



HAL
open science

Matériaux et technologies de photoinscription de guides optiques en polymère

Imane Assaïd

► **To cite this version:**

Imane Assaïd. Matériaux et technologies de photoinscription de guides optiques en polymère. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Rennes 1, 2004. Français. NNT: . tel-00487215

HAL Id: tel-00487215

<https://theses.hal.science/tel-00487215v1>

Submitted on 28 May 2010

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.

N° d'ordre :

THÈSE

Présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES I

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Rennes I

Mention : PHYSIQUE

Par

Imane ASSAID

EQUIPE D'ACCUEIL : CCLO
(CENTRE COMMUN LANNIONNAIS D'OPTIQUE)
LABORATOIRE D'OPTRONIQUE (ENSSAT) & DEPARTEMENT D'OPTIQUE (ENST-BRETAGNE)

ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE

MATÉRIAUX ET TECHNOLOGIES DE PHOTOINSCRIPTION DE GUIDES OPTIQUES EN POLYMÈRE

Soutenue le 09 décembre 2004 à l'ENSSAT devant la commission d'examen

MEMBRES DU JURY :

<i>Président du jury :</i>	<i>Christian Boisrobert</i>	<i>Professeur à l'Université de Nantes</i>
<i>Rapporteurs :</i>	<i>Gérard Froyer</i>	<i>Professeur à l'Université de Nantes</i>
	<i>André Moliton</i>	<i>Professeur à l'Université de Limoges</i>
<i>Examineurs :</i>	<i>Dominique Hamoir</i>	<i>Multitel-MONS Belgique</i>
	<i>Isabelle Hardy</i>	<i>Docteur à l'ENST de Bretagne</i>
	<i>Dominique Bosc</i>	<i>IGR-HDR à l'Université de Rennes 1</i>

Directeur de thèse : *Dominique Bosc*

Co-encadrant : *Isabelle Hardy*

Ce travail de thèse correspond au projet « MATEPHO » financé par la région Bretagne. Il a pu se dérouler grâce aussi au programme scientifique du Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS) « FOTON », qui est soutenu par les partenaires : Conseil Régional, Conseil Général des Côtes d'Armor, Communauté de Commune Lannion-Trégor, FEDER, et l'Etat.

Projet MATEPHO



Partenaires du programme GIS FOTON



Équipement cofinancé par le
Fonds Européen de Développement Régional



REMERCIEMENTS

Ces travaux ont été réalisés au Centre Commun Lannionnais d'Optique, qui est rattaché au Laboratoire d'Optronique de l'ENSSAT et au Département d'Optique de l'ENST de Bretagne dans l'UMR CNRS 6082 FOTON.

En premier lieu, je tiens à remercier Mr. Joël Crestel, directeur de l'école ENSSAT de Lannion, ainsi que le Pr. Jean-Claude Simon, Directeur du laboratoire d'Optronique de l'ENSSAT, pour m'avoir accepté au sein de l'Ecole et du laboratoire.

J'exprime ma gratitude à la Région Bretagne et aux partenaires du GIS FOTON qui ont permis par leurs soutiens le déroulement de cette thèse.

Je remercie vivement Mr. Dominique Bosc, Ingénieur-HDR, responsable du CCLO, pour avoir accepté la responsabilité de ces travaux, mais aussi pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de ces trois années, pour me conseiller, me guider, et m'encourager.

Je désire exprimer toute ma reconnaissance à Mme. Isabelle Hardy, Enseignant-chercheur à l'ENST Bretagne, qui a suivi de près cette étude, pour son implication et ses conseils avisés.

Je tiens également à remercier Mr. Gérard Froyer, Professeur à l'université de Nantes, et Mr. André Moliton, Professeur à l'université de Limoges, pour avoir accepté de faire partie de ce jury de thèse. Je tiens à ajouter que je suis très honorée de l'intérêt qu'ils portent à ces travaux et je leur témoigne toute ma gratitude en acceptant d'être rapporteur pour cette thèse.

Que Mr. Christian Boisrobert, Professeur à l'Université de Nantes, et Mr. Dominique Hamoir de Multitel-Mons Belgique, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de participer au Jury et d'examiner ce travail.

Merci à tous les membres du CCLO et plus particulièrement à Thomas Batté, Philippe Grosso, Michel Guillou, Robert Madec, Séverine Haesaert, et Azar Maalouf, Philippe Rochard qui ont contribué au bon déroulement de cette étude et qui ont apporté, chaque jour, beaucoup de joie et de bonne humeur au sein de cette équipe.

Merci à tous, de m'avoir aidé, soutenu et permis de présenter ces travaux de recherche qui ne sont que la partie émergente d'un long travail d'équipe.

Je remercie Jean-Adrien Guezou pour l'aide qu'il m'a apporté sur le plan informatique. Je remercie également Frédéric Guezou pour son soutien, ses conseils et son aide précieuse.

Enfin, je dédie ce manuscrit à mes parents et à ma famille sans qui rien de tout cela n'aurait été possible.

Merci à tous.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
1. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA REALISATION DE GUIDES OPTIQUES POLYMERES.....	3
1.1. Introduction :.....	3
1.2. Rappels d'optique intégrée :.....	3
1.2.1. Description :.....	3
1.2.2. Mécanisme de guidage :.....	4
1.2.3. Différents types de guides optiques :.....	5
1.2.4. Atténuations optiques :.....	7
1.2.5. Composants optiques :	14
1.3. Réalisation de guides optiques en polymères :.....	16
1.3.1. Méthodes conventionnelles non photoinscriptibles :.....	16
1.3.2. Matériaux de photoinscription :	26
1.4. Bilan bibliographique et orientation de la recherche :.....	41
1.4.1. Choix des technologies :	43
1.4.2. Cahier des charges :	44
2. RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE CHIMIQUE D'UN MATERIAU ORGANIQUE ET SES PROPRIETES REFRACTIVES.....	46
2.1. Introduction :.....	46
2.2. Propriétés réfractives d'un matériau organique :.....	46
2.2.1. Facteurs indépendants du matériau :.....	46
2.2.2. Facteurs dépendants du matériau :	47
2.3. Indice de réfraction dans des matériaux à base de polymères :.....	58
2.3.1. Polymères organiques :	58
2.3.2. Nanocomposites à matrice polymère :	59
2.4. Limites théoriques de la variation photoinduite de l'indice de réfraction :.....	59
2.4.1. Effets photochromiques :	60
2.4.2. Effets de densité :.....	62
2.5. Conclusions et choix de polymères pour la photoinscription des guides optiques :.....	63
2.5.1. Polymère intrinsèquement photosensible : le PVCi.....	64
2.5.2. Polymères dopés photosensibles :.....	67
3. ETUDE DE LA PHOTOSENSIBILITE DU POLY(VINYLCINNAMATE) (PVCi) POUR LA REALISATION DES GUIDES OPTIQUES MONOMODES.....	68
3.1. Introduction :.....	68
3.2. Technologie et caractérisations :.....	68
3.2.1. Matériaux mis en jeu :	68

3.2.2.	Mise en forme des matériaux :.....	69
3.2.3.	Méthodes de caractérisations physico-chimiques :	77
3.3.	Etude de la variation photo-induite de l'indice de réfraction :	83
3.3.1.	Photo-réticulation du PVCi :.....	83
3.3.2.	Absorption et photoblanchiment du PVCi :.....	85
3.3.3.	Variation de l'indice de réfraction :.....	91
3.3.4.	Analyse des effets antagonistes à la diminution d'indice de réfraction :	95
3.4.	Optimisation de la photosensibilité du PVCi :	99
3.4.1.	Analyse du spectre d'irradiation du PVCi :	99
3.4.2.	Optimisation du spectre d'excitation du PVCi :	102
3.4.3.	Impact sur le contraste photoinduit :.....	105
3.4.4.	Phénomène de compaction :	107
3.4.5.	Dispersion chromatique de l'indice réfraction :.....	108
3.4.6.	Influence de la température lors de l'insolation sur la réticulation de PVCi :	109
3.4.7.	Etude du spectre d'irradiation de PVCi :.....	112
3.5.	Sensibilisation de la photo-réaction du groupe cinnamoyle :.....	120
3.5.1.	Méthodes de photosensibilisation :.....	120
3.5.2.	Sensibilisation du poly(vinylcinnamate) :.....	121
3.6.	Conclusions et perspectives :	127
4.	<i>PHOTOINSCRIPTION DE GUIDES OPTIQUES EN POLY(VINYLCINNAMATE)</i>	
	<i>(PVCi)</i>.....	128
4.1.	Introduction :.....	128
4.2.	Technologie utilisée pour la réalisation de guides optiques en PVCi :.....	128
4.3.	Structures des guides optiques :.....	130
4.3.1.	Couche tampon inférieure :.....	130
4.3.2.	Couche guidante :	131
4.3.3.	Couche tampon supérieure :.....	132
4.4.	Préparation des structures guidantes pour caractérisations optiques :	137
4.4.1.	Sciage :.....	137
4.4.2.	Clivage :	138
4.5.	Propriétés optiques de films et de guides photoinscrits en PVCi :.....	144
4.5.1.	Atténuations du PVCi dans le proche infrarouge :	144
4.5.2.	Mesure des pertes, par couplage par prisme :.....	145
4.5.3.	Mesure des pertes, dans les guides photoinscrits en PVCi :	147
4.5.4.	Mesure des pertes, dans le PVCi en lumière polarisée :	149
4.5.5.	Stabilité du contraste d'indice en PVCi :.....	149
4.5.6.	Biréfringence du PVCi :.....	150
4.5.7.	Coefficient thermo-optique du PVCi :	151
4.6.	Conclusion :	152
5.	<i>PHOTOPOLYMERISATION SELECTIVE</i>.....	154
5.1.	Introduction :.....	154
5.2.	Principe de la photopolymérisation sélective :.....	154
5.3.	Polymères et monomères choisis pour cette technologie :.....	156
5.3.1.	Procédé négatif :	156
5.3.2.	Procédé positif :	156
5.3.3.	Simulations numériques du contraste d'indice dans le rouge :	157

5.4. Etude de la compatibilité optique des films :	158
5.4.1. Procédé négatif :	159
5.4.2. Procédé positif :	161
5.4.3. Synthèse de nouveaux copolymères :.....	161
5.5. Conclusion et perspectives :	163
CONCLUSION GENERALE.....	165
BIBLIOGRAPHIE.....	167
PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE CETTE THESE.....	172
6. ANNEXES.....	173
6.1. ANNEXE 1 : Les différents modes de propagation	173
6.2. ANNEXE 2 : Terminologie concernant les bandes d'absorption électronique.....	174
6.3. ANNEXE 3: Molécules modèles pour l'estimation de la variation d'indice produite par perte de conjugaison électronique [117].....	175
6.4. ANNEXE 4 : Principe d'un spectrophotomètre UV à double faisceau.....	176
6.5. ANNEXE 5 : Principe d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	177
GLOSSAIRE DES MOLECULES.....	179

Liste des Figures

Figure 1 : Structure d'un guide optique.....	4
Figure 2 : Réalisation de guides en optique intégrée.....	4
Figure 3 : Propagation en zigzag d'un rayon lumineux dans le cœur d'une fibre ou d'un guide plan (n_c est l'indice du cœur et n_g est l'indice de la gaine).....	5
Figure 4 : Représentation schématique des ellipsoïdes de l'indice de réfraction. Ces ellipsoïdes sont pratiquement des sphères lorsque l'indice ne varie pas avec la polarisation.....	7
Figure 5 : Attribution des harmoniques de la vibration d'élongation de C-H (ν) et des combinaisons avec la vibration de déformation de C-H (δ) pour le PMMA [2].....	10
Figure 6 : Pertes optiques du P(MMA-D8) dans le proche infrarouge (NIR).....	12
Figure 7 : Photographies de PHASAR (PHASe ARray) constitués d'un (ou plusieurs) guide en entrée et N guides en sortie, d'un réseau de guides déphasant entre 2 coupleurs en étoile, le deuxième coupleur focalise chaque λ sur chaque guide de sortie.....	15
Figure 8 : Aiguilleur optique 1x8, en polyimide fluoré.....	16
Figure 9 : Procédé de réalisation de guides optiques en polymères par photolithographie indirecte.....	17
Figure 10 : Photo d'un guide en « ridge » en polyarylène éther FST-FPAEK micro-usiné par un laser excimère.....	21
Figure 11 : Procédé de réalisation de guides optiques polymères, par photolithographie directe.....	22
Figure 12 : (a) Réalisation de guides optiques en polymère par implantation ionique (H^+ ou He^+). (b), (c) : exemples de structures en PMMA implantées par faisceau de protons (H^+) à 2 MeV.....	24
Figure 13 : Réalisation de guides optiques par moulage.....	25
Figure 14 : Photoinscription de guides optiques dans un polymère intrinsèquement photosensible.....	27
Figure 15 : Propagation de la lumière dans un guide en courbure, de 500 μm de large, photoinscrit dans le PVCi.....	27
Figure 16 : Structure moléculaire du copolyimide 6FDA/BTBz-co-PDAc/BTBz et cinétique de photo-blanchiment de sa bande d'absorption ($e = 0,5 \mu\text{m}$) sous irradiation UV.....	28
Figure 17 : Indice de réfraction, à 1060 nm, d'un film de polydiacétylène-3BCMU de 3,5 μm	29
Figure 18 : Différentes configurations de composants photoinscrits ; a : coupleur directionnel ; c : branche sous forme Y d'un interféromètre Mach-Zehnder.....	32
Figure 19 : Technologie de fabrication de guides optiques par photopolymérisation sélective.....	33
Figure 20 : Orbitales moléculaires du système énone comparées à celles des chromophores considérés seuls.....	49
Figure 21 : Dispersion chromatique de la variation normalisée de l'indice (n_0 théorique), après dimérisation, de l'antracène et de divers composés photochromiques (ANNEXE 3).....	60
Figure 22 : Analyse du PVCi brut et purifié, par GPC [136].....	70
Figure 23 : Photographies de motifs réalisés dans la résine photosensible négative (PVCi), après irradiation UV et développement : a) Image de PVCi contenant 5% de OH et b) Image de PVCi contenant 14% de OH [136].....	71
Figure 24 : Schéma de principe du dépôt de couches minces en polymères par centrifugation (spin-coating).....	74
Figure 25 : Etude, sur l'épaisseur des films de PVCi, de : a) l'effet de la concentration de la solution à vitesse constante ($V = 1500 \text{ tr/min}$) ; b) l'effet de la vitesse de rotation de la tournette à concentration constante ($C = 230 \text{ g/L}$).....	76
Figure 26 : a) Diagramme énergétique réunissant des niveaux de rotation, de vibration et de transitions électroniques d'une même molécule ; b) Représentation schématique d'une transition électronique.....	78
Figure 27 : Etude de l'absorption du PVCi, à différentes longueurs d'onde, en fonction de l'épaisseur de la couche déposée.....	79
Figure 28 : Principe de la mesure de l'épaisseur d'un dépôt sur un substrat par interférométrie.....	79
Figure 29 : Spectre d'interférométrie d'un film de PVCi.....	80
Figure 30 : a)- Schéma de principe du couplage par prisme ; b)- Représentation schématique de l'intensité du rayon réfléchi à la base du prisme, en fonction de l'angle θ_p	82
Figure 31 : Spectres d'émission des lampes de mercure (normalisés à 312 nm) et d'absorption de PVCi, avant irradiation UV.....	85
Figure 32 : Spectres d'absorption des 3 détecteurs UV ($\lambda = 254, 312$ et 365 nm).....	87
Figure 33 : Mesure de la puissance des deux lampes UV avec trois capteurs ($\lambda = 254, 312$ et 365 nm).....	88
Figure 34 : Description du système d'insolation des films PVCi.....	88

Figure 35 : Cinétique de la diminution d'absorption d'un film de PVCi, de 0,5 μm , irradié avec le générateur 1.....	89
Figure 36 : Etude de la transformation de la double liaison C=C en simple liaison C-C, sur le groupe cinnamoyle, lors de l'insolation UV avec la lampe 1	90
Figure 37 : Contraste d'indice de réfraction, dans le rouge, d'une couche de PVCi de 5,5 μm	92
Figure 38 : Variation de l'indice de réfraction, dans le proche infrarouge ($\lambda = 1300$ et 1550 nm), sous irradiation UV, pour des films de PVCi de différentes épaisseurs	93
Figure 39 : Dispersion chromatique de l'indice de réfraction dans un film de PVCi ($e = 5$ μm), avant et après irradiation UV.....	94
Figure 40 : Diminution de l'épaisseur des films de PVCi sous irradiation UV ($e = 5$ μm)	96
Figure 41 : Spectre de la queue de bande d'absorption du PVCi ($e = 0,5$ μm), dans le visible, avant et après insolation UV	97
Figure 42 : Mise en évidence de l'endommagement du PVCi, au cours de l'insolation avec la lampe 1 .	98
Figure 43 : Cinétique de la disparition de la bande d'absorption de PVCi sous une longue exposition aux rayonnements UV de la lampe 1.....	99
Figure 44 : Spectres de transmission des filtres n°1 et 2.....	100
Figure 45 : Description du système d'insolation UV, à travers les filtres n°1 ou 2.....	100
Figure 46 : Etude de la variation d'indice de réfraction, dans des films de PVCi de 5 μm , insolés avec et sans filtre.....	101
Figure 47 : Mise en évidence de l'effet de filtre sur le contraste d'indice, à 1550 nm (films de PVCi de 5,5 μm).....	102
Figure 48 : Spectre de la lampe 1 normalisé à 312 nm sans filtre, avec les filtres 1 et 2.....	103
Figure 49 : Mise en évidence de la suppression des « espèces colorées » dans.....	103
Figure 50 : Influence de l'insolation à travers les filtres (1 et 2) sur la diminution des bandes caractéristiques des doubles liaisons C=C non aromatiques de PVCi et l'augmentation de celles des liaisons C-C.....	104
Figure 51 : Degré de conversion du groupe cinnamoyle, dans le PVCi, à la longueur d'onde maximale ($\lambda = 275$ nm), pour des insolations avec et sans filtre	105
Figure 52 : Comparaison du contraste photoinduit ($\lambda = 1550$ nm) dans un film de PVCi ($e = 4,5$ μm) irradié, sous la lampe 1 avec et sans filtres.....	106
Figure 53 : Contraste d'indice photoinduit, à 1550 nm, sous irradiation à travers le filtre 2	106
Figure 54 : Estimation de la compaction des films PVCi, de diverses épaisseurs, sous irradiation UV, à travers le filtre 2	107
Figure 55 : Comparaison de l'effet d'épaisseur sur le contraste photoinduit, à 1550 nm, en fonction du spectre d'irradiation	108
Figure 56 : Dispersion chromatique de l'indice de réfraction du PVCi, avant et après divers types d'insolation ($E_{\text{max}} = 40$ J/cm ²)	109
Figure 57 : Evolution de la température de la couche du PVCi lors de l'insolation sous la lampe 1, sans et avec filtres (1 et 2)	110
Figure 58 : Comparaison du contraste, à 1550 nm, photoinduit dans des films de PVCi ($e = 4,5$ μm), après 40 J/cm ² , en fonction de la température lors de l'irradiation	110
Figure 59 : Comparaison de la compaction des films de PVCi irradiés à 40 J/cm ² avec la température d'irradiation.....	111
Figure 60 : Système d'insolation UV avec la lampe 2 à travers le filtre 3	112
Figure 61 : Comparaison des spectres de transmission des filtres	112
Figure 62 : Spectre d'émission de la lampe 2, avec et sans le filtre 3.....	113
Figure 63 : Contraste d'indice, à 1550 nm, de films de PVCi ($e = 4,5$ μm) irradiés avec la lampe 2 (avec et sans filtre)	114
Figure 64 : Comparaison des deux systèmes d'insolation (lampe 1 avec le filtre 2 et lampe 2 avec le filtre 3) vis-à-vis de la température de PVCi ($e = 4,5$ μm).....	115
Figure 65 : Les effets de la régulation thermique de l'échantillon, au cours de l'irradiation, avec la lampe 2 sur le contraste photoinduit, après 40 J/cm ²	115
Figure 66 : Comparaison des spectres des lampes 1 et 2 optimisés avec le spectre d'absorption de PVCi	116
Figure 67 : Spectres de transmission des filtres interférentiels passants à 300, 313, et 334 nm	117
Figure 68 : Contraste d'indice, à 1550 nm, obtenu dans des films de PVCi, de 4,5 μm , irradiés avec la lampe 1 munie de filtres interférentiels ($\lambda = 300, 313$ et 334 nm)	118
Figure 69 : Contraste d'indice, à 1550 nm, dans des films de PVCi, de 4,5 μm , irradiés sous la lampe 2 munie des filtres interférentiels ($\lambda = 300, 313$ et 334 nm).....	118

Figure 70 : Mise en évidence de la présence d'espèces colorées lors de l'insolation avec les lampes 1 et 2 munies du filtre interférentiel à 254 nm ($E_{max} = 600$ min).....	119
Figure 71 : Spectres d'absorption des différents photosensibilisateurs utilisés.....	122
Figure 72 : Variation positive de l'indice de réfraction, après 40 J/cm ² , dans des films de PMMA (e = 5 μm) contenant divers photosensibilisateurs.....	123
Figure 73 : Absorptions des films de PVCi (e = 0,5 μm) contenant divers pourcentages (en masse) de Darocure 1173, avant irradiation UV.....	125
Figure 74 : Spectres d'absorption des films de PVCi contenant différents pourcentages massiques de Darocure 1173, après insolation UV.....	125
Figure 75 : Contraste d'indice photoinduit, à 1550 nm, et compaction des films de PVCi (e = 5 μm) contenant diverses concentrations de Darocure 1173, après 40 J/cm ²	126
Figure 76 : Principe de la technique de photoinscription de guides optiques, en polymères photosensibles.....	128
Figure 77 : Exemple de masque utilisé pour la photoinscription de guides optiques en PVCi.....	129
Figure 78 : Vue au microscope de guides photoinscrits (flèches), sur des sections de 5x5 μm ² , dans un film de PVCi.....	130
Figure 79 : Représentation schématique d'un guide photoinscrit en PVCi.....	131
Figure 80 : Photographies de guides photoinscrits en PVCi, non revêtus. a) : guides droits de section 5x5 μm ² et b) : coupleurs directionnels de section 5x5 μm ²	132
Figure 81 : Photographies de guides photoinscrits en PVCi, avec une couche de revêtement en PMMA ; a) vue générale des guides photoinscrits, après dépôt de PMMA et b) grossissement de la région comportant les « faux guides ».....	133
Figure 82 : Vue au microscope, après dépôt du superstrat, des guides photoinscrits en PVCi (de section 5x5 μm ²) : a) superstrat = PVAMA et b) superstrat = PVA.....	135
Figure 83 : Représentation schématique des structures guidantes, en PVCi, et de leur composition ...	136
Figure 84 : Vue au microscope de guides (PVCi) de section 5x5 μm ² , après dépôt du poly(CIS-co-MATRIFE) à 80-20% _m	136
Figure 85 : Clivage d'un cadran des guides réalisés sur un substrat.....	137
Figure 86 : Phénomène de décollement de la couche PVCi (vue de dessus), après sciage, face polymère, du silicium (caractéristiques du sciage : vitesse rotation = 2x10 ⁴ tr/min et vitesse d'avance = 1 mm/min).....	138
Figure 87 : Visualisation au microscope du décollement des guides, en face d'entrée, sur silicium, après clivage sur face dépolie.....	138
Figure 88 : Visualisation au microscope de l'état de surface de la tranche du silicium, après clivage sur face dépolie (face substrat).....	139
Figure 89 : Visualisation au microscope, des faces d'entrées clivées face polymère, sur un substrat de silicium, de 525 μm d'épaisseur.....	139
Figure 90 : Photographies de couches PVCi clivées face polymère, après nettoyage à l'alcool.....	140
Figure 91 : Représentation des liaisons chimiques qui se créent à la surface du substrat de silicium, grâce au promoteur d'adhérence HMDS.....	141
Figure 92 : Photographie d'une couche PVCi, clivée face polymère, après traitement plasma oxygène du silicium.....	143
Figure 93 : Comparaison des forces d'adhérences des couches PVCi, insolées et non, sur silicium, après divers traitements de surface.....	143
Figure 94 : Spectre d'atténuation de poly(vinylcinnamate), en solution, du visible au proche infrarouge.....	144
Figure 95 : Dispositif de couplage par prisme dans un film de PVCi.....	145
Figure 96 : Méthode de mesure de pertes, par couplage par prisme, sur une couche polymère, selon plusieurs lignes d'études.....	146
Figure 97 : Banc de caractérisation optique.....	147
Figure 98 : Champ proche en sortie de guide photoinscrit en PVCi (3x5 μm ²), sans adaptateur de mode [176].....	148
Figure 99 : Stabilité de l'indice de réfraction du PVCi, avant et après irradiation UV, dans le temps.....	149
Figure 100 : Stabilité, dans le temps, de l'indice de réfraction du PVCi (e = 5 μm), à 1550 nm, après irradiation partielle.....	150
Figure 101 : Biréfringence des couches PVCi en fonction de l'énergie d'irradiation UV.....	151
Figure 102 : Variation de l'indice de réfraction, avec la température, avant et après irradiation UV.....	152
Figure 103 : Principe de la photopolymérisation sélective : a) système négatif et b) système positif.....	155
Figure 104 : Simulations numériques du contraste d'indice photoinduit, dans le visible, par photopolymérisation sélective (système négatif).....	157

Figure 105 : Simulations numériques du contraste d'indice photoinduit, dans le visible, par photopolymérisation sélective, en système positif	158
Figure 106 : Représentation schématique du parcours optique d'un spectromètre à double faisceau ..	176
Figure 107 : Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier	177
Figure 108 : Interférogramme en sortie du détecteur.....	178

Liste des Schémas

Schéma 1 : Structure chimique de 6FDA/TFDB et PMDA/TFDB.....	19
Schéma 2 : Structures chimiques de FST-FPAEK (a) et de FHSE (b)	21
Schéma 3 : Structure chimique du copolymère (3 F-PEEK-.....	22
Schéma 4 : Mécanisme réactionnel de diazonaphtaquinone amorcé, par irradiation UV	23
Schéma 5 : Structure chimique de polyvinylphénylsilses-quioxane (PVSQ)	30
Schéma 6 : Structure chimique de polyTBFNBD	31
Schéma 7 : Photoisomérisation de polyuréthane photochromique à base de dithienyléthène.....	31
Schéma 8 : Photoréaction du polymère hybride photochromique étudié par [87].....	32
Schéma 9 : Structures chimiques de quelques exemples de photoamorceurs subissant une photofragmentation.....	36
Schéma 10 : Structures chimiques de quelques exemples de photoamorceurs subissant une excitation de l'état triplet.....	36
Schéma 11 : Réactions photochimiques du BDK et du benzyle	37
Schéma 12 : Photoréaction du PAZ dans le PMMA	38
Schéma 13 : Structures chimiques des dérivés de Norbornadiènes.....	39
Schéma 14 : Structures chimiques des composés mésoioniques	40
Schéma 15 : Différentes formes limites mettant en évidence le déplacement électronique dans un système conjugué.....	51
Schéma 16 : Structure chimique de benzène et de naphthalène.....	54
Schéma 17 : Polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle.....	55
Schéma 18 : Structure chimique du groupe latéral du Poly(vinylcinnamate) (PVCi).....	64
Schéma 19 : Structure chimique de trans-cinnamaldéhyde et l'hydrocinnamaldéhyde	65
Schéma 20 : Structure chimique du groupe latéral du poly(vinylcinnamate)	69
Schéma 21 : Synthèse de poly(vinylcinnamate)	69
Schéma 22 : Deux possibilités de réticulation de poly(vinylcinnamate)	84
Schéma 23 : Les différents isomères possibles dans le cas de cyclo-addition des chaînes de PVCi, sous irradiation UV	85
Schéma 24 : Structures chimiques de quelques exemples de polymères photosensibles	121

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Principaux facteurs d'atténuation	8
Tableau 2 : Vibrations harmoniques de C-D [5] (la fondamentale C-H étant à 3280 nm).....	10
Tableau 3 Vibrations harmoniques de O-H [10].....	11
Tableau 4 : Caractéristiques des guides réalisés par photopolymérisation sélective en système négatif	34
Tableau 5 : Variation photoinduite de l'indice de réfraction dans des films de PMMA contenant différentes concentrations de PAZ.....	38
Tableau 6 : Contraste d'indice, à 633 nm, des films de PMMA ($e = 4 \mu\text{m}$) contenant 5% _m des dérivés de norbornadiènes.....	39
Tableau 7 : Contraste d'indice, à 633 nm, des films de PMMA ($e = 3 \mu\text{m}$), contenant 5% _m de composés mésoïoniques	40
Tableau 8 : Comparaison des caractéristiques de guides en polymères réalisés par des techniques conventionnelles.....	41
Tableau 9 : Comparaison des propriétés optiques des polymères intrinsèquement photosensibles et des polymères dopés photosensibles ayant donné lieu à des guides	42
Tableau 10 : Absorption caractéristique de quelques composés insaturés en solution.....	50
Tableau 11 : Caractéristiques d'absorption de quelques alcènes conjugués.....	51
Tableau 12 : Réfraction molaire (R) de liaisons chimiques [109].....	53
Tableau 13 : Effet de la polymérisation du MMA et du styrène sur la réfraction molaire, sur la densité et sur l'indice de réfraction.....	54
Tableau 14 : Indice de réfraction de quelques exemples de polymères halogénés.....	58
Tableau 15 : Contraste d'indice de réfraction, calculé dans le visible, de matériaux photochromiques (ANNEXE 3), pour diverses variations normalisées d'indice de réfraction	61
Tableau 16 : Effet de la perte de la conjugaison électronique sur la réfraction molaire du poly(vinylcinnamate) et d'autres molécules modèles.....	65
Tableau 17 : Evaluation de la diminution de l'indice de PVCi suite au photoblanchiment de sa bande d'absorption	66
Tableau 18 : Résultats des analyses de 2 échantillons de PVCi : PVCi brut et PVCi purifié.....	72
Tableau 19 : Caractéristiques des solutions à 200 g/L, dans différents solvants organiques, et des dépôts de PVCi.....	75
Tableau 20 : Distribution des 4 isomères du cyclobutane, obtenus par photocycloaddition, en fonction de la température d'insolation UV	84
Tableau 21 : Présentation de quelques photosensibilisateurs du groupe I, provoquant une photofragmentation en radicaux libres.....	122
Tableau 22 : Influence de la nature de la couche inférieure sur l'adhérence du superstrat	133
Tableau 23 : Liste de polymères utilisés comme couche écran, entre le PMMA et les guides PVCi	134
Tableau 24 : Polymères superstrats utilisés pour revêtir les guides en PVCi.....	135
Tableau 25 : Mesures d'atténuations réalisées sur un film PVCi ($e = 5 \mu\text{m}$), filtré à 0,2 μm	146
Tableau 26 : Pertes optiques dans des guides PVCi, de différentes sections, (en dB/cm), à $\lambda = 1300$ et 1550 nm.....	147
Tableau 27 : Comparaison du diamètre du mode en entrée et en sortie des guides PVCi, à 1300 et 1550 nm	148
Tableau 28 : Indices de réfraction des matériaux constituant les matrices initiales, dans le procédé négatif.....	156
Tableau 29 : Indices de réfraction des matériaux constituant les matrices initiales, dans le procédé positif	157
Tableau 30 : Présentation des caractéristiques des films obtenus à partir des mélanges (PMMA/TCE + MATRIFE), à différentes concentrations.....	159
Tableau 31 : Caractérisations optiques préliminaires des films de polymères synthétisés obtenus à partir de solutions de poly(CI-co-MATRIFE), dissous dans le TCE, à 300 g/L.....	162
Tableau 32 : Influence de la concentration ($C = 200 \text{ g/L}$) sur la qualité des films déposés	162
Tableau 33 : Influence de la filtration sur la qualité des films.....	162
Tableau 34 : Propriétés des films réalisés à partir des mélanges de divers polymères.....	163

Liste des Equations

Équation 1.....	5
Équation 2.....	6
Équation 3.....	6
Équation 4.....	6
Équation 5.....	7
Équation 6.....	9
Équation 7.....	9
Équation 8.....	13
Équation 9.....	13
Équation 10.....	14
Équation 11.....	34
Équation 12.....	47
Équation 13.....	47
Équation 14.....	47
Équation 15.....	47
Équation 16.....	47
Équation 17.....	48
Équation 18.....	48
Équation 19.....	52
Équation 20.....	52
Équation 21.....	52
Équation 22.....	52
Équation 23.....	53
Équation 24.....	53
Équation 25.....	53
Équation 26.....	56
Équation 27.....	56
Équation 28.....	57
Équation 29.....	57
Équation 30.....	57
Équation 31.....	61
Équation 32.....	62
Équation 33.....	66
Équation 34.....	77
Équation 35.....	80
Équation 36.....	104
Équation 37.....	146

INTRODUCTION GENERALE

L'optique, par ses capacités et ses qualités, a d'ores et déjà supplanté toutes les autres technologies en transmission grande distance pour les télécommunications. La progression de celle-ci que ce soit pour assurer des débits plus importants ou bien pour se déployer vers les réseaux de distribution, au sens large, demande de pouvoir réaliser des fonctions et des combinaisons de fonctions de plus en plus complexes. Pour cela l'optique intégrée peut jouer pleinement son rôle, que ce soit pour des fonctions passives de routage ou pour des fonctions actives de traitement du signal optique. Parallèlement, étant donné les exigences de la miniaturisation en optique intégrée, comme d'ailleurs en optique spatiale, les études de couplage optique demeurent importantes.

Dans ce contexte, les travaux de cette thèse portent sur la mise au point de technologies légères d'optique intégrée. Il s'agit d'étudier la possibilité de photoinscrire des guides planaires dans des matériaux polymères. Le but est de simplifier le procédé de réalisation de circuits optiques en supprimant les étapes de gravure. L'objectif de cette étude réside dans l'obtention de contrastes d'indice suffisants entre le cœur et la gaine optique du guide avec de bonnes caractéristiques de transmission, dans le domaine spectral des télécommunications optiques (bandes O et C). L'étude consiste à essayer de chiffrer les potentialités de cette méthode et à l'optimiser pour que le contraste d'indice obtenu soit le plus élevé possible.

Les travaux de cette thèse ont principalement porté sur la mise au point de la technologie de photoinscription de guides optiques dans un polymère spécifiquement photosensible. Ensuite, la potentialité de systèmes types réseaux interpénétrés de polymères a été examinée afin de photoinduire une variation d'indice de réfraction.

Le déroulement de cette thèse, effectuée dans le Centre Commun Lannionnais d'Optique (CCLO) rattaché au Laboratoire d'Optronique de l'ENSSAT et au département d'Optique de l'ENST de Bretagne (CNRS-UMR 6082), a donc conduit à la parution de ce manuscrit, en cinq chapitres :

La propagation d'ondes électromagnétiques dans un guide optique plan ainsi que sa définition seront rappelées dans le premier chapitre. A cette occasion, les différents types de guides optiques planaires seront décrits. Puis, les différentes causes d'atténuations, dans ces composants, seront également exposées. Ensuite, les différentes technologies de mise en œuvre de guides optiques en polymères seront présentées. Un état de l'art des travaux réalisés ces dernières années en guides optiques polymères sera réalisé. Enfin, notre sujet de recherche sera présenté. Le choix de la technologie de réalisation ainsi que le choix des polymères seront exposés dans ce chapitre.

La compréhension de la variation d'indice de réfraction dans un matériau organique, sous irradiation UV, et sa relation avec sa structure chimique seront évoquées dans le chapitre 2.

Le troisième chapitre est consacré à la photosensibilité d'un polymère intrinsèquement photosensible, le poly(vinylcinnamate) (PVCi). La compréhension des phénomènes permettra d'établir des relations entre structure chimique et propriétés optiques. La variation d'indice de réfraction photoinduite observée, sous exposition UV, dans des films de PVCi démontrera la faisabilité de photoincrire des guides monomodes dans ce polymère. Une étude approfondie de son spectre d'excitation UV sera réalisée afin d'optimiser le contraste photoinduit dans le PVCi, aux longueurs d'onde des télécoms optiques.

La microstructure, la qualité de l'interface, l'homogénéité et la stabilité de l'indice et l'adhérence de la couche de polymère sur un substrat sont autant de paramètres qui conditionnent la performance d'un guide. La réalisation et l'évaluation des guides monomodes photoinscrits en poly(vinylcinnamate) seront décrites dans le quatrième chapitre.

Dans le but d'examiner la possibilité de réaliser des guides avec des réseaux interpénétrés de polymères, la compatibilité chimique de films réalisés à partir de mélanges de polymères sera étudiée. Ce sujet fera l'objet d'un cinquième chapitre et sera suivi de la conclusion dressant un bilan de ces travaux.

1. MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA REALISATION DE GUIDES OPTIQUES POLYMERES

1.1. Introduction :

Dans ce chapitre, après avoir rappelé quelques généralités sur l'optique intégrée et défini le principe d'un guide optique, un compte rendu des diverses technologies et matériaux, évoqués dans la littérature, sera réalisé afin d'établir une base de travail. A travers divers exemples, les travaux effectués sur les matériaux polymères seront présentés, en insistant sur les différentes techniques et les structures originales imaginées par les auteurs pour la réalisation des circuits optiques intégrés.

1.2. Rappels d'optique intégrée :

1.2.1. Description :

Dans le concept de l'optique intégrée, les guides optiques sont des systèmes diélectriques, servant à guider la lumière le long d'un axe uniforme.

Les guides optiques, analogues aux conducteurs métalliques des circuits électroniques, sont les éléments de base des circuits optiques [1]. Ils sont conçus pour l'intégration de différentes fonctions optiques sur une même plate-forme : multiplexage, démultiplexage, insertion et extraction, atténuation, modulation, régénération...

Les guides optiques sont des structures dans lesquelles des ondes électromagnétiques sont confinées et se propagent selon des conditions qui dépendent des dimensions, des indices de réfraction des couches déposées, ainsi que de la longueur d'onde utilisée.

Ils présentent trois différences importantes par rapport aux fibres optiques :

- Ils sont de section rectangulaire, pour des raisons de faisabilité ;
- Ils sont souvent dissymétriques ;
- Ils propagent la lumière sur une courte distance (quelques centimètres) comparée aux centaines de kilomètres, pour les fibres.

Les guides sont généralement réalisés sur un substrat de silicium, de silice ou encore de verre et sont composés d'un minimum de trois couches de matériaux superposées (Figure 1) :

- Une couche tampon inférieure (substrat optique) : cette couche permet d'éviter la diffusion du flux lumineux vers le substrat lorsque son indice est plus élevé que celui du cœur ;
- Une couche centrale appelée cœur : cette couche guidante permet la propagation du flux lumineux ;
- Une couche tampon supérieure (superstrat) : c'est une couche de recouvrement qui permet de confiner la lumière dans le cœur.

La couche centrale présente un indice de réfraction supérieur aux deux autres, afin d'obtenir un confinement optique dans le guide et éviter ainsi les phénomènes de réflexion, mais aussi de diffusion de la lumière transmise, dans les couches externes ($n_c > n_b \cong n_{sp}$).

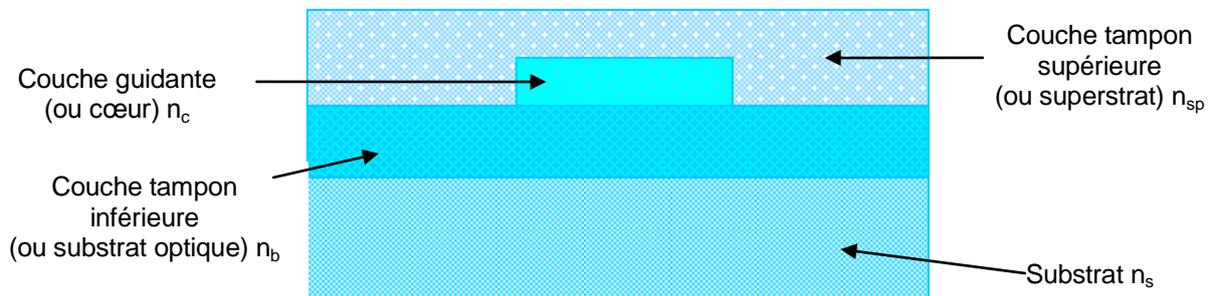


Figure 1 : Structure d'un guide optique

Dans la plupart des dispositifs, le guide est limité latéralement à une largeur « l », de l'ordre de quelques longueurs d'onde. Il existe différents types de guides, correspondant à divers procédés de fabrication (Figure 2) :

- a. Ruban en relief ;
- b. Guide induit par un ruban diélectrique déposé ou par une électrode (effet électro-optique) ;
- c. Ruban diffusé à la surface du substrat ;
- d. Ruban enterré dans le substrat.

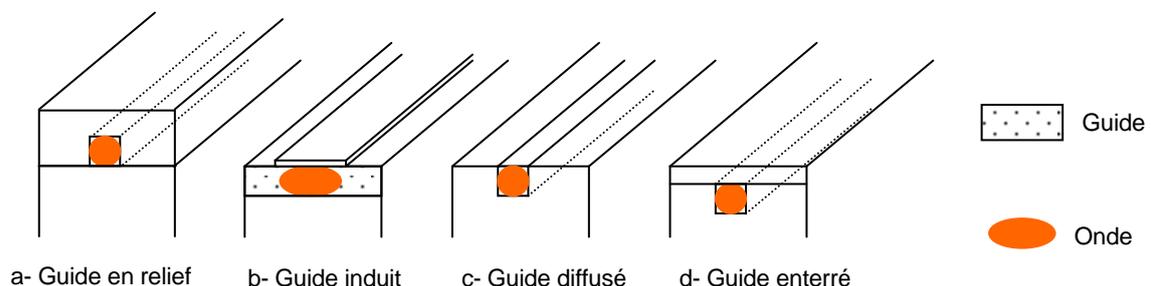


Figure 2 : Réalisation de guides en optique intégrée

1.2.2. Mécanisme de guidage :

Le guide peut s'étudier de façon simple lorsqu'il est latéralement infini. Les guides plans sont des guides planaires dont les dépôts seraient formés de couches planes infinies dans les directions transversales. Il ne faut pas confondre « guides plans » et « guides planaires » : le mot « planaire » vient de la technologie utilisée pour fabriquer ce type de guide. Il est à noter que ces guides plans sont uniformes le long de n'importe quelle direction du plan de ces couches.

Le fonctionnement d'un guide est très simple à comprendre. Si l'indice du cœur (n_c) est supérieur à l'indice de la gaine (n_g) entourant le cœur, un rayon lumineux injecté dans le cœur, dans un plan méridien, sous un angle θ , sera guidé :

$$\cos \theta > \frac{n_g}{n_c}$$

Équation 1

Une fois confiné dans le guide ($n_c > n_g$), le faisceau lumineux subit des réflexions totales chaque fois qu'il touche l'interface cœur-gaine. La puissance lumineuse correspondante reste alors piégée dans le cœur.

Dans le cas des guides plans, il est possible de concevoir des rayons se propageant en zigzag dans un plan vertical, quelle que soit l'orientation de ce plan (Figure 3).

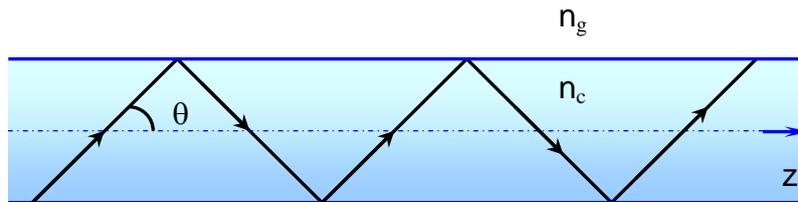


Figure 3 : Propagation en zigzag d'un rayon lumineux dans le cœur d'une fibre ou d'un guide plan (n_c est l'indice du cœur et n_g est l'indice de la gaine)

L'étude rigoureuse de la propagation est basée sur la théorie des champs électromagnétiques régie par les équations de Maxwell [1]. Les concepts de l'optique géométrique peuvent être parfois appliqués puisque la longueur d'onde utilisée est très courte (voisine d'un micron).

1.2.3. Différents types de guides optiques :

Issue du caractère ondulatoire de la lumière, l'injection d'une onde électromagnétique dans un guide optique entraîne une décomposition de l'énergie incidente en sous entités énergétiques, ou « modes », qui se propagent différemment [1] - [3].

Un guide optique multimode est un guide diélectrique dont les dimensions du cœur sont grandes devant la longueur d'onde utilisée. Pour exemple, les fibres multimodes les plus courantes ($\phi = 125 \mu\text{m}$), ont des diamètres de cœur de $50 \mu\text{m}$. Dans ce cas, l'énergie se répartit sur plusieurs chemins possibles, appelés couramment modes (Annexe 1). Les chemins optiques étant de longueurs différentes, les temps de propagation sont donc différents, limitant ainsi la bande passante de la fibre (conséquence de la dispersion modale). Du fait de cette forte dispersion, la capacité de transmission des fibres multimodes est fortement réduite, notamment lors des transferts d'informations en hauts débits et sur de longues distances.

Pour un guide optique monomode, la dispersion modale est négligeable grâce à la propagation d'un seul chemin optique possible (Annexe 1). Dans ce cas, le guide optique doit avoir des dimensions voisines de la longueur d'onde ($\lambda \cong 1000 \text{ nm}$). De ce fait, le principal avantage du guide optique monomode est sa très grande capacité de transmission. Cependant, la faible section de ces guides optiques nécessite des conditions de fabrication et de connexion très précises.

La propagation de la lumière, dans un guide optique, est dictée par deux paramètres essentiels :

- **Fréquence normalisée** : Soit une dimension caractéristique « a » de la section droite, comme le rayon de cœur d'une fibre circulaire, l'épaisseur d'une couche guidante, ou l'un des cotés d'un guide rectangulaire. La fréquence normalisée V est définie par :

$$V = \kappa_0 \cdot a \cdot (n_c^2 - n_g^2)^{1/2} = \kappa_0 \cdot a \cdot n_g \cdot (2\Delta)^{1/2}$$

Équation 2

Avec $\kappa_0 = 2\pi / \lambda_0$; $\Delta = (n_c^2 - n_g^2) / 2n_g^2$ et λ_0 étant la longueur d'onde utilisée

Dans le cas d'un guide plan asymétrique, « a » présente l'épaisseur de la couche guidante « e » et dans le cas d'un guide symétrique (où $n_b = n_{sp}$), il présente seulement la moitié de l'épaisseur du cœur « e/2 ».

Le nombre total de modes admissibles est proportionnel à $\frac{1}{2} V^2$ et dépend donc des dimensions du guide et de la différence d'indice.

- **Contraste d'indice de réfraction** : Une onde électromagnétique est guidée lorsqu'il existe une différence d'indice suffisamment importante entre le cœur et la gaine afin de piéger le flux lumineux dans le guide. Ainsi, il est établi un paramètre de guidage à partir du contraste d'indice « Δn », défini comme une différence d'indice de réfraction entre le cœur et la gaine :

$$\Delta n = n_c - n_g$$

Équation 3

Certains auteurs utilisent également la différence relative des indices de réfraction « Δ » :

$$\Delta = (n_c^2 - n_g^2) / 2n_g^2$$

Équation 4

L'indice de réfraction et le contraste d'indice dépendent de l'homogénéité et de l'anisotropie du matériau. L'anisotropie implique donc que les directions ne soient plus équivalentes. Elle se manifeste par une différence d'indice (biréfringence) suivant la polarisation et/ou une absorption différente (dichroïsme).

La biréfringence est définie par $\Delta n = n_e - n_o$, où n_e et n_o sont respectivement les indices longitudinal extraordinaire et transversal ordinaire (Figure 4). Il est courant d'utiliser les termes, dans la littérature de l'optique guidée, indice en mode TE (Transverse Electrique) pour l'indice longitudinal extraordinaire, et indice en mode TM (Transverse Magnétique) pour l'indice transversal ordinaire.

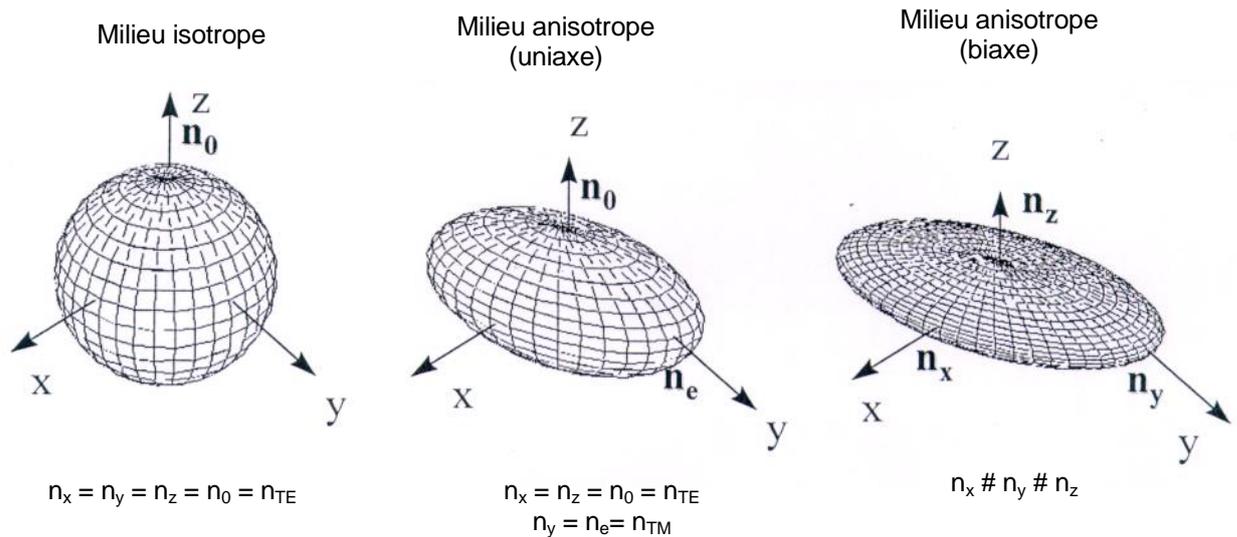


Figure 4 : Représentation schématique des ellipsoïdes de l'indice de réfraction. Ces ellipsoïdes sont pratiquement des sphères lorsque l'indice ne varie pas avec la polarisation

1.2.4. Atténuations optiques :

Une des qualités demandées à un guide optique est de transmettre la lumière avec un minimum d'atténuation [3]. Avant d'aborder les différentes techniques de réalisation des guides optiques, les causes possibles d'atténuations seront détaillées.

Dans tous matériaux, quels qu'ils soient, l'atténuation de la lumière est due à deux types de phénomènes : l'absorption et la diffusion de la lumière (DDL). Le premier est une dissipation de l'énergie par transformation de l'énergie photonique en énergie mécanique, et le second est une diffraction des photons sur des particules de tailles voisines de la longueur d'onde lumineuse. Ces phénomènes sont dus au matériau et aux impuretés physiques et chimiques qui s'y trouvent. Un degré très faible de « pollution » par ces impuretés est rédhibitoire pour la transmission optique.

L'atténuation est liée à la composante imaginaire de l'indice de réfraction, qui regroupe les phénomènes d'absorption (α_a) et de diffusion de la lumière (α_d). La somme de ces deux phénomènes correspond à l'atténuation globale, exprimée par la perte de puissance optique en décibel par centimètre (dB/cm) du guide, à une longueur d'onde donnée [2], [4].

$$\alpha_t = \alpha_a + \alpha_d = 10 / L \cdot \log I_0/I \quad (\text{en dB/cm})$$

Équation 5

Où, I_0 et I sont respectivement l'intensité de la lumière incidente et transmise, et L , la longueur du milieu traversé en centimètre.

Chacun de ces coefficients, α_a et α_d , est lui-même décomposé en atténuation intrinsèque et extrinsèque aux matériaux constitutifs dont les principaux facteurs sont répertoriés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Principaux facteurs d'atténuation

	Absorption	Diffusion
Intrinsèque	<ul style="list-style-type: none"> • Absorptions dans le visible et dans le proche infrarouge • Transitions électroniques UV 	Diffusion de Rayleigh
Extrinsèque	<ul style="list-style-type: none"> • Composés organiques contaminants • Métaux de transition 	<ul style="list-style-type: none"> • Centres diffusants : poussières, ségrégation de phases... • Imperfections dans la structure du guide

En résumé, les causes d'atténuations sont donc de quatre ordres : absorptions intrinsèques au polymère, absorptions extrinsèques dues aux impuretés, diffusions intrinsèques et extrinsèques.

1.2.4.1. Absorption intrinsèque :

Dans les polymères, deux types d'absorption sont évoquées : les absorptions dues aux transitions électroniques et les absorptions dues aux vibrations des liaisons atomiques.

Les causes d'absorptions intrinsèques ont été largement étudiées, notamment sur les fibres optiques polymères (FOP) pour lesquelles, étant donné les distances en jeu, ces causes d'atténuation prennent une grande importance.

A Absorptions électroniques :

Elles surviennent dans l'Ultra-Violet (UV) et le Visible. Elles correspondent à des changements d'état d'électrons covalents qui passent à des niveaux d'énergie supérieurs. La différence de niveau est d'autant plus faible que les électrons concernés sont dits conjugués. Les électrons qui absorbent le plus seront, en général, sur des orbitales de groupes chromophores, tels que C=C, C=O, le groupe phényle, etc...

L'absorption se fera à une longueur d'onde d'autant plus grande que ces groupes seront conjugués entre eux (effet bathochrome), ou avec des groupements auxochromes tels que -OH, OR, -NH etc... où l'oxygène et l'azote présentent des doublets électroniques libres.

Dans les polymères amorphes, tels que le polystyrène (PS), ou le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), ces absorptions se situent en dessous de 600 nm pour le premier et 500 nm pour le second. Ainsi les absorptions électroniques du PS, dues au noyau phényle du styrène, sont estimées à 0,022 dB/m, à 552 nm, et 4×10^{-3} dB/m, à 624 nm [5]. Ces absorptions restent cependant très faibles au regard des trajets optiques en optique intégrée. De plus, pour des applications aux longueurs

d'onde des télécommunications, dans le proche infrarouge (NIR), ces absorptions électroniques ne sont pas gênantes.

B *Absorptions de vibrations moléculaires :*

Ce sont les plus importantes, dans le visible et le NIR, et elles concernent les liaisons atomiques qui mettent en jeu l'hydrogène, X-H, où X peut être principalement du carbone, de l'azote, de l'oxygène ou encore du soufre. Les fréquences les plus hautes sont des vibrations en élongation de la liaison covalente X-H (stretching) [6].

Les bandes fondamentales de ces vibrations sont :

- Entre 3490 nm et 3250 nm pour les liaisons -C-H
- Entre 3190 nm et 2720 nm pour les liaisons =N-H et -O-H

La position exacte de la bande dépend de l'environnement de l'atome X et peut ainsi varier de plusieurs dizaines de nanomètres. La liaison X-H peut être considérée comme un oscillateur harmonique dont la fréquence de vibration ω_0 est, à une constante près, égale à la puissance -1/2 de la masse réduite de l'oscillateur (M_r) :

$$M_r = \frac{M_H \cdot M_X}{(M_H + M_X)} \quad \text{et} \quad \omega_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{K}{M_r}}$$

Équation 6

K étant la constance de force de l'oscillateur.

Ces fréquences possèdent des harmoniques d'ordre n qui sont des multiples de la fréquence fondamentale au rapport d'anharmonicité près :

$$\nu_{n-1} = n \cdot \omega_0 \cdot [1 - (n + 1) \cdot x]$$

Équation 7

Où, x est le rapport d'anharmonicité (compris entre 0,01 et 0,05 pour la liaison C-H).

Les polymères, utilisés dans le domaine des guides optiques, sont essentiellement composés de liaisons C-H. Par calcul, il est possible d'affirmer que les harmoniques d'ordre 2 à 4 seront présentes, dans le domaine du NIR (800-2000 nm). Ajouter à cela, des harmoniques de combinaison de bandes d'élongation « stretching » et de déformation « bending » vont se superposer. Ce dernier type de vibration a sa fondamentale vers 5000 nm.

L'assignation des bandes, dans le NIR, du PMMA est donnée, pour exemple, à la Figure 5.

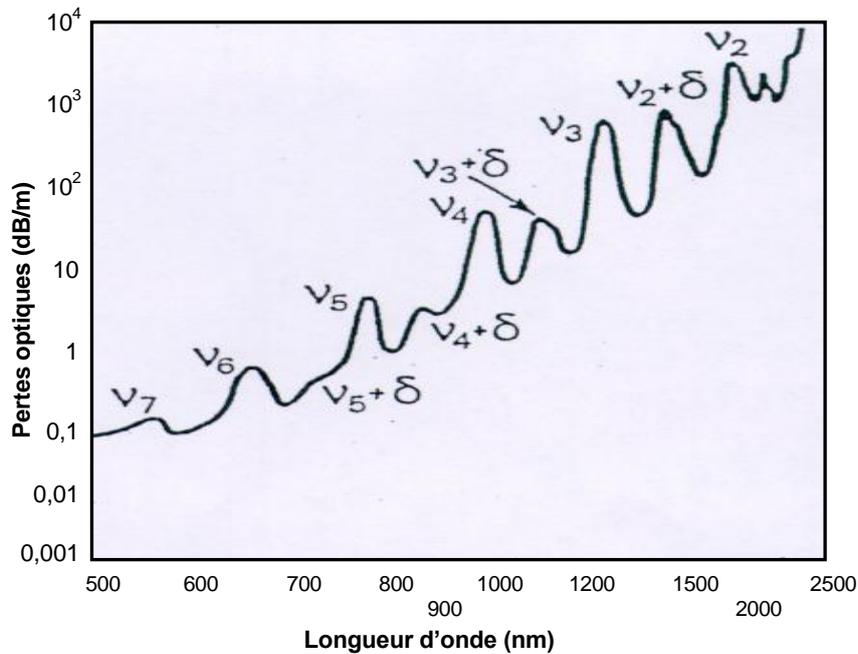


Figure 5 : Attribution des harmoniques de la vibration d'élongation de C-H (ν) et des combinaisons avec la vibration de déformation de C-H (δ) pour le PMMA [2]

Ces bandes d'absorption sont extrêmement gênantes, pour obtenir une transmission inférieure à 0,1 dB/m. Pour s'en affranchir, dans le cas des FOP, un moyen a été évoqué et consiste à remplacer l'hydrogène par un autre atome, plus lourd, comme le deutérium. Ainsi, la masse réduite (M_r) augmente, entraînant la vibration de l'oscillateur vers les hautes longueurs d'onde. Les harmoniques de la vibration fondamentale C-D sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Vibrations harmoniques de C-D [5] (la fondamentale C-H étant à 3280 nm)

Harmoniques C-D	
N	Longueur d'onde (nm)
1	4621 nm (fondamentale)
2	2350
3	1594
4	1217
5	990
6	840

La substitution par du deutérium repousse les bandes d'absorption d'environ 200 à 250 nm vers les hautes longueurs d'onde. La fondamentale de C-D se trouve à 4600 nm, 1500 nm au-dessus de celle du C-H. La substitution par des atomes, encore plus lourds, permettrait de déplacer beaucoup plus encore ces vibrations dans l'infrarouge et libérer le NIR, comme plage de transmission. Ainsi, par exemple, la liaison C-F a une fondamentale à 7140 nm, et C-Cl à 13200 nm [7] - [9].

Tableau 3 Vibrations harmoniques de O-H [10]

Positions des harmoniques de vibrations d'élongation des groupements OH (en nm)	
ν_1	2818
ν_2	1438
ν_3	979
ν_4	750
ν_5	613

Les harmoniques des vibrations des liaisons O-H apparaissent aussi dans le domaine du proche infrarouge. Les positions de ces harmoniques sont présentées sur le Tableau 3. Ceci met en évidence le fait qu'il faut éviter l'utilisation des polymères contenant des groupements OH, pour des applications aux longueurs d'onde des télécommunications. En effet, la deuxième harmonique de la liaison OH dans les groupements aliphatiques absorbe autour de 1438 nm mais quand cette liaison est liée à des groupements aromatiques, elle apparaît dans la bande C des télécoms optiques ($\lambda = 1525$ à 1565 nm).

1.2.4.2. Absorption extrinsèque :

Elle tient compte de toutes les absorptions, qui ne sont pas dues au polymère. Ici, les deux types d'absorptions explicités précédemment coexistent. Les absorptions électroniques, près de l'UV, pourraient être provoquées par des molécules fortement conjuguées, produites au cours de la polymérisation, ou par certains amorceurs du type peroxyde, ou azoïque, ou de photosensibilisateur. Ces derniers absorbent, en général, assez haut dans l'UV (300-400 nm), mais sont présents en faible quantité, quelque mmol/mol de monomère. Ces agents qui produisent des effets extrinsèques sont donc relativement contrôlables.

D'autre part, des impuretés comme les sels de métaux de transition peuvent polluer et provoquer des absorptions électroniques, leur présence dans la silice induisent la formation de bandes d'absorption [11], mais qui restent très faibles, au regard des trajets optiques en optique intégrée.

L'autre type d'absorption, beaucoup plus gênante, est causé par le dédoublement du pic CH. Ce phénomène est issu de la présence de liaisons C-H dans les impuretés organiques (initiateur par exemple). Leurs absorptions diffèrent de celles du polymère (exemple : C-H aromatique pour l'un et aliphatique pour l'autre).

D'autres types d'impuretés telles que l'eau, présente sous forme de groupement hydroxyle OH, sont indésirables (notamment dans les polymères acryliques). Sa fondamentale étant à 3000 nm, elle peut être mise en évidence sur le spectre de transmission d'une fibre optique plastique de PMMA perdeutérée (Figure 6). La diminution de la concentration en groupements hydroxyles est obtenue par une

purification des matériaux constitutifs du guide. La concentration des groupements OH extrinsèques reste cependant très faible.

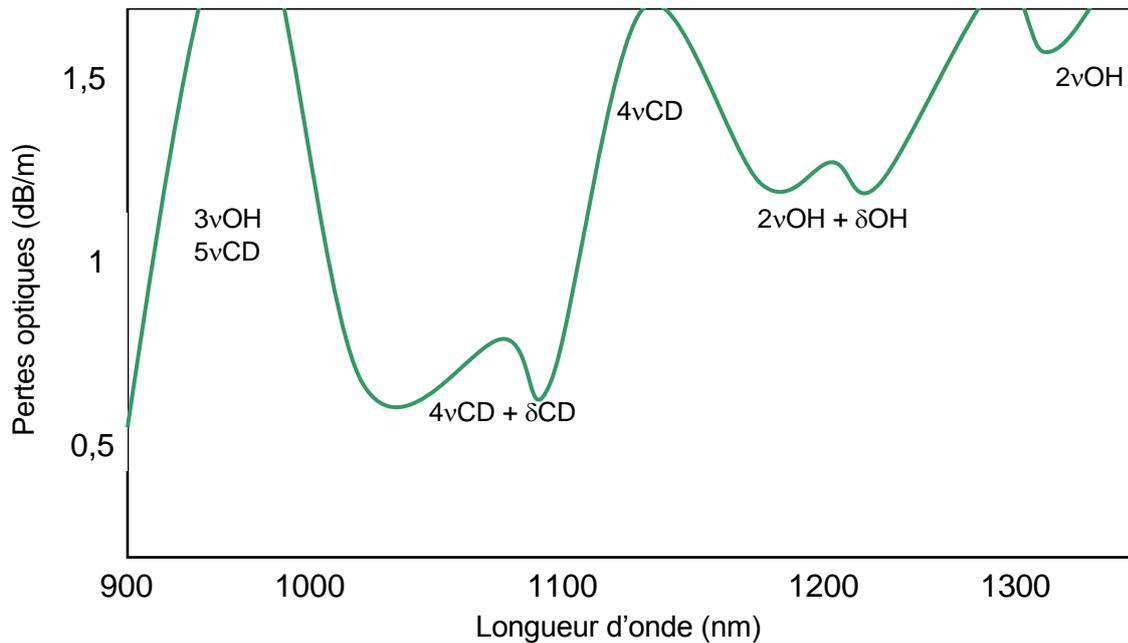


Figure 6 : Pertes optiques du P(MMA-D8) dans le proche infrarouge (NIR)

1.2.4.3. Diffusion extrinsèque :

La diffusion extrinsèque peut être due à des particules de certaines tailles qui vont diffracter la lumière dans toutes les directions. Les particules, ou défauts, sont étudiés par les techniques de diffusion Rayleigh qui s'appuient sur des théories de Rayleigh-Ganz permettant d'appréhender la taille et la forme de ces défauts [12].

En réalité, peu de travaux sur ce phénomène ont été menés concernant les polymères, car il est très difficile d'en tirer des renseignements précis. Il faut travailler sur des matériaux modèles dont les « défauts » et la structure sont bien contrôlés, ce qui représente une étude fondamentale assez lourde en soi. Il est préférable d'atténuer au maximum le phénomène de diffusion en améliorant la « propreté » du procédé. C'est seulement après, qu'une étude, plus amont de diffusion Rayleigh sera justifiée afin de progresser.

Cependant, un matériau qui possède des défauts et particules de tailles supérieures à $\lambda/20$ (pour une sphère par exemple) va diffuser la lumière de façon gênante pour la transmission optique [13].

Les centres diffusants peuvent être des zones microcristallines, des infondus, des agrégats de toutes sortes contenus dans le monomère et dans les réactifs de polymérisation, des microbulles qui peuvent se former lors du refroidissement (vrai, pour les guides et les films), mais aussi une pollution de l'interface cœur-gaine [14].

Sans rentrer dans les détails, il faut souligner qu'un certain nombre de précautions sont à prendre pour obtenir un guide optique. Elles consistent en

particulier à assurer la purification et la non pollution du matériau, jusqu'au stade final de la fabrication. L'objectif, ici, est d'obtenir une interface cœur-gaine parfaite, exempte de toutes impuretés, ainsi qu'une forte adhésion et homogénéité de la gaine optique, sur le cœur.

Sur préforme de fibres, la purification permet de descendre à moins de 0,02 dB/m. Aussi, pour des niveaux de purifications équivalents, cette cause d'atténuation peut être négligée en optique intégrée [5].

1.2.4.4. Diffusion intrinsèque :

En supposant, dans le cas idéal, que tous les principaux facteurs d'atténuation extrinsèque sont nuls et loin des bandes d'absorption, la diffusion intrinsèque du matériau reste l'ultime limite au-dessous de laquelle il n'est pas possible de descendre. Cette atténuation est, en effet, inhérente à tous les matériaux. Elle est due aux fluctuations de densité, donc d'indice de réfraction, provoquées par des différences de structure moléculaire à l'intérieur de micro-volume (dimensions inférieures à la longueur d'onde).

Dans le cas idéal d'un liquide absolument pur, la diffusion de la lumière (DDL) est provoquée par des fluctuations thermiques de densité. Elle peut être déterminée par le rapport de Rayleigh de l'intensité de la lumière diffusée à 90 degrés sur l'intensité incidente :

$$R = \frac{\pi^2}{2 \lambda^4} \cdot (n^2 - 1)^2 \cdot \left(\frac{\delta\rho}{\rho} \right)^2 \cdot \Delta V$$

Équation 8

Où, n et ρ sont respectivement l'indice de réfraction et la densité et Δv est la variation de volume dont la densité passe de ρ à $\rho + \delta\rho$. Ce rapport aboutit à la formule d'Einstein-Smoluchovski où β est le coefficient de compressibilité isotherme, λ est la longueur d'onde et K est la constante de Boltzmann [15] :

$$R = \frac{\pi^2}{2 \lambda^4} \cdot (n^2 - 1)^2 \cdot K \cdot T \cdot \beta$$

Équation 9

A l'état condensé, la diffusion limite ne pourra pas être plus faible que celle déterminée par Rayleigh (R).

Néanmoins, la diffusion calculée, par l'Equation 9, est très faible. En prenant $\beta = 3 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$, pour la silice, et $T = T_g = 1900 \text{ K}$, l'atténuation, par diffusion, est de quelques 10^{-6} dB/m . Pour le PS, $\beta = 22 \times 10^{-5} \text{ MPa}^{-1}$, $T_g = 363 \text{ K}$ et $n = 1,59$, la diffusion calculée, à partir de l'Équation 9, vaut $5 \times 10^{-5} \text{ dB/m}$.

Ce phénomène de diffusion reste négligeable au regard du trajet optique utilisé en optique intégrée.

A titre d'exemple, les formules de diffusion, utilisées pour la silice et les verres fluorés [16] ont été employées, telles :

$$\alpha_s = \frac{8}{3} \frac{\pi^3}{\lambda^4} \cdot \beta \cdot K \cdot T_g \cdot n^8 \cdot P^2$$

Équation 10

Où P est le coefficient photoélastique ($\sim 3 \times 10^{-1}$ pour le PS et le PMMA) et T_g la température de transition vitreuse.

A partir de l'Équation 10, les polymères amorphes auraient donc des pertes par diffusion intrinsèque, à 1000 nm, de l'ordre de 2×10^{-3} dB/m.

Des études menées, dans les années 70, sur des monomères distillés et des polymères ont révélé que le degré d'ordre dans les polymères amorphes, tels que le polystyrène et le PMMA, ne dépasse pas 10 nm. D. R. Uhlmann [17] a montré que le modèle de la pelote statistique peut être traité selon le modèle analogue à la silice (modèle du réseau statistique). Il est à noter que la silice aurait, autour de 1550 nm, une atténuation par diffusion inférieure à 10^{-4} dB/m.

Dans la littérature, aucune mesure d'atténuation par diffusion n'a été relevée. Seules des estimations de diffusion Rayleigh ont été données sur des fibres optiques en polymère. Ainsi, pour le PMMA-D5 elle serait de 0,012 dB/m à 640 nm ; pour le PS, 0,043 dB/m à 670 nm ; 0,012 dB/m à 650 nm pour le PMMA et 0,01 dB/m à 680 nm pour le PMMA-D8 [5], [18] - [20].

1.2.5. Composants optiques :

Dans la constitution des liaisons et des réseaux à fibres optiques, différents types de composants, correspondants aux trois principaux types de circuits, sont utilisés aux nœuds et aux extrémités [21], [22].

- Optique passive : ce sont des composants purement optiques partageant ou regroupant des signaux optiques (coupleurs, multiplexeurs...) de façon sélective ou non en longueur d'onde. Cette fonction est permanente, les composants sont passifs et en général réciproques.

Les composants optiques passifs, sélectifs ou non en longueurs d'onde, sont réalisés par assemblage de fibres optiques ou, de plus en plus, en optique intégrée passive.

- Optique active : ce sont des fonctions analogues, mais commandables par un signal externe (en général électrique), et variables dans le temps. Ces systèmes présentent parfois une réponse brève (moins d'une nanoseconde). Les modulateurs et les commutateurs sont les fonctions les plus couramment réalisées.

Les composants optiques actifs font surtout appel à l'optique intégrée active sur LiNbO_3 ou sur semi-conducteurs, matériaux dans lesquels il est possible de créer des effets actifs comme la modification de la propagation de la lumière dans les guides commandée par un champ, ou un courant électrique, avec des temps de commutation très courts.

- Optoélectronique: ce sont des composants de conversion « signal électrique/signal optique » et inversement. Ils sont non réciproques.

Les semi-conducteurs (composés III-V : principalement le GaAs ou l'InP) permettent la réalisation de composants optoélectroniques, mais aussi optiques passifs et actifs, et bien sûr électroniques. Cette technologie permet donc d'intégrer différentes fonctions. C'est ce qui se développe sous le terme générique d'optoélectronique intégrée.

Les publications les plus marquantes, sur les composants en polymères, proviennent de NTT Opto-electronics Laboratories avec plusieurs types de polymères, mais aussi de HHI (Heinrich Hertz Institute), de Allied Signal et de la division photonique de Akzo Nobel rachetée depuis par JDSU.

Ainsi, il est à signaler la réalisation d'un PHASAR (Figure 7) par NTT, en guides silicones, avec moins de 3 dB de pertes d'insertion, pour 32 longueurs d'onde [23] - [25].

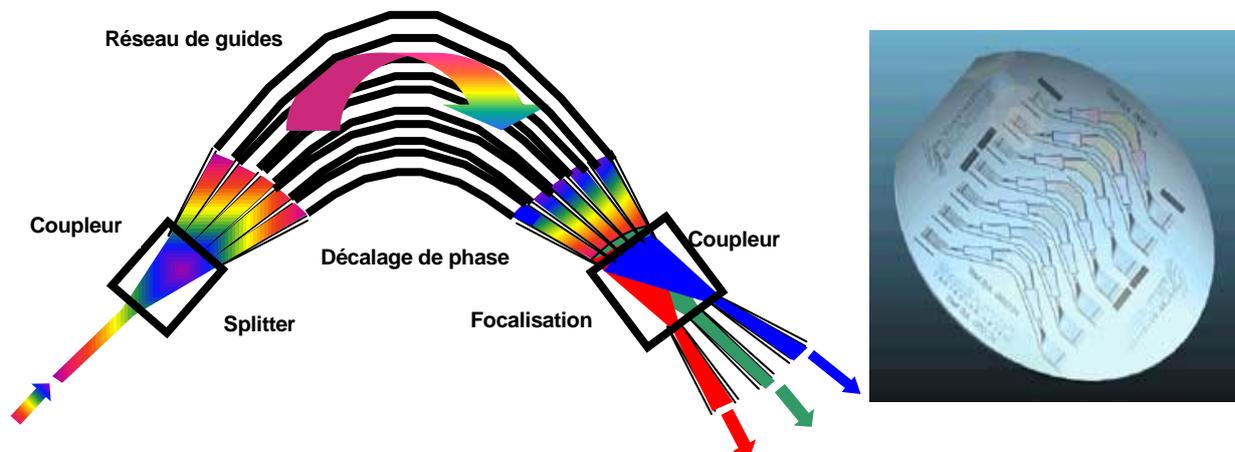


Figure 7 : Photographies de PHASAR (PHASAR) constitués d'un (ou plusieurs) guide en entrée et N guides en sortie, d'un réseau de guides déphasant entre 2 coupleurs en étoile, le deuxième coupleur focalise chaque λ sur chaque guide de sortie

Les performances des produits intégrés d'Akzo sont aussi remarquables notamment en pertes linéiques, à 1550 nm (0,15 dB/cm), mais aussi en stabilité thermique et fiabilité. En effet, des aiguilleurs 1x8 (Figure 8) et 8x8 du type DOS (Digital Optical Switch) ont été étudiés et confirment des qualités assez inattendues pour des guides polymères [26] - [28].

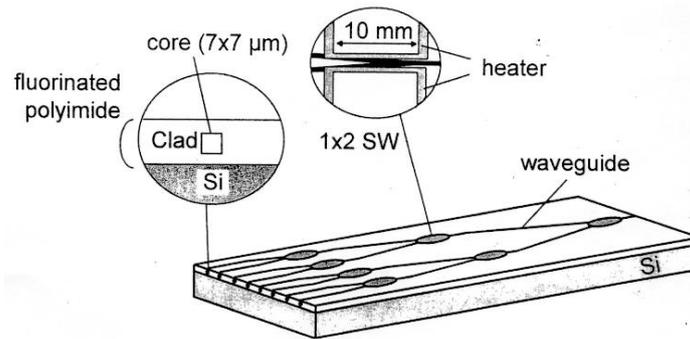


Figure 8 : Aiguilleur optique 1x8, en polyimide fluoré

A noter aussi, la matrice d'aiguillage thermo-optique 4x4 réalisée, par le HHI, en guides PMMA dopé, qui présente des pertes optiques de 1,5 dB/cm, à 1550 nm [29] - [31].

1.3. Réalisation de guides optiques en polymères :

Leurs flexibilités de fabrication et le contrôle aisé de leurs propriétés optiques, comme l'indice de réfraction, font des polymères organiques des candidats attractifs pour des applications optiques [32] - [34]. En revanche, certains polymères peuvent présenter une stabilité thermique insuffisante, ou des absorptions trop importantes dans le domaine de longueurs d'onde d'application des télécommunications optiques.

Depuis plusieurs années, diverses techniques de réalisation de guides optiques polymères se sont développées afin d'améliorer leurs propriétés optiques [35] - [36]. La multiplicité des techniques et leurs combinaisons accroît considérablement la flexibilité des procédés de fabrication et permet l'obtention d'une large gamme de composants optiques et cela, à faible coût, et de manière reproductible.

La plupart des techniques de fabrication ont recours à des procédés de photolithographie pour définir la forme géométrique du guide. Quelques-unes utilisent une écriture (ou inscription) directe par faisceaux lasers, ou par bombardements électroniques.

Dans ce paragraphe, les divers procédés de réalisation de guides optiques, ainsi que les différentes familles de polymères étudiées ces dernières années (travaux les plus marquants), seront présentés.

1.3.1. Méthodes conventionnelles non photoinscriptibles :

1.3.1.1. Photolithographie :

L'un des traitements clefs de la fabrication d'un circuit intégré est la photolithographie [37]. La photolithographie est un procédé de transfert de formes géométriques d'un masque sur un matériau photosensible, disposé sur un substrat. Cette technique, dans le domaine de l'optique, est très sensible à toute pollution particulaire. C'est pourquoi, il est nécessaire de travailler en salle blanche (classe 100 minimum), pour ne pas perturber les performances optiques des futurs guides.

A Photolithographie indirecte :

A.1. Principe de la technologie :

Les opérations de dépôts de polymères, appelées couramment laquages, s'effectuent par centrifugation au moyen d'une tournette (« spin-coating ») composée d'un système permettant la mise en rotation, à grande vitesse, du substrat. Ce dernier est maintenu, par aspiration, sous vide sur un support solide du plateau en rotation. L'épaisseur finale de la couche de résine est fonction de la viscosité de la résine déposée, mais aussi des conditions de rotation (accélération, vitesse et temps).

Dans un premier temps, il s'agit de déposer une couche tampon inférieure, sur un substrat de verre ou de silicium. Une seconde couche de polymère, comme le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), ou le polystyrène (PS), est étalée. Cette dernière constitue le cœur du guide. Ensuite, une couche écran métallique, ou diélectrique, est déposée. L'étape suivante consiste à étaler une couche de résine photosensible (photoresist) en film mince (de quelques fractions de micromètre à plusieurs micromètres), et fortement adhérente (Figure 9).

Les résines qui se dégradent sous l'effet des rayonnements sont dites positives et celles qui réticulent en formant un réseau tridimensionnel insoluble sont dites négatives.

La résine photosensible, visqueuse après étalement, est durcie sur une plaque chauffante (ou dans un four), afin d'éliminer toutes traces de solvants, avant l'étape d'insolation. L'alignement et le transfert de motifs du masque sur le support, par exposition aux UV, sont réalisés à l'aide d'un aligneur, qui permet le masquage par contact. Ce principe est illustré sur la Figure 9.

