanan, F. Coppinger, “Guide-wave optics in silicon-on-insulator technology », I.E.E.Proc.optoelectron., Vol.143, n°5, October (1996).
- [14] C.K. Tang, A.K. Kewell, G.T. Reed, A.G. Rickman, F. Namavar, “Development of a library of low loss silicon on insulator optoelectronic devices”, IEE Proc. Optoelectron., Vol. 143, n°5, October (1996).
- [15] M. Kawashi, I.E.E. Proc. Optoelectron., Vol. 143, n°5, October (1996).
- [16] T. Boumaza, Z.EL. Kinani, M. Bouchemat, F. Hobar, A. Koster, D. Pascal, S. Laval, Optics communications 241, (2004), 61-72.
- [17] P. W.Leech, M. Ridgway, M. Faith, “Channel waveguides formed in fused silica and silica-on-silicon by Si, P and Ge ion implantation”, I.E.E. Proc. Optoelectron., Vol.143, n°5 October (1996).
- [18] A. layali, A. Vonsovici, R. Orobtschouk , D. Pascal, A. Koster, Optics communications 146, (1998), 31-33.
- [19] Pascal ETIENNE, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1993.
- [20] P. Etienne, P. Coudray, Y. Moreau, J. Porque, *9<sup>th</sup> international Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels; Sol-gel 97*, Sheffield, UK, Sept (1997).

- [21]: P. Etienne, P. Coudray, J. Porque, Y. Moreau, *Optics Comm* 174, (2000), 413.
- [22] H. Krug, F. Tiefensee, P. William Oliveira, H. Schimdt, “organic-inorganic composite materials: optical properties of laser patterned and protective waveguides”, SPIE, vol.1758 Sol-Gel optics II, (1992).
- [23] S.I. Najafi, C.Y. Li, M. Andrews, J. Chisham, P. Iefebvre, J. D. Mackenzie, N. Peyghambarian, “Integrated optics devices by ultraviolet light imprinting in sol-gel silica glass”, conf. on functional Photonic Integrated Circuits, San Jose, Feb. (1995), SPIE, Proc. 2401.
- [24] M. Oubaha, M. Smaïhi, P. Etienne, P. Coudray, Y. Moreau, *J. Non-Cryst. Solids* 318, (2003), 305.
- [25] H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, 73, (1985).
- [26] N. Cygankiewicz, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1985.
- [27] H. Dislich, P. Hinz, *J. Non-Cryst.Solids*, 48, (1982), 11.
- [28] D.C. Bradley, R.C.Merhotra and D.P. Gaur; « Metal Alkoxides », Academic Press, New York, (1978).
- [29] M. Prassas, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1981.
- [30] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra, D.P.Gaur, *Metal Alkoxides*, Academic Press, London, (1978).
- [31] T. Jermoumi, Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1994.
- [32] R.K. Iler, *The chemistry of Silica* (Wiley, New york. 1979).
- [33] R.J.P. Corriu, D. Leclercq, A. Vioux, M. Pauthe and J. Phalipou, “Ultrastructure Processing of advanced ceramics- John Wiley& sons” (1988). p 123.
- [34] R. Winter, J-B. Chan, R. Frattini and J. Jonas, *J of Non-Crystalline Solids* 105, (1988), 214-222.
- [35] T.N.M. Bernards; M.J. Van Bommel, J.A.J. Jansen, *J. Sol-Gel Sci. & Tech* 13, (1998), 749.
- [36] : S. Sakka, Y. Tanaka, T. Kokubo, *J. of Non-Cryst. Solids*, 82, (1986), 24-30.
- [37] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol Gel Science*, Academic Press, San Diego, (1990).
- [38] C. Decker, *Polym. International*, 45, (1998), 133-141.
- [39] C. Decker, *chimia* 47, (1993), 378-382.
- [40] S.R. Akhtar, J.V. Crivello, J.L. Lee, *J. Org. Chem.* 55, (1990), 4222.

