THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique de la Matière Condensée

École doctorale Information Structures et Systèmes (I2S)

Laboratoire Charles Coulomb – UMR 5221

Synthèse, microstructuration et caractérisation d'une résine hybride épaisse photosensible de type positive. Application à la fabrication de dispositifs microfluidiques.

Présentée par Nour NASRALLAH

Le 10 décembre 2024

Sous la co-direction de Sylvie CALAS-ETIENNE et Pascal ETIENNE

Devant le jury composé de

Jean-Marie NEDELEC, Professeur, Clermont Auvergne INP	Rapporteur
Céline CROUTXE-BARGHORN, Professeur, Université de Haute-Alsace	Rapporteure
David RIASSETTO, Maître de conférences, Grenoble-INP - PHELMA	Examinateur
Ahmad MEHDI, Professeur, Ecole Polytechnique Montpellier	Examinateur
Sylvie CALAS-ETIENNE, Maître de conférences HDR, Université de Montpellier	Co-directrice de thèse
Pascal ETIENNE, Professeur, Université de Montpellier	Co-directeur de thèse

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Résumé

Depuis plusieurs décennies, les matériaux composites organiques/inorganiques suscitent un intérêt croissant dans la recherche en raison de leurs propriétés uniques, qui combinent les avantages des deux mondes. Ces matériaux hybrides présentent un potentiel considérable dans des domaines tels que l'optique, la microfluidique, et la microélectronique. Leur synthèse s'effectue de manière économique en deux étapes : d'abord, le réseau inorganique est généré par le procédé sol-gel, tandis que la phase organique, constituée de résines négatives ou positives, est réticulée par irradiation UV ou par des amorceurs thermiques appropriés.

La lithographie par écriture laser, qui permet la focalisation à l'échelle micrométrique, est devenue une méthode efficace pour la fabrication de microstructures de haute précision sans nécessiter de masques. Cependant, bien que cette technique soit adaptée aux résines négatives, elle présente des limitations pour la production de grandes surfaces en raison de la lenteur du processus, rendant son application coûteuse et complexe dans des dispositifs tels que les microfluidiques, où de grandes surfaces doivent être insolées pour former des canaux micrométriques. L'utilisation de résines positives en association avec l'écriture laser offre une solution plus pertinente, en raison de leur capacité à faciliter la microstructuration.

L'objectif de ce travail est donc de synthétiser, optimiser et appliquer un matériau hybride photosensible de type résine positive, adapté à la microfabrication. Les résines à amplification chimique, largement utilisées en microlithographie à haute densité pour leur efficacité et leur précision submicronique, sont ici explorées pour des dispositifs microfluidiques. Nous avons ainsi développé une série de résines hybrides à base d'acrylate-polysiloxane, capables d'atteindre des épaisseurs de 40 µm. Ces résines, combinées avec des générateurs d'acide photo-induit ici le 'iodonium/tétrakis(pentafluorophényl)borate, montrent des performances remarquables, fonctionnant efficacement en tant que résines positives, tout en étant développables en milieu aqueux.

Les matériaux synthétisés sont dérivés du Tert-butyle méthacrylate (TBMA) et du précurseur hybride 3-(Triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MAPTMS), chaque composant jouant un rôle spécifique dans la formulation finale. La polymérisation organique du TBMA et du MAPTMS permet d'obtenir une liaison entre le groupe méthacrylate du MAPTMS, qui contient une unité polymérisable (C=CH2), et le TBMA. Cette stratégie permet d'améliorer l'épaisseur des dépôts ainsi que les propriétés mécaniques et chimiques de la résine.

De plus, la présence de groupes inorganiques, issus de l'hydrolyse du MAPTMS, améliore l'adhérence grâce aux groupes silanol (-SiOH). Le processus photochimique repose sur la chimie acide cationique, où l'élimination d'une fonctionnalité organique protégée est catalysée par l'acide, entraînant la formation de groupes hydrosolubles tels que les acides carboxyliques ou les alcools, facilitant ainsi le développement des motifs.

Mot clés : *microfluidique, matériaux hybrides, lithographie par écriture laser, résine positive, chimiquement amplifiée, générateurs d'acide photo-induit, dépôts épais,*

Abstract

For several decades, organic/inorganic composite materials have garnered increasing interest in research due to their unique properties that combine the benefits of both worlds. These hybrid materials hold significant potential for applications in fields such as optics, microfluidics, and microelectronics. Their synthesis is achieved in a cost-effective two-step process: first, the inorganic network is generated via a sol-gel process, while the organic phase, consisting of negative or positive resins, undergoes crosslinking through UV irradiation or appropriate thermal initiators.

Laser writing lithography, which enables micron-scale precision, has emerged as an efficient method for fabricating microstructures without the need for masks. However, while this technique is well-suited to negative resins, it has limitations when used for large-scale surfaces due to the lengthy process times, making it costly and complex for applications such as microfluidic devices. These devices often require large areas to be exposed in order to create micron-sized channels. The use of positive resins in combination with laser writing offers a more viable solution, as they simplify microstructuring processes.

The primary objective of this work is to synthesize, optimize, and implement a photosensitive hybrid material in the form of a positive-tone resin, tailored for microfabrication. Chemically amplified resins, widely used in high-density microlithography due to their efficiency and submicron precision, are explored here for their application in microfluidic devices. We have developed a series of hybrid resins based on acrylate-polysiloxane, capable of achieving thicknesses of up to 40 µm. These resins, when combined with photo-acid generators, here the iodonium/tetrakis(pentafluorophenyl)borate, they exhibit outstanding performance as positive-tone resists, while being developable in aqueous environments.

The materials synthesized are derived from Tert-butyl methacrylate (TBMA) and the hybrid precursor 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MAPTMS), with each component playing a specific role in the final resin formulation. The organic polymerization of TBMA with MAPTMS enables the bonding of the methacrylate group in MAPTMS, which contains a polymerizable organic unit (C=CH2), to the TBMA. This approach aims to increase deposition thickness and enhance the mechanical and chemical properties of the resin.

Additionally, the presence of inorganic groups, resulting from the hydrolysis of MAPTMS, improves adhesion through silanol groups (-SiOH). The photochemical process relies on cationic acid chemistry, where acid-catalysed removal of a protected organic group leads to the formation of water-soluble functionalities, such as carboxylic acids or alcohols, facilitating the development of complex patterns.

Keywords : *microfluidics, hybrid materials, laser writing lithography, positive resist, chemically amplified, photo-acid generators, thick films*

Table des Matières

Résumé....3

Abstract....5

Introduction générale 15

Chapter 1: La microfluidique....20

1.1 Introduction 20

1.2 Histoire de la microfluidique 20

1.3 Mode d'écoulement des fluides dans les canaux microscopiques 22
1.3.1 Régime d'écoulement : le nombre de Reynolds....22
1.3.2 Diffusion et mélange : le nombre de Peclet....23
1.3.3 Contrôle des écoulements....24

1.4 Technologies de microfabrication 28
1.4.1 Technologies sur silicium et verre....28
1.4.2 Technologie basée sur l'utilisation des polymères 34

1.5 Conclusion....46

Chapter 2: Les matériaux hybrides 53

2.1 Introduction 53

2.2 Classement des matériaux hybrides....54

2.3 Polymérisation de la phase minérale : Procédé sol-gel....56
2.3.1 Réactions mises en jeu 56
2.3.2 Paramètres influençant les réactions 57
2.3.3 Cas particulier du précurseur hybride MAPTMS....65

2.4 Polymérisation de la phase organique 71

2.5 Conclusion....84

Chapter 3: Les résines photosensibles de types positives....91

3.1 Introduction 91

3.2 Les Résines novolak diazonaphtoquinone (DNQ)....93

3.3 LES RésineS avec INHiBITEUR DE DISSOLUTION et PHOTO-GENERATEUR d'ACIDE 94

3.4 Concept d'amplification chimique avec reaction de deprotection 97
3.4.1 Les générateurs d'acide photochimiques 98
3.4.2 Les résine chimiquement amplifiée....103
3.4.3 Cas de résines chimiquement amplifiées à base de TBMA....105

3.5 Conclusion....113

Chapter 4: Matériaux et méthodes....117

4.1 Synthese et mise en forme de la resine à base hybride....117
4.1.1 Synthèse....117
4.1.2 Mise en forme....126

4.2 CaracterisationS....128
4.2.2. Caractérisation du sol et de la résine liquide par Spectroscopie Infrarouge....134
4.2.3. Caractérisation des propriétés thermique de la résine 142
4.2.4. Caractérisation gémétrique des microstructures par microscope numérique ...143

4.3 Conclusion 145

Chapter 5: Résultats 149

5.1 Introduction 149

5.2 SOLUTION PROPOSEE ISSUE DE L'Analyse de la bibliographie 149

5.3 ETUDE DE L'Hydrolyse du MAPTMS 152

5.4 ETUDE de la polymerisation organique TBMA-MAPTMS 159

5.4.1 POLYMERISATION ORGANIQUE TBMA-MAPTMS 7:1 160

5.4.2 POLYMERISATION ORGANIQUE TBMA-MAPTMS 2:1 170

5.5 microstructuration de surface avec TBMA-MAPTMS 2 :1 193

5.6 CONCLUSION 202

Conclusion générale 205

Liste des figures

Figure 1: Puce microfluidique[2] 21

Figure 2 : Caractérisation du type d'écoulement en fonction du nombre de Reynolds Re[8].....23

Figure 3 : Observation de la zone d'inter diffusion pour deux flux en co-écoulement : (a) et (b) vues de dessus ; (c) et (d) coupes transversales [10] 24

Figure 4 : modélisation du profil de la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un canal microfluidique soumis à a un gradient de pression[11].....25

Figure 5 : Principe d'une vanne microfluidique en matériau élastomère. (a) Représentation schématique d'une valve pneumatique microfluidique. (b) Réseau de valves pneumatiques au sein d'une canalisation[15]. 26

Figure 6 : La double couche électrique à l'interface verre/électrolyte: modèle Gouy Chapman-Stern.[16,17] 27

Figure 7 : Collage moléculaire.....32

Figure 8 : Différents types de collages entre substrats[21].....33

Figure 9 : Structure chimique de PDMS.....35

Figure 10 : Master en nickel[45].....36

Figure 11 : microtructuration par emboutissage 37

Figure 12 : une machine de moulage par injection en coupe[53] 38

Figure 13 : étapes de fabrication de dispositifs microfluidiques utilisant le PDMS[38] 39

Figure 14 : Résines positive et négative après UV sélectif.....41

Figure 15 : Structure chimique de la résine SU-8 contenant un monomère avec huit groupes époxy.....41

Figure 16 : fabrication des microcanaux fermés pour le SU-8.[38] 45

Figure 17 : Les interactions typiques dans les matériaux hybrides.[15].....54

Figure 18 : Différents types de matériaux hybrides[16] 55

Figure 19 : Schéma de la réaction d'hydrolyse d'un tétra-alcoxyde de silicium.....56

Figure 20 : Condensation d'alcool et alcoolyse.....57

Figure 21 : Condensation d'eau et hydrolyse 57

Figure 22 : effet du pH et de T sur t_g : hydrolyse du TEOS a) PH=7,b) PH=4,c) PH=9,d) R=10[23].....60

Figure 23 : Influence du pH sur (a) les vitesses d'hydrolyse et de condensation de $Si(OR)_4$ et (b) la structure du gel obtenu[24].....61

Figure 24 : Réactions d'hydrolyse catalysées en milieu acide. 62

Figure 25: Réactions de condensation catalysées en milieu acide.....62

Figure 26 : Réactions d'hydrolyse catalysées en milieu basique. 62
Figure 27 : Réactions de condensation en milieu basique. 63
Figure 28 : Réaction d'hydrolyse catalysée par un nucléophile.....64
Figure 29 : Précurseur hybride 3-(Méthacryloyloxy)propyltriméthoxysilane) MAPTMS 65
Figure 30 : Dépendance du temps d'hydrolyse avec le pH pour les solutions aqueuses de silane.[26] 66
Figure 31 : Spectres ^{29}Si-RMN de l'hydrolyse du MAPTMS en fonction du temps. 67
Figure 32 : Représentations des espèces hydrolysées et condensées avec notations T_i^j68
Figure 33 : Composition molaire du sol à base de MAPTMS en fonction du temps de réaction. 70
Figure 34 : le spectre ^{29}Si RMN du mélange de réaction MAPTMS enregistré après 12 heures. 71
Figure 35 : Exemple des amorceurs radicalaires par voie thermique [31]. 72
Figure 36 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire[32]. 72
Figure 37 : Les mécanismes de propagation impliqués dans une copolymérisation par voie radicalaire de deux monomères 73
Figure 38 : Décomposition de AIBN 74
Figure 39 : Amorçage 74
Figure 40 : Propagation.....74
Figure 41 : Recombinaison 75
Figure 42 : Dismutation 75
Figure 43 : Thermogramme DSC de la polymérisation par radicaux libres du MMA à différentes températures[33] 78
Figure 44 : a) Taux de conversion pour la polymérisation radicalaire du MMA à différentes températures, b) Trois points caractéristiques sur les courbes de conversion (X), de vitesse de polymérisation (r_{pol}) et d'accélération (dr_{pol}/dt) en fonction du temps (t), obtenues par transformation de la courbe DSC de la polymérisation du MMA à 60 °C.[33] 79
Figure 45 : Taux de conversion pour la polymérisation radicalaire du MMA à 60 °C [33]. 82
Figure 46 : Taux de conversion pour la polymérisation radicalaire du DDMA à différentes températures[55] 83
Figure 47 : effet de la concentration en initiateur (T = 90 °C) pour la polymérisation du DDMA.[55] 84
Figure 48 : Formule chimique de la résine Novolak.....92
Figure 49 : La structure de base de la résine et la photo réaction du sensibilisateur[2].93
Figure 50 : La chaîne principale de PI 95

Figure 51 : Processus de polymérisation de PAA-VEPTES via la fonction de vinyl éther[15].....96

Figure 52 : Processus de dépolymérisation de PAA-VEPTES lors de l'irradiation sous UV.[15].....96

Figure 53 : Représentation schématique de l'amplification chimique.....97

Figure 54 : Réaction de deprotection du groupe fonctionnel TBE[21] 98

Figure 55 : Classification des Pag[2] 99

Figure 56 : Mécanisme de photolyse des sels de triphénylsulfonium.[2] 100

Figure 57 : Structure chimique de hexafluoroantimonate de triphénylsulfonium 100

Figure 58 : le triflate de bis(phényle tert butyl)iodonium.....101

Figure 59 : Structure chimique de 4-méthylphényl[4-(1-méthyléthyl)phényl]iodoniumtétrakis(pentafluorophényl)borate.[26].....101

Figure 60 : Mécanisme de décomposition de PAG de type diphényliodonium.[27]....102

Figure 61 : Réaction de de protection de TBOC[21].....103

Figure 62: Déprotection catalysée par l'acide pour le changement de polarité .[2] 104

Figure 63 : Réaction de déprotection de TBE[21].....104

Figure 64 : structure de la résine chimiquement amplifiée de TBMA[23].....106

Figure 65 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de (a) TBMA-HEMA pur, (b) TBMA-HEMA + PAG insolé [42] 107

Figure 66 : Dé-protection catalysée par l'acide du poly (TBMA-co-HEMA)[42].....107

Figure 67 : Tranchées développées dans un film de la résine TBMA-HEMA d'épaisseur 9,07 µm[42].....108

Figure 68 : Résine poly [3-(methacryloxy)propyl]pentamethyldisiloxane/ Tert butyl méthacrylate SiMA-TBMA[43] 108

Figure 69 : Microstructure du tétra polymère POSS/MMA/TBMA/MAA[44].....112

Figure 70 : a) Structure chimique de CPTX ,b) Spectre d'absorption de CPTX dans le methanol[2].....120

Figure 71 : a) Structure chimique de BLUESIL PI 2074,b) Spectre absorption de BLUESIL dans l'acétonitrile[2].....121

Figure 72 : a) Structure chimique de Key cure CAT-8250 b) Spectre d'absorption de Key cure dans le methanol[2] 121

Figure 73 : a) Structure chimique de SPEEDCURE 976s,b) Spectre d'absorption de SPEEDCURE 976s dans l'acétonitrile[2].....122

Figure 74 : schéma simplifié de la synthèse du copolymère MAPTMS-TBMA.....123

Figure 75 : Le système de vide LABOXACT® utilisé pour concentrer la solution finale 125

Figure 76 : Principe du dépôt par spin-coating a) dépôt de la solution b) rotation de la solution c) étalement uniforme de la solution d)évaporation de solvant. ..126

Figure 77 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 28 min d'hydrolyse.....131