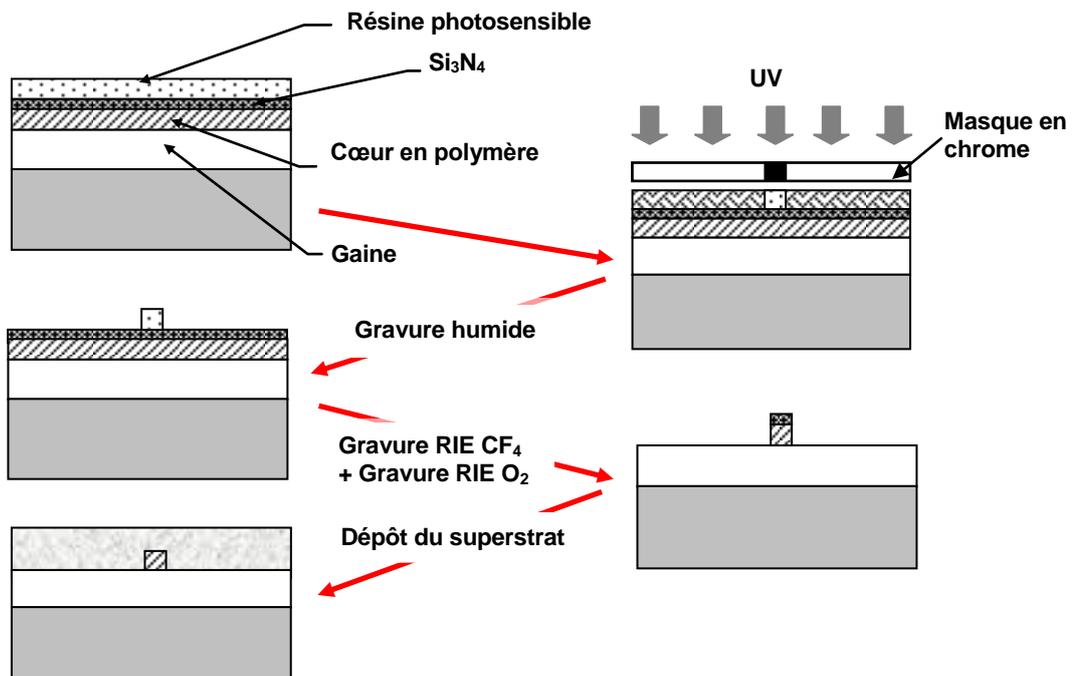


Figure 9 : Procédé de réalisation de guides optiques en polymères par photolithographie indirecte

L'étape suivante consiste à éliminer, par gravure, les parties indésirables : la partie métallique, ou diélectrique ainsi que la résine. La gravure [38], [39] correspond à un enlèvement sélectif et contrôlé de matière, afin de dégager la structure particulière souhaitée, appelée guide « ridge ». Par exemple, un polyimide déposé sur des substrats rigides, est localement éliminé par dissolution, à l'aide de solvants adéquats, ou par gravure ionique réactive (RIE) [40].

A.1.1. Gravure humide :

La gravure humide peut être encore utilisée dans des dispositifs exigeant des résolutions de quelques microns. En effet, le principal inconvénient de cette technique reste le phénomène de sous gravure, puisque le développement humide s'effectue systématiquement de façon isotrope et conduit à des profils gravés non rectilignes. La définition géométrique du guide se retrouve ainsi fortement altérée. De plus, d'un point de vue économique, sécurité, et environnemental, les procédés de gravure chimiques sont onéreux, toxiques et nécessitent des contrôles réguliers de sécurité. Depuis quelques années, dans les usines modernes de fabrication de circuits imprimés, la gravure humide a été largement remplacée et/ou combinée à des techniques de gravures par voies sèches.

A.1.2. Gravure sèche :

La gravure par voie sèche peut être en réalité [38] :

- Totalemment physique : gravure ionique au cours de laquelle des ions inertes tels que des ions argons sont pulvérisés afin d'éroder la matière sur une surface donnée : gravure par transfert d'énergie cinétique des ions incidents sur les atomes de la cible.
- Purement chimique : par exemple, les atomes O produits dans un plasma d'O₂ permettent d'enlever, par oxydation, une résine photosensible. Les produits extraits par gravure, généralement gazeux, sont évacués par pompage.
- Une combinaison de la gravure physique et chimique : gravure avec des atomes et des ions réactifs tels que le CF₄ pour graver le Si. Le CF₄ va se dissocier en ions de fluor (F⁺) et en atomes F. Les attaques chimiques provoquent la formation d'espèces volatiles par réaction entre les atomes, les ions incidents et les atomes de la surface.

De nombreux travaux, dans la littérature, ont été consacrés à la gravure des polymères par les techniques « Reactive Ion Etching » (RIE) [41] - [42], « Reactive Ion Beam Etching » (RIBE) [43] - [44], ou « Ion Beam Assisted Etching » (IBAE) [45] - [46].

A.2. Guides polymères réalisés par photolithographie indirecte :

Les familles de polymères les plus couramment employées, dans le domaine de l'optique intégrée, sont les acrylates, les méthacrylates, les polyimides et les silicones. Dans le but de réduire les atténuations optiques dans le domaine du proche

infrarouge, aux longueurs d'onde des télécommunications optiques, ces polymères sont souvent halogénés. En effet, en remplaçant les liaisons C-H par des liaisons C-F, ou C-D, les bandes d'absorptions sont repoussées dans le lointain infrarouge.

Par la suite, les travaux les plus marquants, relevés dans la littérature, de guides polymères réalisés par cette technologie, seront développés.

A.2.1. Guides en méthacrylates halogénés :

Pour réduire l'absorption des méthacrylates dans le proche infrarouge, S. Imamura et al [47] ont synthétisé un copolymère composé d'un méthacrylate deutéré et d'un fluorométhacrylate deutéré. La modification du pourcentage de fluor permet le contrôle de son indice de réfraction dans une gamme de 1,36 à 1,48 à 1520 nm. Les guides réalisés par photolithographie et gravure sèche sont monomodes à 1300 et à 1550 nm. Ces guides, de 8 μm d'épaisseur, présentent des pertes optiques de l'ordre de 0,1 dB/cm, à 1300 nm.

R. Yoshimura et son équipe ont réalisé des guides monomodes par photolithographie et RIE O_2 [48]. La couche guidante, de 8 μm d'épaisseur, est constituée d'un polyfluorométhacrylate deutéré. Ces guides présentent des pertes de propagation estimées à 0,1 dB/cm, à 1310 nm, et un contraste d'indice de 0,3%, dans le proche infrarouge.

Un aiguilleur sous forme de coupleur vertical a été réalisé par N. Keil et al [49] en utilisant une technologie hybride d'intégration de polymère et de silice. Les avantages de cette combinaison de silice et de polymères, sont la faible absorption de la silice dans le domaine des applications des télécommunications optiques et le fort coefficient thermo-optique des polymères. Le polymère fluoré utilisé est constitué de pentafluorostyrène (PFS), de méthacrylate de trifluoroéthyle et de méthacrylate de glycidyle (GMA). Les guides réalisés, en arrête, ont des pertes égales à 0,8 dB/cm, à 1550 nm, et un contraste d'indice de l'ordre de 10^{-2} , dans le NIR.

A.2.2. Guides en polyimides halogénés :

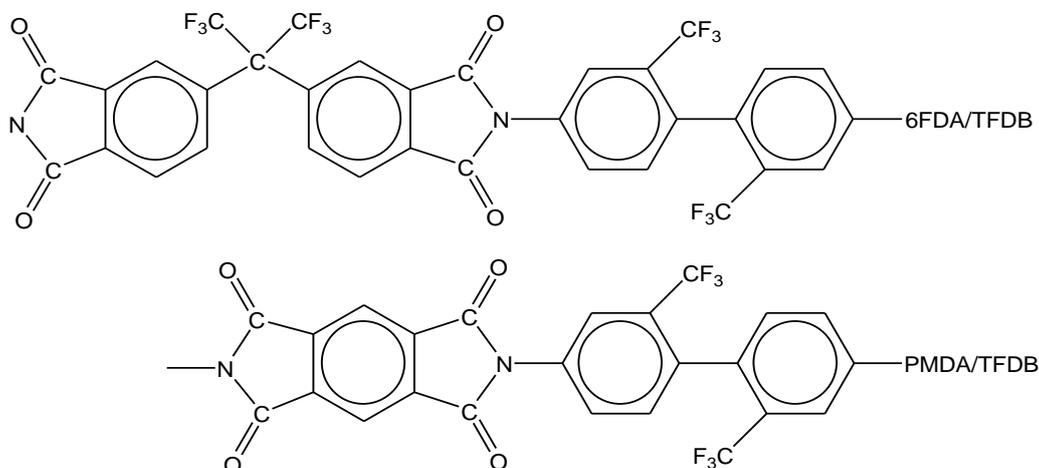


Schéma 1 : Structure chimique de 6FDA/TFDB et PMDA/TFDB

Dans le but de fabriquer des aiguilleurs 1x8, T. Ido et al [50] ont mené une étude sur la réalisation des guides monomodes en polyimides fluorés. Les « ridges » ont été réalisés en photolithographie et gravure réactive ionique oxygène. Les différentes couches (tampon inférieur, cœur, et superstrat) du guide sont en polyimides. Les contrastes d'indice latéral et vertical valent respectivement 5×10^{-3} et 10^{-2} à 1550 nm. Les pertes de propagation, à 1550 nm, sont égales à 0,4 dB/cm.

De même, T. Matsuura et al [51] ont réalisé des guides (cœur de section $8 \times 8 \mu\text{m}^2$) à partir d'homopolymères fluorés (6FTDA/TFDB et PMDA/TFDB) et de leurs copolymères (Schéma 1). L'indice de réfraction de ces guides est contrôlé en modifiant le pourcentage de 6FDA/TFDB. Ces guides monomodes ont un contraste égal à 0,4%, à 1300 nm, et des pertes de propagation de l'ordre de 0,25 dB/cm, à 1320 nm. De plus, l'avantage majeur de ce copolymère est sa forte stabilité thermique.

Cette même équipe [52], a également élaboré deux autres types de guides à partir de ces mêmes polyimides fluorés. Dans le premier modèle, le cœur composé de PMDA/TFDB ($n = 1,573$) est associé à une couche tampon inférieure en silice ($e = 3 \mu\text{m}$). Puis dans le second, le cœur est un copolymère (6FDA/TFDB : PMDA/TFDB) d'indice 1,521 et d'épaisseur $10 \mu\text{m}$. Dans le cas présent, les pertes sont de l'ordre de 0,3 dB/cm, à 1300 nm.

A.2.3. Guides en silicones :

T. Watanabe et ses collaborateurs [53] ont opté, pour une résine silicone deutérée, pour la réalisation par photolithographie indirecte de circuits optiques. Ces résines ont permis l'étude de composants tels que des coupleurs directionnels, des multi/démultiplexeurs ou encore des aiguilleurs thermo-optiques. Ici, l'indice de réfraction dépend du pourcentage de groupes phényle et méthyle que contient la résine. Il varie de 1,395 à 1,543, à 1300 nm. Les guides en « ridge », de $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur, réalisés avec une couche tampon inférieure de $38 \mu\text{m}$ ont de faibles pertes d'insertion (0,16 dB/cm, à 1300 nm, et 0,52 dB/cm, à 1550 nm) et un contraste d'indice de 0,3%, dans le NIR.

A.2.4. Guides en poly(arylène éther) fluorés :

De nouvelles familles de polymères telles que les poly(arylènes éthers) ont été étudiées. Un composant en poly(arylène éther) fluoré a été réalisé par Electronics and Communications Research Institute, en Corée [54]. Il s'agit d'un aiguilleur 2x2 asymétrique avec un interféromètre thermo-optique Mach-Zehnder. Ici, la gaine optique est constituée de perfluorocyclobutane ($e = 3,5 \mu\text{m}$). Ces guides monomodes présentent un contraste d'indice de 2×10^{-2} , à 1550 nm, et des pertes de propagation voisines de 0,6 dB/cm à cette même longueur d'onde.

En février 2004, J. Jiang et al [55] ont eux aussi utilisé des poly(arylènes éthers) fluorés (Schéma 2) pour la réalisation de guides, sur des substrats plastiques. Les guides fabriqués par RIE $\text{O}_2 + \text{CF}_4$ sont constitués de deux couches :

- Couche guidante de $6 \mu\text{m}$ en FST-FPAEK d'indice 1,5033, à 1530 nm ;

- Couche tampon inférieure constituée d'un mélange de FST-FPAEK et de FHSE de 10 μm d'épaisseur et d'indice 1,4801, à 1530 nm.

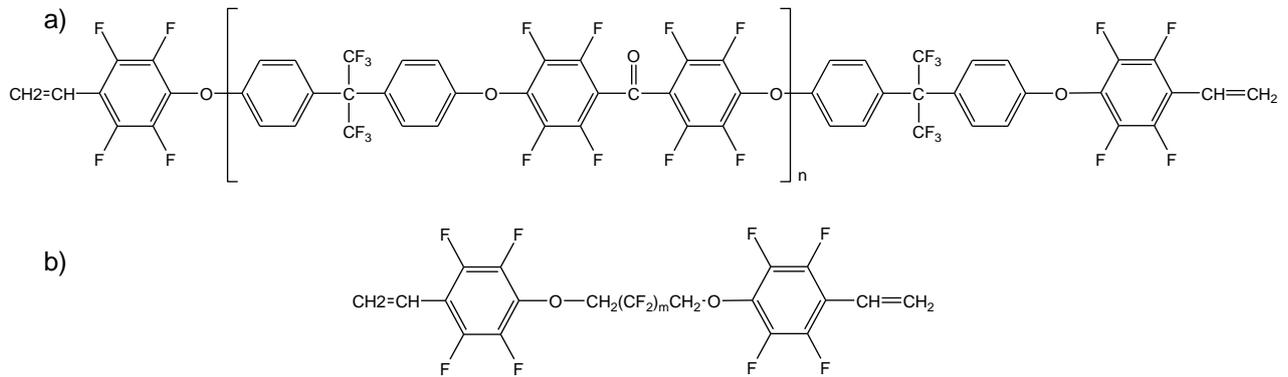


Schéma 2 : Structures chimiques de FST-FPAEK (a) et de FHSE (b)

Afin d'obtenir des sections de guides nettes, après micro-usinage par laser excimère ($\lambda = 193 \text{ nm}$), ces couches sont déposées sur des substrats plastiques CR 39-ADC de diamètre 3 pouces et 1,5 mm d'épaisseur. Un exemple de guide découpé par cette technique est présenté sur la Figure 10. Les pertes observées sur ces guides, à 1550 nm, varient de 0,4 dB/cm (pour des guides de section $7 \times 6 \mu\text{m}^2$) à 0,9 dB/cm (pour des guides de section $5 \times 6 \mu\text{m}^2$).

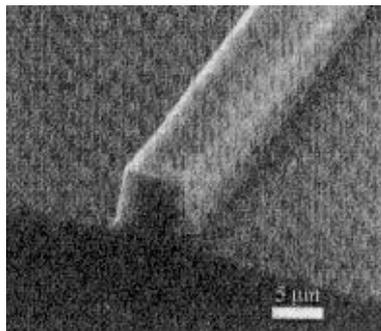


Figure 10 : Photo d'un guide en « ridge » en polyarylène éther FST-FPAEK micro-usiné par un laser excimère

A.2.5. Guides en polyéther-éther-cétone fluorés (ou F-PEEK) :

En avril 2004, Y. Zhao et son équipe [56] ont réalisé des guides monomodes qui présentent une forte stabilité thermique et de faibles pertes de propagation ($< 0,6 \text{ dB/cm}$, à 1550 nm). Le cœur de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$ et la gaine sont constitués respectivement du copolymère (3 F-PEEK–6 F-PEEK) (Schéma 3) réticulable thermiquement et du polymère 6 F-PEEK. Dans ce cas, le contraste d'indice observé est égal à 0,03, à 1550 nm.

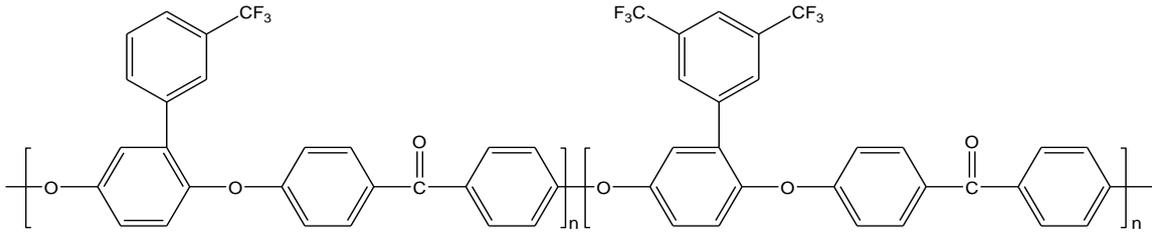


Schéma 3 : Structure chimique du copolymère (3 F-PEEK-6 F-PEEK)

Au cours de la synthèse de ce copolymère, une modification de la concentration en monomères fluorés permet un contrôle précis de l'indice de réfraction de 1,455 à 1,531, à 1550 nm. Ainsi, il est possible de fabriquer des guides fortement confinés avec des contrastes d'indice compris dans la gamme 0,01-0,076, dans le proche infrarouge.

D'autres techniques plus exploratoires, telles que l'implantation ionique et la photolithographie directe, présentent l'avantage d'obtenir des guides polymères avec un nombre limité d'étapes.

B Photolithographie directe :

Elle consiste à réaliser un transfert direct de formes géométriques sur une résine photosensible, constituant le matériau du coeur. Cette technique économique présente l'avantage d'obtenir des guides optiques avec un nombre limité d'étapes comparé au procédé de photolithographie classique (Figure 11). En effet, elle permet de supprimer les étapes de dépôts de couches de protection, de résine, mais aussi de gravure.

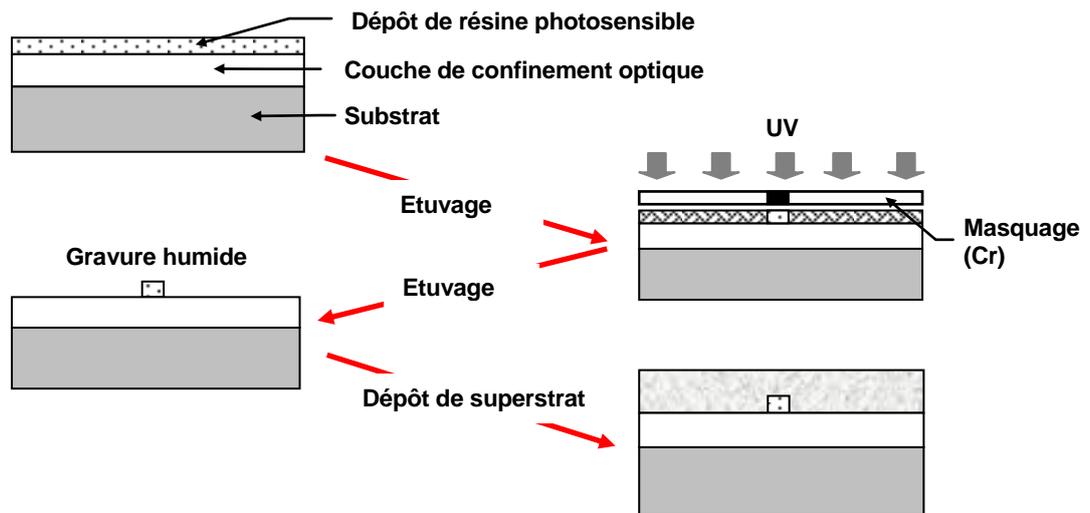


Figure 11 : Procédé de réalisation de guides optiques polymères, par photolithographie directe

Un polymère photosensible, de type Novolac-diazonaphtaquinone (Schéma 4), soumis à une exposition Ultra-Violette ($\lambda = 365$ nm), voit ses propriétés de solubilité

modifiées [57]. Ainsi, les zones non exposées, constituant le cœur du guide, sont enlevées par gravure humide.

A. J. Beuhler et al [58] ont réalisé des guides à base de polyimides photosensibles (Amoco Ultradel 9000 D). Dans le cas présent, il est possible de contrôler le contraste d'indice en remplaçant les hydrogènes par des fluors. Ici, le procédé de fabrication consiste à insoler (200-300 mJ/cm²) à travers un masque. La partie soluble (non exposée aux UV) est alors enlevée par un solvant approprié (50-100 s). Cette étape est suivie d'un recuit à 300-350°C, pendant 30-60 mn, afin d'évaporer toutes traces de solvants et de réticuler le polymère. L'épaisseur du cœur varie alors de 0,2 à 3 μm. Les guides présentent un contraste égal à $2,3 \times 10^{-2}$, en TE, à 1060 nm, et des pertes de propagation, par couplage à 800 nm, inférieures à 1 dB/cm.

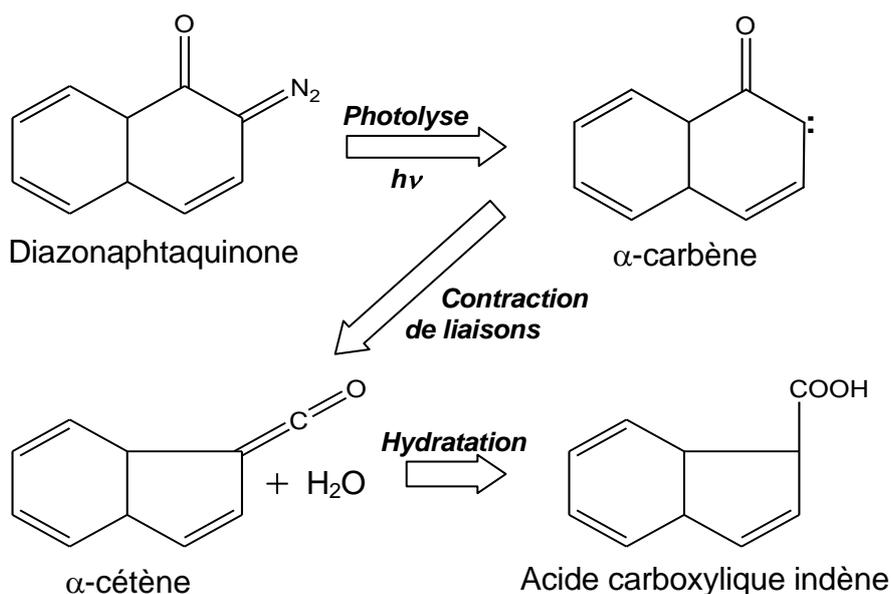


Schéma 4 : Mécanisme réactionnel de diazonaphtaquinone amorcé, par irradiation UV

Récemment, la caractérisation de guides monomodes en acrylates fluorés photosensibles [59], réalisés suivant ce procédé, a révélé leurs faibles pertes (0,19 dB/cm), à 1550 nm. Grâce à ces matériaux, il est donc possible de fabriquer des aiguilleurs 4x4 et 16x16, en acrylates fluorés, présentant de bonnes propriétés optiques dans le proche infrarouge (pertes d'insertion de l'ordre de 3 dB, à 1550 nm, pour l'aiguilleur 4x4) [60], [61].

Afin de supprimer l'étape de masquage, L. Eldada et al [62] ont opté pour l'écriture directe de guides, dans des films d'acrylates fluorés, via l'utilisation d'un laser Ar^+ . Ces guides monomodes, obtenus par développement dans le méthanol, présentent un contraste d'indice égal à $1,15 \times 10^{-2}$ dans le NIR et présentent de faibles pertes de propagation, à 840 nm (0,029 dB/cm, en TE, et 0,03 dB/cm, en TM). Les structures chimiques de ces acrylates ne sont pas décrites, à ce jour, dans la littérature.

1.3.1.2. Implantation ionique :

L'implantation ionique, qui est de nos jours couramment employée dans l'industrie électronique, a été développée dès 1951 par Schockley (un des inventeurs du transistor) afin de doper des semi-conducteurs. A partir de 1971, le procédé fut étendu à la fabrication des circuits intégrés. Depuis, des applications ont vu le jour dans l'industrie mécanique, aéronautique, biomédicale...

L'implantation ionique consiste à modifier physiquement la composition superficielle d'un matériau en faisant pénétrer des ions à sa surface. Pour cela, ceux-ci vont acquérir grâce à un champ électrique intense, une énergie cinétique importante qui leurs permettront de s'absorber à la surface et en profondeur. En fonction du matériau implanté, de la nature de l'ion accéléré et de l'énergie d'accélération, la profondeur moyenne de pénétration évolue de 100 Å à 1 mm.

La réalisation de circuits optiques en polymère, par cette technique, nécessite l'utilisation d'un faisceau de protons H^+ ou d'ions He^+ de haute énergie (0,1 à 3,5 MeV). Ce bombardement ionique entraîne, ici, une scission des chaînes polymères. Par attaque chimique sélective, des microstructures de très hautes qualités sont réalisées (Figure 12).

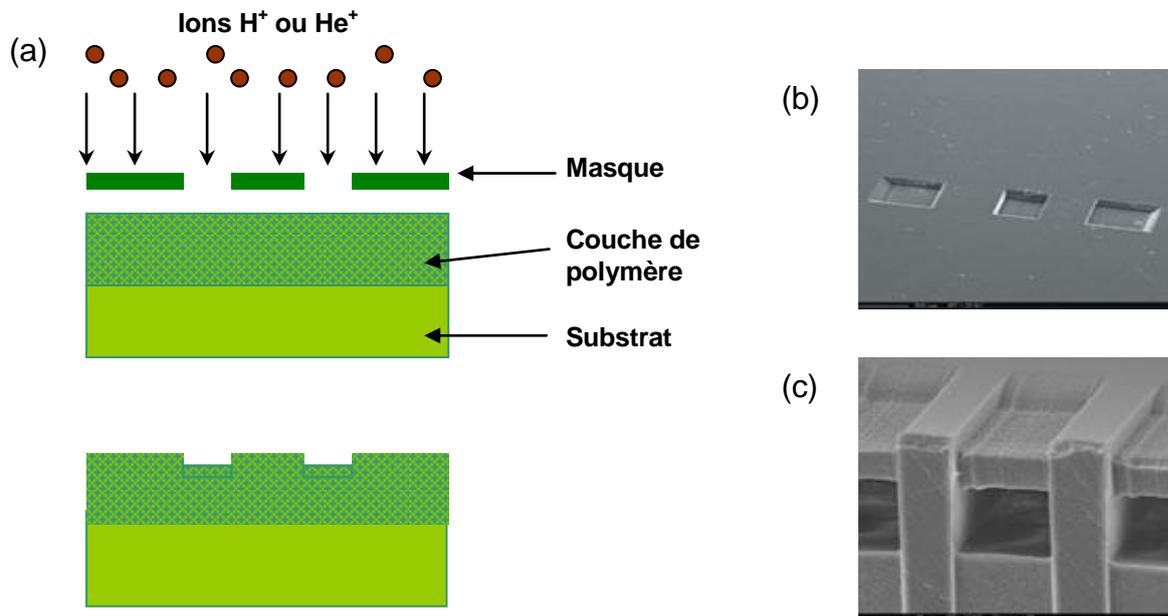


Figure 12 : (a) Réalisation de guides optiques en polymère par implantation ionique (H^+ ou He^+). (b), (c) : exemples de structures en PMMA implantées par faisceau de protons (H^+) à 2 MeV

(b) : La profondeur de la structure produite est de $65 \mu m$;

(c) : Microtunnels réalisés en une seule étape dans un bloc de PMMA ($100 \times 70 \times 1000 \mu m^3$).

W. F. X. Frank et al [63] ont réalisé, par cette technique, des guides planaires en PMMA de $1 \mu m$ d'épaisseur (He^+ , 150 KeV et 5×10^{14} ions/cm²). L'indice de la couche irradiée augmente en surface, en fonction de l'énergie d'irradiation. Ainsi, la

profondeur des guides réalisés sous forme de ruban, dépend de la dose d'ions implantés.

Ces mêmes auteurs ont réalisé, en 1991, [64] des guides à base de PMMA avec différentes techniques de filmage, sur des substrats de verre. Le contraste d'indice à la surface est égal à 10^{-2} dans le rouge. Les propriétés optiques des guides réalisés dépendent principalement de la dose d'ions He^+ implantés. A faible énergie (0,1 MeV), les guides sont monomodes et les pertes sont inférieures à 1 dB/cm, dans le rouge. Par contre, à forte énergie (1 à 2 MeV) ces dernières atteignent 5 à 8 dB/cm, à cette même longueur d'onde.

En 1993, cette même équipe [65] a réalisé des guides « ruban » multimodes, de 1,5 mm d'épaisseur, avec un contraste de l'ordre de 2×10^{-2} , à 633 nm. Ici, l'irradiation ionique a été effectuée par faisceau ionique H^+ de 230 KeV (5×10^{13} ions/cm²), pendant 15 mn.

1.3.1.3. Moulage :

En ce qui concerne la réalisation de guides optiques par moulage, la méthode consiste à tracer des rainures dans un matériau, appelé matrice. Celles-ci sont ensuite remplies par un monomère présentant un indice de réfraction supérieur à celui de la matrice. Puis ce monomère est polymérisé soit photochimiquement, soit thermiquement [66] (Figure 13). Dans ce cas, le polymère peut être du PMMA ($n = 1,49$), et le monomère du méthacrylate de cyclohexyle ($n = 1,505$). Les guides ainsi réalisés présentent un contraste d'indice intéressant, de l'ordre de $1,5 \times 10^{-2}$, à 633 nm, mais leurs pertes sont également élevées (4 dB/cm, à 633 nm).

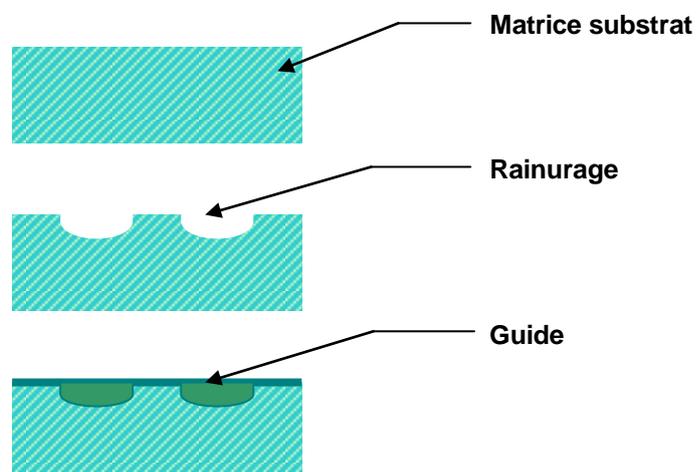


Figure 13 : Réalisation de guides optiques par moulage

Dans le cas où la matrice a un indice de réfraction élevé, cette dernière est recouverte d'une couche de monomère d'indice de réfraction plus faible qui, une fois polymérisée, devient le substrat [67].

1.3.2. Matériaux de photoinscription :

D'autres techniques plus originales, telles que les méthodes de photoinscription directe dans un matériau, présentent l'avantage d'obtenir des guides polymères avec un nombre très limité d'étapes. Ainsi, elles permettent de supprimer les dépôts de couches protectrices, de photoresists et les étapes de gravures successives de la photolithographie classique.

La photoinscription est basée sur des réactions photochimiques, dans des films polymères, affectant les propriétés physiques du polymère comme la solubilité, la transparence, l'épaisseur et l'indice de réfraction. En effet, les sites photoréactifs subissent un changement de structure électronique sous rayonnements UV, ce qui induit une variation de l'indice de réfraction.

Suivant la variation d'indice, deux systèmes de photoinscription sont définis : un système positif, où le contraste d'indice, après insolation UV, est positif. Ce système présente l'avantage de photoinscrire directement le cœur du guide (par exemple : laser). Un système négatif, où l'indice diminue suite à l'exposition du matériau aux rayonnements UV.

Dans ces techniques, les polymères photosensibles peuvent être classés en deux familles : les polymères intrinsèquement photosensibles et les polymères dopés photosensibles.

1.3.2.1. Polymères intrinsèquement photosensibles :

La photoinscription de guides optiques dans un matériau organique intrinsèquement photosensible est basée sur une photomodification électronique. Il s'agit d'une modification de la conjugaison électronique au niveau du groupe latéral d'un polymère. Ce changement de conjugaison électronique produit une variation de l'absorption du matériau dans le domaine de l'Ultra-Violet-Visible provoquant une variation (positive ou négative) de l'indice de réfraction du matériau, loin de sa bande d'absorption. L'étude théorique de cette variation d'indice de réfraction, suite à un changement de structure électronique, sera détaillée et illustrée, par des exemples, dans le Chapitre 2.

Ce procédé consiste donc à insoler, à l'aide d'une lampe à mercure, à travers un masque une couche de polymère photosensible déposée sur un substrat de verre (ou de silicium), afin de créer une différence d'indice de réfraction significative, entre zones irradiées et non irradiées, et former ainsi un guide optique (Figure 14).

Le phénomène de photoblanchiment du matériau, suite à l'absorption des rayonnements UV, est connu depuis une dizaine d'années [68]. Il se traduit par un changement d'intensité de la bande d'absorption électronique et par son déplacement, vers les courtes ou les grandes longueurs d'onde. Ce mécanisme est basé sur la modification de la structure électronique d'un matériau photosensible soumis aux UV. L'étude de la cinétique du photoblanchiment dans un film polymère contenant un chromophore, comme un dérivé de stilbène, a montré que ce phénomène présente un gradient d'absorption dans la profondeur de la couche [69], [70].

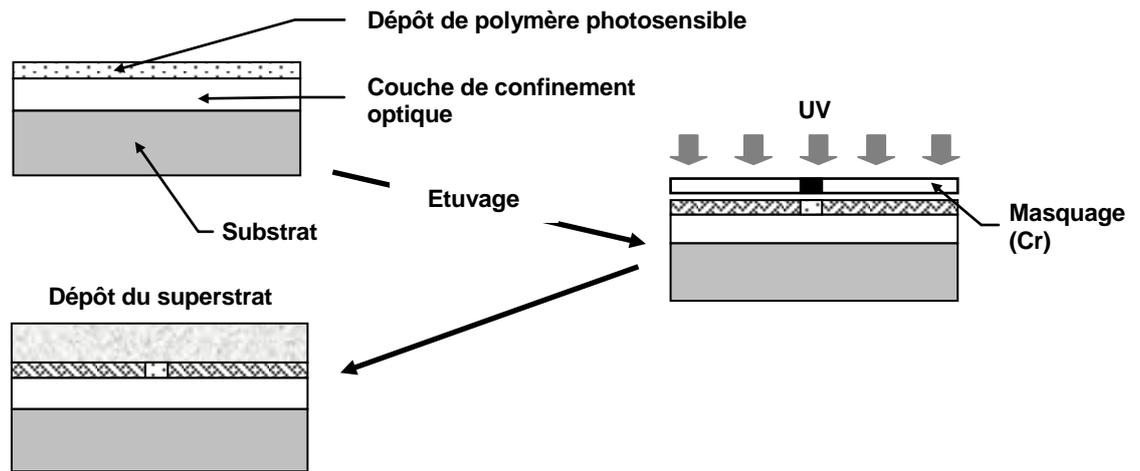


Figure 14 : Photoinscription de guides optiques dans un polymère intrinsèquement photosensible

Par la suite, quelques exemples de polymères intrinsèquement photosensibles étudiés dans la littérature, pour la photoinscription de circuits optiques, seront présentés. Les propriétés optiques des guides ainsi réalisés seront également évoquées.

A Les dérivés cinnamates :

La photoinscription de guides optiques dans une résine photosensible négative Kodak KPR (à base de dérivés cinnamates) avec un laser d'ions d'argon dopé (Ar^+) ($\lambda = 365 \text{ nm}$), a montré qu'il est possible d'atteindre un contraste de l'ordre de 10^{-2} à 633 nm [71].

De même, des travaux menés par notre équipe, il y a une dizaine d'année, [72] ont montré qu'il était possible de photoinscrire des guides, pour le spectre visible, dans un polymère photosensible, le polyvinylcinnmate (PVCi). Une photographie de la propagation de la lumière dans un guide multimode photoinscrit dans le PVCi est présentée à la Figure 15.

Le photoblanchiment de la bande d'absorption du PVCi, sous rayonnements UV, induit une diminution de son indice de réfraction dans le rouge. Dans des guides, de $2 \mu\text{m}$ d'épaisseur, les pertes optiques peuvent être inférieures à $0,5 \text{ dB/cm}$, à 633 nm .

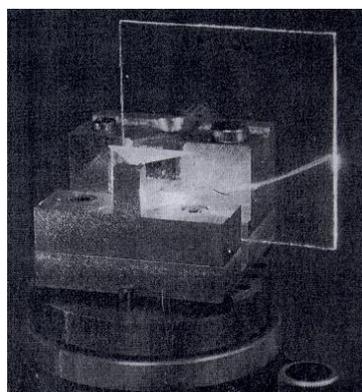


Figure 15 : Propagation de la lumière dans un guide en courbure, de $500 \mu\text{m}$ de large, photoinscrit dans le PVCi

B Les méthacrylates :

En 2003, la photoinscription directe par laser a été étudiée par J. S. Koo et al [73], [74]. Ainsi, des guides qui ont été photoinscrits, dans un copolymère (méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 2-méthacryloyléthyle), par laser Ar^+ ($\lambda = 244 \text{ nm}$ pendant 2 h), présente un contraste d'indice maximum de $1,4 \times 10^{-2}$, à 633 nm, grâce à une réticulation thermique et une photomodification de la structure électronique du matériau. Ce polymère transparent de 633 à 1300 nm (pertes inférieures au dB/cm, à 1310 nm) est stable thermiquement jusqu'à 300°C.

W. F. X. Frank et son équipe [65], [75] ont réalisé des guides en PMMA, par photoinscription, à l'aide d'une lampe à mercure dopée avec Cd et Xe ($\lambda = 256 \text{ nm}$). L'indice de réfraction du PMMA augmentant, sous l'effet d'exposition aux UV, cette zone présentera donc le cœur du guide ($e = 5 \mu\text{m}$). Les couches tampons inférieure et supérieure sont composées respectivement de silice ($e = 2,7 \mu\text{m}$) et de PMMA non irradié. Les pertes dans ces guides sont égales à 0,7 dB/cm, à 1300 nm, et 1,7 dB/cm, à 1550 nm. Avec cette configuration, plusieurs structures ont pu être réalisées (coupleur en étoile, diviseur 1:8...).

En 2000, des guides multimodes, de $2,7 \mu\text{m}$, ont été photoinscrits en poly(méthacrylate de méthyle-4-diméthylamino-4-nitrostilbène) (PMMA/DANS) [76]. La proportion de chromophores photosensibles (DANS à 35 %_m), entre 300 et 600 nm, permet de créer un contraste d'indice de 0,1, à 633 nm, après une longue exposition aux UV (12,5 h à 75 mW/cm²). Les auteurs n'ont pas révélé les pertes mesurées dans ces guides, ni la biréfringence du matériau.

C Les polyimides fluorés :

Il est également possible de photoincrire des guides dans un polyimide fluoré photosensible et biréfringent [77] - [79]. Il s'agit d'un poly(amide-co-imide) transparent qui présente une bande d'absorption centrée autour de 348 nm (Figure 16).

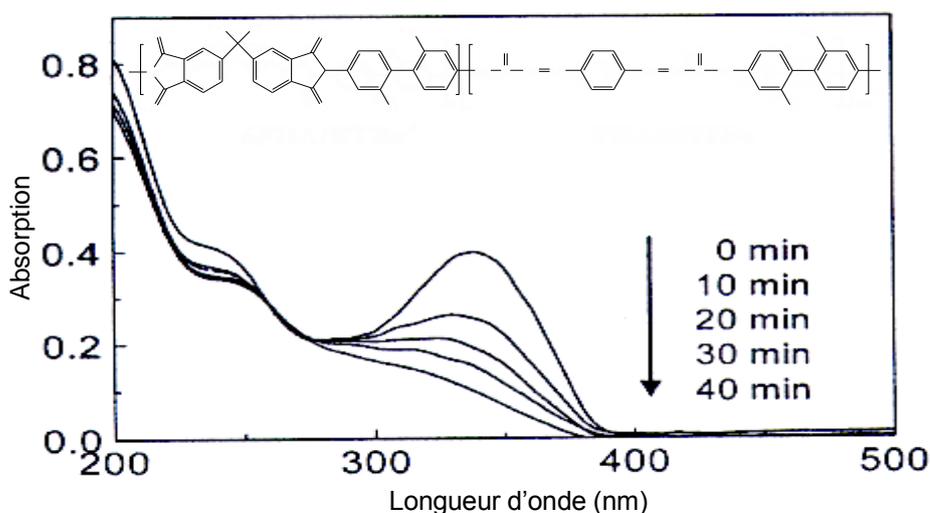


Figure 16 : Structure moléculaire du copolyimide 6FDA/BTBz-co-PDAc/BTBz et cinétique de photo-blanchiment de sa bande d'absorption ($e = 0,5 \mu\text{m}$) sous irradiation UV

Sous irradiation UV, cette bande d'absorption s'écrase suite à la perte de la conjugaison électronique dans le groupe PDAc. Ceci induit une diminution importante de l'indice de réfraction en mode TE. Les guides, de 5 μm d'épaisseur, réalisés en (6 FDA/BTBz-co-PDac/BTBz) présentent un contraste, en mode TE, de $2,2 \times 10^{-2}$ à 1550 nm. Pour des épaisseurs plus faibles (exemple : 2 μm), ce contraste atteint $2,9 \times 10^{-2}$, à cette même longueur d'onde. Néanmoins, la biréfringence de ce polymère reste élevée puisque sa valeur, après insolation UV, passe de $4,9 \times 10^{-2}$ à $2,3 \times 10^{-2}$, à 1550 nm. Toutefois, les pertes optiques, en mode TE, restent faibles aux longueurs d'onde des télécoms optiques (1300 et 1550 nm) et valent respectivement 0,3 dB/cm et 0,5 dB/cm.

T. Sakata et al [80], et Y.Y. Maruo et al [81] ont photoinscrit des guides en polyimides fluorés (6FDA/TFDB) (Schéma 1 ; page 19). Dans le cas présent, l'irradiation a été réalisée par un faisceau électronique ($E = 25 \text{ KeV}$; largeur = 0,2 μm). L'augmentation de l'indice de réfraction, après bombardement électronique, est due au déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). Les guides monomodes, avec un cœur de section $8 \times 8 \mu\text{m}^2$, présentent un contraste d'indice de 0,3%, à 546 nm, quelle que soit la polarisation. Ici, les pertes sont, à 1300 nm, proches de 0,4 et 0,7 dB/cm respectivement en mode TE et TM.

D Les polydiacétylènes :

D'autre part, L. Palchetti et al [82] ont présenté l'effet du phénomène de photoblanchiment sur la variation d'indice de réfraction, dans des polydiacétylènes. Le poly(diacétylène-3butoxyle-carbonyle-méthyle-uréthane (3BCMU)) est fortement conjugué et absorbe autour de 549 nm. Son irradiation entraîne une perte de conjugaison électronique et un déplacement de sa bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde. Ce mécanisme induit donc une diminution d'indice de l'ordre de 9×10^{-2} , à 1060 nm (Figure 17), dans des films de 3,5 μm d'épaisseur, après 50 minutes d'exposition aux UV. Les résultats de cette étude ont été exploités afin de réaliser, par laser Ar ($\lambda = 488 \text{ nm}$), des guides multimodes et des adaptateurs de mode « tapers ». Ces derniers affichent des pertes d'insertion inférieures à 3 dB, à 1321 nm.

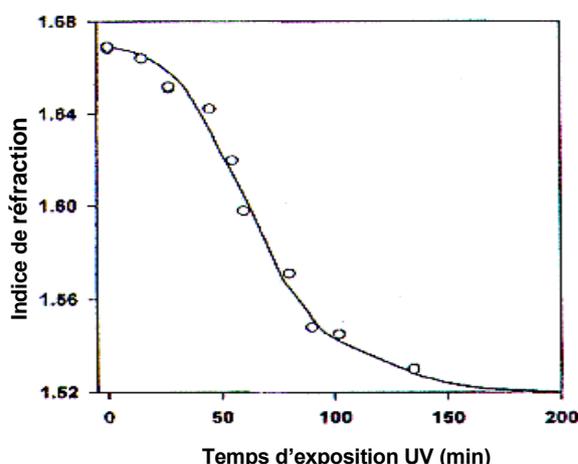


Figure 17 : Indice de réfraction, à 1060 nm, d'un film de polydiacétylène-3BCMU de 3,5 μm

E Les silicones :

En 2002, un nouveau polymère photosensible, le polyvinylphénylsilsesquioxane (PVSQ) (Schéma 5), a été étudié par N. Yasuda et al [83] pour des applications dans le domaine de l'optique intégrée. Il est possible de contrôler son indice de réfraction et ses propriétés optiques en modifiant les proportions des groupes vinyle et phényle. Ainsi, son indice varie respectivement, en mode TE et TM, de 1,555 à 1,466 et de 1,560 à 1,466, à 633 nm. Un deuxième avantage de ce polymère biréfringent est sa forte stabilité thermique (décomposition thermique au-dessus de 500°C). Le spectre d'absorption dans le NIR, d'un film épais de PVSQ (avec 5% de groupe vinyle), a révélé que les atténuations sont égales à 0,99 dB/cm, à 1300 nm, et 1,05 dB/cm, à 1550 nm.

Cette étude n'a pas abouti à la fabrication de composants optiques. Cependant, les auteurs ont révélé que le PVSQ peut être un candidat potentiel dans le cadre de la photoinscription, grâce à sa photosensibilité et sa transparence de 600 à 1700 nm.

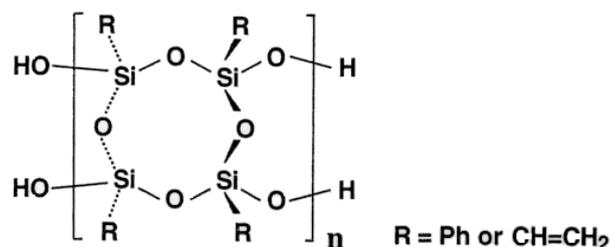


Schéma 5 : Structure chimique de polyvinylphénylsilses-quioxane (PVSQ)

Une seconde équipe, de AT&T Bell Laboratories du New Jersey, s'est intéressée à une nouvelle classe de silicones photosensibles [84] : les polyalkylesilynes. Sous irradiation UV, la bande d'absorption électronique de ces polymères (centrée autour de 250 nm) subit un photoblanchiment suite à une photo-oxydation. Ce phénomène induit une diminution de l'indice de réfraction. Les guides multimodes ($e = 2 \mu\text{m}$), photoinscrits dans ce matériau, présentent un contraste d'indice de 8×10^{-2} , après seulement 15 min sous UV, et des pertes de propagation de 0,68 dB/cm, à 633 nm.

F Les photochromiques :

En 2001, Y. Kato et al ont mené une étude sur la variation photoinduite de l'indice de réfraction dans des films de polyTBFNBD (Schéma 6). Ce polymère composé de thiophène, de benzofurane et de dérivés de norbornadiènes (NBD) absorbe à 404 nm et à 281 nm [85]. Ce polymère subit une photoisomérisation irréversible induisant une diminution de son indice de réfraction dans le rouge. Dans le cas présent, le contraste obtenu à 633 nm, après 60 min d'exposition aux UV, est de $5,8 \times 10^{-2}$ en mode TE, et $5,3 \times 10^{-2}$ en mode TM. Ce fort contraste photoinduit peut être expliqué par la perte de la forte conjugaison électronique sous photoisomérisation. Ce

mécanisme peut être exploité pour photoincrire des guides confinés dans ce polymère.

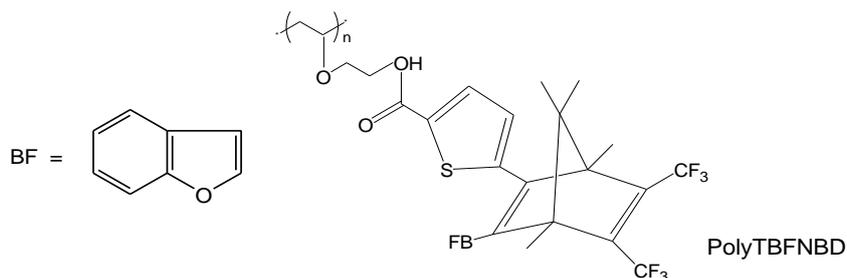


Schéma 6 : Structure chimique de polyTBFNBD

En 2003, A.T. Bens et al ont synthétisé un nouveau polyuréthane à base de dithienyléthène photochromique [86]. Sous rayonnements UV, ce polymère subit une photoisomérisation réversible (Schéma 7). Le premier isomère biréfringent, qui est fortement conjugué, présente une bande d'absorption à 520 nm. Le deuxième isomère isotrope absorbe, lui, en-dessous de 300 nm. Cette isomérisation induit donc une modification de la structure électronique et déplace la bande d'absorption vers les courtes ou les grandes longueurs d'onde. Ces effets hypsochromes ou bathochromes sont susceptibles de produire une forte variation d'indice, créant ainsi un guide optique par photoinscription. En effet, les auteurs supposent que ce polymère pourrait être utilisé dans le domaine de l'optique intégrée.

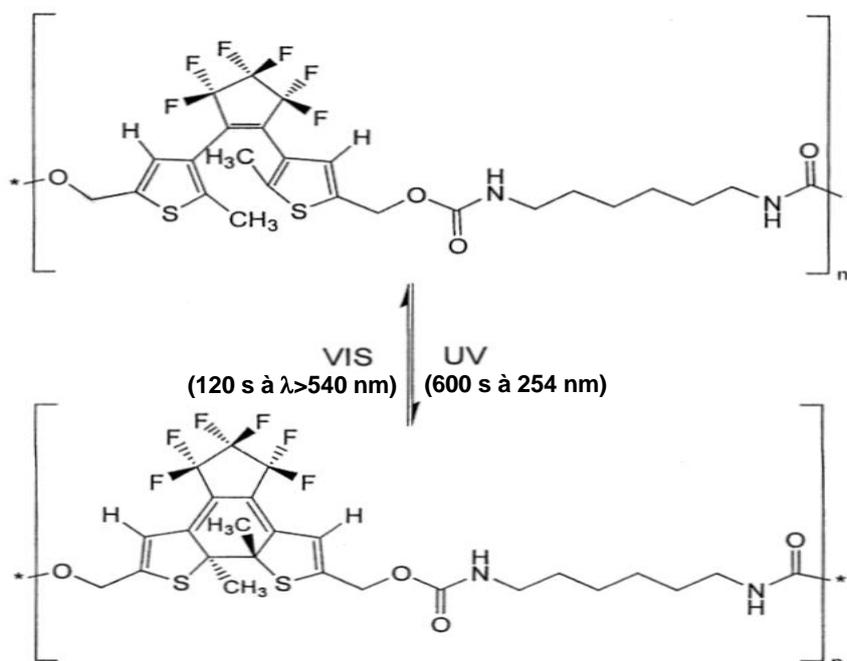


Schéma 7 : Photoisomérisation de polyuréthane photochromique à base de dithienyléthène

D'autres auteurs comme J. Biteau et son équipe [87] ont développé un nouveau polymère transparent hybride photochromique (Schéma 8). Ils ont opté pour une technique originale de fabrication de guides optiques : procédé sol-gel. Sous

rayonnements UV, ce polymère subit également une photoisomérisation réversible. Les deux isomères, coloré et non coloré, absorbent respectivement à 600 et à 300 nm.

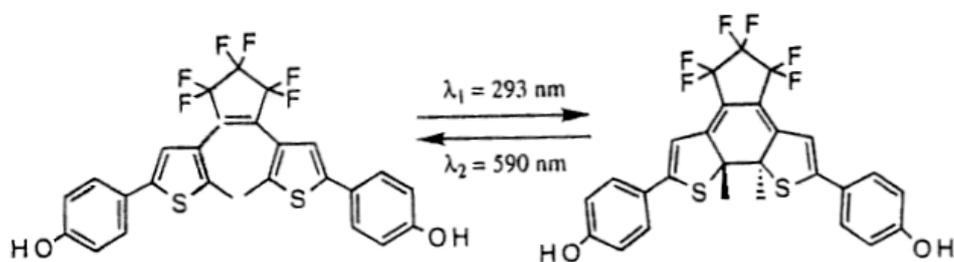


Schéma 8 : Photoréaction du polymère hybride photochromique étudié par [87]

Cette conversion photochromique modifie l'indice de 1,533 (à l'état non coloré) à 1,573 (à l'état coloré) en mode TM à 785 nm. Les auteurs n'ont révélé aucune propriété concernant la biréfringence et la transparence de ces deux isomères. Ce polymère a permis la photoinscription de coupleurs directionnels et d'interféromètres de Mach-Zehnder (Figure 18).

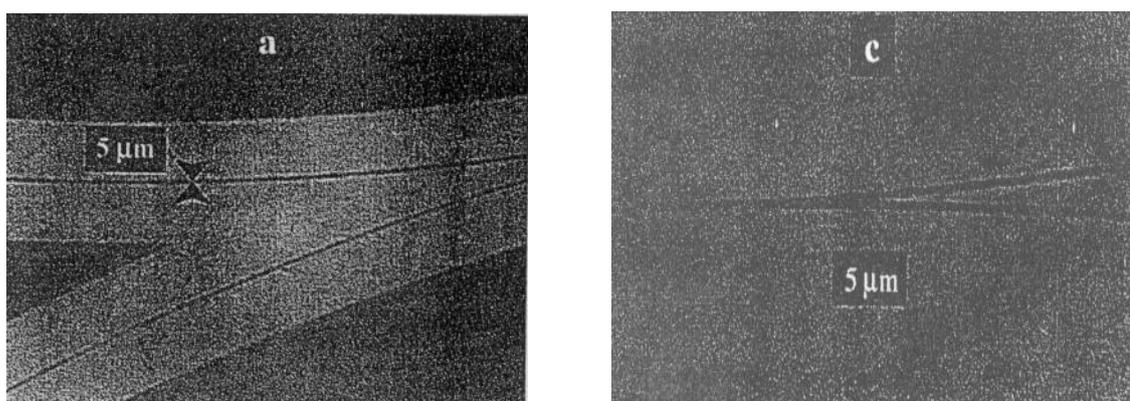


Figure 18 : Différentes configurations de composants photoinscrits ;
a : coupleur directionnel ; c : branche sous forme Y d'un interféromètre
Mach-Zehnder

1.3.2.2. Polymères dopés photosensibles :

Dans cette famille de polymères, il s'agit d'utiliser des polymères non photosensibles comme le PMMA, le polystyrène, ou le polycarbonate. La photosensibilité de ces polymères est acquise en dopant ces derniers par des unités photoréactives ou des monomères.

Dans le premier cas, sous exposition aux rayonnements Ultra-Violet, la partie photosensible subit une modification de structure électronique induisant une variation de l'indice du mélange polymère-dopant.

Dans le cas où le dopant est un monomère, il s'agit d'effectuer une polymérisation sélective d'un monomère présent dans une matrice polymère sous

irradiation UV. Cette photopolymérisation partielle induit une modification de structure, de composition chimique impliquant une variation de l'indice de réfraction.

A Photopolymérisation sélective :

Le principe de la photopolymérisation sélective est simple. Le dépôt de la matrice est effectué suivant la méthode classique d'évaporation du solvant, à partir d'une solution de polymère-monomère. A partir du film ainsi formé, une polymérisation partielle et localisée est réalisée à travers un masque (Figure 19). Le monomère présent dans la région de la matrice non exposée est éliminé, soit par évaporation [88], soit par extraction [89].

De façon générale, la polymérisation du monomère s'effectue soit par rayonnements électronique, sur des matériaux électro-sensibles (exemple, le polyphénylesiloxane [90]), soit d'une manière plus classique par rayonnements Ultra-Violet [91]. La dernière étape de ce procédé peut être la mise en place autour du guide, d'une couche protectrice.

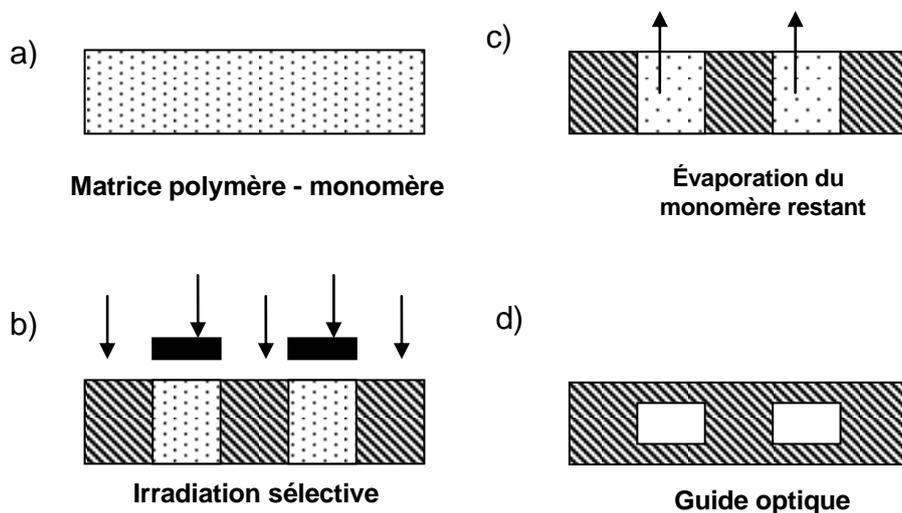


Figure 19 : Technologie de fabrication de guides optiques par photopolymérisation sélective

En photopolymérisation sélective, deux systèmes différents se distinguent : un système positif et un système négatif. Dans le cas du système négatif, le couple polymère-monomère formant la matrice initiale est choisi de telle sorte que le polymère seul ait l'indice de réfraction le plus élevé, par exemple le polycarbonate ($n_D=1,59$) [67], [88], [92], [93]. Les propriétés des guides réalisés par ce procédé, en polycarbonate, acrylate de méthyle et un photoamorçeur (comme le benzoïne éthyléther photosensible à $\lambda \in \{330-360 \text{ nm}\}$), sont illustrées sur le Tableau 4.

Cependant, avec cette matrice, les auteurs ont observé de fortes atténuations aux interfaces cœur-gaine. Ces pertes sont probablement dues à la formation de centres diffusants, suite à une séparation de phase durant la photopolymérisation du dopant dans la matrice.

Dans le cas du système positif, le mélange polymère-monomère est choisi de telle façon que le polymère ait un indice de réfraction plus faible [89], [91]. Dans ce

cas là, le polyméthacrylate de méthyle a été associé à un mélange de monomères (méthacrylate de benzyle, méthacrylate de méthyle et diméthacrylate d'éthylène glycole) auxquels un photoamorceur (le benzoïne éthyléther) et un inhibiteur (l'hydroquinone) ont été rajouté [89]. Les guides réalisés à base de cette matrice présentent un contraste d'indice de 5×10^{-3} , à 546 nm, après 15 mn d'irradiation UV.

Tableau 4 : Caractéristiques des guides réalisés par photopolymérisation sélective en système négatif

Année	Matrice initiale	Δn à 546 nm sur guide	Pertes optiques en dB/cm
1975 [67]	Polycarbonate + acrylate de méthyle + benzoïne éthyléther	$\cong 10^{-2}$	0,5 - 0,7 à 633 nm
1978 [88]	Polycarbonate (z) + acrylate de méthyle (10% _m) + benzoïne éthyléther	$1,2 \times 10^{-2} - 1,5 \times 10^{-2}$	0,15 - 0,2 à 633 nm
1980 [93]	Polycarbonate (z) + acrylate de méthyle + benzoïne éthyléther	$5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-2}$	0,19 à 830 nm

Une seconde matrice positive a été étudiée par K. Miura et al [94]. Ici, des guides monomodes ont été réalisés à partir d'un mélange de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), de styrène et de l'acétophénone (comme photoamorceur) et du 1,4-dioxane dont les proportions sont respectivement 12, 72 et 8%_m. Ces guides, de 1 à 3 μm d'épaisseur, présentent de faibles pertes (0,1 dB/cm) et un contraste d'indice optimisé à 10^{-2} , à 633 nm, après une exposition UV de 120 J/cm².

Toutefois, le principal inconvénient de cette technique réside dans la conception de la matrice initiale. En effet, outre le problème d'évaporation du monomère, une parfaite compatibilité entre le monomère et le polymère est indispensable, pour que le matériau formé soit homogène, après irradiation. Dans le cas contraire, il se forme des hétérogénéités dans le substrat qui sont sources de fortes atténuations, par diffusion.

Il existe différentes techniques pour contrôler la compatibilité d'un mélange. Une première méthode consiste à réaliser une analyse thermique. Lorsque ces analyses sont menées sur un mélange de deux polymères et qu'une seule température de transition vitreuse (T_g) est visualisée, ces polymères sont dits « compatibles ».

Une deuxième méthode consiste à représenter l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la composition du mélange polymère-monomère. Si l'indice de réfraction de ce mélange varie linéairement en suivant la loi dictée par l'Équation 11 [95], celui-ci est alors considéré parfaitement compatible au niveau moléculaire [96].

$$n_{DM} = \sum x_i \cdot n_{Di} \quad \text{avec} \quad \sum x_i = 1$$

Équation 11

Afin de réduire ces incompatibilités de mélange, A. Rousseau et al [97] ont préféré une méthode originale de fabrication. Cette méthode diffère, au niveau de la préparation de la matrice, par l'utilisation de deux monomères (et non, d'une association de polymère-monomère), présentant deux tensions de vapeur différentes. Cette technique a l'avantage de supprimer la phase d'évaporation du solvant, lors de

la préparation du mélange initial, puisqu'il est réalisé ici à partir de monomères purs. Dans le cas où ils sont compatibles, l'homogénéité du matériau est accrue lors de la dernière phase d'irradiation. Néanmoins, les auteurs sont arrivés à la conclusion que l'étape d'évaporation des monomères est très délicate puisque les guides réalisés sont de basses résolutions avec un effet « peau d'orange » en surface.

E. A. Chandross et al, de Bell Laboratories [91], ont mis au point une technique similaire de fabrication de circuits intégrés (dénommée « photolocking »). Dans ce cas, le dopant photosensible est un mélange de plusieurs monomères ayant chacun un rôle spécifique (modification d'indice, réticulation, adhérence...). La composition de la matrice est donc la suivante : le poly(méthacrylate de méthyle-méthacrylate de glycidyle) (1:1) ($n = 1,51$), acrylate d'éthyle 2-(1-naphtyle) à 16% ($n = 1,6$), l'acide cinnamique (0,25 mole) et le monoéthyle ester de l'acide furamique (0,75 mole).

Les guides monomodes (4 μm de large) réalisés, par cette méthode, présentent des flancs rectangulaires et de bonnes propriétés optiques (0,2 dB/cm \pm 0,05, à 633 nm) et un contraste d'indice de l'ordre de 1%.

Le « photolocking » a été également utilisé, par N. Okamoto et al [98], afin de réaliser des guides à partir d'un mélange de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), de BenzoPhénone (BP) et de CouMarine (CM). Sous irradiation UV, ce dernier subit une dimérisation ce qui induit une variation d'indice de réfraction. Pour une composition de PMMA-BP-CM à 60:10:30% en masse, les guides réalisés présentent un contraste d'indice de $1,4 \times 10^{-2}$, après 2 heures d'exposition UV, et 0,7 dB/cm, à 633 nm.

B *Photolyse :*

Cette technique consiste à doper un matériau polymère par une molécule active, le photoamorçeur appelé encore photosensibilisateur. Sous rayonnements Ultra-Violet, ce photoamorçeur produit des radicaux libres [99], [100]. Ces radicaux peuvent être le résultat de deux processus différents :

- Mécanisme de photofragmentation (groupe 1) : les radicaux sont produits par rupture d'une liaison covalente adjacente au groupe carbonyle (réaction de Norrish) à la position α (α -clivage) ou à la position β (β -clivage) :



Dans cette catégorie, citons les peroxydes, les composés azoïques (AIBN), les dérivés benzoïnes, les dérivés d'acétophénones, les triazines ou encore les biimidazoles (Schéma 9).

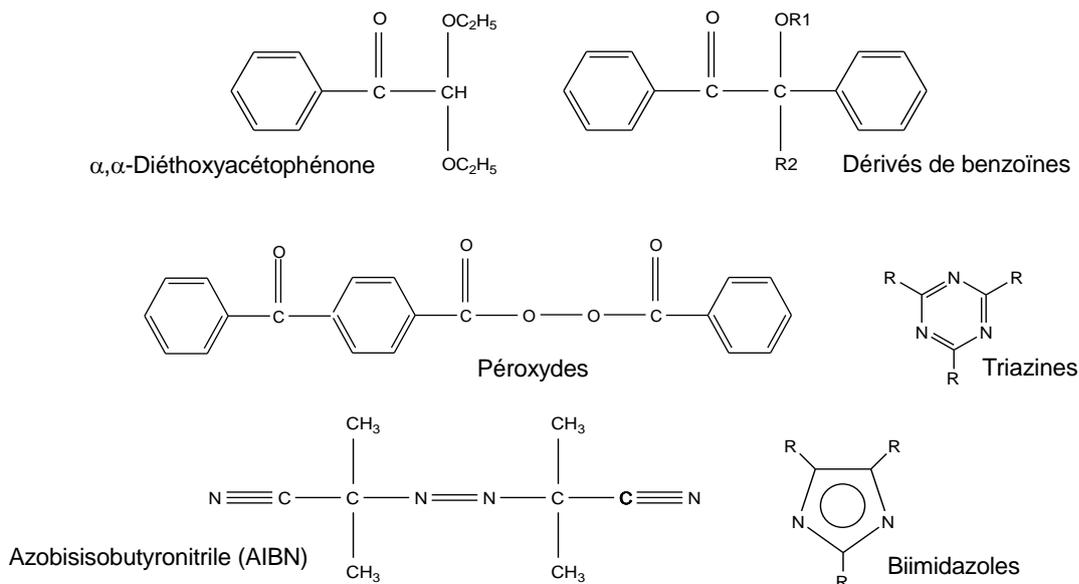
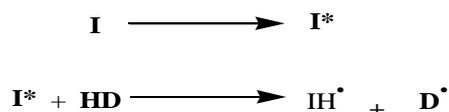


Schéma 9 : Structures chimiques de quelques exemples de photoamorceurs subissant une photofragmentation

- Au cours du deuxième mécanisme (groupe 2), le système procède à une abstraction de l'hydrogène de l'un des donneurs, suivant la réaction :



Dans ce cas, c'est la réaction du photoamorceur excité, avec un donneur d'hydrogène (co-initiateur), qui produit des radicaux libres. Il s'agit, ici, d'une excitation de l'état triplet [101]. Ce mécanisme est souvent détecté dans les cétones. Dans cette dernière catégorie, il est possible de citer : l'antraquinone, les benzophénones, la cétone de Michler's, les thioxanthonnes et les α -cétocoumarines (Schéma 10).

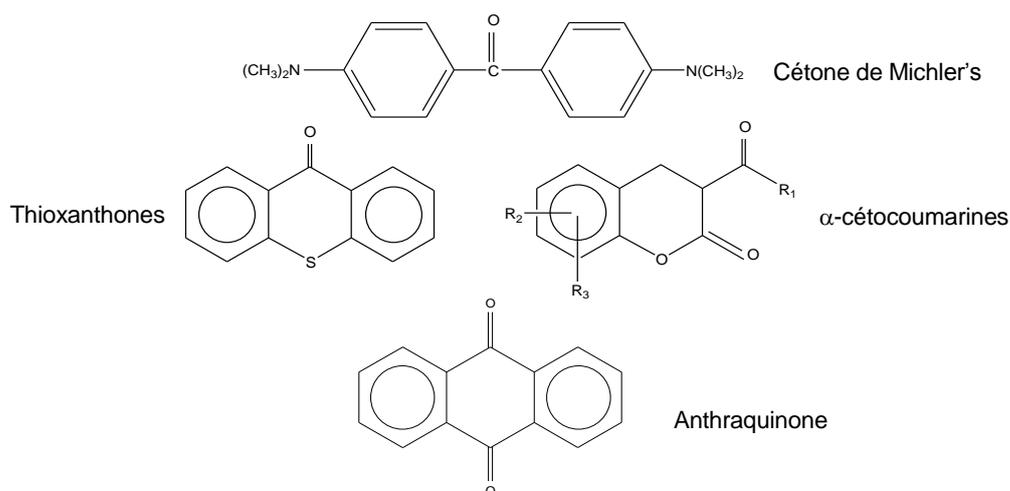


Schéma 10 : Structures chimiques de quelques exemples de photoamorceurs subissant une excitation de l'état triplet

Dans les paragraphes suivants, Il sera présenté quelques travaux menés sur la variation photoinduite de l'indice de réfraction, par photolyse de films de polymères contenant des chromophores photosensibles.

Dans la littérature, les polymères les plus utilisés, dans cette technologie, en raison de leurs bonnes qualités optiques, sont les méthacryliques et les styréniques.

B.1. Guides en PMMA contenant du benzyle ou du benzyl-diméthylcétal :

H. Franke et al [102], [103] ont réalisé des guides, de 2 à 5 μm d'épaisseur, en PMMA dopé par du benzyle ou du benzyl-diméthylcétal (BDK). Ces dopants, dont la proportion varie de 3 à 50%_m, subissent une photofragmentation, sous irradiation UV (Schéma 11) [104]. Il est à noter qu'en présence de 10%_m de benzyle, les pertes optiques mesurées sont de l'ordre de 0,15 dB/cm, à 633 nm et que le contraste d'indice vaut $1,5 \times 10^{-2}$, à 589 nm. L'augmentation du pourcentage de photoamorceur dans le PMMA abouti à une augmentation du contraste, mais aussi à celle des pertes.

Plusieurs études ont été menées, par C. Decker, sur la photosensibilité de ces photoamorceurs (principalement, le BDK et le benzyle), sur leurs rôles dans la photopolymérisation radicalaire, mais aussi sur les applications dans le domaine de l'optique guidée [105] - [106].

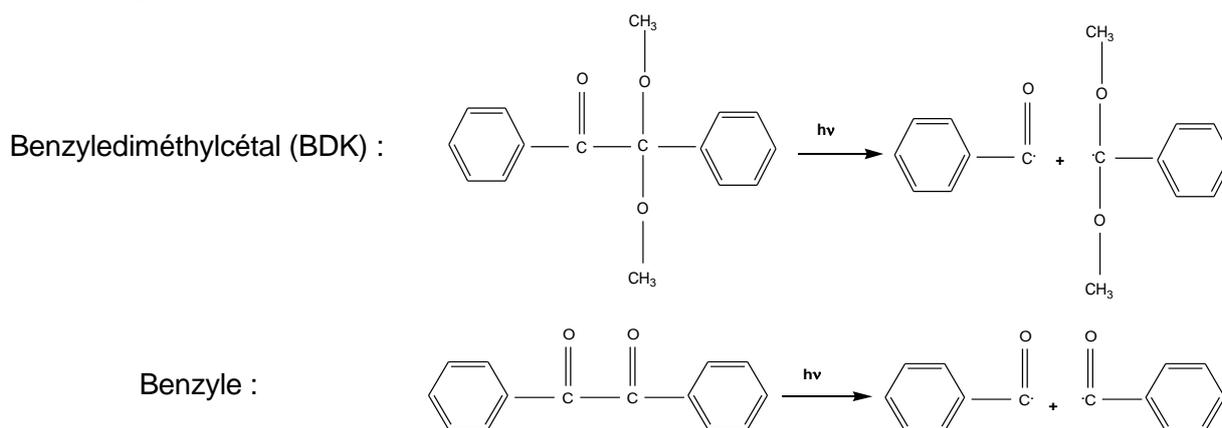


Schéma 11 : Réactions photochimiques du BDK et du benzyle

Durant ces trois dernières années, une série d'études développées sur des films de PMMA dopés par des photosensibilisateurs comme le phénylazide, les norbornadiènes ou encore les mésoioniques a montré qu'il était possible de photoinduire une variation d'indice dans le rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$). Cette propriété peut être exploitée en photoinscription dans le domaine de l'optique intégrée.

B.2. PMMA contenant du phénylazide :

En 2003, S. Murase et al [107] ont mis en avant la possibilité de photoinduire un contraste d'indice conséquent, dans le rouge, sur des films de (polyméthacrylate de méthyle) combiné à différents pourcentages de phénylazide (PAZ) (Schéma 12).

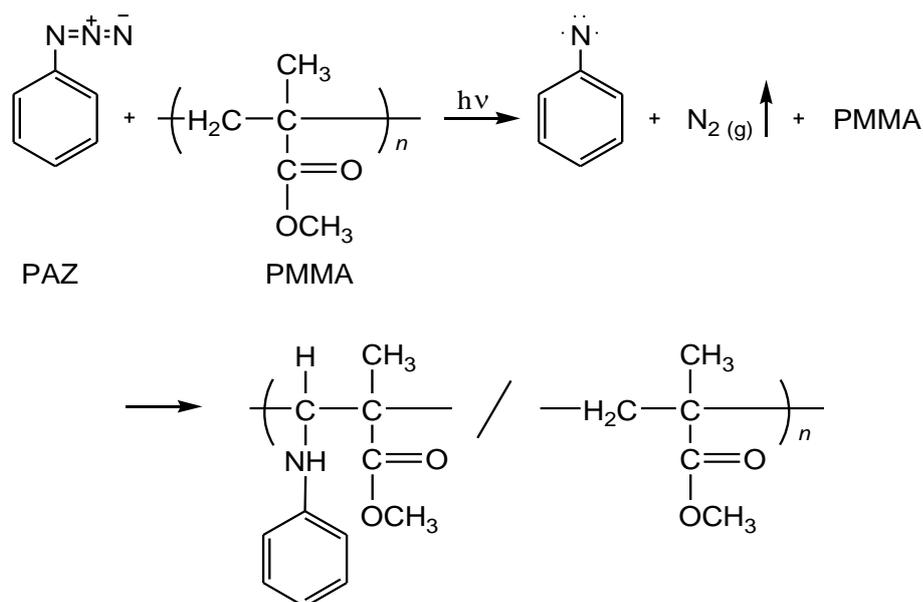


Schéma 12 : Photoréaction du PAZ dans le PMMA

Ce polymère (PMMA-PAZ), transparent dans le visible (avant et après irradiation UV), présente initialement une absorption maximale vers 250 nm, qui augmente autour de 300-350 nm, après insolation. L'indice de réfraction, va alors augmenter suite à la photoélimination progressive du PAZ et à la formation de nitrene, sous irradiation UV. Ce matériau constituerait donc un candidat idéal dans le cadre de la photoinscription directe au moyen d'un laser, puisqu'un contraste de $1,29 \times 10^{-2}$, à 633 nm, peut être créé après 3h d'exposition aux UV, sur des films de 3 μm , composés de 20%_m de PAZ (Tableau 5)

Tableau 5 : Variation photoinduite de l'indice de réfraction dans des films de PMMA contenant différentes concentrations de PAZ

Pourcentage de PAZ (% _m)	Δn à 633 nm ($e = 3 \mu\text{m}$)
10	$8,1 \times 10^{-3}$
20	$1,29 \times 10^{-2}$
30	$1,61 \times 10^{-2}$

Les résultats (variations d'indice) explicités dans le Tableau 5 ont été obtenus dans des films et non à partir de guides. L'utilisation d'un tel matériau, pour leurs réalisations, soulève un problème majeur lié à l'évaporation du photoamorceur restant (principalement à concentration élevée).

B.3. PMMA contenant des norbornadiènes :

Récemment (2001), Y. Kato et al [85] ont étudié la variation photoinduite de l'indice de réfraction de films de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) contenant divers dérivés de norbornadiènes (Schéma 13).

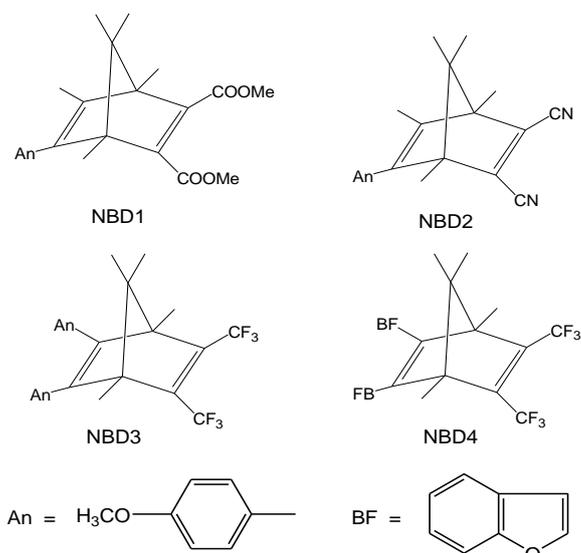


Schéma 13 : Structures chimiques des dérivés de Norbornadiènes

Les norbornadiènes sont des photochromiques qui subissent des photoisomérisations irréversibles pour former des quadricyclanes. Au cours de cette réaction, ils subissent de profondes variations de distribution électronique induisant une forte diminution d'indice de réfraction, dans le rouge, des films de PMMA contenant ces norbornadiènes (Tableau 6). Le contraste le plus élevé est obtenu dans des films composés de NBD4, car ce dernier présente de fortes conjugaisons électroniques. La bande d'absorption de ce film, se déplace de 400 à 251 nm, après exposition aux UV. Il est possible d'accentuer, un peu plus encore, le contraste en augmentant la proportion en norbornadiènes dans le mélange. En effet, dans le cas de films PMMA dopés à 51,6%_m en NBD4, un contraste d'indice de $3,7 \times 10^{-2}$, à 633 nm, est photoinduit.

La réalisation de guides dans ce matériau, passe nécessairement, après la phase d'irradiation UV, par l'évaporation des zones non insolées, donc non polymérisées. Cette dernière étape, constitue l'étape clef de ce procédé et conduit bien souvent à la formation de films présentant des aspects « peaux d'orange ».

Tableau 6 : Contraste d'indice, à 633 nm, des films de PMMA ($e = 4 \mu\text{m}$) contenant 5%_m des dérivés de norbornadiènes

Composés	Δn_{TE}	Δn_{TM}
NBD1/PMMA	2×10^{-4}	3×10^{-4}
NBD2/PMMA	6×10^{-4}	9×10^{-4}
NBD3/PMMA	$1,1 \times 10^{-3}$	10^{-3}
NBD4/PMMA	$2,6 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$

B.4. PMMA contenant des groupes mésoïoniques :

En 2002, Y. Kato et al ont introduit des groupes mésoïoniques (Schéma 14) dans des films de PMMA [108]. Il s'agit, ici, de molécules azotées ($-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$) photoréactives, et photoéliminables. Après insolation UV, ces dernières provoquent une variation d'indice de réfraction, en mode TE et TM, avec une faible anisotropie. Le changement de la structure électronique du matériau et la baisse de densité, sous

l'effet de ce rayonnement, induit une diminution de son indice de réfraction, dans le rouge. Celle-ci est en corrélation avec l'atténuation de l'absorption dans l'UV.

Cette équipe s'est attachée à établir un lien entre la variation d'indice et la fonctionnalisation de la molécule (3POTO) en atomes de soufre. Pour ce faire, ils ont synthétisé 3 types de molécules. Le premier composé renferme un atome de soufre en tant que thioéther (3POTT). Le second, quant à lui, contient un atome de soufre en tant que thiocétone (3PTTO). Enfin, le dernier (3PTTT) a été synthétisé afin de vérifier si ces deux fonctions manifestaient des effets synergiques. Le Tableau 7 répertorie le contraste photoinduit dans des films de PMMA contenant 5%_m de ces groupes mésoioniques. A concentration égale, le contraste maximal ($5,6 \times 10^{-3}$, à 633 nm), après irradiation UV, est obtenu par incorporation de 3PTTT dans le PMMA. Il est à noter que le contraste d'indice augmente avec la concentration en groupes mésoioniques dans le mélange et qu'il peut atteindre $3,6 \times 10^{-2}$, à 633 nm, en présence de 30%_m de 3PTTT.

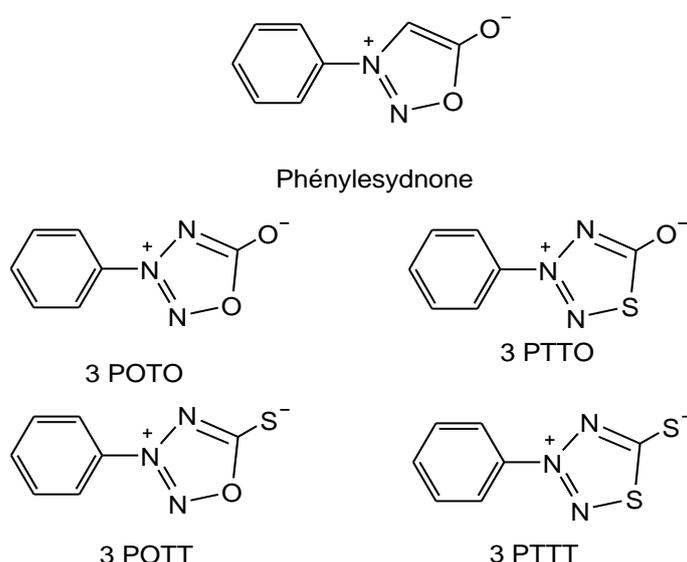


Schéma 14 : Structures chimiques des composés mésoioniques

L'explication des facteurs, modifiant l'indice de réfraction des groupes mésoioniques, est basée sur la relation de Lorentz-Lorenz. La variation négative de l'indice de réfraction s'explique par une diminution de la réfraction molaire et par celle de densité des films.