- [41] U. Müller, A. Utterodt, W. Mörke, B. Deubzer, C. Herzig, *J. of Photochemistry and photobiology A: chemistry* 140, (2001), 53-66.
- [42] J. Crivello, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 151, (1999), 8-21.
- [43] Fiche produit de l'irgacure 250 fournie par les laboratoires Ciba : Ciba Irgacure 250, coatings effects.
- [44] : K.H. Chae, J.C. Gwark, T. Chang, *Macromol. Rapid Commun*; 21, (2000), 1007-1012.
- [45] J-L. Birbaum, S. Ilg, T. Bolle. A new onium salt for cationic photo-curing of epoxy coatings and inks. Fiche de produit par les laboratoires Ciba.
- [46] J. Cho et J.W.Hong, *European Polymer journal* 41, (2005), 367-374.
- [47] C. Decker, K.Moussa, *J. Of Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 25 (2), (1987), 739.
- [48] O. Soppera, Thèse de Doctorat, université de Haute Alsace, Mulhouse, (2003).
- [49] S.P. Pappas, « Radiation curing, Science and Technology », s.P.Pappas Ed, Plenum Press, New York, 1, (1992).
- [50] C. Decker, A.D. Jenkins, *Macromol.*, 18 (6), (1985), 1241,.
- [51] U. Muller, S. Jockusch, H.J. Timpe, *J. Polym,Sci.A: Polym.chem.*,30, 2755, (1992).
- [52] C. Decker, *prog.Polym.Sci.*, 21, 593, (1996).
- [53] Suresh k. Rajaraman, William A. Mowers, J.V.Crivello, *J.Polym.Science: Part A: Polymer chemistry*, Vol. 37, (1999), 4007-4018.
- [54] P. Cardiano, R.C. Ponterio, S. Sergi, S.Lo. Schiavo, P. Piraino, *Polymer* 46, (2005), (1857).
- [55] L.E. Scriven, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, 27, (1992), 731.
- [56] R.P. Spiers, C.V. Subaraman, W.L. Wilkinson, *Chem.Eng.Sci.*29, (1974), 389.
- [57] L.D.Landau and Levich, *Acta physiochim*, URSS, 17, (1942), 42.
- [58] H.K. Pulker, *Coating on glass*, Elseiver N.Y, (1984).
- [59] L.E. Scriven, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, 121, (1998), 717.
- [60] Franck. Bissuel, Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1996.
- [61] M. Oubaha, P. Etienne, P. Boutinaud, J. M. Nedelec, P. Coudray, Y. Moreau, *Optical Materials* 28, (2006), 502-505.
- [62] Mohamed. Oubaha, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 2003.

- [63] Kada R. Kribich, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 2002.
- [64] Marsmann, H. Oxygen-17 and Silicon-29NMR Spectroscopy, Springer, Berlin, (1981).
- [65] Jianwen Xu, Wenmin Pang, Wenfang Shi, Thin Solids Films, 514, (2006), 69-75.
- [66] S.R. Davis, A.R. Brough, A. Atkinson, Journal of Non-Crystalline Solids 315, (2203), 197-205.
- [67] F. Brunet, J. of Non-Crystalline Solids, 231, (1998), 58.
- [68] R. Nass, E. Arpac, W. Glaubbitt et H. Schmidt, J. of Non-Crystalline Solids, 121, (1990), 370.
- [69] Christine HOARAU, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1995
- [70] Junsheng. Liu, Tongwen Xu, Ming Gong, Fei Yu, Yanxun FU, Journal of Membrane science 283, (2006), 190-200
- [71] F. Babonneau and J.Maquet, *PolyHedron*, 19, (3), (2000), 315.
- [72] G.H. Jeffrey, A.I. Vogel, J. CHEM. Soc., (1948), 658.
- [73] G.H. Jeffrey, A.I.Vogel, J. CHEM. Soc., (1948), 647.
- [74] A.I.Vogel, J.CHEM.Soc., (1946), 133.
- [75] A.I.Vogel, J.CHEM.Soc., (1948), 644.
- [76] H. Shroeder, in « Physics of Thin Film », Academic Press, N.Y. (1969), 87.
- [77] S. Schutzmann, M. casalboni, F. De. Matteis, P. Proposito, J. of Non-Crystalline Solids, 351, (2005), 1814-1818.
- [78] S.K. Medda, S. De and G. De, Journal of Materials Chemistry, 15, (2005), 3278-3284.
- [79] S. De and G. De, Journal of Materials chemistry, 16, (2006), 3193-3198.
- [80] J. Zarzycki, les Verres et l'état vitreux, MASSON, (1982), 272.
- [81] G . Wedler, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1997.
- [82] P.W. Atkins, Quanten: Begriffe und Konzepte für Chemiker. VCH, Weinheim (1993). .
- [83] P.W. Atkins, Physikalische Chemie, VCH, Weinheim (1990).
- [84] W.J. Moore, Grundlagen der Physikalischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin (1990).