Figure 78 : Spectre ^{1}H RMN de la solution MAPTMS-TBMA (1-2) à t_0 134
Figure 79 : Le diagramme d'interféromètre de Michelson (Smith, 2011).....135
Figure 80 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), modèle Nicolet 510p 136
Figure 81 : Fonction gaussienne 138
Figure 82 : le spectre moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA t_0 139
Figure 83 : le spectre moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA t_4 139
Figure 84 : a)b) Machine ATG Setaram type 4325,c) Schéma du montage utilisé en ATG avec balance.....142
Figure 85 : Le microscope numérique Keyence VHX7000.....144
Figure 86 : Photo de dépôt par un microscope optique Keyence VHX7000 avec une résolution x1000. 144
Figure 87 : Molécule du MAPTMS 150
Figure 88 : Représentation schématique de l'hydrolyse et de la polycondensation du MAPTMS. 151
Figure 89 : Molécule de TBMA.....151
Figure 90 : Structure chimique du MAPTMS hydrolysé - Co - TBMA.....151
Figure 91 : Spectre ^{29}Si RMN du MAPTMS pur.....153
Figure 92 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 28 min d'hydrolyse. 154
Figure 93 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 60 min d'hydrolyse. 155
Figure 94 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 120 min d'hydrolyse. 156
Figure 95 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 180 min d'hydrolyse. 156
Figure 96 : Evolution des % de massifs en fonction de temps 157
Figure 97 :Evolution du taux de condensation en fonction de temps 158
Figure 98 : Schéma de l'hydrolyse de la solution du MAPTMS. 159
Figure 99 : Spectre moyen infrarouge du précurseur MAPTMS pur. 160
Figure 100 : le spectre moyen infrarouge du monomère TBMA pur 161
Figure 101 : Spectre moyen infrarouge du THF 162
Figure 102 : Spectre moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA à t_0. 163
Figure 103 : le spectre moyen infrarouge du solution 164
Figure 104 : le spectre moyen infrarouge du solution 164
Figure 105 : Spectres moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA pour différents temps de réaction a) t_0, b)t_4, c)t_6, d)t_{24}, e)t_{48}, f)t_{72}. 171
Figure 106 : Etude du taux de conversion de la solution TBMA-MAPTMS 2:1 172
Figure 107 : Variation du taux de conversion de la solution MAPTMS-TBMA (1:2) en fonction de temps divise en deux régions de 0 à 24h et de 24 h à 72h.....173

Figure 108 : Schéma illustratif de la polymérisation de solution TBMA-MAPTM 2 :1. 175

Figure 109 : Spectre ^{1}H RMN du MAPTMS pur avec les H numérotés de 1 à7.....176

Figure 110 : Spectre ^{1}H RMN du TBMA pur avec les pics numérotés de 9 à 11. ...177

Figure 111 : Spectre ^{1}H RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_0 a) Région contenant le pic de référence $H_5^{\bullet}$ et le pic à étudier $H_{11}^{\bullet}$ b) Région contenant les pics à étudier $H_2^{\bullet}$,$H_3^{\bullet}$,$H_9^{\bullet}$,$H_{10}^{\bullet}$.....179

Figure 112 : Spectre ^{1}H RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_{24} a) Région contenant le pic de référence $H_5^{\bullet\bullet}$ et le pic à étudier $H_{11}^{\bullet\bullet}$ b) Région contenant les pics à étudier $H_2^{\bullet\bullet}$,$H_3^{\bullet\bullet}$,$H_9^{\bullet\bullet}$,$H_{10}^{\bullet\bullet}$.....182

Figure 113 : Spectre ^{1}H RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_{48} a) Région contenant le pic de référence $H_5^{\bullet\bullet\bullet}$ et le pic à étudier $H_{11}^{\bullet\bullet\bullet}$ b) Région contenant les pics à étudier $H_2^{\bullet\bullet\bullet}$,$H_3^{\bullet\bullet\bullet}$,$H_9^{\bullet\bullet\bullet}$,$H_{10}^{\bullet\bullet\bullet}$.....185

Figure 114 : La différence entre les valeurs de conversion obtenue par FTIR et ^{1}H RMN 187

Figure 115: Carbone quaternaire 'C' du MAPTMS-co-TBMA 188

Figure 116 : Spectre ^{13}C RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_0 189

Figure 117 : Spectre ^{13}C RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_{48}. 190

Figure 118 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS hydrolysé -TBMA (1 :2) après 1h..191

Figure 119 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS hydrolysé -TBMA (1 :2) après 48h192

Figure 120 : Graphe montrant les analyse ATG du TBMA-MAPTMS 2 :1 seul puis avec le PAG après insolation.....194

Figure 121 : Photo de dépôt par un microscope numérique (Keyence VHX7000) avec une résolution x1000.....195

Figure 122 : Photographie du dépôt obtenu à l'aide d'un microscope (numérique Keyence VHX7000) 197

Figure 123 : a) Photographie à l'aide d'un microscope numérique (Keyence VHX7000), du masque utilisée et b) du dépôt obtenue en utilisant ce masque. 198

Figure 124 : Graphe IRFT du dépôt insolée (bleu) et non insolée (rouge).....201

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les différentes techniques de gravure du verre et du silicium[21] 32

Tableau 2 : exemples d'hydrolyse d'une solution de TEOS.[2] 59

Tableau 3 : Influence de la nature du catalyseur sur le temps de gélification du TEOS (tg)[21] 64

Tableau 4 : Attributions des signaux ^{29}Si-RMN pour les monomères et oligomères formés lors de l'hydrolyse du MAPTMS[27] 69

Tableau 5 : Comparaison des temps de développement et des doses nécessaires pour éliminer à la fois les copolymères blocks correspondants et aléatoires dans diverses conditions[43] 109

Tableau 6 : Valeurs d'intégrations des 3 massifs.....131

Tableau 7 : les valeurs d'intégration des pics obtenue par le logiciels origine : a) t_0 , b)t_4 140

Tableau 8 : Valeurs des dérivées partielles obtenues en appliquant les valeurs de tableau 7 141

Tableau 9 : Tableaux montrant les valeurs de taux condensation (%) en fonction de temps.....158

Tableau 10 : Bandes d'absorption caractéristiques du MAPTMS pur et TBMA pur dans l'IR moyen .....**Error! Bookmark not defined.**

Tableau 11 : Etude de l'efficacité de la déprotection en fonction des paramètres variables. L'icône ☹ indique le non développement de la résine.....166

Tableau 12 : Les différents paramètres appliquées pour vérifier la gravure de la résine positive avec 10% PAG et 4% CPTX.....168

Tableau 13 : Les différents paramètres appliquées pour vérifier la gravure de la résine positive avec un quantité de PAG allant de 1 à 5% 169

Tableau 14 : Variation du taux de conversion en fonction de temps.....172

Tableau 15 : Attribution des déplacements chimiques des protons de MAPTMS pur. 176

Tableau 16 : Attribution des déplacements chimiques des protons de TBMA pur. .177

Tableau 17 : Attribution des déplacements chimiques des protons de la solution MAPTMS hydrolysé-TBMA 2-1 à t_0. 180

Tableau 18 : Attribution des déplacements chimiques des protons de la solution MAPTMS hydrolysé-TBMA à t_{24}.....183

Tableau 19 : Attribution des déplacements chimiques des protons de la solution MAPTMS hydrolyse-TBMA à t_{48}.....186

Tableau 20 : Les mises au point mesurée par le microscope numérique (Keyence VHX7000) avec un grossissement x1000.....194

Tableau 21 : Différents paramètres appliqués sur le dépôt.....196

Tableau 22: Différents paramètres appliqués sur le dépôt.....199

Tableau 23 : Solubilité de PAG dans les différentes solvants 200

Introduction générale

L'avènement des technologies de structuration à l'échelle microscopique a ouvert la voie à des avancées majeures dans de nombreux domaines scientifiques et industriels. La microfluidique, en particulier, a connu un essor remarquable, se situant à l'intersection de plusieurs disciplines comme la biologie, la chimie, la physique et l'ingénierie. En permettant la manipulation précise de fluides à des échelles micrométriques, cette technologie a transformé des secteurs tels que les biotechnologies, la synthèse chimique, l'analyse et le diagnostic clinique. Depuis son émergence dans les années 1990 grâce à l'introduction de nouvelles techniques de microfabrication, la microfluidique a évolué pour devenir un domaine clé dans la miniaturisation des processus et la réduction de la consommation de ressources.

Au cœur de ces avancées se trouvent les matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs microfluidiques, notamment les résines photosensibles et les matériaux hybrides organiques/inorganiques. Les résines photosensibles, essentielles pour la lithographie, permettent de structurer des couches fines à travers des procédés d'exposition à la lumière UV, ouvrant la voie à des applications permettant une grande résolution. Les résines hybrides, quant à elles, combinent des propriétés organiques et inorganiques, offrant des solutions innovantes en termes de résistance mécanique, adhésion, et flexibilité. Ces matériaux hybrides, souvent synthétisés via des procédés de chimie douce, permettent d'obtenir des films de diverses épaisseurs et compositions, et sont particulièrement adaptés aux applications de microfabrication.

L’équipe *Matériaux Hybrides et Nanostructurés* du Laboratoire Charles Coulomb possède, depuis de nombreuses années, une expertise dans le domaine des matériaux hybrides organiques-inorganiques et une expérience de travaux précédents sur de telles résines de type négatif. Dans le cadre de cette recherche, nous nous intéressons à la conception et à la caractérisation de nouvelles résines chimiquement amplifiées à tonalité positive. Ces résines sont conçues pour offrir des performances optimisées en microstructuration, notamment des couches épaisses d'environ 50 µm, qui sont souvent requises dans les applications de microfluidique. En s'appuyant sur les connaissances acquises dans les études antérieures, nous avons choisi de combiner le Tert-butyle méthacrylate (TBMA) avec le 3-

(triméthoxysilyl)propyl méthacrylate (MAPTMS) pour créer une résine hybride capable de répondre aux exigences de cette technologie.

Ce projet s'articule autour de la synthèse et la caractérisation de cette résine hybride de classe II. Le TBMA, un monomère organique, a été choisi pour sa capacité à se déprotéger sous exposition UV, tandis que le MAPTMS, précurseur inorganique, offre une meilleure adhésion aux substrats tels que le verre et le silicium grâce à ses groupes silanols. En intégrant un photogénérateur d'acide (PAG) adapté à base d'iodonium/tétrakis(pentafluorophényl)borate, nous visons à démontrer que cette résine est capable de répondre aux exigences des systèmes à amplification chimique, tout en surmontant les limitations des résines négatives précédentes, notamment en termes d'épaisseur et adhérence sue le verre.

Cette thèse se divise en cinq chapitres. Le premier présente un aperçu de la microfluidique, ses origines et son évolution, les principes fondamentaux de l'écoulement des fluides dans les canaux, et les différentes technologies de fabrication utilisant comme supports le silicium, le verre ou les polymères.

Le deuxième chapitre explore les matériaux hybrides organiques-inorganiques et leurs propriétés spécifiques. Il présente tout d'abord en détails la polymérisation de la partie inorganique par voie sol-gel (réactions et paramètres d'influence) avec un focus particulier sur le cas d'intérêt pour notre travail du MAPTMS. La deuxième partie est consacrée à la polymérisation de la partie organique, la difficulté de notre travail étant de synchroniser les cinétiques des deux réactions en fonction de la structure souhaitée.

Le troisième chapitre est une focalisation particulière sur les résines photosensibles, leurs mécanismes de fonctionnement et leurs applications en lithographie. Deux approches sont envisagées : les résines à base de Novolak d'une part et les résines combinant un inhibiteur de dissolution et un photogénérateur d'acide d'autre part. Ce chapitre met en lumière l'intérêt des polyimides photosensibles et montre que l'intégration du TBMA dans les formulations hybrides ouvre la voie à des résines positives adaptées aux exigences de la lithographie avancée.

Les chapitres 4 et 5 constituent le bilan de la partie expérimentale du travail.

Le quatrième chapitre décrit en détails les précurseurs pour la synthèse de la résine hybride TBMA-MAPTMS, sa mise en forme et les techniques et méthodes de caractérisation utilisées pour suivre l'évolution des propriétés de la résine au cours du temps. Ce sont essentiellement

les RMN du ^{29}Si, du ^{1}H et du ^{13}C et la spectroscopie FTIR pour le suivi de la polymérisation, l'ATG pour celui des propriétés thermiques et la microscopie pour la caractérisation des dépôts.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à expliquer la synthèse de la résine hybride combinant un précurseur hydrolysé (voie sol-gel) de MAPTMS avec le monomère organique TBMA par voie radicalaire et la validation de cette résine en tant que matériau positif chimiquement amplifié, avec une attention particulière sur son comportement sous exposition UV et ses performances en microstructuration.

Chapter 1: La microfluidique

1.1 INTRODUCTION

La microfluidique peut être abordée de deux manières complémentaires : elle peut être vue à la fois comme une science qui étudie le comportement des fluides dans des micro-canaux, et comme une technologie qui se concentre sur la création de dispositifs microfluidiques. Elle englobe toutes les méthodes qui rendent possibles la manipulation de quantités de liquide à l'échelle micrométrique. De manière simplifiée, on pourrait comparer cette discipline à une forme de plomberie à l'échelle microscopique. Ce domaine scientifique a connu une croissance exponentielle durant les années 90 grâce à l'introduction de techniques nouvelles de micro fabrication simples, et économiques qui ont rapidement trouvé leur place dans les laboratoires[1,2]. Elle connaît une expansion significative dans divers secteurs industriels, notamment les biotechnologies, l'analyse, la synthèse chimique et le diagnostic clinique. La microfluidique se positionne à l'interface entre la biologie, la physique, la chimie et l'ingénierie. Elle tire parti des avancées en microélectronique tout en exploitant les phénomènes physiques qui se manifestent à ces échelles de miniaturisation.[1,2]

Dans ce chapitre, nous commencerons par un bref rappel historique des origines de la microfluidique, ainsi que des principes de base de cette science. Ensuite, nous examinerons les différentes technologies développées pour la création de réseaux de micro canaux fluidiques permettant la circulation des fluides.

1.2 HISTOIRE DE LA MICROFLUIDIQUE

La notion de miniaturisation est un concept dominant dans presque toutes les disciplines scientifiques et technologiques depuis plus de cinquante ans. Un exemple remarquable de cette tendance est la révolution des semi-conducteurs engendrée en 1958 par l'invention du premier circuit intégré, une avancée largement motivée par la réduction de la taille et des coûts des composants électroniques.[1]

La microfluidique trouve ses origines au début des années 1950 chez Siemens, qui développa une tête d'impression à jet d'encre utilisant des tubes très fins pour transporter l'encre. Cependant, ce sont les progrès de la microélectronique qui ont permis l'intégration de

microstructures telles que des pompes, des vannes et des canaux, donnant naissance aux laboratoires sur puce[3]. Une puce microfluidique est ainsi formée par un ensemble de micro canaux sculptés ou moulés dans des matériaux tels que le verre, le silicium, ou des polymères comme le PolyDiMethylSiloxane (PDMS). Ces micro canaux sont interconnectés pour accomplir une fonction spécifique, telle que le mélange, le pompage, le tri ou la régulation de l'environnement biochimique.

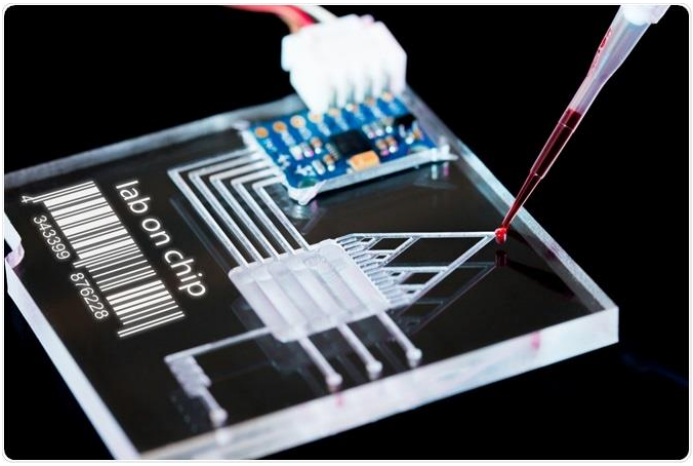


Figure 1: Puce microfluidique[2]

Ce réseau de micro canaux, intégré à l'intérieur de la puce microfluidique, est relié à l'extérieur par le biais d'entrées et de sorties perforées à travers la puce, agissant comme des interfaces entre les mondes macroscopique et microscopique. Ces orifices servent de points d'injection et d'évacuation des liquides (ou des gaz), à l'aide de systèmes actifs externes tels qu'un contrôleur de pression, une pompe à seringue (Figure 1) ou une pompe péristaltique, ou encore par des moyens passifs, comme les pressions hydrostatiques.[2]

En 1979, des chercheurs de l'Université Stanford ont conçu le tout premier instrument de chromatographie en phase gazeuse miniaturisé. A partir des années 2000, la microfluidique a fait un saut en avant considérable, en grande partie grâce au soutien de la défense Advanced Research Project Agency (DARPA), une agence du département américain de la défense spécialisée dans les innovations de rupture, qui recherchait des solutions miniaturisées pour la détection d'agents utilisés pour la guerre biologique[4,5]. Des chercheurs de l'Université Harvard ont développé une méthode novatrice visant à contourner les techniques classiques de lithographie sur silicium et qui étaient jusqu'alors considérées comme coûteuses. Cela a marqué le début de la démocratisation de la microfluidique et a conduit à sa croissance fulgurante. La recherche en microfluidique a connu un essor significatif grâce à la capacité accrue de contrôler

les processus physiques à des échelles micrométriques, offrant ainsi des avantages notables. Cette miniaturisation offre plusieurs avantages, notamment la manipulation de petits volumes de liquide, l'amélioration des performances analytiques, la compacité des instruments, une analyse à haut débit, la facilité d'intégration de multiples fonctionnalités sur une seule puce, et l'exploitation de comportements fluidiques inhabituels pour le contrôle de substances chimiques ou biologiques.[6]

1.3 MODE D'ECOULEMENT DES FLUIDES DANS LES CANAUX MICROSCOPIQUES

Pour mettre au point de tels systèmes, il est essentiel de maîtriser la physique du transport des fluides à l'échelle microscopique. En effet, lorsque le fluide à analyser, comme le sang par exemple, circule dans des canaux de seulement 100 µm de diamètre, les caractéristiques de l'écoulement diffèrent significativement de celles que nous observons à l'échelle macroscopique. De plus, des phénomènes souvent négligés à notre échelle, tels que la capillarité ou la diffusion, prennent une importance considérable. Ainsi, une partie substantielle de la recherche se consacre à la compréhension du comportement des fluides à ces petites échelles. À l'échelle micrométrique, les lois d'écoulement et de diffusion restent conformes à celles de la fluidique classique. Elles sont représentées par deux nombres sans dimensions qui vont définir le comportement du fluide.