Tableau 7 : Contraste d'indice, à 633 nm, des films de PMMA ($e = 3 \mu\text{m}$), contenant 5%_m de composés mésoioniques

Composé	Δn	Nombre d'atomes de soufre
Phénylesydnone	8×10^{-4}	0
3 POTO	$1,5 \times 10^{-3}$	0
3 POTT	$3,8 \times 10^{-3}$	1
3 PTTO	$3,2 \times 10^{-3}$	1
3 PTTT	$5,6 \times 10^{-3}$	2

1.4. Bilan bibliographique et orientation de la recherche :

Les matériaux polymères semblent, aujourd'hui, bien adaptés pour la réalisation de guides en optique intégrée, puisqu'il est désormais possible de contrôler leurs propriétés optiques (indice de réfraction, absorption dans le proche infrarouge aux longueurs d'onde des télécommunications optiques).

Les exemples développés dans ce chapitre permettent de tirer les conclusions suivantes :

La multiplicité des techniques de réalisation de guides optiques en polymère offre une grande flexibilité lors de la réalisation de circuits optiques. Aussi, la possibilité de combiner différentes techniques augmente la polyvalence des structures obtenues.

Les polymères les plus utilisés, pour la réalisation de circuits optiques, par photolithographie sont les méthacrylates et les polyimides halogénés. Le Tableau 8 présente un comparatif des principales caractéristiques obtenues sur quelques systèmes optiques fabriqués par divers procédés conventionnels.

Tableau 8 : Comparaison des caractéristiques de guides en polymères réalisés par des techniques conventionnelles

Technologie	Polymère utilisé	Structure réalisée	Propriétés optiques
Photolithographie + RIE	Polymère fluoré composé de (pentafluorostyrène + méthacrylate de trifluoroéthyle+ méthacrylate de glycidyle)	Aiguilleurs	$\Delta n = 10^{-2}$ et 0,8 dB/cm, à 1550 nm [49]
	Polyarylènes éther fluorés	Aiguilleurs 2x2	$\Delta n = 2 \times 10^{-2}$ et 0,6 dB/cm, à 1550 nm [54]
Photolithographie Directe	Acrylates fluorés photosensibles	Guides monomodes	$\Delta n = 1,15 \times 10^{-2}$ et 0,029 dB/cm, en mode TE, à 840 nm [62]
Implantation ionique	PMMA	Guides monomodes	< 1 dB/cm et $\Delta n = 10^{-2}$, à 633 nm [64]
Moulage	PMMA + méthacrylate de cyclohexyle	Guides multimodes	4 dB/cm et $\Delta n = 10^{-2}$, à 633 nm [66]

Les techniques de photoinscription présentent l'avantage d'obtenir des guides avec un nombre limité d'étapes, comparées aux techniques classiques de fabrication. En effet, dans la photoinscription, toutes les étapes de dépôt de couches (protection et de résine photosensible), mais aussi de gravures, sont supprimées.

Le principe de la photoinscription est basé sur la création d'une variation d'indice de réfraction entre zones irradiées et non irradiées. Cette variation photo-induite de l'indice de réfraction est due à une modification de la structure électronique, sous exposition UV.

Le Tableau 9 récapitule les principales propriétés des polymères étudiés ces dernières années, dans le cadre de la photoinscription.

Il est possible de distinguer deux familles de polymères dont les comportements diffèrent face à la photoinscription. La première classe correspond aux polymères intrinsèquement photosensibles, comme les polyimides fluorés ou encore les polyalkylsilynes, et la seconde à celle des polymères dopés photosensibles.

Tableau 9 : Comparaison des propriétés optiques des polymères intrinsèquement photosensibles et des polymères dopés photosensibles ayant donné lieu à des guides

Famille de polymère		Propriétés optiques	Remarques
Polymères intrinsèquement photosensibles	Dérivés cinnamates	PVCi (1992) $\Delta n = 0,01$ et $0,5$ dB/cm, à 633 nm [72] ; guides multimodes	Bonnes propriétés optiques dans le rouge
	Méthacrylates	Copolymère à base de méthacrylate (2003) $\Delta n = 1,4 \times 10^{-2}$, à 633 nm et < 1 dB/cm à 1310 nm (guides) [74]	Photoinscription directe (n augmente sous UV) ; polymère transparent de 633 à 1300 nm ; stable thermiquement jusqu'à 300°C
		PMMA-35% DANS (2000) $\Delta n = 0,1$, à 633 nm guides multimodes [76]	Longue exposition aux UV (12,5 h) Transparence et biréfringence ?
	Polyimides fluorés	Polyimide fluoré (2001-2002) $\Delta n = 2,2 \times 10^{-2}$, en TE, et $0,5$ dB/cm à 1550 nm [79]	Biréfringent : sensible à la polarisation
	Polydiacétylènes	Polydiacétylènes (1997) $\Delta n = 9 \times 10^{-2}$, à 1060 nm Guides multimodes et taper de pertes d'insertion < 3 dB, à 1321 nm [82]	Transparence et biréfringence ?
	Silicones	Polyalkylsilynes (1990) $\Delta n = 8 \times 10^{-2}$; $0,68$ dB/cm, à 633 nm ; guides multimodes [84]	Photo-oxydation, à 250 nm, stabilité, biréfringence, et transparence ?
	Photo-chromiques	(1998) $\Delta n = 4 \times 10^{-2}$, en TM, à 785 nm coupleurs directionnels et interféromètre Mach-Zender [87]	Isomérisation réversible ; isomères instables thermiquement et au proche UV-Visible
Polymères dopés photosensibles	Photo-polymérisation Sélective « système négatif »	Polycarbonate (z) + acrylate de méthyle (10% _m) + benzoéthyléther (1978) Δn de $1,2 \times 10^{-2}$ à 2×10^{-2} , à 546 nm Et de $0,15$ à $0,2$ dB/cm, à 633 nm [88]	<ul style="list-style-type: none"> - Technologies complexes - Evaporation délicate du dopant - Couche avec aspect peau d'orange - Incompatibilité polymère-monomère - Diffusion importante - Limitation de la concentration du dopant et de variation d'indice
	Photo-polymérisation Sélective « système positif »	PMMA (12% _m) + styrène (72% _m) + Acétophénone (8% _m) (1988) $\Delta n_{\max} = 10^{-2}$ et $0,1$ dB/cm, à 633 nm [94]	
	Photoblocage « Photolocking »	PMMA + Benzophénone + Coumarine (1988) $\Delta n = 1,4 \times 10^{-2}$ et $0,7$ dB/cm, à 633 nm [98]	
	Photolyse	PMMA + 10% _m benzyle (1985) $\Delta n = 1,5 \times 10^{-2}$, à 589 nm, et $0,15$ dB/cm, à 633 nm [102]	

Dans le cas des systèmes intrinsèquement photosensibles, qui ont donné lieu à la réalisation de circuits optiques, le contraste d'indice maximal dans le visible a été obtenu avec du PMMA/DANS ($\Delta n = +0,1$ à 633 nm). Cependant, les caractéristiques liées à la stabilité, la biréfringence ainsi que la transparence de ce polymère restent à ce jour inconnues.

Dans le cas des polyalkylsilynes, les auteurs révèlent qu'il est possible d'atteindre une variation d'indice de 8×10^{-2} , dans le rouge. Néanmoins, une zone d'ombre subsiste sur les caractéristiques de biréfringence et de stabilité dans le temps de ces polymères.

Dans ces polymères, PMMA/DANS et polyalkylsilynes, le contraste d'indice est photoinduit dans le visible mais rien ne prouve qu'il soit possible d'avoir une variation d'indice, dans le proche infrarouge, aux longueurs d'onde des télécommunications.

Dans le proche infrarouge, les polymères fortement conjugués comme les polydiacétylènes (contraste : 9×10^{-2} à 1060 nm) ou les polyimides fluorés biréfringents (contraste : $2,2 \times 10^{-2}$, à 1550 nm, en mode TE), montrent qu'une variation importante d'indice peut être photoinduite, loin de la bande d'absorption, dans le NIR. Néanmoins, ces polyimides présentent une forte sensibilité à la polarisation et les propriétés optiques des polydiacétylènes restent inconnues.

Dans le cadre de la photolyse, le matériau étudié dans la littérature est le PMMA auquel des groupes photosensibles ont été ajoutés. En général, le contraste important photoinduit, dans le rouge, par cette technique nécessite des pourcentages élevés de photoamorceurs. L'étape d'évaporation partielle du dopant, après insolation UV, reste l'inévitable obstacle de cette technologie.

Dans le cas de photopolymérisation sélective, deux systèmes distincts sont définis : un positif (variation photoinduite de l'indice positive) et l'autre négatif (variation d'indice négative). Le contraste d'indice dépend grandement de la proportion des composés utilisés dans les mélanges (polymère-monomère mais aussi monomère-monomère) constituant la matrice initiale. Pour un système positif, avec une matrice initiale constituée d'un mélange de polycarbonate (z), d'acrylate de méthyle (10%_m) et de benzoïnéthyléther, le contraste varie de $1,2 \times 10^{-2}$ à $1,5 \times 10^{-2}$, à 546 nm.

Toutefois, le principal inconvénient de cette technologie réside dans la conception de la matrice initiale. En effet, outre l'évaporation du monomère en fin de procédé, cette technologie nécessite une parfaite compatibilité entre les différents constituants (monomère et polymère), pour qu'après insolation UV, le matériau formé soit homogène. Dans le cas contraire, il se forme inévitablement des hétérogénéités ou une séparation de phase, qui aboutissent dans les deux cas à de fortes atténuations, par diffusion.

En nous aidant des diverses informations recueillies au cours de cette étude bibliographique, les orientations de recherche relatives aux choix technologiques réalisés, aussi bien dans le cadre de la fabrication de guides optiques, que celles des matériaux polymères, seront exposées. Un cahier des charges précis fixant les besoins technologiques et les diverses caractéristiques recherchés et exigées des futurs guides, sera également établi.

1.4.1. Choix des technologies :

Après l'étude bibliographique, des structures de matériaux inédites ont été adoptées afin de remplir au mieux les objectifs fixés : simplifier la réalisation des guides, apporter des avantages spécifiques facilitant le couplage fibre-guide, et densifier les circuits optiques.

L'état de l'art a permis de mettre en exergue l'existence de deux principales techniques de réalisation des guides optiques [34] - [36] :

- Techniques conventionnelles non photoinscriptibles ;
- Techniques de photoinscription.

Ainsi, la base de ce programme de recherche est l'étude des méthodes de photoinscription. Une première méthode consiste à utiliser un polymère

intrinsèquement photosensible qui, sous irradiation UV, subit une réaction de « photoblanchiment » de ces groupements latéraux, provoquant un effet hypsochrome ou bathochrome. Ce phénomène devrait induire une variation de l'indice de réfraction. La seconde méthode vise à rechercher un couple de polymère dont le réseau interpénétré, obtenu par polymérisation sélective d'un monomère dans un film de polymère, induira une modification significative de l'indice de réfraction.

Dans tous les cas, les travaux seront orientés afin d'obtenir un contraste d'indice maximal dans le proche infrarouge, aux longueurs d'onde des télécommunications optiques, pour pouvoir exploiter par la suite ce phénomène dans le cadre de la réalisation de guides monomodes toujours plus confinés.

1.4.2. Cahier des charges :

Ce travail doit remplir un certain nombre d'impératifs comme définis dans le cahier des charges présenté ci-dessous :

Afin d'exploiter la photo-modification de structure électronique des polymères à utiliser, il est nécessaire de savoir s'il est possible d'atteindre, aux longueurs d'ondes des télécommunications optiques, des contrastes d'indice suffisants ($\Delta n \geq 10^{-2}$), une fois le guide réalisé. Et ceci, sur des épaisseurs de films « e » permettant l'obtention de guides monomodes ayant une taille de mode compatible avec la connectique fibre-guide ($3 < e < 6 \mu\text{m}$).

Nous recherchons un système de photoinscription positif qui présente l'avantage de photoincrire directement la partie guidante ou un système négatif où l'indice du matériau diminue sous irradiation UV (c'est le résultat par exemple d'un effet hypsochrome de la bande d'absorption).

Cette étude portera sur les matériaux du cœur des guides optiques, mais également sur leur environnement (substrat optique, couche de confinement et de recouvrement).

L'objectif étant de réaliser, par photoinscription, des structures guidantes tout polymère, ou mixtes (verre minéral/polymère) composées d'au moins trois couches déposées sur substrat planaire. Ces trois couches sont définies ci-après :

Tampon optique : les polymères substrats doivent posséder des indices de réfraction dans la gamme 1,4 à 1,55, dans le proche infrarouge, et si possible, être réticulables thermiquement, ou sous rayonnements UV, afin d'éviter l'attaque du film lors du dépôt des couches supérieures.

Superstrat (couche de recouvrement) : les polymères qui servent de gaine supérieure doivent avoir des indices de réfraction dans des gammes similaires à ceux des tampons optiques et, si possible, être réticulables à basse température.

Couche guidante : les polymères, pour le cœur du guide, sont choisis de telle façon qu'ils aient un indice de réfraction élevé (si possible, proche de $n \cong 1,6$) pour un système négatif et un indice faible (si possible, proche de $n \cong 1,5$) dans le cas de système positif. Cette couche doit adhérer parfaitement sur un substrat de verre, ou de

silicium, ainsi que sur des couches polymères afin d'obtenir des sections nettes après découpe des guides.

La température de transition vitreuse (T_g) du polymère, constituant cette couche guidante, doit être assez élevée de façon à conserver de bonnes propriétés mécaniques, après les étapes de recuit nécessaires lors de l'évaporation des solvants.

Ces polymères sont choisis de telle façon qu'ils soient transparents dans le proche infrarouge et spécialement dans la bande O (1260-1360 nm) et la bande C (1525-1565 nm) des télécoms optiques. Leurs absorptions intrinsèques doivent être impérativement inférieure à 0,5 dB/cm, dans le NIR.

Afin de réduire le phénomène de diffusion, il faut souligner qu'un certain nombre de précautions sont à prendre pour obtenir un guide optique avec le minimum de centres diffusants. Elles consistent en particulier à assurer la purification et la non pollution du matériau jusqu'au stade final de la fabrication du guide. L'objectif étant d'obtenir bien évidemment des interfaces cœur-gaine de qualité optique.

Les polymères utilisés dans le domaine de l'optique intégrée sont des polymères amorphes. Pour obtenir des guides insensibles à la polarisation, des polymères non biréfringents ($\Delta n = n_{TE} - n_{TM} \leq 10^{-4}$) et présentant une PDL « Polarization Dependent Loss » inférieure à 0,3 dB/cm, sont recherchés. Les propriétés optiques de ces polymères doivent être stables thermiquement.

De même, l'indice de réfraction, avant et après irradiation, doit être stable dans le temps et non photosensible du proche UV au Visible.

Dans les prochains chapitres, nous nous intéresserons, dans un premier temps, à l'étude théorique de la variation photoinduite de l'indice de réfraction dans un matériau organique. Puis, dans un second temps, nous développerons l'étude de la photosensibilité d'un polymère intrinsèquement photosensible, choisi pour la photoinscription de guides optiques monomodes. Nous exposerons, ensuite, les structures guidantes réalisées, ainsi que leurs propriétés optiques. Enfin, nous étudierons la compatibilité des mélanges polymère-monomère créés, dans le cadre de la technologie de photopolymérisation sélective.

2. RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE CHIMIQUE D'UN MATERIAU ORGANIQUE ET SES PROPRIETES REFRACTIVES

2.1. Introduction :

Dans le but de photoinscrire des guides optiques monomodes dans un matériau polymère, la variation photoinduite de son indice de réfraction, sous irradiation UV, a été étudiée.

Dans le cadre de ce chapitre, après avoir rappelé quelques définitions sur l'indice de réfraction, les différents paramètres, qui peuvent le modifier, seront détaillés. Puis, les différentes relations existantes, entre la structure chimique d'un matériau organique et ses propriétés réfractives, seront établies.

2.2. Propriétés réfractives d'un matériau organique :

L'indice de réfraction absolu d'un milieu transparent est défini par le rapport entre la vitesse de propagation de la lumière dans le vide « c », et sa vitesse dans le milieu « v_φ », pour une radiation électromagnétique de fréquence déterminée. Sa valeur dépend de plusieurs facteurs, comme la température, la pression, la longueur d'onde et la structure chimique et peuvent être classés en deux familles :

- Facteurs physiques (indépendants du matériau) ;
- Facteurs chimiques (dépendants du matériau).

2.2.1. Facteurs indépendants du matériau :

2.2.1.1. Effet de la température :

Les matériaux organiques sont très sensibles aux fluctuations thermiques. Ainsi, une augmentation de la température entraîne systématiquement une augmentation du volume libre du matériau. A ce stade, il y a moins de molécules par unité de volume, aboutissant irrémédiablement à une diminution de l'indice de réfraction.

2.2.1.2. Effet de la longueur d'onde :

L'indice de réfraction est fonction de la longueur d'onde et décroît avec celle-ci : c'est la dispersion chromatique de l'indice. Il existe différentes formules qui relient ces deux grandeurs :

- La formule de Sellmeier (dérivée de celle de Ketteler-Helmholtz) est valable hors des régions d'absorption :

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{D_i \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

Équation 12

Où, λ est la longueur d'onde, λ_i les longueurs d'onde caractéristiques des bandes d'absorption et D_i des constantes positives.

- La formule de Cauchy tient compte exclusivement des bandes d'absorption Ultra-Violettes ($\lambda > \lambda_i$) et s'écrit comme suit :

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

Équation 13

Où, A, B, et C sont des constantes déterminées empiriquement.

- En tenant compte des bandes d'absorption infrarouges ($\lambda \leq \lambda_i$), la formule de Cauchy est complétée de la manière suivante (Formule de Briot) :

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} - \frac{A'}{\lambda^2} - \frac{B'}{\lambda^4}$$

Équation 14

2.2.2. Facteurs dépendants du matériau :

L'indice de réfraction d'un milieu, dans lequel les ondes subissent un affaiblissement, en se propageant, est une grandeur complexe [109] :

$$\bar{n} = n - j \cdot x$$

Équation 15

Où, x est l'indice d'extinction. Il est possible d'écrire aussi :

$$\bar{n} = n \cdot (1 - j \cdot \chi)$$

Équation 16

Où, χ est nommé coefficient d'extinction (ou coefficient d'absorption), n et x sont des constantes optiques du milieu. Les bandes d'absorption électroniques dans l'UV proche-Visible sont celles qui auront le plus d'impact sur l'indice de réfraction dans le visible et le proche infrarouge. Par conséquent, l'indice d'un matériau dépend de l'intensité et de la position (longueur d'onde) de sa bande d'absorption électronique.

Après avoir expliqué l'origine des absorptions électroniques dans les matériaux organiques, l'effet de la structure chimique sur l'absorption ainsi que sur l'indice de réfraction sera présenté.

2.2.2.1. Absorption électronique :

A Introduction :

Lorsqu'une molécule est irradiée, par la lumière Visible ou Ultra-Violette, les atomes qui la constituent peuvent subir des transitions électroniques au cours desquelles un certain nombre d'électrons vont passer dans un état excité. Par absorption d'un quantum d'énergie, les électrons passent d'un état fondamental (stable) à un état excité (instable), en passant sur une orbitale de plus haute énergie. Il est essentiel que la fréquence de la radiation absorbée corresponde à la différence énergétique (ΔE), entre les orbitales concernées. Au cours d'un processus d'excitation donné, une molécule absorbe un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition :

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Équation 17

Où, h , ν , λ et c sont respectivement la constante de Planck, la fréquence, la longueur d'onde et la vitesse de la lumière.

Par exemple, pour l'excitation d'un électron π de l'éthylène sur l'orbitale π^* , qui présente une absorption maximale à 170 nm, l'énergie nécessaire est de 564,3 kJ.mole⁻¹.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond à l'absorption maximale (le sommet de la bande d'absorption) est désignée par λ_{max} . Son intensité est généralement exprimée en fonction du coefficient d'extinction molaire ε (loi de Beer-Lambert) et s'écrit de la manière suivante :

$$\varepsilon = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{C \cdot L} = \frac{A}{C \cdot L} \quad \text{en Litre} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Équation 18

Dans cette expression, I_0 et I sont respectivement l'intensité lumineuse incidente et l'intensité lumineuse transmise. C est la concentration molaire (mol.L⁻¹), L la longueur en centimètre de l'échantillon, et A la densité optique (appelé aussi absorption) du matériau étudié. La probabilité de telles transitions électroniques détermine la valeur du coefficient ε de la bande d'absorption correspondante, toutes les transitions n'ayant pas la même probabilité.

Bien que, il n'y ait pas, à ce jour, de méthode simple permettant de prévoir ces probabilités, quelques règles peuvent être appliquées afin d'estimer la longueur d'onde ainsi que l'intensité d'absorption d'un matériau organique. Elles seront développées ultérieurement.

B Transitions électroniques :

Jusqu'alors, il n'a été mentionné qu'une seule catégorie de transition électronique, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ qui met en jeu l'excitation d'un électron d'une orbitale π

à une autre orbitale π^* d'énergie plus élevée. Les autres transitions importantes couramment rencontrées sont les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$.

Les liaisons σ étant généralement très fortes, la séparation entre les niveaux σ et σ^* est très grande et l'énergie nécessaire pour provoquer une transition $\sigma \rightarrow \sigma^*$ est très élevée. Il en résulte que les molécules dans lesquelles tous les électrons sont utilisés dans les liaisons σ , ne présenteront pas de bande d'absorption dans l'Ultra-Violet au-dessus de 200 nm. C'est le cas des hydrocarbures saturés (méthane, cyclohexane...) qui ne présentent des bandes d'absorption qu'en-dessous de 140 nm.

L'excitation d'un électron appartenant à un doublet libre (électrons non liants), de l'azote, de l'oxygène, d'un soufre ou d'halogénés, par exemple, sur une orbitale moléculaire antiliante σ^* , est appelée transition $n \rightarrow \sigma^*$. Ces transitions nécessitent des niveaux d'énergie plus faibles que celles demandées pour les transitions $\sigma \rightarrow \sigma^*$ car les niveaux énergétiques des orbitales non liantes sont plus élevés, que ceux des orbitales liantes σ .

Si l'atome, portant le doublet électronique non partagé, fait partie d'un système insaturé au sein d'une molécule, ou est conjugué avec un tel système, une transition d'énergie encore plus faible peut se produire. C'est la transition $n \rightarrow \pi^*$ qui se traduit par une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale π^* antiliante. Ce type de transition est l'une des caractéristiques importantes des aldéhydes et des cétones. Ainsi, la transition $n \rightarrow \pi^*$ apparaît à 279 nm ($\epsilon = 15 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) dans le cas de l'acétone.

Les composés carbonylés étant très répandus et l'utilisation de leurs spectres électroniques s'avérant très importante, il apparaît opportun d'étudier plus particulièrement le spectre d'absorption des corps renfermant le groupe C=O. Ce spectre présente deux bandes, l'une de haute intensité située à une courte longueur d'onde (environ 180 à 200 nm) correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$, et l'autre de faible intensité (donc moins probable) située à environ 290 nm, correspondant à la transition $n \rightarrow \pi^*$ (Figure 20).

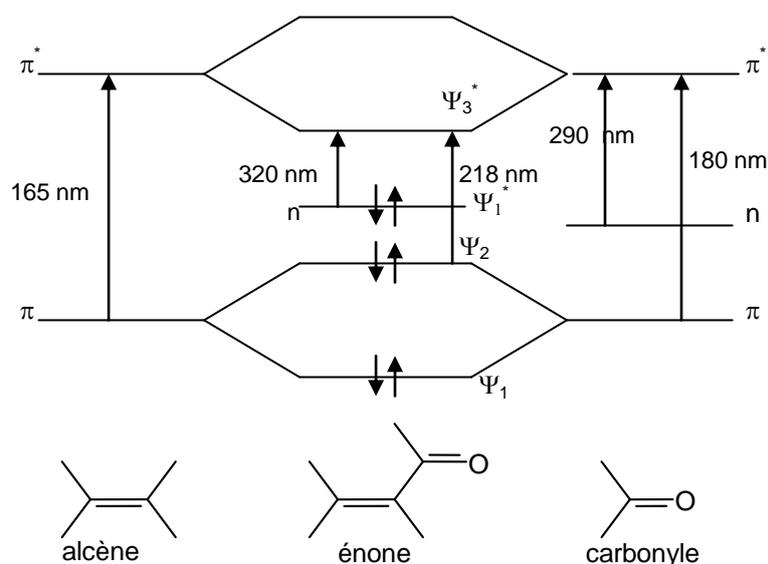


Figure 20 : Orbitales moléculaires du système énone comparées à celles des chromophores considérés seuls

Dans les cas simples, il est très facile de reconnaître une transition de type $n \rightarrow \pi^*$ d'une $\pi \rightarrow \pi^*$. Dans le premier cas, la transition a une faible probabilité de se

produire ($\epsilon < 200 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), alors que dans le second cas, la probabilité est nettement plus importante ($\epsilon > 1000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Dans le cas de structures plus complexes, il est possible de rencontrer des valeurs intermédiaires.

C Chromophores :

Tout groupe insaturé présentant une absorption caractéristique, dans l'Ultra-Violet ou dans le Visible, est appelé chromophore. A condition qu'il n'y ait pas d'influences perturbatrices telles que la présence d'hétéroatomes ou d'autres systèmes insaturés conjugués (§ suivant), un composé renfermant une série de chromophores de composition identique, absorbera généralement à des longueurs d'onde voisines. Le Tableau 10 présente les caractéristiques d'absorption de quelques chromophores isolés typiques.

Tableau 10 : Absorption caractéristique de quelques composés insaturés en solution

Composé	Chromophore	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
 Ethylène		175	15800
 Octyne-1		185 222	2000 186
 Acétone		279 ($n \rightarrow \pi^*$)	15
 Chlorure d'acétylène		235	53

D Systèmes conjugués :

Lorsque deux (ou plusieurs) chromophores présents dans une molécule sont séparés par au moins deux liaisons simples, le spectre Ultra-Violet de cette molécule se présentera comme une simple superposition de spectres chromophores pris individuellement. Néanmoins, lorsque deux chromophores sont conjugués (Schéma 15), ils se comportent comme un nouveau chromophore dont la délocalisation électronique est plus étendue et de ce fait, son énergie d'excitation diminue. Par exemple, le butadiène absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 217 \text{ nm}$ ($\epsilon = 21000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Ceci montre que les orbitales π et π^* ont des énergies beaucoup plus proches, que dans l'éthylène (Tableau 10), ce qui entraîne une énergie d'excitation plus faible.

Tous les diènes conjugués acycliques présentent une bande d'absorption $\pi \rightarrow \pi^*$ intense, dans la région 215-230 nm, correspondant à un déplacement vers le rouge (ANNEXE 2) d'environ 40 nm, par rapport au chromophore alcène isolé. Une nouvelle conjugaison avec un autre chromophore entraîne un déplacement supplémentaire, vers le rouge, accompagné d'une augmentation de l'intensité de la bande. Les

caroténoïdes, qui renferment de nombreuses liaisons doubles conjuguées, sont fortement colorés et constituent des exemples extrêmes.

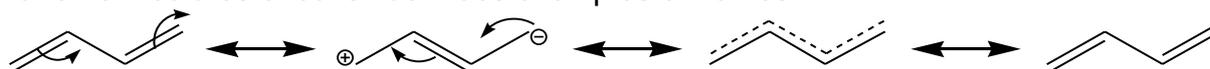


Schéma 15 : Différentes formes limites mettant en évidence le déplacement électronique dans un système conjugué

Les diènes-1,3 monocycliques montrent des déplacements vers le rouge beaucoup plus marqués, alors que leurs coefficients d'extinction molaire est au contraire plus faible. Ainsi, le cyclopenta-1,3 diène absorbe à $\lambda_{\max} = 239 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3400 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Les caractéristiques d'absorption de quelques diènes conjugués sont résumées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Caractéristiques d'absorption de quelques alcènes conjugués

Composé	Longueur d'onde maximale λ_{\max} (nm)	Coefficient d'extinction molaire ϵ ($\text{L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
Butadiène-1,3	217	21000
Pentadiène-1,3 cis	223	22600
Pentadiène-1,3 trans	223,5	23000
Cyclopentadiène-1,3	239	3400
Cis- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	280	10500
trans- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	295	29000

Un composé sera coloré, si la conjugaison des chromophores présents déplace l'absorption vers une longueur d'onde supérieure à 400 nm. Toutefois, compte tenu de sa largeur, une bande d'intensité modérée à $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$ peut présenter une queue de bande d'absorption dans le visible. En règle générale, un composé est coloré s'il renferme quatre ou cinq groupes chromophores et/ou auxochromes conjugués. Il y a, toutefois, quelques exceptions importantes qui dérogent à cette règle : les α -diacétone, les composés azoïques et diazoïques, les composés thiocarbonylés et nitrosés sont tous colorés.

La présence, sur une liaison double, d'un hétéroatome renfermant un doublet électronique non liant (O, N, S, Cl, etc) entraîne également un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde. Les groupes renfermant de tels hétéroatomes sont dits auxochromes (rehaussant la coloration), puisque n'ayant pas d'absorption par eux-mêmes, au-dessus de 200 nm, ils agissent, par leur présence, sur la longueur d'onde ainsi que sur l'intensité de l'absorption du chromophore avec lequel ils sont conjugués.

Lorsqu'un auxochrome est lié directement à un groupe carbonyle, la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ présente un déplacement attendu vers le rouge (effet bathochrome) (ANNEXE 2). Les auxochromes les plus courants sont les groupes hydroxyle, alcoxy, amino, sulfhydryle et les halogénés. Ainsi, le benzène présente un λ_{\max} à 255 nm ($\epsilon = 230 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), alors que l'aniline présente un λ_{\max} à 280 nm ($\epsilon = 1430 \text{ L. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

Dès lors, l'introduction de systèmes conjugués, ou de groupes auxochromes, dans un matériau entraîne un changement de l'intensité et de la longueur d'onde de sa bande d'absorption. Ceci a une conséquence directe sur l'indice de réfraction puisque sa partie imaginaire dépend de l'absorption électronique. Aussi, la perte de conjugaison électronique π , par exemple, déplacera la bande d'absorption vers le bleu et produira une diminution de l'indice de réfraction du matériau.

2.2.2.2. Influence de la structure chimique sur l'indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'un matériau dépend de sa structure moléculaire. Dans la littérature, plusieurs formules ont été proposées pour relier l'indice à la structure chimique par la réfraction molaire [109] :

- Formule de Vogel (1948- 1954) :

$$R_v = n \cdot M$$

Équation 19

- Formule de Looyenga (1965) :

$$R_L = (n^{23} - 1) \cdot \frac{M}{\rho}$$

Équation 20

- Formule de Gladstone-Dale (1858) :

$$R_{GD} = (n - 1) \cdot \frac{M}{\rho}$$

Équation 21

- La formule la plus utilisée dans les matériaux diélectriques reste la relation de Lorentz-Lorenz (1880) :

$$R_{LL} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Équation 22

Où, M, ρ , et R sont respectivement la masse molaire, la densité et la réfraction molaire.

A partir de ces relations, l'indice de réfraction d'un matériau dépend de deux paramètres essentiels :

- La réfraction molaire : changement de structure moléculaire induisant une variation de la réfraction molaire et de l'indice de réfraction ;
- La densité : variation de densité du matériau, sans changement de composition chimique, provoquant un changement d'indice de réfraction. Une variation de la structure moléculaire, comme la polymérisation ou la photoréticulation, peut modifier le volume libre et peut, par la suite, produire une variation de densité.

Il serait plus simple, si l'un de ces deux paramètres pouvait induire une grande variation d'indice de réfraction lors d'une réaction photochimique, mais cela reste bien souvent difficile. Il existe en revanche, des techniques qui permettent de calculer les variations de réfraction molaire et d'estimer parfois les variations de densité, par analogie, avec des systèmes connus.

Dans les prochains paragraphes, une technique simple permettant le calcul de la réfraction molaire d'un matériau, sera décrite. Puis, un exemple numérique sera donné afin d'illustrer l'effet réciproque de la variation de réfraction et de densité dans des réactions de polymérisation. Un deuxième modèle, plus affiné, particulièrement adapté à l'estimation de variation d'indice, dans le cas des matériaux photochromiques, sera présenté. Enfin, un lien, entre la position des bandes d'absorption électroniques et la variation d'indice dans les matériaux organiques, sera établi.

A Calcul de la réfraction molaire d'un matériau :

En sachant que la masse d'une molécule est égale à la somme des masses (M_i) des atomes constitutifs, la réfraction molaire de la molécule peut être décomposée en ses composants atomiques :

$$M = \sum_i M_i$$

Équation 23

Par conséquent :

$$R_{\text{m}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{\sum_i M_i}{\rho}$$

Équation 24

et

$$R = \sum_i R_i$$

Équation 25

Le Tableau 12 répertorie quelques exemples de réfractions molaires de liaisons chimiques. La réfraction molaire d'un matériau peut être exprimée comme étant la somme des réfractions des atomes à laquelle un incrément atomique est ajouté. Ce dernier dépend de la nature de la liaison chimique.

Tableau 12 : Réfraction molaire (R) de liaisons chimiques [109]

Liaison chimique	R (cm ³)	Liaison chimique	R (cm ³)
C-H	1,69	C-Br	9,37
N-H	1,81	C-I	14,55
O-H	1,73	C=C	4,16
C-C	1,25	C=O	3,38
C-N	1,54	C≡C	6,4
C-O	1,51	C _{ar} -C _{ar}	2,73

C-F	1,72	$C_{na}-C_{na}$	2,78
C-Cl	6,53		

Malheureusement, cette méthode ne tient pas compte des effets de structure. En effet, il existe un lien entre la réfraction molaire et le nuage électronique. Dans les systèmes moléculaires présentant une délocalisation électronique importante, comme les hydrocarbures aromatiques et les systèmes fortement conjugués, la contribution des liaisons chimiques est plus importante que celle observée sur des liaisons similaires sans fortes interactions entre liaisons. Pour exemple, l'effet d'aromaticité de la liaison carbone-carbone (C-C) dans le benzène (Schéma 16) a été étudié. La réfraction de la liaison $C_{ar}-C_{ar}$ (Tableau 12) est de l'ordre de $2,73 \text{ cm}^3$, alors que, dans le cas de naphthalène (Schéma 16), où cette liaison est plus polarisée, la réfraction de $C_{na}-C_{na}$ vaut $2,78 \text{ cm}^3$.

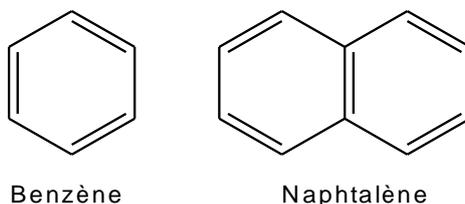


Schéma 16 : Structure chimique de benzène et de naphthalène

La combinaison d'atomes fortement polarisés avec des électrons π induit, dans la molécule, une polarisabilité très élevée (réfraction très élevée), comme dans le 1-méthylénaphthalène et le 1-méthoxynaphthalène (molécules identiques ne se différenciant que par l'existence d'un atome d'oxygène), par exemple. Les réfractances molaires de ces deux molécules sont respectivement $48,8 \text{ cm}^3$ et $55,4 \text{ cm}^3$, soit une différence de réfraction ΔR de $6,6 \text{ cm}^3$, alors que la réfraction molaire de la liaison C-O, dans un groupe éther, ne vaut que $1,6 \text{ cm}^3$.

Le concept, développé ci-dessus, permet d'analyser ou de prévoir une variation d'indice de réfraction dans le cadre d'une réaction chimique. Par exemple, sur le Tableau 13 sont illustrées des données concernant le méthacrylate de méthyle, le styrène et leurs polymères (Schéma 17).

Tableau 13 : Effet de la polymérisation du MMA et du styrène sur la réfraction molaire, sur la densité et sur l'indice de réfraction

	Méthacrylate de méthyle (MMA)		Styrène	
	Monomère	Polymère	Monomère	Polymère
M (g/mol)	100,13	100,13	104,16	104,16
ρ (g/cm ³)	0,944	1,19	0,906	1,059
n dans le visible	1,4142	1,488	1,5468	1,59
$R_{\text{mesurée}}$ (cm ³)	26,52	24,24	36,45	33,19
$R_{\text{calculée}}$	26,58	24,92	35,31	33,65
$\Delta R_{\text{mesurée}}$	-2,28		-3,26	
$\Delta R_{\text{calculée}}$	-1,66		-1,66	
$\Delta R/R$	-0,086		-0,089	
$\Delta \rho/\rho$	+0,261		+0,169	

$\Delta n/n$ dans le visible	+0,052	+0,028
------------------------------	--------	--------

Avec : $\Delta x = x_{\text{final}} - x_{\text{initial}}$ et $x = n, R, \text{ ou } \rho$

Les réfractions molaires des monomères et des polymères, calculées à partir des réfractions des liaisons chimiques, sont raisonnablement proches des valeurs expérimentales, exceptée celle du styrène. Cette différence, entre $R_{\text{calculée}}$ et $R_{\text{mesurée}}$ du styrène, est due à l'effet de résonance électronique, entre le groupe éthylène et le phényle.

Après polymérisation du styrène, cette conjugaison électronique est rompue entraînant ainsi une forte diminution de sa réfraction molaire ($\Delta R = -3,26 \text{ cm}^3$), comparée à celle observée sur le MMA ($\Delta R = -2,28 \text{ cm}^3$). Cette diminution de réfraction molaire est due à la transformation de la double liaison C=C en deux liaisons simples C-C, déplaçant ainsi la bande d'absorption vers les courtes longueurs d'onde (effet hypsochrome).

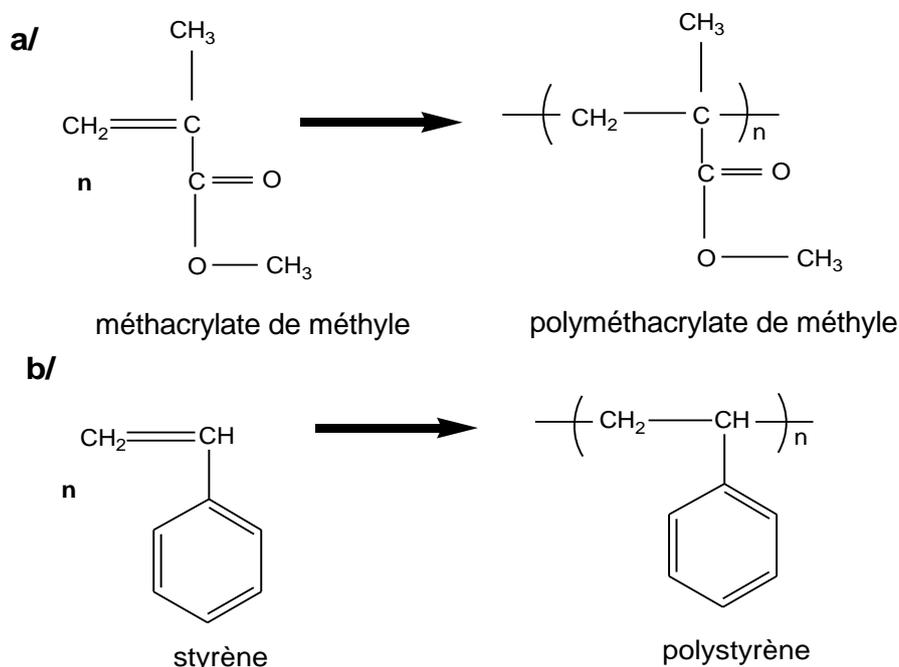


Schéma 17 : Polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle

Après polymérisation, la variation d'indice, égale à 0,052 pour le MMA, est plus élevée que celle observée dans le cas du styrène, puisque les variations de densités mesurées pour le PMMA sont de 0,261 contre seulement 0,169 pour le PS.

B Densité et réfraction molaire :

De manière générale, les polymères ont un indice de réfraction plus élevé que celui de leurs monomères, dû à l'augmentation de densité après polymérisation. Un grand nombre de couples monomère-polymère affichent, après polymérisation, des variations de réfractions (négatives) et de densités (positives) de signes opposés. Dans la plupart des cas, la variation de densité prédomine vis-à-vis de la variation de

réfraction. Ce mécanisme explique la variation positive de l'indice de réfraction du MMA et du styrène, après polymérisation.

Dans les systèmes, décrits ci-dessus, quand une variation significative de densité apparaît, la prévision de la variation de réfraction molaire par calcul devient délicate, à cause des nombreuses incertitudes liées à l'estimation de la variation de densité.

Les matériaux photochromiques [110] - [113], qui possèdent des molécules actives liées à une matrice rigide inerte, se caractérisent par une variation de densité très faible. Cependant, les transitions électroniques, qui sont nombreuses pour ce type de matériau, entraînent une forte variation de la conjugaison π et la méthode de calcul de la réfraction des liaisons chimiques n'est plus adaptée pour décrire de tels changements.

C Transformée de Kramers-Kronig :

Pour étudier les relations entre structures chimiques et indice de réfraction dans les matériaux photochromiques, la formule de Kramers-Kronig semble être mieux adaptée [114] - [116]. Cette formule relie la partie réelle à la partie imaginaire de la constante diélectrique d'un matériau. Pour un diélectrique, étudié à des fréquences en dehors des bandes d'absorption, cette expression peut être réécrite en fonction de l'indice de réfraction sous la forme suivante :

$$\frac{n^2(\lambda) - 1}{n(\lambda)} = \frac{N_0 e^2}{\pi m c^2} \sum_k^J \frac{\lambda^2 \lambda_k f_k}{\lambda^2 - \lambda_k^2}$$

Équation 26

Où, N_0 est le nombre de molécules par unité de volume, e , et m , la charge et la masse de l'électron, c , la vitesse de la lumière, λ_k , les longueurs d'onde des bandes d'absorption, qui influencent la dispersion, λ , la longueur d'onde où l'indice n est mesuré et, f_k , la force de l'oscillateur de ces bandes. Cette dernière est définie par la relation suivante :

$$f_k = \frac{m c^2}{\pi e^2} \cdot \int_k \frac{\sigma(\lambda) \cdot d\lambda}{\lambda^2} \text{ avec : } \frac{m c^2}{\pi e^2} = 1,13 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$$

Équation 27

Où, $\sigma(\lambda)$ est le coefficient d'absorption du matériau exprimé en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécules}^{-1}$. Afin de calculer l'indice de réfraction dans ces expressions, le spectre d'absorption le plus large possible doit être connu.

Une conversion photochromique d'un matériau peut être décrite par le déplacement de sa bande d'absorption électronique vers les courtes ou les grandes longueurs d'onde. Dans le cas où, les absorptions des deux états d'une molécule photochromique (état coloré et non coloré) se situent dans une région accessible par spectrophotométrie, mais aussi quand cette conversion est due au déplacement de la bande d'absorption, vers les courtes ou les grandes longueurs d'onde), la variation de l'indice de réfraction est définie suivant l'expression ci-après [86] - [117] :

$$\Delta n(\lambda) = N_0 \cdot \left(\frac{n^2}{n^2 + 1} \right) \cdot \frac{e^2}{\pi m c^2} \cdot \lambda^2 \cdot \sum \Delta f_k \cdot \left[\frac{1}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_{k1}} \right)^2 - 1} - \frac{1}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_{k0}} \right)^2 - 1} \right]$$

Équation 28

Où, N_0 est le nombre de molécules converties par unité de volume. Cette expression est obtenue en :

- calculant la série des forces d'oscillateurs, Δf_k , pour les différentes bandes à partir de l'Équation 27 ;
- remplaçant le coefficient d'absorption, σ , par une différence de coefficients d'absorption ($\sigma_i - \sigma_f$), entre un état initial σ_i (avant exposition aux rayonnements) et un état final σ_f (après insolation) ;
- supposant que λ_{k1} est la longueur d'onde centrale, entre les deux bandes d'absorption, et que λ_{k0} est la longueur d'onde de la bande d'absorption, après déplacement (Équation 26).

Cependant, pour la plupart des matériaux organiques, la valeur de λ_{k0} est souvent inaccessible par les spectromètres classiques. Certains auteurs pensent, toutefois, que les résultats sont peu sensibles à la valeur exacte de λ_{k0} [117].

Pour comparer la variation photoinduite de l'indice (contraste d'indice : Δn), dans divers matériaux photochromiques, il est utile de définir la différence d'indice de réfraction normalisée, (n_0) :

$$n_0 = \frac{\Delta n}{N_0}$$

Équation 29

Où, N_0 est le nombre de molécules converties par unité de volume et n_0 , la variation d'indice induite, par molécules converties par unité de volume. La relation de Lorentz-Lorenz aboutit à l'expression reliant n_0 et la variation de réfraction molaire ΔR , où N est le nombre d'Avogadro :

$$n_0 = \left[\frac{(n^2 + 2)^2}{6 n N} \right] \cdot \Delta R$$

Équation 30

En utilisant les techniques décrites ci-dessus, il est donc possible théoriquement de calculer la variation d'indice de réfraction résultant d'une transformation photochromique.

Dans les paragraphes suivants, avant d'étudier les limites de la variation photoinduite de l'indice de réfraction suite à une réaction photochimique, celles de la valeur de l'indice de réfraction dans des matériaux polymères ou à matrice polymères

ont été examinées, afin d'illustrer l'effet de la composition chimique sur l'indice de réfraction.

2.3. Indice de réfraction dans des matériaux à base de polymères :

L'indice de réfraction des matériaux organiques courants, à l'état solide, varie généralement de 1,4 à 1,7. Dans la littérature, plusieurs travaux ont démontré la possibilité de contrôler l'indice de réfraction en introduisant, dans les polymères, soit des halogénés, soit des nanoparticules inorganiques.

2.3.1. Polymères organiques :

Les polyacrylates et méthacrylates fluorés, qui sont généralement connus pour leurs propriétés optiques intéressantes [118], sont caractérisés par de faibles indices de réfraction, d'autant plus, qu'il y a davantage d'atomes de fluor. Ces polymères amorphes sont des matériaux transparents qui absorbent très peu, dans le proche infrarouge. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la prévision et à la mesure de l'indice de réfraction de ces matériaux halogénés [33], [119] - [121].

Contrairement aux composés fluorés, il existe peu de composés chlorofluorés décrits dans la littérature. Or, si les atomes de chlore et de brome font chuter les propriétés de surface, ils sont forts intéressants sur le plan des propriétés optiques, car ils augmentent considérablement la valeur de l'indice de réfraction. Le Tableau 14 répertorie quelques valeurs d'indice de réfraction de polymères halogénés [122].

Tableau 14 : Indice de réfraction de quelques exemples de polymères halogénés

Polymère	Indice de réfraction dans le visible
Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)	1,49
Poly(méthacrylate de trifluoroéthyle) (PMATRIFE)	1,40
Poly(méthacrylate de tridécafluorooctyle) (PMAC ₆ F ₁₃)	1,36
Poly(méthacrylate de pentachlorophényle)	1,60
Poly(méthacrylate de pentabromophényle)	1,71
Poly(styrène)	1,59
Poly(chlorostyrène)	1,61

Si l'atome de fluor abaisse significativement l'indice de réfraction, ces atomes de chlore et de brome vont, eux, provoquer son augmentation.

2.3.2. Nanocomposites à matrice polymère :

Le terme nanocomposite est relativement récent et désigne des matériaux très divers dont certains sont à matrice polymère. En ajoutant aux polymères des nanoparticules d'indice de réfraction élevé (composés de titane, de zirconium, ou autres oxydes métalliques), il est possible d'atteindre des indices de réfraction encore plus élevés.

En novembre 2003, la firme Japonaise Nitto Denko Corp [123] a annoncé la mise au point d'un matériau, pour des applications en optique, dont l'indice de réfraction serait supérieur de 15% à celui des produits actuellement disponibles sur le marché. Les auteurs confirment aussi que ce polymère présente une photosensibilité élevée ainsi qu'une excellente résistance thermique. Il s'agit, ici, d'un polymère aromatique d'indice 1,76 dans lequel des nanoparticules de titane (probablement le dioxyde de titane) auraient été introduit afin d'atteindre un indice de 2,1.

En 2003, S. Miura et son équipe [124] ont étudié l'évolution de la valeur de l'indice dans des polysilanes (Ps) en introduisant de la silice ($n = 1,45$), ou du titane ($n = 1,83$). L'indice, dans le rouge, varie de 1,64 à 1,72 pour des films hybrides de Ps-Ti et de 1,51 à 1,62 pour ceux réalisés en Ps-SiO₂.

En 2001, l'étude de matériaux hybrides (aminoalcoxysilane-dianhydride de titane) a démontré également l'influence de la concentration en titane sur la valeur de l'indice (variation de 1,56 à 1,78 à 633 nm) [125].

Une équipe Américaine, de AT&Bell Laboratories, [84] a révélé que les alkylsilanes (R-Si)_n présentent des indices de réfraction compris entre 1,62 et 1,7, à 633 nm.

D'autre part, M. A. Olshavsky et ses collaborateurs [126], au cours des travaux menés sur des polyphosphazènes transparents, ont présenté les propriétés ainsi que les différentes applications de ces matériaux. Il est intéressant de noter que ces polymères constitueraient de bons candidats, pour des applications dans le domaine de l'optique intégrée puisqu'il est possible de déposer des films transparents présentant des indices variant de 1,6 à 1,75.

Par ailleurs, des polycérames (polymère-céramique) ont été synthétisés à partir de composants organiques et des métalcoxydes (alcoxyde de silicium [Si-OH] contenant du Ti, Zn, Zr, Pb, Ta, ou encore Ge) [127]. L'indice de réfraction mesuré sur ces matériaux varie de 1,5 à 1,63, dans le rouge.

2.4. Limites théoriques de la variation photoinduite de l'indice de réfraction :

Pour analyser la variation d'indice de réfraction photoinduite d'une réaction photochimique, il est plus pratique de considérer que la variation globale d'indice est due soit à un effet photochromique, soit à un effet de densité. Toutefois, la variation d'indice résultante est une combinaison de ces deux facteurs.

2.4.1. Effets photochromiques :

Afin d'estimer la variation maximale de l'indice de réfraction photoinduite, au cours d'une transformation photochromique, le taux de conversion d'espèces actives est supposé total.

Dans la plupart des réactions chimiques photoinduites, la modification des liaisons chimiques se traduit par le remplacement d'une double liaison C=C par deux liaisons simples C-C. Par conséquent, en utilisant les réfractances molaires des liaisons chimiques (Tableau 12) et l'Équation 30 (avec $n = 1,5$), la variation normalisée de l'indice, pour ce type de réaction, est de $n_0 = 5 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. De plus, pour obtenir une variation significative d'indice, il est nécessaire d'avoir recours à des réactions entraînant un grand nombre de modifications dans la conjugaison électronique.

Les réactions les plus utilisées afin d'étudier ce genre de phénomène (variation d'indice de réfraction) est la photo-dimérisation d'hydrocarbures polycycliques aromatiques et de leurs dérivés [117]. L'antracène (ANNEXE 3-b) a été étudié comme prototype pour cette classe de matériaux par W. J. Tomlinson et al [117] et a révélé une variation normalisée de l'indice (n_0) de l'ordre de 10^{-23} cm^3 (Équation 30).

Cependant, en utilisant l'Équation 28, n_0 calculé est égal à $7,1 \times 10^{-23}$ dans le visible (à 589 nm). La modification de la conjugaison électronique au niveau d'une molécule contribue donc sensiblement à une variation de son indice de réfraction.

Pour mettre en avant la variation d'indice de réfraction photoinduite, par la perte de la conjugaison électronique, les auteurs [117] ont étudié quelques molécules modèles conjuguées (ANNEXE 3). La Figure 21 présente la variation normalisée de l'indice de réfraction calculée (Équation 28), à différentes longueurs d'onde, pour ces molécules.

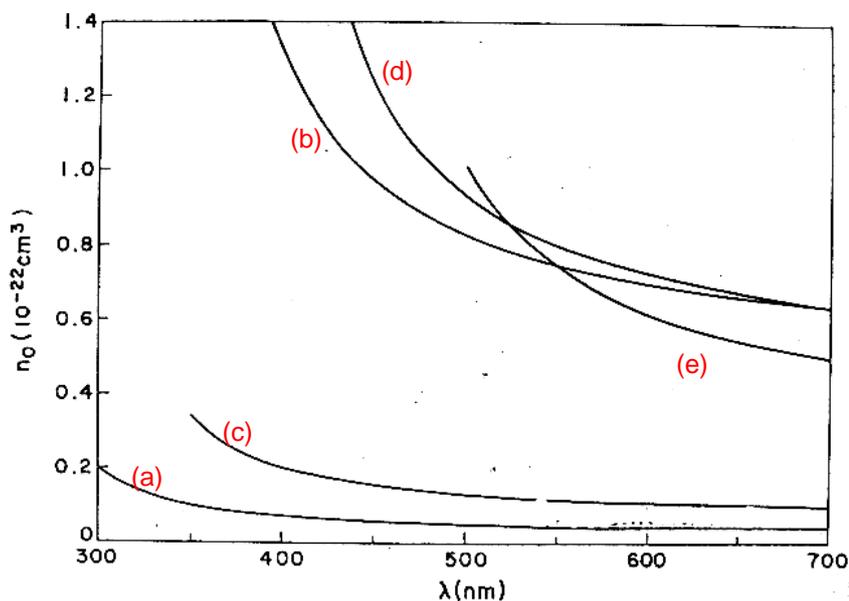


Figure 21 : Dispersion chromatique de la variation normalisée de l'indice (n_0 théorique), après dimérisation, de l'antracène et de divers composés photochromiques (ANNEXE 3)

La valeur de n_0 , pour ces molécules modèles, est dépendante de la longueur d'onde. Néanmoins, il est impossible d'atteindre une valeur de n_0 supérieure à 10^{-22} cm^3 sauf près de la bande d'absorption. Par conséquent, une variation normalisée de l'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-22} cm^3 semble être la limite

maximale raisonnable pour ce type de réactions, puisque les anthracènes et leurs dérivés sont fortement conjugués.

Un second exemple de réaction capable de photoinduire une variation d'indice de réfraction, pourrait être la polymérisation des diacétylènes [128] , [129]. Ainsi, le groupe latéral du polymère formé, est fortement conjugué et sa variation d'indice normalisée (n_0) est estimée à 10^{-22} cm³ en mode TE. L. Palchetti et al [82] ont confirmé, eux aussi, qu'il est possible d'atteindre, dans les polydiacétylènes, un contraste d'indice de 9×10^{-2} , à 1060 nm (même loin de la bande d'absorption).

Ces deux matériaux permettent d'obtenir une variation d'indice élevée. Il serait donc intéressant, et important, d'accéder à cette information. L'Équation 28, exprimant la variation normalisée de l'indice (n_0), à une longueur d'onde λ donnée, peut être simplifiée en émettant un certain nombre d'hypothèses (Équation 31). Par simplification, W. J. Tomlinson et al [117] ont fixé $\lambda_{k0} \approx 0$. Il est à noter qu'à cette longueur d'onde de mesure (λ), l'absorption à l'état final correspond à 0,1% de l'absorption maximale à l'état initial.

$$n_0 \cong 0,04 \sigma_0 \lambda \cdot \frac{n^2}{n^2 + 1}$$

Équation 31

Où, σ_0 est le coefficient d'absorption à l'état initial. Par exemple, pour une bande avec $\sigma_0 = 3,8 \times 10^{-16}$ cm² (soit $\varepsilon = 10^5$ L.mol⁻¹.cm⁻¹), et $n = 1,5$, n_0 prévu vaut $4,2 \times 10^{-22}$ cm³ à $\lambda = 400$ nm.

Le nombre de molécules converties, par unité de volume, dépend de la concentration des molécules photochromiques et le degré de conversion peut être total ou partiel. Pour les matériaux organiques photochromiques et les polymères (à l'état solide), la partie photo-réactive est présente dans une matrice rigide inerte. Pour ces matériaux, les proportions en molécules converties varient de 10^{-3} à 10^{-1} M [117]. Le Tableau 15 expose les valeurs de contraste d'indice calculées, pour différentes valeurs de n_0 et N_0 .

Tableau 15 : Contraste d'indice de réfraction, calculé dans le visible, de matériaux photochromiques (ANNEXE 3), pour diverses variations normalisées d'indice de réfraction

N ₀ (molécules converties/cm ³)	n ₀ (cm ³)		
	5x10 ⁻²⁴	5x10 ⁻²³	5x10 ⁻²²
	Δn dans le visible		
6x10 ¹⁷	3x10 ⁻⁶	3x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁴
6x10 ¹⁸	3x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁴	3x10 ⁻³
6x10 ¹⁹	3x10 ⁻⁴	3x10 ⁻³	3x10 ⁻²
6x10 ²⁰	3x10 ⁻³	3x10 ⁻²	3x10 ⁻¹

Par exemple, pour $N_0 = 6 \times 10^{19}$ et $n_0 = 5 \times 10^{-22}$, le contraste estimé vaut 3×10^{-2} dans le visible. Néanmoins, avec $n_0 = 5 \times 10^{-24}$, le contraste est inférieur à 3×10^{-3} pour des N_0 compris entre 6×10^{20} et 6×10^{17} .

Il est donc possible d'obtenir un contraste d'indice conséquent en modifiant la structure chimique par conversion photochromique, ou plus généralement, par déplacement de la bande d'absorption électronique du matériau.

En conséquence, il devrait être possible de réaliser des guides optiques fortement confinés ($\Delta n \geq 0,03$, dans le visible), en utilisant des matériaux remplissant les conditions suivantes :

- Variation normalisée de l'indice de réfraction élevée ($n_0 = 5 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$) ;
- Nombre de molécules converties important ($N_0 = 6 \times 10^{19}$ à $6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

2.4.2. Effets de densité :

A partir de la relation de Lorentz-Lorenz (*Équation 22*), la variation de la densité ($\Delta\rho$) provoque une variation de l'indice de réfraction (Δn) tel que :

$$\Delta n = \frac{(n^2 + 2) \cdot (n^2 - 1)}{6 n} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho}$$

Équation 32

Par exemple, pour un matériau d'indice 1,5, la variation d'indice sera égale à $\Delta n = 0,59 \Delta\rho/\rho$. Une variation importante de densité est souvent associée à un changement de configuration moléculaire, résultant d'une variation de structure chimique. Malheureusement, il n'existe pas de théories simples permettant l'estimation de la variation de densité, mais nous allons tout de même essayer d'estimer cette variation.

Les matériaux organiques, à l'état solide, ont généralement des densités, qui varient de 0,7 à 2. Lors d'une réaction photochimique, quelques liaisons chimiques sont modifiées ce qui peut provoquer une variation de densité. Cette dernière serait importante dans de petites molécules, dont les liaisons réactives constituent une large proportion.

Dans l'exemple précédent, concernant la polymérisation du MMA, la variation de densité est de $\Delta\rho/\rho = 0,26$ (Tableau 13).

W. J. Tomlinson et al [117] ont estimé que, dans le cas de réactions photochimiques, la variation de densité pourrait atteindre près de $\Delta\rho/\rho \approx 0,3$. Pour un polymère d'indice 1,5, par exemple, une telle variation de densité provoquerait un contraste d'indice de 0,2. Ces variations de densité, et donc d'indice de réfraction, peuvent être exploitées dans le domaine de l'optique intégrée. Toutefois, il est important de signaler qu'elles peuvent être antagonistes aux variations de réfraction molaire et d'indice au cours d'une réaction photochimique.

2.5. Conclusions et choix de polymères pour la photoinscription des guides optiques :

L'indice de réfraction d'un matériau diélectrique dépend de deux grandeurs, à savoir la réfraction molaire (donc la structure chimique) et la densité. La variation d'un de ces paramètres peut induire une variation de l'indice.

L'indice de réfraction d'un matériau polymère peut être contrôlé sur une large gamme (de 1,3 à 2), en substituant les polymères par des composés halogénés (fluor, ou encore brome) ou des nanoparticules métalliques (titane, ou encore germanium).

L'effet de la modification de la structure chimique, sous irradiation UV, sur l'indice de réfraction a été illustré par l'anthracène, et par d'autres molécules photochromiques. Ces molécules subissent une dimérisation provoquant un effet hypsochrome sur la bande d'absorption et une diminution de l'indice de réfraction.

Cependant, dans la plupart des réactions photochimiques, deux phénomènes s'opposent. Le premier mécanisme correspond à une variation positive de la densité induisant celle de l'indice de réfraction. Le second se rapporte à la variation négative de la réfraction molaire provoquant, une baisse de l'indice de réfraction. Dès lors, ces deux effets opposés, limitent donc la variation d'indice photoinduite.

L'exploitation de la transformée de Kramers-Kronig, simplifiée par W. J. Tomlinson, aboutit à une estimation de la variation photoinduite de l'indice de réfraction, suite à une conversion photochromique. L'étude de quelques molécules modèles, fortement conjuguées, a permis de placer la limite maximale de la variation d'indice normalisée (n_0) à 10^{-22} cm^3 .

L'étude de la limite théorique de la variation d'indice, dans le visible, produite par une réaction photochimique, révèle la possibilité d'atteindre des contrastes d'indice très élevés ($\Delta n = 0,3$). Ceci dépend, bien évidemment, du taux de conversion des molécules photoréactives, de leurs concentrations, de la longueur d'onde d'absorption électronique, mais aussi du déplacement de cette bande d'absorption, après exposition aux rayonnements UV.

La limite de la variation d'indice avec la densité, au cours d'une réaction photochimique, a été également estimée par Tomlinson, à 0,2 dans le visible, pour une densification de 30%.

En exploitant les relations existantes, entre l'indice de réfraction et les caractéristiques physico-chimiques des matériaux (absorption, densité et composition chimique), les choix de polymères, pour la photoinscription de guides optiques, dans le cadre de cette étude, seront exposés ci-après.

Dans le cadre de ce projet de thèse, les travaux de recherche s'orienteront vers la recherche d'un polymère intrinsèquement photosensible utilisable dans un système positif, ou négatif, de photoinscription des guides optiques. La deuxième méthode abordée sera d'examiner des couples de polymère-monomère, de manière à créer un contraste d'indice, par variation de composition chimique, au cours de la photopolymérisation sélective. Dans les deux cas, les études seront orientées afin d'obtenir un contraste d'indice le plus élevé possible, dans le proche infrarouge.

2.5.1. Polymère intrinsèquement photosensible : le PVCi

Pour la principale partie de ce projet, notre choix s'est orienté vers un polymère photosensible : le PVCi (Schéma 18). En effet, une équipe du laboratoire avait observé, quelques années auparavant, qu'il est possible de générer une diminution d'indice par UV, dans le spectre Visible et pour de faibles épaisseurs de films [72].

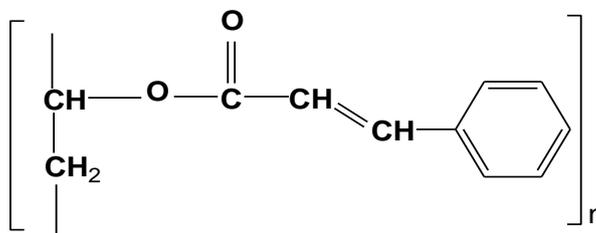


Schéma 18 : Structure chimique du groupe latéral du Poly(vinylcinnamate) (PVCi)

Les faibles pertes de propagation dans ces guides, dans le visible, ainsi que la structure chimique du PVCi (§.1.2.4) peuvent laisser suggérer sa faible absorption intrinsèque du visible au proche infrarouge (bande O et C des télécoms optiques). Son indice de réfraction, qui vaut 1,6 dans le rouge, correspond au cahier des charges, pour un système négatif de photoinscription. Le groupe cinnamoyle (site photoréactif du PVCi), renferme une double liaison C=C susceptible de se transformer en simple liaison C-C, suite à une photodimérisation de deux chaînes adjacentes [100]. Cette transformation devrait affecter sa bande d'absorption en la déplaçant vers les courtes longueurs d'onde, induisant ainsi une diminution de son indice de réfraction, dans le visible.

Il est à noter que, dans la littérature, ce phénomène de photoblanchiment, dans l'UV, a été déjà exploité, en 1997, par L. Palchetti et al [82] dans des polydiacétylènes, et en 2002, dans des poly(amide-co-imide) biréfringents synthétisés, par M-H. Lee et al [79] (§.1.3.2.1), pour photoinduire une variation d'indice, dans le proche infrarouge.

L'objectif de cette étude est donc d'exploiter cet effet hypsochrome de la bande d'absorption de PVCi, dans l'UV, pour photoinduire une variation d'indice, dans le proche infrarouge, aux longueurs d'onde des télécommunications optiques.

2.5.1.1. Estimation de la variation photoinduite de l'indice, dans le Visible, du PVCi :

A Effet de la variation de réfraction molaire :

Afin d'estimer la diminution de l'indice de réfraction du PVCi dans le Visible, après exposition aux rayonnements UV, nous avons calculé la variation d'indice, en utilisant les expressions déduites de la relation de Lorentz-Lorenz et de la transformée de Kramers-Kronig. A titre de comparaison, nous avons également étudié des molécules modèles, renfermant le groupe cinnamoyle (Schéma 19). Le trans-cinnamaldéhyde est similaire au groupe cinnamoyle, avant insolation, alors que l'hydrocinnamaldéhyde est équivalent au groupe cinnamoyle, après exposition aux UV.

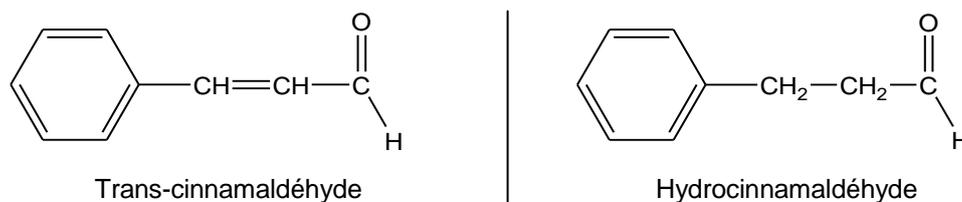


Schéma 19 : Structure chimique de trans-cinnamaldehyde et l'hydrocinnamaldehyde

Le groupe cinnamoyle renferme plusieurs chromophores conjugués. La transformation de sa double liaison C=C, sous exposition aux UV, en simples liaisons C-C modifie la réfraction molaire du PVCi. La variation de la réfraction molaire (ΔR) est estimée en calculant la réfraction molaire des liaisons chimiques constituant le PVCi, avant et après UV. Celle-ci est comparée à la différence de réfraction entre ces molécules modèles (Tableau 16).

Tableau 16 : Effet de la perte de la conjugaison électronique sur la réfraction molaire du poly(vinylcinnamate) et d'autres molécules modèles

	PVCi non insolé	PVCi insolé	Trans-cinnamaldehyde	Hydrocinnamaldehyde
M (g/mol)	174	174	132	134
ρ (g/cm ³)	ρ_i	ρ_f	1,044	1,019
$R_{calculée}$ (cm ³)	51,88	48,97	44,23	43,45
N dans le visible	1,61	$n < 1,61$	1,622	1,523
$\Delta R_{calculée}$ (cm ³)	-2,91		-0,78	
$\Delta\rho$ (g/cm ³)	> 0		-0,025	
Δn dans le visible	-0,01 [72]		-0,099	
Δn dans le NIR	?		-	

Des simulations numériques ont révélé que les différences de réfraction molaire et d'indice de réfraction, entre le trans-cinnamaldehyde et l'hydrocinnamaldehyde sont respectivement de -0,78 et -0,099, dans le visible. La différence de densité, en revanche, entre ces deux molécules est négative (-0,025). Ici, les écarts de réfraction et de densité de signes négatifs ont un effet additif sur la variation de l'indice de réfraction.

Dans le cas de PVCi, l'insolation induit une variation de réfraction de -2,9 cm³, plus élevée que celle calculée sur ces molécules modèles. Cependant, les distances intermoléculaires entre les chaînes de PVCi diminuent, après réticulation, induisant une diminution du volume spécifique et une densification du matériau. Ici, la variation de densité présente un effet opposé à la diminution de l'indice de réfraction par déplacement hypsochrome de la bande. Si bien que, très loin de la bande, dans le NIR, il n'est pas sûr de pouvoir obtenir un contraste d'indice suffisant.

L'Équation 30 a été appliquée afin d'estimer la diminution de l'indice de réfraction du PVCi, dans le visible, induite par celle de la réfraction molaire. Le Tableau 17 présente la variation normalisée de l'indice n_0 , et du nombre de molécules converties par unité de volume (N_0). Ce nombre de molécules dépend de la densité du PVCi (estimée, ici, entre 0,9 et 1,1). Dans ce cas, il varie de $3,11 \times 10^{21}$ et $3,8 \times 10^{21}$ molécules/cm³.

Tableau 17 : Evaluation de la diminution de l'indice de PVCi suite au photoblanchiment de sa bande d'absorption

n_0	- $1,04 \times 10^{-23}$				
N_0 (molécules converties/cm ³)	6×10^{19}	6×10^{20}	10^{21}	3×10^{21}	$3,45 \times 10^{21}$
$\Delta n = n_0 \times N_0$ dans le rouge	$- 6,24 \times 10^{-4}$	$- 6,24 \times 10^{-3}$	$- 1,04 \times 10^{-2}$	$- 3,12 \times 10^{-2}$	$- 3,58 \times 10^{-2}$

Dans la littérature, A. Reiser et al [130] ont précisé que la conversion du groupe cinnamoyle est incomplète et que les configurations moléculaires des chaînes à l'état solide ne sont pas toujours favorables à la réticulation.

Grâce à ces informations, le contraste d'indice photoinduit (Δn) du PVCi, estimé dans le visible, a une valeur maximale de $-3,58 \times 10^{-2}$ pour un nombre de molécules converties de $3,45 \times 10^{21}$. Pour une conversion plus faible, où le N_0 a une valeur de 6×10^{20} , le contraste d'indice est seulement de l'ordre de $-6,24 \times 10^{-3}$.

Il est à noter que ces calculs ne tiennent pas compte, d'une part, des effets de conjugaison électronique (cas du groupe cinnamoyle, avant UV), et d'autre part de la variation de sa densité, après réticulation sous UV. Néanmoins, le contraste de l'indice, évalué dans le visible, risque d'être moins important aux longueurs d'onde des télécommunications optiques, à cause de l'éloignement vis-à-vis de la bande d'absorption et de la dispersion chromatique.

La comparaison de ces valeurs avec les simulations, déduites de la transformée de Kramers-Kronig (simplifiée par Tomlinson-Équation 31), révèle des écarts importants au niveau de la variation normalisée de l'indice (n_0) et du contraste d'indice photoinduit (Δn). La variation normalisée de l'indice de réfraction atteint $-7,19 \times 10^{-22}$ cm³, bien supérieure à celle déduite de la relation de Lorentz-Lorenz ($-1,04 \times 10^{-23}$). Cette valeur (n_0 par Kramers-Kronig) très élevée impose un nombre de molécules converties très faible (inférieur à 10^{21}). Toutes les hypothèses émises par Tomlinson rendent l'estimation des limites du contraste photoinduit dans le PVCi, par la transformée de Kramers-Kronig, trop imprécise.

B Effet de la densification du PVCi :

Sous irradiation UV, la réticulation des chaînes de PVCi devrait entraîner une augmentation de la densité. D'après la relation de Lorentz-Lorenz, cette variation de densité aboutit à une augmentation de l'indice de réfraction tel que :

$$\Delta n = 0,741 \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho}$$

Équation 33

Cette formule est obtenue à partir de l'Équation 32, en prenant un indice de 1,6 (à 633 nm), pour le PVCi. Il est donc possible d'évaluer la variation positive de l'indice induite par sa densification. Cependant, ces calculs ne sont évidemment possibles qu'en connaissant la densité et sa variation, après insolation.

Il est très difficile d'estimer cette variation de densité, suite à un changement de structure chimique. Selon cette formule, il faut noter que, dans le cas du PVCi, une variation de densité ($\Delta\rho/\rho$) de l'ordre de 10%, par exemple, pourrait ainsi augmenter l'indice de $+7 \times 10^{-2}$.

Ces deux variations de signes opposés de l'indice de réfraction, lors de son insolation, dues au photoblanchiment et à la densification du PVCi risque de limiter le contraste recherché pour photoinscrire des guides optiques les plus confinés possibles (Δn le plus élevé possible).

2.5.2. Polymères dopés photosensibles :

La seconde méthode (examinée dans la thèse) vise à examiner des réseaux interpénétrés de polymères, obtenus par photopolymérisation sélective d'un monomère dispersé dans un film de polymère, afin de photoinduire une variation de l'indice de réfraction.

Les modifications de structure chimique des polymères (§.2.3) montrent qu'il est possible de couvrir une large plage d'indice de réfraction. L'avantage de cette méthode est le contrôle des proportions chimiques des différents constituants de la matrice initiale (polymère-monomère) permettant ainsi de photoinduire le contraste d'indice désiré, par polymérisation partielle.

Afin d'améliorer les problèmes liés à la compatibilité, entre les structures différentes de monomères, des copolymères ont été synthétisés (en collaboration avec un Laboratoire du Mans (LCOM)).

L'objectif sera d'étudier la limite maximale du contraste photoinduit dans des polymères dopés photosensibles. Les polymères choisis, pour cette technologie, les tests de compatibilité, ainsi que les estimations du contraste d'indice seront exposés, ultérieurement, dans le chapitre 5.

3. ETUDE DE LA PHOTSENSIBILITE DU POLY(VINYLCINNAMATE) (PVCi) POUR LA REALISATION DES GUIDES OPTIQUES MONOMODES

3.1. Introduction :

Les matériaux polymères, appelés plus communément « plastiques », sont largement présents dans de très nombreux domaines d'applications en raison de leur compétitivité sur les plans économiques et fonctionnels (large gamme de propriétés).

L'intérêt de ces matériaux pour la réalisation de circuits optiques est examiné depuis quelques années et diverses techniques de réalisation de guides optiques en polymères sont étudiées, afin d'améliorer leurs propriétés optiques [131], [132].

Les plus utilisées consistent à réaliser un guide ruban (ridge), par photolithographie suivie d'une opération de gravure [133].

Dans le but de supprimer ces étapes de gravure, la génération de la variation photoinduite de l'indice de réfraction, dans un film de polymère spécifique (poly(vinylcinnamate) ou PVCi), a été envisagée ici.

Cette étude a été réalisée au sein du CCLO afin :

- De relever des corrélations entre la perte de la conjugaison électronique π du groupe latéral du poly(vinylcinnamate) et son indice de réfraction ;
- D'optimiser le contraste d'indice photoinduit dans ce polymère et de densifier les circuits optiques, sur un substrat planaire.

3.2. Technologie et caractérisations :

3.2.1. Matériaux mis en jeu :

3.2.1.1. Polymères intrinsèquement photosensibles :

Un polymère photo-réactif est un polymère qui contient un ou plusieurs groupes chimiques susceptibles de modifier sa structure chimique, suite à l'absorption de photons. Il s'agit d'un polymère intrinsèquement photosensible.

Les réactions photo-chimiques et photo-physiques ont lieu, dans un polymère, suite à l'absorption de photons, dans la région 100-700 nm. L'absorption d'un rayonnement conduit à une excitation. Les molécules excitées perdent leurs énergies par des réactions photo-chimiques et/ou photo-physiques [134].

Les réactions photo-chimiques sont des réactions qui entraînent la formation d'une nouvelle structure chimique par formation de radicaux libres, par cyclisation, et par élimination ou réarrangement intra-moléculaire.

Les procédés photo-physiques tiennent compte des conversions thermiques, des interactions inter-moléculaires et des dissipations radiatives.

Une large variété de polymères photosensibles a été étudiée ces 70 dernières années. L'exemple classique de polymère photosensible est un polymère dérivé

contenant le groupe cinnamoyle. D'autres composés comportant des groupes photosensibles comme le diazonaphthaquinone, le chalcone, le coumarine, le diazonium, l'azide, ou encore le o-nitrobenzyle, ont, eux aussi, montré de bonnes propriétés photo-réactives [134].

3.2.1.2. Choix du Poly(VinylCinnamate) :

Le premier polymère photosensible synthétique est le poly(vinylcinnamate) (Schéma 20). Il a été découvert par M. Louis Minsk, en 1931 [100]. Il a, au cours de ses recherches, fonctionnalisé un polymère vinylique avec un groupe cinnamoyle, et cela, en supposant que la dimérisation de deux groupes latéraux pouvait produire une réticulation du polymère avec un taux de réticulation élevé.

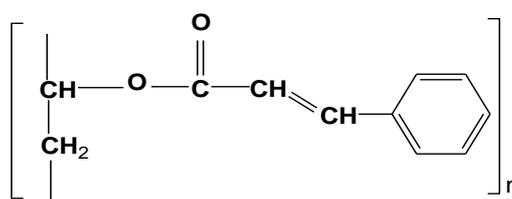


Schéma 20 : Structure chimique du groupe latéral du poly(vinylcinnamate)

Notre choix s'est porté sur ce polymère suite aux premiers travaux réalisés, en interne, dans le domaine visible [72]. Les arguments de sélection de ce polymère ont déjà été exposés dans la partie 2 (§.2.5.1).

3.2.2. Mise en forme des matériaux :

3.2.2.1. Purification de PVCi :

Le poly(vinylcinnamate) fait partie de la famille des polyvinyliques et peut être obtenu en faisant réagir le chlorure de cinnamoyle avec le poly(alcoolvinylique) (polymère hydroxylique), en présence de pyridine (Schéma 21) : c'est la réaction de cinnamoylation. Cette procédure, mise au point par Minsk, a servi de modèle pour la synthèse de nouveaux polymères photosensibles [100], [135].

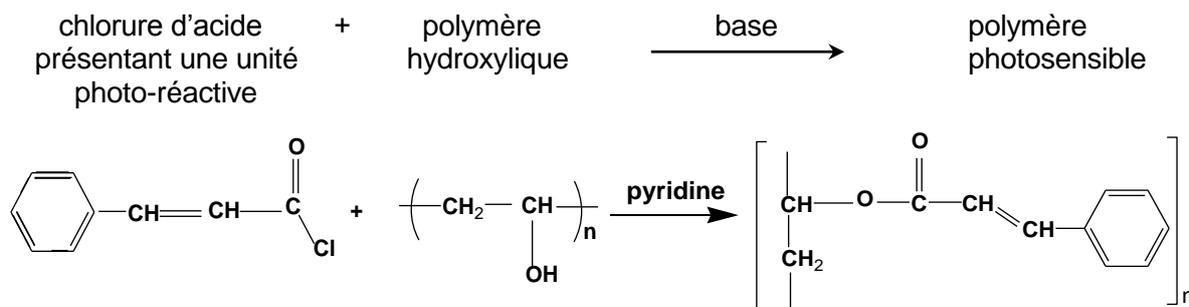


Schéma 21 : Synthèse de poly(vinylcinnamate)

La réaction de cinnamoylation n'étant pas complète, le PVCi synthétisé doit être purifié.

Des analyses chromatographiques en phase gazeuse (GPC) du PVCi brut et purifié sont présentées sur la Figure 22. Ces analyses mettent en relief l'existence d'une large distribution de la dimension des molécules, dans le polymère brut. En effet, la présence d'acide cinnamique a été confirmée, par spectroscopie RMN. La purification du polymère, par précipitation dans l'hexane, élimine l'acide cinnamique ainsi qu'une grande majorité des oligomères de faibles masses molaires.