- [85] O.V. Butov, K.M. Golant, A.L.Tomashuk, M.J.N. Van Stralen and A.H.E. Breuls, *Opt. Comm*, 213, (4-6), (2002), 301.
- [86] M. Dalibart, L. Servant, *Technique de l'ingénieur*, (2000), « Spectroscopie dans l'infrarouge ». p 2845
- [87] G. Orcel, J. Phalippou and L.L.Hench, *J. Non-Crystalline Solids*, 88, (1986), 114.
- [88] C.A. Capozzi, R.A. Condrate, L.D.Pye and P.R. Hapanowicz, *sepct.Lett.*26, (1993), 1335.
- [89] X. LI, *J. Chem.Soc.Faraday Trans.* 87, (1991), 3857.
- [90] C.A. Capozzi, R.A. Condrate, L.D. Pye and P.R. Hapanowicz, *Matter.Lett.*18, (1994), 349.
- [91] J.C.Bayly, V.B.Kartha and W.H. Stevens, *Infrared Phys.*3, (1963), 211.
- [92] N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberly, « Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy », Academic press, (1964).
- [93] P. Innocenzi, *Journal of Non-Crystalline solids*, 316, (2003), 309-319.
- [94] K. H. Wu, C.M. Chao, C.J. Yang, T.C. Chang, *Polymer Degradation and stability* 91, (2006), 2917-2923.
- [95] : Mathieu Feuillade, Thèse de Doctorat Université de Haute Alsace, (2005)
- [96] C. Hoarau, Thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, (1995).
- [97] M. Prassas, J. Phalippou, J. Zarzycki, XIII Science of Ceramics processing, L.L.Hench, D.R. Ulrich, eds. (1986), J. Wiley and sons, Chap.17, 156.
- [98] <http://infrared.als.lbl.gov/index.html>, Michael C. Martin. « A- Compilation of extra information about FTIR spectroscopy and IR materials ».
- [99] H.A. Benesi, A.C. Jones, *J. Phys. Chem.*, 63, (1959), 179.
- [100] J. B. Peri, *J. Phys* ;, 70(9), (1966), 2937.
- [101] M. Mennig, M. Zahnhausen, H. Schmidt, *Proc SPIE*, 3469, (1998), 68.
- [102] Frank Kahlenberg, Thèse De Doctorat, Würzburg (2004).
- [103] W. Groh, *Makromol. Chem.* 189, (1988), 2861-2874.
- [104] A. Rousseau, B. Boutevin, D. Bosc in *Proceedings of the First Plastic Optical Fibres and Application Conference, Paris, 1992*, IGI Europe, Boston MA, (1992), 33-37.
- [105] R.M. Blomquist, *US 2003/0055120 A1*. Corning Inc., Corning NY (US), (2003).

- [106] C. Zha, G. Atkins, *US 2002/0165339 A1*, (2002).
- [107] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, P. Coudray, J.M. Nedelecand, Y. Moreau, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 33, (2005), 241–248.
- [108] M. Oubaha, P. Etienne, S. Calas, R. Sempere, J.M. Nedelecand, Y. Moreau, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 351, (2005), 2122–2128.
- [109] J.M. Abadie, N.K. Chia, F. Boey, *J. Appl Polym. Sci.*, 86 (2002)1587
- [110] E.K. Kim, N.A. Stacey, B.J. Smith, M.D. Dickey, S.C. Johnson, B.C. Trinquie, and C.G. Willson, *J. Vac. Sci. Technol. B* 22 (1), Jan/Feb (2004), 131.
- [111] J.V. Crivello, U. Varlemann, *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, 33, (1995), 2473.
- [112] A. H. Boonstra and T.N.M. Bernards, *J. of Non-Crystalline solids* 105, (1998), 207-213.
- [113] J. Livage, C. Sanchez, *J. Non-Cryst. Solids*, 145, (1992), 11.
- [114] Sylvie CALAS, thèse de Doctorat, Université Montpellier 2, 1997.
- [115] H.Schmidt and B. Seiferling, *Mat. Res. Proc. Symp.*, 73, (1986), 739.
- [116] A. Charlesby, « Atomic Radiation polymers », Pergamon press, Oxford (1960).
- [117] A. Charlesby, *Radia. Phys. Chem.* 37, 5, (1991).
- [118]: A. Chapiro, « Radiation Chemistry of polymeric Systems », interscience, New York (1962).
- [119]: A. Singh, C.B. Saunders, J. W. Barnard, V. J. Lopata, W. Kremers, T. E. McDougall, M.Chung, M. Tateishi, *Radiat. Phys. Chem.* 48, (1996), 153.
- [120] C.B. Saunders, V.J. Lopata, W.Kremers, M.Chung , A. Singh, D.R. Kerluke, *Radiat. Physics.Chem.* 46, (1995), 991.
- [121] C.B. Saunders, A. Singh, V.J.Lopata, W.Kremers, M.Tateish, *ACS Symp. Ser.* 527, 305 (1993).
- [122] J. V. Crivello, T.C. Walton, R. Malik, *Chem. Mater*, 9, (1997), 1273-1284
- [123] Gang Sui, Zuo-Guang Zhang, Chang-Qi Chen, Wei-Hong Zhong, *Materials Chemistry and Physics*, 78, (2002), 349-357.