1.3.1 Régime d'écoulement : le nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds (Re) est issu de la compétition entre les forces d'inertie et les forces visqueuses à l'intérieur d'un fluide en mouvement. La formule de calcul du nombre de Reynolds est la suivante :

$$Re = \frac{\rho V L}{\eta} \qquad \textbf{(1)}$$

ρ est la masse volumique du fluide ($kg.m^{-3}$), V est la vitesse caractéristique de l'écoulement ($m.s^{-1}$), L est la dimension caractéristique de l'écoulement (m) et η est la viscosité dynamique du fluide en ($kg.m^{-1}.s^{-1}$).

Il est utilisé pour caractériser la nature du régime d'écoulement : lorsque Re dépasse 2300, on qualifie l'écoulement de turbulent, tandis que s'il est inférieur à 2000, on parle d'écoulement laminaire[7] (Figure 2).

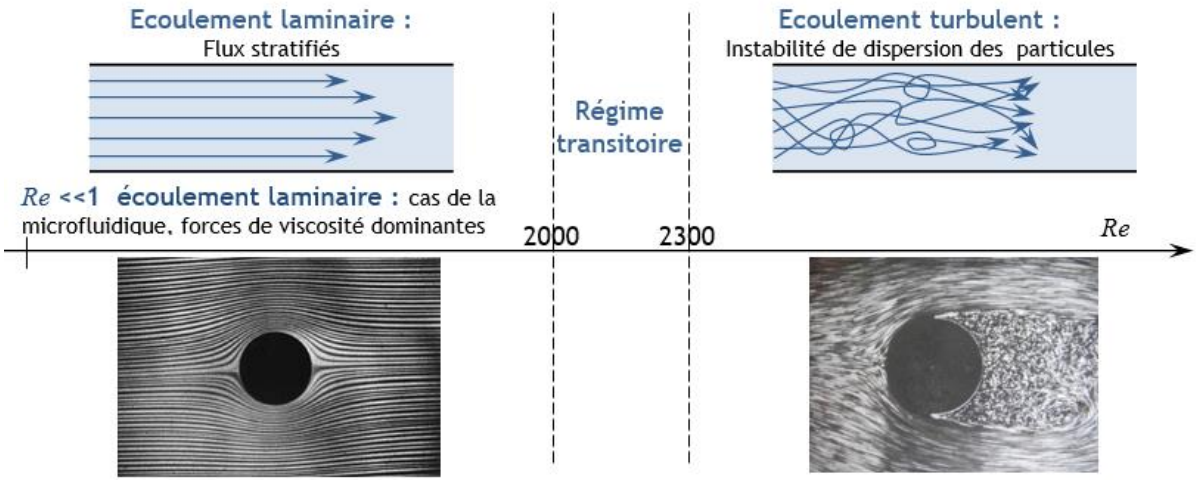


Figure 2 : Caractérisation du type d'écoulement en fonction du nombre de Reynolds Re[8]

Ecoulement laminaire (Re < 2000) : Les forces de viscosité sont prédominantes et le fluide s'écoule en couches parallèles sans mélange entre elles.

Régime transitoire (2000 < Re < 2300) : L'écoulement commence à devenir instable, présentant des caractéristiques à la fois laminaires et turbulentes.

Écoulement turbulent (Re > 2300) : Les forces d'inertie dominent, entraînant un écoulement désordonné avec des tourbillons et un mélange intense des molécules.

En raison de la taille des canaux, de la vitesse utilisée et de la viscosité usuelle des fluides, le régime d'écoulement prédominant en microfluidique est principalement laminaire, caractérisé par un nombre de Reynolds faible (< 1).

1.3.2 Diffusion et mélange : le nombre de Peclet

Les écoulements à l'échelle de la microfluidique sont principalement laminaires et lorsque deux liquides entrent en contact, cela donne lieu à un écoulement sans mélange dit "bi-dimensionnel". L'absence de turbulence implique qu'un mélange se produit principalement par diffusion.

Le nombre de Péclet (Pe) est une mesure qui permet de qualifier le mode de transport des substances. Il est déterminé par :

$$P_e = \frac{vd}{D} \qquad (2)$$

v est une vitesse ($m.s^{-1}$), D est le coefficient de diffusion moléculaire des particules dans la solution ($m^2.s^{-1}$) et d est une distance caractéristique dans le sens de diffusion (m)[7,9].

La Figure 3 illustre le processus de mélange dans un canal microfluidique en T.

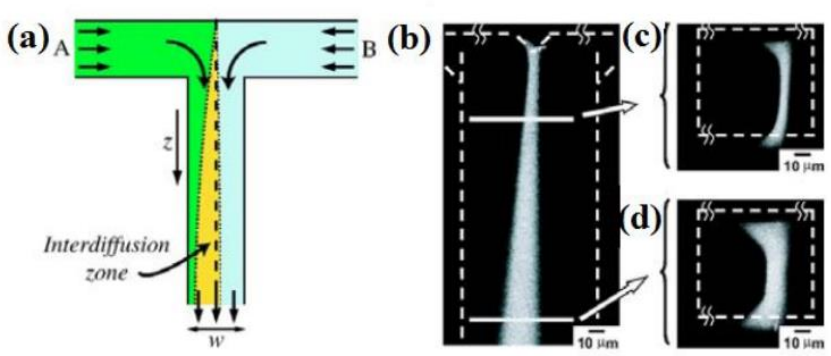


Figure 3 : Observation de la zone d'inter diffusion pour deux flux en co-écoulement : (a) et (b) vues de dessus ; (c) et (d) coupes transversales [10]

La zone d'inter diffusion (jaune) montre le début du mélange des fluides A (vert) et B (bleu) par diffusion. Le nombre de Peclet aide à déterminer si le mélange est principalement dominé par la convection (flux global des fluides) ou par la diffusion (mélange moléculaire). Dans cette configuration, la zone d'interdiffusion représente la région où la diffusion commence à dominer, tandis que les zones verte et bleue représentent le transport convectifs des fluides non mélangés.

- Dans un système dominé par la diffusion, le nombre de Peclet est inférieur à 1 favorisant ainsi le mélange entre les 2 liquides.
- Dans un système dominé par la convection, le nombre de Peclet est supérieur à 1 et la matière est principalement transportée par le mouvement du fluide.[7,9]

La plupart des systèmes en microfluidique ont des échelles de longueur et des vitesses de fluide très petites, donc le nombre de Peclet est généralement faible.

1.3.3 Contrôle des écoulements

Application d'une pression ou d'un débit

La méthode traditionnelle pour induire un mouvement de fluide dans un microcanal consiste à réguler les écoulements en imposant soit un débit, soit une pression à l'entrée. Le dispositif le plus utilisé est le pousse seringue. Il permet de contrôler les flux à de faibles valeurs de débit, en jouant sur la vitesse d'un moteur qui appuie sur le piston d'une seringue connectée au canal par des tubes flexibles.

Cependant, ces deux approches présentent le désavantage commun de générer un profil de flux de type parabolique (Figure 4) :

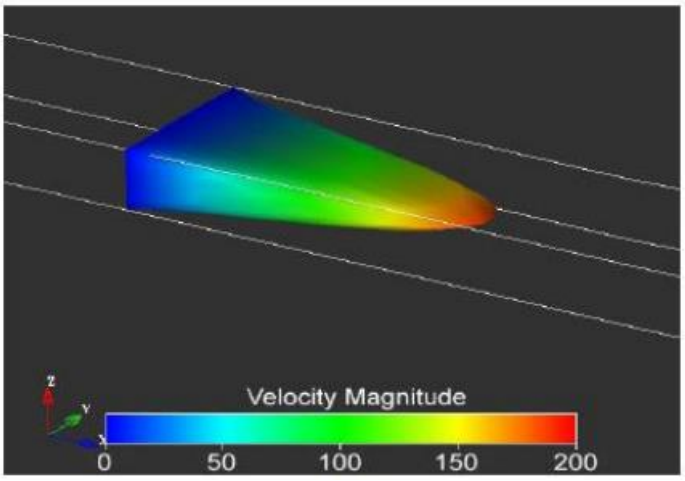


Figure 4 : modélisation du profil de la vitesse d'écoulement d'un fluide dans un canal microfluidique soumis à a un gradient de pression[11].

Lorsqu'on effectue une réaction en flux continu dans un micro canal, les espèces dissoutes situées près des parois se déplacent moins rapidement que celles se trouvant au centre du canal. Cette variation de la concentration le long du flux entraîne une dispersion des espèces perpendiculairement à la direction du flux. La combinaison de ces effets conduit à un phénomène d'étalement des composés dissous connu sous le nom de dispersion de Taylor-Aris[12], entraînant une dilution de ces composés et une possible contamination entre plusieurs produits successifs dans le canal.

Face à l'avantage de la simplicité, cette solution présente d'autres inconvénients : la difficulté de trouver une source d'actionnement fluidique fiable et ne présentant pas de pulsation à des débits aussi faibles, de l'ordre de quelques µL/min. Ce système est donc adapté aux canaux de section proche de 0,1 mm² ce qui permet d'éviter de trop fortes pertes de charges[11].

En outre, tandis qu'un contrôle du flux par la pression permet d'arrêter rapidement l'écoulement en équilibrant les pressions, un contrôle du flux par le débit nécessite un certain temps après l'arrêt de la pompe pour que le flux dans le canal devienne nul. Cet effet est lié à la compressibilité des liquides présents dans le canal, et est accentué par les importantes pertes de charge mentionnées précédemment. Dans certaines applications, notamment grâce à des dispositifs proposés par des entreprises telles que Fluigent[11], le contrôle par la pression, que ce soit par pression hydrostatique ou à l'aide de leurs appareils (comme par exemple MFCS™-EZ, LineUp™ Pressure Controller, et FlowEZ™) peut ainsi s'avérer plus avantageux.

- **Intégration de la source d'actionnement**

Une alternative à cette approche empirique est d'intégrer la source de pression dans les canaux microfluidiques. Ainsi, la plupart des principes de pompage, avec ou sans parties mobiles, ont été miniaturisés ces quinze dernières années. La pompe la plus décrite dans la littérature est la pompe à déplacement réciproque, développée par S. Quake[13].Cette pompe utilise un matériau élastomère comme le PDMS. Elle superpose un réseau microfluidique rempli de liquide à déplacer et un réseau de canaux remplis d'air sous pression. Ces canaux sont séparés à leur intersection par une fine membrane (30µm à 50µm). Comme représenté sur la Figure 5(a), le canal supérieur contient les liquides et le canal inférieur de l'air qui, mis sous une certaine pression, déforme suffisamment la membrane pour boucher le canal de flux[14].En activant alternativement 3 canaux de contrôle sur un seul canal de flux on peut ainsi entraîner le déplacement longitudinal du liquide au travers du canal de flux, comme représenté sur la Figure 5(b).

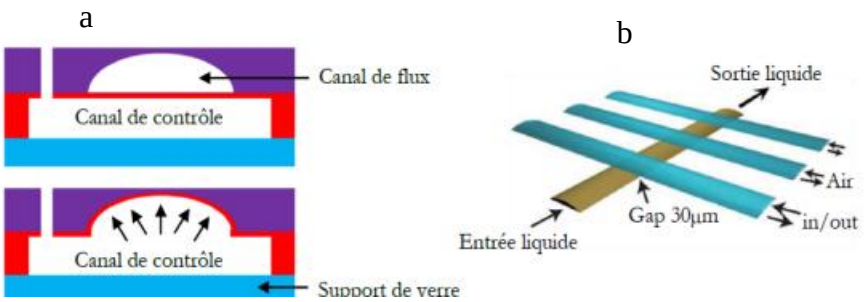


Figure 5 : Principe d'une vanne microfluidique en matériau élastomère. (a) Représentation schématique d'une valve pneumatique microfluidique. (b) Réseau de valves pneumatiques au sein d'une canalisation[15].

Contrairement aux profils précédemment évoqués, on observe une forte réduction des volumes morts près des parois du canal de flux. En général, ce type de micro-vannes permet de diriger les flux dans un réseau complexe de canaux. Cependant, il présente certains inconvénients : l'intégration est complexe car nécessite plusieurs étapes d'assemblage et il y a la présence de parties mobiles soumis à l'usure mécanique.

- **Utilisation des effets de surface**

Une autre alternative pour générer et contrôler l'écoulement d'un fluide dans des micro canaux est d'utiliser les effets de surface, de plus en plus importants avec la diminution des dimensions. La miniaturisation facilite la production de champs électriques intenses, favorisant l'électrohydrodynamique pour contrôler l'écoulement des fluides. Les phénomènes

électrocinétiques permettent ainsi de déplacer des fluides dans des canalisations par électro-osmose[16,17], électrophorèse[18,19], diélectrophorèse[20].

En électro-osmose, le fluide en mouvement est généralement une solution aqueuse contenant des sels. Le contact de cette solution avec des matériaux isolants des parois du canal crée des charges statiques à la surface. Par exemple, la silice se charge négativement, attirant les ions positifs du liquide et formant une couche de Debye. Cette couche comporte deux parties : la couche de Stern, immobile, et la couche diffuse de Gouy-Chapman, mobile. Ces deux couches forment la Double Couche Electrique (DCE) dont l'épaisseur est appelée longueur de Debye λ_d (typiquement de l'ordre de 1 à 100 nm) qui peut être calculée par la relation suivante :

$$\lambda_d = \sqrt{\frac{\varepsilon.K_B.T}{2.e^2.z^2}} \qquad \textbf{(3)}$$

ε est la permittivité du liquide ($C^2/(J.m)$), K_B la constante de Boltzmann (J/K), T la température (K), e la charge de l'électron (C) et z le nombre de valence.

Au-delà de la double couche électrique, on retrouve une charge globalement neutre comme indiqué sur la Figure 6.

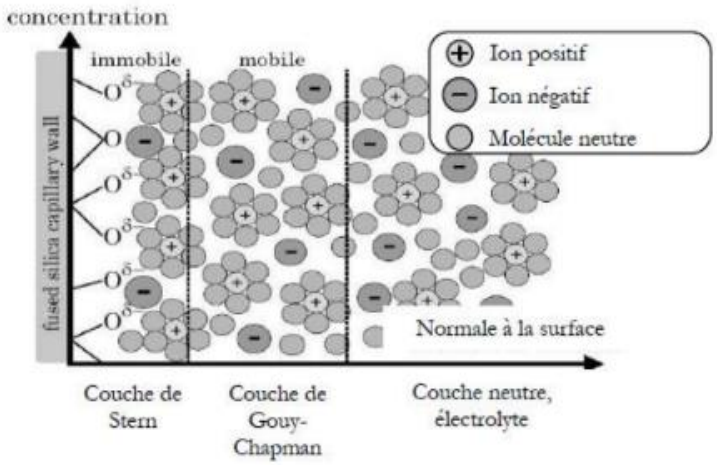


Figure 6 : La double couche électrique à l'interface verre/électrolyte: modèle Gouy Chapman-Stern.[16,17]

En présence de la double couche électrique, l'application d'un champ électrique tangent à la surface génère des forces de Coulomb, mettant en mouvement les ions de la couche diffuse de Gouy-Chapman. Dans un canal de petite dimension, les liaisons visqueuses entre les ions et les molécules du liquide permettent ensuite au fluide de se déplacer. Ce procédé permet d'atteindre des vitesses d'environ une centaine de µm/s, mais nécessite des tensions proches du kV. Un des

avantages principaux de cette méthode est l'absence de diffusion permettant l'obtention d'un profil de vitesse plat contrairement au profil parabolique des écoulements générés par gradient de pression.

1.4 TECHNOLOGIES DE MICROFABRICATION

Les technologies de microfabrication sont diverses et dépendent fortement des matériaux utilisés. Elles sont souvent choisies en fonction du matériau pour optimiser la performance et la fonctionnalité des dispositifs créés.