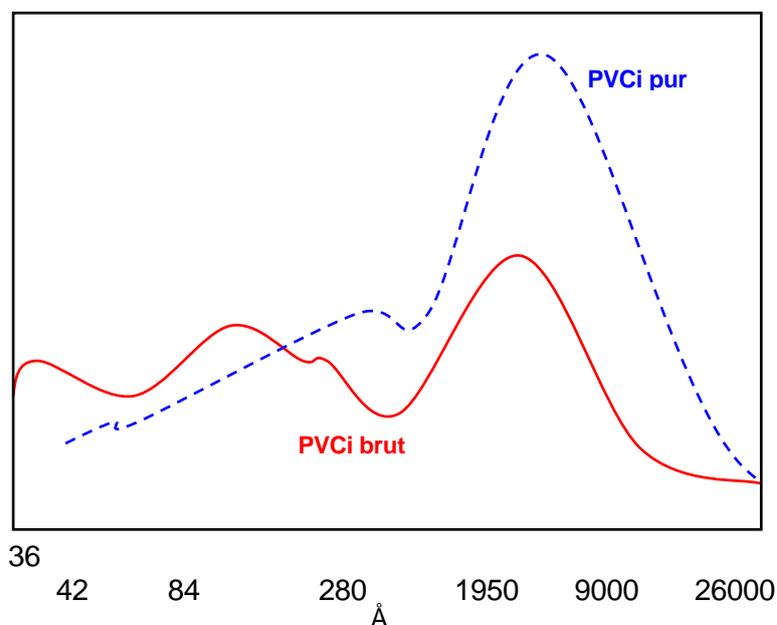


Figure 22 : Analyse du PVCi brut et purifié, par GPC [136]

De plus, R. K. Agnihotri et ses collaborateurs [136] ont montré que la masse molaire et sa distribution, dans le polymère, ont des conséquences sur la photosensibilité du matériau. Ils spécifient qu'un PVCi brut de faible masse molaire et polymoléculaire, utilisé comme résine négative, dans le cadre de la photolithographie, formera des motifs présentant de mauvaises résolutions, après exposition aux UV, et après développement. De plus, le PVCi brut produit un motif avec des contours ondulés, ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'acide cinnamique et d'oligomères.

De même, la présence de groupements hydroxyles, dans le PVCi brut, a été détectée, par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IR-TF). Ces mêmes auteurs ont montré que la présence de ces groupes OH, dans le poly(vinylcinnamate), a un impact majeur sur la qualité des images créées par insolation UV. En effet, les photographies présentées en Figure 23, indiquent la présence de défauts. Plus le pourcentage en groupes OH augmente, plus le taux de défauts augmente.

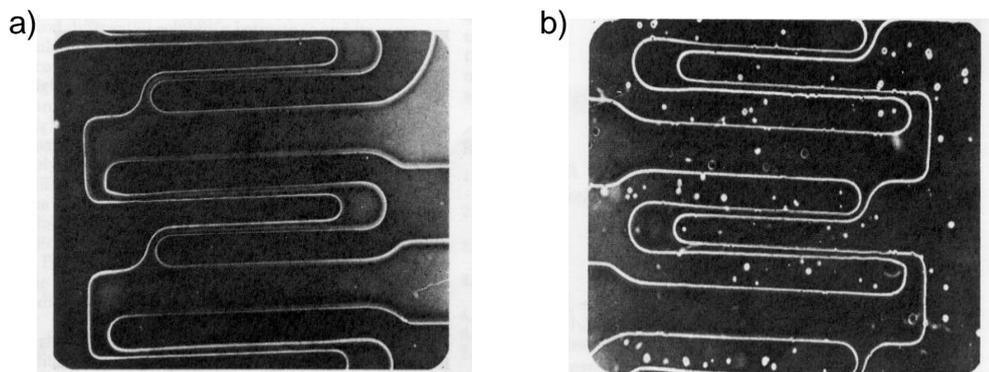


Figure 23 : Photographies de motifs réalisés dans la résine photosensible négative (PVCi), après irradiation UV et développement : a) Image de PVCi contenant 5% de OH et b) Image de PVCi contenant 14% de OH [136]

La purification du polymère supprime une grande partie de groupes hydroxyles et augmente la tenue mécanique du film déposé. De plus, en éliminant ces groupements -OH, l'absorption du PVCi, dans le proche infrarouge est fortement réduite (§.1.2.4), favorisant ainsi son utilisation dans les longueurs d'onde des télécommunications optiques [10].

Dès lors, la purification du PVCi, suivant le processus décrit dans la référence [136], est systématiquement appliquée. Le PVCi brut est commercialisé chez Aldrich sous forme de poudre. Sa purification consiste à le dissoudre dans du chloroforme, (à $T < 50^{\circ}\text{C}$) à reflux pendant 12h. Puis, la solution est précipitée dans de l'hexane. Le précipité (blanc) est ensuite filtré et lavé sur un fritté de façon à éliminer toutes traces de chloroforme. La poudre, ainsi affinée, est alors étuvée à 50°C , pendant 24h. Le rendement de cette purification est de l'ordre de 96%.

Après avoir purifié selon cette méthode du PVCi brut, nous avons fait analyser, par chromatographie d'exclusion stérique (CES), nos échantillons. Cette technique est fondée sur la rétention sélective de molécules de soluté, suivant leurs tailles, lors de leurs pénétrations dans les pores (remplis de phase stationnaire appropriée), le long d'une colonne [137]. Les échantillons sont mis en solution, dans du THF, à une concentration de 1% en masse. Chaque pesée est réalisée dans un flacon, dans lequel est introduit le solvant (THF) et 5 μl de toluène comme marqueur de débit. Ces analyses (Tableau 18) ont montré que la masse molaire en poids (M_w) du PVCi brut et son indice de polymolécularité (I_p) sont respectivement de l'ordre de 98000 et de 1,91. Après purification, la masse, ainsi que le degré de polymolécularité ne varient pratiquement pas (respectivement, 109000 et 1,95).

Tableau 18 : Résultats des analyses de 2 échantillons de PVCi : PVCi brut et PVCi purifié

Echantillons (*)	Pic N°	M _{max}	M _n	M _w	I _p	Rapport1/2
PVCi brut	1	86615	51217	97810	1,91	355
	2	210	210	213	1,014	
PVCi purifié	1	89320	55745	108655	1,949	6
	2	210	210	215	1,01	

(*) : Analyses réalisées par le CES au Service Central d'Analyse du CNRS de Paris.

Avec :

M_{max} : masse au sommet de pic (2 pics sont détectés pour les échantillons de PVCi, le deuxième peut correspondre à un monomère résiduel)

M_n : masse moyenne en nombre

M_w : masse moyenne en poids

I_p : indice de polymolécularité (M_w/M_n) (il permet de donner une indication sur la largeur de la distribution)

Rapport ½ : calcul du rapport des surfaces pic1/pic2

Des analyses en spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IR-TF) du PVCi, avant et après purification, ont été également réalisées. Ces analyses révèlent une disparition quasi-totale des groupements hydroxyles, dans le PVCi purifié. En effet, la bande caractéristique des alcools, présente autour de 3500 cm⁻¹, est d'intensité réduite sur le spectre du PVCi purifié, comparé à celui du PVCi brut. Ceci, constitue un résultat encourageant, puisque ces groupements OH présentent une large bande d'absorption empiétant dans la bande C des télécommunications optiques.

3.2.2.2. Choix et préparation des substrats :

Afin de réaliser des guides optiques en poly(vinylcinnamate), le PVCi purifié est mis en solution puis déposé en couches minces, sur des substrats planaires.

A Choix de substrat :

Pour notre étude, ces substrats peuvent être soit des lames de verre carrées (40 x 40 x 1 mm³), soit des disques de silicium de 3 ou 4 pouces, de quelques centaines de microns d'épaisseur. La nature du substrat est fonction de l'utilisation ultérieure du film et de la technique de caractérisation utilisée. L'indice de réfraction et la qualité surfacique du substrat doivent être, bien évidemment, pris en compte, afin d'obtenir une structure guidante. Le substrat doit être chimiquement neutre, afin de ne pas contaminer le film (par migration d'ions, par exemple) et doit également permettre une bonne adhérence de la couche. Sa température de ramollissement doit être supérieure à la température de traitement finale, et son coefficient de dilatation thermique doit être compatible avec celui du matériau déposé, pour limiter les

contraintes, lors des évolutions thermiques. Il est à noter que, la structure du film est fortement dépendante de la nature du substrat.

Le Pyrex R, qui est le plus couramment utilisé, est un verre borosilicaté d'indice de réfraction 1,512 à 632 nm. Il présente l'avantage d'être relativement peu coûteux. Son coefficient de dilatation est de $3,25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

La silice pure (Herasil 1, commercialisée chez Heraeus) sera utilisée lorsque la caractérisation des couches déposées se fait par spectroscopie dans la région Ultra-Violette. Son indice de réfraction est inférieur à celui du Pyrex ($n = 1,457$ à 633 nm) et son coefficient de dilatation n'est que d'environ $6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Des dépôts seront également réalisés sur des tranches de silicium d'indice 3,4 et d'axe cristallin (100), recouvertes, ou non, d'un dépôt de silice (13 μm). Le dépôt de silice permet de conserver la structure guidante du film. Ces substrats présentent une bonne planéité et un excellent état de surface. Ils permettent, par clivage, d'obtenir une coupe franche nécessaire à l'injection de la lumière, par la tranche.

B *Préparation des substrats :*

L'état de surface du substrat est primordial, car il conditionne la qualité du futur dépôt. Le nettoyage des supports est de plus nécessaire pour promouvoir une bonne adhérence du film. Les substrats doivent être dépourvus de graisse, de rayures et d'aspérités, pour assurer une mouillabilité et une épaisseur de dépôt uniforme sur la totalité de leur surface.

Le nettoyage des substrats se fait chimiquement à l'aide de solvants organiques comme l'acétone et l'isopropanol, dans un bac à ultra-sons. Le séchage et le dépoussiérage des plaques se fait, sous hotte en flux laminaire, par air comprimé filtré.

3.2.2.3. Dépôts de couche mince par spin-coating :

A *Principe :*

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour le dépôt de couches minces optiques sur un substrat donné : le ``spin-coating'', le ``drain-coating'', et ``le dip-coating''.

La tournette, ou ``spin-coating'', est une technique simple, particulièrement bien adaptée pour la réalisation de couches minces (optiquement guidantes). Elle permet de déposer des films homogènes, sur des substrats de différentes tailles, grâce à un contrôle parfait de l'épaisseur des dépôts [138], [139].

Cette méthode consiste à déposer une faible quantité de matière, à l'état liquide, au centre d'un substrat, maintenu par aspiration sur une tête rotative (Figure 24). En maîtrisant l'accélération, la vitesse de rotation ainsi que le temps de fonctionnement, il est possible de produire des films minces d'épaisseurs données. C'est la force centrifuge qui va permettre la répartition uniforme de la matière sur le substrat (excepté en périphérie, où des effets de bords sont observés). A vrai dire, il y a une compétition entre la vitesse d'étalement et la vitesse d'évaporation du solvant.

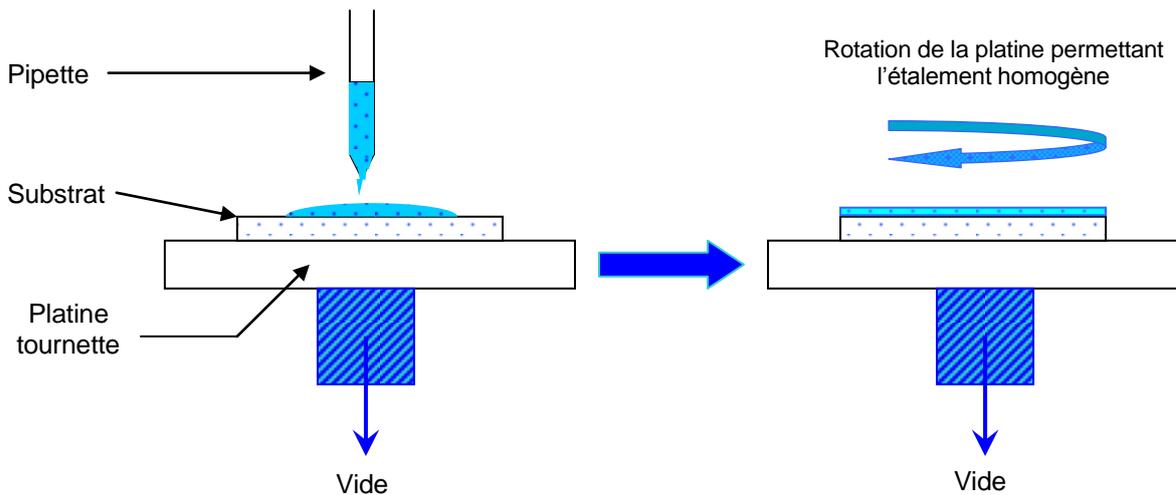


Figure 24 : Schéma de principe du dépôt de couches minces en polymères par centrifugation (spin-coating)

Typiquement, des films de poly(vinylcinnamate) peuvent être réalisés par cette technique. Après étalement, des recuits sont généralement nécessaires afin d'éliminer toutes traces de solvant et de contraintes internes.

B Paramètres de dépôt :

Les paramètres de dépôt, par spin-coating, peuvent être classés en deux catégories :

- Les paramètres liés au matériau : la tension de surface et la viscosité de la solution (liée à la concentration ainsi qu'à la masse molaire du polymère) ;
- Les paramètres physiques liés au procédé : le temps de pause avant la mise en rotation, l'accélération, la vitesse de rotation et le temps d'étalement de la solution. La vitesse doit être constante pour minimiser les effets de bord et éviter l'apparition de vaguelettes en surface, se répercutant sous forme de stries dans le film. Il faut, cependant, tenir compte de l'accélération pour avoir une bonne homogénéité, puisque les solvants utilisés, pour la mise en solution, vont s'évaporer au fur et à mesure de l'étalement, modifiant ainsi simultanément le coefficient de viscosité. La durée doit être suffisamment longue pour avoir un dépôt uniforme sur la quasi totalité du wafer. En effet, sur les bords, l'épaisseur du film est légèrement plus importante que sur le reste du wafer (effet de bord).

Le couvercle de la tournette « Girset » influe, également, sur l'épaisseur de la couche déposée. Cet élément agit directement sur la vitesse d'évaporation du solvant et donc sur l'épaisseur de la couche. Ainsi, cette dernière est multipliée par un facteur deux, lors de dépôts, sans Girset.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié rigoureusement les différents facteurs agissant sur l'épaisseur du dépôt [140] - [143].

C Mise au point de protocole de dépôt :

C.1. Choix de solvant :

Au cours du dépôt d'une solution (polymère/solvant), il est nécessaire de trouver un compromis entre l'évaporation de solvant et l'étalement, d'où l'importance de la température d'ébullition du solvant et la tension de surface. Il faut donc choisir un solvant qui soit capable de présenter de bonnes caractéristiques de solubilité et de produire des films de bonnes qualités.

Ainsi, plusieurs solvants organiques ont été testés, à plusieurs concentrations. Les solutions et les films produits étant ensuite examinés visuellement (Tableau 19).

Tableau 19 : Caractéristiques des solutions à 200 g/L, dans différents solvants organiques, et des dépôts de PVCi

Solvant	Température d'ébullition (°C)	Solutions	Qualité des films
Tétrahydrofurane (THF)	66	Solution trouble	Film avec aspect peau d'orange
Dichlorométhane	83	Solution laiteuse	Film médiocre
1,1,2-trichloroéthane (TCE)	115	Solution transparente	Film uniforme
Toluène	111	Solution laiteuse	Film médiocre

Afin de réaliser des guides optiques monomodes, les épaisseurs souhaitées sont de l'ordre de 3 à 6 μm . Pour cette raison, les concentrations des solutions varient de 150 à 300 g/L. Le Tableau 19 présente les propriétés des solutions de PVCi à 200 g/L, dans quelques solvants organiques, et des films réalisés. A une concentration de 200 g/L, le 1,1,2-trichloroéthane est le seul solvant qui permet d'obtenir des films de PVCi de bonne qualité. De plus, ce solvant est doublement intéressant, puisqu'il présente une température d'ébullition élevée. Les solutions de PVCi réalisées dans le THF, ou dans le dichlorométhane, sont troubles et produisent des films de mauvaise qualité. Il est à noter que les solutions de PVCi, réalisées dans le toluène, sont troubles quelle que soit la concentration.

Par la suite, toutes les solutions de PVCi seront préparées dans le 1,1,2-trichloroéthane (TCE). Dans ce procédé, la maîtrise de l'épaisseur des films, passe nécessairement par celle de concentration de la solution, ainsi que celle de la vitesse de rotation. La Figure 25 présente l'impact de ces deux paramètres (précédemment cités) sur l'épaisseur des films réalisés. Par exemple, à une concentration de 230 g/L, l'épaisseur du film passe de 4 à 8 μm , quand la vitesse de rotation diminue de 1500 à 800 tr/min. De plus, plus la solution est concentrée, plus l'épaisseur du film augmente. C'est pourquoi, à vitesse constante (1500 tr/min), lorsque la concentration s'accroît de 230 à 300 g/L, l'épaisseur augmente de 4 à 6,7 μm .

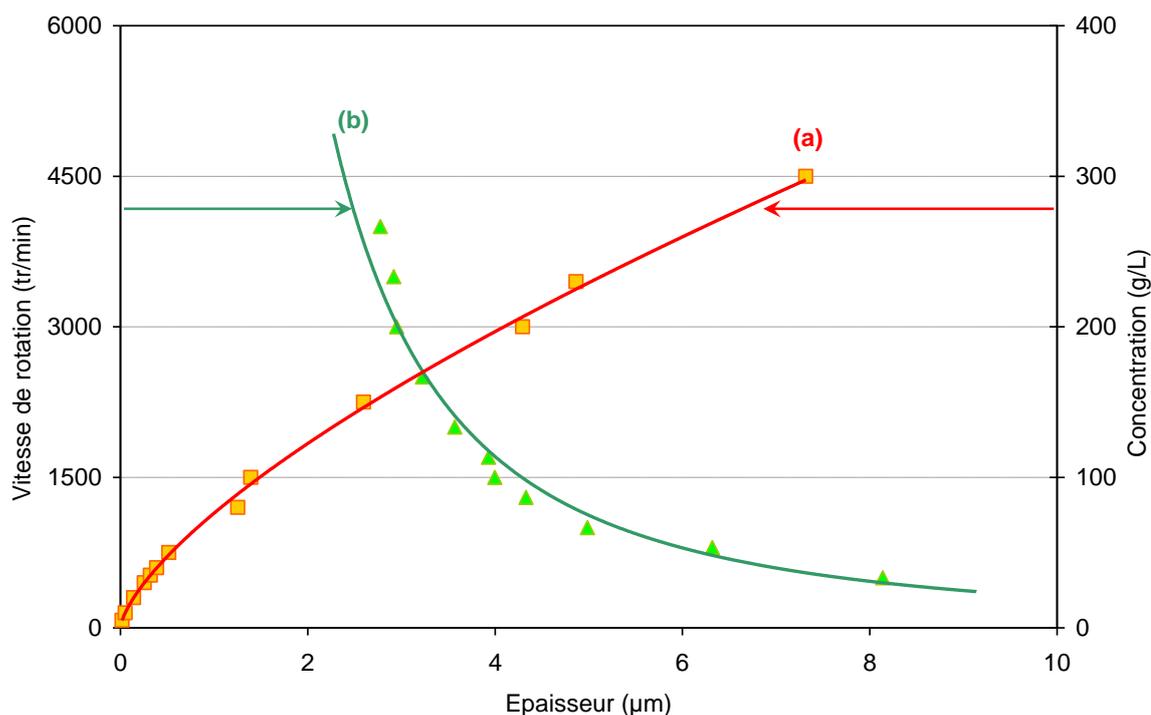


Figure 25 : Etude, sur l'épaisseur des films de PVCi, de : a) l'effet de la concentration de la solution à vitesse constante ($V = 1500$ tr/min) ; b) l'effet de la vitesse de rotation de la tournette à concentration constante ($C = 230$ g/L)

Après de nombreux essais, il s'est avéré que les meilleurs résultats sont obtenus pour les conditions suivantes :

- Temps de pause avant la mise en rotation = 3 secondes ;
- Temps d'étalement = 60 secondes ;
- Accélération = 1000 tours/min².

Il est important de noter que dans des conditions de dépôts similaires, la production de films de PVCi (de masse molaire identique) est parfaitement reproductible ($\pm 0,1$ μm).

Le dépôt d'une couche de PVCi est systématiquement suivi d'une étape d'étuvage, de façon à évaporer le solvant résiduel. L'étuvage est bien souvent considéré comme une étape triviale. Cependant, il est important qu'elle soit effectuée correctement, afin d'assurer, au film polymère, des propriétés uniformes. En effet, après l'étape de centrifugation, le film contient encore 1 à 3% de solvant et présente des contraintes internes (cisaillements) importantes. C'est pourquoi, il est procédé à un recuit de la couche polymère (soft-bake). Ce recuit se fait à une température supérieure à celle de la transition vitreuse (T_g). Cela impose, au cours de cette étape, un suivi rigoureux de la température et du temps de recuit. Après de nombreux essais de recuit, à différentes températures, et durant diverses durées, il s'est avéré que le traitement le plus adapté est d'effectuer un recuit à 130°C, pendant 30 min.

C.2. Filtration :

Parmi les différentes précautions à prendre, pour la réalisation de guides optiques, la filtration joue un rôle majeur en minimisant les centres diffusants.

Le matériel (verreries, agitateurs...) utilisé au laboratoire, pour la mise en solution, est systématiquement nettoyé avec un solvant filtré à 0,2 µm. Cette étape permet également de réduire les poussières et les éventuels précipités qui se seraient formés dans la solution.

La solution de PVCi dissous dans le TCE, est également filtrée à 0,2 µm (filtre nylon ou poly(fluorure de vinylidène (PVDF)) pour éliminer toutes traces de polluants et de poussières éventuelles.

3.2.3. Méthodes de caractérisations physico-chimiques :

3.2.3.1. Mesure d'absorption électronique :

L'impact d'un photon, du domaine de l'UV/Visible, sur une molécule isolée modifie le terme de l'énergie électronique ($E_{\text{élec}}$) de l'Équation 34 qui expose la quantification de la variation de l'énergie mécanique totale d'un matériau. Cette perturbation s'accompagne de la modification des termes d'énergie vibrationnelle (E_{vib}) et rotationnelle (E_{rot}) correspondants. Les transitions possibles, au sein de chaque molécule, sont très nombreuses (Figure 26) et ne concernent que les électrons de valence.

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta E_{\text{rot}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{élec}}$$

Équation 34

Comme cela a été décrit au chapitre II, pour observer une transition électronique, dans l'UV-Visible, la molécule doit posséder des électrons facilement excitables, par rayonnement. Il s'agit, le plus souvent, de molécules organiques insaturées (chromophores) [144].

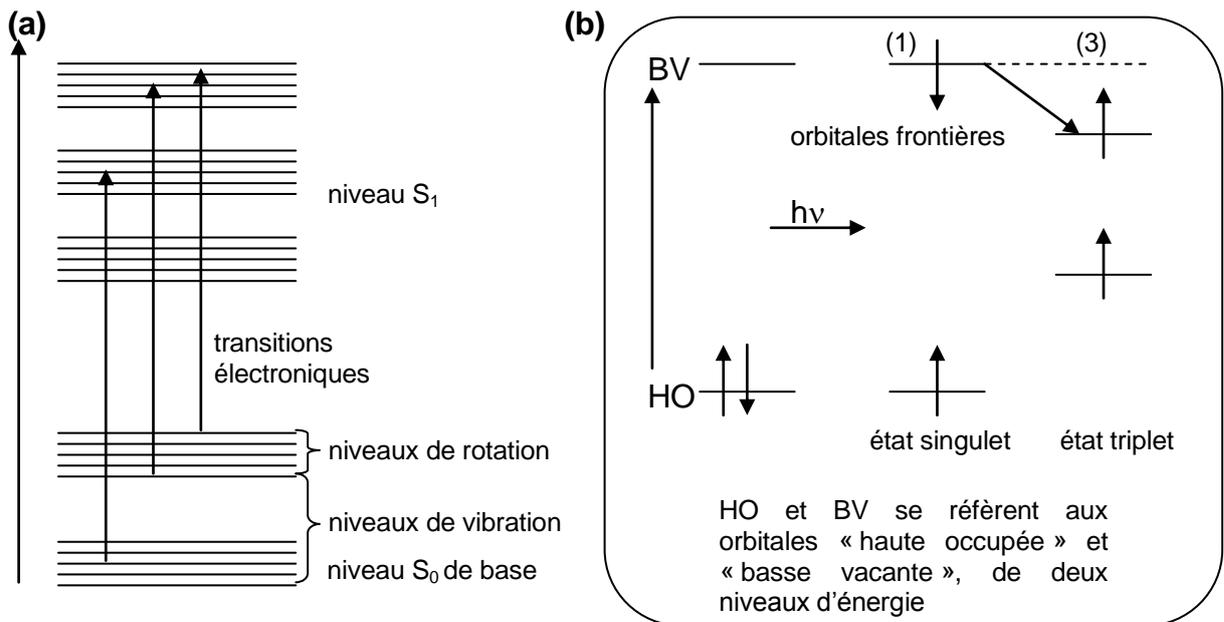


Figure 26 : a) Diagramme énergétique réunissant des niveaux de rotation, de vibration et de transitions électroniques d'une même molécule ; b) Représentation schématique d'une transition électronique

La Figure 26-b est une représentation, sous forme d'un diagramme énergétique, de l'absorption d'un photon. Transfert d'un électron d'une orbitale occupée (HO) à une orbitale vacante (BV) avec apparition d'un état singulet (1) évoluant en un état triplet (3), plus stable.

Le domaine spectral de l'UV/Visible (170 nm à 700 nm) est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer et Lambert (§.2.2.2.1) qui relie l'absorption de la lumière, d'un composé, à sa concentration.

La Figure 27 présente l'absorption du PVCi, à la longueur d'onde maximale d'absorption ($\lambda = 275$ nm) et à deux autres longueurs d'onde (260,33 et 300,29 nm), en fonction de l'épaisseur des films de PVCi (ANNEXE 4). Il est important de signaler qu'au dessus de 0,5 μm d'épaisseur la transmission est quasiment nulle.

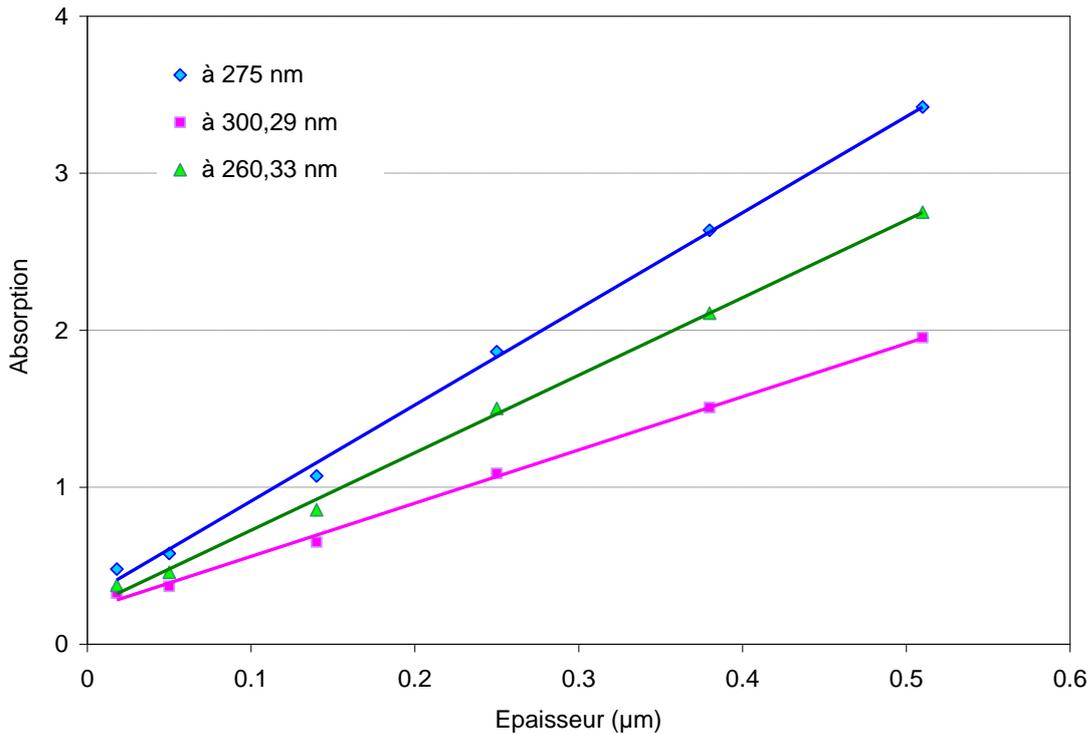


Figure 27 : Etude de l'absorption du PVCi, à différentes longueurs d'onde, en fonction de l'épaisseur de la couche déposée

3.2.3.2. Mesure d'épaisseur par interférométrie :

La mesure de l'épaisseur, des couches déposées par centrifugation, est effectuée dans le domaine du visible (entre 400 et 800 nm, pour le PVCi) par interférométrie. Cette technique est basée sur la relation de Fabry-Perrot [145], [146].

Le principe de la technique est assez simple. Le faisceau incident tape une couche sous un angle d'incidence α (Figure 28). Une partie de ce faisceau est réfléchi (R_1) par la couche polymère. L'autre partie est réfractée par la couche, à l'interface film-substrat (R_2). L'intensité globale du rayon résultant, à une longueur d'onde donnée, est fonction de la différence de phase entre les deux rayons (R_1 et R_2).

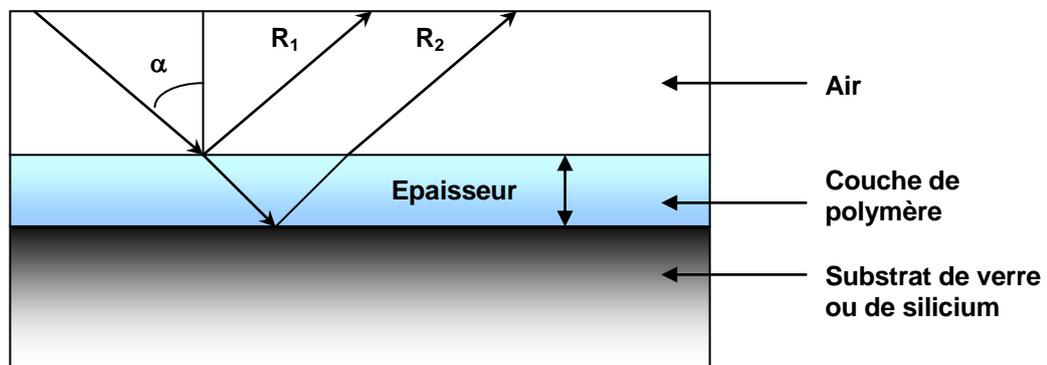


Figure 28 : Principe de la mesure de l'épaisseur d'un dépôt sur un substrat par interférométrie

Quand un faisceau, à λ_i , traverse une couche de polymère d'épaisseur uniforme, son intensité varie continûment. Ceci produit des séries de franges. Ces maximums (interférences constructives) et minimums (interférences destructives) sont dus à une alternance des rayons transmis et réfléchis. L'épaisseur de la couche est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\text{Epaisseur} = \frac{N \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 \cdot C}{2 \cdot (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot (n^2 - \sin^2 \alpha)^{1/2}}$$

Équation 35

Avec,

λ_1 : Longueur d'onde maximale ou minimale d'une frange d'interférence

λ_2 : Longueur d'onde maximale ou minimale d'une deuxième frange d'interférence

n : Indice de réfraction de la couche polymère

N : Nombre de franges entre λ_1 et λ_2

α : Angle d'incidence du faisceau

C : Facteur de conversion (égal à 10 Å/nm) permettant de donner la valeur de l'épaisseur en Å, alors que la longueur d'onde est exprimée en nanomètres.

La Figure 29 est un exemple type de spectre d'interférométrie d'un film de PVCi. Ces mesures d'épaisseurs peuvent être réalisées soit en transmission ($\alpha_{\text{incident}} = 0^\circ$), quand la couche est déposée sur verre, soit en réflexion (avec un angle d'incidence de 6°), quand la couche est déposée sur un substrat de silicium.

Les mesures d'épaisseurs seront effectuées par cette technique, car celles-ci sont très fiables (incertitude de mesures : $\pm 2\%$). Pour chaque échantillon, une série de mesures est réalisée afin de vérifier l'uniformité du dépôt.

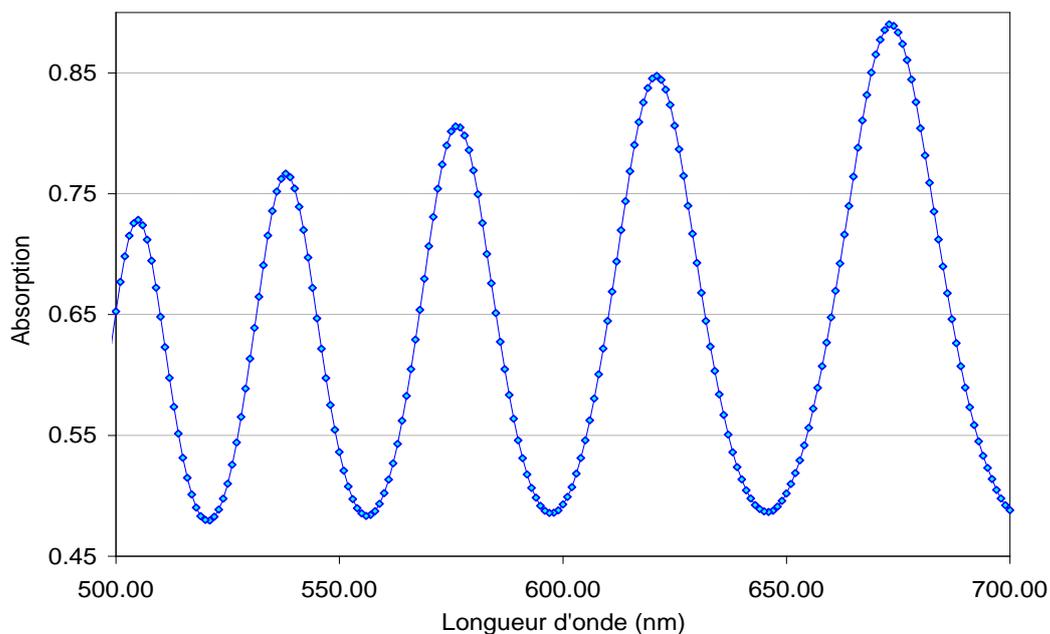


Figure 29 : Spectre d'interférométrie d'un film de PVCi

3.2.3.3. Mesure d'indice de réfraction par couplage par prisme (M-Lines) :

Le couplage prisme-couche guidante, par onde évanescente, est une méthode permettant d'évaluer l'indice de réfraction d'une couche de polymère déposée sur un substrat de silicium [147], [148], principe d'un guide à fuite (silicium/polymère/air).

Par ce dispositif, le faisceau réfléchi sur la base du prisme (Figure 30) révèle le spectre modal de la couche guidante, comme une série de lignes noires (ou lignes manquantes) sur fond brillant due à la réflexion totale à la base du prisme. En effet, lorsque le faisceau n'est plus détecté, il est couplé dans la couche déposée. Les conditions dépendent de la longueur d'onde d'émission, de l'indice du prisme ($n_{\text{prisme}} > n_{\text{couche}}$), de l'indice de la couche à mesurer, de son épaisseur et de l'angle d'inclinaison θ entre le faisceau laser et la normale à la couche. En mesurant la position angulaire de ces lignes manquantes, le calcul de l'indice et de l'épaisseur de la couche déposée est réalisé. Le faisceau réfléchi est recueilli par une photodiode. La position angulaire de ces lignes est mesurée en pivotant l'ensemble prisme-échantillon, à l'aide d'un goniomètre.

La caractérisation de couches de polymères, grâce au M-Lines, permet de déterminer la position angulaire des modes couplés, avec la couche guidante de polymère. Le guide plan est maintenu, par une vis micrométrique, contre un prisme d'indice de réfraction ($n_p = 1,9650$ à $\lambda = 633$ nm) supérieur à celui du matériau à caractériser. Lorsqu'un faisceau est injecté sur la base du prisme, il y a couplage de l'énergie du faisceau dans le guide pour certains angles d'incidence. Pour ces angles, un accord de phase, entre l'onde incidente et celle pouvant se propager dans le guide, sera obtenu [149] - [152].

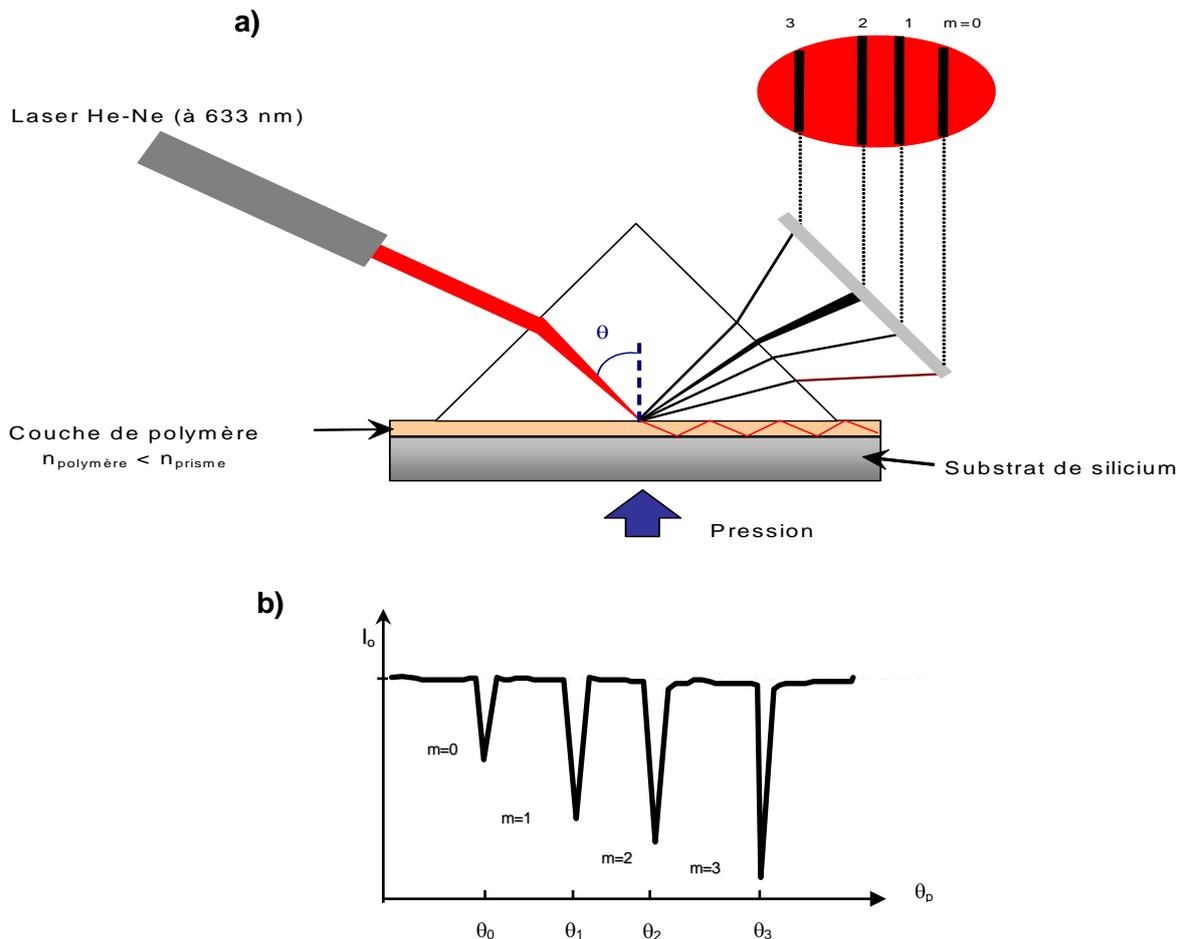


Figure 30 : a)- Schéma de principe du couplage par prisme ; b)- Représentation schématique de l'intensité du rayon réfléchi à la base du prisme, en fonction de l'angle θ_p

Ainsi il est possible, en mesurant l'angle d'incidence et en connaissant parfaitement l'indice et l'angle du prisme, de remonter à l'indice de réfraction et à l'épaisseur de la couche guidante. La valeur de cette dernière, mesurée par ce dispositif, est moins fiable. En effet, l'épaisseur et l'indice de réfraction peuvent être erronés, si tous les modes ne sont pas pris en compte dans le calcul. De ce fait, il est important de déterminer la valeur de l'épaisseur avant de mesurer l'indice.

La méthode des M-Lines permet de mesurer l'indice de réfraction d'une couche à trois longueurs d'onde : 633, 1300 et 1550 nm. L'installation d'un porte échantillon thermostaté à 20°C a permis d'effectuer les mesures d'indice à la même température. Ces mesures sont données avec une incertitude de $\pm 2 \times 10^{-4}$.

3.2.3.4. Cinétique de la photoréaction du groupe cinnamoyl:

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge, par le matériau analysé (ANNEXE 5). Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [144].

Lorsque la longueur d'onde (énergie), apportée par le faisceau lumineux, est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le

rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchie, ou transmise, sera enregistrée. Le domaine infrarouge, entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} (2500-25000 nm), correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée, les modes de vibration actifs peuvent être déterminés, en infrarouge, grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité et de la masse des atomes constitutifs.

Par conséquent, à un matériau, de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

Les échantillons à analyser, en spectroscopie IR-TF, se présentent sous forme de pastilles. Le polymère, sous forme de poudre (2 mg), est dispersé dans le bromure de potassium (KBr) (100-200 mg) et ensuite pressé de manière à former des pastilles transparentes. Avant la préparation des pastilles, le polymère et le bromure de potassium sont étuvés à 40°C , pendant au moins 24h, afin d'éviter l'absorption d'eau.

3.3. Etude de la variation photo-induite de l'indice de réfraction :

Le but de cette étude est d'obtenir un contraste d'indice élevé ($\Delta n \geq 10^{-2}$), dans le proche infrarouge (à 1550 nm), entre les zones irradiées et non irradiées, dans des couches de PVCi d'environ $5\text{ }\mu\text{m}$. Ces deux paramètres (épaisseur et contraste d'indice) vont permettre de photoinscrire des guides optiques monomodes, dans ce polymère. Pour ce faire, l'impact de l'irradiation UV sur la structure chimique du poly(vinylcinnamate), et par la suite sur ces propriétés optiques, sera étudié.

3.3.1. Photo-réticulation du PVCi :

Le Poly(VinylCinnamate) (PVCi) a été retenu car il réticule sous irradiation UV. Il s'agit ici, d'exciter son groupe cinnamoyle, afin de créer un réseau enchevêtré par réticulation [153] - [155]. La modification de sa solubilité, par insolation, a permis l'exploitation de ce polymère, en tant que résine négative, pour la photolithographie [156], [157].

Il s'avère que ce changement est provoqué par une [2+2] photocycloaddition entre 2 doubles liaisons C=C, produisant un processus de « photoblanchiment », déplaçant ainsi la bande d'absorption vers les basses longueurs d'onde (effet hypsochrome) [158]. La réticulation se produit par photocycloaddition d'un groupe cinnamoyle excité d'une chaîne, sur celui d'une chaîne adjacente (à l'état fondamental) [159].

La cycloaddition [2+2] de la double liaison C=C est interdite à l'état fondamental, par la symétrie des orbitales (Théorie de Woodward-Hoffman) [160]. Cependant, elle est permise, si l'un des réactants est dans un état excité. Ce mécanisme est particulièrement efficace avec le groupement cinnamoyle, puisque le groupe carbonyle fournit une polarisation sur la double liaison photo-réactive (C=C), tandis que le groupe phényle augmente la polarisabilité et rehausse le pouvoir d'absorption du rayonnement par le chromophore [100], [134].

La présence de la double liaison C=C, sur le groupe latéral du PVCi, permet aussi une dimérisation et isomérisation.

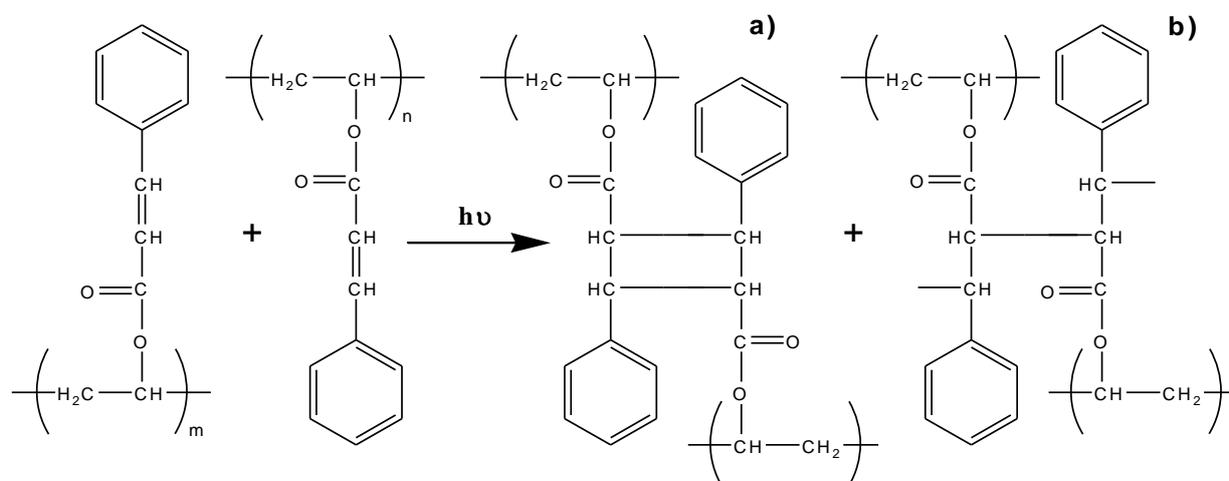


Schéma 22 : Deux possibilités de réticulation de poly(vinylcinnamate)

M. Hopher [135] a supposé l'existence de deux procédés de photo-réticulation de PVCi (Schéma 22) :

- le premier consiste à former un cyclobutane à partir de deux doubles liaisons C=C de deux chaînes adjacentes : c'est la photocycloaddition [2+2] (Schéma 22-a) ;
- le second consiste à ouvrir la double liaison et former des liaisons covalentes, entre les quatre chaînes adjacentes (Schéma 22-b).

Il est important de noter que, l'hydrolyse des films de PVCi irradiés et les analyses chromatographiques ont permis de montrer que la réaction principale reste la cycloaddition (Schéma 22-a). Le pourcentage des cyclobutanes formés dépend fortement de la température (Tableau 20). A basse température, 80% du réseau formé est constitué de cyclobutanes. La partie restante est supposée être constituée de radicaux intermédiaires et d'oligomères [159].

Tableau 20 : Distribution des 4 isomères du cyclobutane, obtenus par photocycloaddition, en fonction de la température d'insolation UV

	25°C	-196°C
Néotruxinate	5	2
δ-truxinate	19	21
β-truxinate	61	64
α-truxillate	15	13
Fraction de dimère (%)	65	80

Ces analyses chromatographiques ont également démontré l'existence de quatre isomères différents du cyclobutane, formés par photocycloaddition (Schéma 23). La distribution de ces isomères reste très aléatoire. Cependant, il existe une forte abondance de truxinates (dimère « tête-à-tête ») vis-à-vis des truxillates

(dimère « tête-à-queue »). Aussi, même quand le PVCi non irradié est entièrement en configuration « trans », après insolation UV, le dimère trans-cis (néotruxinate) reste présent, mais, cela à un pourcentage faible [161] - [162].

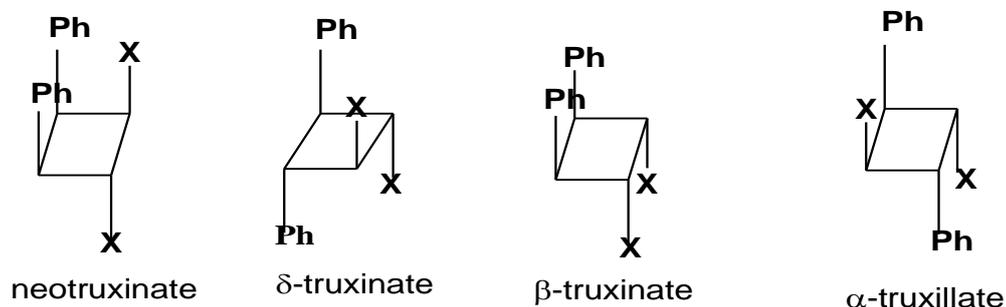


Schéma 23 : Les différents isomères possibles dans le cas de cyclo-addition des chaînes de PVCi, sous irradiation UV

3.3.2. Absorption et photoblanchiment du PVCi :

3.3.2.1. Absorption du PVCi :

L'absorption du poly(vinylcinnamate), dans la région de l'UV-Visible, correspond à l'absorption du groupe cinnamoyle. Sa bande d'absorption présente un maximum à 275 nm (Figure 31), et résulte de l'absorption des différents chromophores présents dans le groupe cinnamoyle (système fortement conjugué) [38].

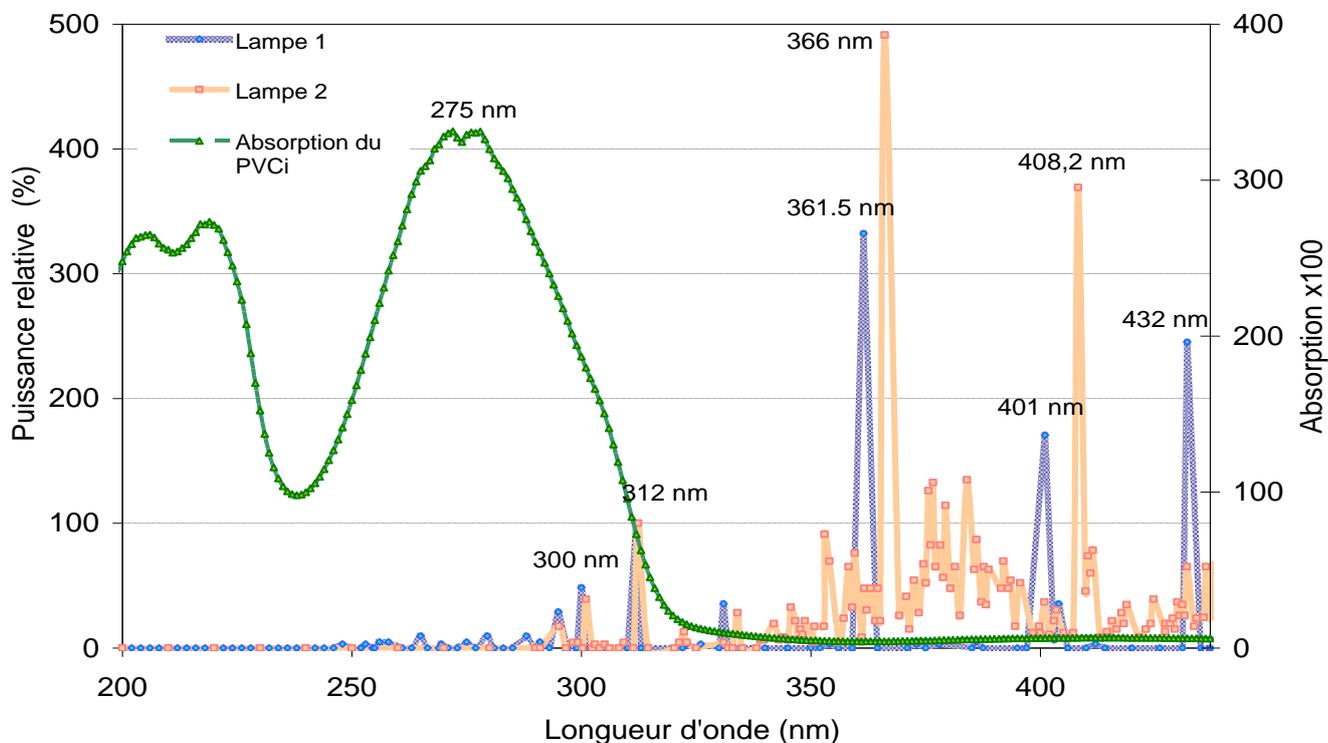


Figure 31 : Spectres d'émission des lampes de mercure (normalisés à 312 nm) et d'absorption de PVCi, avant irradiation UV

Cette absorption, centrée à 275 nm, résulte de l'effet synergique des absorptions, dues aux transitions électroniques, de l'ensemble des chromophores le constituant :

- le groupe O=HC-HC=CH-, absorbant autour de 215 nm ;
- le phényle, constitué de 3 liaisons C=C conjuguées, déplaçant la bande d'une quinzaine de nanomètres ;
- l'oxygène (auxochrome), présentant un doublet libre, induit un déplacement de la bande d'absorption, vers le rouge.

D'une part, dans les groupements phényles ainsi que dans la double liaison C=C, il s'agit de transitions du type $\pi \rightarrow \pi^*$ (§.2.2.2.1).

D'autre part, dans le groupe carbonyle, il s'agit de transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. La transition $n \rightarrow \pi^*$ consiste à une excitation d'un électron non liant n sur une orbitale antiliante π^* mais celle-ci reste moins probable (ϵ très faible). La présence d'atome d'oxygène lié au groupe carbonyle présente un groupe auxochrome et induit aussi une transition $n \rightarrow \pi^*$.

L'élargissement des bandes d'absorption électronique est dû à une structure vibrationnelle non résolue. Cette structure apparaît car les transitions électroniques s'accompagnent de variations de l'état vibrationnel de la molécule. Ce phénomène peut être interprété à l'aide du principe de Franck-Condon qui stipule que l'apparition d'une transition électronique, dans une molécule, nécessite la mise en jeu d'énergie importante aboutissant à une redistribution des électrons, changeant ainsi les forces électrostatiques qui agissent sur les noyaux. La molécule réagit à ces modifications en se mettant à vibrer. En d'autres termes, une transition électronique s'accompagne donc d'une transition vibrationnelle. Si l'échantillon est à l'état gazeux, la structure vibrationnelle supplémentaire, qui apparaît sur le spectre, peut être interprétée. Malheureusement, dans le cas des liquides et des solides, les raies se recouvrent mutuellement, et il en résulte une large raie et pratiquement sans structure, ce qui explique la large bande d'absorption des films de PVCi. Les transitions vibrationnelles qui accompagnent les transitions électroniques, sont-elles mêmes accompagnées de transitions rotationnelles.

3.3.2.2. Spectre d'émission du générateur Ultra-Violet :

Afin d'étudier la photosensibilité du PVCi sous rayonnements UV, il est primordial de connaître le type de générateur UV utilisé.

En effet, le PVCi présente une bande d'absorption très large dans la région de l'Ultra-Violet. Pour obtenir un contraste d'indice maximum et éviter toutes réactions parasites, il est nécessaire de connaître la plage de longueur d'onde efficace pour l'application.

Deux lampes à mercure hautes pressions (source UV/Visible ELC 4001), d'une puissance de l'ordre de 50 mW/cm² à une longueur d'onde maximale de 312 nm, ou de 365 nm, sont disponibles au laboratoire.

A l'aide d'un banc optique équipé d'un monochromateur, d'un photomultiplicateur, et d'une table traçante, les spectres d'émission des deux lampes ont été enregistrés [163].

La Figure 31 présente ces spectres d'émission, superposés au spectre d'absorption du PVCi. Elle montre que ces deux lampes présentent des raies principales d'émission à 295, 300, 312, 360, 365 nm et dans le visible, au-dessus de 400 nm. Il est intéressant de préciser que la lampe 1 présente des raies d'émissions à des longueurs d'onde inférieures à 295 nm, ce qui n'est pas le cas de la lampe 2.

Les raies d'émission, en-dessous de 330 nm, sont comprises dans la bande d'absorption du PVCi. Il est également à noter que l'absorption du PVCi, au pied de bande, n'est pas nulle. En effet, le PVCi présente une queue de bande d'absorption, vers le visible, et donc un coefficient d'absorption très faible dans cette région.

Ainsi, pour l'irradiation du PVCi, la lampe 1, qui présente plusieurs raies d'émissions (entre 240 et 312 nm) dans sa bande d'absorption électronique, sera utilisée.

3.3.2.3. Spectre de capteurs :

Afin de détecter la puissance de la source UV et, de mesurer l'énergie d'exposition, des capteurs ont été utilisés, chacun étant calé sur une longueur d'onde donnée (254, 312, et 365 nm). La Figure 32 présente les spectres d'absorption de ces derniers, dans la région de l'UV-Visible. Il est important de noter, que ces détecteurs présentent de larges spectres d'absorption avec des lignes de bases élevées. Le rendement de détection à la longueur d'onde maximale, pour ces trois capteurs, est dérisoire (rapport moyen signal/bruit $\cong 1,1$). Il est aussi à signaler que l'absorption maximale de ces détecteurs n'est pas forcément centrée autour de la valeur spécifiée par le constructeur.

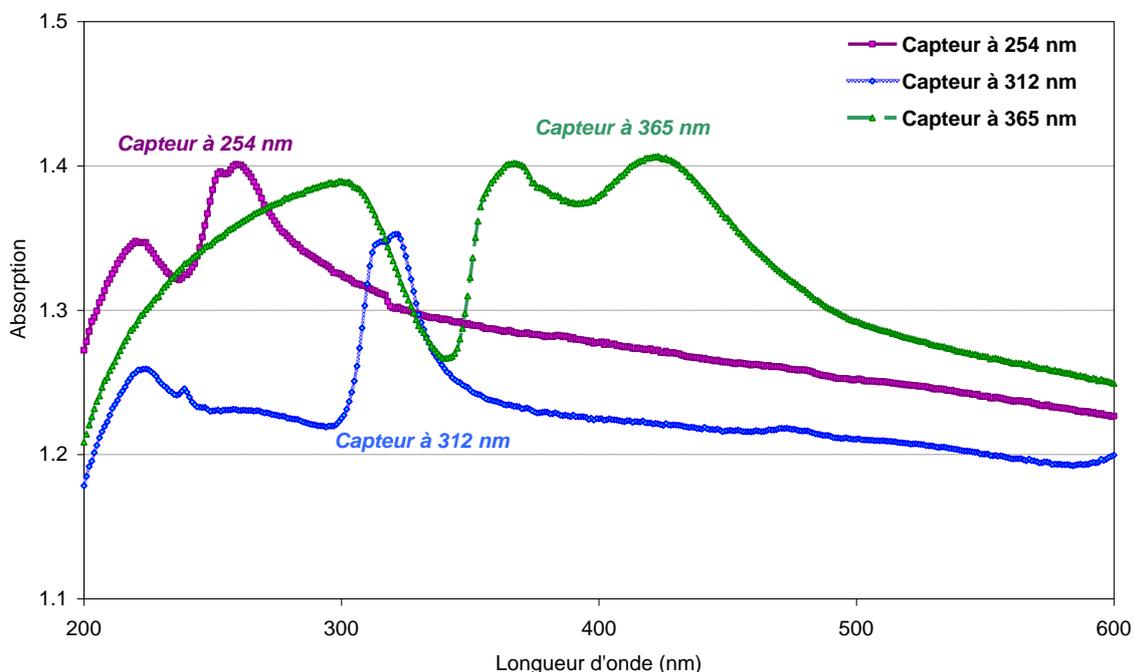


Figure 32 : Spectres d'absorption des 3 détecteurs UV ($\lambda = 254, 312$ et 365 nm)

La bande passante dépend du capteur utilisé. Par exemple, le capteur à 312 nm a une bande passante de l'ordre de 50 nm avec une absorption maximale à

312 nm. Celui dénommé capteur à 365 nm a une bande très large et il présente trois maximums. Celui appelé à 254 nm a une bande passante de 60 nm, centrée à 254 nm. A priori, les capteurs à 245 et 312 nm semblent intéressants puisque leurs bandes d'absorption recourent celle du PVCi.

La Figure 33 présente les mesures de puissance des deux lampes présentes au laboratoire, obtenue à l'aide des trois capteurs UV.

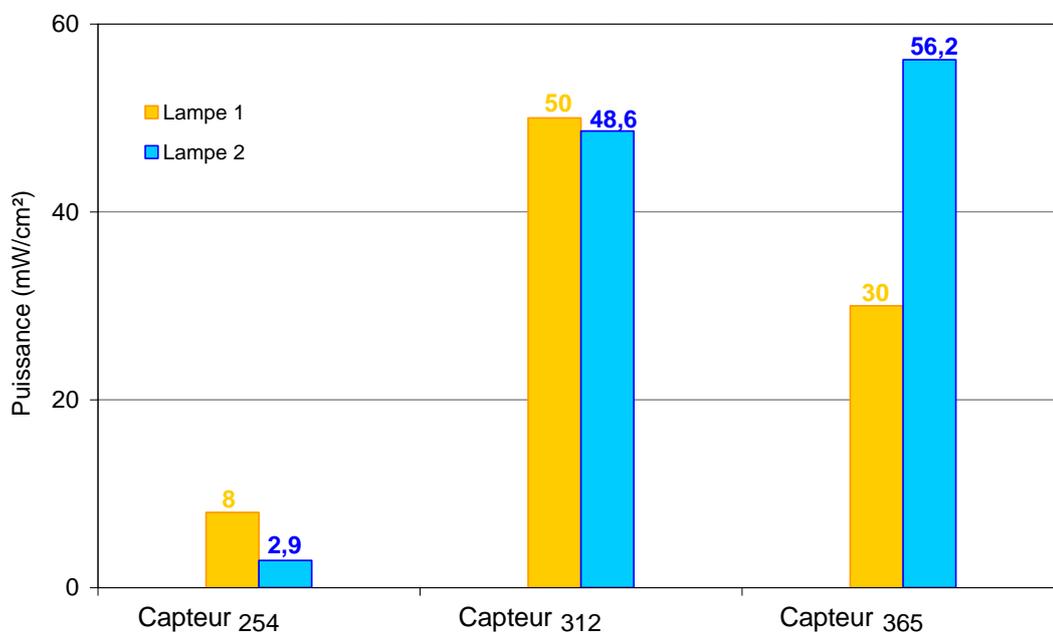


Figure 33 : Mesure de la puissance des deux lampes UV avec trois capteurs ($\lambda = 254, 312$ et 365 nm)

Il est à noter que la lampe 1 présente une puissance maximale, à 312 nm, de l'ordre de 50 mW/cm² et que la lampe 2 a une puissance maximale de 56,2 mW/cm², à 365 nm. Pour l'irradiation du PVCi, la lampe 1 sera donc utilisée puisque celle-ci présente des puissances compatibles avec la gamme des longueurs d'onde d'absorption du PVCi ($\lambda = 254$ et 312 nm), où les puissances valent respectivement 8 et 50 mW/cm². Désormais, les diverses études seront réalisées avec la lampe 1 associée au capteur 312 nm (Figure 34), afin d'optimiser au mieux la photosensibilité du PVCi.

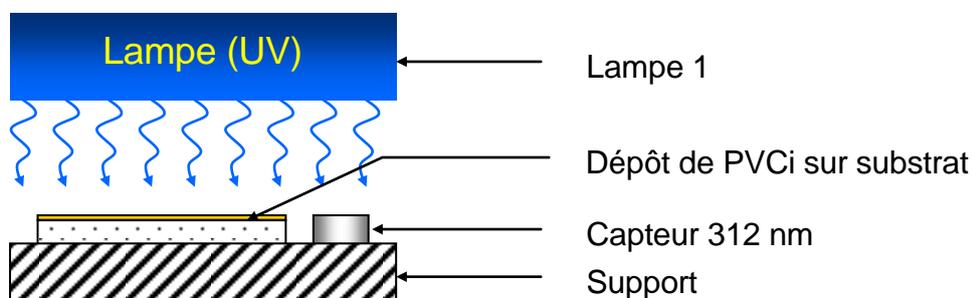


Figure 34 : Description du système d'insolation des films PVCi

3.3.2.4. Phénomène de photoblanchiment :

Il est à noter que la bande d'absorption du PVCi (dont le maximum est à 275 nm), diminue au cours du temps d'exposition aux rayonnements UV, traduit ici en énergie d'insolation. Après 30 J/cm², cette bande est complètement écrasée et déplacée vers les basses longueurs d'onde, c'est le photoblanchiment [76]. La Figure 35 présente un exemple de spectre d'absorption, avant et après irradiation, d'un film de PVCi, de 0,5 µm d'épaisseur déposé sur un substrat de silice.

Au fur et à mesure de l'irradiation, les liaisons doubles C=C se transforment en simples liaisons C-C et l'absorption diminue à 275 nm, néanmoins elle augmente aux longueurs d'onde inférieures à 210 nm. Cet accroissement de l'absorption en-dessous de 210 nm, correspond aux transitions électroniques des groupes carbonyles et phényles qui présentent de forts coefficients d'extinction. Cependant, les mesures d'absorption en-dessous de 190 nm ne sont pas accessibles avec un spectrophotomètre classique. L'atmosphère devient opaque en-dessous de 190 nm et des mesures sous vide deviennent, alors, nécessaires.

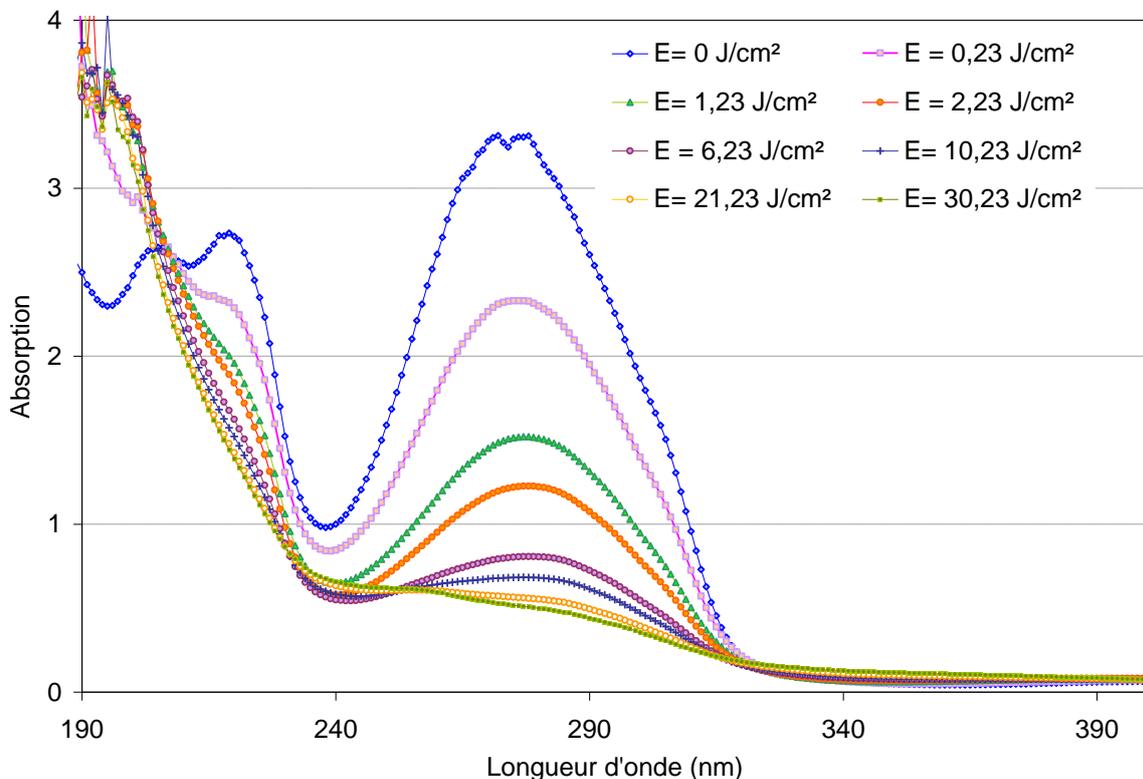


Figure 35 : Cinétique de la diminution d'absorption d'un film de PVCi, de 0,5 µm, irradié avec le générateur 1

Ainsi, l'absorption du PVCi subit un déplacement de $\lambda_{\max} = 275$ nm, à $\lambda_{\max} \cong 184$ nm, soit un $\Delta\lambda$ d'environ 90 nm vers le bleu.

3.3.2.5. Photoréaction du groupe cinnamoylé :

La cinétique de réticulation des chaînes de PVCi a été, également, suivie par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF). La Figure 36 présente des spectres types du PVCi, avant et après exposition aux UV ($E_{\max} = 40 \text{ J/cm}^2$).

Les bandes caractéristiques des liaisons C=C aliphatiques sont visibles aux longueurs d'onde suivantes : 978, 1308, 1577, 1636 cm^{-1} . Il est à noter que ces bandes diminuent après une insolation de 40 J/cm^2 . L'origine de cette baisse d'intensité, dans ces pics, correspond à l'ouverture de la double liaison C=C et à sa transformation en simples liaisons C-C [130]. Après 40 J/cm^2 , la bande à 696 cm^{-1} , correspondant à la vibration de cette dernière, s'intensifie.

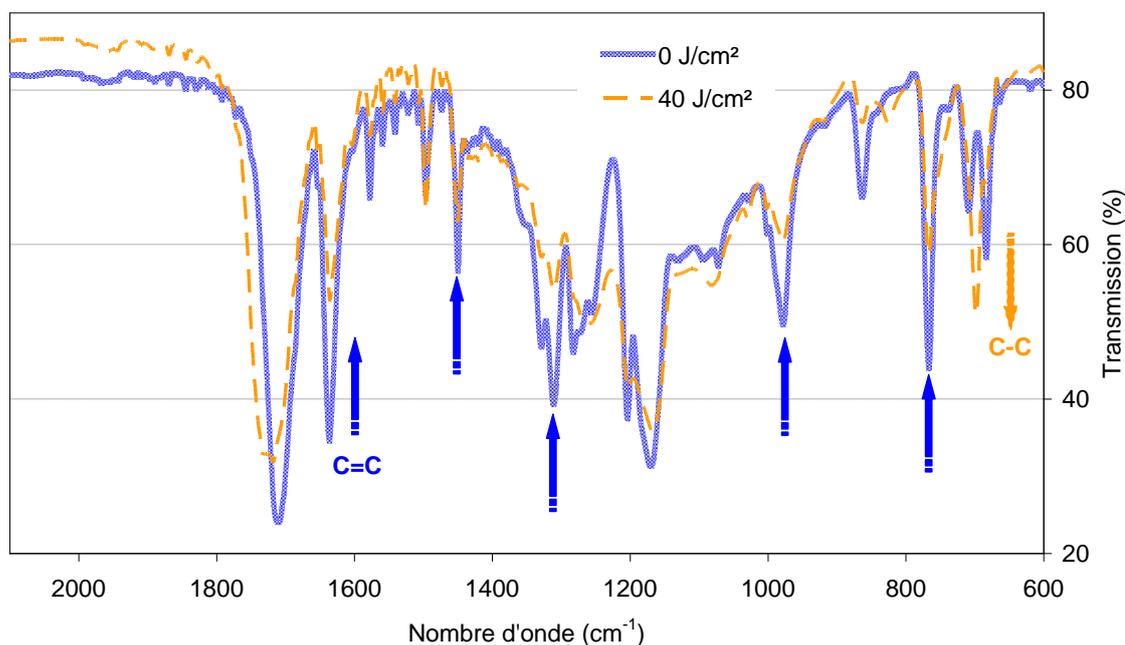


Figure 36 : Etude de la transformation de la double liaison C=C en simple liaison C-C, sur le groupe cinnamoylé, lors de l'insolation UV avec la lampe 1

Cependant, les bandes caractéristiques de C=C ne disparaissent pas complètement après une exposition de 40 J/cm^2 . Ce phénomène doit être probablement dû à la présence de groupes cinnamoylés non photo-réactifs. En effet, ce caractère photo-réactif dépend fortement de leurs géométries, de leurs conformations, mais aussi de la distance existante entre les chaînes polymère. En effet, A. Reiser et al [130] ont révélé que la cyclodimérisation a lieu seulement dans le cas où les doubles liaisons C=C, des groupes cinnamoylés adjacents, sont parallèles et distants de 4,3 Å au maximum.

Aussi, dans un polymère amorphe solide, comme le poly(vinylcinnamate) sous forme de films, les chromophores réactifs n'ont pas forcément des conformations favorables pour la cycloaddition, après insolation UV, d'où la présence de ce pic résiduel.

3.3.3. Variation de l'indice de réfraction :

Pour exploiter le photoblanchiment, il est nécessaire de savoir s'il est possible d'atteindre, aux longueurs d'ondes des télécommunications optiques, des contrastes d'indice suffisants, sur des épaisseurs de films, permettant l'obtention de guides monomodes ayant une taille de mode compatible avec la connectique fibre-guide.

Pour l'optique intégrée, et pour un guide de section relativement large, un contraste d'indice de l'ordre de 5×10^{-3} est nécessaire pour assurer un confinement optique et la propagation d'une onde électromagnétique. Toutefois, dans le but de réduire les pertes optiques dans les courbures et de densifier les circuits optiques, il est primordial d'augmenter la variation d'indice entre le cœur et la gaine du guide optique [1].

Pour toutes ces raisons, cette étude a pour objectif d'atteindre un contraste maximum entre les zones irradiées et non irradiées du poly(vinylcinnamate). Il s'agit de connaître la limite maximale de variation d'indice de réfraction induite dans un polymère intrinsèquement photosensible par une variation de sa conjugaison électronique.

Pour ce faire, la photosensibilité et la photo-réponse du poly(vinylcinnamate), aux rayonnements Ultra-Violetes a été étudiée, en vue de montrer l'impact de la modification de sa structure chimique sur ces propriétés optiques.

3.3.3.1. Contraste d'indice de réfraction dans le rouge :

Une équipe du laboratoire [72] a observé la possibilité de créer un contraste d'indice intéressant ($\sim 10^{-2}$), dans le rouge (633 nm), et sur de faibles épaisseurs du PVCi. A priori, rien ne permet de dire qu'il sera possible d'obtenir de tels résultats à des longueurs d'onde plus élevées, notamment dans les bandes O et C des télécoms optiques. Ainsi, l'évolution de la densité, lors de l'insolation UV, étant inconnue, et pourrait avoir un effet néfaste vis-à-vis de la diminution d'indice induite, par la modification de la conjugaison électronique π .

Nous avons suivi l'évolution de l'indice de réfraction, dans le rouge ($\lambda = 633$ nm), des films de PVCi de différentes épaisseurs, avant et après exposition aux UV. L'indice du PVCi, avant irradiation, est de 1,605. Sous UV, la réfraction molaire du PVCi diminue induisant une diminution systématique de son indice de réfraction.

Le contraste d'indice, entre zones non irradiées et zones irradiées ($\Delta n = n_{\text{non irradiée}} - n_{\text{irradiée}}$), d'une couche de PVCi de 5,5 μm d'épaisseur, dépend légèrement de la durée du recuit, après insolation UV (Figure 37). Le contraste d'indice augmente avec l'énergie d'irradiation. Après 30 J/cm^2 , il vaut $8,9 \times 10^{-3}$ pour un film de PVCi sans recuit, après exposition aux UV, et seulement $7,5 \times 10^{-3}$ pour un film après un recuit à 130°C, pendant 60 min.

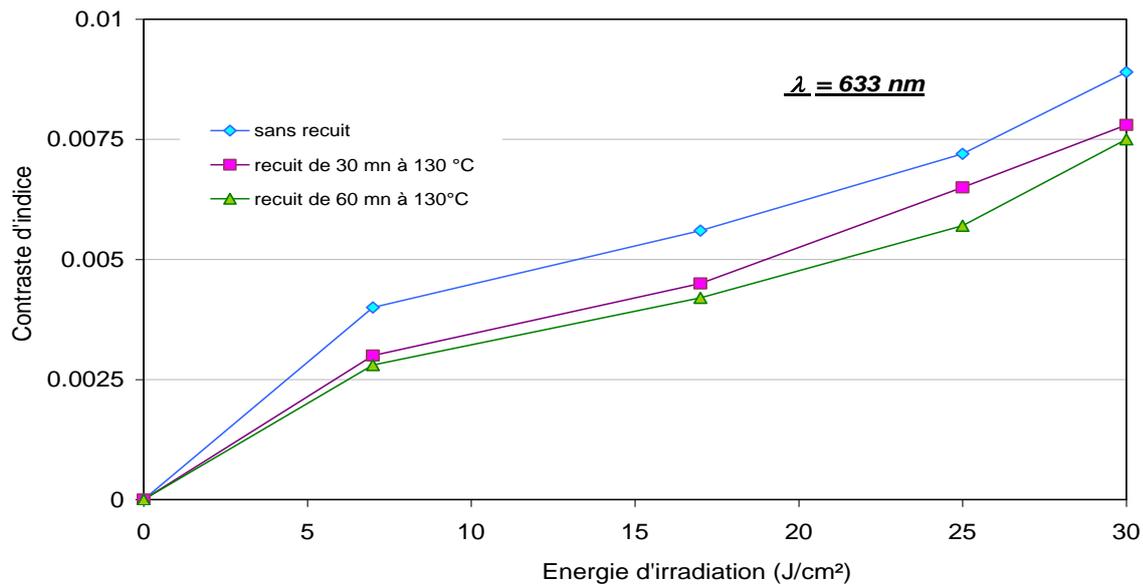


Figure 37 : Contraste d'indice de réfraction, dans le rouge, d'une couche de PVCi de 5,5 μm

Cette influence du recuit, après insolation UV, sur le contraste photoinduit pourrait être expliquée par la diminution de l'épaisseur. En effet, la photoréticulation du PVCi crée des tensions dans le matériau et les recuits à des températures supérieures à la T_g , après exposition aux UV, augmenteraient la mobilité des chaînes et permettraient la relaxation de ces tensions en provoquant ainsi une compaction.

3.3.3.2. Contraste d'indice aux longueurs d'onde des télécoms optiques ($\lambda = 1300$ et 1550 nm) :

Par la suite, nous avons observé l'évolution de l'indice de réfraction, dans le proche infrarouge, de films PVCi, aux longueurs d'onde des télécommunications ($\lambda = 1300$ et 1550 nm). Ces mesures ont montré que l'indice diminue même loin de la bande d'absorption. Cependant, en sachant que le PVCi a une bande d'absorption dans la région de l'UV, son indice de réfraction diminue avec la longueur d'onde. Il faut donc s'attendre à un contraste d'indice moins élevé dans le proche infrarouge que dans le rouge.