## **LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX**

## Liste des figures

Figure 1: Guide d'onde plan (ou 2D)	6
Figure 2 : Différentes structures de guides 3D	6
Figure 3 : Schéma du guide avec les systèmes de coordonnées cartésiennes (0, x, y, z) et cylindriques (0, r, $\phi$ , z)	7
Figure 4 : Guide monomode	10
Figure 5 : Guide d'onde à saut d'indice	11
Figure 6 : Guide d'onde à gradient d'indice	11
Figure 7 : Différentes sources de perte d'un guide d'onde 3D [3]	12
Figure 8 : Atténuation des fibres optiques de silice [6]	13
Figure 9 : Utilisation de réseaux de diffraction en optique intégrée : a) filtre réflecteur, b) filtre de longueur d'onde	15
Figure 10 : Type de transition : (a) Direct : semiconducteur ayant le minimum d'énergie de la bande de conduction et le maximum d'énergie de la bande de valence pour la même valeur de k, constante de propagation de la fonction d'onde de l'électron) (b) Indirect	16
Figure 11 : Schéma d'un guide type arête réalisé sur un substrat de GaAs	17
Figure 12 : sections transverses de guides d'ondes 3D de silicium sur silice	17
Figure 13 : procédé de fabrication d'un guide d'onde par échange ionique [3]	19
Figure 14 : procédé d'élaboration des guides d'onde polymères [3].	21
Figure 15 : Copolymère	24
Figure 16 : nanocomposite particulaire	25
Figure 17 : précurseur hybride	25
Figure 18 : temps de gélification Tg en fonction de la concentration en HCl d'un mélange TEOS/ethanol/eau (1: 4: 2) pour différentes concentrations d'HF [35].	30
Figure 19 : Photoamorceurs cationiques	33
Figure 20 : Photolyse du photoamorceur.	33
Figure 21 : influence de l'anion sur les paramètres de polymérisation cationique du (DVE-3) [41].	34

Figure 22 : formule chimique de l'Irgacure 250 ®	34
Figure 23 : Spectres d'absorption de l'irgacure 250	35
Figure 24: Formule développée du Darocur ITX	36
Figure 25 : Spectres d'absorption du DAROCUR ITX.	36
Figure 26 : Profils de polymérisation de différents types de résines photopolymérisable en fonction de temps de polymérisation [38].	39
Figure 27 : Formule développée du EETMOS	40
Figure 28 : polymérisation par voie cationique d'un composé époxyde	40
Figure 29 : Dépôt par dip-coating	42
Figure 30 : Aspect physique de dépôt par dip coating	43
Figure 31 : Principe du dépôt par spin-coating	45
Figure 32: principe de fabrication des guides canaux	46
Figure 33 : Déplacement des pics selon l'entourage du noyau de silicium.	48
Figure 34 : Indice de réfraction d'une couche hybride (GPTMS-TEOS) en fonction du pourcentage de GPTMS [60]	50
Figure 35 : Dispersion d'indice pour une fibre de silice [85]	51
Figure 36 : Contributions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles à l'énergie d'une molécule [86].	52
Figure 37 : courbe des potentiels harmonique et anharmonique d'une molécule [86].	54
Figure 38 : Mode de vibrations : du groupement CH <sub>2</sub> [86].	57
Figure 39: Formule développée du : EETMOS	62
Figure 40 : Spectre <sup>29</sup> Si-RMN du EETMOS pur	63
Figure 41: Spectre moyen infrarouge du EETMOS pur.	64
Figure 42: Spectre proche infrarouge du EETMOS pur.	65
Figure 43 : Décomposition de la zone 6451-7633 cm <sup>-1</sup> du spectre IR du EETMOS pur	66
Figure 44: Protocoles de synthèse : a) des sols A et B      b): des sols C et D	68
Figure 45: Spectres <sup>29</sup> Si-NMR des sols A (pH=1,6) et B (pH=7) sols.	70