Les premiers dispositifs microfluidiques (par exemple, les dispositifs de chromatographie en phases gazeuse et liquide) étaient fabriqués en silicium et en verre, utilisant des procédés directement issus de la fabrication des semi-conducteurs et des systèmes microélectromécaniques (MEMS). Cependant, de nombreux chercheurs ont maintenant abandonné le silicium et le verre au profit d'élastomères moulés tels que le PDMS ou des polymères thermoplastiques, qui peuvent être thermoformés ou moulés par injection, et amènent une fabrication peu coûteuse[21]. Quelle que soit la nature des matériaux utilisés, le principe fondamental est de créer un motif en relief sur un substrat, puis de procéder à l'assemblage final à l'aide du collage d'une contre lame.

1.4.1 Technologies sur silicium et verre

Certaines applications microfluidiques et nanofluidiques, nécessitent une résistance élevée aux températures, des structures à fort rapport d'aspect, l'intégration d'électrodes, ou des circuits électroniques. Dans ces cas, les coûts plus élevés du silicium ou du verre peuvent être justifiés en raison de leurs avantages spécifiques. Le silicium offre une conductivité thermique élevée pour une distribution uniforme de la température et permet la fabrication de membranes fines et des structures complexes comme des pompes et des valves grâce à ses propriétés mécaniques[22,23]. Le verre a été utilisé dans des applications allant de l'électrophorèse capillaire aux réactions en chaîne par polymérase (PCR)[24] et aux chromatographes en phase gazeuse[25].

Pour ces matériaux durs, il est nécessaire de passer par une étape de gravure pour la fabrication de motifs, en utilisant un masque pour sélectionner les zones à conserver et celles à enlever. La nature de ce masque peut être variée : métal, céramique, polymère ou une combinaison de ces matériaux. La technique de fabrication des masques joue un rôle crucial dans la détermination de la résolution obtenue. Un masque en résine structuré par photolithographie, lorsqu'il est exposé aux UV, permet d'atteindre des résolutions submicroniques. En comparaison, un masque gravé dans un matériau métallique présente des

limitations de précision, avec une résolution qui dépasse généralement plusieurs centaines de microns.

Indépendamment du masque choisi, il existe deux grands types de gravures, celles dites humides et celles dites sèches.

i. Gravure du verre

La gravure humide du verre est généralement réalisée avec des solutions d'acide fluorhydrique (HF). Elle est isotrope et la vitesse de gravure dépend de la composition du verre. Pour optimiser la gravure, il est préférable d'utiliser du verre avec peu d'oxydes formant des produits insolubles après réaction avec HF, comme le CaO, le MgO et l'Al_2O_3. La solution peut être toutefois ajustée avec de l'HCl ou du H_3PO_4 pour éliminer ces résidus. La vitesse de gravure peut être augmentée par chauffage, agitation ultrasonique, ou recuit du verre, ou diminuée par dilution, avec une préférence pour l'utilisation de NH_4F pour stabiliser le pH et améliorer la gravure.

Dans ce cas, le choix du masque est crucial. Il faut contrôler les contraintes résiduelles dans le masque, ainsi que son hydrophobicité. Les défauts dans un masque soumis à des contraintes de traction peuvent générer des fissures, et si la surface du masque est hydrophile, la solution de gravure peut s'infiltrer aisément, ce qui entraîne la formation de micro-perforations.

Plusieurs matériaux de masquage ont été utilisés, notamment certaines résines de photolithographie, un dépôt de silicium amorphe, du silicium polycristallin par dépôt sous vide type LPCVD et un dépôt de métaux types Cr/Au[21].

Il existe aussi des technologies pour lesquelles, préalablement au trempage dans la solution de gravure, le verre subit localement un changement structural augmentant sa solubilité. Par exemple, lorsque le verre photosensible Foturan®[26] est exposé à une lumière UV, il se forme des zones cristallisées qui se gravent beaucoup plus rapidement que les zones non exposées. Plus récemment, des structures 3D peuvent être directement gravées dans un verre de silice à l'aide d'un laser femtoseconde[27] focalisé. Le passage du laser casse localement des liaisons siloxane rendant le matériau très soluble dans une base type KOH.

La gravure sèche est recommandée pour obtenir des profils de gravure anisotropes sur des substrats de nature amorphe. Elle est plus lente que la gravure humide et présente une faible sélectivité par rapport au masque. Ce procédé utilise des réacteurs de gravure ionique réactive profonde à plasma inductivement couplé (RIE). Le plasma est généré par un champ électrique pour activer les espèces réactives dans le gaz. Il nécessite une faible pression (5–10 mTorr) et

utilise des précurseurs gazeux comme SF_6, C_4F_8, CF_4, ou CHF_3, avec d'autres gaz pour ajuster les conditions. Pour obtenir une bonne gravure, des masques épais sont nécessaires, comme des couches de Ni électroplaqué (20 μm), du silicium dense, ou une résine de photolithographie de type SU-8[21]. Une limitation peut exister à cause de possibles gradients thermiques importants pouvant provoquer des fractures et une mauvaise sélectivité.

ii. Gravure du silicium

La gravure humide peut être réalisée de manière isotrope, ce qui signifie que la couche est attaquée de manière uniforme dans toutes les directions de l'espace ou de manière anisotrope, où le profil de gravure est déterminé par les plans d'orientation cristallographiques du matériau.

Dans le cas de la gravure isotrope, les solutions les plus couramment utilisées varient en fonction de la nature de substrat à graver, notamment :

Silicium polycristallin : $HNO_3 + HF + H_2O$

Silicium monocristallin : $N_2H_4 + H_2O$

Dioxide de silicium : $HF + NH_4F + H_2O$

Nitrure de silicium : $H_3PO_4 + H_2O$

La gravure humide isotrope comporte plusieurs désavantages, notamment la difficulté de contrôler le profil en raison de l'influence significative de l'agitation, ainsi que l'isotropie qui impose des limitations importantes, en termes de résolution et de profondeur atteignable puisqu'elle provoque une expansion latérale du matériau pendant le processus. Cela signifie que les motifs gravés deviennent plus larges que prévu, ce qui rend difficile l'obtention de détails fins. De plus, lorsqu'on essaie de graver plus profondément, cette expansion latérale s'accentue, ce qui limite la précision des structures réalisées.

La gravure non isotrope repose sur les vitesses de gravure différentes selon les plans cristallographiques. Plusieurs agents de gravure sont utilisés, le plus connu étant la solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH), en raison de son rapport de gravure élevé entre les plans cristallographiques. Une solution de KOH d'une concentration d'au moins 20% est nécessaire pour garantir un bon processus de gravure. Au-dessous de cette concentration, la surface devient rugueuse et des résidus insolubles peuvent apparaître.

La gravure sèche repose sur l'utilisation du plasma pour graver le matériau, combinant à la fois des processus physiques, tels que le bombardement de la surface par des ions, et des réactions

chimiques. Deux méthodes principales permettent de créer des structures à haut rapport d'aspect dans le silicium : la gravure cryogénique et le procédé Bosch.

- **Gravure cryogénique** : ce procédé utilise le SF_6/O_2 à des températures très basses, environ −110 °C. À cette température, une couche de SiO_xF_y se forme, offrant une passivation des parois. La précision du profil gravé dépend fortement de la pression et du rapport SF_6/O_2. Les paramètres de ce processus varient en fonction du design du réacteur[28]. Cette technique présente ainsi les avantages à la fois de la gravure physique (anisotropie) et de la gravure chimique. Cependant, sa mise en œuvre demeure complexe vues les conditions demandées (−110 °C) avec plusieurs cycles à répéter.
- **Procédé Bosch** : cette technique en deux étapes alterne entre passivation et gravure. Pendant la passivation, un plasma à base de C_4F_8 dépose un revêtement de polymère fluoré sur les surfaces exposées. Ce polymère est ensuite éliminé des surfaces horizontales par bombardement ionique, suivi d'une gravure isotrope du silicium à l'aide de SF_6. En répétant ces cycles de passivation et de gravure, on limite la gravure latérale et on permet la création de tranchées verticales à travers la plaquette. Les masques courants pour cette méthode sont les résines de photolithographie et une couche de SiO_2[29]. Il est désormais largement utilisé dans les applications microfluidiques[21]. Les différentes possibilités de gravures, avec les vitesses de gravures et la nature du masquage associées sont illustrées dans le Tableau 1[21].

Etched material	Process	Suitable etchants	Suitable masking layers	Etch rate	Remarks
Glass	Wet	HF/HCl (10/1) HF HF/NH_4F	• Cr/Au/Photoresist• Amorphous Si• Molibdenum/photoresist• Amorphous Si/Amorphous SiC/Photoresist	Up to 7–8 μm/min (for Corning 7740)	The process is strongly dependent on glass composition
	Dry	SF_6, C_4F_8, CF_4, CHF_3	• Ni plated• Thick amorphous Si• SU8 resist	Up to 0.5–0.8 μm/min	The process is strongly dependent on glass composition
		Bosch	• Photoresist• SiO_2 (wet or PECVD)	2–30 μm/min	Most recommended
	Dry	Cryogenic	• SiO_2 (wet or PECVD) • Metal	Up to 7 μm/min	Smooth walls
Silicon		HNA (HNO_3+HF+CH_3COOH)	• Si_3N_4 (LPCVD)	4–90 μm/min	Isotropic
		KOH	• Si_3N_4 (LPCVD, PECVD)• SiO_2 (thermal/wet)• SiC (PECVD)	1.4 μm/min in (100) direction	Anisotropic
		EDP	SiO_2, Si_3N_4, Ta, Au, Cr, Ag, Cu	1.25 μm/min in (100) direction	Anisotropic
	Wet	TMAH	SiO_2, Si_3N_4	1 μm/min in (100) direction	Anisotropic

Tableau 1 : Les différentes techniques de gravure du verre et du silicium[21]

L'assemblage

Pour obtenir des canaux fermés, une étape de collage (bonding) d'une contre lame est obligatoire car la gravure laisse seulement des structures ouvertes. Les méthodes de collage se divisent en quatre catégories : le collage moléculaire (Figure 7), le collage thermique, le collage anodique et le collage avec un matériau intermédiaire (adhésive ou eutectique) (Figure 8)

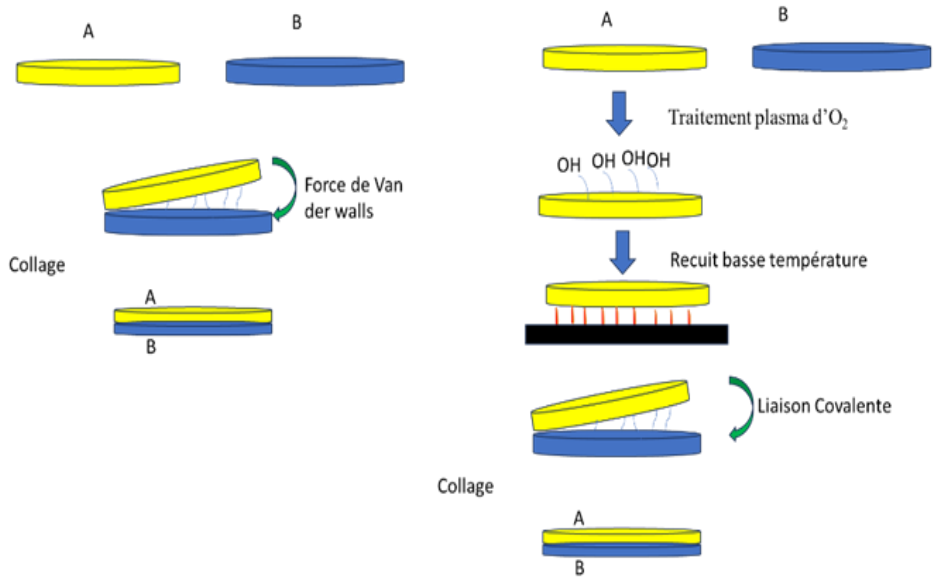


Figure 7 : Collage moléculaire

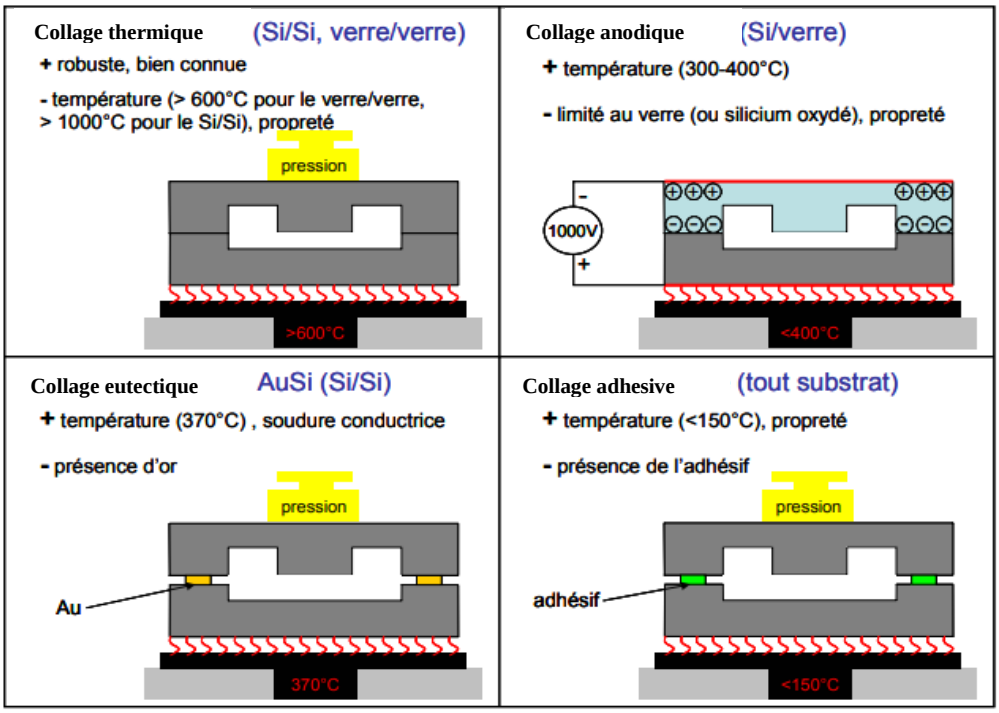


Figure 8 : Différents types de collages entre substrats[21].

- Le collage thermique consiste à recuire l'assemblage au-delà de la température de transition vitreuse pour le verre (>600˚C) et de fusion pour le silicium (>1000˚C)[21].À ces températures, la viscosité du verre diminue très fortement ou le silicium se liquéfie. Les deux surfaces à coller peuvent facilement s'adapter l'une à l'autre, compensant ainsi toute rugosité ou la présence de motifs de métallisation à l'interface[30,31].Les collages doivent être effectués dans un four de recuit nécessitant un refroidissement lent évitant toute rupture due aux gradients de température. Les substrats doivent également être maintenues horizontalement pendant le collage pour éviter toute déformation.

- Le collage anodique consiste à appliquer une différence de potentiel de plusieurs centaines de volts entre un wafer de silicium et un wafer de verre maintenus à une température comprise entre 300˚C et 400˚C (Figure 8).La migration des ions sodium vers l'interface assure un collage électrostatique de grande résistance. Tous les verres contenant du Na_2O peuvent être collés au silicium par cette méthode[32].

- Le collage adhésif est idéal pour les applications microfluidiques car la couche entre les wafers s'adapte facilement à la topographie de la métallisation à l'interface. C'est un processus simple, robuste et économique. Les polymères utilisés sont généralement thermoplastiques ou thermodurcissables, comme le Pyralène C, le benzocyclobutène (BCB), le polyimide ou les résines époxy durcissant sous UV (SU-8)[33].Le Pyralène est

utilisé pour coller du verre au verre et du verre au silicium à 280-350°C, offrant de bonnes stabilité thermique, résistance chimique et adhérence (résistance au collage d'environ 10 MPa)[34].Le BCB, offrant une bonne résistance chimique et transparent à la lumière visible, est appliqué par spin-coating, précuit à 100-170°C, et collé à 200-300°C pendant 1-2 heures sous 0,15-0,5 MPa de pression[35]. Les polyimides, adaptés aux applications microfluidiques, peuvent former des vides pendant le durcissement et qui sont recommandés pour le collage à l'échelle des puces. Le collage se fait à 150-400°C pendant 1,5-3 heures sous 0,15-0,35 MPa de pression[36].Un procédé utilisant la résine SU-8 appliquée uniquement sur les zones à coller, évitant ainsi les canaux microfluidiques a également pu être utilisée. Le collage se fait à 150°C pendant 30 minutes sous 0,15 MPa de pression[37].

- Le collage de type eutectique est une technique de brasage utilisée pour créer des jonctions solides entre deux surfaces à l'aide d'un alliage ayant un point de fusion particulier, appelé "point eutectique". À ce point précis, l'alliage fond entièrement à une température constante, sans transition par une phase pâteuse. Cela permet une fusion rapide et uniforme des matériaux, offrant ainsi une jonction stable et résistante. Cela permet à la fois d'effectuer la jonction et d'assurer une connexion électrique.