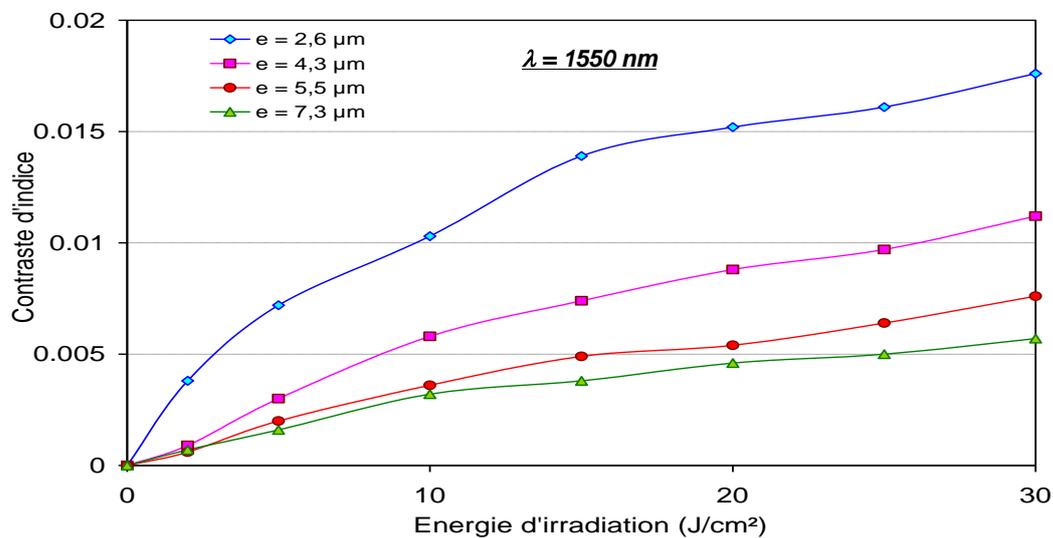
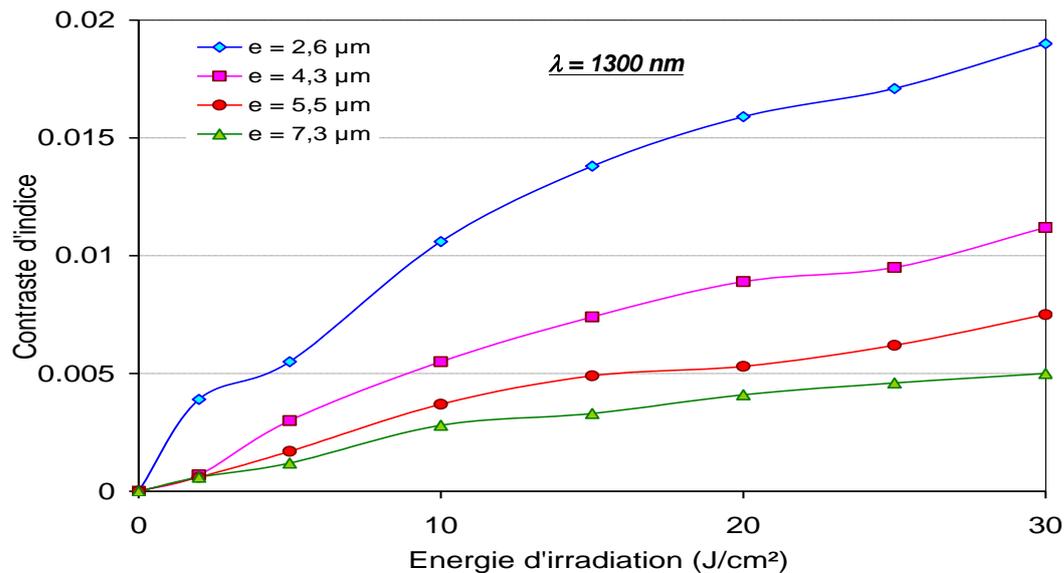


Figure 38 : Variation de l'indice de réfraction, dans le proche infrarouge ($\lambda = 1300$ et 1550 nm), sous irradiation UV, pour des films de PVCi de différentes épaisseurs

Cet effet d'épaisseur, sur le contraste photoinduit, peut être expliqué par la présence de chaînes non réticulées dans une couche épaisse comparée à une couche fine, après avoir reçu la même quantité d'énergie. L'insolation UV, d'une couche fine de polymère nécessite moins d'énergie, pour créer un contraste élevé, comparée à une couche épaisse. Après une certaine énergie, il devrait être possible d'obtenir le même contraste, quelle que soit l'épaisseur. Cependant, les mesures d'indice ont été réalisées jusqu'à une énergie de 200 J/cm^2 où la dépendance du contraste d'indice, avec l'épaisseur, existe toujours. Ceci, laisse à penser qu'il existerait un gradient d'indice, dans la profondeur de la couche.

Une deuxième hypothèse, pourrait éventuellement expliquer ce phénomène. Elle consisterait à envisager, suivant l'épaisseur de la couche, l'existence de réactions parasites au phénomène de photoblanchiment qui prendrait une part de plus en plus

importante quand l'épaisseur de la couche augmente (réactions qui pourraient être négligeables en couches minces).

3.3.3.3. Dispersion chromatique :

L'évolution de l'indice de réfraction a été suivie, à plusieurs longueurs d'ondes, par la méthode des M-lines, pour différentes énergies d'irradiation UV. La Figure 39 présente la dispersion chromatique de l'indice de réfraction, dans une couche de PVCi de 5 μm . L'indice et son contraste diminuent du rouge au proche infrarouge, confirmant ainsi que les polymères ayant une bande d'absorption électronique dans la région de l'UV-Visible, ont des indices de réfraction dispersifs.

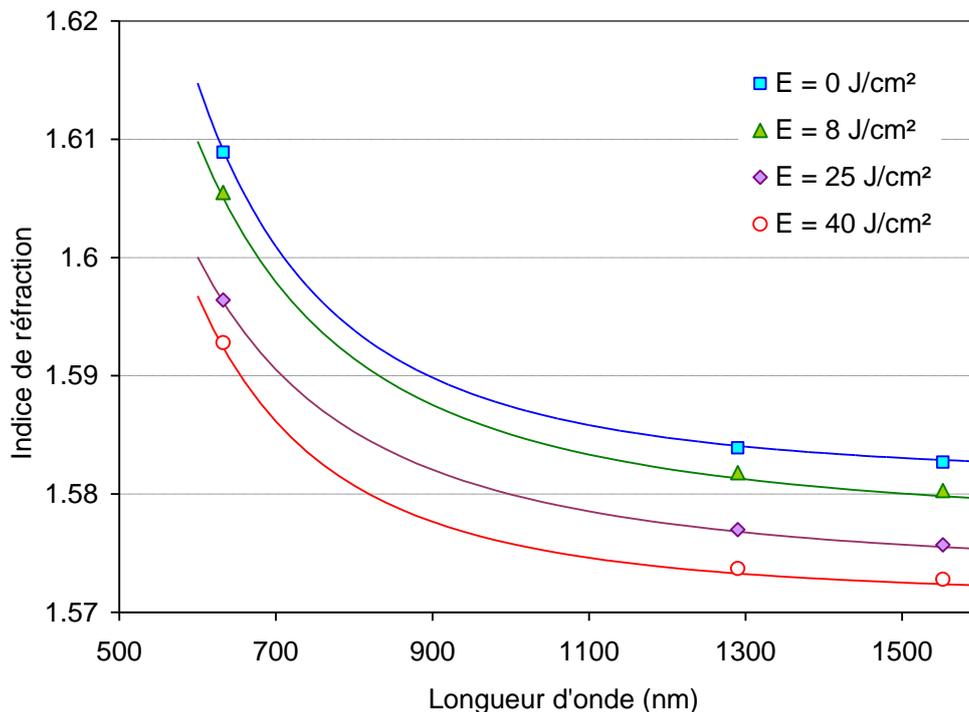


Figure 39 : Dispersion chromatique de l'indice de réfraction dans un film de PVCi ($e = 5 \mu\text{m}$), avant et après irradiation UV

Les courbes, reliant l'indice de réfraction aux 3 longueurs d'onde ($\lambda = 633$, 1300, et 1550 nm), sont déduites à partir des calculs des paramètres de Cauchy (A, B, et C) présentés précédemment (§.2.2.1.2).

Ces derniers sont déterminés, par simulations numériques (Mathcad), et valent respectivement 1,581, $3,796 \times 10^3$ et $3,018 \times 10^9$.

La comparaison de ces résultats de contraste d'indice avec les simulations théoriques (§. 2.5.1.1), révèle que le contraste obtenu dans le rouge, sur des films de 5,5 μm , est plutôt faible et dépend de l'épaisseur de la couche.

3.3.4. Analyse des effets antagonistes à la diminution d'indice de réfraction :

Afin de vérifier les hypothèses de réactions antagonistes à la diminution de l'indice, les différents paramètres pouvant être néfastes à la photoinduction de variation d'indice seront rappelés, ci-après. Ensuite, une analyse précise de ces phénomènes parasites sera réalisée, dans le cas des films de PVCi.

Ces paramètres peuvent être classés de la manière suivante :

- Paramètres indépendants de la longueur d'onde : la température, la pression (§.2.2.1), et la densité (§.2.4.2) ;
- Paramètres dépendants de la longueur d'onde : ici, il peut être question d'une augmentation de la réfraction molaire impliquant un déplacement de la bande d'absorption vers le rouge, et/ou une augmentation de son intensité.

Dans le cas du déplacement de bande d'absorption vers le rouge, il peut s'agir d'une création de conjugaison électronique en favorisant l'apparition de liaisons π provoquant ainsi une augmentation de la réfraction molaire et celle de l'indice de réfraction. Ce mécanisme peut être exprimé, par exemple, par la création d'« espèces colorées ».

Afin d'améliorer le contraste photoinduit dans des films de PVCi, après insolation UV, les effets antagonistes à la diminution de son indice de réfraction, par photoblanchiment, seront mis en évidence.

3.3.4.1. Phénomène de compaction :

Des mesures d'épaisseur ont été effectuées, avant et après irradiation UV, par interférométrie. Il est à signaler que la valeur de l'épaisseur présentée, Figure 40, est une moyenne de trois mesures obtenues sur un même échantillon.

Le graphique présenté en Figure 40 met en avant le phénomène de diminution d'épaisseur, au cours de l'insolation UV (énergie). Ce phénomène de compaction (définie par : $([\Delta e/e] \times 100)$) est probablement dû à la réticulation du groupe latéral du PVCi. En effet, la création de liaisons covalentes C-C, reliant les différentes chaînes entre elles, induit une augmentation de la densité et de l'indice de réfraction. Ce phénomène de compaction va donc à l'encontre de la diminution d'indice produite sous l'effet de photoblanchiment

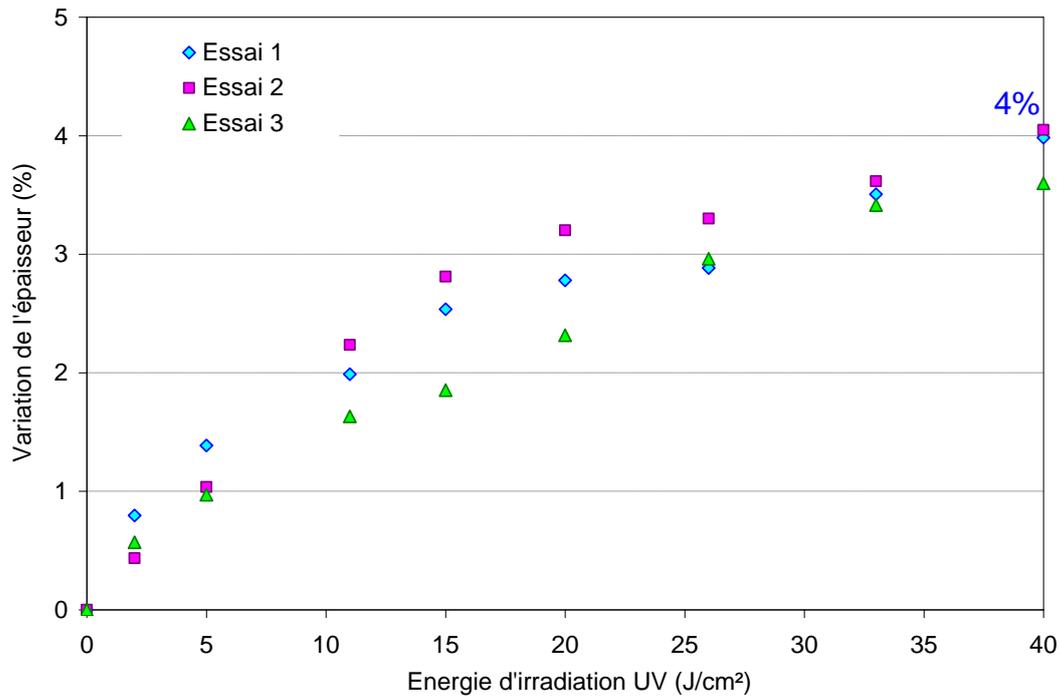


Figure 40 : Diminution de l'épaisseur des films de PVCi sous irradiation UV ($e = 5 \mu\text{m}$)

La diminution de l'épaisseur, sous irradiation UV, pour un film de $5 \mu\text{m}$ est de l'ordre de 4%. Afin de pouvoir confirmer ces résultats, cette étude a été reconduite à deux reprises.

3.3.4.2. Création d'« espèces colorées » :

Les observations des films de PVCi, au cours de ces expérimentations, révèlent que ce matériau transparent, avant insolation UV, jaunit sous exposition Ultra-Violette. Le jaunissement de ces films augmente avec l'énergie d'exposition. Cette coloration du PVCi doit être probablement due aux endommagements du matériau, par les raies d'UV profondes émises par la lampe.

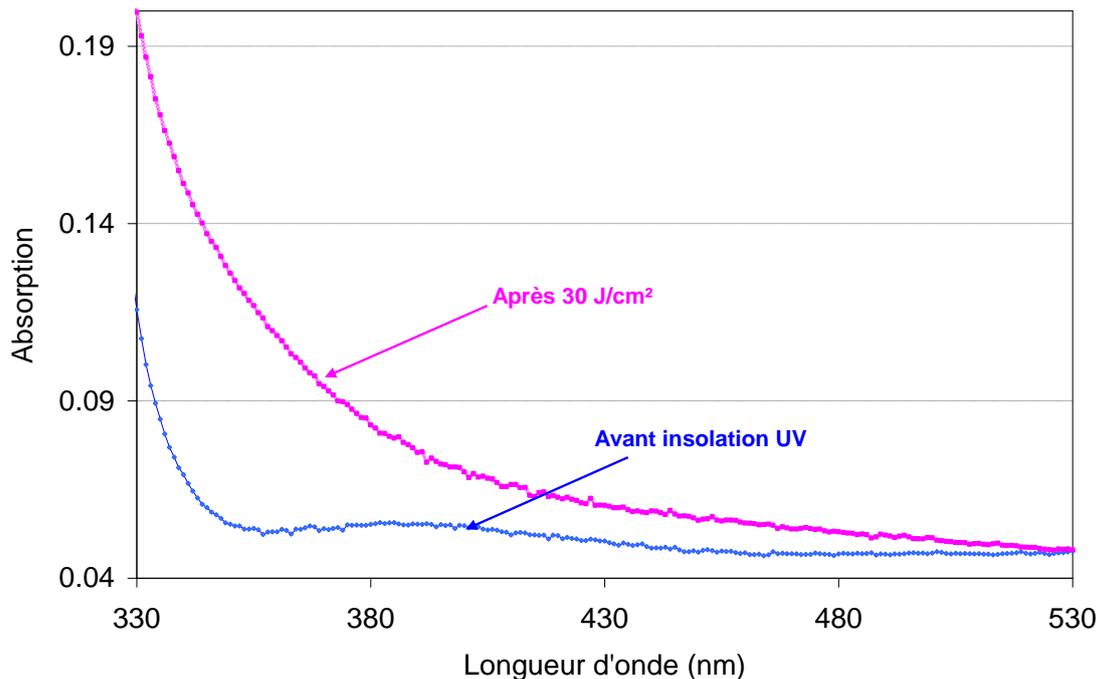


Figure 41 : Spectre de la queue de bande d'absorption du PVCi ($e = 0,5 \mu\text{m}$), dans le visible, avant et après insolation UV

Pour mettre en évidence cette création d'espèces colorées, après exposition aux UV, le spectre d'absorption du poly(vinylcinnamate), dans le visible, au pied de la bande d'absorption a été étudié (Figure 41). Pour ce faire, des films de PVCi, de $0,5 \mu\text{m}$ d'épaisseur, ont été déposés sur des substrats d'indice 1,6, similaires à celui de PVCi, pour supprimer les franges d'interférences. En effet, un composé sera coloré s'il présente une absorption dans le visible (400-800 nm). Un colorant jaune absorbera dans le bleu (350-500 nm). Il est à noter que l'absorption au-dessus de 330 nm augmente, après irradiation UV ($E_{\text{max}} = 30 \text{ J/cm}^2$). A l'inverse de l'effet hypsochrome, cet effet bathochrome va inévitablement augmenter l'indice de réfraction. Ce phénomène constitue le second effet antagoniste, parasitant la diminution de l'indice de réfraction photoinduite, par le photoblanchiment.

L'élimination de ces phénomènes parasites, compaction et espèces colorées, est primordiale, afin d'optimiser le contraste d'indice photoinduit.

3.3.4.3. Endommagement du PVCi, après de longues expositions aux UV :

Pour mettre en exergue, la dégradation des films PVCi, lors de longues expositions aux UV, sous la lampe 1, des analyses de pastilles de PVCi, par spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IR-TF), ont été réalisées. Celles-ci ont révélé la présence d'un pic à 2336 cm^{-1} , qui s'intensifie après de longues expositions aux UV (Figure 42).

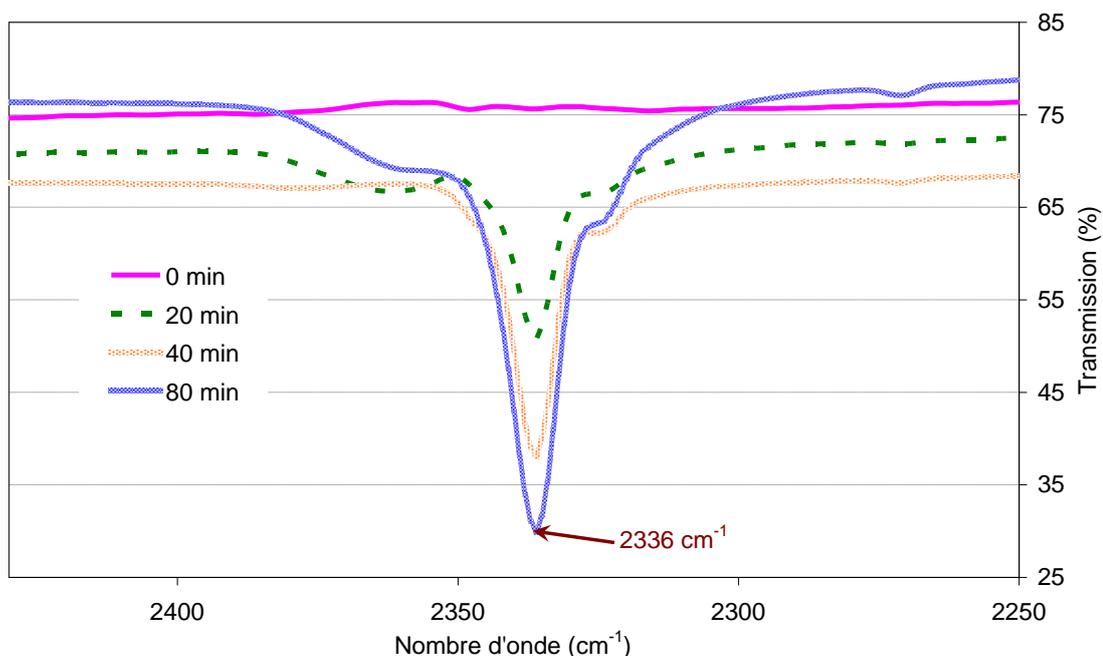


Figure 42 : Mise en évidence de l'endommagement du PVCi, au cours de l'insolation avec la lampe 1

D'après la littérature, l'analyse de ce pic pourrait s'expliquer de deux manières. En effet, cette bande peut s'expliquer par la présence de deux groupes organiques possédant des fréquences de vibration dans cette région, à savoir : le nitrile ($\text{-C}\equiv\text{N}$), autour de 2250 cm^{-1} , ou l'isocyanate ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) autour de 2275 cm^{-1} . Cependant, le PVCi ne contenant aucun atome d'azote, il est possible qu'après de longues heures d'exposition aux UV, l'énergie fournie, qui est très importante, pourrait être susceptible de rompre les liaisons simples (C-C) et former des carbènes ($=\text{C}:$), par exemple. La seconde hypothèse résiderait dans la réaction de Norrish, qui se traduit par la rupture de la liaison simple C-C adjacente au groupe carbonyle (clivage- α). Ces deux mécanismes peuvent induire, au cours de l'insolation, la formation de liaisons entre ces carbènes et/ou ces radicaux libres (du type C^{\cdot}) du PVCi et l'azote de l'atmosphère.

Par ailleurs, l'observation de l'influence d'une longue exposition UV, sur le photoblanchiment et la compaction du PVCi montre que les films de PVCi irradiés subissent de fortes compactions (60% après 400 min, sous UV). La Figure 43 illustre l'importance du phénomène de photoblanchiment, après de longues expositions aux rayonnements UV de la lampe 1. En effet, la bande d'absorption, après 400 min d'UV, est complètement écrasée autour de 275 nm, mais également en dessous de 210 nm.

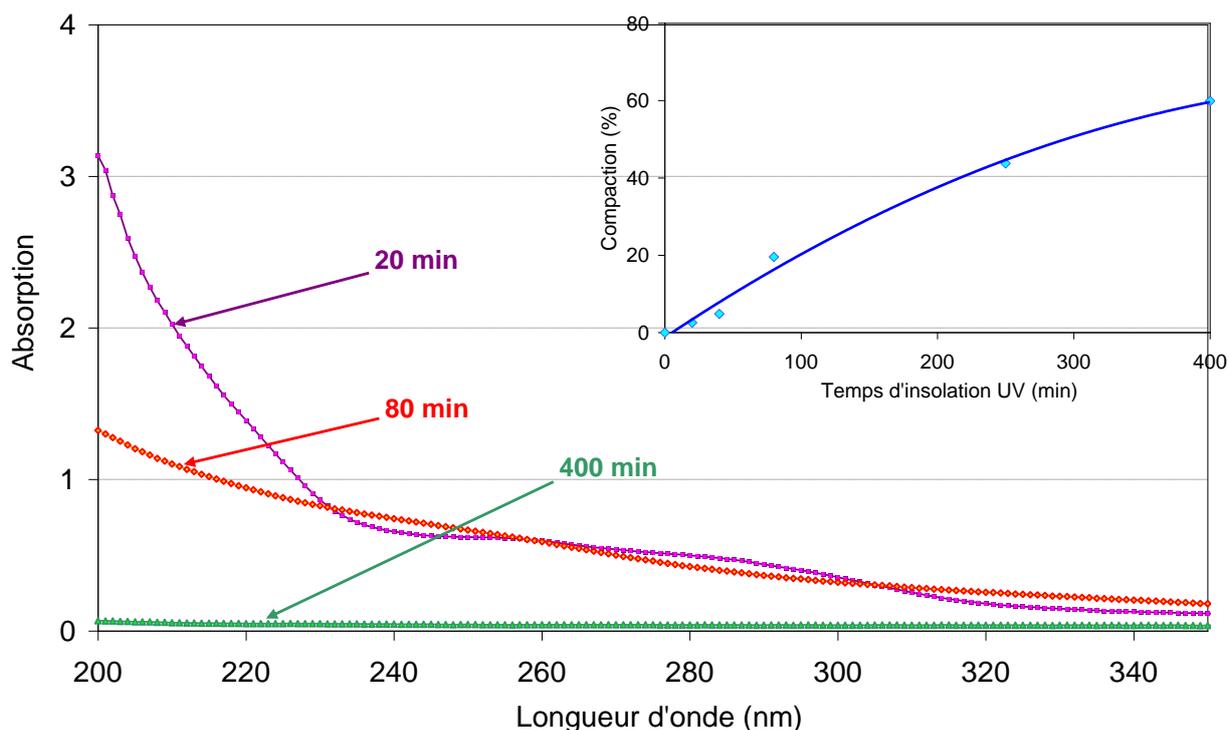


Figure 43 : Cinétique de la disparition de la bande d'absorption de PVCi sous une longue exposition aux rayonnements UV de la lampe 1

3.4. Optimisation de la photosensibilité du PVCi :

3.4.1. Analyse du spectre d'irradiation du PVCi :

Dans le but d'optimiser le contraste photoinduit, dans les films de PVCi, il est impératif de prévenir la formation d'espèces colorées, créées par les raies d'UV profond de la lampe 1. Il existe deux possibilités permettant de limiter ce mécanisme. La première consiste à utiliser une lampe n'émettant pas dans cette région et la seconde est d'utiliser des filtres qui permettent de couper les raies indésirables. Il faut donc impérativement connaître les longueurs d'onde néfastes au PVCi.

Pour ce faire, des filtres, absorbant les UV profonds, ont été utilisés. Ces filtres sont constitués de lames de verre en Pyrex[®]. Les filtres n°1 et 2 sont donc respectivement des lames de verre de 1 et 2 mm d'épaisseur. Les spectres de transmission de ces filtres sont présentés à la Figure 44. Les transmissions de ces filtres (1 et 2) sont nulles, respectivement, en-dessous de 287 nm et de 300 nm. A 312 nm, la longueur d'onde maximale absorbée par le détecteur à 312, la transmission du filtre 1 (38%) multiplie par quatre celle du filtre 2 (10%).

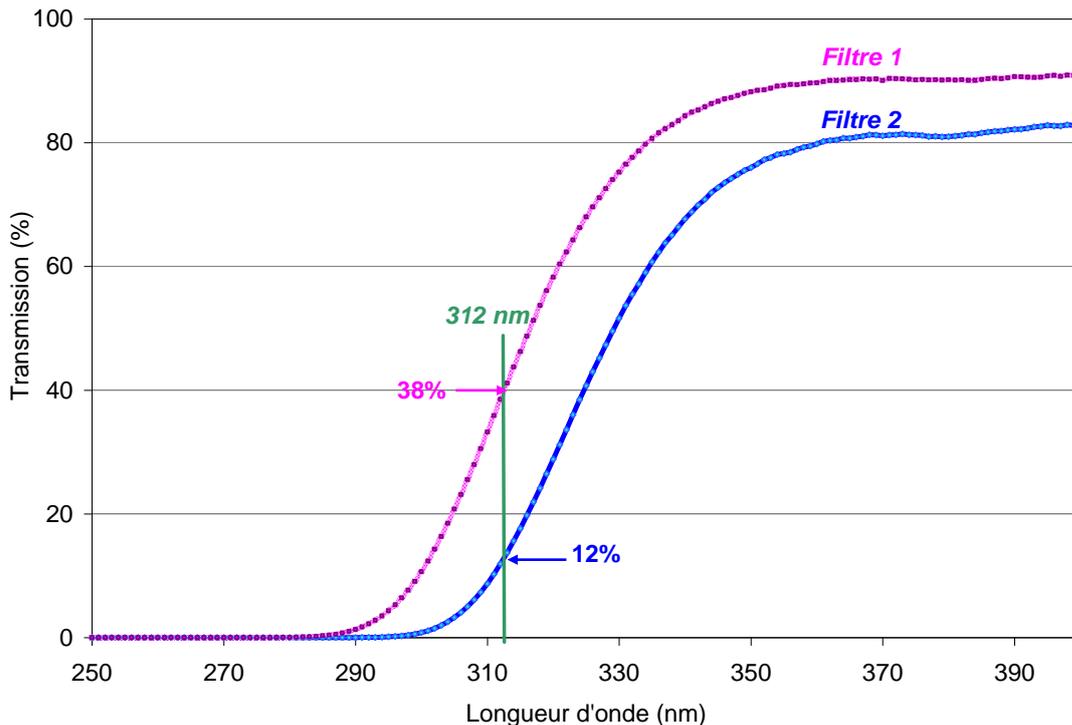
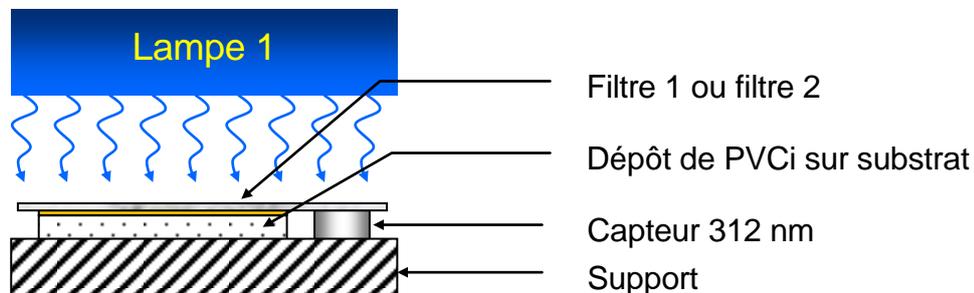


Figure 44 : Spectres de transmission des filtres n°1 et 2

La Figure 45 présente une description du système d'insolation UV des films PVCi, sous la lampe 1, à travers les filtres 1 ou 2. Dans cette configuration, le filtre (1 ou 2) est déposé sur la couche à insoler et sur le détecteur à 312 nm.



Avec : - Filtre 1 = lame de verre de 1 mm d'épaisseur
 - Filtre 2 = lame de verre de 2 mm d'épaisseur

Figure 45 : Description du système d'insolation UV, à travers les filtres n°1 ou 2

A cause des largeurs spectrales des trois capteurs ($\lambda = 254, 312, 365$ nm), l'insolation à travers les filtres 1 et 2 permet uniquement d'estimer la diminution de l'intensité de quelques raies de la lampe 1. Avec ces capteurs, des mesures de puissances (lampe 1 avec ces filtres) ont été réalisées.

Les mesures de puissance, avec les filtres (1 et 2), ont confirmé que la puissance de la lampe 1 mesurée avec le capteur 254 est nulle et que celle mesurée avec le capteur 312 nm est atténuée. En effet, ce dernier relève une perte de puissance de 50 mW/cm² (sans filtre) à 10 mW/cm², avec la mise en place du filtre 1 et à 2 mW/cm², après celle du filtre 2.

En parallèle, une étude de l'effet d'insolation UV, à travers un filtre, sur la variation d'indice, à 1550 nm, dans une couche de 5 μm d'épaisseur, a été menée. La Figure 46 présente les résultats du contraste d'indice.

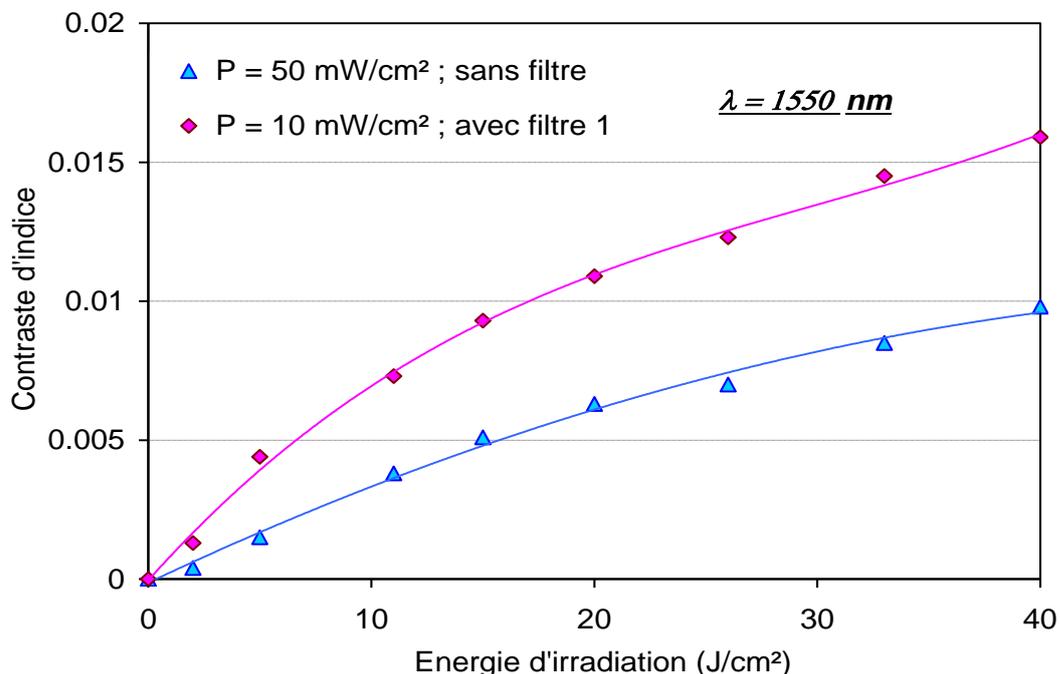


Figure 46 : Etude de la variation d'indice de réfraction, dans des films de PVCi de 5 μm , insolés avec et sans filtre

Pour une même énergie d'exposition UV, la variation d'indice de réfraction est plus importante, dans les films de PVCi irradiés à travers un filtre. Par exemple, après 33 J/cm², le contraste d'indice de $1,5 \times 10^{-2}$, pour un film irradié (à 10 mW/cm²) à travers un filtre, ne vaut plus que $8,2 \times 10^{-3}$ pour un film, de même épaisseur, irradié sans filtre (à 50 mW/cm²).

Pour déterminer s'il s'agit d'un effet de filtre ou de puissance de lampe, des films de PVCi, de 5,5 μm d'épaisseur, ont été irradiés (sans filtre), à la puissance standard de 50 mW/cm² et à 10 mW/cm², en ne modifiant que la distance lampe-échantillon ($h = 30 \text{ cm}$), afin d'obtenir la puissance désirée. Puis, à titre de comparaison, un certain nombre d'échantillons ont été insolés à 10 mW/cm², après mise en place du filtre 1. Les résultats de cette étude sont exposés à la Figure 47.

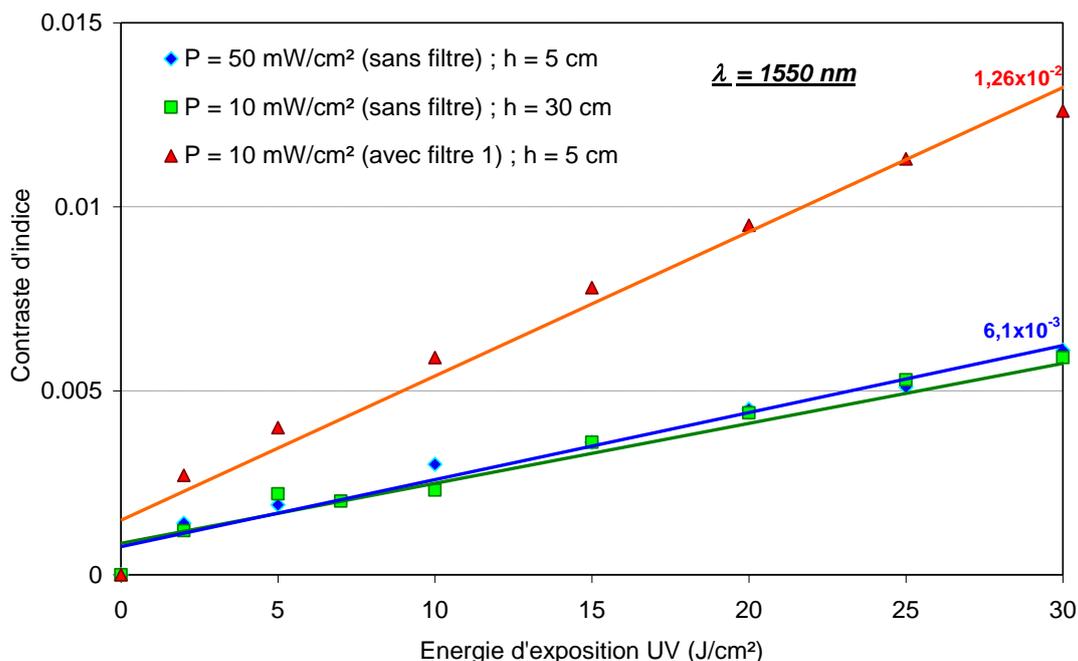


Figure 47 : Mise en évidence de l'effet de filtre sur le contraste d'indice, à 1550 nm (films de PVCi de 5,5 μm)

Le graphique de la Figure 47, met en avant l'impact du filtre et de la puissance de la lampe, lors de l'irradiation des films de PVCi, sur le contraste d'indice créé dans le matériau. Suite à l'analyse de ce graphique, il en est déduit que le contraste d'indice ne résulte pas de la puissance imposée, par la lampe, mais véritablement de la présence du filtre. En effet, pour une énergie d'irradiation de 30 J/cm², il existe un facteur 2 au niveau du contraste d'indice en faveur de la lampe équipée d'un filtre et cela, quelle que soit la distance de travail de la lampe UV (ne possédant pas de filtre).

L'insolation des films de PVCi, à travers le filtre 1 ou 2, a prouvé que les films ne subissaient aucun jaunissement, sous UV. Pour toutes ces raisons, le spectre d'émission de la lampe 1 (normalisé à 312 nm), avec et sans filtres, doit être connu.

3.4.2. Optimisation du spectre d'excitation du PVCi :

Avec le même montage présenté précédemment (§.3.3.2.2), les spectres de la lampe 1, avec et sans filtres, ont été tracés. Les trois spectres présentés sur la Figure 48 sont normalisés à 312 nm. Sur ces graphiques, l'émission de la lampe UV, à travers le filtre 1, est exempte de raies d'émissions inférieures à 300 nm. La mise en place du filtre 2 ne diminue que l'intensité de la raie à 300 nm. En effet, la mise en place d'un filtre provoque une chute de puissance de 45 mW/cm² (puissance initiale sans filtre), à 18 mW/cm² (filtre 1), et à 10 mW/cm² (filtre 2).

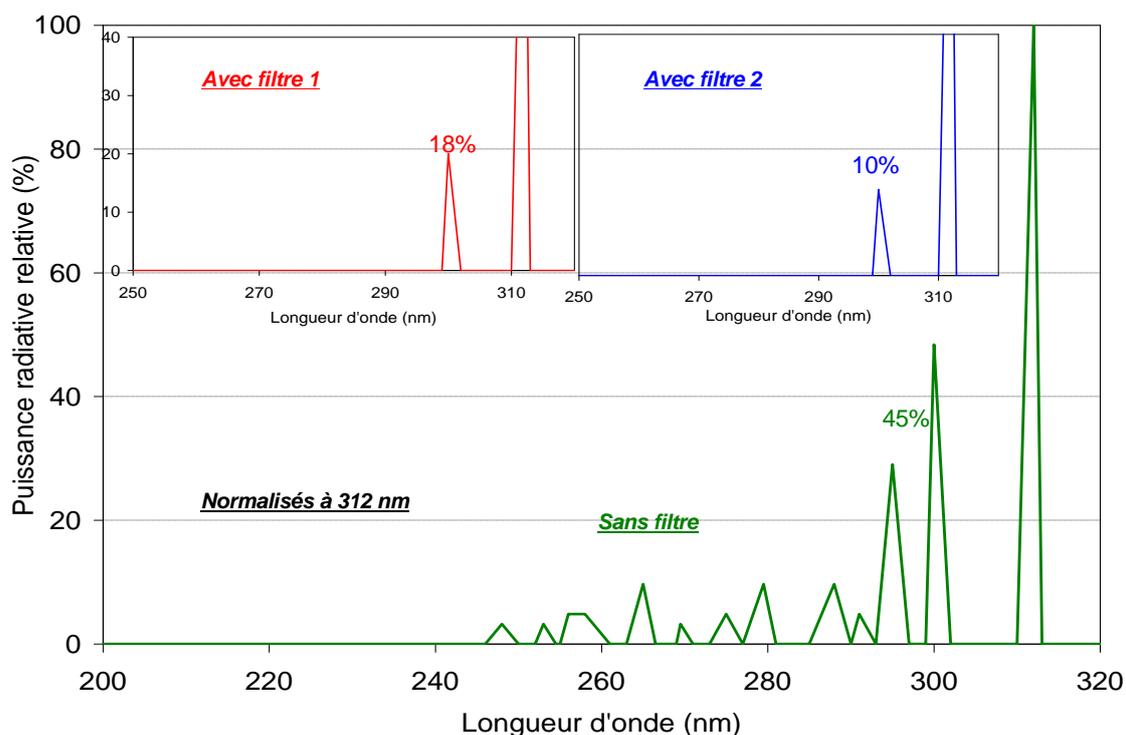


Figure 48 : Spectre de la lampe 1 normalisé à 312 nm sans filtre, avec les filtres 1 et 2

3.4.2.1. Réduction d'« espèces colorées » :

Pour mettre en évidence le non-jaunissement des films de PVCi, irradiés à travers des filtres, les spectres d'absorption, au pied de la bande ($\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$), ont été comparés. Ces tests ont été réalisés sur des films de PVCi ($e = 0,5 \mu\text{m}$), déposés sur des substrats de verre ($n = 1,6$) et irradiés avec (filtres 1 et 2) et sans filtre (Figure 49).

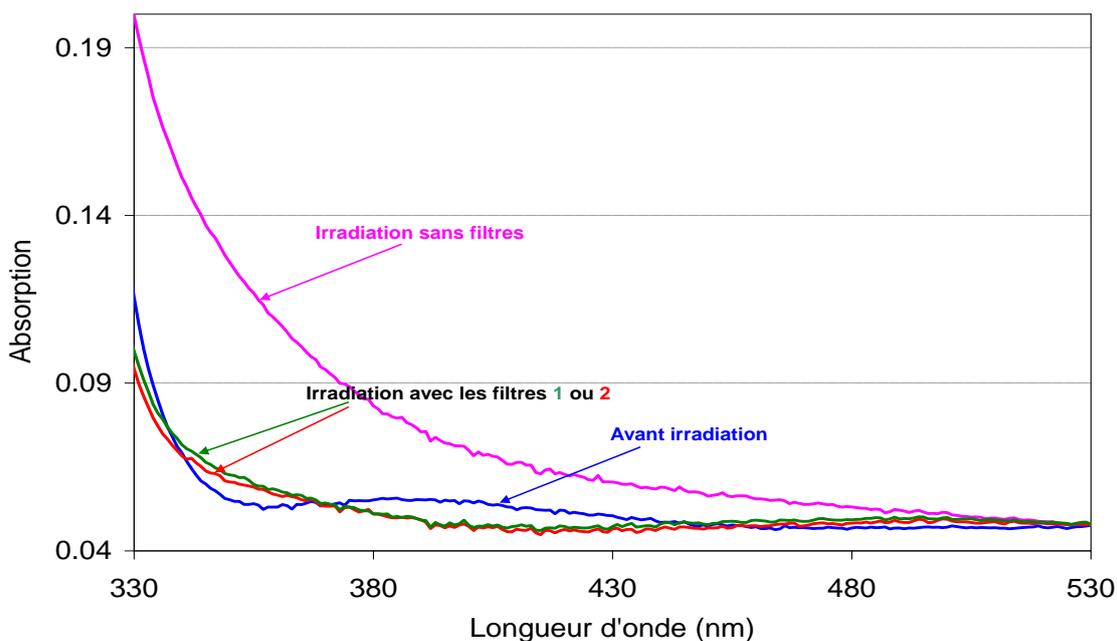


Figure 49 : Mise en évidence de la suppression des « espèces colorées » dans les films de PVCi irradiés, à travers des filtres, avec la lampe 1 ($E_{\max} = 30 \text{ J/cm}^2$)

Après 30 J/cm², l'absorption du film irradié sans filtre est supérieure à celle des films irradiés à travers les filtres 1 et 2. En effet, cette augmentation d'absorption, au-dessus de 330 nm, correspond au jaunissement des films de PVCi, lors de l'insolation UV. Cette création d'«espèces colorées» est produite par les UV profonds (en-dessous de 300 nm) émis par le générateur. Néanmoins, l'utilisation du filtre 2, qui diminue seulement l'intensité de la raie d'émission à 300 nm, ne semble avoir aucun impact sur le pied de la bande centrée à 275 nm.

3.4.2.2. Photo-réaction du groupe cinnamoyle :

L'adaptation du spectre d'irradiation a également un effet sur la photo-réaction du groupe cinnamoyle. La Figure 50 présente des spectres IR-TF obtenus à partir de pastilles de PVCi irradiées, avec et sans filtres, à 40 J/cm².

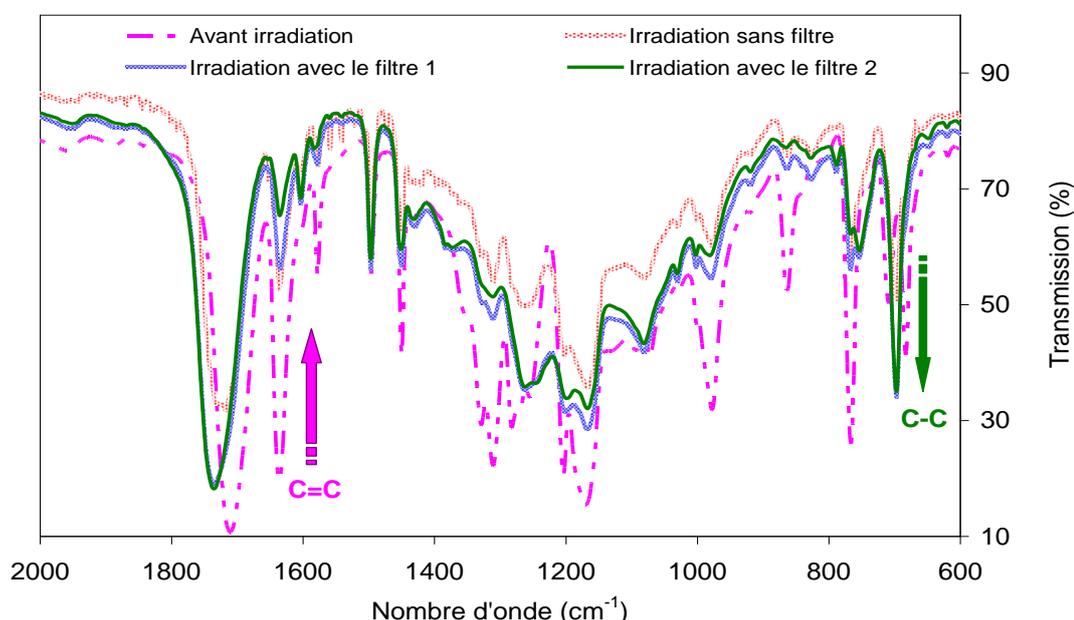


Figure 50 : Influence de l'insolation à travers les filtres (1 et 2) sur la diminution des bandes caractéristiques des doubles liaisons C=C non aromatiques de PVCi et l'augmentation de celles des liaisons C-C

Il est évident que la bande à 1636 cm⁻¹, caractéristique de la double liaison C=C, a diminué pour les différents types d'irradiation. Cette atténuation est encore plus flagrante, lorsque l'échantillon est insolé à travers le filtre 2. La transformation de la double liaison C=C, au cours de la photoréticulation, en simple liaison C-C est également plus importante lors de l'insolation avec la lampe 1 équipée du filtre 2. Ce mécanisme se confirme, ici, par l'augmentation de l'intensité de la bande caractéristique de la liaison simple C-C ($\nu = 696 \text{ cm}^{-1}$).

La conversion (ou le degré de conversion) du groupe cinnamoyle peut être définie comme :

$$x = 1 - \frac{A}{A_0}$$

Équation 36

Où, A_0 et A sont respectivement l'absorption du PVCi, à 275 nm, avant insolation UV et à une énergie d'exposition UV donnée.

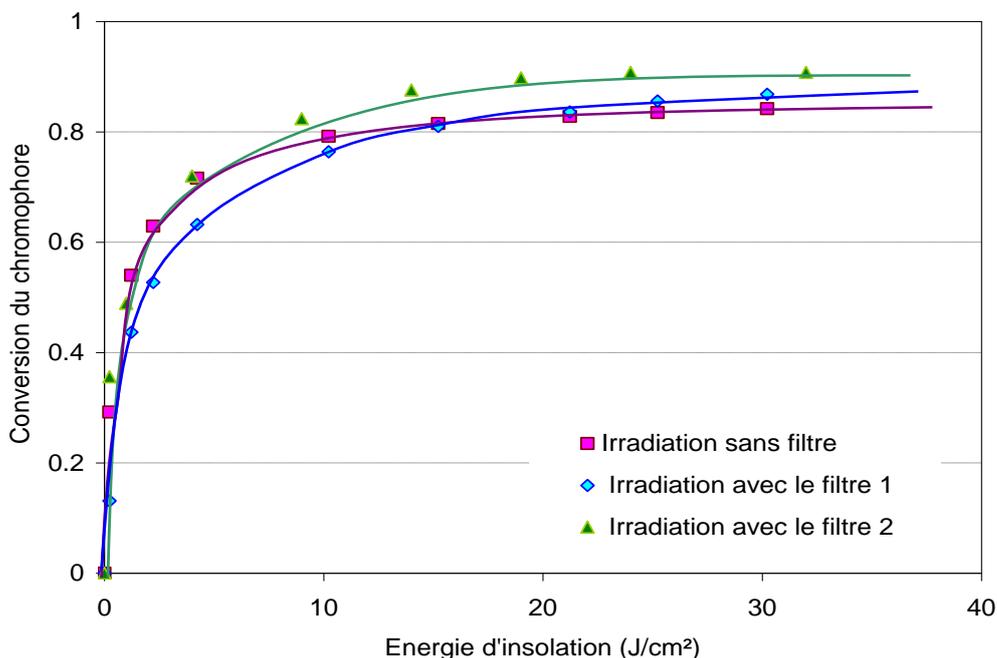


Figure 51 : Degré de conversion du groupe cinnamoyle, dans le PVCi, à la longueur d'onde maximale ($\lambda = 275$ nm), pour des insolutions avec et sans filtre

La Figure 51 présente la conversion du groupe cinnamoyle, dans des films de PVCi de $0,5 \mu\text{m}$, à la longueur d'onde maximale d'absorption électronique ($\lambda = 275$ nm). Il existe de légères différences au niveau du taux de conversion, en fonction du mode d'irradiation (sans filtre, avec le filtre 1 et 2). A partir de 10 J/cm^2 , le degré de conversion se stabilise. Cette conversion (doubles liaisons C=C, en simples liaisons C-C) dépend des longueurs d'onde d'irradiation. En effet, elle se stabilise à 80% quand le film de PVCi est irradié avec et sans le filtre 1. En revanche, elle atteint 95% quand il est irradié avec le filtre 2. Ce phénomène s'explique par le fait que le groupe cinnamoyle est photosensible dans le domaine 250 nm à 360 nm. En sachant que, les UV profonds au-dessous de 300 nm, endommagent le polymère, il faut donc l'insoler avec des longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Aussi, le fait de diminuer l'intensité de la raie de 300 nm, favorise la photoréaction du groupe cinnamoyle.

3.4.3. Impact sur le contraste photoinduit :

En utilisant ces nouvelles conditions d'exposition (avec des filtres), l'indice de réfraction, à 1550 nm, des films de PVCi de $4,5 \mu\text{m}$, irradiés avec les filtres 1 et 2, a été mesuré et comparé à celui obtenu sur des films irradiés sans filtre. La Figure 52 met en avant l'importance de la filtration des UV profonds ainsi que la diminution de l'intensité de la raie à 300 nm (lampe 1), sur le contraste d'indice photoinduit. En effet, en irradiant à travers le filtre 2, il est possible d'atteindre un contraste de $2,54 \times 10^{-2}$, à 1550 nm, pour un film de $4,5 \mu\text{m}$, après 25 J/cm^2 .

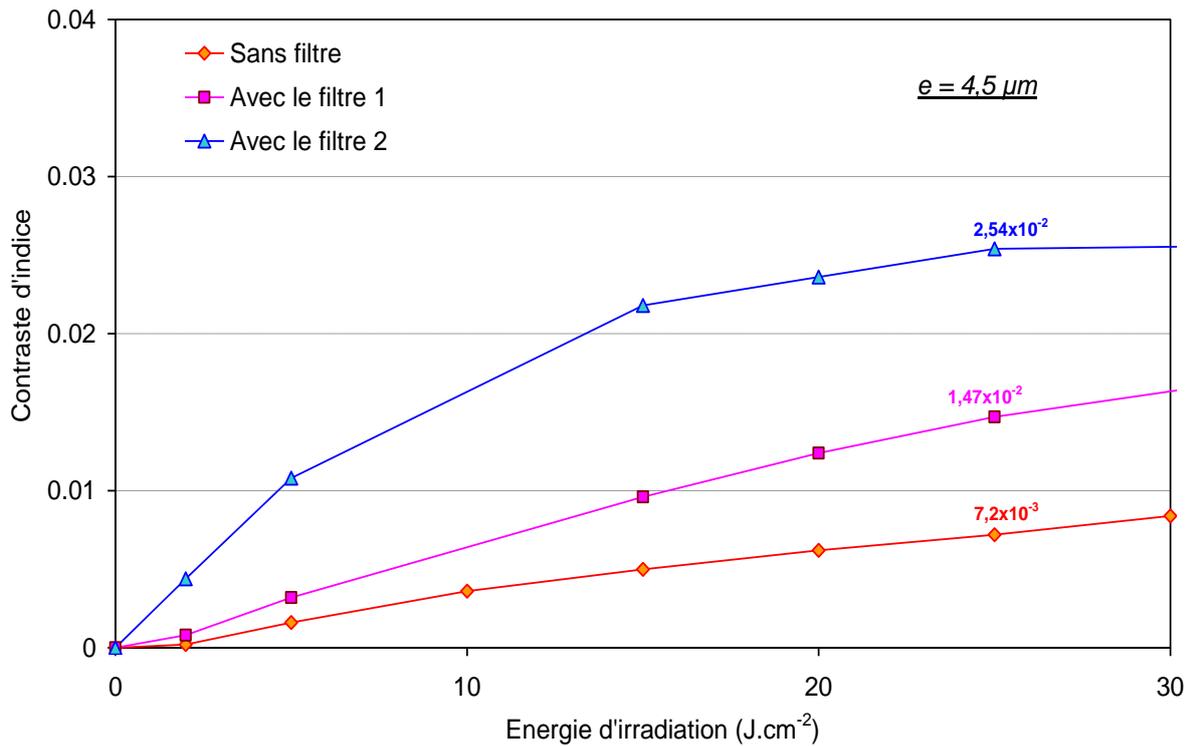


Figure 52 : Comparaison du contraste photoinduit ($\lambda = 1550 \text{ nm}$) dans un film de PVCi ($e = 4,5 \mu\text{m}$) irradié, sous la lampe 1 avec et sans filtres

En irradiant à travers le filtre 2 ($e = 2 \text{ mm}$), la puissance de la lampe 1 est de l'ordre de 2 mW/cm^2 (détecteur : $\lambda = 312 \text{ nm}$). Donc, pour atteindre 40 J/cm^2 , l'exposition aux UV dure quelques heures. Pour cette raison, il est difficile, avec ce générateur, d'utiliser des filtres plus épais pour optimiser le contraste.

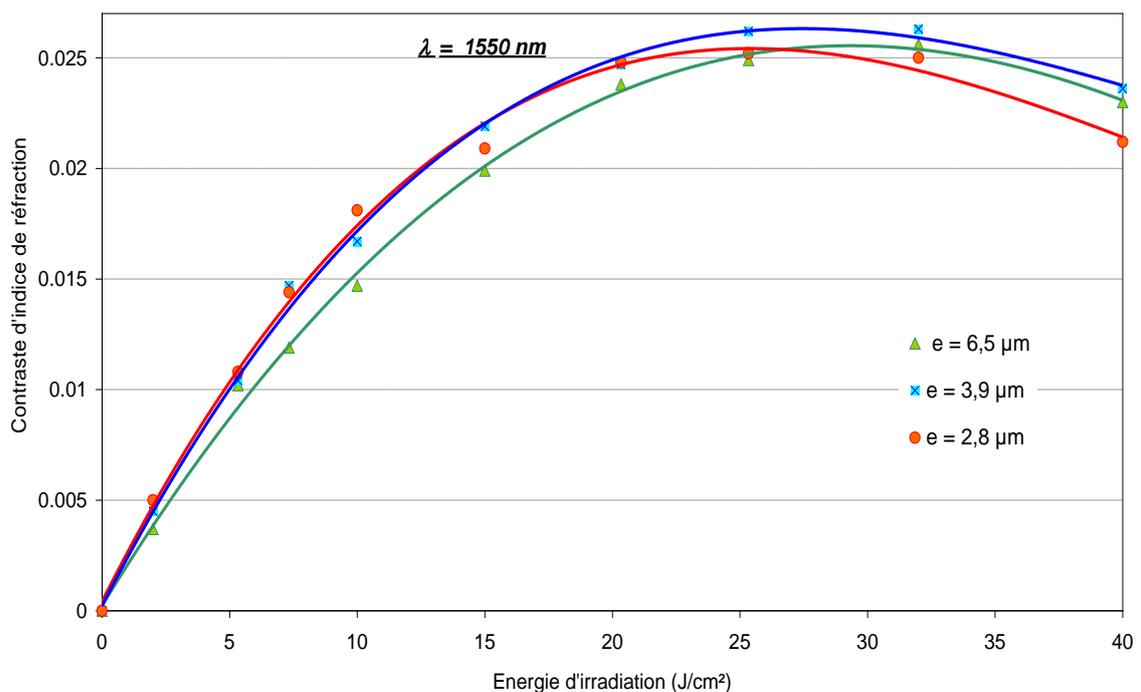


Figure 53 : Contraste d'indice photoinduit, à 1550 nm , sous irradiation à travers le filtre 2

Dans ces conditions, des mesures de contraste d'indice, dans le proche infrarouge ($\lambda = 1300$ et 1550 nm), sur des films de différentes épaisseurs ont été réalisées. La Figure 53, qui exprime le contraste d'indice en fonction de l'énergie d'insolation pour diverses épaisseurs, révèle que ce contraste peut atteindre $2,5 \times 10^{-2}$, à 1550 nm, après 25 J/cm^2 , quelle que soit l'épaisseur. Ces résultats sont similaires à 1300 nm.

Il est intéressant de noter qu'à partir de 33 J/cm^2 , le contraste d'indice diminue, correspondant à une augmentation de l'indice de réfraction du PVCi irradié. Cette tendance pourrait être engendrée par un phénomène antagoniste très important tel que la compaction.

En conclusion, l'irradiation à travers le filtre 1 et 2 va prévenir la création d'«espèces colorées ». Cependant, seul le filtre 2 va augmenter significativement le contraste d'indice.

3.4.4. Phénomène de compaction :

En effet, la mesure de l'épaisseur des films irradiés, à travers le filtre 2, a démontré que le phénomène de compaction existe véritablement et qu'il peut être important. La Figure 54 révèle que la diminution d'épaisseur avoisine les 13%, après 33 J/cm^2 , comparé à celles des échantillons irradiés sans filtre (4%). Il est également à noter que pour une faible épaisseur ($e = 2,8 \mu\text{m}$), la compaction atteint 20% après 40 J/cm^2 .

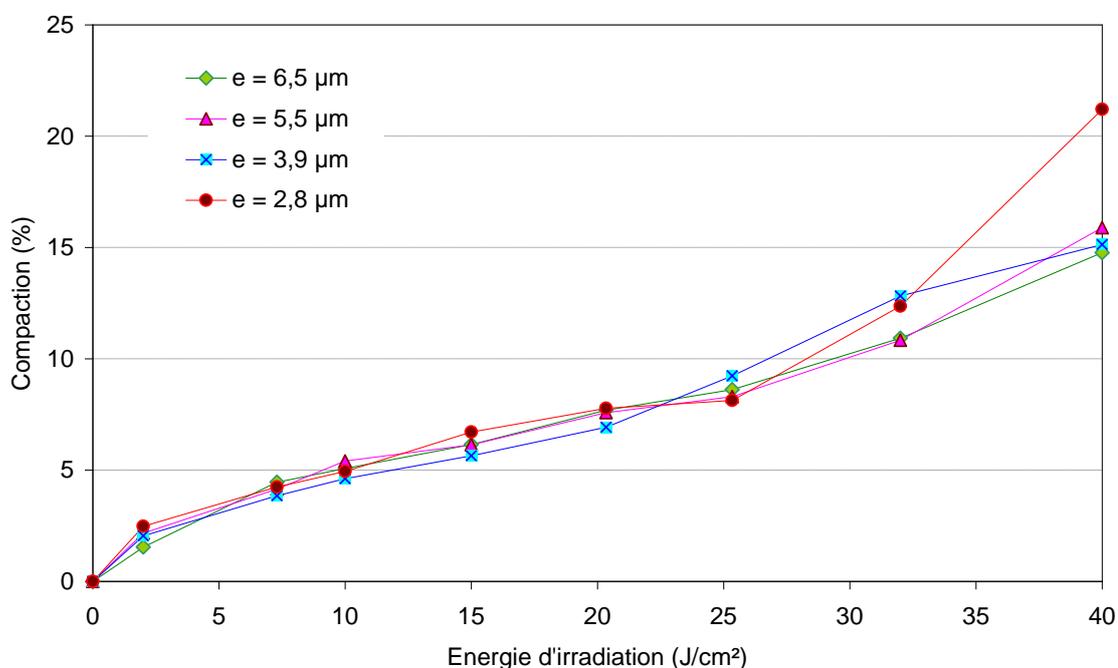


Figure 54 : Estimation de la compaction des films PVCi, de diverses épaisseurs, sous irradiation UV, à travers le filtre 2

D'autre part, l'effet d'épaisseur sur le contraste photoinduit a été également minimisé, suite à l'optimisation du spectre d'irradiation (Figure 55). En effet, en irradiant à travers le filtre 2, le contraste est quasiment identique, quelle que soit l'épaisseur.

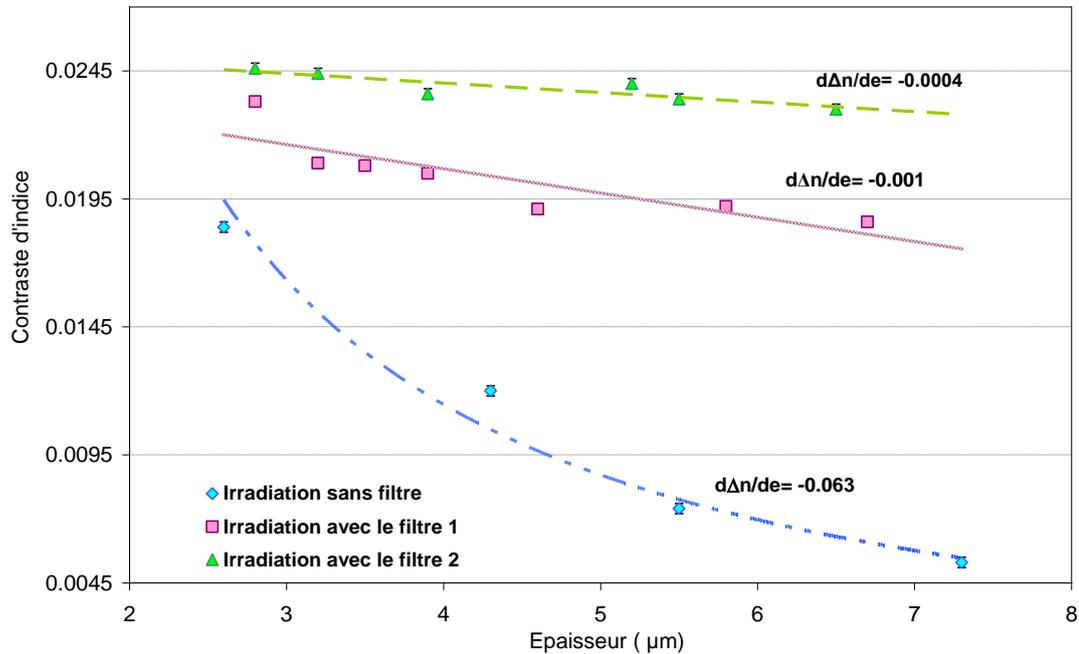


Figure 55 : Comparaison de l'effet d'épaisseur sur le contraste photoinduit, à 1550 nm, en fonction du spectre d'irradiation

De manière générale, il est concevable que la dépendance du contraste avec l'épaisseur soit significative d'un gradient d'indice dans l'épaisseur du film. En optimisant le spectre d'irradiation, ce phénomène est fortement diminué. Ceci suggérerait que la cinétique du photoblanchiment est suffisamment rapide pour que les couches supérieures du film deviennent rapidement transparentes et que les couches profondes ne subissent que peu de retard.

3.4.5. Dispersion chromatique de l'indice réfraction :

Une étude de l'indice de réfraction a donc été menée aux 3 longueurs d'onde ($\lambda = 633, 1300, 1550$ nm), par la méthode des M-lines. La dispersion chromatique de l'indice de réfraction du PVCi, avant et après différents types d'irradiation, est présentée sur la Figure 56. Dans des films de PVCi, de 5 μm d'épaisseur, irradiés à saturation ($E = 40$ J/cm²), l'indice et le contraste diminuent du rouge au proche infrarouge. Ce comportement dispersif de l'indice est lié à l'absorption du PVCi, dans l'UV, puisqu'au cours de l'insolation, cette bande va se déplacer vers les basses longueurs d'onde.

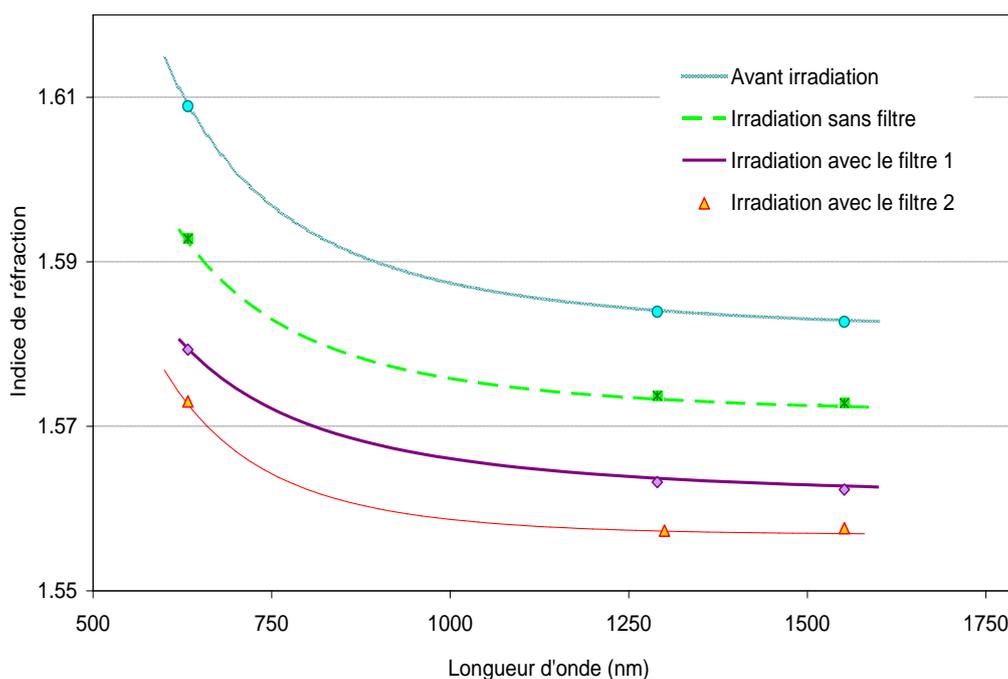


Figure 56 : Dispersion chromatique de l'indice de réfraction du PVCi, avant et après divers types d'insolation ($E_{max} = 40 \text{ J/cm}^2$)

3.4.6. Influence de la température lors de l'insolation sur la réticulation de PVCi :

L'utilisation du filtre 2 lors de l'insolation permet de minimiser la formation des espèces colorées et de créer un contraste d'indice intéressant dans le matériau. Cependant, une étude menée précédemment (§.3.4.3) a mis en évidence une baisse significative du contraste d'indice, inhérente au mécanisme de compaction. Cette densification serait probablement renforcée par une élévation de la température, si l'échantillon atteint des températures supérieures à la T_g .

3.4.6.1. Evolution de la température des films PVCi, au cours de l'insolation UV :

Au cours du procédé de photo-induction d'une variation d'indice, il est nécessaire de délivrer de fortes énergies provoquant un échauffement important de la couche de PVCi. Pour cela, des mesures de températures sont réalisées à l'aide d'un thermocouple, la sonde étant collée à un dépôt de PVCi, de $4,5 \mu\text{m}$, sur un substrat de silicium de 4 pouces. Cette étude a montré que la température de la couche pouvait atteindre plus de 75°C , quand l'échantillon était irradié sans régulation thermique. En sachant que la température de transition vitreuse (T_g) du PVCi est d'environ 70°C , l'irradiation à une température plus élevée, modifiera irrémédiablement les propriétés mécaniques du film, influençant la mobilité des chaînes ainsi que la photoréticulation.

Une étude portant sur l'analyse du paramètre température, au cours du processus d'insolation, a révélé que celle-ci présente d'importantes différences en fonction de la configuration utilisée (Figure 57). En effet, l'irradiation avec la lampe 1

équipée du filtre 2 aboutit à un écart de température de l'ordre de 20°C, par rapport à la lampe 1 sans filtre, au bout de 45 min.

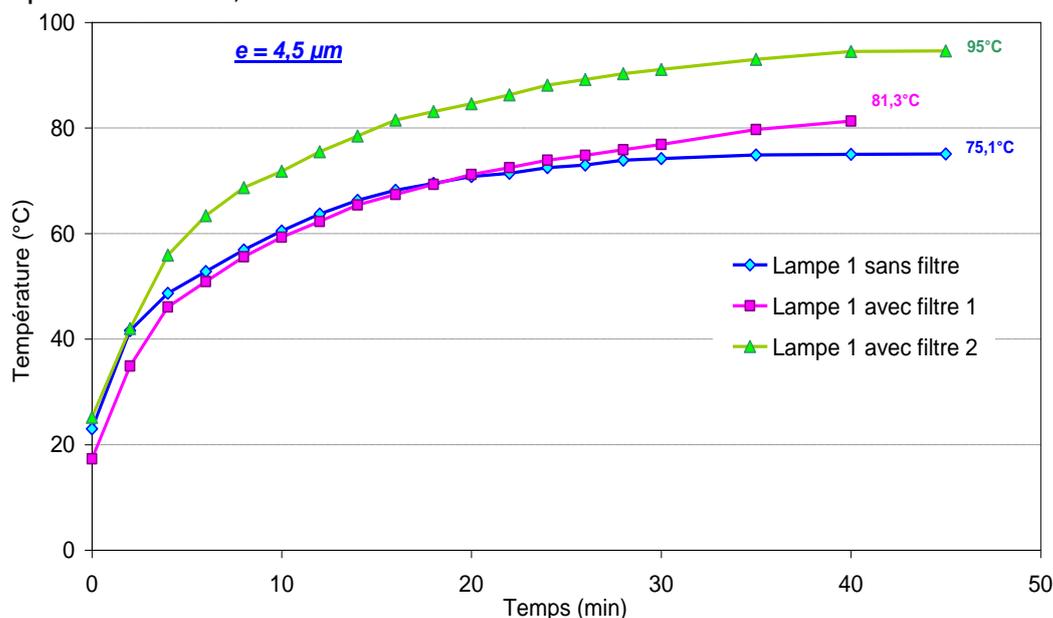


Figure 57 : Evolution de la température de la couche du PVCi lors de l'insolation sous la lampe 1, sans et avec filtres (1 et 2)

3.4.6.2. Variation de l'indice avec la température d'irradiation :

Une étude a été menée afin d'évaluer l'impact de la température de régulation, au cours de l'insolation UV, sur l'indice de réfraction et l'épaisseur. Les dépôts de PVCi ($e = 4,5 \mu\text{m}$) ont été thermostatés à 8°C, à ~20°C, et à une température supérieure à la T_g , soit 80°C. Les mesures d'indice, à 1550 nm, des films de PVCi, de 4,5 μm , irradiés à 40 J/cm², sont exposées sur la Figure 58.

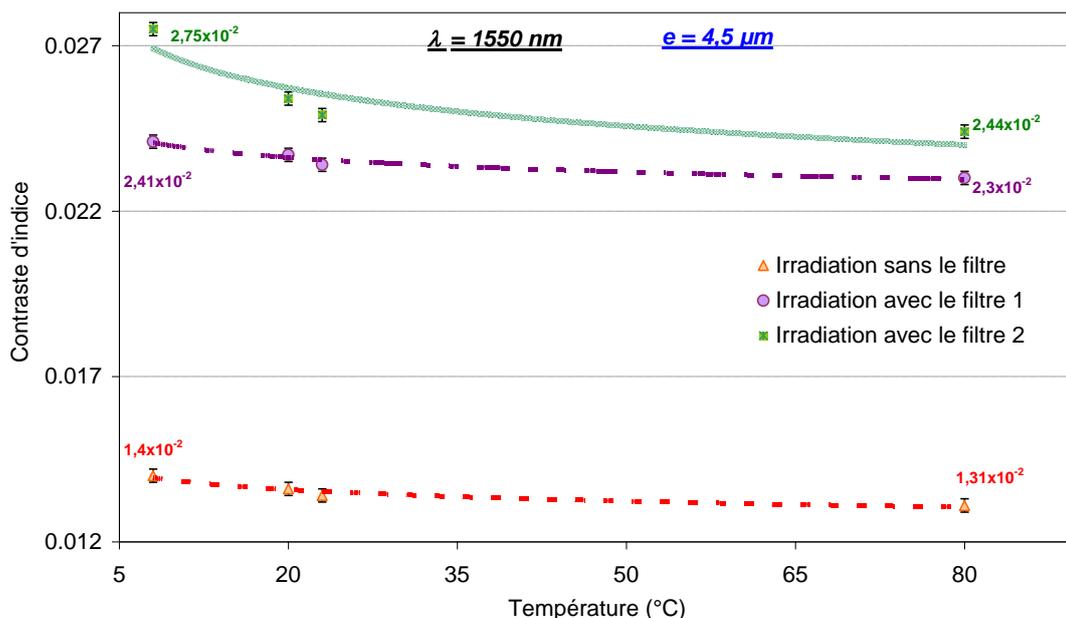


Figure 58 : Comparaison du contraste, à 1550 nm, photoinduit dans des films de PVCi ($e = 4,5 \mu\text{m}$), après 40 J/cm², en fonction de la température lors de l'irradiation

Il est intéressant de noter que le contraste dépend de la température d'insolation et qu'il diminue avec l'accroissement de la température. Par exemple, à travers le filtre 2, le contraste n'est que de $2,44 \times 10^{-2}$, lors de l'insolation à 80°C , alors qu'il atteint $2,75 \times 10^{-2}$, à 8°C . Cette dépendance serait probablement due à la photoréticulation des chaînes de PVCi, favorisée à des températures supérieures à la T_g . Cette réticulation va accroître la densité des films de PVCi. Ce phénomène parasite, favorisé à haute température, produit inévitablement une augmentation de l'indice, provoquant ainsi une diminution du contraste.

3.4.6.3. Variation de l'épaisseur avec la température de l'insolation :

Afin de vérifier l'effet réel de la température sur la densité, une seconde étude a été menée. Les résultats sont présentés à la Figure 59. Il est à noter que le phénomène de compaction est plus important dans le cas d'une irradiation à travers le filtre 2. Cependant, dans cette configuration, la diminution de l'épaisseur dépend fortement de la température d'insolation, comparée aux autres types d'irradiation (avec et sans filtres). En effet, en irradiant à travers le filtre 2, la compaction atteint 17%, lors d'une régulation à 80°C , au lieu de 9% pour un film thermostaté à 8°C .

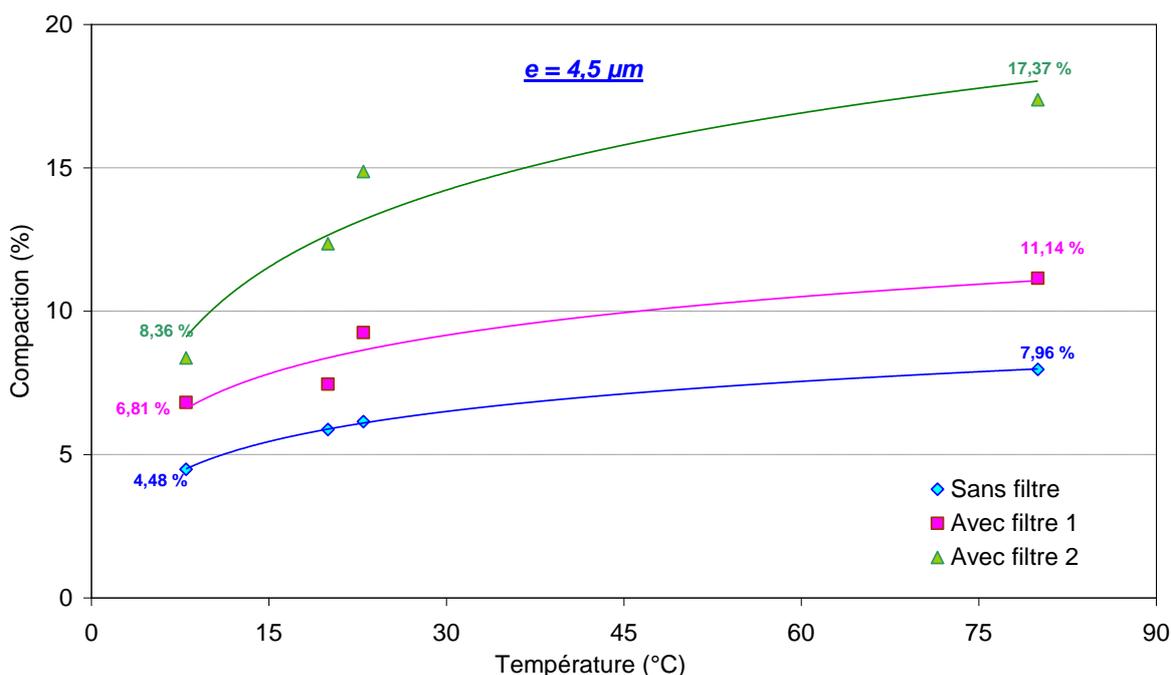


Figure 59 : Comparaison de la compaction des films de PVCi irradiés à 40 J/cm^2 avec la température d'irradiation

En conclusion, en vue d'optimiser le contraste photoinduit, dans des couches de poly(vinylcinnamate), il est primordial d'insoler à travers le filtre 2, pour empêcher la création d'espèces colorées, et de thermostatier à basse température (8 à 10°C), pour minimiser la compaction du matériau.

Avec ces paramètres optimisés, le contraste d'indice maximale atteint est de $2,75 \times 10^{-2}$, à 1550 nm , quelle que soit l'épaisseur de la couche de PVCi, après 40 J/cm^2 .

3.4.7. Etude du spectre d'irradiation de PVCi :

L'insolation avec la lampe 1, à travers le filtre 2, permet, d'une part, l'élimination de toutes les raies inférieures à 300 nm, et d'autre part, la diminution de l'intensité de la raie à $\lambda = 300$ nm. En sachant que la lampe 2 n'émet pas en-dessous de 295 nm (Figure 31), des essais d'insolation sur des films de PVCi ont été réalisés afin d'évaluer l'impact sur la photo-réaction du groupe cinnamoyle et donc sur l'indice de réfraction.

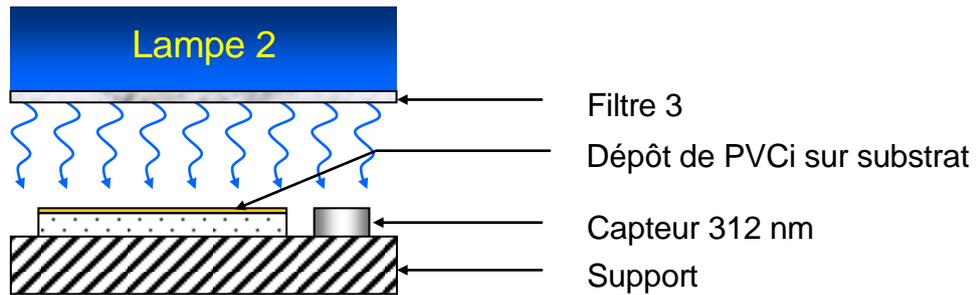


Figure 60 : Système d'insolation UV avec la lampe 2 à travers le filtre 3

Aussi, dans le but d'approfondir et de trouver une plage UV, où le PVCi est le plus photosensible, cette lampe (n°2) sera utilisée avec et sans filtres, et combinée au capteur 312 nm. Dans le cadre de cette étude, un troisième filtre, nommé filtre 3, sera utilisé. Ce dernier présente sensiblement les mêmes caractéristiques intrinsèques (Pyrex[®]) que le filtre 2, cependant la principale différence réside au niveau de la position de ce dernier (Figure 60). En effet, les filtres 1 et 2 (Figure 45), jusque là, étaient plaqués contre l'échantillon alors que dans le cas présent, le filtre 3 (plaque de verre Pyrex[®] de 2 mm d'épaisseur) sera disposé à 5 cm de la couche polymère.