Figure 46 : Spectres $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol A en fonction de la durée d'agitation.	71
Figure 47 : Spectres $^{29}\text{Si}$ -RMN des sols A (R=3) et C (R=10) après 6 jours d'agitation	72
Figure 48: Spectres $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol C après 2 jours et 6 jours d'agitation	73
Figure 49: Spectres $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol C après ajout de NaOH et $\text{NH}_4\text{OH}$	
a) 63,1 % de NaOH massique par rapport au EETMOS	
b) 6,31 % de NaOH massique par rapport au EETMOS	
c) 0,31 % de NaOH massique par rapport au EETMOS	
d) 0,31 % de $\text{NH}_4\text{OH}$ massique par rapport au EETMOS.	74
Figure 50 : Spectre $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol D après ajout de HF pour des concentrations :	
a) 0,32% massique par rapport au EETMOS	
b) 4,05 % massique par rapport au EETMOS	
c) 8,1 % massique par rapport au EETMOS	75
Figure 51 : Spectres $^{29}\text{Si}$ -RMN du Sol D : a) 8 jours d'hydrolyse b) 6 jours de conservation	76
Figure 52 : Spectres $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol A (R=3) a) sans photoamorceur b) avec photoamorceur	78
Figure 53: Spectres $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol D (R=10 + HF) sans (a) et avec (b) ajout de photoamorceur.	78
Figure 54: Spectres $^{13}\text{C}$ -RMN : a) sans (a) et avec (b) ajout de photoamorceur	79
Figure 55 : Photo MEB d'un guide d'onde écrit sur une couche avec 0,31 % massique de $\text{NH}_4\text{OH}$	80
Figure 56 : Photo MEB d'un guide d'onde écrit sur une couche avec 0,32 % HF	80
Figure 57 : Courbes ATG du sol $\text{D}_{0,32\% \text{HF}}$ sans et avec ajout de photoamorceur	81
Figure 58: Spectres proche infrarouge du EETMOS pur et du sol $\text{D}_{0,32\% \text{HF}}$	82
Figure 59 : Spectres d'absorption proche infrarouge du sol D pour 0,32 % HF et 4,05 % HF.	83
Figure 60 : Montage expérimental d'évaporation sous vide	84
Figure 61: Spectre $^{29}\text{Si}$ -RMN du sol $\text{D}_{0,32\% \text{HF}}$ a) avant évaporation des solvants b) après évaporation des solvants.	85
Figure 62 : Spectre proche infrarouge du sol $\text{D}_{0,32\% \text{HF}}$ avant et après évaporation du solvant.	86
Figure 63: spectre moyen infrarouge du sol $\text{D}_{0,32\% \text{HF}}$ avant et après insolation	89