La fabrication de micro canaux sur des substrats durs comme le silicium et le verre présente plusieurs inconvénients. Le silicium, par exemple, est opaque à la lumière visible et ultraviolette, ce qui le rend inadapté aux méthodes de détection optique conventionnelles. Bien que le verre soit transparent, sa nature amorphe rend difficile l'obtention de parois latérales verticales par gravure. Un autre inconvénient majeur du verre et du silicium est le coût relativement élevé de la production en masse. Ce facteur est particulièrement important dans les applications médicales, car chaque dispositif doit être à usage unique pour éviter toute contamination croisée. Ces limitations ont poussé les chercheurs à explorer d'autres alternatives, telles que les céramiques et les matériaux polymères.

1.4.2 Technologie basée sur l'utilisation des polymères

Selon leur comportement thermomécanique lié à la nature du lien qui existe entre leurs chaînes, trois classes de polymères peuvent être définies :

Polymères thermodurcissables : ces matériaux sont réalisés grâce à un traitement thermique ou l'exposition à un rayonnement (souvent UV ou visible) de monomères ou de chaînes linéaires. On parle de réticulation car il va y avoir création d'une interconnexion

amenant un réseau moléculaire tridimensionnel. Ces polymères sont plutôt rigides et se décomposent sous l'effet de la température. Ils ne peuvent donc pas être thermoformés.

Polymères thermoplastiques : par opposition aux précédents, ces matériaux ne sont pas réticulés. Ils possèdent une température de transition vitreuse (Tg), à partir de laquelle la viscosité diminue drastiquement en raison d'une augmentation de la mobilité des chaînes. Mécaniquement parlant, on assiste à un passage d'une matériau rigide à un matériau de type caoutchoutique. Ce comportement les rend thermoformables par les techniques d'injection ou d'emboutissage à chaud par exemple.

Les élastomères : ces matériaux sont des polymères particuliers formés par de longues chaînes macromoléculaires entre lesquelles il n'existe pas de forces de liaison importantes. Sous l'effet d'une contrainte de traction, les chaînes, qui, au repos, sont fortement enchevêtrées et pelotonnées, se déploient et s'allongent. Lorsque la contrainte est supprimée, les chaînes reprennent leur structure d'origine. En raison de son faible coût et de sa facilité de mise en œuvre, le PDMS (Figure 9),est largement utilisés pour la fabrication de dispositifs microfluidiques[38].

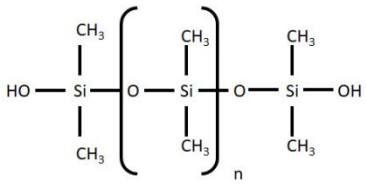


Figure 9 : Structure chimique de PDMS

Les technologies de microfabrication mises en œuvre dépendent des catégories de polymères utilisés. Mais il existe principalement 3 technologies dominantes : la réplication, la photolithographie et l'ablation.

La stéréolithographie, technique initialement utilisée pour la fabrication d'objets de dimension plutôt macroscopique voit actuellement sa résolution devenir compatible avec la fabrication de puces microfluidiques. Plusieurs variantes technologiques existent basées sur un ou deux photons[39-42].Mais le principe étant de construire directement des objets 3D, cette technologie sort du cadre de ce travail et ne sera donc pas abordée.

a) La réplication

Cette technologie repose sur l'utilisation d'un moule appelé « master » dont la structure est l'inverse de celle voulue pour le polymère (principe dit du négatif).Trois principales

considérations s'appliquent pour optimiser le résultat : (a) avoir une grande précision géométrique du master, (b) avoir une rugosité de surface minimale (idéalement des valeurs crête-à-vallée inférieures à 100 nm), (c) avoir une chimie d'interface adaptée entre le master et le polymère.

Selon la précision requise et les polymères qui sont mis en œuvre, il existe plusieurs types de masters mais ils sont soit métalliques (acier inoxydable par microusinage[43], couches de nickel microstructurées par galvanoplastie[43] ou silicium par les techniques issues de microélectronique[44]) soit en polymère (couches de résine photosensible microstructurable par lithographie[45,46]). Quelques exemples de masters sont représentés sur la Figure 10.

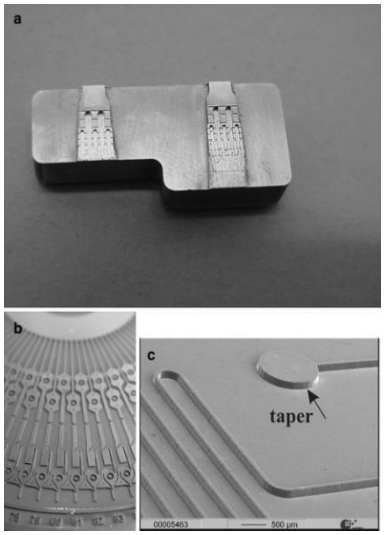


Figure 10 : Master en nickel[45]

Ces masters sont utilisées selon plusieurs techniques de microfabrication : emboutissage à chaud (Hot Embossing), moulage par injection (Injection molding) ou moulage simple (Casting).

- **L'emboutissage à chaud**

L'emboutissage à chaud est une méthode de fabrication couramment utilisée pour créer des microstructures en polymères[47-48]. Il se déroule généralement en quatre étapes (Figure 11) :

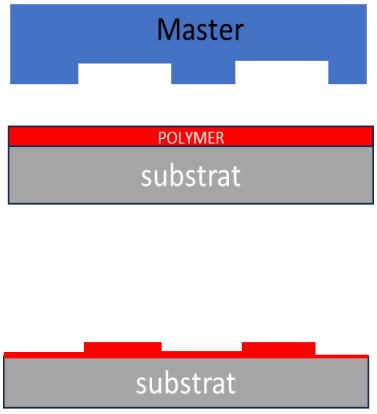


Figure 11 : microtructuration par emboutissage.

Après dépôt sur un support type verre ou silicium (substrat), le polymère est chauffé sous vide à une température juste au-dessus de sa température de transition vitreuse (Tg). Le master est également porté au moins à la même température. Le master est alors pressé avec une force contrôlée contre le polymère qui va épouser les formes de sa microstructure. L'ensemble est ensuite refroidi à une température en dessous de la Tg puis démoulé.

Le temps de cycle pour un wafer de 4 pouces est généralement de 4 à 15 minutes, rendant le processus adapté au prototypage et aux productions en faibles et moyens volumes[49,50].Les développements récents visent à augmenter la taille des zones d'emboutissage et à réduire les temps de cycle. Pour réussir le processus, il est crucial d'assurer une température uniforme, d'éviter les bulles d'air grâce au vide, de maintenir une bonne qualité de surface du master et d'assurer une compatibilité chimique entre le master et le polymère[51,52].

Ce procédé est apprécié pour sa simplicité, ses exigences modérées pour les structures maîtresses, la diversité des matériaux utilisables et la disponibilité d'équipements commerciaux. Plusieurs polymères peuvent être utilisés dans cette technologie comme le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et le polycarbonate (PC).

- **Le moulage par injection**

Le moulage par injection est le processus de fabrication le plus répandu pour mettre en forme industrielle des polymères. Sa première utilisation pour les composants microfluidiques remonte à plus de 10 ans[53].La Figure 12 montre une machine de moulage par injection en coupe :

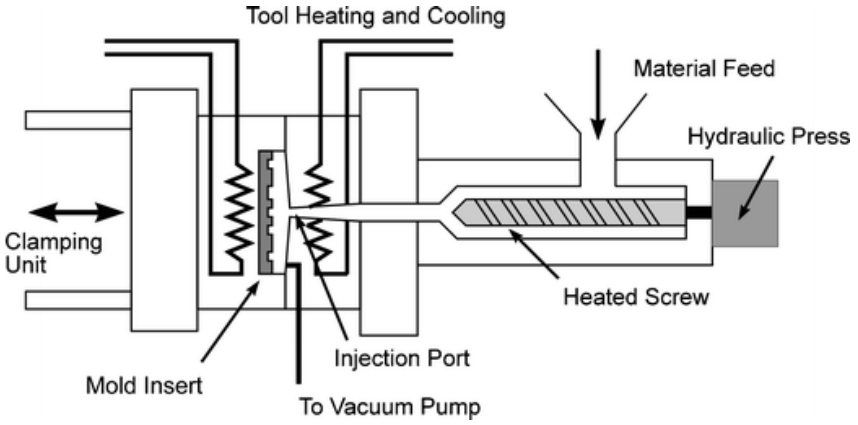


Figure 12 : une machine de moulage par injection en coupe[53].

La première étape de ce procédé consiste à introduire dans la trémie de la machine de moulage par injection le matériau polymère sous forme de granulés préséchés. Le polymère est alors chauffé bien au-dessus de sa Tg afin qu'il soit liquide tout en étant transporté à l'aide d'une vis sans fin vers le master (mold insert). L'injection se fait sous haute pression (généralement entre 600 et 1000 bars). Afin d'éviter des poches d'air, le master est préalablement mis sous vide. Selon le rapport surface/volume des microstructures, il existe deux techniques pour la solidification du polymère. Pour des faibles rapports d'aspect, il est possible de maintenir le master à une température inférieure à Tg, provoquant la solidification immédiate à son contact. Pour des petites quantités d'injection et l'obtention d'un rapport d'aspect élevé, le master doit être maintenu à une température supérieure à Tg pendant toute la phase de remplissage puis refroidi. L'utilisation de ce processus allonge considérablement le temps de cycle. Le système est ensuite ouvert et le polymère microstructuré est démoulé. Les restes de polymère provenant du port d'injection, appelés sprue, doivent enfin être enlevés. Cela se fait soit mécaniquement par découpe, sciage ou rupture, soit au moyen d'un laser. Plusieurs polymères thermoplastiques peuvent être utilisés dans cette technologie :le polypropylène (PP), le polyamide (PA), et le polycarbonate (PC).

Malgré ses avantages, son adoption dans le milieu académique est encore limitée[54],en raison des exigences élevées en matière d'équipement et de procédés pour obtenir des microstructures compatibles avec les besoins de la microfluidique.

- **Le moulage par dépôt (casting)**

Même s'il peut être utilisé avec des polymères thermodurcissables, ce procédé s'est plutôt largement développé avec des élastomères, notamment le PDMS[55] que l'on peut avoir à l'état liquide et que l'on peut solidifier à température ambiante par réticulation. Ce procédé est souvent désigné sous le terme de lithographie douce[56] (Figure 13).

Les précurseurs les plus fréquemment utilisés sont les systèmes à deux composants tels que le produit Sylgard 184® de Dow Corning, RTV 615 de General Electric ou Elastosil® de Wacker[38]. La préparation se fait par mélange du précurseur liquide avec un agent de durcissement dont la quantité détermine la rigidité de l'élastomère final. Pour une température donnée, cette quantité détermine aussi la vitesse de la réaction de réticulation. Il est important qu'elle soit suffisamment faible pour que l'on ait le temps d'effectuer le moulage, étape suivante du procédé. Ce dernier consiste à verser le mélange sur le master et à attendre le durcissement (Figure 13b).A température ambiante, cela peut prendre 48h, durée qui peut être abaissée à quelques minutes en le faisant vers 115 °C.

Après durcissement, l'élastomère est décollé du master (Figure 13c).Pour faciliter le démoulage, il est conseillé de rendre la surface du moule hydrophobe, par exemple, par salinisation. L'élastomère ainsi obtenu est transparent jusqu'à environ 300 nm, possède des propriétés d'isolation électrique et est chimiquement inerte.

Le succès de ce procédé repose principalement sur sa simplicité opérationnelle, les propriétés avantageuses des matériaux utilisés et les propriétés de chimie de surface favorables[38].Il permet de créer des structures détaillées et précises, largement utilisées dans des applications allant des dispositifs microfluidiques aux supports pour échantillons biologiques[38].

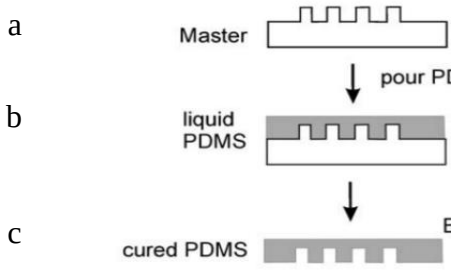


Figure 13 : étapes de fabrication de dispositifs microfluidiques utilisant le PDMS[38].

Malgré les avantages que présente cette technique, elles restent tout de même relativement coûteuse dans sa phase de prototypage en raison de la fabrication d'un master. Un autre inconvénient vient de l'utilisation du master qui se dégrade avec le temps et entraîne une baisse de qualité avec notamment une diminution de la précision géométrique des micro canaux.

b) La photolithographie

La photolithographie est une technique au cœur de la fabrication des circuits intégrés et des dispositifs microélectroniques. Elle est basée sur le dépôt sur un substrat d'une résine photosensible structurable par gravure humide. Pour l'application en microélectronique, la résine microstructurée sert de protection pour le dopage du silicium et est donc retirée ensuite. Pour une application en microfluidique, la résine constitue le dispositif microfluidique. Elle doit donc avoir une parfaite adhérence, résister aux liquides qui circuleront dans la puce et évidemment durer dans le temps.

Le substrat est souvent du verre mais cette technique accepte tout autre type de matériau (métal, céramique, polymère). Après un nettoyage et éventuellement une activation de la surface de façon chimique ou par traitement plasma (souvent O_2), une couche de résine photosensible, appelée photoresist, est déposée sur la surface du substrat par un procédé d'enduction, souvent le spin coating. La couche est ensuite irradiée par un rayonnement UV ou visible soit à travers un masque dont la partie transparente correspond aux motifs souhaités, soit à l'aide d'une machine d'écriture directe par laser programmée (logiciel DAO) pour dessiner les motifs souhaités.

L'interaction des résines photosensibles avec la lumière engendre des réactions de modifications photo-induites qui peuvent rendre la résine soluble ou insoluble. Ainsi, les résines sont classées en deux catégories :

Les résines positives sont un type de résine photosensible dans lequel les zones exposées à la lumière deviennent solubles dans un solvant (le développeur), tandis que les parties non exposées de la résine photosensible demeurent insolubles. Ce processus permet une reproduction identique des structures dessinées sur le masque (Figure 14).

Les résines négatives représentent un type de résine photosensible dans lequel les zones exposées deviennent insolubles dans les solvants usuels, alors que les parties non exposées de la résine photosensible restent solubles. Dans cette situation, l'image transférée sur la résine est l'opposé au dessin du masque (Figure 14).

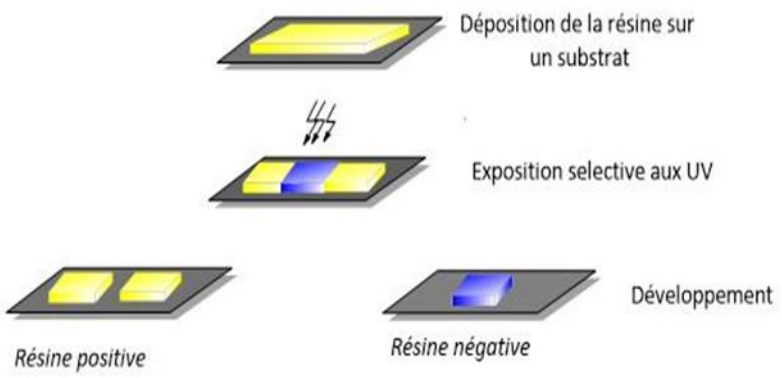


Figure 14 : Résines positive et négative après UV sélectif.

Il existe actuellement de nombreuses résines négatives et en moindre quantité positives dans le commerce. Ces dernières sont plutôt destinées à une application en microélectronique mais peuvent être utilisées pour fabriquer des dispositifs microfluidiques. Cependant leur viscosité plutôt faible et leur concentration insuffisante ne permettent pas d'atteindre des épaisseurs de dépôt supérieures à quelques microns. La grande majorité des applications microfluidiques nécessite des épaisseurs entre 20 et 200 µm[57,58]. Or, il n'existe qu'une seule résine actuellement permettant d'atteindre de telles dimensions. Elle a été mise au point au milieu des années 90 : la résine SU 8® (Figure 15). Elle est constituée d'un monomère contenant huit groupes époxy[59] solubilisé dans le solvant acétate de propylène glycol monométhyle (PGMEA) généralement.

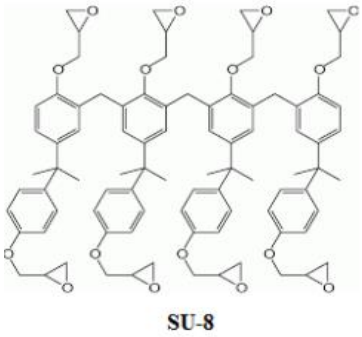


Figure 15 : Structure chimique de la résine SU-8 contenant un monomère avec huit groupes époxy.

Sous irradiation UV, cette résine subit une forte réticulation par polymérisation dite cationique des groupements époxy entre eux lui conférant une grande stabilité mécanique, thermique et chimique. D'autre part, la présence des groupes époxy permet une certaine adhérence sur tout type de surface contenant des groupements C-OH, Si-OH (verre ou silice) ou plus largement

Métal-OH. Elle reste toutefois limitée et si de fortes pressions sont nécessaires pour le passage du fluide dans la puce microfluidique, il faut nécessairement choisir une autre technologie.