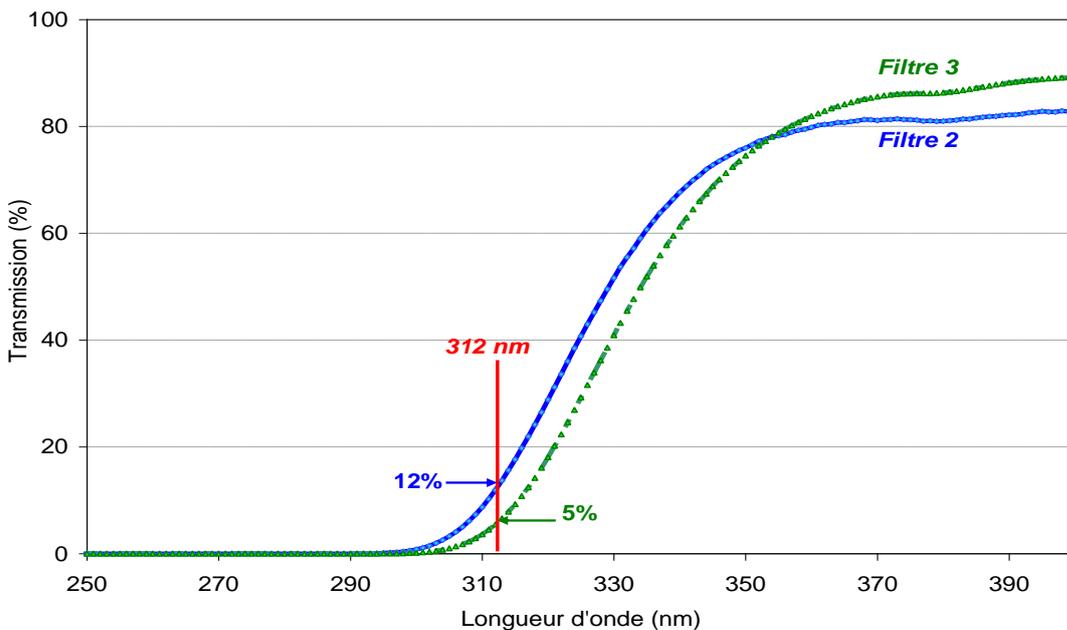


Figure 61 : Comparaison des spectres de transmission des filtres n°2 et 3

Il est à noter que, dans le domaine [300-350 nm], la transmission du filtre 3 est légèrement inférieure à celle du filtre 2 (Figure 61), à épaisseur égale (plaque de verre de 2 mm d'épaisseur). Par exemple, à 312 nm, la transmission du filtre 2 est de 12%, alors que celle du filtre 3 n'est que de 5%. Il est également très intéressant de signaler qu'à 300 nm, la transmission de ce dernier est très faible (0,17%) comparée à celle du filtre 2 (1%).

3.4.7.1. Spectre d'émission de la lampe 2 :

L'étude de la lampe 2 a été réalisée dans les mêmes conditions que celle de la lampe 1. La Figure 62 présente les spectres de la lampe 2, avec et sans le filtre 3, normalisés à 312 nm.

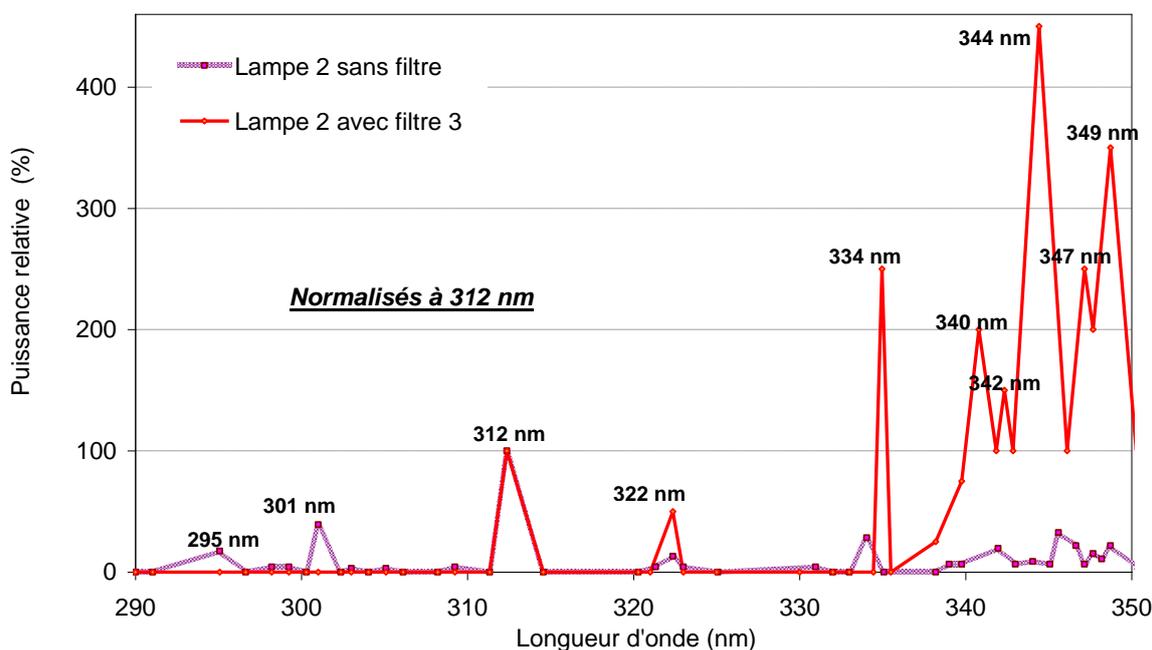


Figure 62 : Spectre d'émission de la lampe 2, avec et sans le filtre 3

Cette lampe (sans filtre) présente des raies à 295 et à 301 nm. La mise en place du filtre 3, supprime les raies d'émissions inférieures à 312 nm. En revanche, avec le filtre 3, le rapport d'intensité des raies, pour des longueurs d'onde supérieures à 312 nm, augmente par rapport à la raie normalisée.

3.4.7.2. Variation d'indice suite à l'irradiation avec la lampe 2 :

En irradiant avec cette lampe (avec et sans filtre), la cinétique du photoblanchiment est similaire à celle observée avec la lampe 1.

Aussi, les analyses, par IR-TF, des films de PVCi irradiés, avec la lampe 2 (sans filtre), ont montré que la photoréaction du groupe cinnamoylé est identique à celle des films précédemment étudiés (lampe 1 sans filtre). Pour les films insolés avec la lampe 2 munie du filtre 3, l'intensité de la bande de vibration (C=C), à 1636 cm^{-1} , diminue de la même manière que dans le cas des films irradiés avec la lampe 1 à travers le filtre 2.

Cependant, il est important de spécifier qu'après insolation (lampe 2 avec et sans filtre), les films de PVCi, restent transparents. En effet, dans le spectre d'absorption du PVCi dans le visible, au pied de la bande d'absorption, il n'y a pas de formation d'espèces colorées. Ce mécanisme est donc fortement limité, suite à la mise en place du filtre 3.

Les mesures d'indice de réfraction, à 1550 nm, montrent également qu'en thermostatant l'échantillon, soumis aux irradiations de la lampe 2 (avec et sans filtre), le contraste d'indice d'une couche, de 4,5 μm , atteint près de $1,5 \times 10^{-2}$, après 40 J/cm^2 (Figure 63). Cette valeur de contraste est supérieure à celle obtenue avec la lampe 1 sans filtre. La compaction des films irradiés est alors d'environ 4%.

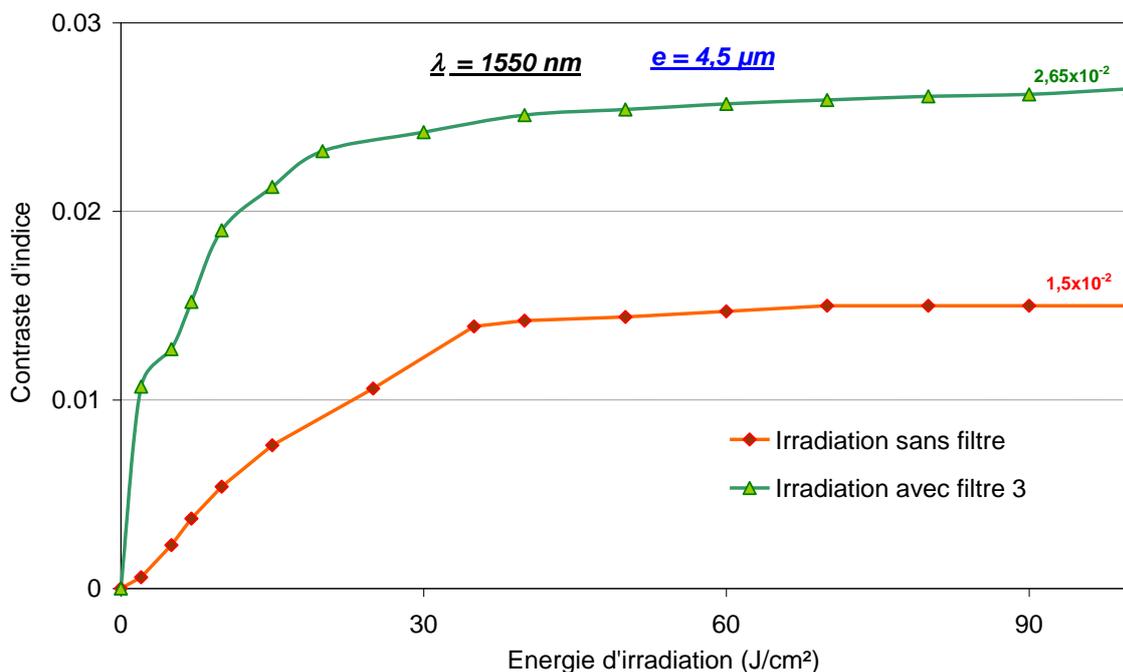


Figure 63 : Contraste d'indice, à 1550 nm, de films de PVCi ($e = 4,5 \mu\text{m}$) irradiés avec la lampe 2 (avec et sans filtre)

Pour les couches insolées, avec la lampe 2 munie du filtre 3, le contraste est de 2×10^{-2} , après seulement 10 J/cm^2 , alors qu'il atteint près de $2,5 \times 10^{-2}$, après 40 J/cm^2 , et même $2,65 \times 10^{-2}$, après 100 J/cm^2 . Entre 40 et 100 J/cm^2 le contraste augmente légèrement, au-delà, aucune variation d'indice n'est observée, le matériau est complètement réticulé.

Il est à noter, que dans le cas présent, la compaction des films est inférieure à celle observée après insolation, avec la lampe 1 munie du filtre 2, puisqu'elle est, ici, de l'ordre de 10%.

Cette différence de compaction peut être expliquée par la différence de température de l'échantillon, au cours de l'exposition aux UV (Figure 64). En effet, l'insolation, avec la lampe 1 munie de son filtre 2 (en contact avec la couche), provoque un échauffement de l'échantillon (95°C), alors que dans le cas de la lampe 2 équipée du filtre 3 (disposé à 5 cm de la couche), cette température n'est que de 56°C soit inférieure à la T_g .

Des mesures de variations d'indice, avec la lampe 2 munie du filtre 3, ont été effectuées sur des films de PVCi de différentes épaisseurs. Il est à noter que, quelle que soit l'épaisseur, le contraste d'indice est de l'ordre de $2,65 \times 10^{-2}$, après 40 J/cm^2 .

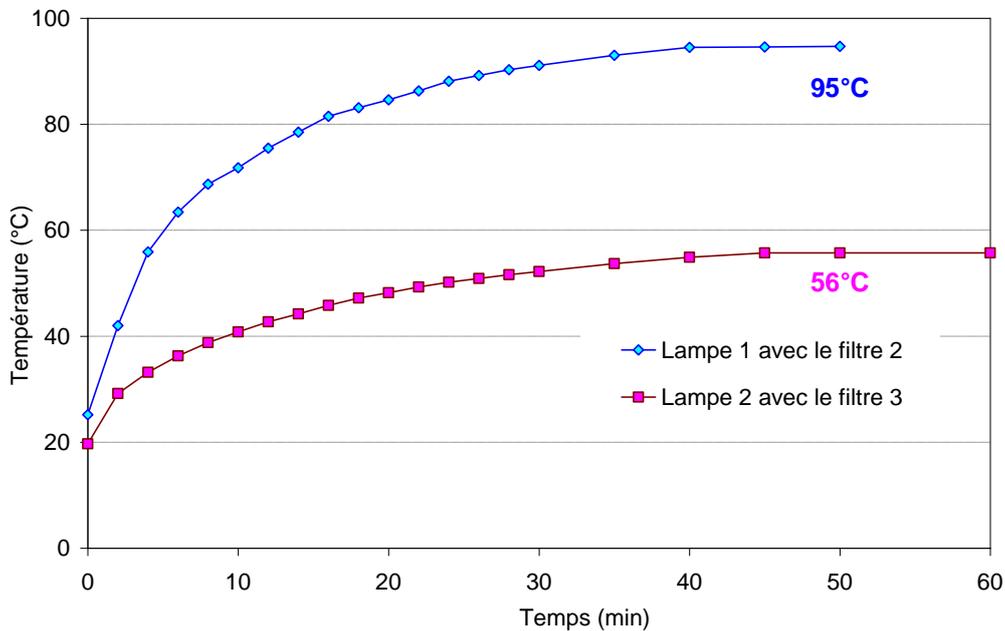


Figure 64 : Comparaison des deux systèmes d'insolation (lampe 1 avec le filtre 2 et lampe 2 avec le filtre 3) vis-à-vis de la température de PVCi ($e = 4,5 \mu\text{m}$)

Afin de révéler l'effet de la température d'insolation (lampe 2 avec et sans filtre) sur le contraste d'indice, les films de PVCi ont été thermostatés à différentes températures (8, 23, et 80°C). La Figure 65 présente le contraste photoinduit dans des films de PVCi, de $4,5 \mu\text{m}$, insolés à 40 J/cm^2 .

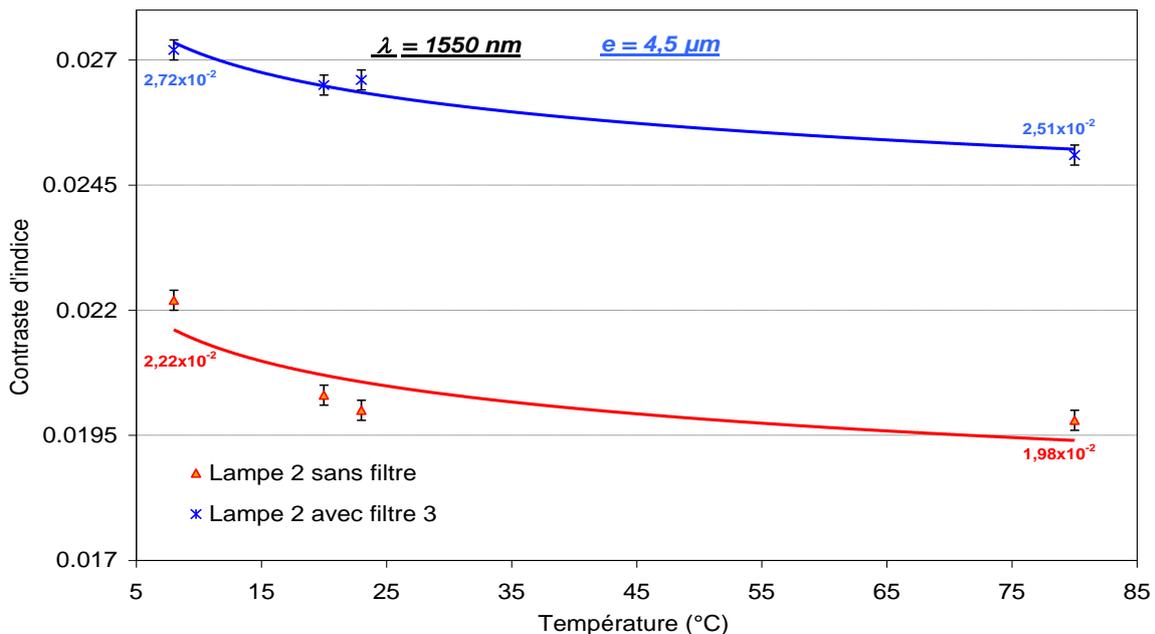


Figure 65 : Les effets de la régulation thermique de l'échantillon, au cours de l'irradiation, avec la lampe 2 sur le contraste photoinduit, après 40 J/cm^2

En insolant sans filtre, et pour des températures de régulation de 8 et 80°C, le contraste d'indice varie respectivement de $2,22 \times 10^{-2}$ à $1,98 \times 10^{-2}$. De la même manière, pour le système d'insolation muni du filtre 3, il varie de $2,72 \times 10^{-2}$ à $2,51 \times 10^{-2}$, aux mêmes températures.

3.4.7.3. Comparaison des spectres d'irradiation optimisés et de l'absorption du PVCi :

Afin d'optimiser la réactivité du groupe cinnamoyle, les spectres optimisés des lampes 1 et 2, ainsi que le spectre d'absorption du PVCi ont été superposés pour pouvoir les comparer. Au-dessus de 290 nm, dans la bande d'absorption du PVCi, les raies caractéristiques d'émission des lampes 1 avec filtre 2 ($\lambda = 301, 312, \text{ et } 331 \text{ nm}$) et lampe 2 avec filtre 3 ($\lambda = 312, 322, \text{ et } 334 \text{ nm}$) sont présentées à la Figure 66. Pour des longueurs d'onde comprises entre 333 et 350 nm, la lampe 1 avec le filtre 2 voit sa puissance s'annuler, alors que la lampe 2 (munie du filtre 3) présente plusieurs raies d'émissions, dans cette même région.

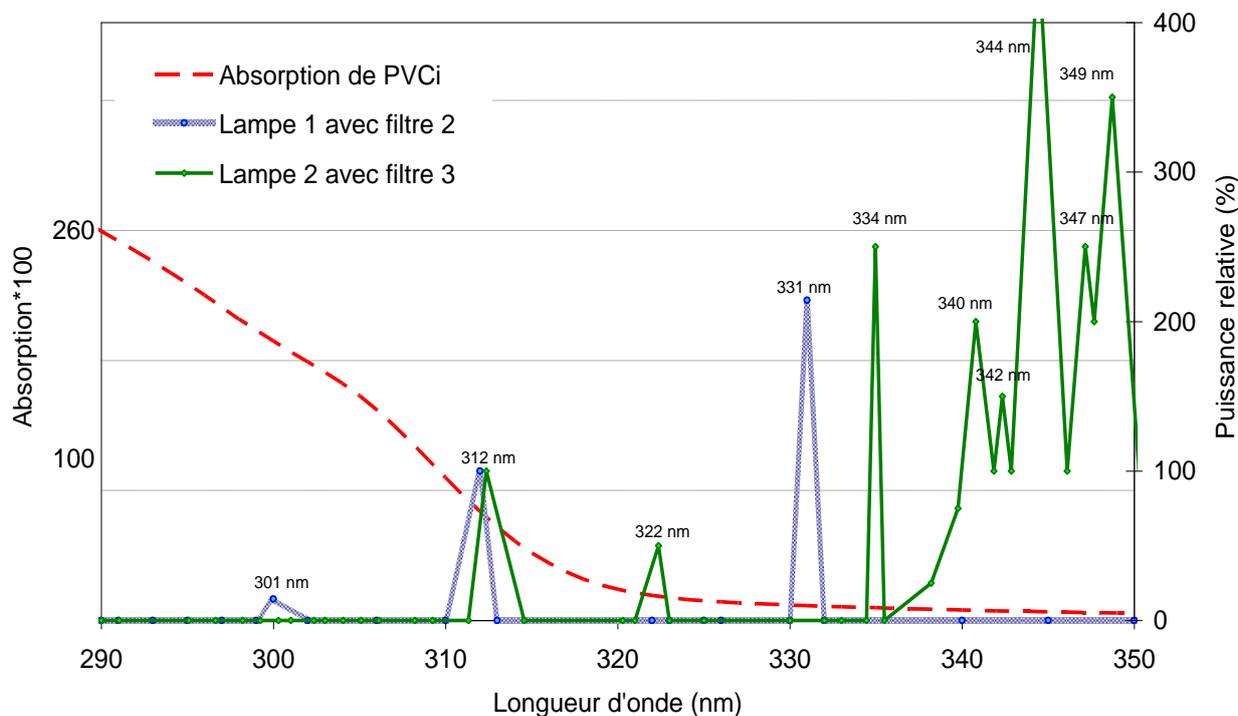


Figure 66 : Comparaison des spectres des lampes 1 et 2 optimisés avec le spectre d'absorption de PVCi

En comparant les résultats du contraste photoinduit obtenus dans ces configurations d'émission UV (lampe 1+filtre 2 ; lampe 2+filtre 3) avec les spectres normalisés à 312 nm, il est possible d'émettre l'hypothèse que les raies responsables exclusivement du photoblanchiment seraient les suivantes : $\lambda = 312, 331 \text{ et } 334 \text{ nm}$. Il est intéressant de noter que ces deux spectres diffèrent par l'existence de raies à 301 nm, pour la lampe 1, et à 322 nm, pour la lampe 2. Cependant, il n'est pas impossible qu'elles puissent agir sur le groupe cinnamoyle puisqu'elles sont également comprises dans la bande d'absorption du PVCi.

En revanche, il est important de noter qu'en irradiant avec la lampe 1, à travers les filtres 1 et 2, l'intensité de la raie à 300 nm diminue et le contraste augmente. Ce qui laisse penser que la raie à 300 nm ne serait pas véritablement indispensable dans l'obtention d'un fort contraste d'indice.

3.4.7.4. Etude approfondie de la plage UV [300 nm – 350 nm] :

Pour mettre en exergue la plage UV, ou la longueur d'onde, la plus efficace pour la photoréaction du groupe cinnamoyle, sans qu'il y ait, pour autant, apparition de réactions secondaires néfastes, mais également, et surtout, pour optimiser le contraste, des systèmes de filtres interférentiels passants ($\lambda = 300, 313$ et 334 nm), de 2,5 cm de diamètre, ont été disposés sur le système d'insolation. Les spectres de transmission de ces filtres sont présentés à la Figure 67.

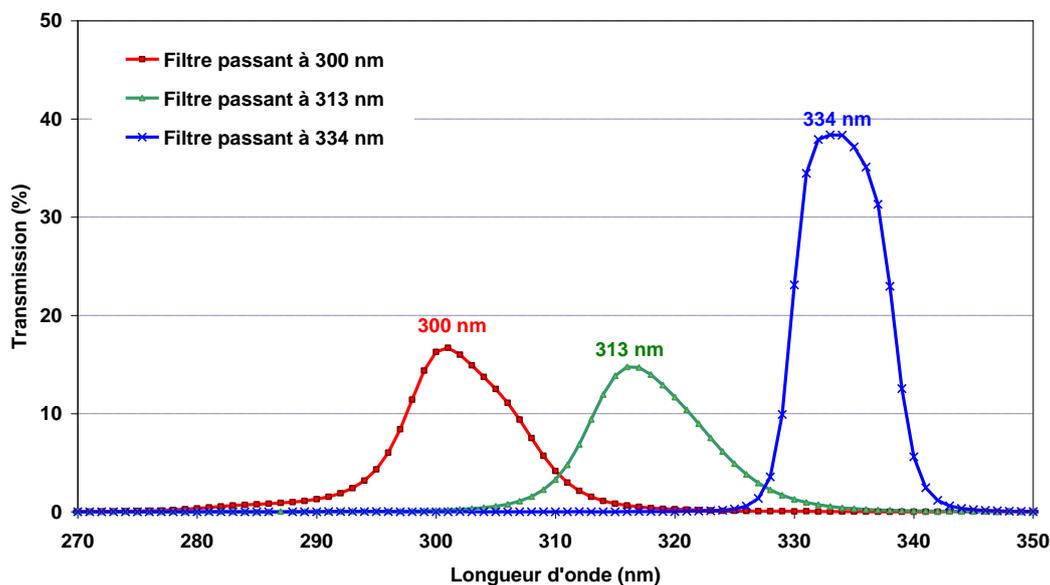


Figure 67 : Spectres de transmission des filtres interférentiels passants à 300, 313, et 334 nm

Les analyses menées, sur ces filtres ($\lambda = 300, 313$ et 334 nm), ont révélé l'existence de bandes passantes importantes, respectivement 42, 34 et 19 nm. L'irradiation du PVCi, avec les lampes 1 et 2 munies de ces divers filtres interférentiels, a montré l'existence d'importantes pertes de puissance au niveau des lampes. En effet, la puissance maximale obtenue avec le filtre 313 nm (lampe 1) révèle une puissance de 5 mW/cm^2 , mesurée avec le capteur à 312 nm.

Des films de PVCi, de $4,5 \mu\text{m}$, sur silicium ont été irradiés avec les 2 lampes à travers ces filtres interférentiels. Les couches du PVCi, dans le cas présent, sont thermostatées à 8°C , afin de minimiser le phénomène de compaction. Les résultats de contraste d'indice, à 1550 nm , sont présentés sur la Figure 68, pour la lampe 1, et la Figure 69, pour la lampe 2.

Dans le cas de films irradiés avec la lampe 1, le contraste photoinduit dans les couches de PVCi dépend fortement de la plage de longueur d'onde d'irradiation. En effet, avec le filtre passant à 313 nm, le contraste atteint $2,78 \times 10^{-2}$, après 600 min d'exposition aux rayonnements UV, alors qu'avec les filtres passants à 300 et 334 nm

il n'atteint que, respectivement, 6×10^{-3} et $7,3 \times 10^{-3}$ sur ce même intervalle de temps (Figure 68). La compaction des films irradiés est de l'ordre de 4%, dans tous les cas.

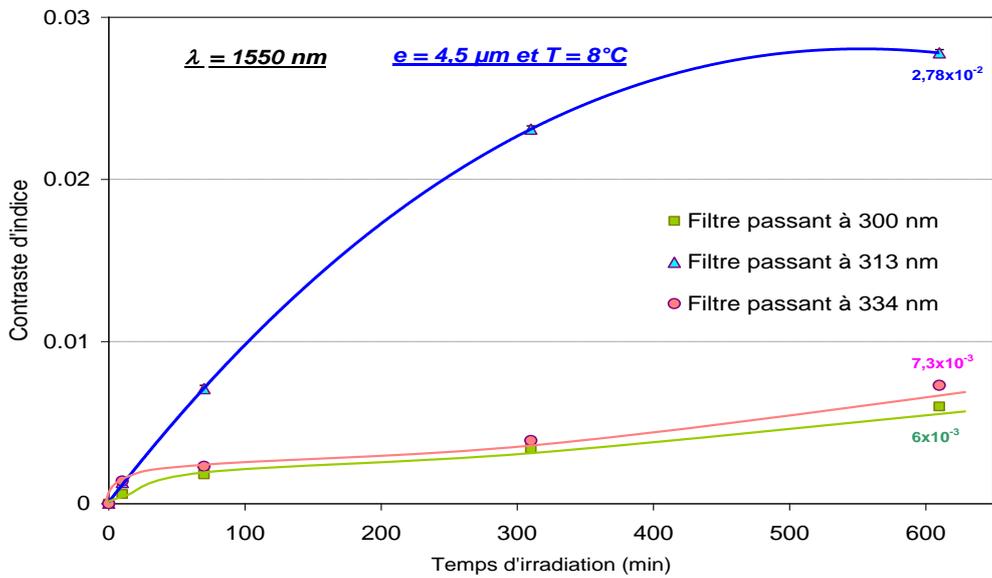


Figure 68 : Contraste d'indice, à 1550 nm, obtenu dans des films de PVCi, de $4,5 \mu\text{m}$, irradiés avec la lampe 1 munie de filtres interférentiels ($\lambda = 300, 313$ et 334 nm)

De même, le contraste d'indice photoinduit dans des films irradiés, avec la lampe 2 équipée du filtre passant à 313 nm, atteint $2,9 \times 10^{-2}$, après 600 min d'UV (Figure 69). Avec les deux autres filtres (passants à 300 et 334 nm), le contraste est déjà beaucoup plus réduit, puisqu'il ne vaut que, respectivement, $9,8 \times 10^{-3}$ et $1,09 \times 10^{-2}$. Ici, la diminution d'épaisseur n'est que de 3,7%, dans tous les cas.

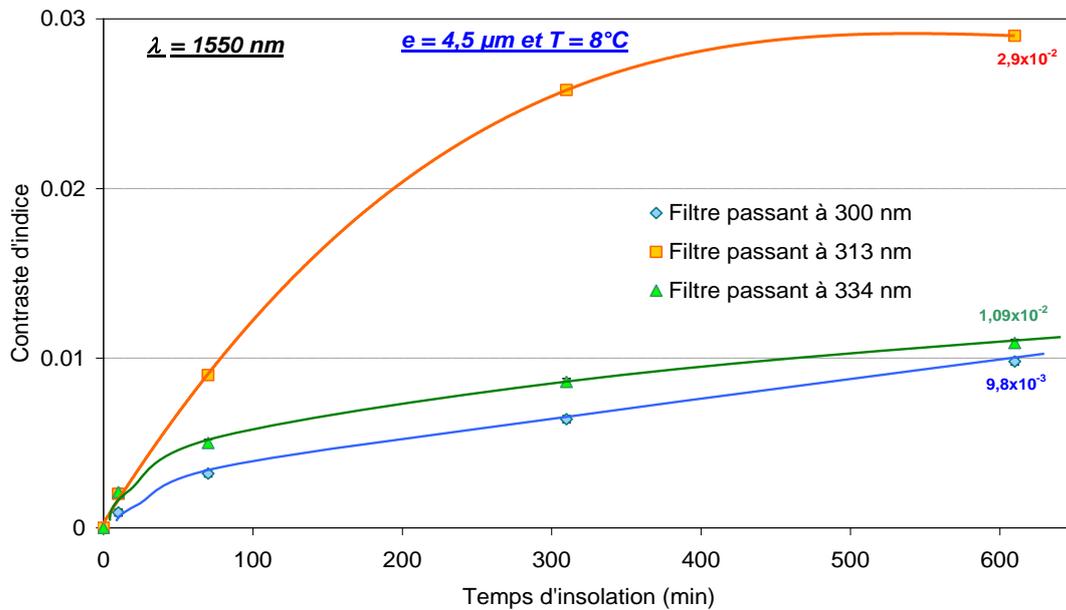


Figure 69 : Contraste d'indice, à 1550 nm, dans des films de PVCi, de $4,5 \mu\text{m}$, irradiés sous la lampe 2 munie des filtres interférentiels ($\lambda = 300, 313$ et 334 nm)

Ces résultats de contraste, avec le filtre passant à 313 nm, étaient à prévoir puisque le coefficient d'absorption du PVCi à 313 nm est supérieur à celui à 334 nm. Aussi, malgré le fort coefficient d'absorption à 300 nm, le fait que cette raie soit néfaste pour la diminution de l'indice, explique l'inefficacité de cette longueur d'onde vis-à-vis de celle à 312 nm.

En comparant le contraste obtenu avec les deux lampes couplées au filtre passant à 313 nm, les résultats expérimentaux révèlent que le contraste obtenu avec la lampe 2 est supérieur à celui obtenu avec la lampe 1, après un même temps d'insolation. En sachant que la bande passante du filtre passant à 313 nm est comprise entre 302 et 336 nm, à puissance égale ($\lambda = 312$ nm), la lampe 1 n'émet, dans cette plage, que 3 raies ($\lambda = 300, 312$ et 331 nm) alors que la lampe 2 en émet 4 ($\lambda = 300, 312, 322$ et 334 nm). La raie située à $\lambda = 322$ nm a donc un effet certain sur la photosensibilité du PVCi.

Il est important de noter que la raie la plus efficace (avec ces générateurs), favorisant le contraste, est voisine de 312 nm. L'environnement de cette raie a un effet sur la photoexcitation du groupe cinnamoyle. La photoréaction négligeable du groupe cinnamoyle à 334 nm peut être expliquée par le faible coefficient d'absorption du PVCi à cette longueur d'onde. Toutefois, à 300 nm, ce dernier est plus fort mais des espèces colorées antagonistes sont créées si la lampe émet une raie à cette longueur d'onde.

Ainsi, à énergie égale, les longueurs d'onde indispensables sont : 312 et 322 nm, afin d'obtenir un contraste maximum, sans apparition de réactions parasites favorisant l'augmentation de l'indice.

Une seconde étude, en parallèle, portant sur les phénomènes antagonistes d'augmentation de l'indice de réfraction, notamment, la création d'espèces colorées, a été menée. Celle-ci consiste à insoler des couches PVCi, de $0,5 \mu\text{m}$ déposées sur verre, avec les lampes 1 et 2 équipées du filtre passant à 254 nm. Ce dernier présente une transmission maximale à 254 nm, ainsi qu'une bande passante de l'ordre de 26 nm (Figure 70), dans la région de 240 à 266 nm.

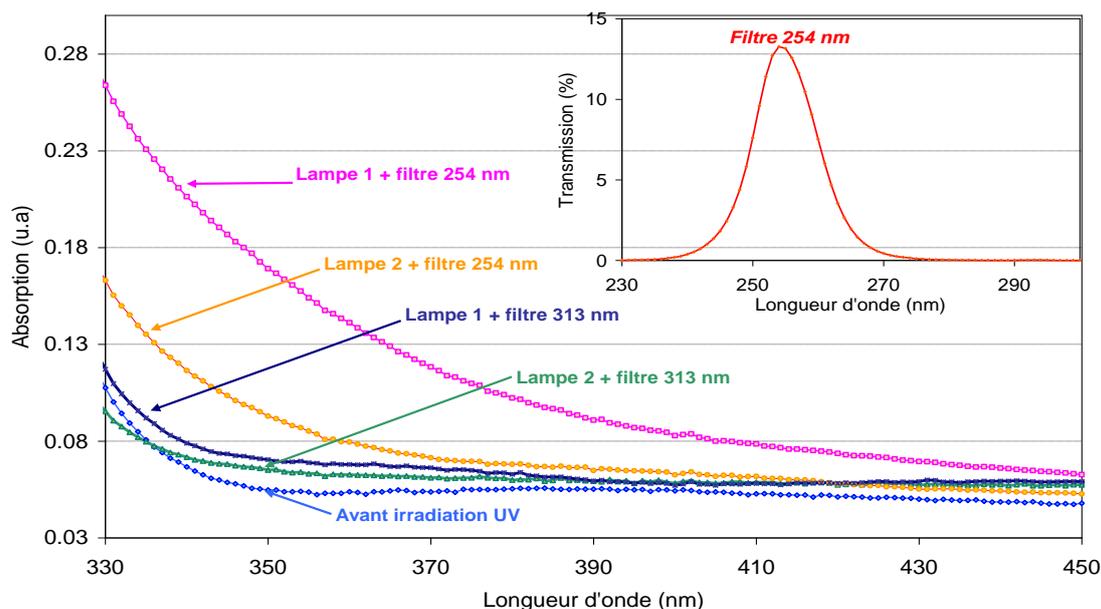


Figure 70 : Mise en évidence de la présence d'espèces colorées lors de l'insolation avec les lampes 1 et 2 munies du filtre interférentiel à 254 nm ($E_{max} = 600$ min)

L'analyse des queues de bandes d'absorption, des couches PVCi, dans le domaine de 330 à 430 nm, a révélé que le PVCi insolé, avec la lampe 1 munie du filtre 254 nm présente une forte absorption, comparé à celui irradié avec la lampe 2 équipée de ce même filtre (Figure 70). Ces résultats mettent en avant que les raies d'émissions de la lampe 1 et 2, transmises par le filtre à 254 nm, sont belles et bien les raies responsables de la création des espèces colorées. En effet, la lampe 1 émet diverses raies dans cette région [240-300 nm], vis-à-vis de la lampe 2, ce qui pourrait expliquer les différences d'absorption observées entre ces films (irradiés avec les lampes 1 et 2 équipées du filtre 254 nm). Sur ce graphique, il est, également, à noter, que les couches exposées aux rayonnement UV de la lampe 1, munie du filtre 313 nm (ou la lampe 2 + filtre 313 nm), présentent des absorptions négligeables, en queue de bande, au regard de celles observées avec le filtre 254 nm.

3.5. Sensibilisation de la photo-réaction du groupe cinnamoyle :

Il a été montré qu'il était possible de créer une variation d'indice de réfraction entre zones irradiées et non irradiées du poly(vinylcinnamate) (PVCi).

Toutefois, cette variation d'indice, produite par la perte de la conjugaison électronique au niveau du groupe latéral du PVCi, devient importante seulement après de longues expositions aux Ultra-Violet.

En effet, la photo-réaction du groupe cinnamoyle est très lente. Ceci est probablement dû à un décalage de longueurs d'onde entre l'absorption maximale de PVCi, à 275 nm, et les spectres d'émission des lampes à mercure qui présentent des puissances maximales autour de 312 et 365 nm (Figure 31). Cette difficulté peut être surmontée soit par l'introduction d'un photosensibilisateur, absorbant dans l'UV proche, soit par le remplacement du groupe cinnamoyle par un chromophore, absorbant aux hautes longueurs d'onde.

3.5.1. Méthodes de photosensibilisation :

De manière générale, les réactions photochimiques peuvent être provoquées ou accélérées, par différents composés organiques (sensibilisateurs) qui peuvent être de différentes natures [164] - [168] :

- *Les photoamorceurs* sont des composés qui s'excitent en absorbant la lumière et qui, par la suite, se décomposent en radicaux libres. Ces derniers amorcent alors la réticulation ;

- *Les photosensibilisateurs* sont des composés qui s'excitent en absorbant la lumière. Puis, contrairement aux photoamorceurs, ils transfèrent leurs énergies d'excitation à d'autres molécules, amorçant ainsi la réticulation. Par exemple, l'addition de 5% de cétone de Micheler's multiplie, par 300, la photosensibilité du groupe cinnamoyle en diminuant le temps d'exposition aux UV à quelques secondes [156], [157] ;

- *Le greffage du matériau avec d'autres chromophores* conjugués, qui déplacent sa photosensibilité aux hautes longueurs d'onde, a été également employé, dans la littérature. L'utilisation du poly(vinylcinnamyldène acétate) (Schéma 24) pourrait être une solution, afin d'augmenter la photosensibilité du groupe cinnamoyle dans l'UV-proche. Ce polymère introduit par Leubrier et Unruh [100], en 1966, absorbe à 360

nm et il est 200 fois plus photosensible que le PVCi seul (sans photosensibilisateur). Il est à noter que seule la double liaison C=C adjacente au groupe carbonyle est photo-réactive. Sa cycloaddition est réversible, les liaisons du cyclobutane formé, en irradiant à 365 nm, peuvent être rompues par irradiation à 254 nm.

D'autres chromophores photosensibles, comme les chalcones, (Schéma 24) et les diacrylates phényles, ont été greffés par exemple au poly(alcoolvinylique), ou sur le groupe latéral d'un ester. Un ester de l'acide p-phénylènediacrylique (PPDA), présenté sur le Schéma 24 a montré, tout particulièrement, une forte absorption à 365 nm grâce à sa forte conjugaison électronique.

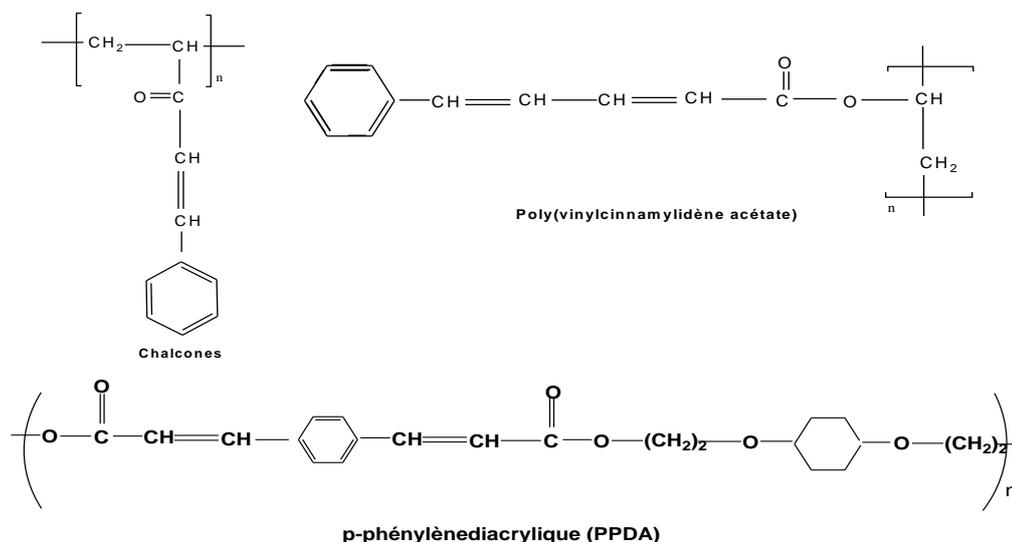


Schéma 24 : Structures chimiques de quelques exemples de polymères photosensibles

3.5.2. Sensibilisation du poly(vinylcinnamate) :

Il a déjà été mentionné (§.1.3.2.2), que les photosensibilisateurs se répartissent en deux groupes, en fonction des réactions qu'ils engendrent :

- Groupe 1 : mécanisme de photolyse consistant à la photofragmentation en radicaux libres ;
- Groupe 2 : mécanisme d'abstraction d'hydrogène d'un donneur. Ici, l'énergie d'excitation (faible) est insuffisante pour casser des liaisons chimiques.

Nous disposons de quelques molécules photoréactives du groupe I. Sur le Tableau 21 sont exposés les noms et les propriétés de ces molécules.

Tableau 21 : Présentation de quelques photosensibilisateurs du groupe I, provoquant une photofragmentation en radicaux libres

Nom commercial	Nom chimique	Propriétés
Darocure 1173	2-hydroxyle-2-méthylpropiophénone	$T_{\text{éb}} = 230^{\circ}\text{C}$ à 1 atm
Darocure 4265	2-hydroxyle-2-méthyle-1-phényle-1-propanone-2,4,6-triméthylbenzoylediphényle-phosphinoxide	Très visqueux ; jaune
Irgacure 369	2-benzyle-2-diméthylamino-1-(4-morpholinophényle)-butanone-1	Solide ; $T_m = 110-114^{\circ}\text{C}$
Irgacure 907	2-méthyle-1-[4-(méthylethio)phényle]-2-morpholinopropanone-1	Solide ; $T_m = 70-75^{\circ}\text{C}$

Ces molécules vont subir, sous rayonnements UV, une rupture de la liaison adjacente au groupe carbonyle (clivage α).

Lors de leurs incorporations dans un polymère, le processus de photosensibilisation se décompose en trois étapes :

- Absorption des photons, suite aux rayonnements UV, par le photosensibilisateur ;
- Transfert de l'énergie du photosensibilisateur au polymère ;
- Réaction photochimique du polymère (dimérisation, polymérisation...).

3.5.2.1. Absorptions des photosensibilisateurs:

Avant d'introduire ces molécules dans les couches de polymères, il est nécessaire de connaître leurs absorptions afin de sélectionner la lampe UV la plus adaptée.

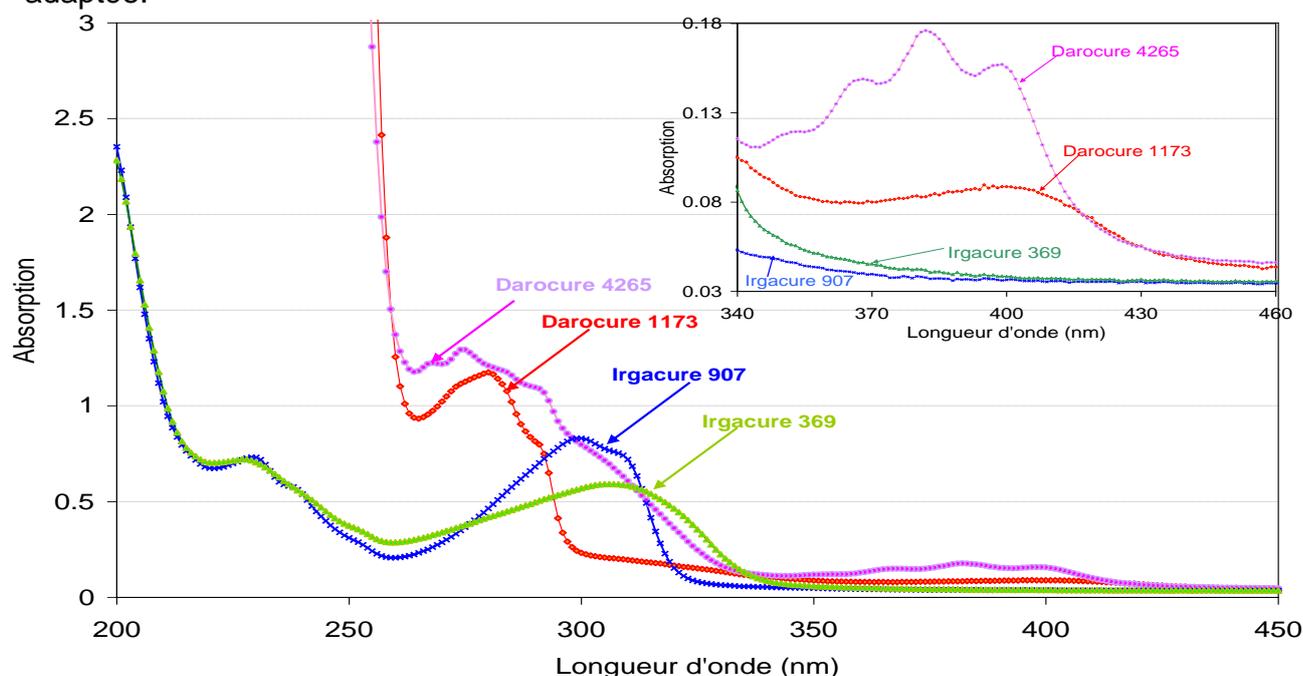


Figure 71 : Spectres d'absorption des différents photosensibilisateurs utilisés

Pour ce faire, ces molécules sont diluées dans un solvant inerte, comme l'hexane, et sont analysées, dans une cuve de 5 mm, au spectromètre UV. Les absorptions de ces différents photosensibilisateurs sont présentées sur la Figure 71.

Les Darocures 1173 et 4265 présentent de forts coefficients d'absorption à respectivement 280 et 275 nm. Il est à noter également que ces composés absorbent entre 360 et 400 nm, ce qui présente un avantage certain puisque les lampes UV présentent des raies d'émission intenses dans ce même domaine. Les Irgacures 369 et 907 sont de couleur jaune et ils absorbent, respectivement, à 305 et à 300 nm.

Avant d'introduire ces molécules dans le PVCi, leur impact sur l'indice de réfraction du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été évalué, avant et après irradiation UV. Ce polymère a été choisi comme référence puisque celui-ci, seul, est insensible aux rayonnements UV émises par la lampe 2.

3.5.2.2. Introduction de photosensibilisateurs dans le PMMA :

Afin de réaliser des couches de PMMA, ce dernier est mis en solution dans le TCE à 300 g/L. Les mesures d'indice de ces couches, contenant différents pourcentages de Darocure 1173 et 4265, ont montré qu'une partie de ces agents s'évapore lors d'un recuit à 130°C, pendant 30 min. Ainsi, ce traitement thermique a été modifié et ces couches ont donc été recuites à 70°C, pendant 15 minutes. Les mesures d'indice de ces couches, avant irradiation UV, ont révélé que l'indice de réfraction augmentait, avec le pourcentage en photosensibilisateur, dans le rouge ($\lambda = 633 \text{ nm}$) et dans le proche infrarouge ($\lambda = 1300, \text{ et } 1550 \text{ nm}$).

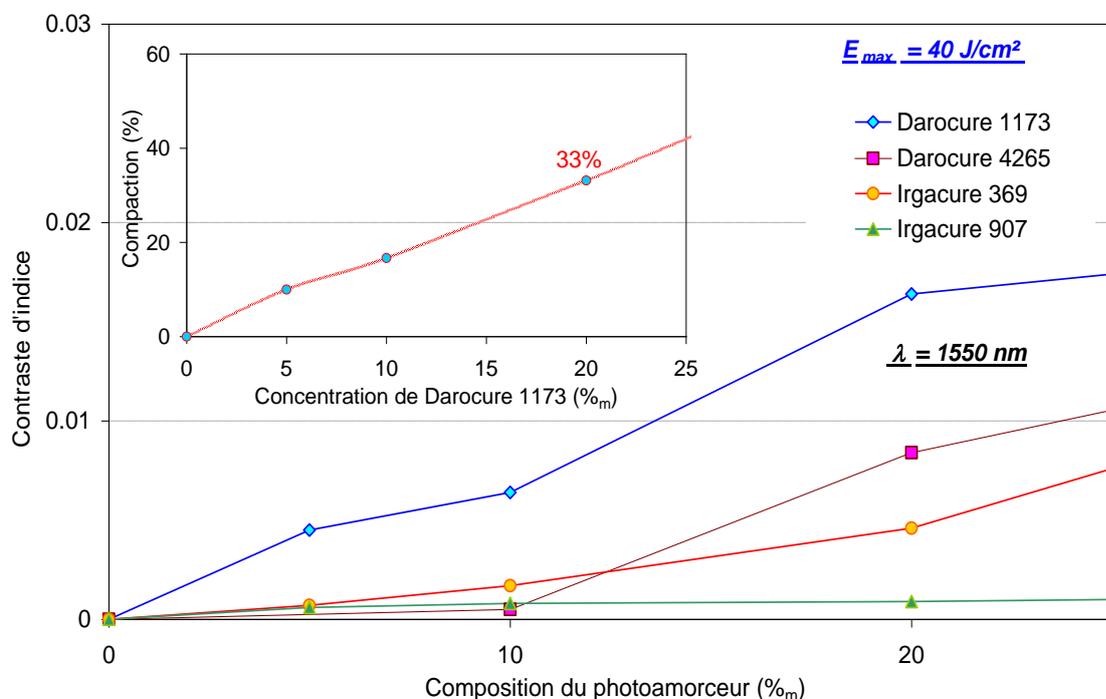


Figure 72 : Variation positive de l'indice de réfraction, après 40 J/cm^2 , dans des films de PMMA ($e = 5 \mu\text{m}$) contenant divers photosensibilisateurs

L'exposition de ces couches, sous la lampe 2, a dévoilé également que leurs indices de réfraction augmentent avec l'énergie d'irradiation. Le graphique présenté sur la Figure 72, illustre le contraste photoinduit ($\Delta n = n_f - n_i$), à 1550 nm, dans ces couches, en fonction de la concentration en photosensibilisateur incorporé (Darocure 1173, et 4265 ; Irgacure 369 et 907). A concentration égale, c'est le Darocure 1173 qui présente le contraste le plus élevé. Il est, également, à noter, que dans les divers films, le contraste devient important ($\Delta n > 10^{-2}$) uniquement après l'introduction d'un pourcentage très élevé du photosensibilisateur. Par exemple, après 40 J/cm², avec une concentration de 20%_m, le Darocure 1173 présente un contraste de $1,64 \times 10^{-2}$, alors qu'il n'est que de $4,6 \times 10^{-3}$, pour l'Irgacure 369.

Il est intéressant d'ajouter, que cette augmentation d'indice de réfraction est provoquée par la forte compaction. En effet, cette densification s'accroît avec la concentration en molécules photosensibles pour atteindre 33%, par exemple, dans le cas de Darocure 1173, incorporé à 20%_m.

Ces résultats d'augmentation d'indice et de forte compaction, dans les couches du PMMA contenant ces différents photosensibilisateurs (Darocures et Irgacures), ne sont pas très encourageants pour des applications avec le PVCi. En effet, sous UV, l'indice du PVCi seul diminue. L'introduction de ces agents aurait soit un effet antagoniste soit synergique sur l'indice de réfraction.

Cependant, dans la littérature, plusieurs travaux ont montré l'efficacité de la présence de photosensibilisateurs, dans le PVCi, mais, aucun n'a étudié la variation d'indice photoinduite, après leurs incorporations [169] - [172]. En effet, ces études ne confirment que leurs aptitudes (groupe II) à multiplier la photosensibilité du PVCi.

Dans le but d'évaluer l'impact d'un de ces photosensibilisateurs, par exemple, le Darocure 1173, sur l'indice du PVCi, la cinétique de photoblanchiment, ainsi que la variation d'indice des couches composées du PVCi et du Darocure 1173, a été suivie.

3.5.2.3. Introduction de photosensibilisateur dans le PVCi :

Le PVCi, dissous dans le TCE à 230 g/L, est mélangé au Darocure 1173, et déposé par centrifugation. Ces couches sont ensuite recuites à 70°C, pendant 15 minutes. Dans cette étude, le pourcentage de Darocure varie de 1 à 10%_m. Cependant, il est à noter qu'au-delà de 10%_m, le mélange devient incompatible.

L'analyse des spectres d'absorption des films de PVCi, contenant le Darocure 1173 (Figure 73), dans la région de l'UV, a montré que la bande d'absorption du PVCi s'aplatit avec l'augmentation de la concentration de cet agent, et cela, avant exposition UV.

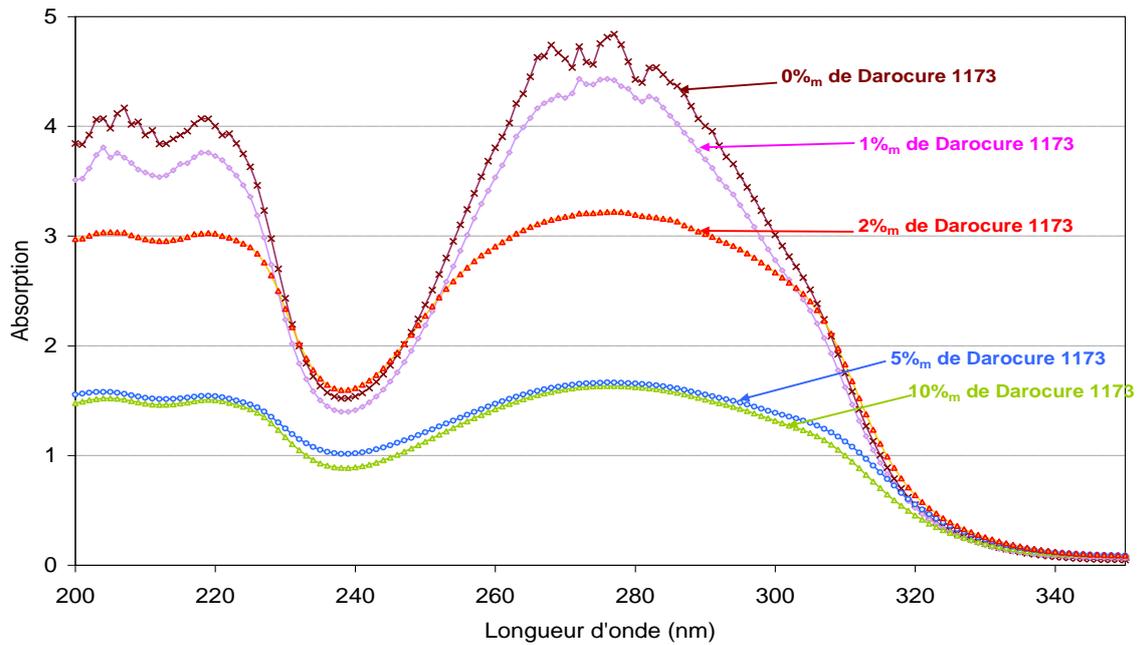


Figure 73 : Absorptions des films de PVCi ($e = 0,5 \mu\text{m}$) contenant divers pourcentages (en masse) de Darocure 1173, avant irradiation UV

Cet effet hypochrome de la bande d'absorption, pourrait être expliqué par la présence d'interactions de Van Der Waals entre le groupe hydroxyle du Darocure 1173 et les doublets libres des atomes d'oxygène du PVCi. Ce mécanisme va inévitablement avoir des effets néfastes sur le contraste photoinduit.

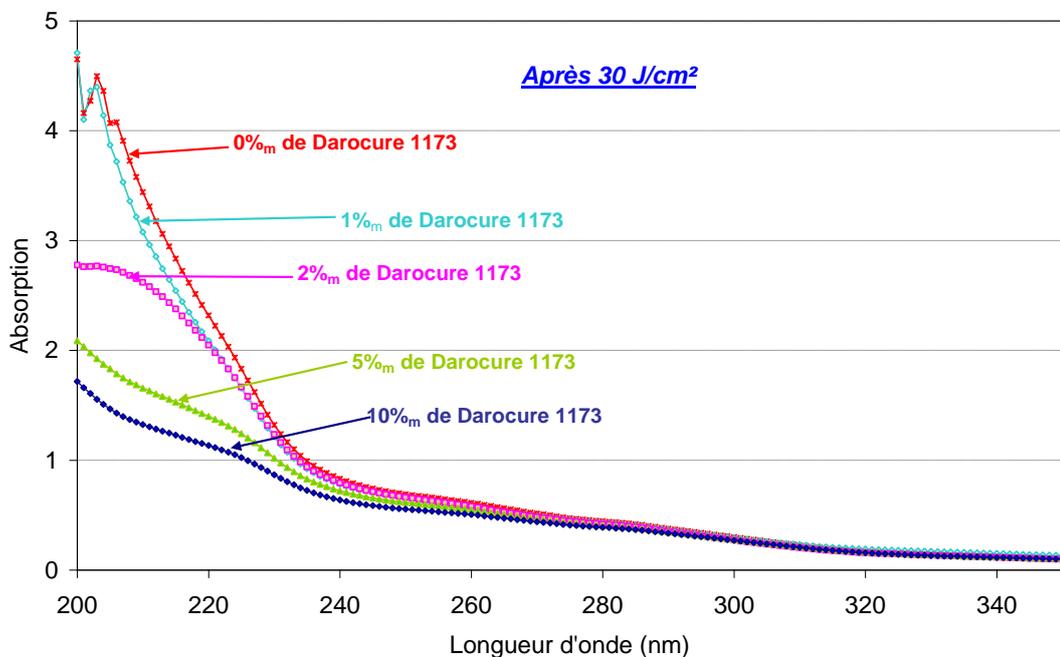


Figure 74 : Spectres d'absorption des films de PVCi contenant différents pourcentages massiques de Darocure 1173, après insolation UV

Sous exposition UV, ces bandes d'absorption, centrées autour de 275 nm, vont s'écraser et se déplacer de près de 80 nm, vers les basses longueurs d'onde (Figure 74), suite à une insolation UV de 30 J/cm². Il est à noter qu'en-dessous de 220 nm, l'absorption des composés renfermant des concentrations de Darocure supérieures à 2%_m est plus faible que celles observées dans les films PVCi seuls, ainsi que ceux contenant 1%_m de Darocure. Cette baisse conforte donc l'hypothèse émise précédemment à propos de la réaction chimique entre les groupes hydroxyles des molécules photoréactives et le groupe carbonyle du PVCi.

En effet, après insolation UV, l'absorption du PVCi, en-dessous de 210 nm, correspond à celles des groupes phényles et carbonyles. En introduisant le photosensibilisateur, dans le PVCi, si une interaction se produit entre le carbonyle et l'hydroxyle du Darocure, il en résulterait une formation de liaisons de type -C-O-H, sur le groupe latéral du polymère. Cette réaction pourrait expliquer la diminution de l'absorption, en-dessous de 210 nm. Cependant, aucune analyse (IR-TF) n'a pu être réalisée afin de confirmer la transformation du groupe carbonyle en groupe hydroxyle.

Afin de vérifier les effets néfastes de l'introduction de Darocure dans le PVCi, sur le contraste d'indice photoinduit, une seconde étude a été menée. Les mesures d'indice de ces composés, avant exposition UV, ont démontré que l'indice de réfraction diminue avec l'augmentation de la concentration du Darocure.

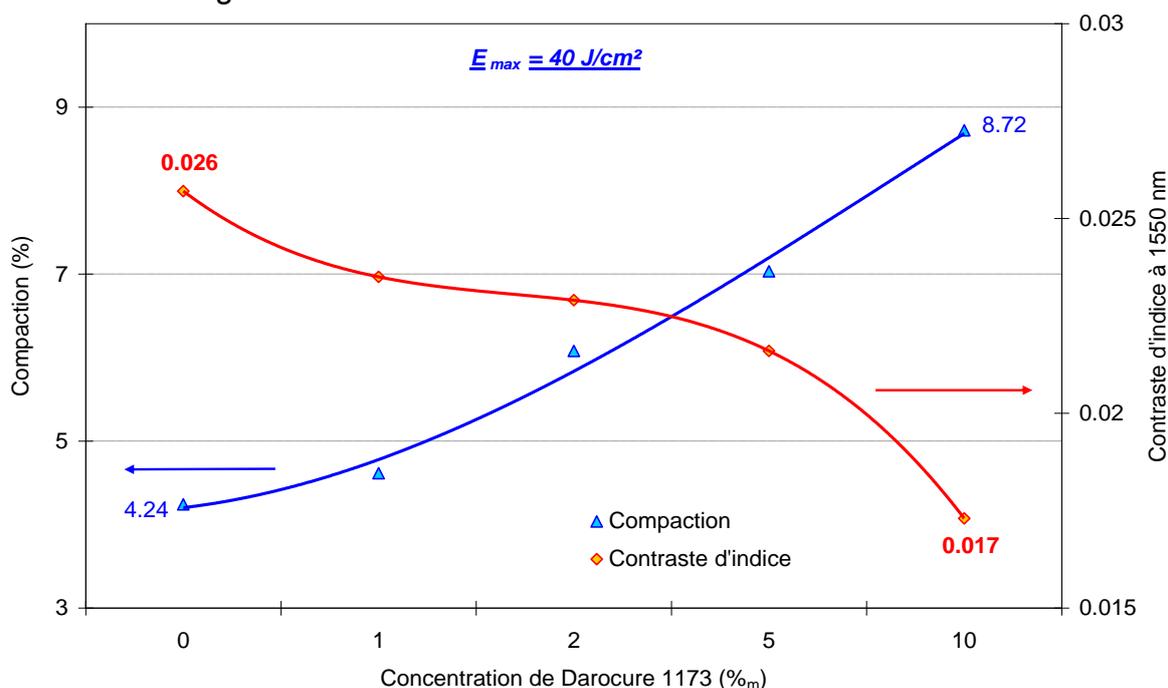


Figure 75 : Contraste d'indice photoinduit, à 1550 nm, et compaction des films de PVCi ($e = 5 \mu\text{m}$) contenant diverses concentrations de Darocure 1173, après 40 J/cm²

Cette baisse d'indice trouve son origine dans la diminution de l'absorption électronique du matériau, autour de 275 nm, lors de l'introduction de cette molécule photosensible à des concentrations élevées, mais aussi à la valeur faible de l'indice du Darocure 1173 ($n \approx 1,53$). Après 40J/cm², le contraste photoinduit dans ces mélanges, à 1550 nm, diminue quand le pourcentage du Darocure augmente (Figure 75). Par exemple, dans le cas d'un film de PVCi seul, il est de $2,57 \times 10^{-2}$ alors que pour le composé PVCi-Darocure à 10%_m, il n'est que de $1,73 \times 10^{-2}$. Cette diminution du

contraste d'indice s'accompagne également d'une forte densification du matériau qui peut atteindre près de 9%, pour une concentration en Darocure de 10%_m.

3.6. Conclusions et perspectives :

Dans le but de réaliser des guides monomodes, par photoinscription, dans le poly(vinylcinnamate), la variation photoinduite de son indice de réfraction, sous exposition UV, a été étudiée, aux longueurs d'onde des télécoms optiques. Pour ce faire, sa photosensibilité a été analysée, afin d'établir des relations entre les modifications de structure chimique et la variation de son indice de réfraction, loin de sa bande d'absorption électronique. Aussi, en vue d'optimiser le contraste photoinduit dans ce polymère, l'étude de la plage UV, responsable de la photo-excitation de ses chromophores, sans formation de réactions parasites, a été approfondie.

Le suivi de la cinétique du photoblanchiment de la bande d'absorption du PVCi, après insolation UV, a montré que celle-ci subit un effet hypsochrome. Ce phénomène peut être expliqué par la perte de conjugaison électronique de type π , sur le groupe latéral du PVCi, après exposition aux UV, produisant inévitablement une diminution de sa réfraction molaire et de son indice de réfraction. Ainsi, le contraste photoinduit vaut $7,6 \times 10^{-3}$ à 1550 nm, dans une couche de 5,5 μm d'épaisseur.

L'insolation du PVCi avec des lampes UV possédant de larges spectres d'émission a généré la création de réactions parasites au photoblanchiment. L'analyse de ces phénomènes antagonistes à la diminution de son indice de réfraction, a révélé l'endommagement de la couche de polymère, par les UV profonds ($\lambda \in [240-300 \text{ nm}]$), qui se manifeste par la création d'espèces colorées. Le second phénomène parasite est la compaction de la couche de polymère, au cours de l'insolation UV. En effet, la réticulation des chaînes polymères densifie la couche provoquant ainsi une augmentation de l'indice de réfraction du matériau.

Afin d'optimiser le contraste photoinduit et minimiser toutes réactions parasites, une étude de la plage UV la plus efficace, sur la photoexcitation du groupe cinnamoylé, a été mise au point. Celle-ci a révélé que la raie à 300 nm n'est pas vraiment indispensable pour accroître le contraste d'indice. En effet, malgré le fort coefficient d'absorption du PVCi à 300 nm, la raie émise par la lampe UV à cette longueur d'onde induit un effet hyperchrome dans le bleu minimisant ainsi le contraste photoinduit. Cette étude a démontré également que la plage spectrale la plus efficace, pour maximiser le contraste à 3×10^{-2} et minimiser les réactions antagonistes, débute à 312 nm et s'étend jusqu'à 322 nm. Cependant, les faibles coefficients d'absorption, dans cette région, nécessitent de longues expositions des couches PVCi aux UV.

Ces travaux se poursuivent vers l'introduction de molécules photo-réactives (photosensibilisateurs du groupe II), en proportion égale avec le groupement cinnamoylé, afin de limiter la réticulation, minimisant ainsi les phénomènes de compaction des films PVCi, après exposition aux UV.

Par ailleurs, d'autres études s'orientent vers la synthèse de polymères intrinsèquement photosensibles, comportant le groupe cinnamoylé et un squelette de chaîne polymère plus rigide, en introduisant par exemple des groupements fluorés. Ces derniers auront pour effets d'élever la température de transition vitreuse ($T_g > 100^\circ\text{C}$) et d'améliorer ainsi les propriétés mécaniques des couches polymères.

4. PHOTOINSCRIPTION DE GUIDES OPTIQUES EN POLY(VINYLCINNAMATE) (PVCi)

4.1. Introduction :

Après l'étude approfondie de la photosensibilité du PVCi, afin d'optimiser le contraste photoinduit, ce chapitre va présenter les structures guidantes réalisées en poly(vinylcinnamate), par photoinscription.

Après avoir expliqué le procédé de photoinscription de guides optiques, dans le poly(vinylcinnamate), les différents matériaux retenus pour la fabrication de guides monomodes, ainsi que leurs propriétés optiques résultantes seront présentés.

4.2. Technologie utilisée pour la réalisation de guides optiques en PVCi :

Le principe de photoinscription repose sur la création d'une variation d'indice photoinduite, par irradiation UV, dans un film polymère photosensible. Ici, par rapport aux techniques classiques de guides en « ridge », les étapes de photolithographie et de gravure RIE (Reactive Ion Etching) ne sont plus nécessaires. Le procédé de photoinscription de guides planaires, en polymère, est illustré à la Figure 76 et comporte trois principales étapes :

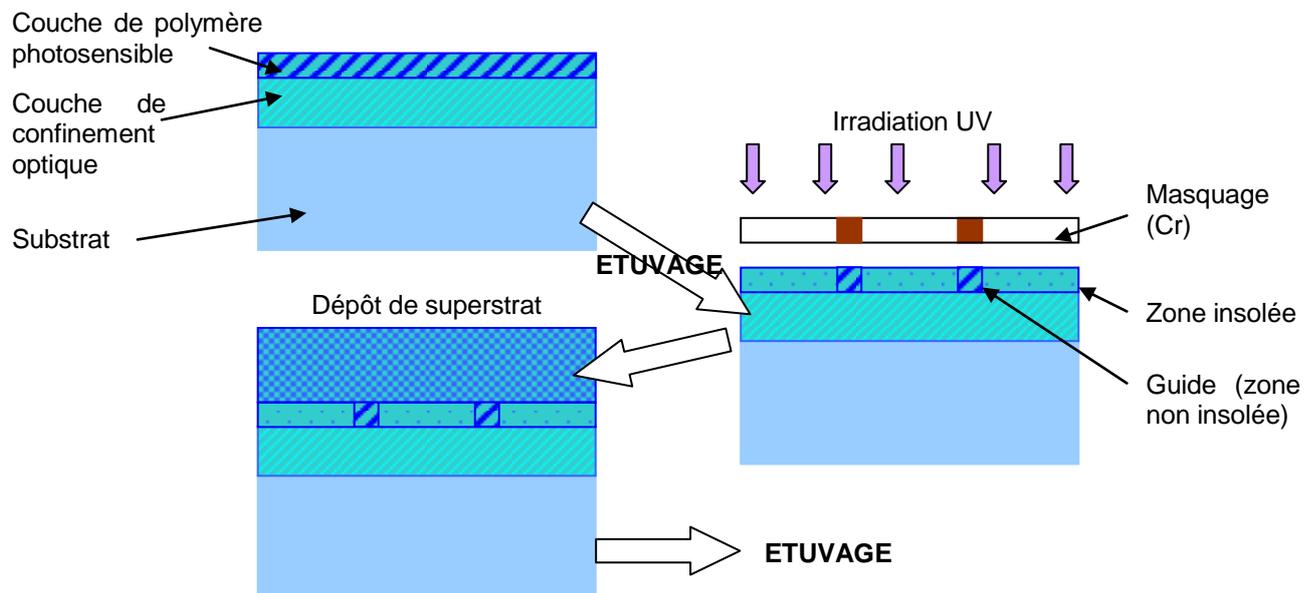


Figure 76 : Principe de la technique de photoinscription de guides optiques, en polymères photosensibles

La première étape consiste à étaler, à la tournette, les différentes couches de polymères. La première est une couche de confinement optique. Le choix du matériau la constituant dépend de plusieurs paramètres, comme les propriétés mécaniques et thermiques, l'adhérence, l'indice de réfraction, la compatibilité chimique ainsi que la sensibilité aux UV. Puis, au-dessus, une couche de polymère photosensible, ici, le poly(vinylcinnamate), est déposée.

La seconde étape, de ce procédé, consiste à irradier avec une lampe UV à travers un masque. Les paramètres qui influent directement sur cette qualité d'exécution sont : la nature de l'atmosphère de travail (air, vide, azote...), le temps et l'énergie d'insolation. La source lumineuse (UV) doit être stable dans le temps et dans l'espace.

Le masque est une plaquette de quartz comportant un marquage en chrome (Cr) représentant le motif à transférer sur le polymère photosensible. Suivant la nature du polymère étudié, ce masque peut être négatif ou positif. Plusieurs masques ont été utilisés. Un exemple est présenté à la Figure 77, où les motifs sont composés de guides droits, de coupleurs directionnels, mais aussi de guides courbes de différentes largeurs, chaque ligne étant espacée de 500 μm . Ce masque a été modélisé, en interne, sur BPM (Beam Propagated Method).

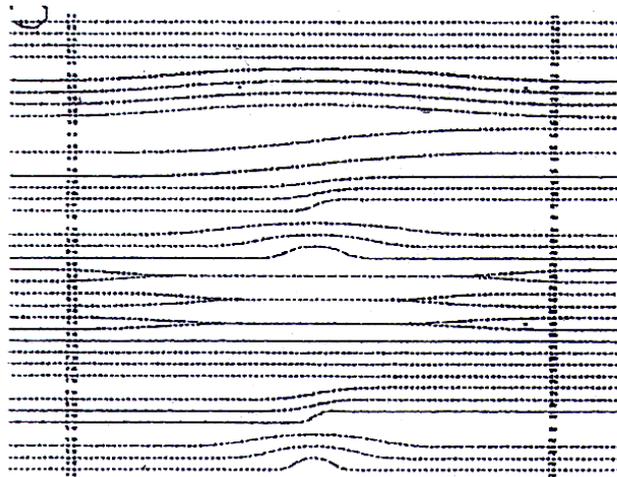


Figure 77 : Exemple de masque utilisé pour la photoinscription de guides optiques en PVCi

La troisième et dernière étape de ce procédé consiste à déposer une troisième couche, nommée superstrat, sur les guides photoinscrits. Cette gaine est choisie de telle façon qu'elle soit réticulable à faible température. Ici, il s'agit de déposer un film polymère (ou autre), d'indice plus faible que celui du cœur, de façon à protéger les guides et à adapter la différence d'indice entre le cœur, la gaine inférieure et la gaine supérieure, pour que la lumière (onde électromagnétique) injectée, dans le guide, se propage de la façon voulue.

Les dépôts de différentes couches, ainsi que le processus de photoinscription, ont été réalisés en salle blanche (classe 100) afin de minimiser les imperfections dans les futurs guides.

Il a été démontré, dans le chapitre précédent, que le contraste d'indice, dans le PVCi, pouvait atteindre 0,03, à 1550 nm, entre zones irradiées et non irradiées, pour des épaisseurs compatibles avec le guidage monomode aux longueurs d'onde des

télécommunications optiques. Ces résultats montrent la faisabilité de photoincrire des guides optiques dans ce polymère. Un exemple est exposé à la Figure 78.

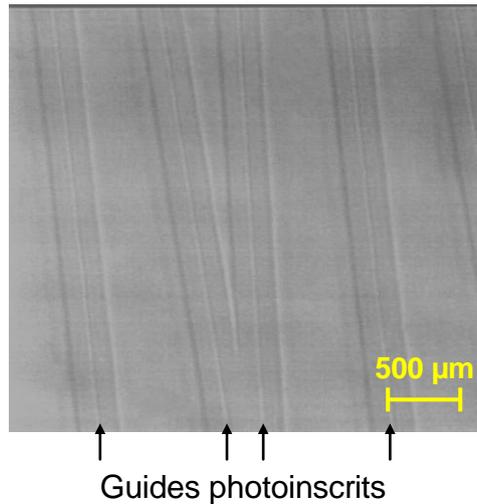


Figure 78 : Vue au microscope de guides photoinscrits (flèches), sur des sections de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, dans un film de PVCi

4.3. Structures des guides optiques :

Le choix des substrats planaires, afin de réaliser des couches guidantes, dépend de la technique de caractérisation. Par exemple, pour la caractérisation de films PVCi, par couplage par prisme, un substrat d'indice inférieur au cœur, comme le verre, est indispensable. En effet, l'utilisation d'un substrat de silicium d'indice 3,4 supérieur à celui du PVCi (le cœur), produit une fuite de la lumière injectée dans le silicium. Cependant, pour l'injection de la lumière, par la tranche, le clivage de l'échantillon est indispensable. Dans ce cas là, des substrats de silicium, sur lesquels sont déposées d'épaisses couches tampons inférieures, sont nécessaires.

4.3.1. Couche tampon inférieure :

Le choix de celle-ci dépend de plusieurs paramètres, à savoir, l'indice de réfraction, la sensibilité aux UV et/ou à la température, ainsi que l'adhérence. Le matériau choisi, pour cette application, doit être insoluble dans les solvants courants.

Ainsi deux structures différentes ont été réalisées :

- Une structure tout polymère, où la couche tampon inférieure est constituée de PVCi irradié, à saturation, avec un indice de 1,5575, à 1550 nm. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$. Cette dernière est obtenue par dépôt de deux couches de $5 \mu\text{m}$, à partir d'une solution de PVCi dans le 1,1,2-trichloroéthane à 230 g/L, filtrée à $0,2 \mu\text{m}$. Les paramètres de dépôt par centrifugation sont :
 - Temps de pause avant la mise en rotation = 3 s ;
 - Accélération = 1000 tr/min^2 ;
 - Vitesse = 1000 tr/min ;
 - Temps de rotation = 60 s.

- Une structure verre/polymère, où la couche tampon inférieure, cette fois-ci, est composée de silice, de 13 μm d'épaisseur, et d'indice 1,47, à 1550 nm. Ces substrats de silicium, avec des dépôts de silice, sont fournis par Végatech.

4.3.2. Couche guidante :

Elle est constituée de zones de PVCi non insolées (Figure 79). Cette couche a un indice de 1,5865, à 1550 nm. L'épaisseur du cœur varie de 3 à 6 μm avec les paramètres de dépôt décrits ci-dessous :

- Temps de pause avant la mise en rotation = 3 s ;
- Accélération = 1000 tr/min² ;
- Vitesses de rotation qui varient de 800 à 2000 tr/min ;
- Temps de rotation = 60 s.

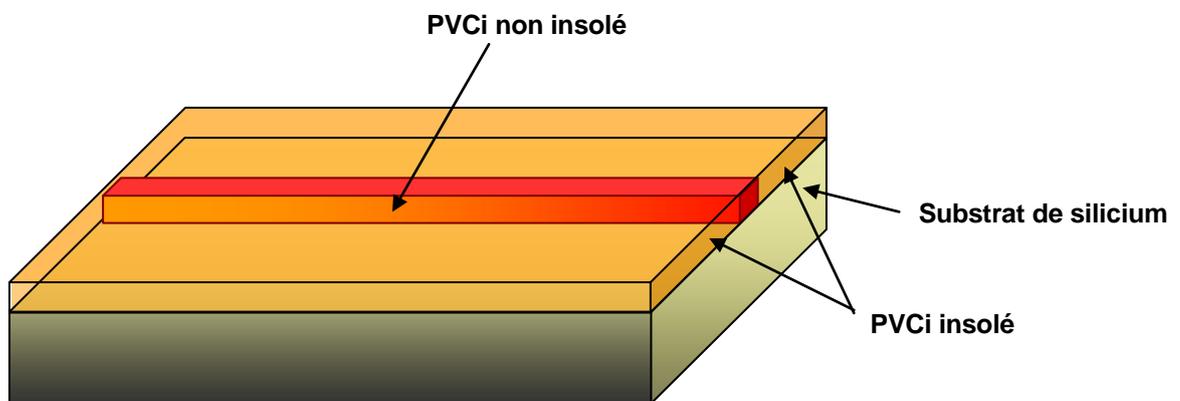


Figure 79 : Représentation schématique d'un guide photoinscrit en PVCi

Des photographies, prises au microscope, de guides photoinscrits dans le poly(vinylcinnamate) sont présentées à la Figure 80. Ces guides sont constitués :

- d'une couche, de 10 μm , de PVCi complètement insolée, constituant la gaine inférieure ;
- d'une couche de PVCi, de 5 μm d'épaisseur, partiellement irradiée à travers le masque.

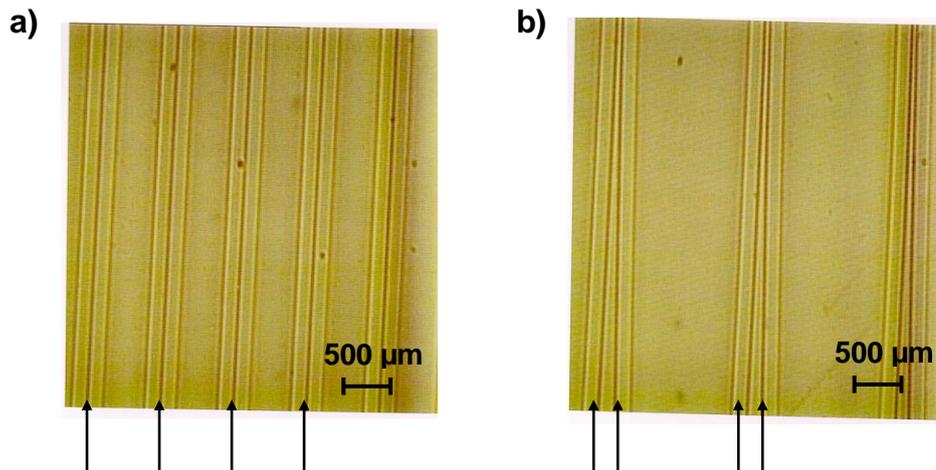


Figure 80 : Photographies de guides photoinscrits en PVCi, non revêtus. a) : guides droits de section $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ et b) : coupleurs directionnels de section $5 \times 5 \mu\text{m}^2$

4.3.3. Couche tampon supérieure :

Le superstrat est choisi de telle façon que son indice soit inférieur à celui du cœur. Cette couche, qui doit adhérer parfaitement sur les guides, doit réticuler à basse température, et ne pas être photosensible aux UV.