Figure 64: Décomposition de la zone 830-970 $\text{cm}^{-1}$ du film avant insolation.	90
Figure 65: Décomposition de la zone 830-970 $\text{cm}^{-1}$ du film après insolation	90
Figure 66: spectre moyen Infrarouge du matériau après traitement thermique à 100°C	93
Figure 67: spectre moyen Infrarouge du matériau après traitement thermique à 110°C	93
Figure 68: Spectre moyen Infrarouge du matériau après traitement thermique à 120 °C	94
Figure 69: Spectres MIR de la zone 830-950 $\text{cm}^{-1}$ des échantillons $E_i$ et $E_{ev}$ .	95
Figure 70 : Décomposition de la zone 830-950 $\text{cm}^{-1}$ de l'échantillon $E_i$	96
Figure 71 : Décomposition de la zone 830-950 $\text{cm}^{-1}$ de l'échantillon $E_{es}$	96
Figure 72: Evolution de l'indice de réfraction de la couche guidante en fonction de la durée du traitement thermique à 110°C.	97
Figure 73 : Structure d'un guide enterré	99
Figure 74: Epaisseur de la couche GPTMS /TEOS en fonction du pourcentage massique de TEOS.	100
Figure 75 : Indice de réfraction d'une couche en fonction du pourcentage massique de TEOS	100
Figure 76: Description du banc d'écriture laser	102
Figure 77 : Image prise en surface au microscope optique des guides droits	103
Figure 78: Sections des guides droits pour différents temps de séchage du matériau à 80°C	103
Figure 79 : Mesure de pertes d'un guide droit à $\lambda = 1,31 \mu\text{m}$ élaboré à partir du sol concentré pour un écart d'indice de 14 millièmes, par la méthode de « cut-back »	105
Figure 80: Spectre d'absorption dans un guide d'onde 3D élaboré à partir du sol $D_{0,32\%HF}$ .	106
Figure 81: Topographie d'un diviseur en Y	108
Figure 82: Vue au microscope optique d'un diviseur par 2	109
Figure 83 : Photo des sorties d'un diviseur par 2, pour $\lambda=1,31 \mu\text{m}$	109
Figure 84 : Vues au microscope optique d'un diviseur par 4	109
Figure 85: Couplage entre deux guides rectilignes.	110
Figure 86: Images vues en surface et en section au microscope optique d'un coupleur directionnel.	111

Figure 87: Procédure de polymérisation de la fonction époxyde par Electron Beam [42]. \_ 112

Figure 88: Guides obtenus par Electron Beam a) Section du guide b) Surface des guides droits de l'ordre de 210 nm. \_\_\_\_\_ 113

### **Liste des Tableaux**

Tableau I : Classification structurale des matériaux hybrides organiques-inorganiques \_\_\_\_ 24

Tableau II : Déplacements chimiques des monomères et oligomères formés lors de l'hydrolyse et la condensation du MAPTMS [24]. \_\_\_\_\_ 49

Tableau III : Bandes caractéristiques de groupements observés dans plusieurs matériaux hybrides (moyen infrarouge) \_\_\_\_\_ 59

Tableau IV : Bandes d'absorption des vibrations harmoniques et combinaisons de plusieurs groupements chimiques dans le proche infrarouge. \_\_\_\_\_ 59

Tableau V: Principales bandes d'absorptions caractéristiques dans le moyen infrarouge du EETMOS pur. \_\_\_\_\_ 64

Tableau VI: Principales bandes d'absorptions caractéristiques dans le proche infrarouge du précurseur pur. \_\_\_\_\_ 65

Tableau VII: Attributions des vibrations du spectre décomposé dans la région 6451-7633  $\text{cm}^{-1}$  du EETMOS pur[62,101] \_\_\_\_\_ 67

Tableau VIII: Déplacements chimiques des monomères et oligomères formés lors de l'hydrolyse du EETMOS \_\_\_\_\_ 70

Tableau IX : concentrations des espèces pour 2 jours et 6 jours d'agitation du sol C \_\_\_\_\_ 73

Tableau X : Concentrations en espèces  $T^1$ ,  $T^2$  et  $T^3$  du sol D après 8 jours d'hydrolyse et 6 jours de conservation à 0°C \_\_\_\_\_ 77

Tableau XI: Attributions des bandes caractéristiques d'absorption dans la zone \_\_\_\_\_ 91