D'autres matériaux élastomères à base de perfluoropolyéthers (PFPEs)[60],de résines époxy[61],et de pyralène[62] ont été utilisés et une méthode simple utilisant de la poudre de toner polyester de l'impression laser pour définir une couche structurée a également été rapportée par Lago et le groupe de Xia[63].

Actuellement, les techniques utilisant des résines photosensibles sont fortement exploitées en microfabrication car elles permettent de créer des canaux avec une précision et une profondeur contrôlée. De plus, elles sont moins coûteuses et plus rapides que les autres méthodes.

c) L'ablation laser

Une autre méthode pour le prototypage rapide de structures microfluidiques est l'ablation laser[64,65].Dans ce cas, un faisceau laser de haute intensité est focalisé sur le matériau, et l'énergie concentrée du faisceau vaporise le matériau au point focal. La géométrie peut être réalisée soit en exposant à travers un masque, soit en déplaçant le faisceau laser ou le substrat dans les directions x et y pour créer le motif désiré. Les lasers utilisés pour cette méthode sont généralement des lasers pulsés (souvent des lasers excimer[66] avec des longueurs d'onde de 193 nm [ArF], 248 nm [KrF] et 308 nm [XeCl], des lasers Nd avec des longueurs d'onde de 266, 352 ou 532 nm, ou des lasers Ti : saphir. Chaque impulsion laser enlève une quantité définie de matériau, en fonction du type de matériau, de la longueur d'onde et de l'intensité du laser.

Les valeurs typiques pour la profondeur d'ablation par impulsion laser sont de l'ordre de 1 μm. Pour des structures plus profondes, plusieurs impulsions doivent être effectuées à chaque emplacement, ce qui entraîne une rugosité de surface pouvant être préjuciable dans le cas de dispositifs microfluidiques. Les débris doivent être également retirés du dispositif en cours d'ablation.

En général, l'ablation laser est bien adaptée à la structuration des polymères thermodurcissables comme le PI [67,68].Une des caractéristiques critiques de l'ablation laser est que l'interaction du matériau avec la lumière laser intense modifie la chimie de surface et la charge de surface du matériau par rapport aux propriétés du matériau [69,70].Cet effet est difficile à contrôler et peut entraîner de fortes variations dans les performances de l'appareil dans des applications sensibles à la surface comme les systèmes de transport électrocinétique.

d) L'assemblage ou encapsulation

Au début du développement des dispositifs microfluidiques en polymère, cette étape était souvent la plus difficile à réaliser sur le plan technologique. Des progrès ont été réalisés mais elle reste un facteur critique dans la production à grande échelle. De nombreuses méthodes ont été développées pour cette encapsulation.[38].

- **Assemblage par pression thermique**

Les polymères thermoplastiques peuvent être assemblés par pressage à chaud au-dessus de leur température de transition vitreuse[60].Ce procédé est particulièrement efficace lorsque les plaques supérieure et inférieure sont fabriquées à partir de matériaux ayant des températures de transition vitreuse légèrement différentes. Par exemple, on peut utiliser le même matériau de base (comme le PMMA) avec des longueurs de chaînes polymères légèrement différentes[71]. Dans ce cas, seul l'un des matériaux se ramollit, ce qui facilite un bon contrôle du processus. Cependant, il est important de noter que la fenêtre de traitement, c'est-à-dire la plage de températures et de pressions, est souvent assez étroite. Pour ce processus, il est possible d'utiliser le même équipement que pour le moulage par emboutissage thermique des polymères, à condition que la température et la pression soient contrôlées avec précision. Un traitement préalable des surfaces tel qu'un traitement plasma ou une irradiation UV, peut améliorer la qualité de l'assemblage[72].

- **Assemblage par solvant**

Dans ce cas, l'interface entre les deux pièces en polymère est recouverte d'une fine couche de solvant, généralement par pulvérisation[73-75].Les matériaux se dissolvent en surface puis sont mis en contact avant l'évaporation du solvant. Cette dernière provoque la solidification de l'interface, reliant les deux pièces en formant des liaisons chimiques entre elles. L'aspect critique de l'assemblage par solvant est de prévenir les dommages structurels causés par la dissolution des microstructures due à un excès de solvant. Cela peut être évité en appliquant le solvant de manière géométriquement contrôlée.

La propreté et l'équipement appropriés sont essentiels, car la plupart des solvants utilisés (par exemple, le chlorure de méthylène, le trichloréthène pour le PC, le dichlorométhane pour le PMMA, ou le toluène et le xylène pour le PS) présentent des risques pour la santé s'ils ne sont pas manipulés correctement.[38]

- **Assemblage par collage moléculaire**

Dans des conditions très propres et avec des surfaces dont la rugosité s'apparente à un poli optique, l'adhésion des polymères, notamment des élastomères (par exemple le PDMS),

peut suffire à créer un joint étanche. Toutefois, les forces de liaisons sont de type Van der Waals et elles ne résistent pas à une pression ou à une force mécanique trop élevée.

Ce désavantage peut être contourné en activant les surfaces par un traitement plasma[76,77].Tout d'abord, il aide à éliminer tout contaminant organique résiduel. Ensuite, il crée des sites réactifs à la surface en introduisant des groupes fonctionnels tels que les groupes hydroxyles (–OH), carboxyles (–COOH) ou amines ($–NH_2$). Il est alors possible d'obtenir des liaisons covalentes dont on sait qu'elles sont fortes. Par exemple, le traitement plasma O_2 d'un élastomère de PDMS fait apparaitre des liaisons Si-OH en surface qui peuvent réagir par condensation pour former des liaisons siloxanes Si-O-Si.

- **Assemblage par collage classique**

La méthode la plus couramment utilisée pour assembler des pièces en polymère est l'utilisation d'adhésifs car une grande variété de matériaux adhésifs est disponible sur le marché[78-81]. Le PDMS a également été utilisé pour assembler du PMMA[82].La polymérisation de l'adhésif peut se faire soit par simple évaporation du solvant (colle classique), soit par traitement thermique, soit par irradiation avec ou sans pression[83,84].Dans tous les cas, il est important d'utiliser un adhésif à haute viscosité pour éviter que l'excès d'adhésif ne ferme le canal. Comme pour le collage moléculaire, il peut être pertinent de préalablement effectuer un traitement plasma. L'apparition de groupes fonctionnels peut augmenter l'affinité de la surface pour les adhésifs en offrant des sites supplémentaires pour la formation de liaisons chimiques.

- **Cas particulier de l'encapsulation d'une structure en SU 8®**

Trois variantes principales sont référencées dans la littérature[38] (Figure 16).

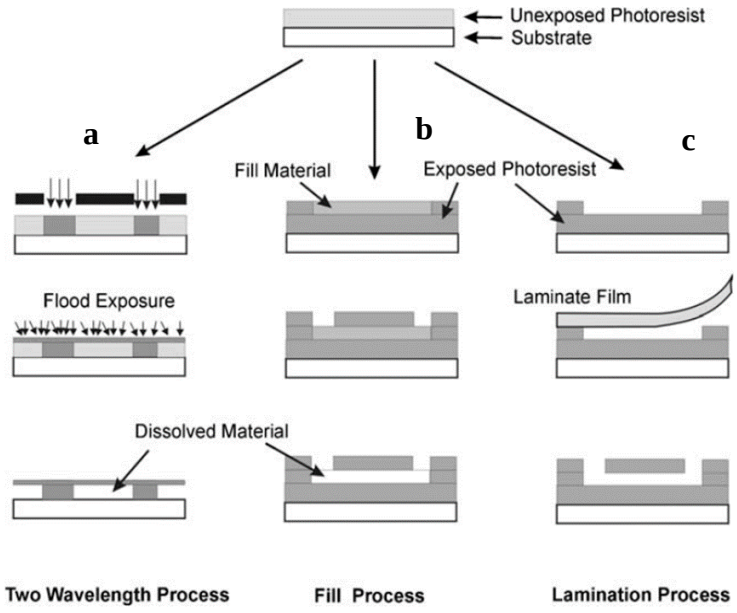


Figure 16 : fabrication des microcanaux fermés pour le SU-8.[38]

Le remplissage (Figure 16 c**) :** la technique de photolithographie est utilisée pour former des micro canaux ouverts. Un deuxième matériau sacrificiel, tel que l'Araldite® ou une autre résine polymérisable, est utilisé pour remplir la structure et créer une surface plane. Une deuxième couche de résine SU 8 est alors déposée au-dessus. Dans cette deuxième couche, des trous d'accès sont réalisés afin d'exposer la couche sacrificielle à un solvant. Le principal problème de ce procédé est la dissolution lente de la couche sacrificielle, car la diffusion est le seul mécanisme de transport. Cette méthode est donc limitée à des canaux relativement courts[73].

Le laminage (Figure 16 b **) :** un film polymère est laminé sous pression à chaud sur les microstructures. Il peut être effectué en utilisant un film de SU-8 sec ou tout autre film de laminage, par exemple des films PE/PP disponibles dans le commerce. Cette méthode est relativement simple à mettre en œuvre mais nécessite un parfait contrôle des paramètres de laminage ainsi qu'un choix judicieux de la nature du film pour s'assurer un scellement le plus solide possible[85,86].Il est clair qu'il faut rechercher la fabrication de liaisons covalentes pour s'en assurer.

L'exposition laser sélective (Figure 16 a**)** : un troisième concept de processus exploite le fait que la résine SU-8 présente une densité optique qui augmente lorsque la longueur d'onde diminue. Une première exposition à une longueur d'onde de 365 nm est effectuée à travers un

masque afin de créer les microstructures. Elle est suivie par une deuxième exposition sans masque à une longueur d'onde de 254 nm. Celle-ci a une profondeur de pénétration plus faible en raison de l'existence d'une densité optique plus forte. Ainsi, seule une partie supérieure de la couche de SU-8 se polymérise. Le trempage de la pièce dans le solvant de la résine SU-8 provoque la dissolution des parties non insolées, faisant ainsi apparaitre des structures fermées[87].

Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients spécifiques, notamment en termes de complexité du processus et de contrôle des paramètres. Des résultats similaires peuvent être obtenus par une exposition partielle avec différentes doses. D'autres processus utilisent des masques métalliques ou d'autres masques intégrés après les premières couches de SU-8 pour créer le même effet, mais cela devient vraiment complexe. Une collection de procédés et de références sur la SU-8 peut être trouvée ailleurs en référence 88.

1.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté les origines de la microfluidique et son évolution ainsi que les principes fondamentaux de l'écoulement dans les canaux, nous avons également examiné les techniques de microfabrication utilisées pour créer des canaux microfluidiques, en mettant en évidence deux approches distinctes basées sur les substrats utilisés : les procédés durs avec des substrats rigides (silicium ou verre) et les techniques utilisant des substrats souples ou des polymères. Les avantages et les inconvénients de ces différentes techniques ont été discutés. Grâce au développement des techniques de microfabrication sur substrat souple, la microfluidique a trouvé une multitude d'applications dans divers domaines. Parmi celles-ci, la photolithographie se distingue par sa rapidité et son coût relativement faible, ce qui en fait une méthode largement privilégiée par rapport à d'autres techniques plus complexes ou coûteuses. Cependant, bien que le PDMS ait joué un rôle essentiel dans l'avancement de la microfluidique grâce à sa souplesse et à son faible coût, il présente des limitations importantes, notamment en termes de déformation sous pression et d'hydrophobie. Ces inconvénients ont motivé la recherche de matériaux plus performants.

C'est dans ce contexte que les matériaux hybrides, combinant des propriétés organiques et inorganiques, offrent une solution intéressante. Ces matériaux, obtenus via des procédés tels que le sol-gel, permettent de surmonter certaines des limites du PDMS en apportant à la fois une meilleure résistance mécanique et une facilité de structuration grâce à la photolithographie. Les résines hybrides organiques-inorganiques photostructurables (RHOIP) apparaissent ainsi

comme une alternative prometteuse pour des applications de microstructuration précises et durables. Ces nouveaux matériaux, seront examinés en détail dans les sections suivantes.

Reference

1. Mignard, E., Lorber, N., Sarrazin, F., Colin, A., Pavageau, B., & Maestro, P. (n.d.). La microfluidique : un nouvel outil pour la recherche en chimie.
2. Microfluidique : tout savoir sur ces labos qui tiennent dans une goutte (usinenouvelle.com) article écrit par Laurent Boitard, fondateur en 2015 de la start-up Millidrop.

3. S. Haeberle, R. Zengerle, Microfluidic for Lab-on-a-Chip. In Comprehensive Microsystems, Editors Y. Gianchandani, O. Tabata, H. Zappe, Volume 2, chapter 2.13. 2007, Elsevier. 2100.

4. S.C. Terry, J.H. Jerman, J.B. Angell, A gas chromatographic air analyser fabricated on a silicon wafer. IEEE Transactions on Electron Devices 26 (1979) 12, pp. 1880-1886.

5. J. Newman, R. Zengerle, H. Ernst, S. Messner, G. Andrieux, M. Provence, FlowMap: Microfluidics Roadmap for the Life Sciences. 2004, Books on Demand, pp. 200

6. Laurette, S., Dufour, R., Brendriaa, F., Thomy, V., & Bourzgui, N.-E. (2011). Physique des fluides aux échelles microscopiques pour l'ingénierie des microsystèmes : l'apprentissage par la simulation. J3eA, 10, 0001. https://doi.org/10.1051/j3ea/2011013

7. Olivier Français – Hélène Horsin Molinaro, La microfluidique : principes physiques et mise en œuvre d'écoulements continus.

8. Fulcrand, R. (2009). Etude et développement d'une plateforme microfluidique dédiée à des applications biologiques. Intégration d'un actionneur magnétique sur substrat souple. https://www.researchgate.net/publication/41133063

9. Chabert, M. (n.d.). Microfluidique de gouttes pour les analyses biologiques. https://theses.hal.science/tel-00180994v2

10. J.H.S Kim, A. Marafie, X.Y. Jia, J.V. Zoval, M.J. Madou, Characterization of DNA hybridization kinetics in a microfluidic flow channel. Sensors and Actuators B-Chemical 113 (2006), pp. 281-9.

11. C. Futterer, N. Minc, V. Bormuth, J.H. Codarbox, P. Laval, J. Rossier, J.L. Viovy, Injection and flow control system for microchannels. Lab on a Chip 4 (2004), pp. 351-6.

12. Fatemeh Ebrahimi, Mehdi Neek-Amal, and Muhammad Sahimi, Taylor–Aris Dispersion in Nanotubes: Analytical Solution, Effects of Slip and Surface Potential Landscape, and Measurement of the Slip Length, The Journal of Physical Chemistry B **2024** 128 (43), 10727-10734 DOI: 10.1021/acs.jpcb.4c04221

13. M.A. Unger, H.P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, S.R. Quake, Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. Science 288 (2000), pp. 113-6

14. V. Studer, G. Hang, A. Pandolfi, M. Ortiz, W.F. Anderson, S.R. Quake, Scaling properties of a low-actuation pressure microfluidic valve. Journal of Applied Physics 95 (2004), pp. 393-8.

15. M.A. Unger, H.P. Chou, T. Thorsen, A. Scherer, S.R. Quake, Monolithic microfabricated valves and pumps by multilayer soft lithography. Science 288 (2000), pp. 113-6.

16. T. Glawdel, C.L. Ren, Electro-osmotic flow control for living cell analysis in microfluidic PDMS chips. Mechanics Research Communications 36 (2009), pp. 75-81.

17. J.P. Urbanski, T. Thorsen, J.A. Levitan, M.Z. Bazant, Fast AC electro-osmotic micropumps with nonplanar electrodes. Applied Physics Letters 89 (2006).

18. R. Fulcrand, thèse de Doctorat, Université Paul-Sabatier Toulouse III. 2009. [26] D. Gobby, P. Ngeli and A. Gavriilidis, Mixing characteristics of T-type microfluidic mixers. Journal of Micromechanics and Microengineering 11 (2001), pp. 126 – 132

19. V. Hessel, H. Lowe, Microchemical engineering: Components, plant concepts, user acceptance - part iii. Chemical Engineering & Technology (2003) 26(5), pp. 531-544.

20. V. Hessel, H. Lowe, Microchemical engineering: Components, plant concepts user acceptance – part i. Chemical Engineering & Technology (2003) 26(1), pp. 13-24

21. Iliescu C, Taylor H, Avram M, Miao J, Franssila S. A practical guide for the fabrication of microfluidic devices using glass and silicon.Biomicrofluidics. 2012 Mar;6(1):16505-1650516. doi: 10.1063/1.3689939. Epub 2012 Mar 5. PMID: 22662101; PMCID: PMC3365353.

22. Pipper J., Inoue M., Ng L. F. P., Neuzil P., Zhang Y., and Novak L., Nat. Med. **13**, 1259 (2007). 10.1038/nm1634

23. Oh K. W. and Ahn C. H., J. Micromech. Microeng. **16**, R13 (2006). 10.1088/0960-1317/16/5/R01

24. Harrison D. J., Fluri K., Seiler K., Fan Z. H., Effenhauser C. S., and Manz A., *Science* **261**, 895 (1993). 10.1126/science.261.5123.895M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, Dunod.