4.3.3.1. Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) :

Le premier choix de couche de revêtement des guides PVCi, s'est orienté vers le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), d'indice de réfraction 1,4831, à 1550 nm. Le PMMA est mis en solution dans le 1,1,2-trichloroéthane à 300 g/L, filtré à $0,2 \mu\text{m}$. Les paramètres de dépôt, de cette couche sont similaires à ceux du PVCi, afin d'obtenir des épaisseurs de l'ordre de $8 \mu\text{m}$:

- Temps de pause avant la mise en rotation = 3 s ;
- Accélération = $1000 \text{ tr}/\text{min}^2$;
- Vitesse = $1000 \text{ tr}/\text{min}$;
- Temps de rotation = 60 s ;
- Recuit à 110°C pendant 30 min.

Après les premiers essais avec le PMMA, comme superstrat, il s'est avéré que ce dernier n'adhérait pas parfaitement sur les guides photoinscrits. La Figure 81-a présente une vue au microscope de guides PVCi, après dépôt de PMMA. Il est à noter que les parties non insolées (les guides, et les « entre-guides » hors gaines appelé plus communément « faux guides ») ne sont pas homogènes. Les guides présentent des dentelures. En effet, l'agrandissement de ces zones (Figure 81-b) montre l'existence de défauts en forme de « vermicelles » ou de craquelures dans le PMMA, sur les zones de PVCi non insolées.

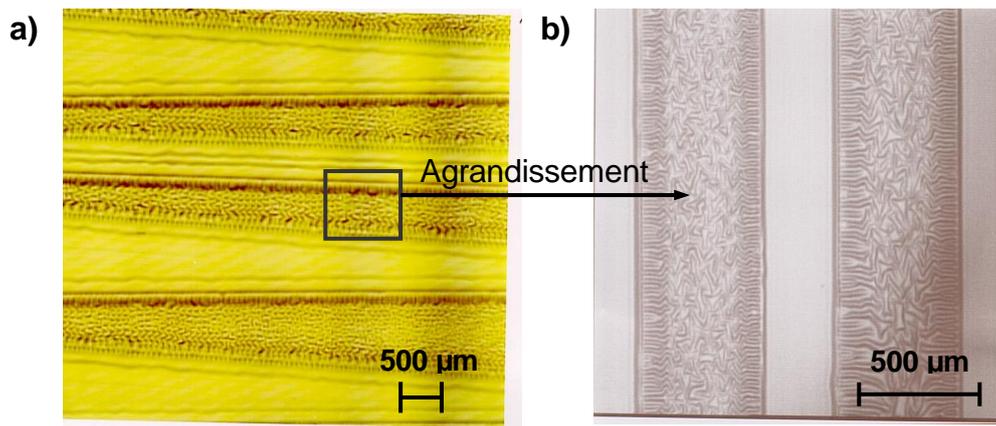


Figure 81 : Photographies de guides photoinscrits en PVCi, avec une couche de revêtement en PMMA ; a) vue générale des guides photoinscrits, après dépôt de PMMA et b) grossissement de la région comportant les « faux guides »

Afin de comprendre cette incompatibilité, entre PVCi non insolé et PMMA, une étude complémentaire a été réalisée sur les différents paramètres pouvant influencer l'adhérence. Les effets de solvants, de temps de pause avant rotation, et des traitements thermiques des couches de PMMA sont des exemples de facteurs étudiés. Toutefois, ces différents tests n'avaient aucun effet sur le phénomène de « vermicelles » observé, après dépôt du PMMA sur les guides PVCi.

Une seconde étude, menée en parallèle, sur le dépôt de ces mêmes solutions de PMMA, sur des couches de PVCi (irradiées ou non) a été réalisée. Le Tableau 22 présente les résultats de ces travaux et révèle qu'après dépôt du PMMA, sur des couches PVCi non irradiées et entièrement irradiées, la surface des films PVCi reste homogène.

Tableau 22 : Influence de la nature de la couche inférieure sur l'adhérence du superstrat

Couche inférieure au superstrat	Remarques	
Dépôt de PMMA/TCE à 300 g/L sur différentes couches de PVCi (V= 10 ³ tr/min ; t _p = 3 s ; 60 s ; recuit à 110°C et refroidissement à T _{amb})	<u>Couche de PVCi non irradiée</u>	<u>Surface homogène</u>
	<u>Couche de PVCi entièrement irradiée</u>	<u>Surface homogène</u>
	<u>Guides</u> : parties de PVCi non insolées (cœur) + parties de PVCi insolées (gaine)	<u>Guides en dentelles</u> Craquelures sur les faux guides

Ces résultats ont mis en avant que ces « vermicelles » observés sur les guides PVCi, après dépôt du PMMA, étaient probablement dus à une différence d'épaisseur entre les parties irradiées et non irradiées du PVCi, mais aussi au changement des propriétés mécaniques des films, après exposition aux UV. Ce phénomène est très dommageable, puisque lors des dépôts du superstrat, des hétérogénéités d'épaisseur se créent, pouvant induire des problèmes d'adhérence.

4.3.3.2. Polymères vinyliques et autres :

Des études, avec divers polymères d'indices faibles, solubles dans des mauvais solvants de PVCi, ont été menées. Deux possibilités ont été envisagées, soit :

- d'employer ces polymères comme couche intercalaire entre le PMMA et les guides PVCi ;
- de trouver un superstrat présentant les mêmes caractéristiques optiques que le PMMA, mais avec des propriétés adhésives supérieures.

A Couche protectrice :

Divers matériaux ont été employés, comme couche écran, entre le PMMA et les guides PVCi afin d'améliorer l'adhérence. Le Tableau 23 présente les propriétés de ces différents polymères, déposés sur les guides PVCi, avant dépôt du PMMA.

Tableau 23 : Liste de polymères utilisés comme couche écran, entre le PMMA et les guides PVCi

Polymère	Indice de réfraction ($\lambda = 1550 \text{ nm}$)	Épaisseur (μm)	Paramètres de dépôt
Téflon® AF ^(*)	1,31	0,23	TAF à 1%; 10 ³ tr/min; 60 s; 100°C/30 min
Poly(alcoolvinylique) (PVA)	1,53	0,22	PVA/eau à 10 g/L 10 ³ tr/min, 60 s; 100°C/30 min
Poly(vinylpyrrolidone) (PVP)	1,5	0,21	PVP/éthanol à 10 g/L 10 ³ tr/min; 60 s; 100°C/30 min

(*) : Téflon® AF est un polymère fluoré amorphe commercialisé en solution dans un solvant perfluoré à 1 et 18%.

Il est intéressant de noter que les dépôts du Téflon® (TAF), sur les guides PVCi, n'altèrent pas l'état de surface de ces derniers. Cependant, l'étalement du PMMA sur le TAF est impossible, du fait des différences d'énergie de surface.

Les observations, sous microscope, des guides, après dépôt de polyvinylpyrrolidone, ont également montré que ce polymère même en couche très mince n'est pas compatible avec le PVCi. En effet, le phénomène de craquelures a été également observé, dans le cas du PVP.

Toutefois, il est intéressant de signaler que, après dépôt de polyvinylalcool en couche écran, sur les guides, la surface reste homogène, malheureusement les craquelures apparaissent une fois le dépôt du PMMA réalisé.

B Couche superstrat :

Afin de contrôler le contraste d'indice vertical, entre le cœur (PVCi) et le superstrat, quelques polymères possédant des indices faibles ont été étudiés. Le Tableau 24 présente les propriétés de ces polymères, ainsi que leurs paramètres de dépôt.

Tableau 24 : Polymères superstrats utilisés pour revêtir les guides en PVCi

Polymère	Indice de réfraction ($\lambda = 1550 \text{ nm}$)	Épaisseur (μm)	Paramètres de dépôt
Téflon [®] AF (TAF)	1,31	10,85	TAF à 18% $5 \times 10^3 \text{ tr/min}$; 60 s ; $100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$
Polyvinylalcool (PVA)	1,53	6,65	PVA/eau à 200 g/L 10^3 tr/min ; 60 s ; $100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$
Polyvinylpyrrolidone (PVP)	1,5	7,4	PVP/éthanol à 200 g/L 10^3 tr/min ; 60 s ; $100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$
PVAMA (*)	1,4	8,34	PVAMA/éthanol à 25% 10^3 tr/min ; 60 s ; $100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$
Poly (CIS-co-MATRIFE) 80-20% (**)	1,55	4,5	Poly(CIS-MATRIFE)/TCE à 200 g/L ; 10^3 tr/min ; 60 s ; $100^\circ\text{C}/30 \text{ min}$

(*) : PVAMA est le poly(vinylacétate-co-butylmaléate-co-isobornylacrylate) livré en solution à 50% dans l'éthanol ;

(**) : Poly(CIS-co-MATRIFE) est le poly(chlorostyrène-co-trifluoroéthylméthacrylate) à 80-20%.

La visualisation au microscope, des échantillons constitués de Téflon[®] AF ou de polyvinylpyrrolidone, a révélé le même phénomène de craquelures sur les guides PVCi.

Cependant, il est à signaler que l'utilisation de PVA, ou PVAMA, permet la formation de superstrat homogène. La Figure 82 présentent les faces supérieures (superstrat) de guides PVCi, de section $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, après revêtement.

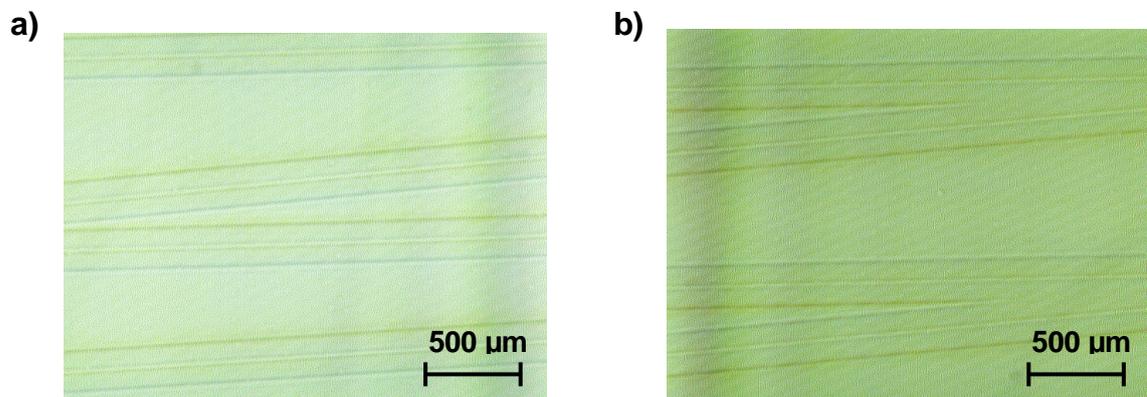


Figure 82 : Vue au microscope, après dépôt du superstrat, des guides photoinscits en PVCi (de section $5 \times 5 \mu\text{m}^2$) : a) superstrat = PVAMA et b) superstrat = PVA

En parallèle de ces études, des simulations numériques [173], sur la propagation optique, dans les guides PVCi, ont été réalisées. Elles ont révélées que le cœur doit être impérativement entouré de matériaux d'indices de réfraction identiques, afin d'obtenir une propagation homogène du mode dans le cœur des guides PVCi.

Suite aux incompatibilités constatées, aux cours de ces diverses études, les structures envisageables, dans le cadre de cette technologie, sont présentées à la Figure 83.

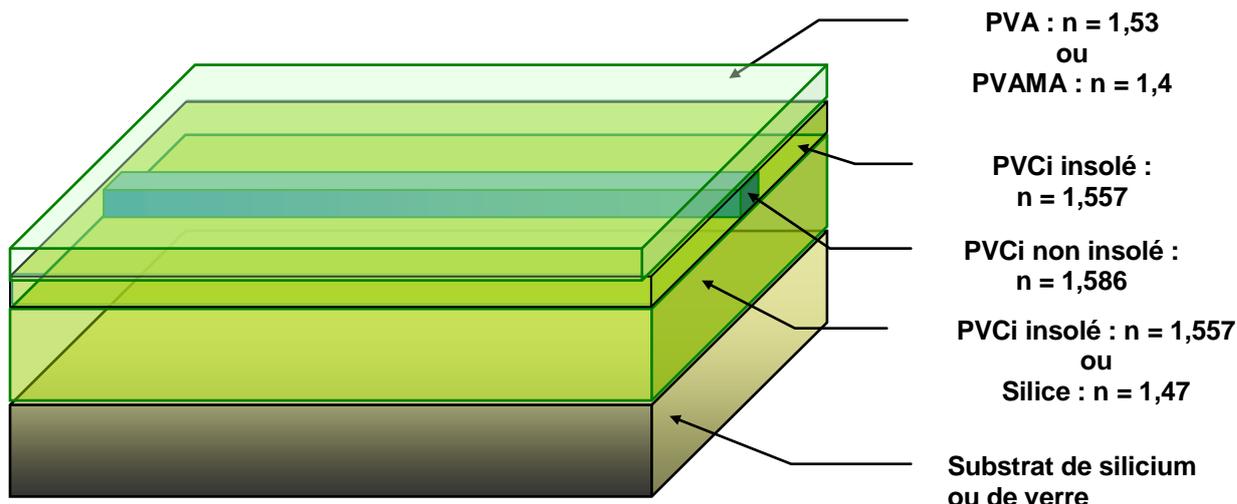


Figure 83 : Représentation schématique des structures guidantes, en PVCi, et de leur composition

Toutefois, il est important d'ajouter que les guides réalisés ne sont pas symétriques, puisqu'il existe un écart important entre l'indice de PVCi insolé (constituant la gaine), et les couches tampons inférieure et supérieure. Afin de les rendre symétriques, des tests avec le poly(chlorostyrène-co-trifluoroéthylméthacrylate), d'indice 1,55 à 1550 nm, ont été réalisés sur les guides PVCi. Ce polymère présente l'avantage d'avoir un indice proche de celui du PVCi insolé à saturation. La Figure 84 présente une photographie de guides, prise au microscope, après dépôt de ce copolymère.

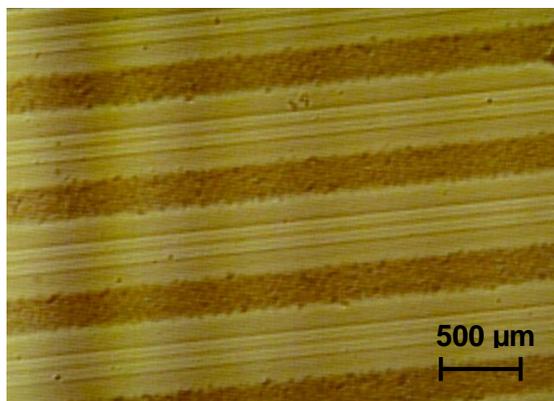


Figure 84 : Vue au microscope de guides (PVCi) de section $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, après dépôt du poly(CIS-co-MATRIFE) à 80-20%_m

Il est à signaler que, le même phénomène (craquelures et « vermicelles ») se produit sur les parties larges non irradiées du PVCi, quand elles sont revêtues de ce copolymère. Cependant, une différence subsiste par rapport au PMMA, puisqu'ici, les guides (zones plus étroites) recouverts par ce copolymère restent intacts, contrairement à ceux recouverts par du PMMA.

4.4. Préparation des structures guidantes pour caractérisations optiques :

Dans le cadre de la caractérisation optique des guides photoinscrits dans le PVCi, l'injection directe via une lentille convergente a été retenue. Cette technique requiert des faces d'entrées et de sorties de guides parfaitement propres et verticales, sinon l'injection dans les guides peut s'avérer très délicate, voire impossible (pertes élevées).

Effectuer un clivage (ou une découpe) est une étape obligatoire, dans le cas d'une injection par la tranche, puisqu'il permet éliminer les surépaisseurs existantes, en rebord du substrat (effets de bord), qui perturbent l'injection.

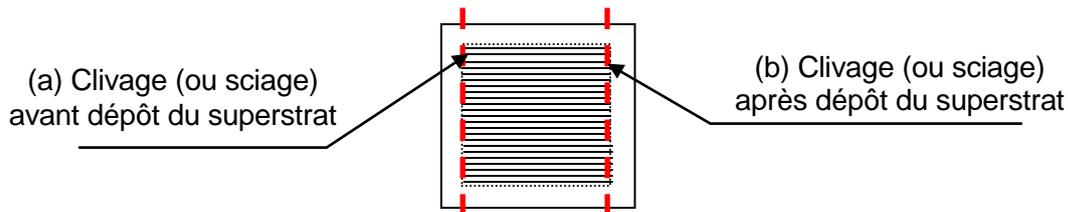


Figure 85 : Clivage d'un cadran des guides réalisés sur un substrat

Les deux techniques, clivage et sciage, sont concurrentes. Le clivage offre l'avantage d'être simple, mais pas toujours très précis. La zone d'amorce du clivage étant loin des guides, il persiste le risque d'ajouter des pertes de couplage supplémentaires, si l'axe de clivage n'est pas rigoureusement perpendiculaire aux motifs, ou si le point de clivage est mal positionné. Le sciage, plus précis (maîtrise de la perpendicularité de l'axe de sciage et de la position transverse de la scie), est néanmoins plus polluant puisqu'il s'effectue sous un jet d'eau continu. Et même, dans le cas où le superstrat est insoluble dans l'eau, le cycle de sciage étant très long, l'eau peut éventuellement décoller le cœur, de la couche tampon inférieure.

4.4.1. Sciage :

Le sciage (scie circulaire diamantée) a été utilisé pour découper des couches de structures guidantes déposées sur verre et sur silicium. Le sciage peut s'effectuer des deux côtés des substrats (face polymère et face dépolie du silicium) et à différentes vitesses.

Les résultats de cette étude ont révélé l'apparition de décollements et de déchirures du polymère, quelle que soit la nature du substrat. La Figure 86 présente le phénomène de décollement du polymère, suite au sciage du silicium. Les décollements des couches PVCi du substrat de silicium, et de verre, suite à la découpe, ont mis en évidence qu'il s'agissait bien d'une mauvaise adhérence des couches polymère sur les substrats.

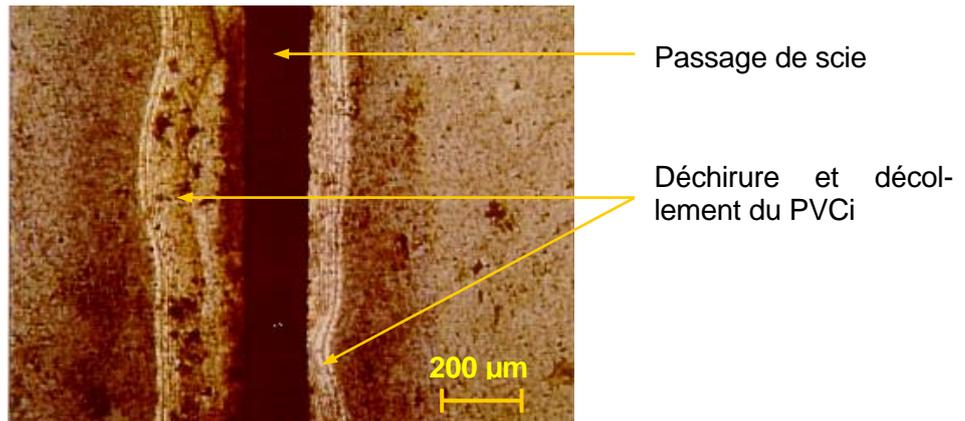


Figure 86 : Phénomène de décollement de la couche PVCi (vue de dessus), après sciage, face polymère, du silicium (caractéristiques du sciage : vitesse rotation = 2×10^4 tr/min et vitesse d'avance = 1 mm/min)

4.4.2. Clivage :

Dans un premier temps, le clivage a été testé sur des structures guidantes (tampon inférieur + cœur + superstrat), déposées sur des substrats de silicium de 3 pouces ($e = 380 \pm 20 \mu\text{m}$) et de 4 pouces ($e = 525 \pm 25 \mu\text{m}$). Le clivage d'une telle épaisseur, avec diverses couches de polymères est délicat, puisqu'il faut tout d'abord faire une entaille dans le silicium, sur la longueur de l'échantillon, à l'aide d'une pointe diamant, puis le casser manuellement. Très souvent, l'échantillon ne casse pas suivant l'axe de fragilisation, créé par la pointe diamant. Dans les cas extrêmes, l'échantillon peut même se briser en de nombreux morceaux, notamment dans le cas des substrats de 3 pouces.

Lorsque le clivage est opéré de manière convenable, des analyses de la tranche sont réalisées au microscope et révèlent, bien souvent, des faces d'entrée de très mauvaises qualités. Soit le matériau polymère s'étire (Figure 87), soit l'extrémité du guide présente une rugosité importante (Figure 88). Dans tous les cas, l'état de surface des faces d'entrées et de sorties des guides, ainsi réalisés, n'est pas suffisant pour permettre une injection de la lumière.

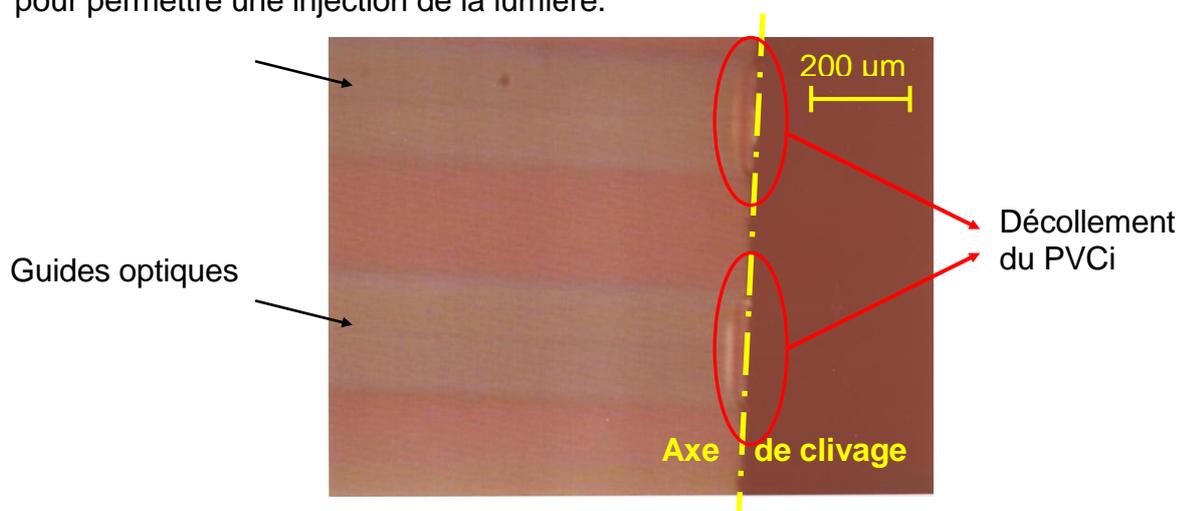


Figure 87 : Visualisation au microscope du décollement des guides, en face d'entrée, sur silicium, après clivage sur face dépolie

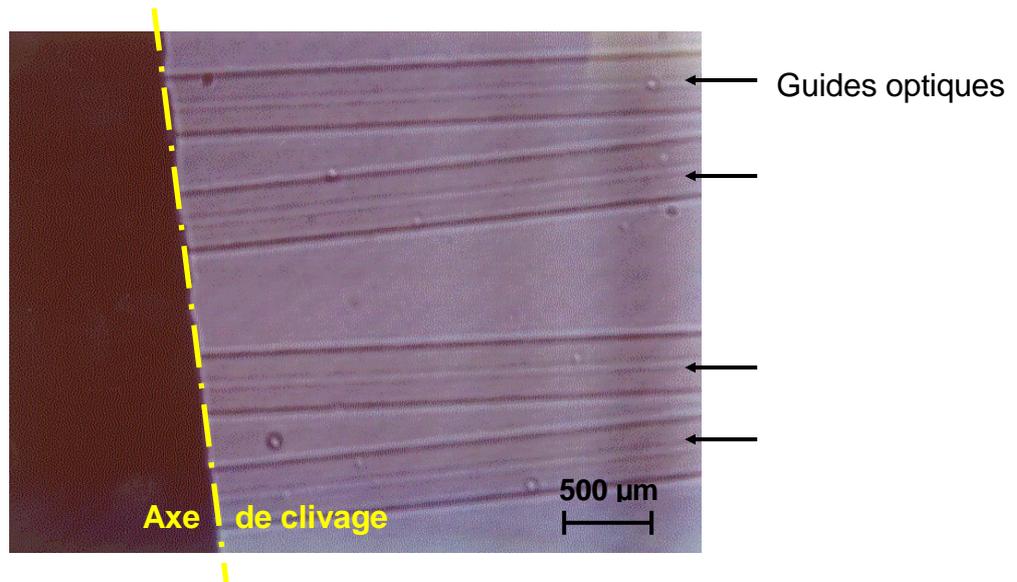


Figure 88 : Visualisation au microscope de l'état de surface de la tranche du silicium, après clivage sur face dépolie (face substrat)

Par la suite, les études se sont orientées vers un clivage face polymère et vers l'utilisation de wafers (4 pouces) de silicium épais. Dans ces nouvelles conditions, le clivage des échantillons se réalise plus aisément. Il suffit de poser la face opposée à celle du dépôt (face dépolie) sur une surface propre, puis à l'aide d'une pointe de diamant, une entaille est réalisée perpendiculairement au méplat du wafer. Ainsi, une fissure unique va se propager sur toute la longueur de l'échantillon, selon un axe cristallographique. La Figure 89 présente des faces d'entrées de guides parfaitement propres, obtenues après clivage face polymère.

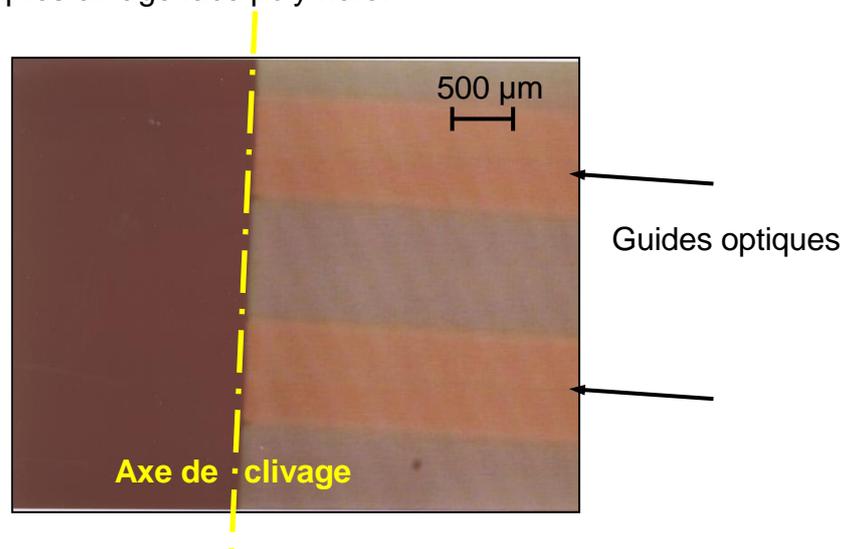


Figure 89 : Visualisation au microscope, des faces d'entrées clivées face polymère, sur un substrat de silicium, de 525 μm d'épaisseur

Il est intéressant de noter que cette étape de clivage n'est pas véritablement reproductible, et que la face clivée n'est pas forcément parfaite sur toute sa longueur.

L'étirement des couches polymères, lors du clivage des substrats, a donc abouti à une étude des coefficients de dilatation du substrat et des différentes couches de polymères. En effet, des clivages ont été réalisés à basse température (-40°C), afin de vérifier s'il s'agissait bien d'un problème lié aux différences de coefficients de dilatation entre le silicium et le polymère. Toutefois, cette étude n'a donné lieu à aucune formation de tranches nettes, après clivage.

Le décollement des couches polymères des substrats a également entraîné des essais de traitements de surface des substrats, avant dépôt des différentes couches polymères, afin de promouvoir l'adhérence et d'obtenir ainsi des tranches nettes, après clivage

Différents traitements de surface ont été utilisés, notamment le nettoyage des substrats (solvants), mais aussi l'utilisation de promoteurs d'adhérence. Il est à noter que les substrats de silicium possèdent naturellement une très légère couche d'oxyde en surface (SiO₂), qu'il est possible de traiter afin d'accroître, un peu plus encore, l'adhérence.

4.4.2.1. Nettoyage à l'alcool :

Les substrats de silicium ont été nettoyés à l'isopropanol puis séchés à l'air comprimé filtré et enfin étuvés à 130°C, pour les déshydrater. Après ces nettoyages, des tests de clivages ont été menés sur des films de PVCi insolé et non insolés, ainsi que sur des couches mixtes comportant, donc, des guides photoinscrits. Les visualisations de ces dépôts, au microscope, n'ont montré aucune amélioration. En effet, après clivage (face polymère), les différentes couches (PVCi insolé et non insolé) présentent, toutes deux, des décollements et des retraits de films importants (Figure 90). Il est, également, à noter que les plus importants décollements sont observés sur les films entièrement insolés. Ces résultats ont été confirmés, par une étude menée en parallèle au laboratoire [174], sur l'adhérence des couches de PVCi (insolée et non insolée). Les résultats de cette étude, révèlent, qu'après nettoyage des wafers à l'alcool, la force d'adhérence du PVCi non insolé qui est de 7,43 Kg/cm² chute à 4,74 Kg/cm², après insolation.

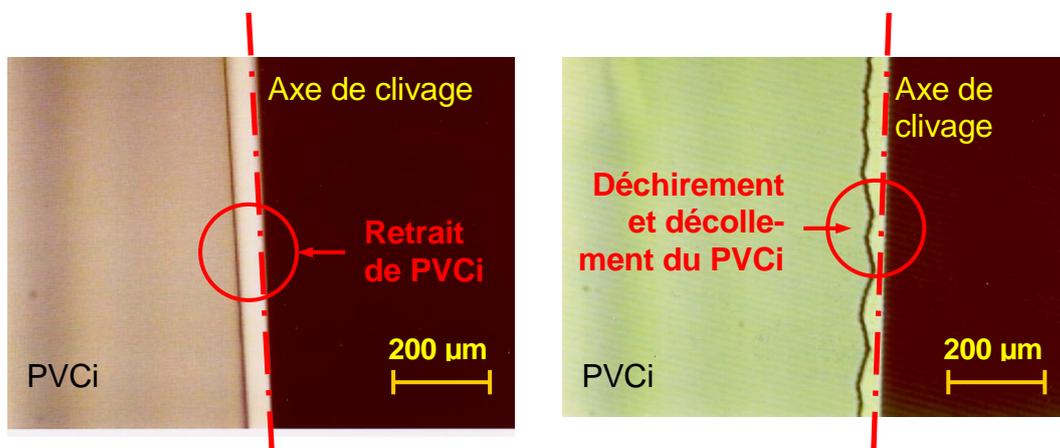
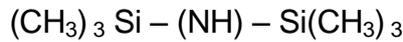


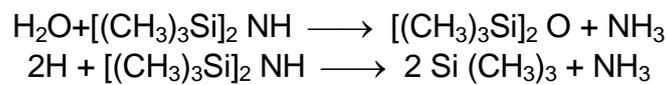
Figure 90 : Photographies de couches PVCi clivées face polymère, après nettoyage à l'alcool

4.4.2.2. HexaMéthyle DiSilazane (HMDS) :

L'HMDS est un promoteur d'adhérence, couramment employé dans l'industrie micro-électronique, pour augmenter l'adhérence des résines photosensibles, sur les oxydes. L'HMDS est composé d'atomes de silicium incorporés dans une chaîne organique. Sa structure chimique est présentée ci-dessous :



Deux réactions se produisent sous l'action de la température. Dans un premier temps, l'HMDS enlève l'eau adsorbée à la surface du substrat puis, dans un second temps, il réduit l'énergie de surface en réagissant avec les liaisons hydrogènes actives, selon les équations suivantes :



La réaction produit un dégagement d'ammoniac et d'hexaméthyle siloxane.

Ainsi, l'HMDS réagit avec la surface d'oxyde, réaction appelée silylation, créant de fortes liaisons à la surface (Figure 91). Pendant ce temps, les liaisons comportant les groupes méthyles réagissent directement avec les liaisons du polymère, augmentant ainsi l'adhérence du polymère.

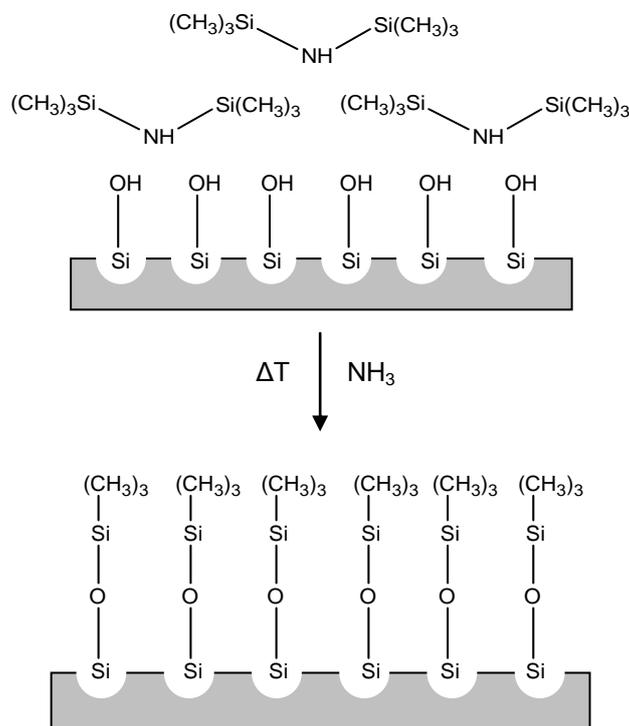


Figure 91 : Représentation des liaisons chimiques qui se créent à la surface du substrat de silicium, grâce au promoteur d'adhérence HMDS

Les dépôts de HMDS, sur les substrats de silicium, sont effectués, suivant deux méthodes différentes.

- Trempage :
 - $t = 1-3$ min ;
- Centrifugation :
 - $V = 2000$ tr/min ;
 - $t_p = 10-30$ s ;
 - $t_r = 20-30$ s ;
 - Séchage à l'air ambiant, ou recuit à 110°C , afin d'absorber l'eau présente à la surface du substrat et activer les réactions. Ensuite, les couches polymères sont déposée et clivées face polymère ou face silicium dépolie.

La mise en place de ce procédé n'a également présenté aucune amélioration au niveau du décollement des couches, après clivage.

Les mesures de forces d'adhérence des couches PVCi, après traitement au HMDS (1 ml dans 200 ml d'isopropanol), ont montré que ce promoteur d'adhérence augmentait, de 21%, l'adhérence du PVCi non insolé sur la silice, par rapport au nettoyage à l'alcool seul. Il est à noter que, dans le cas où le polymère est insolé, les résultats d'adhérence sont les mêmes que ceux obtenus, avec le nettoyage à l'alcool. Il se peut que l'insolation UV du PVCi, et donc sa réticulation, ne permette pas la formation de liaisons entre les groupes méthyles du HMDS et le polymère. L'insolation du polymère étant l'étape majeure du procédé de photoinscription, ce traitement de surface ne sera pas appliqué, ici, puisqu'il n'apporte aucune amélioration au niveau de l'adhérence du PVCi sur la silice.

4.4.2.3. Buffered Oxyde Etching (BOE) :

Une attaque de la silice, avec une solution diluée d'acide fluorhydrique (BOE), a été également testée. Le « BOE » est habituellement utilisé, dans l'industrie micro-électronique, afin d'éliminer l'oxyde natif (SiO_2) du silicium. Il est composé d'acide fluorhydrique (HF : 50%), tamponné par du fluorure d'ammonium (NH_4F : 40%), en proportion volumique (1/6). Les substrats de silicium sont plongés dans des bains de BOE, pendant 3 minutes, puis, rincés à l'eau désionisée et séchés à l'air comprimé. Il est à noter qu'avec ce procédé, l'adhérence est améliorée de 20%, par rapport au nettoyage à l'isopropanol. Toutefois, la couche de silice étant rugueuse, le polymère déposé pourrait avoir des variations d'épaisseurs, qui perturberaient, par la suite, les propriétés des guides. De même, la visualisation des couches polymères, après clivage, a montré que les décollements sont toujours présents. Ce procédé ne sera pas utilisé.

4.4.2.4. Plasma d'oxygène (O_2) :

Le dernier traitement mis en place a été le nettoyage, de la couche de silice, par un plasma d'oxygène (O_2). Ce procédé présente un avantage majeur, comparé à la méthode « BOE », puisqu'il permet de réaliser une attaque de la surface du silicium

par voie sèche. Les risques de pollution de l'échantillon sont donc fortement réduits, en éliminant les rinçages à l'eau désionisée, après attaque chimique. En effet, cette étape indispensable, dans le procédé « BOE », comporte un risque important de contamination de l'échantillon. Il est intéressant de signaler que ce traitement de surface améliore, de manière significative, l'adhérence des couches de PVCi irradiées et non irradiées sur le silicium. La Figure 92 présente une couche de PVCi non insolée, après clivage, pour un substrat ayant subi un traitement de surface sous plasma d'oxygène. Au vue de ces résultats, il est possible d'affirmer que ce nettoyage augmente significativement l'adhérence du PVCi (avant et après irradiation UV) sur le silicium, par rapport à un simple nettoyage à l'alcool. La Figure 93 illustre les effets des différents traitements de surface, évoqués précédemment, sur l'adhérence des couches PVCi.

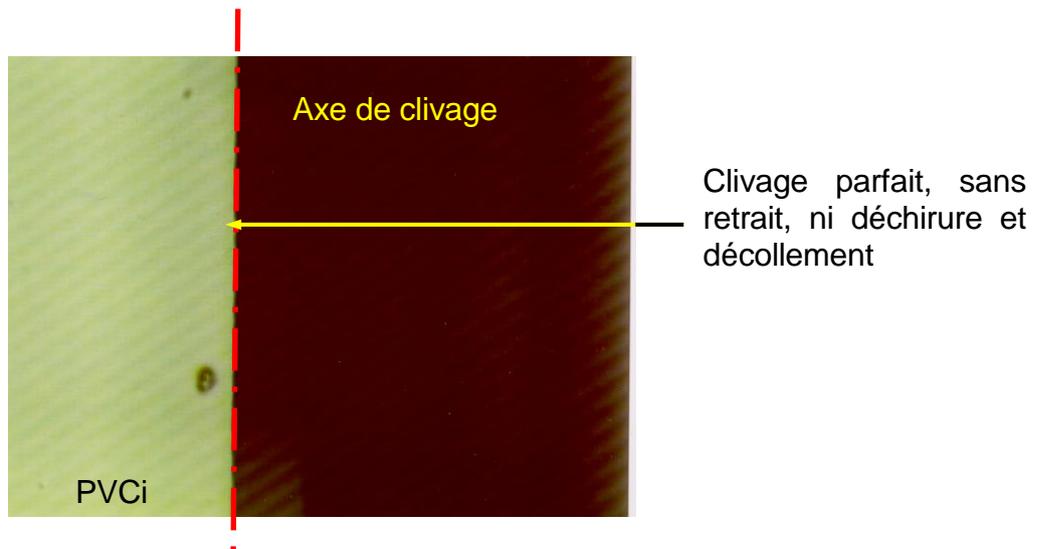


Figure 92 : Photographie d'une couche PVCi, clivée face polymère, après traitement plasma oxygène du silicium

De ces diverses études, il semblerait que ce soit véritablement le nettoyage par plasma d'oxygène qui permette d'améliorer significativement les propriétés d'adhésion du PVCi sur le Silicium. Le plasma d'oxygène est donc le traitement le plus adapté, pour cette technologie.

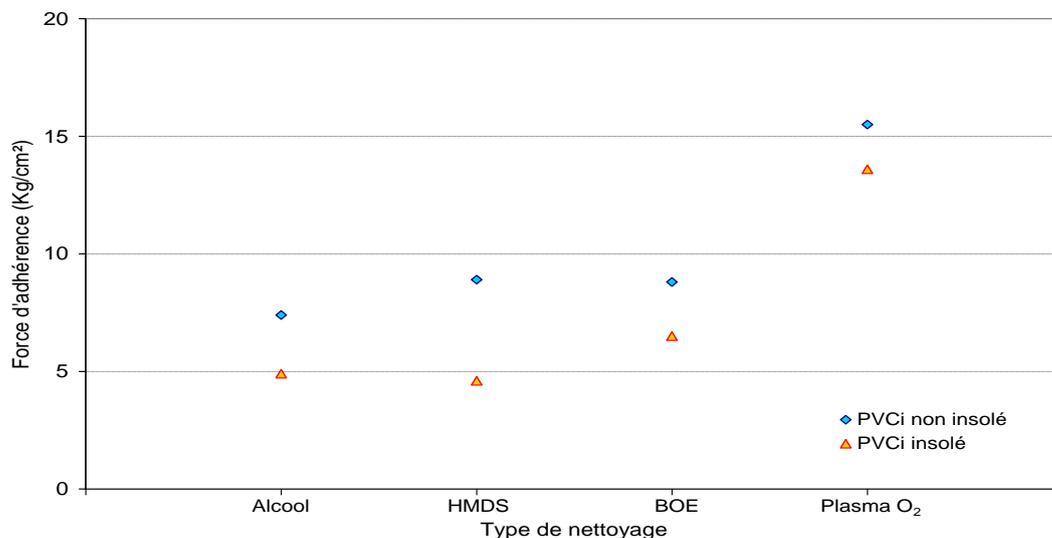


Figure 93 : Comparaison des forces d'adhérences des couches PVCi, insolées et non, sur silicium, après divers traitements de surface

4.5. Propriétés optiques de films et de guides photoinscrits en PVCi :

4.5.1. Atténuations du PVCi dans le proche infrarouge :

Des études ont été menées afin de déterminer l'absorption intrinsèque du PVCi, aux longueurs d'ondes des télécommunications. La Figure 94 présente l'atténuation du PVCi, dans le proche infrarouge, obtenue dans une solution de chloroforme deutéré. Ce solvant a été utilisé afin d'avoir accès directement à l'absorption du PVCi puisque les solvants hydrocarbonés (contenant des liaisons C-H) absorbent dans cette région. Ce spectre révèle 2 bandes d'absorption correspondant à des vibrations d'élongation. Celles-ci sont présentes à 1130 et 1670 nm correspondant, respectivement, à la troisième et à la deuxième harmonique des liaisons C-H. Ces deux bandes présentent également des épaulements qui sont probablement dus aux vibrations des C-H aliphatiques et des C-H aromatiques. A 1410 nm, une large bande apparaît correspondant à la combinaison de la deuxième harmonique d'élongation des liaisons C-H et celle de déformation. Ainsi les pertes du PVCi sur les bandes O (1260-1360 nm) et C (1530-1565 nm) sont respectivement inférieures à 0,32 et 0,38 dB/cm.

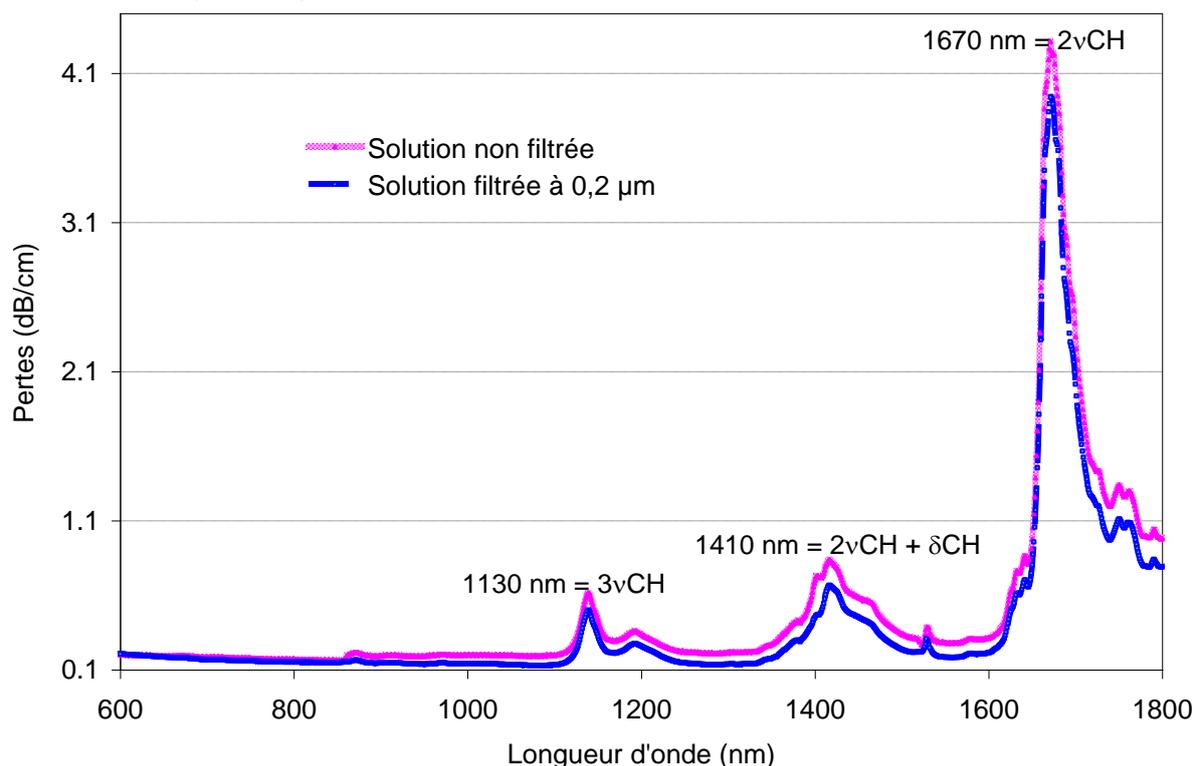


Figure 94: Spectre d'atténuation de poly(vinylcinnamate), en solution, du visible au proche infrarouge

La mise en évidence de l'effet de filtration, pour réduire le phénomène de diffusion, a été également présentée sur la Figure 94. En effet, une filtration de la solution à 0,2 µm, permet de réduire les pertes, sur la bande C par exemple, à des valeurs inférieures à 0,28 dB/cm.

4.5.2. Mesure des pertes, par couplage par prisme :

Afin de déterminer les pertes linéiques du matériau, sans avoir accès à l'injection par la tranche (à cause des problèmes de clivage), un banc de couplage par prisme a été monté (Figure 95). Le principe de cette technique est de coupler, à travers un prisme d'indice élevé, par onde évanescente, le faisceau incident dans la couche polymère. Cette méthode était utilisée, à l'origine, pour faire des mesures d'épaisseur et d'indice (M-Lines) et a été développée, pour la caractérisation de couches polymères (§.3.2.3.3). La position angulaire de l'ordre le plus faible donne l'indice de la couche, par la relation de Fresnel. Cet indice et la distance angulaire, entre deux modes d'ordres supérieurs, permettent de calculer l'épaisseur de la couche. Pour notre application, et pour un angle fixe, qui guide plusieurs modes, la puissance transmise dans la couche, dans deux positions espacées d'une longueur connue, est mesurée. A partir de là, les pertes linéiques, à la longueur d'onde injectée, sont déduites [175].

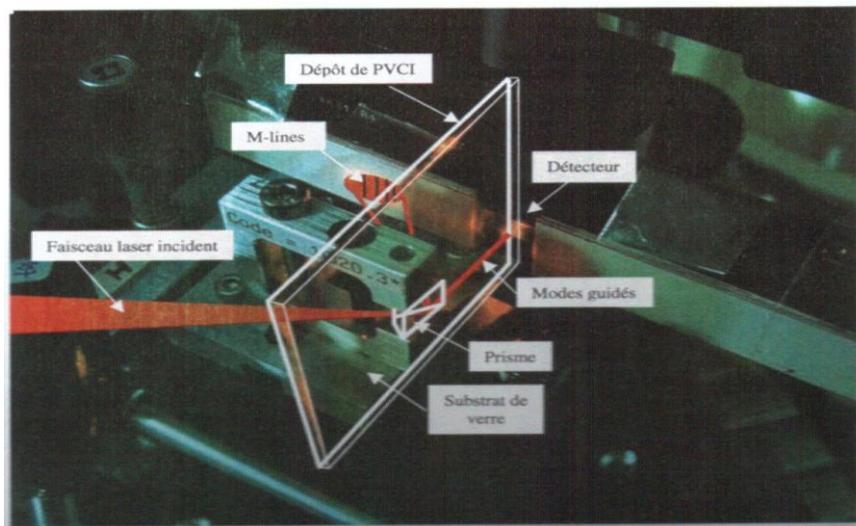


Figure 95 : Dispositif de couplage par prisme dans un film de PVCi

4.5.2.1. Mesure de pertes, dans le rouge :

Dans un premier temps, les mesures de pertes, par cette technique, dans les couches de PVCi ont été effectuées, à 633 nm.

Ce dispositif est composé d'une source laser He-Ne, collimatée. Une lentille de focale 60 mm permet la focalisation du faisceau sur un prisme. Le diamètre de mode en sortie de couche est d'environ 6 μm . La fixation de la couche, grâce à un support de bille, permet l'observation des M-lines sur un écran et le positionnement d'une cellule voltaïque ou une sphère intégratrice permet de collecter le maximum d'intensité lumineuse dans la direction d'émission.

Les couches de PVCi sont déposées sur des substrats de verre, composées de plusieurs points, tracés au marqueur (Figure 96), tous séparés les uns des autres de 1 cm, afin d'effectuer un déplacement manuel du matériau, sans l'aide de vis micrométrique. La connaissance de la puissance injectée au point 1, et celle issue de celui-ci au point 2, puis au point 3 d'une même ligne, permet de définir les pertes linéiques, qui s'expriment en dB/cm et ainsi, de déterminer l'atténuation pour chaque

ligne. Si P_0 est la puissance injectée et P_1 la puissance reçue par le détecteur, l'atténuation est mesurée par la quantité α :

$$\alpha = \frac{10}{L} \cdot \log \frac{P_0}{P_1}$$

Équation 37

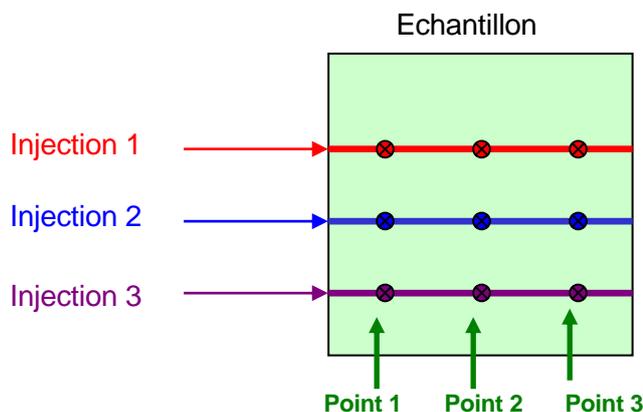


Figure 96 : Méthode de mesure de pertes, par couplage par prisme, sur une couche polymère, selon plusieurs lignes d'études

La moyenne des pertes mesurées ainsi, à 633 nm, dans un film de PVCi non irradié ($e = 5 \mu\text{m}$), filtré à $0,2 \mu\text{m}$, est de $0,2 \text{ dB/cm}$.

Après cette première étude dans le rouge, les travaux se sont orientés vers l'évaluation des pertes du PVCi, par cette même technique, aux longueurs d'onde des télécommunications (NIR : 1300 et 1550 nm).

4.5.2.2. Mesure de pertes, dans le proche infrarouge :

Pour cette étude, le montage décrit précédemment a été utilisé. La difficulté réside dans le fait de pouvoir visualiser le guide dans l'infrarouge, d'où le couplage de la source à 633 nm avec la source à 1550 nm. Cette source à 633 nm, sert uniquement de repère.

Les mesures sont réalisées sur des couches de $5 \mu\text{m}$ de PVCi, filtré à $0,2 \mu\text{m}$, déposées sur verre. Le Tableau 25, présente la moyenne des pertes, en dB/cm, du PVCi, aux longueurs d'onde 1300 et 1550 nm, effectuées dans des conditions de répétitivité.

Tableau 25 : Mesures d'atténuations réalisées sur un film PVCi ($e = 5 \mu\text{m}$), filtré à $0,2 \mu\text{m}$

Pertes dans le proche infrarouge (dB/cm)	
$\lambda = 1300 \text{ nm}$	$\lambda = 1550 \text{ nm}$
0,37	0,34

Ces résultats concordent avec les mesures en solution et confirment que le PVCi est suffisamment transparent, à 1300 et 1550 nm, pour être utilisé pour la fabrication de guides optiques dans ces mêmes longueurs d'onde.

4.5.3. Mesure des pertes, dans les guides photoinscrits en PVCi :

L'injection de la lumière dans les guides photoinscrits ; en PVCi, par une face d'entrée a été effectuée à trois longueurs d'onde 633, 1300 et 1550 nm. La Figure 97 montre un dispositif classique pour injecter dans un guide optique.

Les pertes d'insertion mesurées, à l'aide de ce banc, comprennent les pertes de couplage et de propagation. Il est, également, à noter que les pertes de couplage tiennent compte de celles de Fresnel, mais aussi de celles de diffusion.



Figure 97 : Banc de caractérisation optique

Afin de déterminer les pertes d'insertion des guides PVCi, de différentes sections ($3 \times 5 \mu\text{m}^2$ et $5 \times 5 \mu\text{m}^2$), par la tranche, les longueurs d'ondes (633, 1300 et 1550 nm) ont été injectées, à travers une micro-lentille. Les guides caractérisés ont une couche tampon inférieure de silice ($e = 13 \mu\text{m}$) et sont non revêtus. Les valeurs de pertes dans ces guides, après élimination des pertes de couplage et celles de Fresnel, sont présentées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Pertes optiques dans des guides PVCi, de différentes sections, (en dB/cm), à $\lambda = 1300$ et 1550 nm

Section du guide	Pertes optiques à :	
	$\lambda = 1300$ nm	$\lambda = 1550$ nm
$3 \times 5 \mu\text{m}^2$	1,24	1,71
$5 \times 5 \mu\text{m}^2$	1,1	1,54

Cette étude met en avant que les pertes dans les guides PVCi sont supérieures à celles mesurées dans une couche. Ce phénomène est dû à la qualité "moyenne" de la photoinscription (par exemple, insolation sans aligneur de masque) et à la pollution particulaire des guides. Néanmoins, pour un premier résultat, il est plutôt rassurant de voir que l'ordre de grandeur des pertes est le dB/cm. Il est à noter que ces premiers guides n'ont pu être réalisés dans des conditions hors poussières.

L'adaptation du mode en entrée de guide, par une micro-lentille, n'était pas parfaite (Figure 98). Malgré l'utilisation de celle-ci, les dimensions du mode en entrée et en sortie sont en désaccord. Les analyses en champ proche ont permis de donner la forme et la dimension du mode en sortie de guide. Ainsi, la largeur du guide est inférieure au diamètre du mode d'entrée (fibre classique ou micro-lentille) ce qui occasionne des pertes de couplage supplémentaires (Tableau 27).

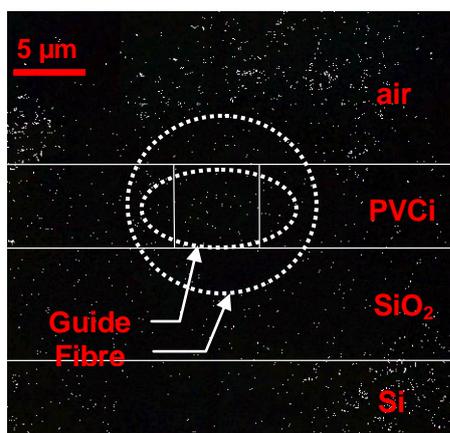


Figure 98 : Champ proche en sortie de guide photoinscrit en PVCi (3x5 µm²), sans adaptateur de mode [176]

Tableau 27 : Comparaison du diamètre du mode en entrée et en sortie des guides PVCi, à 1300 et 1550 nm

	$\lambda = 1300 \text{ nm}$	$\lambda = 1550 \text{ nm}$
Dimension du mode (µm)		
ENTREE		
Micro-lentille	(φ) 4,8	(φ) 5,6
Ou G 652 (fibre monomode)	(φ) 9,2	(φ) 10,9
SORTIE		
Guide PVCi 3*5 µm²	3,4 x 7,3	4,3 x 8,9
Guide PVCi 5*5 µm²	3,2 x 7,8	3,6 x 7,6

(*) : Largeur du guide

4.5.4. Mesure des pertes, dans le PVCi en lumière polarisée :

Pour des applications dans les télécommunications, les composants optiques passifs doivent posséder une PDL (Pertes dépendantes de la polarisation) inférieure à 0,5 dB/cm. La PDL correspond à l'écart entre les pertes mesurées en mode TE et TM. Pour les guides PVCi, à 1550 nm, la PDL mesurée est de l'ordre de 0,12 dB/cm.

4.5.5. Stabilité du contraste d'indice en PVCi :

Afin de vérifier la stabilité des guides optiques photoinscrits, en PVCi, une étude a été menée sur la stabilité de l'indice de réfraction, dans le temps, avant et après insolation UV. La Figure 99 présente les mesures d'indice de réfraction de deux couches de PVCi, de 5 μm d'épaisseur, la première n'ayant subi aucune irradiation UV, et la seconde, une irradiation de 40 J/cm². Ces deux échantillons sont ensuite entreposés dans des boîtes, à 20°C, à l'abri de la lumière. Dans les deux cas, l'indice de réfraction mesuré reste stable, au cours du temps.

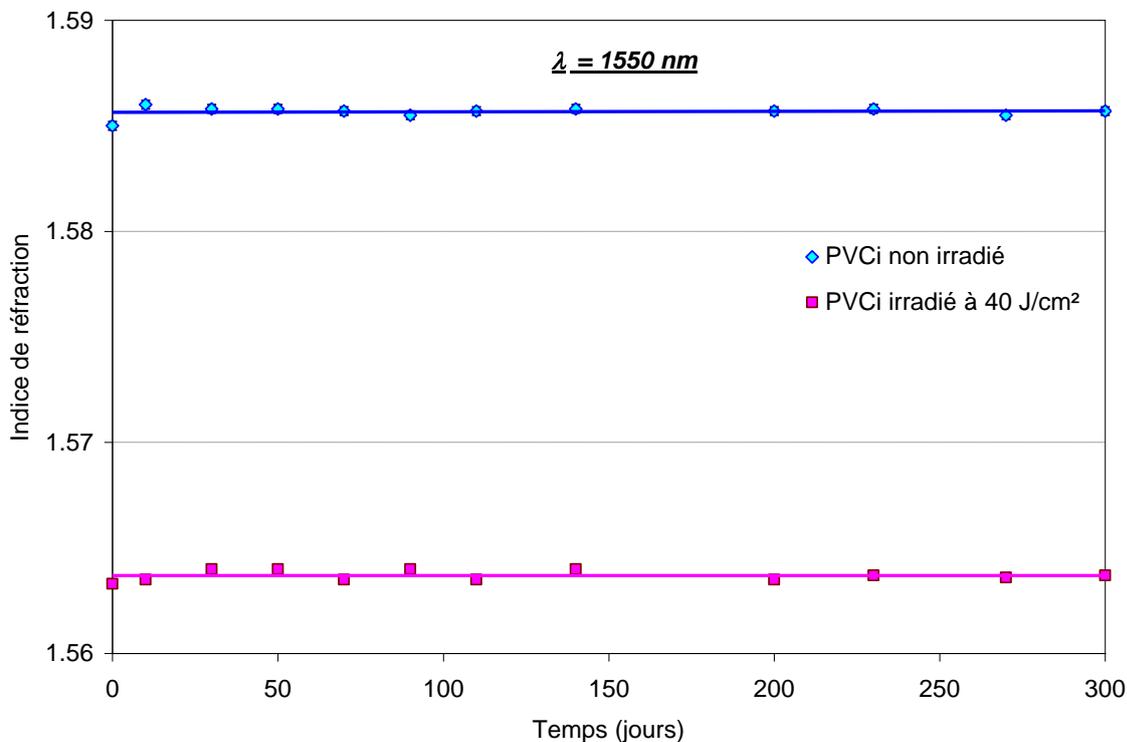


Figure 99 : Stabilité de l'indice de réfraction du PVCi, avant et après irradiation UV, dans le temps

Une seconde étude sur la stabilité des guides a été réalisée, en parallèle, sur des couches insolées en-dessous du seuil de saturation, mais également sur des échantillons partiellement insolés (à travers un masque). Cette étude avait pour objectif de mettre en évidence, dans le cas de guides partiellement photoinscrits, constitué de cœurs (PVCi non insolé) et de gaines (PVCi insolé), leurs durées de vies (échantillons étant conditionnés à 20°C, à l'abri de la lumière). La Figure 100 illustre la stabilité de l'indice de réfraction, dans le temps, dans différentes configurations.

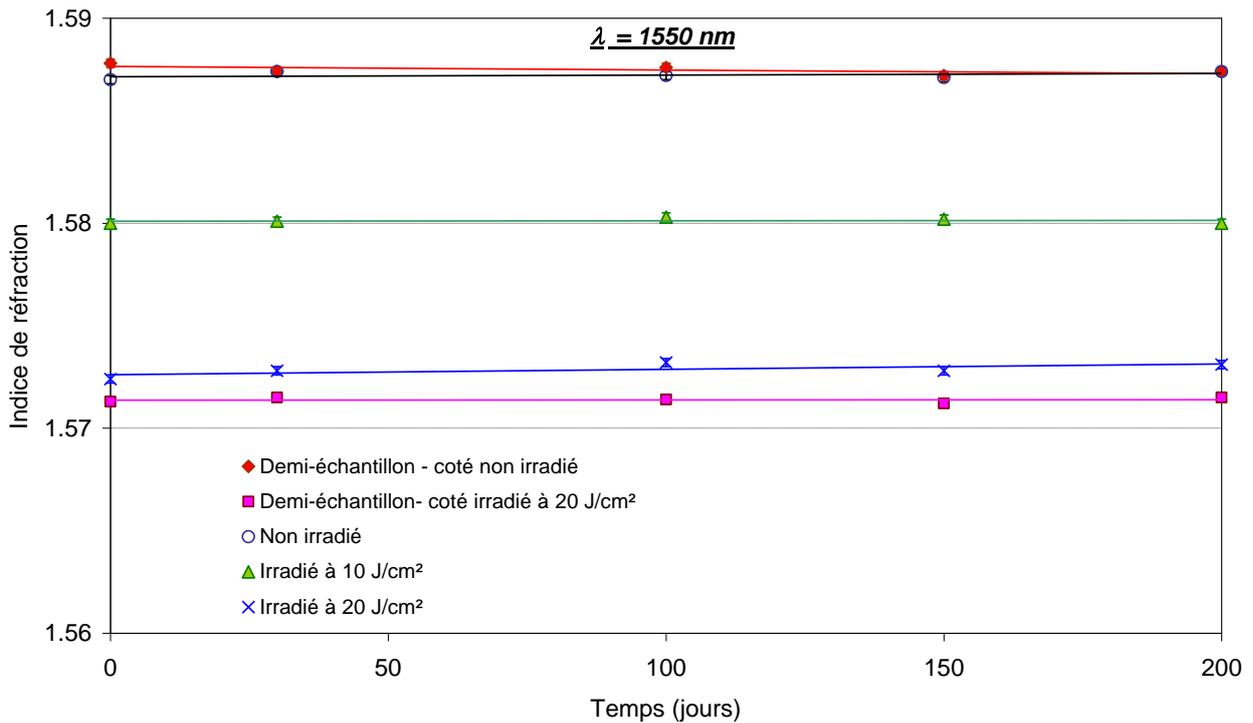


Figure 100 : Stabilité, dans le temps, de l'indice de réfraction du PVCi ($e = 5 \mu\text{m}$), à 1550 nm, après irradiation partielle

Dans tous les cas, quel que soit le type d'échantillon étudié (non insolé, partiellement, ou totalement insolé), l'indice de réfraction mesuré reste stable au cours du temps. Ceci confirme qu'aucune réaction influant sur l'indice ne se produit sur de longues périodes dans des conditions normales de stockage.

4.5.6. Biréfringence du PVCi :

Avec le dispositif du M-lines, il est possible de mesurer l'indice de réfraction des couches de PVCi, en mode TE et TM (§.1.2.3). Cette étude avait pour objectif de déterminer la variation de l'indice en fonction de la polarisation de la lumière. Mais, elle avait aussi pour but de mettre en avant l'uniformité de la photoréticulation du PVCi, et de la diminution de l'indice, dans la profondeur de la couche.

Les mesures de l'indice de réfraction, à 1550 nm, dans des films de PVCi de différentes épaisseurs, avant et après insolation avec la lampe 2 (sans filtre) ont montré une légère différence entre les contrastes photoinduits en mode TE et TM. Cette dépendance du contraste avec la polarisation a donné lieu à des mesures de biréfringence du PVCi, avant et après exposition aux UV.

La Figure 101 présente la biréfringence de films PVCi, de différentes épaisseurs, à 1550 nm, en fonction de l'énergie d'insolation UV (Lampe 2 sans filtre). Avant insolation UV, la biréfringence a une moyenne de $3,4 \times 10^{-4}$, pour des épaisseurs de films comprises entre 2,3 et 7 μm . Sous insolation UV, la biréfringence s'accroît avec l'énergie d'insolation. Il est important d'ajouter qu'elle dépend, également, grandement de l'épaisseur de la couche. Par exemple, pour 40 J/cm², la biréfringence d'une couche de 7,08 μm atteint $1,6 \times 10^{-3}$, alors que dans une couche de 2,37 μm , elle n'est que de 8×10^{-4} .

Ces travaux se poursuivent vers l'évaluation de cette biréfringence, dans des couches de différentes épaisseurs, en irradiant à travers des filtres.

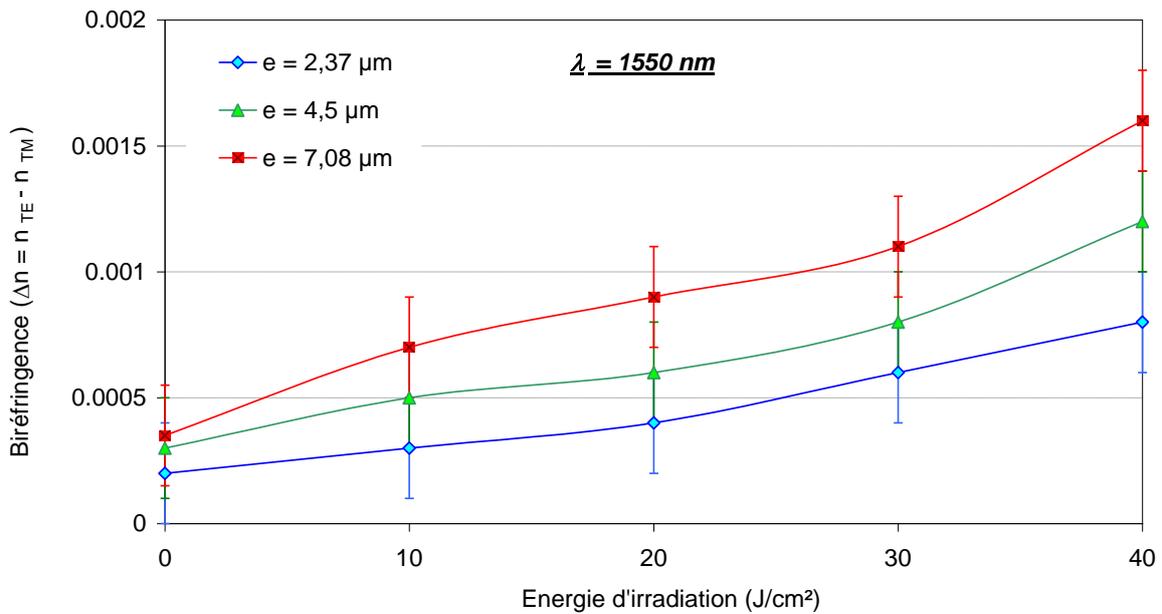


Figure 101 : Biréfringence des couches PVCi en fonction de l'énergie d'irradiation UV

Ces valeurs de biréfringence du PVCi, après exposition aux UV, suggèrent deux possibilités, soit :

- Le matériau devient biréfringent après insolation UV (avec la lampe 1 ou 2). Cette anisotropie pourrait être due à la présence de différents isomères de diverses conformations après cycloaddition ;
- La présence d'un gradient d'indice vertical dans la couche et qui dépend de son épaisseur. Ce phénomène pourrait être provoqué par la non-uniformité de la photoréticulation dans la couche mais aussi par la présence de réactions antagonistes.

4.5.7. Coefficient thermo-optique du PVCi :

Enfin, une dernière étude a été réalisée, afin d'évaluer l'importance de la température sur l'indice de réfraction, lors de la caractérisation des films de PVCi au M-lines. Pour ce faire, le M-lines a été équipé d'un dispositif permettant la régulation thermique de l'échantillon. De cette expérience, il se dégage, qu'avant et après irradiation UV, l'indice de réfraction diminue, quand la température augmente. Avant insolation UV, le coefficient thermo-optique est de -10^{-4}°C^{-1} , du visible au proche infrarouge ($\lambda = 633, 1300$ et 1550 nm), et est similaire à celui du PMMA [33]. La Figure 102 présente le coefficient thermo-optique mesuré ($\lambda = 1550$ nm), à différentes températures, sur des films PVCi ($e = 5 \mu\text{m}$), à différentes énergies d'exposition UV. Par exemple, après 25 J/cm^2 , ce coefficient est divisé par 2 et ne vaut alors que $-5 \times 10^{-5} \text{°C}^{-1}$. Cette forte baisse de ce coefficient, après insolation UV, est probablement due à la variation du volume libre laissé, après photoréticulation.

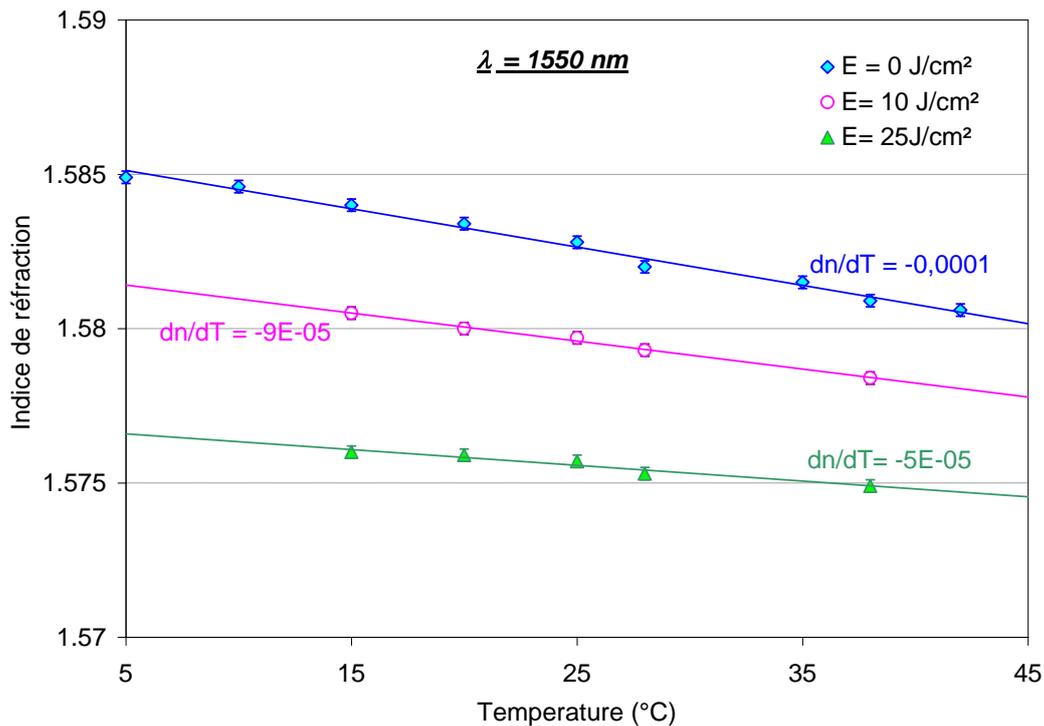


Figure 102 : Variation de l'indice de réfraction, avec la température, avant et après irradiation UV

4.6. Conclusion :

La photoinscription est une technique originale qui permet d'obtenir des guides optiques avec un nombre limité d'étapes. Son principe est basé sur la photoinduction de variation d'indice afin de créer dans un même matériau, le cœur du guide et sa gaine optique. Des structures guidantes tout polymère ou mixtes, ont été ainsi réalisées sur des substrats de verre ou de silicium. Le choix des couches tampons inférieures et supérieures dépend de plusieurs paramètres, notamment l'indice de réfraction, l'adhérence, mais aussi la réticulation thermique et/ou sous UV. Dans le cas de la couche tampon inférieure, les choix se sont orientés vers le PVCi insolé à saturation ou la silice. Pour les couches tampons supérieures, après de nombreux essais, il s'est avéré que le PVAMA ou le PVA, pouvaient être utilisés comme couche de revêtement, sur les guides photoinscrits en PVCi.

Afin d'injecter la lumière, par la tranche, dans ces guides photoinscrits, le clivage ou le sciage, des structures guidantes est une étape indispensable. Ces deux techniques ont révélé des résultats mitigés, puisque dans les deux cas, des décollements et des déchirures des couches polymères ont été constatés. Ces phénomènes résultent principalement de la mauvaise adhérence du polymère sur le substrat, mais aussi des différences existantes entre les coefficients de dilatation du polymère et du substrat (verre ou silicium). L'observation des échantillons clivés, après traitement de surface, ainsi que les mesures des forces d'adhérences ont révélé que le plasma d'oxygène est le traitement le plus adapté afin d'améliorer l'adhérence et ainsi, le clivage.

L'injection de la lumière dans des guides PVCi a révélé que les pertes sont faibles à 1300 et 1550 nm, et valent respectivement 1,1 et 1,54 dB/cm, pour des sections de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$. Cependant, ces valeurs restent élevées comparées à celles mesurées en solution, ou dans un film PVCi ($\sim 0,3$ dB/cm). Cette différence est due vraisemblablement à la qualité de la photoinscription et à la présence de centres diffusants. La PDL a également été évalué à près de 0,3 dB.

L'étude de la stabilité de l'indice de réfraction, au cours du temps, a démontré que les guides photoinscrits en PVCi ont une durée de vie encourageante. Les mesures d'indice, en mode TE et TM, ont également dévoilé qu'après insolation UV, soit le matériau devient biréfringent ($\sim 10^{-3}$ pour un film de $4,5 \mu\text{m}$, par exemple), soit il présente un gradient d'indice vertical.

Les travaux se poursuivent, vers la réalisation d'adaptateurs de modes, [173], [176], afin de réduire les pertes, par couplage, lors de l'injection de la lumière, par la tranche, dans les guides photoinscrits en PVCi.

5. PHOTOPOLYMERISATION SELECTIVE

5.1. Introduction :

Afin de rechercher une seconde technologie de photoinscription, une étude, en parallèle de celle du PVCi, a été menée. Celle-ci consiste à réaliser des guides optiques par photopolymérisation sélective.

Dans ce chapitre, après avoir expliqué deux procédés, positif et négatif, les polymères et monomères choisis seront présentés.

Dans un premier temps, il s'est avéré nécessaire de mettre au point des simulations du contraste d'indice photoinduit, par cette technique.

Dans un second temps, différentes gammes de polymères et de monomères ont fait l'objet d'une étude de compatibilité optique, en vue de déterminer leurs viabilités en tant que matériau pour l'optique guidée.

5.2. Principe de la photopolymérisation sélective :

Cette technique repose sur la création d'une variation d'indice par polymérisation sélective d'un mélange, constitué d'un polymère substrat et d'un monomère dopant, appelé matrice initiale. Le choix de cette matrice dépend principalement de l'indice de réfraction et de la transparence des matériaux la constituant, dans le domaine des télécommunications optiques.

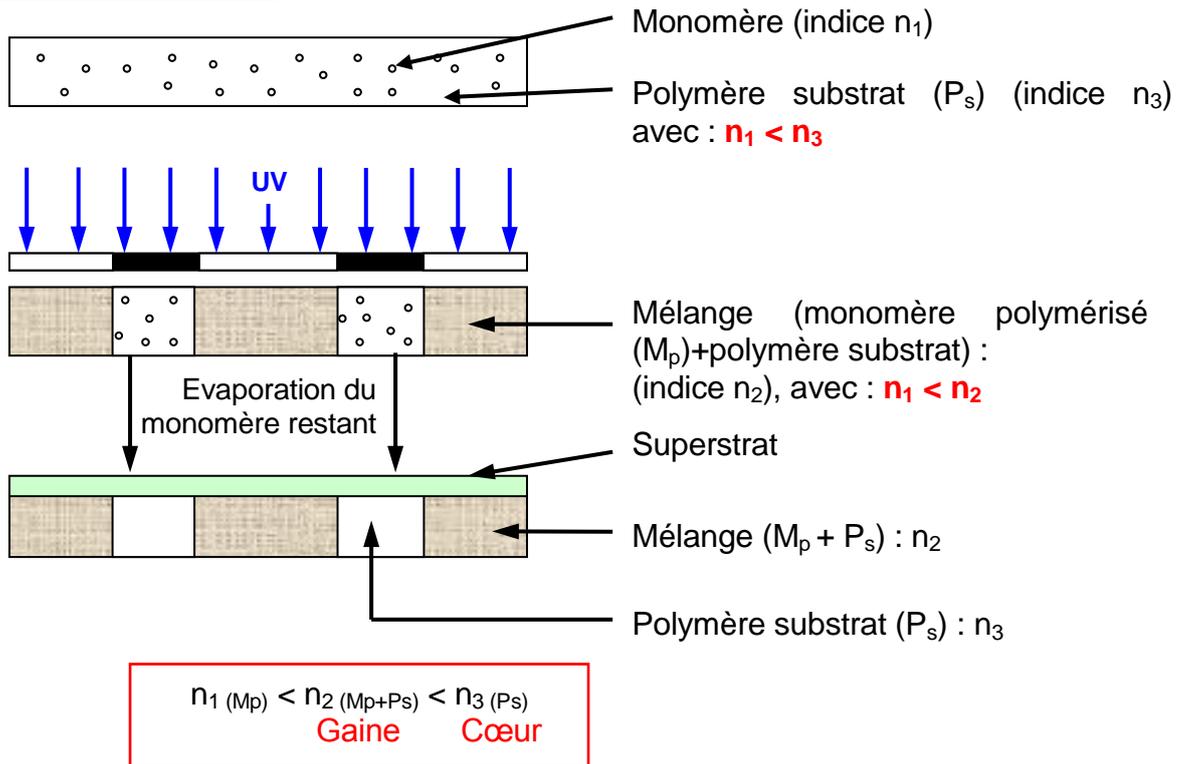
Dans le cas d'un système positif, le polymère substrat est choisi de telle sorte qu'il ait l'indice le plus bas comparé à celui du monomère. Ici, la photoinduction d'une variation positive d'indice offre la possibilité de photoincrire directement le cœur du guide. Pour le système négatif, le polymère est choisi de telle façon qu'il ait l'indice le plus élevé. Les deux procédés, négatif et positif, sont illustrés à la Figure 103.

Dans les deux cas, la photopolymérisation sélective est composée de 3 principales étapes :

- La première consiste à étaler, à la tournette, la matrice initiale sur un substrat.
- La seconde repose sur l'irradiation partielle de cette matrice, à travers un masque, afin de polymériser une partie du monomère dopant. Puis, il s'agit d'évaporer le monomère restant (non polymérisé). Ainsi, une variation d'indice est créée entre les zones constituées de polymère substrat et les zones composées de ce dernier et du monomère polymérisé.
- La troisième étape consiste à couvrir les guides par un superstrat. Ce dernier est choisi de telle façon qu'il ait un indice inférieur à celui du cœur du guide.