## Bibliographie de l'auteur

### Articles de revues internationales

- « Organic-inorganic materials for fabrication of integrated optical circuits ». **J. Jabbour**, S. Calas-Etienne, M. Smaïhi, S. Gatti, R.Kribich, G. Pille, Y. Moreau, P. Etienne. **Applied Surface Science (in press)**.
- « Structural study of EETMOS hydrolysis and polycondensation by <sup>29</sup>Si-NMR spectroscopy. Application to optical 3D waveguides. Fabrication ». **J. Jabbour**, S. Calas, M. Smaïhi, S Gatti, P. Etienne. Accepted in **Journal of Non-Crystalline solids**.
- « Characterization by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel material used for photonic devices fabrication ». **J. Jabbour**, S. Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, M.Myara, G.Pille, P. Etienne, Y. Moreau. Accepted in **Journal of Non-Crystalline solids**.
- « Characterization and Raman investigations on high-quality ZnO thin Films fabricated by reactive electron beam evaporation technique ». R. AL Asmar, J. P Atanas, M. Ajaka, Y. Zaatari, G. Ferblantier, J. L. Sauvajol, **J. Jabbour**, S. Juillaget, A. Foucaran. **Journal of Crystal Growth**, Volume 279, Pages 394-402, 1 June 2005.
- « Piezoelectric zinc oxide by electrostatic spray pyrolysis ». D. Zaouk, Y. Zaatari, R. Asmar and **J. Jabbour**. **Microelectronics Journal**, Volume 37, Issue 11, November 2006, Pages 1276-1279.
- « Photonic circuits writing using pulsed UV laser ». K.R. Kribich, S. Gatti, **J. Jabbour**, G. Pille, S. Calas, T. Mazingue, P. Etienne, R. Legros, Y. Moreau. **Physica Status Solidi C**, Volume 4, Issue 1, Date: January 2007, Pages: 104-107.

## Conférences internationales

- « New organic inorganic materials synthesized via sol gel process for photonic devices ». **J. Jabbour**, S. Calas, M. Smaïhi, S. Gatti, R. K. Kribich, G. Pille, P. Etienne, Y. Moreau. (**CSM5**, *Cinquième Colloque International sur la Science des Matériaux*), Beyrouth-Lebanon, 17-19 May 2006- **Best Oral Communication**.
- « Organic-inorganic materials for fabrication of integrated optical circuits». **J. Jabbour**, S. Gatti, G. Pille, Y. Moreau, S. Calas-Etienne, P. Etienne, M. Smaïhi. (**EMRS**, *European Materials Research Society, Symposium H*). Nice-France, 28-3 June 2006. **Best Poster Communication**.
- « Characterization by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel material used for photonic devices fabrication ». **J. Jabbour**, S. Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, M. Myara, G. Pille, P. Etienne, Y. Moreau. (XI international conference on the physics of Non Crystalline solids, Rhodes-Greece 28 Octobre-2 Novembre). **Poster Communication**.
- « From photonic components to optical network: an online simulation of a spectral CDMA system ». G. Pille, Y. Moreau, K. Kribich, **J. Jabbour**, S. Gatti and J. Galy. (**STREON**, *Simulation Tools for Research and Education in Optical Networks Symposium*), ENST, Ecole Nationale Supérieure des Télécommunications de Bretagne Brest-France, 27 Octobre 2005. (Proceeding- CD ROM).
- « Photonic circuits writing using pulsed UV laser”. K.R. Kribich, S. Gatti », **J. Jabbour**, G. Pille, S. Calas, T. Mazingue, P. Etienne, R. Legros, Y. Moreau. (**ISBLLED**, 6<sup>th</sup> International Symposium on Blue Laser and Light Emitting Diodes). Montpellier-France, 15
- « Chemical sensors based on optical sensitivity of metal oxide materials deposited on multimode interference couplers ». T. Mazingue, R.K. Kribich, **J. Jabbour**, S. Gatti, L. Escoubas, I Mihalescu, P. Etienne, Y. Moreau, F. Flory, *RomOpto 2006*, TMazingue\_RomOpto06.pdf, Sibiu (Romania), aug-2006.

## Conférences nationales

- « Etude, par Spectroscopie <sup>29</sup>Si-RMN, de l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur hybride organique-inorganique entrant dans la fabrication des couches pour l'optique guidée ». **J. Jabbour**, S. Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, M.Smaïhi, P. Etienne, Y. Moreau. (GDR 2922 MHOM, « La liaison entre sous-réseau organiques et inorganiques : quelle liaison pour quelle fonction », La Grande Motte (France-9-11 Mai). **Oral Communication**.
- « Caractérisations spectroscopiques d'un matériau hybride organique-inorganique synthétisé par procédé sol-gel pour la fabrication des circuits photoniques ». **J. Jabbour**, S. Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, G.Pille, P. Etienne, Y. Moreau. (**Matériaux 2006**, Dijon 13-17 November 2006). **Poster Communication**. (Proceeding-CD ROM).

- « Procédé d'écriture laser pulsé de matériaux photo-polymérisable élaborés par voie Sol-Gel pour la fabrication de circuits optiques intégrés ». S. Gatti, **J. Jabbour**, K. Kribich, G. Pille, R. Legros, Y. Moreau. (**JNRDM**, *Journées Nationales du Réseau Doctoral de Microélectronique*). Rennes-France, May 2006. (Proceeding).