25. Easley C. J., Humphrey J. A. C., and Landers J. P., J. Micromech. Microeng. **17**, 1758 (2007). 10.1088/0960-1317/17/9/002

26. See http://www.mikroglas.com for processing information for Foturan(R) glass.

27. Wang Z., Sugioka K., and Midorikawa K., Appl. Phys. A **89**, 951 (2007). 10.1007/s00339-007-4273-5

28. Haneveld J., Jansen H., Berenschot E., Tas N., and Elwenspoek M., J. Micromech. Microeng. **13**, S62 (2003). 10.1088/0960-1317/13/4/310

29. Jansen H. V., de Boer M. J., Unnikrishnan S., Louwerse M. C., and Elwenspoek M. C., J. Micromech. Microeng. **19**, 033001 (2009). 10.1088/0960-1317/19/3/033001.

30. Saarela V., Haapala M., Kostiainen R., Kotiaho T., and Franssila S., J. Micromech. Microeng. 19, 055001 (2009). 10.1088/0960-1317/19/5/055001

31. Saarella V.,"Microfabrication of heated Nebulizer chips for mass spectrometry," Ph.D. dissertation (Aalto University, 2010).

32. H. C. Jung, W. Lu, S. Wang, L. J. Lee, et X. Hu, « Etching of Pyrex glass substrates by inductively coupled plasma reactive ion etching for micro/nanofluidic devices ». Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures (2006) 24(6), pp. 3162 -3164.

33. Niklaus F., Stemme G., Lu J.-Q., and Gutmann R. J., J. Appl. Phys. **99**, 031101 (2006). 10.1063/1.2168512

34. Kim H. and Najafi K., J. Microelectromech. Syst. **14**, 1347 (2005). 10.1109/JMEMS.2005.859102

35. Wu Q., Lorenz N., and Hand D., Microsyst. Technol. 15, 1051 (2009). 10.1007/s00542-009-0879-1.

36. Metz S., Jiguet S., Bertsch A., and Renaud P., Lab Chip **4**, 114 (2004). 10.1039/b310866j

37. Yu L., Tay F. E. H., Xu G., Chen B. T., Avram M., and Iliescu C., J. Phys.: Conf. Ser. **34**, 776 (2006). 10.1088/1742-6596/34/1/128.

38. Becker, H., & Gärtner, C. (2008). Polymer microfabrication technologies for microfluidic systems. In Analytical and Bioanalytical Chemistry (Vol. 390, Issue 1, pp. 89–111). https://doi.org/10.1007/s00216-007-1692-2

39. Maruo S, Ikuta K, Korogi h (2003) Appl Phys Lett 82:133–135

40. Teh W, Dürig U, Dreschler U, Smith C, Güntherodt H-J (2005) J Appl Phys 97:054907–054917

41. Sodian R, Loebe M, Hein A, Martin DP, Hoerstrup SP, Potapov EV, Hausmann H, Lueth T, Hetzer R (2002) ASAIO J 48:12–16

42. Sun HB, Kawata S (2004) Adv Polym Sci 170:169–173

43. Kukharenka M, Farooqui M, Grigore L, Kraft M, Hollinshead N (2003) J Micromech Microeng 13:67–74

44. Becker H, Heim U (1999) Sens Mater 11(5):297–304

45. Steigert J et al (2007) J Micromech Microeng 17:333–341

46. Narasimhan J, Papautsky I (2004) J Micromech Microeng 14:96–103

47. Heckele M, Bacher W, Mueller KD (1998) Microsyst Technol 4:122–124

48. Young WB (2005) Microelectron Eng 77:405–411

49. Armani D, Liu C (2000) J Micromech Microeng 10:80–84

50. Yao D, Nagarajan P, Li L, Yi AY (2007) Polymer Eng Sci 47:530–539

51. Roos N, Luxbacher T, Glinsner T, Pfeiffer K, Schul H, Scheer HC (2001) Proc SPIE 4343:427–435

52. Worgull M, Heckele M, Schomburg WK (2005) Microsyst Technol 12:110–115

53. Lewis A. C., Hamilton J. F., Rhodes C. N., Halliday J., Bartle K. D., Homewood P., Grenfell R. J. P., Goody B., Harling A. M., Brewer P., Vargha G., and Milton M. J. T., J. Chromatogr. A **1217**, 768 (2010). 10.1016/j.chroma.2009.12.009

54. M. Heckele, W.K. Schomburg, Review on micro molding of thermoplastic polymers, J. Micromech. Microeng. 14, 1, 2004

55. McDonald JC, Duffy DC, Anderson JR, Chiu DT, Wu HK, Schueller OJA, Whitesides GM (2000) Electrophoresis 21:27–40

56. Whitesides GM, Ostuni E, Takayama S, Jiang X, Ingber DE (2001) Ann Rev Biomed Eng 3:335–573

57. Burns MA et al (1998) Science 282(5388):484–487

58. Harrison C, Cabral J, Stafford C, Karim A, Amis E (2004) J Miromech Microeng 14:153–158

59. Harealdsson T, Hutchison B, Sebra R, Good B, Anseth K, Bowman C (2006) Sens Actuators B 133:454–460

60. Ahn CH, Choi JW, Beaucage G, Nevin JH, Lee JB, Puntambekar A, Lee JY (2004) Proc IEEE 92:154–173

61. Jackman R, Floyd T, Ghodssi R, Schmidt M, Jensen K (2001) J Micromech Microeng 11:263–269

62. Bertsch A, Lorenz H, Renaud P (1999) Sens Actuators A 73:14–23

63. Lucio do Lago C, Torres da Silva HD, Neves CA, Alves BritoNeto JG, Fracassi da Silva JA (2003) Anal Chem 75(15): 3853–3858

64. Khan Malek CG (2006) Anal Bioanal Chem 385:1351–1361

65. Khan Malek CG (2006) Anal Bioanal Chem 385:1362–1369

66. Kim J, Xu X (2003) J Laser Appl 15:255–260

67. Metz S, Holzer R, Renaud Ph (2001) Lab Chip 1:29–34

68. Metz S, Bertsch A, Bertand D, Renaud Ph (2004) Biosens Bioelectronics 19:1309–1318

69. Johnson TJ, Ross D, Gaitan M, Locascio LE (2001) Anal Chem 73:3656–3661 8

70. Bianchi F, Chevelot Y, Mathieu HJ, Girault HH (2001) Anal Chem 73:3845–3853

71. Li J, Chen D, Chen G (2005) Anal Lett 38:1127–1136

72. Tsao CW, Hromada L, Liu J, Kumar P, DeVoe DL (2007) Lab Chip 7:499

73. Hiratsuka A, Muguruma H, Lee KH, Karube I (2004) Biosens Bioelectron 19:1667–1672

74. Lin CH, Chao CH, Lan CW (2005) Sens Actuators B 21:698–705

75. Kelly R, Pan T, Woolley AT (2005) Anal Chem 77:3536–3541

76. McDonald JC, Duffy DC, Anderson JR, Chiu DT, Wu HK, Schueller OJA, Whitesides GM (2000) Electrophoresis 21:27–40

77. Whitesides GM, Ostuni E, Takayama S, Jiang X, Ingber DE (2001) Ann Rev Biomed Eng 3:335–573

78. Niklaus F, Enoksson P, Kälvesten E, Stemme G (2001) J Micromech Microeng 11:100–107 2

79. Dang F, Shinohara S, Tabata O, Yamaoka Y, Kurokawa M, Shinohara Y, Ishikawa M, Baba Y (2005) Lab Chip 5:472

80. Wu HK, Huang B, Zare RN (2005) Lab Chip 5:1393–1398

81. Kentsch J, Breisch S, Stelzle M (2006) J Micromech Microeng 16:802–807

82. Chow wwy, Lei KF, Shi G, Li WL, Huang Q (2006) Smart Mater Struct 15:112–116

83. Li S, Friedhoff C, Young R, Ghodssi R (2003) J Micromech Microeng 13:732–738

84. Song Y, Kumar C, Hormes J (2004) J Micromech Microeng 14:932–940

85. Agirregabiria M et al (2005) Lab Chip 5:545–552 4

86. Abgrall P, Lattes C, Conedera V, Dollat X, Colin S, Gue A (2006) J Micromech Microeng 16:113–121

87. Dykes JM et al (2007) Proc SPIE 6465, 64650N-1-64650N-12

88. Alderman BEJ, Mann CM, Steenson DP, Chamberlain JM (2001) J Micromech Microeng 11:703–

Chapter 2: Les matériaux hybrides

2.1 INTRODUCTION

Depuis quelques décennies, les recherches sur les matériaux nanocomposites ou hybrides organiques/inorganiques ont suscité un intérêt considérable, en particulier dans l'utilisation sous forme de dépôts de couches minces[1]. La nature hybride de ces matériaux confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique, mais également des nouveaux comportements[2]. Ils sont synthétisés dans des conditions de "chimie douce"[3]. Ces conditions offrent l'opportunité d'associer des composants organiques et inorganiques pour créer de nouvelles familles de composés hybrides présentant des propriétés intéressantes à moindre coût en sélectionnant les précurseurs appropriés.

Les recherches sur les matériaux hybrides couvrent à la fois des aspects fondamentaux et appliqués[1,4], se concentrant sur les modifications des propriétés mécaniques[5], thermiques[6-9], électriques[10] et magnétiques[11], comparativement aux polymères organiques. Ces études montrent le potentiel des matériaux hybrides à combiner la souplesse des matériaux organiques avec la rigidité du verre, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour une large gamme d'applications. La nature de surface de ces matériaux explique leur utilisation répandue dans la fabrication de systèmes stratifiés et dans l'industrie de la microfabrication. Leur adhésion est souvent assurée par une liaison covalente entre le matériau hybride et la surface, facilitée par les alcoxydes métalliques, notamment les organosiloxanes[12-14].Les couches obtenues, dont l'épaisseur varie de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres, présentent une grande diversité de compositions. Elles vont de matériaux hautement inorganiques, similaires aux céramiques, à des matériaux contenant une proportion moindre de composés inorganiques, se rapprochant ainsi des polymères.

Dans ce chapitre, nous abordons en détail les matériaux hybrides, leurs différentes classes, la polymérisation de la partie minérale par procédé sol-gel, et la polymérisation de la partie organique.

2.2 CLASSEMENT DES MATERIAUX HYBRIDES

Le classement des matériaux hybrides repose sur la nature de l'interaction entre les phases organique et inorganique du matériau :

➔*Hybrides de classe I* : ils présentent des interactions faibles entre les deux phases, telles que les forces de Van der Waals, la liaison hydrogène ou des interactions électrostatiques faibles (Figure 17). C'est le cas, par exemple d'entités inorganiques piégées dans un réseau organique (Figure 18a) comme l'ajout de colorant dans l'argile ou le cas de réseaux organiques et inorganiques qui s'interpénètrent (Figure 18b) comme des polymères dans un gel de silice.

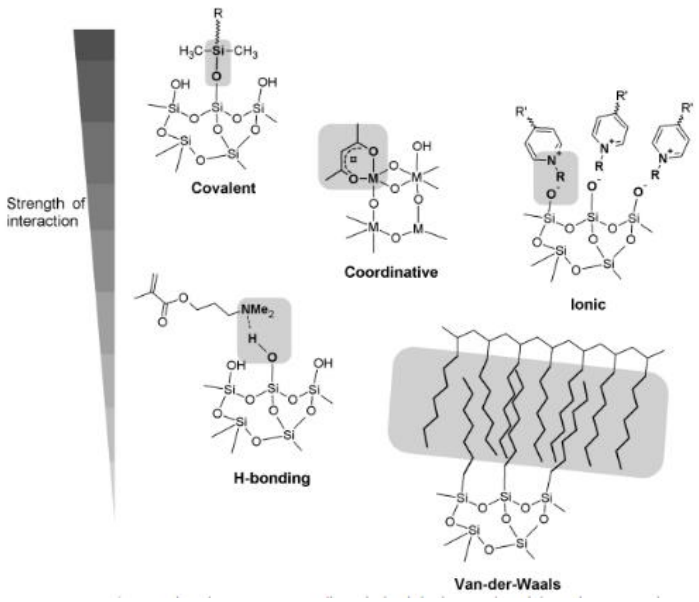


Figure 17 : Les interactions typiques dans les matériaux hybrides.[15]

Pour élaborer un matériau hybride de classe I, deux approches sont employées[15]:

- La première option, implique l'introduction de la partie minérale ou organique sous forme de particules colloïdales, ayant des dimensions de quelques dizaines de nanomètres. Cela conduit à la formation d'un nanocomposite particulaire avec une liaison matrice-particule de faible intensité.
- La seconde méthode, implique l'existence d'un réseau minéral à travers un réseau organique. Les réactions de formation de chaque réseau doivent se dérouler simultanément sans induire d'inhomogénéité. Le résultat obtenu est un réseau interpénétré sans nécessiter d'interactions fortes telles que des liaisons covalentes.

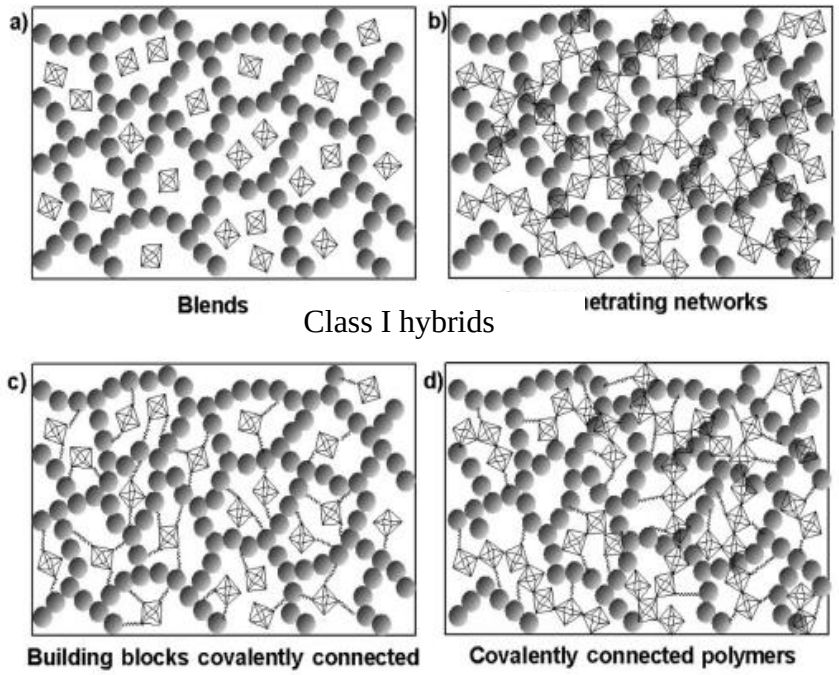


Figure 18 : Différents types de matériaux hybrides[16]

➔ *Hybrides de classe II* : ils présentent des interactions chimiques fortes entre leurs phases, telles que les liaisons covalentes, les liaisons de coordinations fortes ou ioniques (Figure 17). C'est le cas par exemple, de blocs inorganiques liés de manière covalente a un polymère organique (Figure 18 c), ou le cas de matrices inorganiques et organiques connectées de manière covalente (Figure 18 d).

Pour produire les hybrides de classe II, on recourt à l'utilisation de précurseurs mixtes, également appelés hybrides, qui comportent déjà à la fois une partie organique et une partie minérale, tels que les organoalcoxysilanes. Les précurseurs utilisés pour créer des hybrides de classe II sont généralement désignés sous le nom d'ORMOCERS (Organically Modified Ceramics) de formule $R_xM(OR')_{4-x}$. Si l'élément métallique est un atome de silicium, on les appelle ORMOSILS pour Organically Modified Siloxanes de formule $R_xSi(OR')_{4-x}$[14,16].

OR' est un groupement alcoxyde qui permet la formation du réseau minéral par hydrolyse et polycondensation, par procédé sol-gel.

R est un groupement organique lié de façon covalente à l'atome de silicium. En fonction de sa nature, ce groupement possède soit la fonction de modificateur de réseau (network modifier) soit celle de formateur de réseau (network builder).

Le modificateur de réseau crée une liaison pendante qui modifie les propriétés globales du réseau. Il peut aussi créer des groupements fonctionnels qui vont modifier les propriétés de

surface. Le formateur de réseau est un groupement capable de former un réseau organique par polymérisation thermique ou sous irradiation. Il en résulte l'existence d'un double réseau organique et inorganique interconnecté.

Dans le cadre de notre travail, le choix de construire les microstructures par photolithographie impose l'utilisation de matériaux hybrides de classe II dont la partie organique joue le rôle de formateur de réseau par voie thermique. En conséquence, dans les chapitres qui suivent, nous ne détaillerons que l'utilisation de ce type de précurseur.

2.3 POLYMERISATION DE LA PHASE MINERALE : PROCEDE SOL-GEL

2.3.1 Réactions mises en jeu

Le processus de formation des réseaux macromoléculaires peut varier en fonction de la nature chimique des précurseurs employés. On distingue notamment la voie purement inorganique, qui implique l'utilisation de sels métalliques tels que les nitrates ou les chlorures, et la voie métallo-organique, basée sur l'utilisation d'alcoxydes métalliques. Nous nous intéressons particulièrement à cette dernière. Les alcoxydes métalliques se présentent sous la formule générale $M(OR)_n$, où M représente un atome métallique, OR désigne un groupe alcoxyde, et n représente la valence. La conversion de ces précurseurs en un réseau macromoléculaire s'effectue en deux étapes distinctes. Tout d'abord, une étape d'hydrolyse totale ou partielle des groupement alcoxydes M-OR en groupes hydroxyles M-OH, suivie de l'étape de polycondensation des groupes M-OH entre eux pour former des oligomères. Au cours de cette dernière étape, des liaisons chimiques M-O-M (métal-oxygène-métal), appelées liaisons siloxanes lorsqu'il s'agit du silicium, se forment[17-19].