Cette étude est aussi motivée par la recherche d'un système positif qui pourrait présenter des avantages par rapport aux systèmes négatifs (comme le PVCi, notamment)

a) Procédé négatif :



b) Procédé positif :

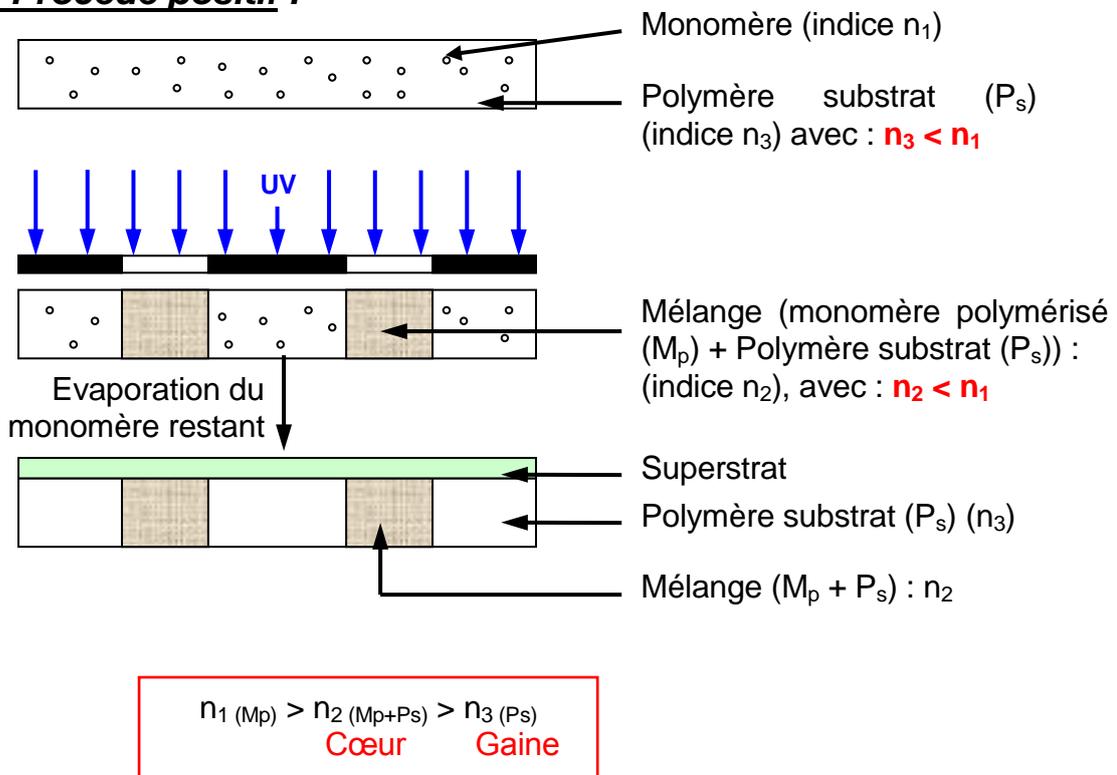


Figure 103 : Principe de la photopolymérisation sélective : a) système négatif et b) système positif

5.3. Polymères et monomères choisis pour cette technologie :

Pour cette technique, les choix de matériaux constituant les matrices initiales se sont orientés vers les méthacryliques et les styréniques, souvent utilisés dans le domaine de l'optique intégrée, grâce à leurs bonnes caractéristiques de transmission dans le domaine spectral des télécommunications optiques (bandes O et C). Afin de densifier les circuits optiques et, donc, de créer un fort contraste d'indice, des polymères et monomères fluorés, de bas indices ($n \cong 1,3$ à $1,4$), ainsi que d'autres chlorés, d'indices élevés ($n \cong 1,5$ à $1,6$), ont été utilisés.

5.3.1. Procédé négatif :

Ici, le polymère substrat est choisi de telle façon qu'il ait un indice élevé, comme le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polystyrène (PS), ou encore le polychlorostyrène (PCIS). Les monomères dopants sont des composés fluorés, comme le méthacrylate de trifluoroéthyle (MATRIFE) ou le 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-méthacrylate de tridécafluorooctyle (MAC6F13). Les valeurs d'indice de réfraction, dans le visible, de ces matériaux sont exposées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Indices de réfraction des matériaux constituant les matrices initiales, dans le procédé négatif

	Matériau	Indice de réfraction dans le rouge	Température d'ébullition (°C), à P = 1 atm
Polymère substrat	PMMA	1,493	-
	PS	1,584	-
	PCIS	1,591	-
Monomère dopant	MATRIFE	1,361	120
	MAC6F13	1,346	230
	MMA	1,414	100

5.3.2. Procédé positif :

Dans ce cas, des copolymères à bas indices, comme le poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de trifluoroéthyle) [P(MMA-co-MATRIFE)], ou encore le poly(méthacrylate de méthyle-co-3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-méthacrylate de tridécafluorooctyle) [P(MMA-co-MAC6F13)] peuvent être employés. Ici, les monomères dopants doivent avoir un indice élevé, si possible, comme le styrène (S), ou encore le para-chlorostyrène (CIS). Les indices de réfraction de ces matériaux sont présentés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Indices de réfraction des matériaux constituant les matrices initiales, dans le procédé positif

	Matériau	Indice de réfraction dans le rouge	Température d'ébullition (°C), à P = 1 atm
Polymère substrat	P(MMA-co-MATRIFE 8%)	1,4	-
	P(MMA-co-MAC6F13 40%)	1,41	-
Monomère dopant	Styrène	1,547	145
	p-Chlorostyrène	1,565	190

5.3.3. Simulations numériques du contraste d'indice dans le rouge :

Des études ont été menées sur la variation d'indice de réfraction photoinduite, par photopolymérisation sélective. Afin d'obtenir un contraste d'indice élevé ($\Delta n \geq 10^{-2}$), tout en sachant que le taux du monomère doit rester faible (inférieur à 10%_m), des simulations numériques du contraste sur des méthacryliques et des styréniques ont été effectuées.

L'indice du mélange est obtenu en utilisant la formule « $n_{\text{mélange}} = n_A \cdot x_A + n_B \cdot x_B$ », où, A et B sont les deux constituants du mélange et x_i est la concentration massique du constituant i. Le contraste d'indice calculé présente la différence d'indice entre celui du mélange et celui du polymère substrat. Les Figures 105 et 106 présentent le contraste d'indice calculé, dans le visible, photoinduit par photopolymérisation sélective, respectivement, dans le système négatif et positif.

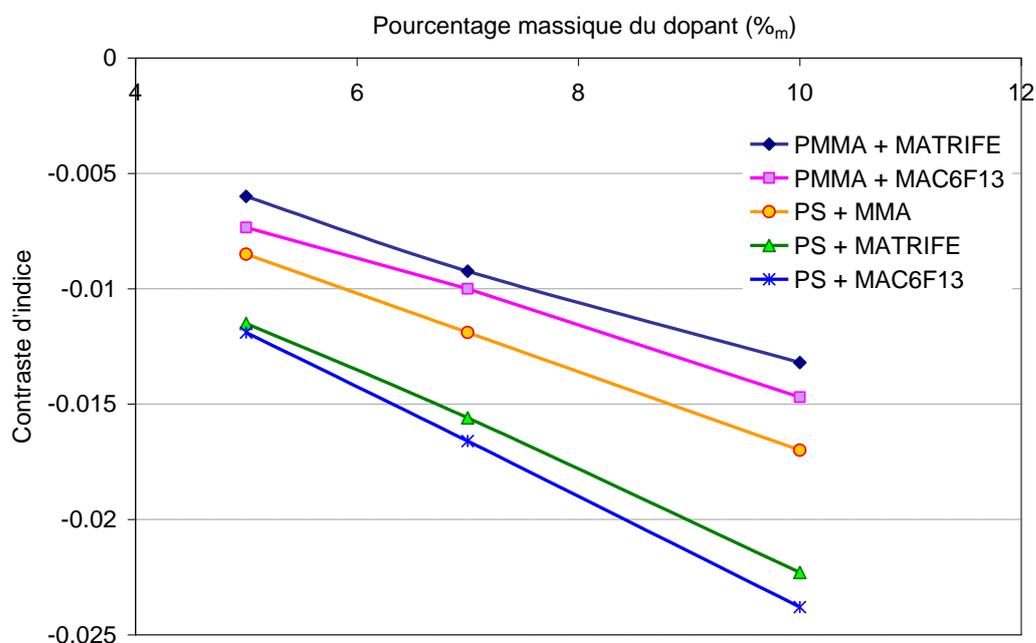


Figure 104 : Simulations numériques du contraste d'indice photoinduit, dans le visible, par photopolymérisation sélective (système négatif)

Dans le système négatif, à très faible concentration (5%_m de dopant), le contraste d'indice est seulement supérieur à 10⁻² dans le cas des deux matrices constituées de polystyrène, comme polymère substrat, et du MATRIFE ou du MAC6F13, comme dopant. Pour les matrices composées principalement de PMMA, le contraste peut atteindre ~ 10⁻², en introduisant 7%_m de MATRIFE ou de MAC6F13.

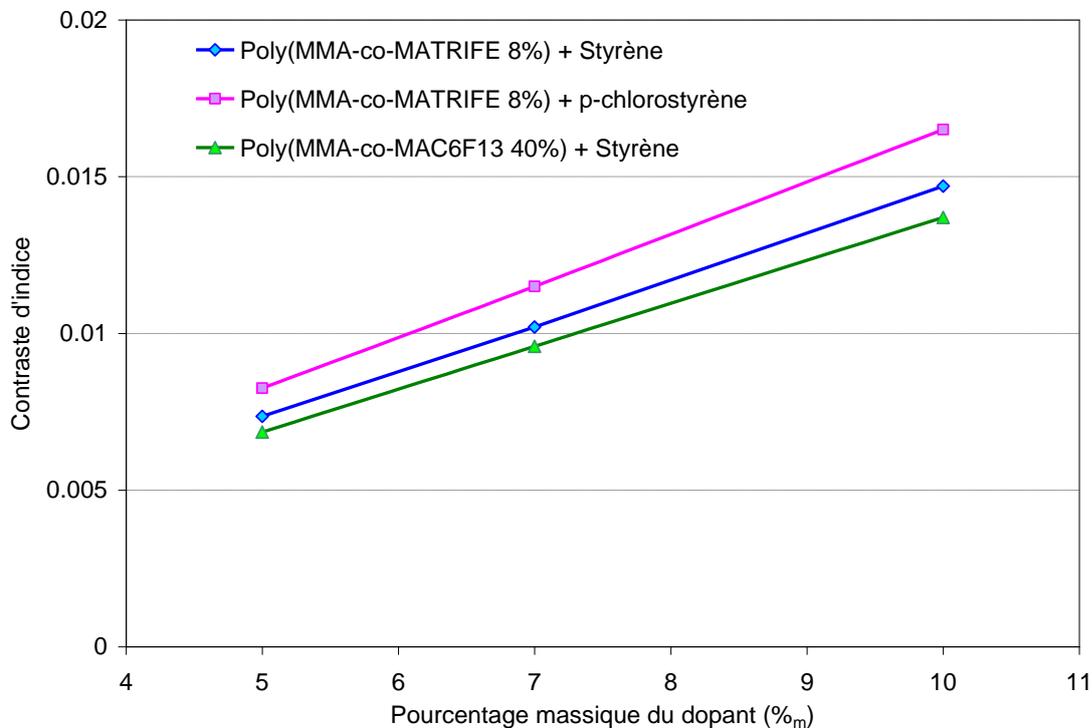


Figure 105 : Simulations numériques du contraste d'indice photoinduit, dans le visible, par photopolymérisation sélective, en système positif

Dans le cas du système positif, le contraste d'indice, dans le visible, des deux matrices dopées avec 7%_m de styrène, est de l'ordre de 10⁻². Toutefois, la matrice dopée à 7%_m de p-chlorostyrène photoinduit un contraste de 1,15x10⁻², dans le visible.

Une fois ces estimations faites, montrant des variations d'indice aux environs de 10⁻², dans le rouge, pour de faibles taux de divers dopants, il est important de savoir, en pratique, si ces contrastes peuvent être obtenus.

5.4. Etude de la compatibilité optique des films :

Afin de réaliser des guides monomodes, par photopolymérisation sélective, des mélanges en solution des polymères substrats et des monomères dopants ont été effectués. Cependant, le pourcentage de monomère, à introduire dans la matrice initiale, doit être faible (inférieur à 10%_m), puisqu'une évaporation de la partie non polymérisée est indispensable, après insolation UV. En effet, il existe un compromis entre l'obtention d'un contraste d'indice élevé, en introduisant des proportions élevées de monomère, et l'élimination par évaporation du dopant restant, après exposition aux UV. Cette étape semble être très délicate puisqu'il se forme des hétérogénéités et une surface présentant un aspect peau d'orange (§.1.3.2.2), induisant irrémédiablement un

phénomène de diffusion très important. Même à faible taux de monomères, il faut s'assurer que les polymères formés sont suffisamment compatibles pour éviter un blanchiment par ségrégation de phase des deux polymères, produisant ainsi des pertes rédhibitoires par diffusion.

Ainsi, des essais ont été menés sur la compatibilité des mélanges (polymère et monomère) réalisés en solution et déposés en couches minces sur des substrats en verre.

5.4.1. Procédé négatif :

5.4.1.1. Matrice constituée du PMMA et du MATRIFE :

Dans ce cadre, le PMMA est mis en solution dans le 1,1,2-trichloroéthane (TCE) ($T_{eb} = 115^{\circ}\text{C}$), à 300 g/L, et filtré à 0,2 μm . Puis, cette solution est mélangée avec le MATRIFE ($T_{eb} = 120^{\circ}\text{C}$) à différentes concentrations massiques. Ensuite, les mélanges, dont les proportions varient de 5 à 15%_m, sont déposés sur des substrats de verre par centrifugation. Les paramètres de dépôts sont les suivants :

- Temps de pause avant la mise en rotation = 3 s ;
- Accélération = 1000 tr/min² ;
- Vitesse = 1000 tr/min ;
- Temps de rotation = 60 s ;
- Recuit à 100°C pendant 30 min.

Le Tableau 30 présente la qualité des films réalisés ainsi que leurs caractérisations optiques.

Tableau 30 : Présentation des caractéristiques des films obtenus à partir des mélanges (PMMA/TCE + MATRIFE), à différentes concentrations

Concentration du MATRIFE (% _m)	Remarques	Épaisseur (μm)	Indice de réfraction mesuré ($\lambda = 1550 \text{ nm}$)	Indice de réfraction calculé (*) ($\lambda = 1550 \text{ nm}$)
0	Film transparent	8,43	1,4846	1,4846
05	Film transparent	7,75	1,4846	1,4764
10	Film transparent	7,31	1,4838	1,4711
15	Film transparent	6,8	1,4834	1,4644

(*) : Indice calculé à partir de la formule $n_{(\text{mélange})} = n_A \cdot x_A + n_B \cdot x_B$, avec A et B, les deux constituants du mélange et x_i , la concentration massique du composant i.

Il est à noter que quelle que soit la concentration du MATRIFE, dans le mélange, le film déposé reste transparent. Toutefois, la comparaison des valeurs d'indice, mesurées et calculées, a révélé que le MATRIFE s'évapore lors de la centrifugation et du recuit.

Pour mettre en évidence cette évaporation, le TCE ($T_{eb} = 115^{\circ}\text{C}$) a été remplacé par le dichlorométhane (DCM) ($T_{eb} = 40^{\circ}\text{C}$), solvant plus volatil, pour la mise en solution du PMMA. Les paramètres de dépôt ont été également modifiés :

- Temps de pause avant la mise en rotation = 3 s ;
- Accélération = 1000 tr/min² ;
- Vitesse = 1000 tr/min ;
- Temps de rotation = 30 s ;
- Recuit à 50°C, pendant 15 min.

Dans cette configuration, les variations d'indice des mélanges sont également négligeables, confirmant ainsi l'évaporation du MATRIFE.

5.4.1.2. Matrice constituée du PMMA et du MAC6F13 :

La réalisation de celle-ci s'est révélée impossible, puisque les dépôts par centrifugation du PMMA/TCE, ou du PMMA/DCM, avec le MAC6F13 (à des proportions de 5 à 15%_m) forment des couches laiteuses. Ceci est probablement dû à une incompatibilité entre le PMMA et le MAC6F13, lors de l'évaporation de ce dernier. Cette opacité de la matrice exclut donc son emploi pour cette technologie, puisqu'ici les atténuations, par diffusion, seront trop importantes.

5.4.1.3. Matrice composée de PS et de MATRIFE :

Afin de réaliser celle-ci, le PS est mis en solution dans le DCM et filtré à 0,2 µm. Puis, cette solution est mélangée au MATRIFE à différentes concentrations (de 5 à 10%_m). Ici, le même phénomène d'évaporation du MATRIFE a été observé puisque la diminution de l'indice est très faible comparée à celle calculée. Il est également à signaler qu'à partir de 8%_m du MATRIFE, le mélange produit un film laiteux.

5.4.1.4. Matrice composée de PS et de MAC6F13 :

L'introduction du MAC6F13, à faibles concentrations de 5 à 10%_m, dans la solution du PS/DCM produit une solution transparente, mais aussi des films blancs qui se décolent facilement du substrat. Les propriétés de cette matrice excluent son utilisation pour la réalisation de guides optiques.

5.4.1.5. Matrice composée de PS et de MMA :

Dans cette matrice, le phénomène d'évaporation du dopant a également été rencontré. Le MMA ($T_{eb} = 100^{\circ}\text{C}$), présent à des concentrations comprises entre 5 et 20%_m, est très volatil et s'évapore rapidement au cours de la centrifugation. Il est également à signaler qu'à partir de 20%_m, il se forme des craquelures dans le film.

Dans ce procédé négatif, les différentes matrices employées présentent deux principaux handicaps :

- L'évaporation du monomère dopant lors de la centrifugation du mélange ;
- L'incompatibilité du mélange polymère-dopant souvent observée lors de l'évaporation de ce dernier.

5.4.2. Procédé positif :

5.4.2.1. Mélange du poly(MMA-co-MATRIFE 8%_m) et du styrène :

Dans le but de réaliser cette matrice, ce copolymère est mis en solution dans le TCE (testé dans le DCM, mais insoluble), et ensuite mélangé au styrène, à deux concentrations 5 et 10%_m. En solution, ce mélange est homogène, pour les deux concentrations, cependant, après centrifugation, les films deviennent troubles et se décollent des substrats.

5.4.2.2. Mélange du poly(MMA-co-MAC6F13 40%_m) et du styrène :

La fabrication de cette matrice est impossible puisque ces deux composés ne sont pas miscibles et une séparation de phase apparaît automatiquement en formant des films polymères possédant des inhomogénéités flagrantes.

Ce procédé positif a permis, également, de mettre en évidence les phénomènes d'incompatibilités dus à la ségrégation de phases.

Ainsi, avec ces matériaux (polymères et monomères dopants), la formation de matrices initiales, pour la photoinscription de guides optiques, est irréalisable.

Désormais, les études s'orienteront vers la synthèse de nouveaux copolymères à indices de réfraction contrôlés en collaboration avec le LCOM (Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire) du Mans.

5.4.3. Synthèse de nouveaux copolymères :

Le choix d'utilisation d'un copolymère, dans la réalisation de films, est motivé par le manque de compatibilité entre les deux polymères (A et B) d'indice de réfraction très différents. En effet, l'apparition du phénomène de ségrégation de phase est observé lorsque quelques pourcents en masse du polymère A dans le B (couramment 2 à 5%_m) est dépassé. Ainsi, le passage par un copolymère de composition contrôlée permettrait de s'affranchir du phénomène d'incompatibilité et de posséder ainsi, un matériau à l'indice de réfraction voulu [33].

5.4.3.1. Caractérisations optiques des polymères synthétisés :

Deux monomères ont été choisis, le p-chlorostyrène d'indice 1,56 et le MATRIFE d'indice 1,36. Ainsi, la combinaison de ces deux monomères permet d'obtenir des polymères avec une large gamme d'indices de réfraction. La copolymérisation a été réalisée au LCOM [177].

Les polymères synthétisés, de faibles masses en poids ($M_w < 50000$ g/mol), sont mis en solution dans le TCE (couramment à 300 g/L afin d'obtenir des épaisseurs suffisantes). Puis, quelques millilitres de solution sont déposés, par spin-coating, en vue de réaliser des films uniformes et naturellement transparents. Le Tableau 31 présente les caractéristiques des polymères synthétisés au LCOM.

Tableau 31 : Caractérisations optiques préliminaires des films de polymères synthétisés obtenus à partir de solutions de poly(CI-co-MATRIFE), dissous dans le TCE, à 300 g/L

Composition % en mole de CIS	Qualité du film	Épaisseur (μm)	Indice de réfraction $\lambda = 633$ nm
100	Médiocre	4,1	1,5916
80	Mauvaise	4,4	1,5504
70	Mauvaise	4,6	1,5304
55	Correcte	5,03	1,5103

Dans cette étude, tous les films réalisés présentent des inhomogénéités, voire même des précipitations de particules de polymères, tout particulièrement l'homopolymère CIS. Seul le film obtenu, à partir du copolymère à 55% de CIS, semble correct. Il est intéressant de signaler que ces polymères sont de bons candidats pour le procédé négatif, puisque leurs indices de réfraction sont compris dans la gamme précisée dans le cahier des charges.

Une des voies choisie pour améliorer la qualité des films a consisté à diluer les solutions de copolymères d'un facteur 2/3 (Tableau 32).

Tableau 32 : Influence de la concentration ($C = 200$ g/L) sur la qualité des films déposés

Composition % en mole de CIS	Qualité du film	Épaisseur (μm)	Indice de réfraction $\lambda = 633$ nm
100	Correcte	2,36	1,591
80	Correcte	1,65	1,55

L'utilisation de solutions moins concentrées permet d'améliorer la qualité des films mais en contre-partie l'épaisseur diminue fortement, si bien que l'on atteint rapidement les limites de mesures de l'indice par le M-Lines. Enfin, une autre voie d'amélioration a été testée en filtrant les solutions avec un filtre à 1,2 μm (Tableau 33).

Tableau 33 : Influence de la filtration sur la qualité des films

Composition % en mole de CIS	Qualité du film	Épaisseur (μm)	Indice de réfraction $\lambda = 633$ nm
80	Bonne	2,12	1,55
70	Excellente	4,2	1,53
55	Excellente	5,07	1,509

La filtration des solutions avant l'étape de centrifugation permet d'améliorer de façon considérable la qualité des films, grâce à l'élimination de précipités présents dans la solution et autres impuretés présentes dans le produit.

5.4.3.2. Etude de la compatibilité des mélanges :

Afin de réaliser des guides optiques avec ces nouveaux matériaux, par photopolymérisation sélective, des mélanges de polymères ont été effectués. Les faibles quantités de polymères, fournies par le LCOM, n'ont pas permis de réaliser beaucoup de mélanges. Ces mélanges ont été effectués de façon sélective en vue de déterminer la contribution des atomes de chlore, présents dans un polymère, à la compatibilité avec un autre polymère renfermant des atomes de fluor. Les mélanges réalisés à des concentrations (95 / 5%_m) ainsi que leurs propriétés sont présentés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Propriétés des films réalisés à partir des mélanges de divers polymères

Mélange	Qualité du film
PS + PMATRIFE	Médiocre
PCIS + PMATRIFE	Médiocre
Poly(CIS-co-MATRIFE 20%) + PMATRIFE	Médiocre

Le dépôt de couches minces de ces différents mélanges n'a pas abouti à améliorer la compatibilité. La présence de l'atome de chlore, sur le groupe latéral du polystyrène, n'a pas vraiment contribué à la compatibilité avec un polymère fluoré, le PMATRIFE. La présence des deux atomes (chlore et fluor) dans un copolymère statistique, comme le poly(CIS-co-MATRIFE 20%), produit un polymère homogène. Cependant, le mélange de ce copolymère (contenant 20% du MATRIFE) avec 5%_m du PMATRIFE entraîne un blanchiment dû à une ségrégation de phase.

Dans l'avenir, il faudrait peut être tester un système inverse (positif), tel que, le mélange du poly(MATRIFE -co- CIS 20%) et le monomère chlorostyrène comme dopant.

5.5. Conclusion et perspectives :

Afin de réaliser des guides optiques, par photopolymérisation sélective, des matériaux méthacryliques et styréniques ont été sélectionnés. Ce choix a été basé principalement sur leurs indices de réfraction mais aussi sur leurs transparences dans les fenêtres des télécoms optiques.

Les études préliminaires de compatibilité des mélanges polymère/monomère ainsi que ceux de deux polymères ont mis en évidence que cette technologie présentait une difficulté majeure : la conception de la matrice initiale même avec de faibles taux de dopants. En outre, dans le cas où la matrice liquide paraît homogène, l'étape d'évaporation du monomère reste très délicate. En effet, lors de cette étape, les films réalisés sont troubles et présentent, dans le meilleur des cas, des états de surface d'aspects peaux d'orange.

Le deuxième problème rencontré est la volatilité du monomère lors de la centrifugation et du recuit. L'emploi d'un monomère plus lourd, le MAC6F13, est

irréalisable puisque son introduction, dans un polymère, rend la solution trouble ou provoque une ségrégation de phase.

Afin de remédier à ce problème de volatilité du dopant, le dépôt de la matrice initiale pourrait également s'effectuer par trempage et l'évaporation lente à température ambiante.

Au vu des incompatibilités optiques des films réalisés, cette étude est loin d'arriver à son terme. En effet, une étude plus approfondie sur la compatibilité permettrait peut-être de trouver une matrice adéquate, permettant le développement de cette technologie.

CONCLUSION GENERALE

Cette thèse porte sur l'étude d'une technologie originale de fabrication de guides optiques en polymères : la photoinscription. A partir de l'état de l'art réalisé, une structure de matériaux a été adoptée afin de simplifier le procédé.

Dans un premier temps, cette étude a consisté à mettre au point la variation photoinduite de l'indice de réfraction, dans un polymère intrinsèquement photosensible, le poly(vinylcinnamate) (PVCi) puis, dans un second temps à entreprendre celle de polymères dopés photosensibles. Le contraste d'indice photoinduit, dans les deux cas, doit être supérieur à 10^{-2} , dans le proche infrarouge, en vue de densifier les circuits optiques sur le même substrat planaire. Les guides photoinscrits doivent répondre à un certain nombre d'exigences, notamment avoir de faibles pertes optiques dans les fenêtres des télécommunications optiques.

L'objectif premier fixé au cours de la première, et principale, phase de ce projet était d'étudier la variation photoinduite de l'indice de réfraction du PVCi, dans le domaine spectral des télécoms optiques (bandes O et surtout C). Pour ce faire, la photosensibilité de ce polymère a été étudiée. La perte de la conjugaison électronique sur son groupe latéral a été exploitée afin de photoinduire une diminution d'indice dans le NIR. Il s'est avéré qu'au cours du photoblanchiment, deux phénomènes antagonistes apparaissent : la création d'« espèces colorées » et la compaction. L'impact du spectre UV du rayonnement de photoinscription sur ces phénomènes antagonistes a été analysé. Cette étude a montré que l'apparition des espèces colorées peut être réduite en éliminant les UV profonds ($\lambda \leq 300$ nm). La plage spectrale utile d'insolation UV a pu être ainsi affinée. Ceci a permis de maximiser la valeur absolue du contraste d'indice à 3×10^{-2} et ceci dans le proche infrarouge (à $\lambda = 1550$ nm).

Une fois le contraste d'indice photoinduit dans le PVCi optimisé, des guides monomodes ont été photoinscrits et évalués. Cela a confirmé la simplicité du procédé et a montré des performances en transmission très encourageantes puisque les premiers guides présentent des pertes de l'ordre de 1 dB/cm à 1300 nm et 1,5 dB/cm dans la bande C, mais aussi une PDL voisine de 0,3 dB. Les pertes intrinsèques du matériau, dans cette région, sont inférieures à 0,2 dB/cm. L'étude de la stabilité de l'indice de réfraction du PVCi, avant et après exposition aux UV, au cours du temps, a également mis en avant la durée de vie encourageante des guides photoinscrits.

La seconde phase initiée, en parallèle, consistait à examiner la possibilité de réaliser des guides dans des réseaux interpénétrés de polymères. Toutefois, le développement de cette technologie n'a pas été possible à cause des incompatibilités optiques rencontrées lors de la réalisation des matrices initiales.

Cette étude est loin d'être arrivée à son terme, puisqu'au vu des résultats, il reste encore beaucoup de travail avant de réussir à maîtriser cette technologie.

Par ailleurs, les travaux se dirigent vers la recherche de nouveaux polymères, contenant le groupe cinnamoylé, afin d'améliorer les propriétés thermiques, mais également l'absorption intrinsèque du matériau.

Par la suite, le procédé de photoinscription sera optimisé afin de réduire les pertes linéiques dans les guides.

Les études s'orienteront également vers la recherche d'un système positif de photoinscription.

Il sera ainsi possible de réaliser différentes fonctions, en tirant profit des avantages de la photoinscription, notamment des adaptateurs de mode indiciaux, des réseaux de Bragg, des adaptateurs de phase...

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. G. Hunsperger, Springer-Verlag, *Integrated Optics 4^{ème} Edition*, chapitre 2-3, (1995)
- [2] J. P. Harmon, *Polymer Preprints*, 218th American Chemical Society, Chapitre 1, 40 (2), 1256, (1999)
- [3] J-J. Clair, *Télécommunications Optiques*, « Introduction de l'Optique Intégrée », Masson, Paris, Chapitre 2, (1977)
- [4] N. Kashima, Artech House, *Passive Optical Components for Optical Fiber Transmission*, (1995)
- [5] D. Bosc, M. Goarin, C. Toinen, *Matériaux Polymères pour Fibres Optiques*, Note Technique CNET Lannion, NT/LAB/ROC/96, (1984)
- [6] B. Boutevin, D. Bosc, A. Rousseau, *Functional Polymers*, Chapter 3.5, Reza Arshady, 489, (1997)
- [7] W. Kaye, *Spectrochim. Acta*, 6, 257, (1954)
- [8] Werner Groh, *Macromol. Chem*, 189, 2861, (1988)
- [9] H. Mori, T. Izawa, *J. Appl. Phys*, 51, 4, 2270, (1980)
- [10] D. Bosc, *Stage Pédagogique des Polymères « Polymères à l'Etat Solide »*, Lyon, (Octobre 2004)
- [11] M. Horiguchi et H. Osanai, *Electron. Lett*, 12, 12, 310, (1976)
- [12] T. Kaino, *Appl. Opt*, 24 (23), 4192, (1985)
- [13] D. Bosc, M. Guilbert, C. Toinen, *Opto 89*, 9^{ème} Journées Professionnelles, Fibres Optiques et Leurs Applications, Paris, (Avril 1989)
- [14] D. Gloge, *Bell. Syst. Tech. J*, 54, 245, (1975)
- [15] D. A. Pinnow, T. C. Rich, F. W. Ostermayer et M. Didomenico, *Appl. Phys. Lett*, 17, 21, 775, (1981)
- [16] S. Shibata, M. Horiguchi, K. Jinguji, T. Manamori et T. Manabe, *Electron. Lett*, 17, 21, 775, (1981)
- [17] D. R. Uhlman, *J. of non Crystalline Solids*, Vol 42, 119, (1980)
- [18] M. Horiguchi, H. Tanaka, *Rev. Electr. Commun. Lab*, 27, 3, 69, (1979)
- [19] A. R. Tynes, *Appl. Opt*, 9, 12, 2706, (1970)
- [20] K. Inada, *Opt. Commun*, 19, 3, 437, (1976)
- [21] P. Lecoy, *Traité des Nouvelles Technologies de Télécommunications « Télécommunications Optiques »*, Hermès Paris, Chapitre 10, (1992)
- [22] N. Kashima, *Passive Optical Components for Optical Fiber Transmission*, Artech House Boston (1995)
- [23] S. Imamura, M. Usui, S. Sugawara, S. Hayashida, H. Sato, M. Hikita, T. Izawa, *Fifth Optoelectronics Conference (OEC-94) Technical Digest*, 338, (July 1994).
- [24] T. Watanabe, M. Amano, M. Hikita, Y. Shuto, S. Tomaru, *Fifth Optoelectronics Conference (OEC-94) Technical Digest*, 336, (July 1994).
- [25] F. Shimokawa, S. Koike, T. Matsuura, *Electronic Components and Technology Conference, IEEE*, 705, (1993)
- [26] L. Eldada, *Journal of Lightwave Technology*, Vol 14, 7, 1704, (1996)
- [27] G. R. Mohlmann, J. W. Hofstraat, M. C. Donckers, J. L. P. Heideman, C. P. j, M. Van der Vorst, R. Ramsamoedj, *Optical Components, Fibres and Cables EFOC & N' 94*, 117, (1994)
- [28] H. Lausen, T. Klein, L. Bersiner, R. Bosch, M. M. Klein Koerkamp, M. C. Donckers, B. H. M. Hams, W. H. G. Horsthuis, *Optical Components, Fibres and Cables EFOC & N' 94*, 99, (1994)
- [29] N. Keil, B. Strebel, H. H. Yao, *SPIE Vol 2449*, 281, (1995)
- [30] N. Keil, H. H. Yao, C. Zawadski, *Electronics Letters*, Vol 32, 7, 655, (1996)
- [31] N. Keil, H. H. Yao, C. Zawadski, *22nd European Conference on Optical Communication – ECOC 96, Oslo*, 2.71, (1996)
- [32] R. Pinsard-Levenson, J. Liang, E. Toussaere, N. Bouadma, Carencio, J. Zyss, G. Froyer, M. Guilbert, Y. Pelous, D. Bosc, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol, Sect. B*, 4, 3-4, 233, (1993)
- [33] D. Bosc, N. Devoldère, M. Bonnel, J. L. Favennec, D. Pavy, *Materials Science and Engineering*, B57, 155, (1999)
- [34] K. Tamaki, H. Takase, Y. Eriyama, T. Ukachi, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol 16, 5, (2003)

- [35] L. Eldada, L. W. Shacklette, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol 6, 1, 54, (2000)
- [36] Louay Eldada, *Opt. Eng.* 40 (7), 1165, (2001)
- [37] L. F. Thompson, C. G. Willson, and M. J. Bowden, *Introduction to Microlithography*, ACS Symposium Series, 219, (1983)
- [38] A. Moliton, *Optoélectronique Moléculaire et Polymère : des concepts aux composants*, Chapitre 8, 199, Springer (2002)
- [39] C. Cornic, *Thèse à l'Université de Limoges, Faculté des Sciences, soutenue le 6 Février (2003)*
- [40] K. K. Chakravorty and C. P. Chien, *Microelectronic Interconnects and Packages: Optical and Electrical Technologies*, G. Arjavally and J. Pozaris, eds, *Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng.* 1389, 559, (1990)
- [41] Y. Zhao, F. Wang, Z. C. Cui, J. Zheng, H. M. Zhang, D. M. Zhang, S. Y. Liu, M. B. Yi, *Microelectronics Journal*, 35, 605, (2004)
- [42] R. M. Bryce, H. T. Nguyen, P. Nakeeran, T. Clement, C. J. Haugen, R. R. Tykwinski, R. G. Decorby, J. N. McMullin, *Thin Solid Films*, 458, 233, (2004)
- [43] M. A. Bosch, L. A. Col Drew, E. Good, *Appl. Phys. Lett*, 38, 264, (1981)
- [44] J. M. E. Harpen, J. J. Cuomo, H. R. Kaufman, *J. Vac. Sci. Technol*, 21, 737, (1982)
- [45] G. A. Lincoln, M. W. Geis, S. Pong, N. N. Efremow, *J. Vac. Sci. Technol*, 1, 4, (1983)
- [46] S. Jeannot, R. Orobtcouk, J.M. Fedeli, F. Fusalba, V. Jousseume, T. Benyattou, *JNOG Valence (2003)*
- [47] S. Imamura, R. Yoshimura, and T. Izawa, *Electron. Lett*, Vol 27, 1342, (1991)
- [48] R. Yoshimura, S. Tomaru, and S. Imamura, *22nd European Conference on Optical Communication-ECOC'96 Oslo*, (1996)
- [49] N. Keil, C. Weinert, W. Wirges, H. H. Yao, S. Yilmaz, C. Zawadzki, J. Schneider, J. Bauer, M. Bauer, Losch, K. Satzke, W. Wischmann and J. V. Wirth, *Electronics Letter*, Vol 36, 5, 430, (mars 2000)
- [50] T. Ido, M. Koizumi, T. Nagara, S. Tsuji, *Third Optoelectronics and Communications Conference (OECC' 98)*, 66, (1998)
- [51] T. Matsuura, S. Ando, T. Maruno, S. Sasaki, *CLEO, PACIFIC RIM*, (1995)
- [52] T. Matsuura, S. Ando, S. Sasaki, F. Yamamoto, *Electronics Letters*, Vol 29, 3, 269, (1993)
- [53] T. Watanabe, N. Ooba, S. Hayashida, T. Kurihara, and S. Imamura, *Journal of Lightwave Technology*, Vol 16, 6, (1998)
- [54] M. Oh, H. Lee, M. Lee, J. Ahn, and S.G. Han, *Photonics Technology Letters*, Vol 10, 6, 813, (juin 1998)
- [55] J. Jiang, C. L. Callender, J. P. Noad, R. B. Walker, S. J. Mihailov, J. Ding and M. Day, *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol 16, 2, (février 2004)
- [56] Y. Zhao, F. Wang, A. Li, B. Liu, Z. Wu, D. Zhang, S. Liu, M. Yi, *Materials Letters*, 58, 2365, (2004)
- [57] T. Batte, F. Guézou, D. Bosc, I. Hardy, P. Grosso, *JNOG (Septembre 2002)*
- [58] A. J. Beuhler, D. A. Wargowski, K. D. Singer, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology-part B*, Vol 18, 2, (1995)
- [59] R. Blomquist, L. Eldada, M. Mcfarland, R. Norwood, C. Poga, L. Shacklette, *SPIE Vol 3799 Colorado*, 266, (juillet 1999)
- [60] L. Guiziou, P. Ferm, J.M. Jouanno, L. Shacklette, *ECOC (2001)*
- [61] F. L. W. Rabbering, J. F. P. Van Nunen, and L. Eldada, *ECOC (2001)*
- [62] L. Eldada, K. M. T. Stengel, L. W. Shacklette and J. T. Yardly, *Journal of Lightwave Technology*, Vol 14, 7, (1996)
- [63] W. F. X. Frank, A. Schosser, S. Brunner, F. Linke, T. K. Stempel, M. Eich, *SPIE-The International Society for Optical Engineering*, Vol 1774, "Nonconducting Photopolymers and Applications", 20-21 Juillet 1992 Californie, (1992)
- [64] W. F. X. Frank, J. Kulisch, H. Franke, D. M. Ruck, S. Brunner, R. A. Lessard, *SPIE-The International Society for Optical Engineering*, Vol 1559, "Photopolymer Device Physics, Chemistry, and Applications II", 24-26 juillet (1991)
- [65] W. F. X. Frank, F. Linke, A. Schosser, T. K. Stempel, S. Brunner, D. M. Ruck, U. Behringer, T. Tschudi, H. Franke, T. Sterkenburgh, *SPIE's International Symposium "Optics Quebec*, (1993)
- [66] H. W. Weber, R. Ulrich, E. A. Chandross, W. J. Tomlinson, E. A. Franke, *Appl. Phys. Lett*, Vol 20, 6, 213-215, (mars 1972)
- [67] H. Nomura, T. Okada, S. Oikawa, J. Shimada, *Applied Optics*, Vol 14, 3, 586, (mars 1975)

- [68] J. Ma, S. Lin, W. Feng, R. J. Feuerstein, Brian Hooker, *Applied Optics*, Vol 34, 24, 1995
- [69] R. S. Moshrefzadeh, D. K. Misemer, M. D. Radcliffe, C. V. Francis, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1), 4, 16, (1993)
- [70] T. Zyung, W-Y. Hwang, and J-J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 64 (26), 27, 3527, (1994)
- [71] H. W. Weber, R. Ulrich, E. A. Chandross, W. J. Tomlinson, *Appl. Phys. Lett.*, Vol 20, 3, (1972)
- [72] D. Moutonnet, M. Guilbert, D. Bosc, M. Leroux, *Materials Letters* 15, 220, (1992)
- [73] Koo-JS, Smith-PGR, Williams-RB, Grosse-MC, Whitcombe-MJ, *Chemistry of Materials*, 14 (12), 5030, (décembre 2002)
- [74] J.S. Koo, R.B. Williams, C.N.E. Gawith, S.P. Watts, G.D. Emmerson, V. Albanis, P.G.R. Smith, M.C. Grosse, *Electronics Letters*, 39 (4), 394, (février 2003)
- [75] W. F. X. Frank, B. Knodler, A. Schosser, T. K. Stempel, T. Tschudi, F. Linke, D. Muschert, A. Stelmazyk, H. Strack, A. Brauer, P. Dannberg, R. Goring, *SPIE-The international Society for Optical Engineering*, Vol 2290, Californie, (Juillet 1994)
- [76] J.X. Shan, Q.S. Shen, A.H. Zhang, Z.Q. Cao, Y.L. Chen, *Chinese Physics Letters*, 17 (6), 433, (2000)
- [77] M.H. Lee, J. Kim, Y. Cheong, J. Kang, J.J. Kim, C. Kim, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 371, 419, (2001)
- [78] J.W. Kang, J.J. Kim, J. Kim, X.D. Li, M.H. Lee, *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol 14, 9, (2002)
- [79] M.H. Lee, X.D. Li, J.Y. Kim, J. Kang, S. Paek, J.J. Kim, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 377, 7, (2002)
- [80] T. Sakata, T. Maruno, T. Ishii, Y. Y. Maruo, S. Sasaki, T. Tamamura, *CLEO/PACIFIC RIM*, (1995)
- [81] Y. Y. Maruo, S. Sasaki, T. Tamamura, *Applied Optics*, Vol 34, 6, 1047, février (1995)
- [82] L. Palchetti, Q. Li, E. Giorgetti, D. Grando, S. Sottini, *Applied Optics*, Vol 36, 6, 1204, (février 1997)
- [83] Yasuda-N, Yamamoto-S, Minami-S, Nobutoki-H, Wada-Y, Yanagida-S, *Japanese Journal of Applied Physics, part 1 regular papers short notes*, 41 (2A), 624, (février 2002)
- [84] Hornak, L. A, Weidman, T. W, and Kwock, E. W, *J. Appl. Phys.*, 67, 2235, (1990)
- [85] Y. Kato, H. Muta, S. Takahashi, K. Horie, T. Nagai, *Polymer Journal*, 33 (11), 868, (2001)
- [86] A.T. Bens, R. Comanici, B. Gabel, C. Kryschi, H-D. Martin, H. Ritter, *e-Polymer*, 003, 1, (2003)
- [87] J. Biteau, F. Chaput, K. Lahlil, J-P. Boilot, *Chem.Mater.*, 10, 1945, (1998)
- [88] T. Kurokawa, N. Takato, S. Oikawa et T. Okada, *Appl. Opt.*, 17, 646, (1978)
- [89] T. Kurokawa, S. Oikawa, *Appl. Opt.*, Vol 16, 4, 1033, (1976)
- [90] J. C. Dubois et M. Gazaro, *Rev. Tech. Thomson CSF*, 6,4, 1169, (1974)
- [91] E. A. Chandross, C. A. Pryde, W. J. Tomlinson et H. P. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, 24, 2, 72, (1974)
- [92] A. V. Ermolina, G. P. André, A. A. Pechenkin, L. A. Igonin, V. N. Kotrelev and M. S. Akutin, *Sov. Plast.*, 3, 47, (1966)
- [93] T. Kurokawa, N. Takato, et Y. Katamaya, *Appl. Opt.*, 19, 18, 3124, (1980)
- [94] K. Miura, I. Sawaki, and H. Nakajima, *Integrated Guided-Wave Optics*, Vol 5, OSA Technical digest series (Optical Society of America, Washington D. C), 58, (1988)
- [95] R. Albert, W. M. Malone, *J. Macromol.Sci-Chem*, A-6, 2, 347, (1972)
- [96] V. Ramaswamy, H. P. Weber, *Applied Optics*, Vol 12, 7, 1581, (juillet 1973)
- [97] A. Rousseau, *Thèse à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc* 1984, Chapitre IV, (1984)
- [98] N. Okamoto and S. Tashiro, *Optics Communications*, Vol 66, 23, (1988)
- [99] N. S. Allen, "Photopolymerization and Photoimaging Science and Technology", Elsevier Applied Science, Chapitre 1, 7, (1989)
- [100] A. Reiser, "Photoreactive Polymers, The Science and Technology of Resists", Wiley Interscience, Chapitre 4, 102, (1989)
- [101] H-J. Timpe, "Functional Polymers" Edited by Reza Arshady, American Chemical Society, Washington, DC, Chapitre 2.1, 273, (1996)
- [102] R. Schriever, H. Franke, H.G. Festl and E. Kratzig, *Polymer*, Vol 26, 1423, (1985)
- [103] H. Franke, *Appl. Optics*, 23, 2729, (1984)
- [104] O.H. Park, J.I. Jung, and B.S. Bae, *J. Mater. Res.*, Vol 16, 17, 2143, (2001)
- [105] C. Decker, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 151, 22, (1999)
- [106] C. Decker, *Progr. Polym. Sci.* 21, 593, (1996)

- [107] S. Murase, K. Shibata, H. Furukawa, Y. Miyashita, K. Horie, *Polymer Journal*, 35 (2), 203, (2003)
- [108] Y. Kato, K. Horie, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 203 (16), 2290, (décembre 2002)
- [109] D. W. Van Krevelen, *Properties of Polymers, Elsevier Science B. V, Chapter 10*, (1990)
- [110] K. Sasaki, T. Ngamura, *Appl Phys Lett*, 71, 4, 434, (1997)
- [111] K. Kinoshita, K. Horie, S. Morino, T. Nishikubo, *Appl. Phys. Lett*, 70, 22, 2940, (1997)
- [112] O. M. Efimov, L. B. Glebov, H. P. André, *Applied Optics*, Vol 41, 10, 1864, (2002)
- [113] R. C. Bertelson, in "Photochromism" (G. H. Brown, Ed.), Wiley-Interscience, New-York, Chap 3, (1971)
- [114] K. Yamamoto, H. Ishida, *Spectrochimica Acta*, Vol 50 A, 12, 2079, (1994)
- [115] M. M. Tayeb Anki, B. Lefez, *Applied Optics*, Vol 35, 9, 1399, (1996)
- [116] R. A. Potyrailo, V. P. Ruddy, G. M. Hieftje, *Applied Optics*, Vol 35, 21, 4102, (1996)
- [117] W. J. Tomlinson, E. A. Chandross, R. L. Fork, C. A. Pryde, and A. A. Lamola, *Applied Optics*, Vol 11, 3, 533, (1972)
- [118] B. Boutevin, Y. Pietrasanta, *Les Acrylates Fluorés Dérivés et applications, Erec*, (1988)
- [119] D. Bosc, A. Rousseau, A. Morand, P. Benech, S. Tedjini, *Optical Materials*, 13, 205, (1999)
- [120] D. Bosc, Y. Pietrasanta, G. Rigal, et A. Rousseau, *Journal of Fluorine Chemistry*, 26, 369, (1984)
- [121] B. Boutevin, G. Rigal, A. Rousseau, D. Bosc, *Journal of fluorine chemistry*, 38, 47, (1988)
- [122] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook, Third Edition, Wiley Interscience, Chapter 6*, (1989)
- [123] www.nitto.com/company/03_11_11/03_11_11.html, Référence : Nitto Denko News release, Source : ADIT, BE du SST de l'Ambassade de France au Japon, 295, (17/11/2003)
- [124] S. Miura, A. Kobayashi, H. Naito, Y. Matsuura, K. Matsukawa, H. Inoue, *Synthetic Metals*, 137, 1405, (2003)
- [125] Chao-Ching Chang, Wen-Chang Chen, *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, Vol 39, 3419, (2001)
- [126] M. A. Olshavsky, H. R. Allcock, *Macromolecules*, 28, 6188, (1995)
- [127] S. Motakef, J. M. Boulton, and D. R. Uhlmann, *Optics Letters*, Vol 19, 15, 1125, (1994)
- [128] J. Ern, A. T. Bens, H-D. Martin, S. Mukamel, D. Schmid, S. Tretiak, E. Tsiper, C. Kryschi, *Chemical Physics*, 246, 115, (1999)
- [129] J. Ern, A. T. Bens, A. Bock, H-D. Martin, C. Kryschi, *Journal of Luminescence*, 76&77, 90, (1998)
- [130] A. Reiser, P. Egerton, *Photographic Science and Engineering*, 23, 3, (1979)
- [131] S. Toyoda, A. Kaneko, N. Ooba, M. Hikita, H. Yamada, T. Kurihara, K. Okamoto, S. Imamura, *Proceedings ECOC'98*, 103, (1998)
- [132] L. Eldada, L. W. Shacklette, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, Vol 6, 1, 54, (January/February 2000)
- [133] S. Imamura, M. Usui, S. Sugawara, S. Hayashida, H. Sato, M. Hikita, T. Izawa, *Fifth Optoelectronics Conference (OEC'94) Technical Digest*, 338, (July 1994)
- [134] S. Hong, S. Y. Joo, and D. W. Kang, *Functional Polymers, Synthesis and Applications, Chapitre 2-2, Resa Arshady*, (1996)
- [135] M. Hopher, *The Journal of Photographic Science*, Vol 12, 181, (1964)
- [136] R. K. Agnihotri, F. P. Hood, L. G. Lesoine, J. A. Offenbach, *Photogr. Sci. Eng*, 15 (2), 141, (1971)
- [137] D. Campbell and J. R. White, *Polymer Characterisation, Physical Techniques, Chapman & Hall*, (1989)
- [138] W. Flack, D. Soong, A. Bell, and D. Hess, *J. Appl. Phys*, 56, 1199, (1984)
- [139] D. Meyerhofer, *J. Appl. Phys*, 49, 3993, (1978)
- [140] M. Hikita, R. Yoshimura, M. Usui, S. Tomaru, S. Imamura, *Thin Solid Films*, 331, 303, (1998)
- [141] T. Watanabe, M. Hikita, M. Amano, Y. Shuto, S. Tomaru, *J. Appl. Phys*, 83 (2), (1998)
- [142] C. B. Walsh, E. I. Franses, *Thin Solid Films*, 429, 71, (2003)
- [143] C. B. Walsh, E. I. Franses, *Thin Solid Films*, 347, 167, (1999)
- [144] Jan F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry, John Wiley & Sons Ltd*, (1980)
- [145] Max Born et Emil Wolf, *Principles of Optics, Electromagnetic Theory of Propagation Interference and Diffraction of Light, Pergamon Press, Chapter VII*, (1980)
- [146] A. M. Nasr and A. M. Sadik, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. 3, 200, (2001)
- [147] R. Ulrich, *Journal of the Optical Society of America*, Vol 60, 10, 1337, (oct-1970)
- [148] R. Ulrich, and R. Torge, *Applied Optics*, Vol 12, 12, 2901, (déc-1973)
- [149] P. K. Tien, *Applied Optics*, Vol 10, 11, 2395, (nov-1971)

- [150] P. K. Tien and R. Ulrich, *Journal of the Optical Society of America*, Vol 60, 10, 1325, (oct-1970)
- [151] S. Monneret, P. Huguet-Chantome and F. Flory, *J. Opt. A: and Applied Optics*, 2, 188, (2000)
- [152] J-L. Brousseau, H. Catalgil-giz, W. F. Reed, *J. of Appl. Polymer science*, Vol 77, 3259, (2000)
- [153] S. Richard Turner and Robert C. Daly, *Photopolymerisation and Photoimaging Science and Technology*, Norman S. Chapter 3, Allen, Elsevier Science Publishers LTD, (1989)
- [154] H-J. Timpe, *Functional Polymers, Syntheses and Applications*, Chapitre 2-1, Resa Arshady, (1996)
- [155] J. F. Rabek, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Part 2, John Wiley & Sons, Ltd, (1982)
- [156] H. G. Curme, C. C. Natale, D. J. Kelley, *Journal of Physical Chemistry*, Vol 71, 3, (1967)
- [157] M. Tsuda, *Journal of Polymer Science: Part A*, Vol 2, 2907, (1964)
- [158] J. Ma, S. Lin, W. Feng, R. J. Feuerstein, Brian Hooker, *Applied Optics*, Vol 34, 24, 5352, (1995)
- [159] P. L. Egerton, E. Pitts and A. Reiser, *Macromolecules*, 14, 95, (1981)
- [160] C. G. Roffey, *Photopolymerisation of Surface Coatings*, John Wiley & Sons, Chapter 4, (1982)
- [161] A. Mustapha, *Chem. Revs*, 51, 1, *Dimerisation Reaction in Sunlight*, (1952)
- [162] J. Kosar, *Light Sensitive Systems*, John Wiley & Sons, Chapter 4, 137, (1965)
- [163] J. F. Rabek, *Experimental Methods in Photochemistry and Photophysics*, Part 1, John Wiley & Sons Ltd, (1982)
- [164] L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. VanDeusen and J. F. Wright, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 2, 6, 302, (1959)
- [165] S. Watanabe, S. Ichimura, K. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed, Vol 20, 3261, (1982)
- [166] W. I. Dilling, *Chem. Rev*, Vol 83, 1, 1, (1983)
- [167] W-Y. Hung, A. A. Lin, and A. Reiser, *Macromolecules*, 24, 4600, (1991)
- [168] R. Balaji, D. Grande, S. Nanjundan, *Polymer*, 45, 1089, (2004)
- [169] X. Coqueret, *Macromol. Chem. Phys*, 200, 7, 1567 (1999)
- [170] T. Iizawa, T. Nishikubo, E. Takahashi, *Macromol. Chem*, 184, 2297 (1983)
- [171] M. Remmas, J. C. Soutif, *Macromol. Chem*, 191, 1277 (1990)
- [172] K. Ichimura, A. Kametyama, *Macromol. Chem*, 188, 2983 (1987)
- [173] G. Rottier, I. Hardy, D. Bosc, *JNOG*, Valence (novembre 2003)
- [174] S. Guérin, *Rapport de stage (CCLO)*, IUP Génie des Matériaux Poitiers (2003)
- [175] F. Doger, *Rapport de stage (CCLO)*, IUT Mesures Physiques Lannion (2003)
- [176] P. Grosso; D. Bosc, P. Roger, I. Hardy, *JNOG*, Paris (octobre 2004)
- [177] F. Niepceron, *Rapport de stage (LCOM) en collaboration avec le CCLO*, Maîtrise de Chimie, (2003)

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS ISSUES DE CETTE THESE

Publications

- D. Bosc, P. Grosso, I. Hardy, **I. Assaid**, T. Batté, S. Haesaert, and B. Vinouze, "**High refractive index contrast in a photosensitive polymer and waveguide photo-printing demonstration**", *Optics Communication*, avril 2004, Vol 235/4-6, 281-284.
- **I. Assaid**, D. Bosc, I. Hardy, "**Improvements of the poly(vinyl cinnamate) photo-response in order to induce high refractive index variations**", *Journal of Physical and Chemistry B*, mars 2004, 108, 2801-2806.
- **I. Assaid**, D. Bosc, I. Hardy, « **Controlled refractive index of photosensitive polymer: towards photo-induced waveguide for near infrared wavelengths** », *Optics Communication*, 214, décembre 2002, 171-175.

Communications

- **I. Assaid**, D. Bosc, I. Hardy, "**Polymères photosensibles pour l'optique guidée** », *JPOA 4 Rabat* avril 2003.
- **I. Assaid**, D. Bosc, I. Hardy, "**Etude de la photosensibilité du PVCi pour l'optique guidée**", *GFP Ouest Caen* juin 2003.
- **I. Assaid**, D. Bosc, I. Hardy, « **Variation photoinduite de l'indice de réfraction d'un film de polymère : vers la réalisation de guides monomodes** », *JNOG Dijon* septembre 2002.

Communications sans comité de lecture

- **I. Assaid**, "**Photoinscription de guides optiques en poly(vinylcinnamate)**", *Doctoriales de Bretagne Guerlédan*, novembre 2003.
- **I. Assaid**, « **Matériaux et Technologies de Photoinscription de guides Optiques en Polymères** », *Soutenance de thèse à mi-parcours Lannion*, septembre 2003.
- **I. Assaid**, D. Bosc, I. Hardy, « **Photoinscription de guides optiques en polymères** », *Journée des doctorants Rennes*, décembre 2002.

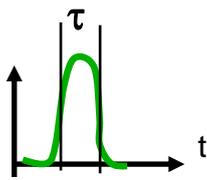
6. ANNEXES

6.1. ANNEXE 1 : Les différents modes de propagation

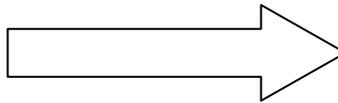
➤ Propagation de la lumière dans une fibre monomode :



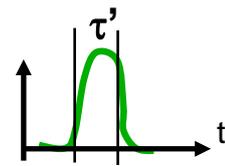
Indice cœur : n_1
Indice gaine : n_2



Pulse émis

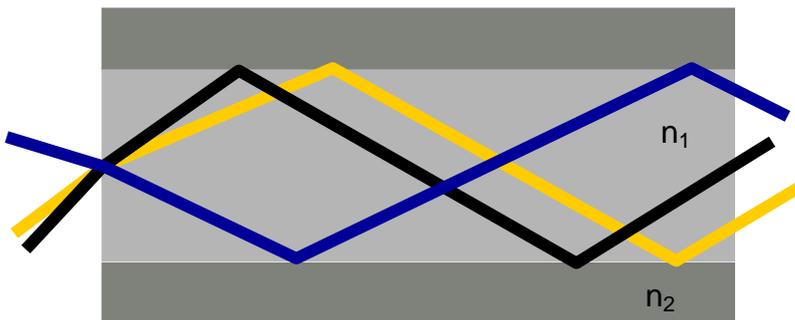


Un seul mode de propagation

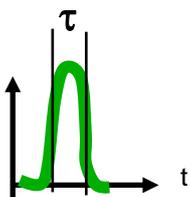


Faible atténuation
Faible étalement

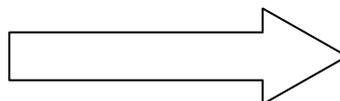
➤ Propagation de la lumière dans une fibre multimode :



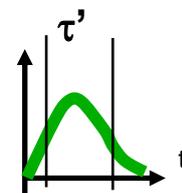
Indice cœur : n_1
Indice gaine : n_2



Pulse émis

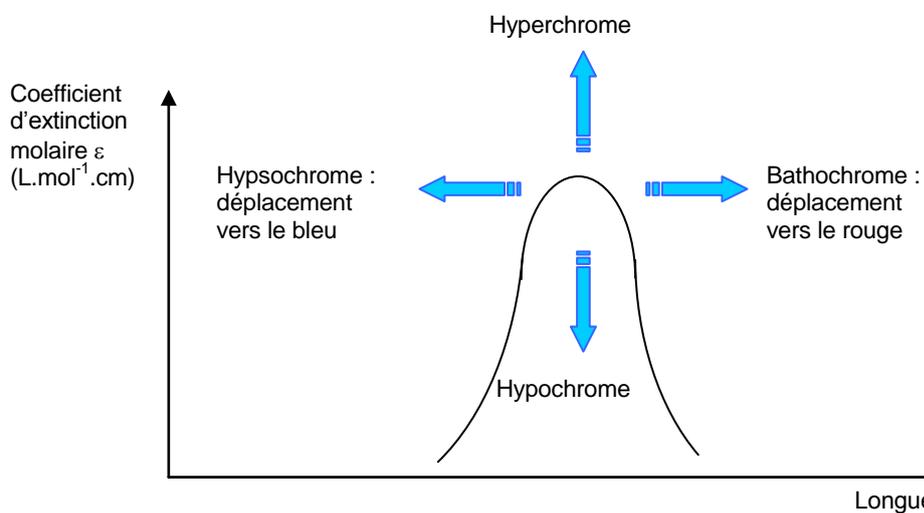


Plusieurs modes de propagation



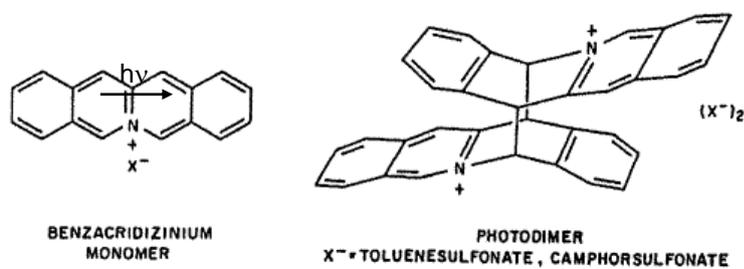
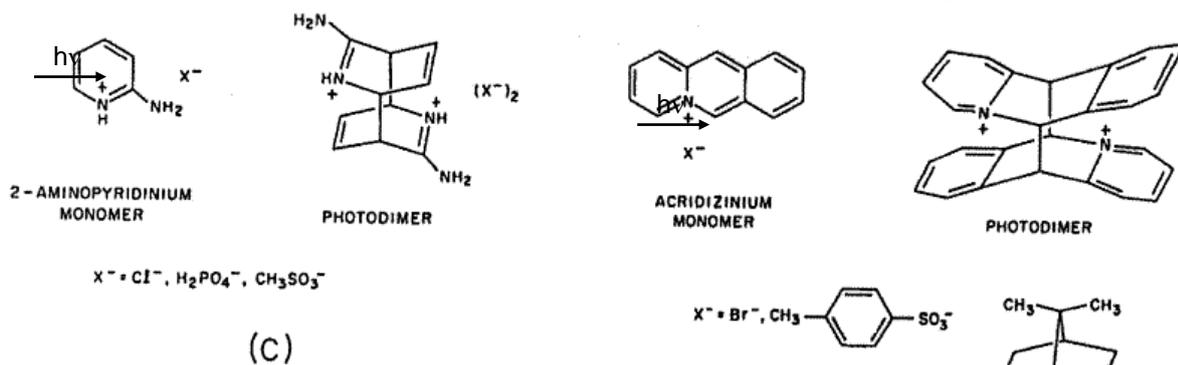
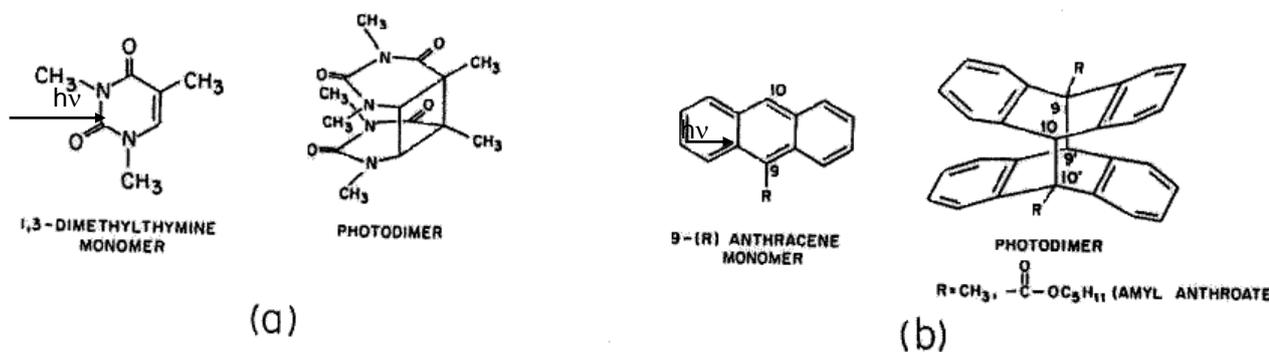
Étalement et atténuation

6.2. ANNEXE 2 : Terminologie concernant les bandes d'absorption électronique



- L'effet bathochrome : déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde ;
- L'effet hypsochrome : déplacement vers les courtes longueurs d'onde ;
- L'effet hyperchrome : augmentation de l'intensité d'absorption ;
- L'effet hypochrome : diminution de l'intensité d'absorption.

6.3. ANNEXE 3: Molécules modèles pour l'estimation de la variation d'indice produite par perte de conjugaison électronique [117]



(e)

6.4. ANNEXE 4 : Principe d'un spectrophotomètre UV à double faisceau

Un spectrophotomètre est constituée de trois parties distinctes : une source, un système dispersif (combiné à un monochromateur) et un détecteur [144]. Deux sources sont communément utilisées dans ce domaine spectral. Pour la partie visible du spectre, une lampe à incandescence comportant un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice est couramment utilisée. Pour des longueurs d'onde inférieures à 350 nm, une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression sera employée.

Les détecteurs sont des photodiodes dont la sensibilité, la linéarité et la gamme dynamique de réponse sont excellentes. Le seuil photoélectrique est de l'ordre de 1 eV.

Les meilleurs spectrophotomètres, dans ce domaine, restent encore les appareils à deux faisceaux (Figure 106) dont l'un traverse l'échantillon et l'autre sert de parcours de référence (exemple : spectrophotomètre Lambda 900 de Perkin Elmer, utilisé pour cette étude).

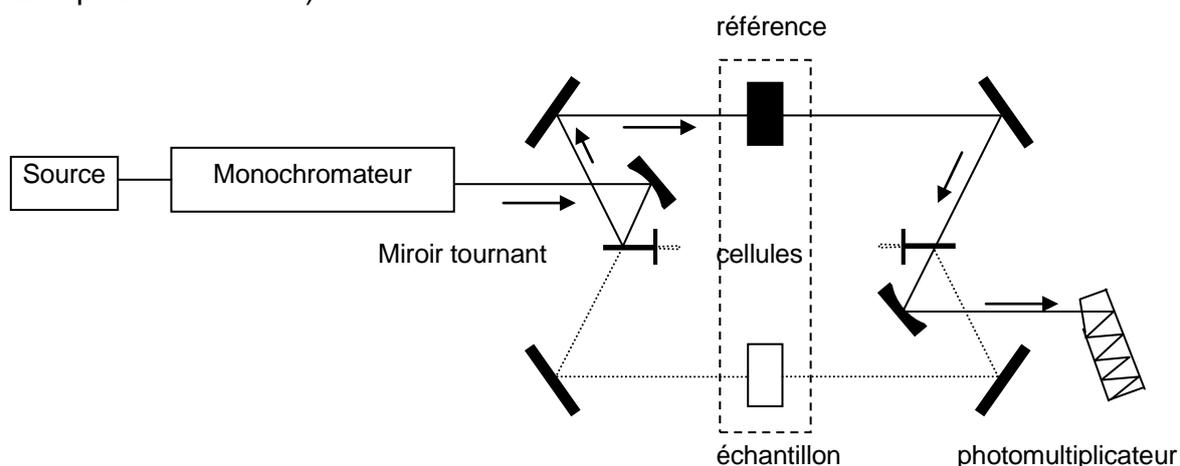


Figure 106 : Représentation schématique du parcours optique d'un spectromètre à double faisceau

Deux miroirs tournants, « les choppers », en forme de secteurs, synchronisés avec le mouvement pas à pas du réseau, permettent au détecteur de comparer exactement, pour une longueur d'onde donnée, les intensités transmises par l'une ou l'autre des deux voies. L'amplification du seul signal modulé permet d'éliminer en partie la lumière parasite. Le circuit ajuste la sensibilité du photomultiplicateur de façon inverse à l'intensité lumineuse reçue. Ces appareils se caractérisent par une vitesse de balayage rapide (30 nm/s) et la possibilité de mesurer des absorbances de plusieurs unités [137].

Le spectrophotomètre lambda 900 peut balayer sur une largeur spectrale comprise entre 190 et 3000 nm.

6.5. ANNEXE 5 : Principe d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'analyse des vibrations de liaisons s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (IR-TF) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure simultanément les longueurs d'onde absorbées par le matériau ainsi que les intensités de ces absorptions. La Figure 107 présente le schéma de principe du spectromètre à transformée de Fourier.

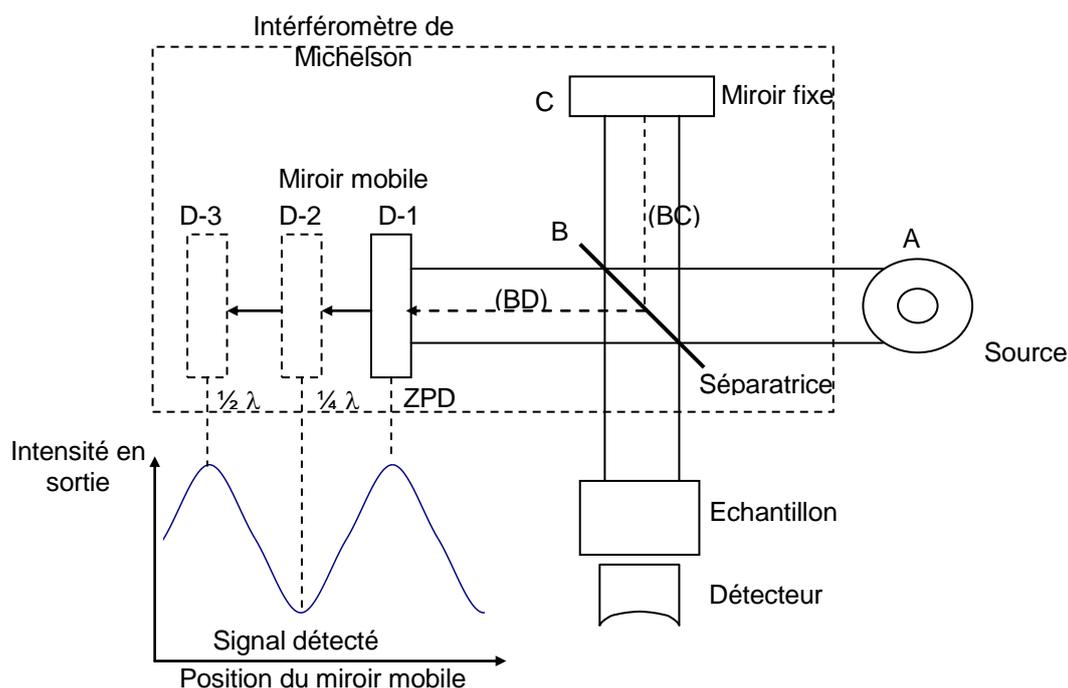


Figure 107 : Schéma d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre, le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié de ce faisceau est alors dirigé sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure 108), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau.

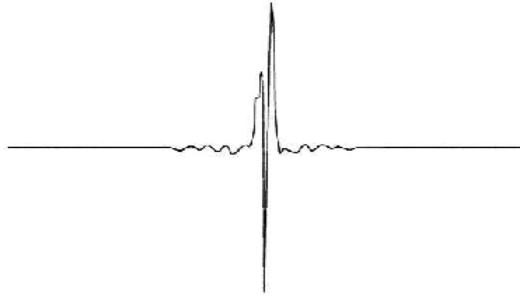
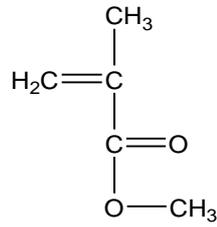


Figure 108 : Interférogramme en sortie du détecteur

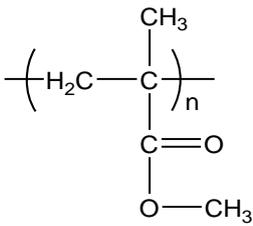
Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par Transformée de Fourier.

Glossaire des Molécules

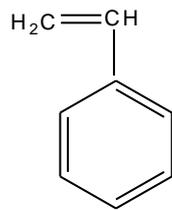
Méthacrylate de méthyle (MMA) :



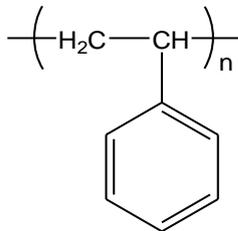
Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) :



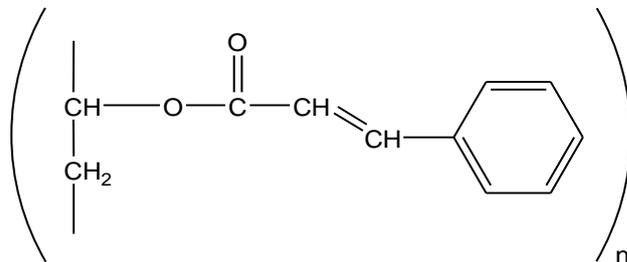
Styrène :



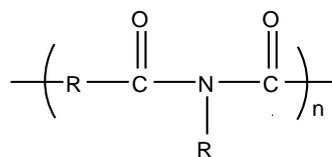
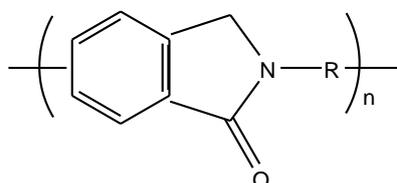
Polystyrène (PS) :

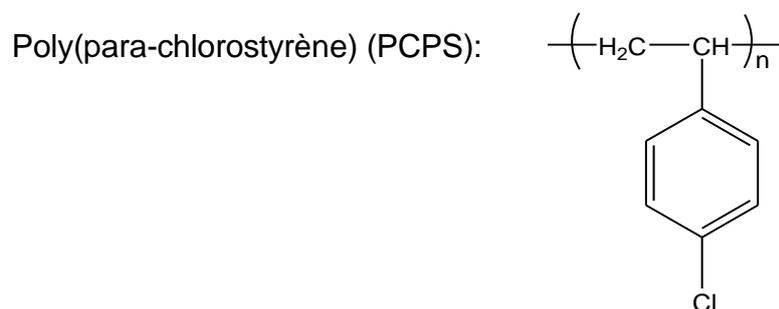
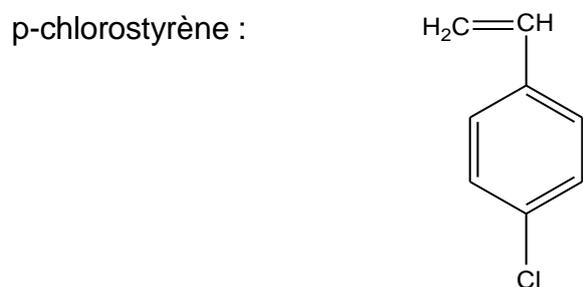
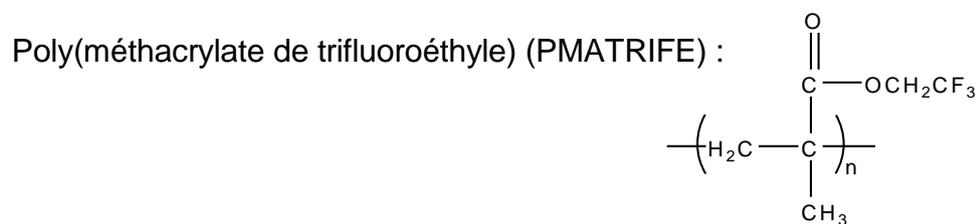
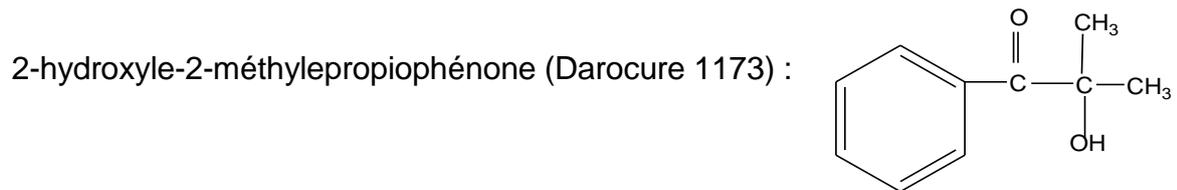
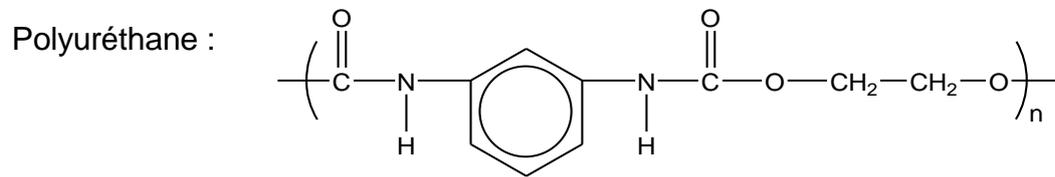
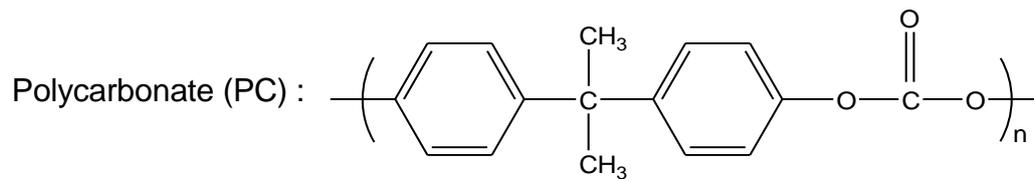


Poly(vinylcinnamate) (PVCi) :



Polyimides :





Résumé

Les travaux de cette thèse visaient à étudier des méthodes de photo-inscription de guides optiques monomodes avec des polymères adaptés. Pour cela, deux systèmes ont été envisagés : l'un consistant à réaliser une différence d'indice suffisante grâce à une polymérisation sélective dans un film, l'autre, mettant en jeu un polymère intrinsèquement photosensible dans l'UV moyen. C'est ce dernier système qui a été particulièrement étudié. Ainsi, avec ce polymère, l'impact, sous UV, de la rupture de la conjugaison électronique sur le contraste d'indice (entre zone insolée et non insolée) peut être relativement important, même très loin de la bande d'absorption. Par la suite, une analyse des interactions UV-matériau a permis d'améliorer considérablement la variation d'indice, si bien que les contrastes d'indice obtenus expérimentalement ($\Delta n = 0,03$ à 1550 nm), sont désormais très supérieurs à ceux par exemple de la silice dopée germanium, largement utilisée en optique intégrée. Enfin, des guides monomodes photo-inscrits ont été réalisés montrant des performances intéressantes et ouvrant la voie à une technologie simple (sans gravure), permettant aussi d'exploiter après coup, la photosensibilité du matériau afin de contrôler les propriétés de guidage.

Mots-clés : Photoinscription ; Guides optiques en polymères ; Contraste d'indice de réfraction ; Longueurs d'onde des télécoms optiques ; Photosensibilité du PVCi ; Photopolymérisation sélective.

Abstract

Photo-writing process of polymer optical waveguides can offer advantages to make easier connection fiber guide, and noticeably simplifies the fabrication procedure. In order to carry out a photo-writing technique, we choose a photosensitive polymer. Under UV irradiation polyvinylcinnamate (PVCi) films undergo cross-linking between cinnamoyl groups. Consequently, electronic configuration of lateral polymer groups changes and also leads to the drop of the refractive index in the visible range. This mechanism is studied with regards to the level of the electronic absorption of cinnamate centered at 275 nm. It acts on refractive index by shifting the absorption UV band. Most of the time, this influence vanishes in the Near Infrared Region (NIR). It is due to antagonist phenomena acting at the expense of the index lowering. The causes analysis leads us to optimise the irradiation spectrum, providing higher index contrasts between irradiated and non-irradiated area. We show that strong index changes can be achieved in PVCi film, up to 3×10^{-2} even in the NIR, enabling us, for example, to perform optical photo-printing waveguides for telecommunication wavelengths (1300 - 1550 nm).

This is one of the highest contrast value reported for a photo-printed non-birefringent waveguide. Concerning optical transmission properties, first promising results have been obtained. Optical measurements in the polymer film ($0,25$ dB/cm at 1550 nm) and in polymer solution (less than $0,2$ dB/cm at telecommunication wavelengths) have shown the high potentiality of this material.

Keys word : photosensitive polymer, refractive index, telecommunication wavelengths; optical waveguide; Photowriting.