---

**TITRE : Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique inorganique à base d'un époxyxilane : Application à la réalisation de circuits photoniques**

---

**RESUME :** Les matériaux hybrides organiques-inorganiques sont largement utilisés en optique intégrée. La réalisation de circuits photoniques sur ce type de matériaux est faite en créant une polymérisation de la partie organique, notamment par écriture laser. La partie inorganique permettant de former le réseau minéral est synthétisée par hydrolyse et condensation (procédé sol-gel). Des travaux antérieurs ont montré l'efficacité d'une composition basée sur un mélange de Methacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS) et de propoxyde de Zirconium. La polymérisation de la partie organique du MAPTMS est de type radicalaire. Son principal inconvénient est son inhibition en présence d'oxygène.

L'objectif principal de ce travail est donc de pallier à cet inconvénient par le développement d'une nouvelle génération de matériaux hybrides photopolymérisables. Notre choix s'est porté sur un matériau hybride dont la polymérisation de la partie organique se fait non plus par voie radicalaire mais par voie cationique. Ce type de matériau possède l'avantage supplémentaire d'une plus grande simplicité de synthèse et donc d'une meilleure reproductibilité des propriétés finales. Le précurseur choisi est le 2-(3,4 époxy cyclohexylethyltriméthoxysilane) ou EETMOS. Il possède un groupement de type epoxy connu pour permettre une meilleure adhérence sur de nombreux substrats (silicium, verre, plastique...).

Parallèlement, nous avons cherché à améliorer la résolution de l'écriture laser dans la conception des circuits. Pour cela, nous avons diminué la longueur d'onde du laser utilisé de 365 à 262 nm. Ceci nous a conduit au choix d'un amorceur spécifique de polymérisation.

Le travail est centré sur l'étude des performances du matériau dans le proche Infrarouge et particulièrement dans les fenêtres optiques des télécommunications (1,3 et 1,55  $\mu\text{m}$ ). La transmission optique autour de ces longueurs d'onde est limitée par les groupements OH créés durant la synthèse du matériau et dont la conséquence est d'engendrer une atténuation de l'intensité du rayonnement lors de la propagation de la lumière dans le matériau. Afin d'optimiser le matériau, une étude structurale a été réalisée depuis la synthèse du sol jusqu'à l'obtention des dépôts et enfin l'intégration du matériau dans une structure guidante.

---

**MOTS-CLES :** Matériau hybride organique-inorganique, polymérisation cationique, procédé sol-gel, optique intégrée.

---

**TITLE: Synthesis and characterization of an organic-inorganic hybrid material based on epoxyxilane: Applications to photonic devices fabrication**

---

**ABSTRACT :** In the last few years, hybrid organic-inorganic materials were particularly attractive materials for integrated optics circuits fabrication. An inorganic network is synthesized by sol-gel process at ambient pressure and temperature. The organic network is performed by UV photopolymerisation process using an appropriate photoinitiator. The more advanced and industrialised material is based on a mixture of 3-(triméthoxysilyl)propylmethacrylate (MAPTMS) and Zirconate propoxide chelated by methacrylic acid. For this kind of materials, the polymerization of the organic network is based on free radical curing under UV laser exposure. This type of polymerization has some disadvantages, in particular to be inhibited by oxygen. The main objective of this work is to remove this difficulty by developing a new generation of hybrid materials. We chose the [2-(3,4 époxy cyclohexylethyltriméthoxysilane)] (EETMOS) as precursor. In this case, the organic polymerization is on a cationic way. The main advantage of cationic polymerization is its ability to allow cure reaction even in presence of oxygen. We chose cycloaliphatic compounds because of their well known high polymerization rates. Moreover, the synthesis is simplified allowing better reproducibility.

In the same way, we tried to improve laser writing resolution by using a wavelength of 262 nm which requires the choice of an appropriate photoinitiator.

The work is based on the study of the material in near infrared (especially 1.3 and 1.55  $\mu\text{m}$ , telecommunications wavelengths). In these spectral windows, the OH groups, originating from synthesis, compete with propagation of the light by absorption process. To improve the material, a structural study is performed from the sol synthesis to the complete structure elaboration.

---

**KEY WORDS :** Organic-inorganic hybrid material, cationic polymerization, sol-gel process, photonic devices.

---