Pour illustrer ces réactions, voici ce qu'il se passe lorsque le métal est du silicium :

- L'hydrolyse se produit grâce à une attaque nucléophile de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau sur l'atome de silicium. En d'autres termes, la réaction d'hydrolyse induit la transformation des groupes alcoxydes en groupes silanols (Si-OH) de la manière suivante (Figure 19) :



Figure 19 : Schéma de la réaction d'hydrolyse d'un tétra-alcoxyde de silicium.

En général, le précurseur est initialement mélangé avec de l'alcool avant d'être soumis à l'hydrolyse. En effet, pour assurer une maîtrise optimale du processus, il est essentiel que les réactions se déroulent dans un milieu homogène, nécessitant ainsi la miscibilité des réactifs. Cependant, dans une volonté d'obtenir des systèmes très concentrés, il est possible de ne pas ajouter d'alcool, la réaction s'effectue alors en un milieu hétérogène, et la production d'alcool résultant de l'hydrolyse favorise la miscibilité de toutes les espèces présentes.

- Les réactions de condensation conduisent à la formation de ponts siloxanes (Si-O-Si)[20]. Elles peuvent se produire par l'intermédiaire de deux mécanismes concurrents : les groupes silanols (Si-OH) peuvent réagir soit avec des groupes alcoxy initiaux, soit avec d'autres groupements silanols. Dans le premier mécanisme, la réaction directe produit un alcool, accompagnée par une réaction inverse appelée alcoolyse. (Figure 20)

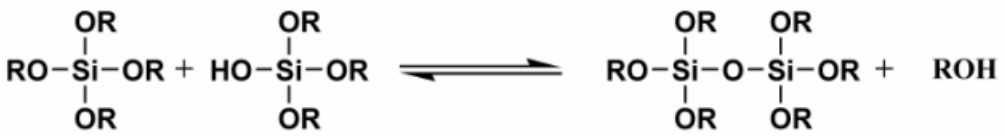


Figure 20 : Condensation d'alcool et alcoolyse

Le second mécanisme implique la production d'eau (Figure 21), avec une réaction inverse correspondante appelée hydrolyse, qu'il ne faut pas la confondre avec l'hydrolyse de la première étape.

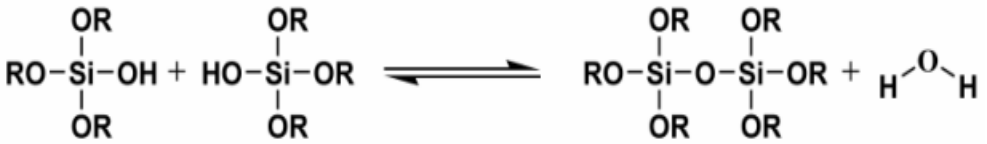


Figure 21 : Condensation d'eau et hydrolyse

La séquence des réactions ne reflète pas exactement l'ordre réel du processus. Bien que l'hydrolyse précède les réactions de condensation, ces dernières commencent avant que l'hydrolyse des précurseurs ne soit complètement terminée.

2.3.2 Paramètres influençant les réactions

De nombreux facteurs influent sur les réactions chimiques du procédé sol-gel. Ces paramètres sont associés à la structure de l'alcoxyde métallique utilisé ainsi qu'aux conditions expérimentales de la synthèse. Les aspects structurels incluent la nature du métal ou du métalloïde, les effets stériques et les effets inductifs. Les paramètres expérimentaux essentiels

comprennent le catalyseur, le pH, la stœchiométrie en eau, la nature du solvant, la température et la pression. Toutefois, parmi ces paramètres, le pH, la stœchiométrie en eau et la température sont particulièrement significatifs.

i. Le solvant

Le solvant influence l'aspect cinétique de l'hydrolyse (K_H). La littérature montre que :

K_H(acétonitrile) > K_H(méthanol) > K_H(diméthylformamide) > K_H(dioxane) > K_H(formaldéhyde)

K_H(acétonitrile) est 20 fois plus élevé que K_H(formaldéhyde). Cela indique que l'acétonitrile facilite l'hydrolyse de manière significativement plus efficace que le formaldéhyde et les autres solvants mentionnés.[21]

Les solvants sont classés en protiques polaires (eau, méthanol, formamide), aprotiques polaires (acétonitrile, diméthylformamide) et aprotiques non polaires (dioxane). Selon le pH, la condensation implique des silanols, soit protonés, soit déprotonés. Les solvants protiques, qui forment des liaisons hydrogène avec les silanols déprotonés nucléophiles, ralentissent la condensation catalysée par les bases et favorisent celle catalysée par les acides. En revanche, les solvants aprotiques, se liant aux silanols protonés électrophiles, ont l'effet inverse : ils retardent la condensation acide et favorisent la condensation basique.[21]

ii. Le taux d'hydrolyse

Un autre paramètre très important dans la réaction sol-gel est le rapport molaire entre le réactif (H_2O) et le précurseur alcoxyde. Dans le cas du silicium, il est défini par :

$$R_W = \frac{[H2O]}{[M(OR)n]} = \frac{[H2O]}{[Si(OR)4]} \qquad \textbf{(3)}$$

Ce rapport R_w joue un rôle crucial dans la cinétique de réaction et détermine la texture finale du matériau. Selon la nature du précurseur, on identifie trois principaux domaines :

- Lorsque $R_w<1$, l'obtention d'un réseau infini est rare, car aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste limitée en raison d'un manque d'eau.
- Lorsque $1<R_w<4$, les chaînes de polymères se lient selon un modèle linéaire simplifié, conduisant ainsi à un réseau peu réticulé suivant $-[Si(OR)_2-O]_n-$.
- Lorsque $R_w\geq4$, on observe la formation de polymères réticulés ou de gel. Dans ce cas, l'hydrolyse peut être totale.[21]

iii. La température

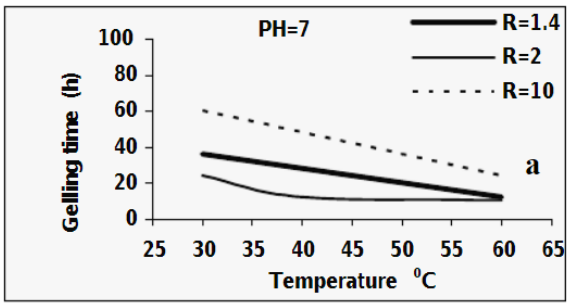
La température joue un rôle essentiel en accélérant la cinétique de nombreuses réactions chimiques. Dans le cas des matériaux hybrides, l'élévation de la température réduit le temps de gélification tg et accélère le vieillissement du sol[24]. Généralement, pour les matériaux hybrides de classe II, le traitement thermique à des températures modérées ($T_{amb}<T<100^{\circ}C$) améliore de manière significative les cinétiques d'hydrolyse et de condensation. Cela conduit à une agrégation plus rapide des particules sans dégrader la partie organique[22].

On peut citer, par exemple l'étude de l'effet de la température sur le temps de gélification t_g d'une solution de tétraéthoxysilane ($Si(OC_2H_5)_4$) réalisée avec trois ratios d'hydrolyse TEOS/H_2O (R=1.4 , 2 et 10) et cinq valeurs de pH (3 à 10) . Le rapport molaire éthanol/Si est fixé à 4 pour toutes les formulations[23]. La solution a été mélangée à des températures variant de 25 à 55 °C

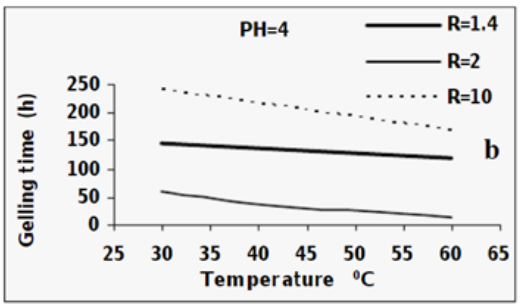
Concentration en réactifs	Type d'échantillon		
	R 1.4	R 2	R 10
TEOS (ml)	1	1	1
Eau (ml)	1.4	2	10
Ethanol (ml)	4	4	4
pH	3, 4, 7, 9, 10	3, 4, 7, 9, 10	3, 4, 7, 9, 10
Température (°C)	25, 40, 55	25, 40, 55	25, 40, 55

Tableau 2 : exemples d'hydrolyse d'une solution de TEOS.[2]

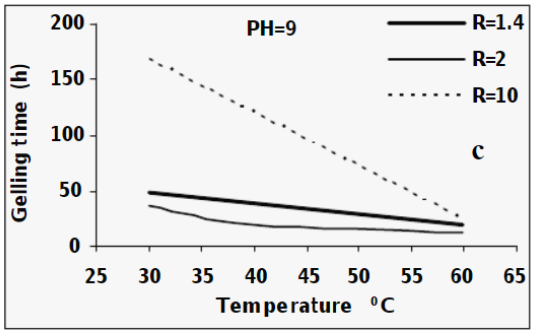
Les auteurs montrent que les paramètres physiques, notamment la température de réaction, ont un impact limité dans les milieux acides et non catalysés (pH = 4 et 7) (Figure 22 a et b) pour de faibles valeurs du rapport R, et un effet modéré pour des valeurs plus élevées. En milieu basique, la température de réaction joue un rôle plus significatif, surtout pour les grandes valeurs de R, en réduisant fortement le temps de gélification (Figure 22 c)



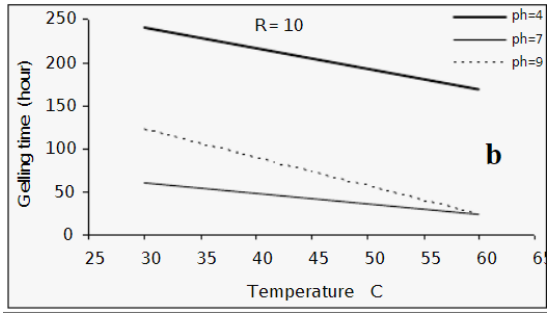
a)



b)



c)



d)

Figure 22 : effet du pH et de T sur t_g : hydrolyse du TEOS a) PH=7, b) PH=4, c) PH=9, d) R=10[23]

À des températures plus élevées, comme 55°C, l'énergie cinétique des particules augmente, accélérant ainsi leur agrégation par collision, ce qui diminue le temps de gélification. Par ailleurs, la variation de la viscosité due à l'évaporation des solvants, qui dépend de la température, influence également le temps de gélification. À une valeur élevée de R (R=10) (Figure 22 d), la température de réaction a un impact important sur le processus de gélification en milieux acide et basique, en raison d'une augmentation de la solubilité de la silice. En milieu neutre (Figure 22 a) , cet effet est faible. L'évaporation de l'éthanol et de l'eau réduit le volume de la solution à environ 30 % de son volume initial dans les systèmes ouverts. À 25 °C et 40 °C, l'éthanol s'évapore plus rapidement que l'eau, tandis qu'à 55 °C, leur taux d'évaporation est similaire.

iv. Le PH de la solution d'hydrolyse :

Un graphique illustrant l'effet du pH de la solution d'hydrolyse sur la cinétique de la réaction sol-gel et donc sur la structure du gel résultant est présenté dans la Figure 23.

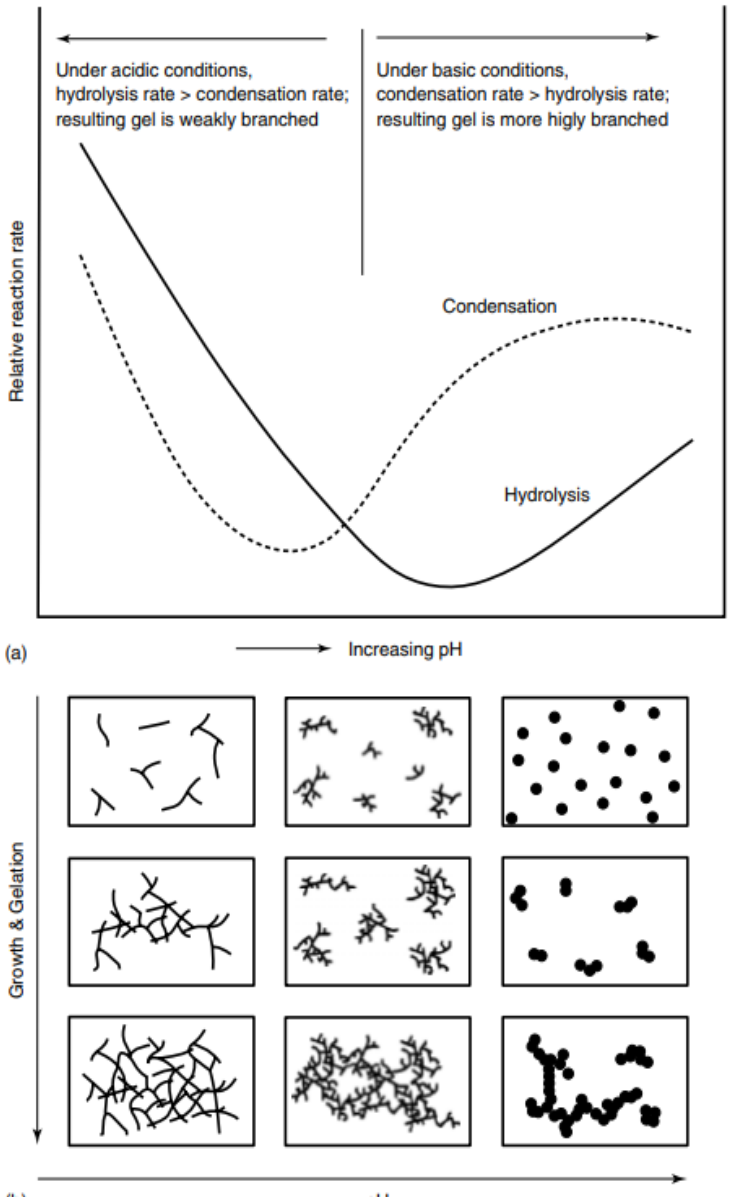


Figure 23 : Influence du pH sur (a) les vitesses d'hydrolyse et de condensation de $Si(OR)_4$ et (b) la structure du gel obtenu[24].

Sous des conditions acides, le taux d'hydrolyse est plus élevé que celui de la condensation, entraînant la formation d'un gel faiblement ramifié. En revanche, sous des conditions basiques, le taux d'hydrolyse est inférieur à celui de la condensation, ce qui conduit à la formation d'un gel fortement ramifié.

- **La catalyse par un acide**

Un milieu acide favorise l'hydrolyse des alcoxydes en induisant la formation d'une espèce intermédiaire qui renforce la nature électrophile du métal. L'acide provoque la protonation des groupes alcoxydes OR en raison du caractère nucléophile de l'atome d'oxygène. La liaison O–Si est affaiblie, favorisant ainsi le départ de R-OH (Figure 24) :

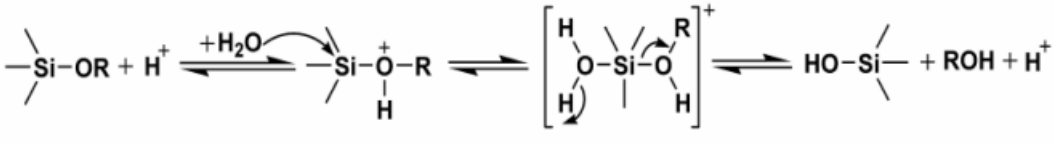


Figure 24 : Réactions d'hydrolyse catalysées en milieu acide.

Cette protonation accroît également la nature électrophile de l'atome de silicium directement lié à ce groupe protoné, le rendant ainsi plus réactif pour la condensation (Figure 25) :

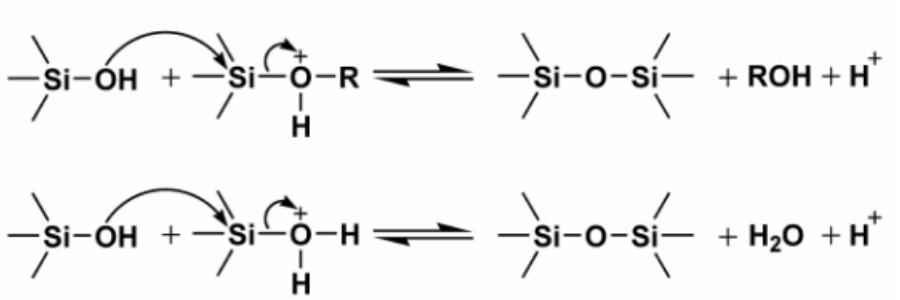


Figure 25: Réactions de condensation catalysées en milieu acide.

Le calcul de la charge partielle indique que les atomes de silicium en extrémité de chaîne ou faisant partie d'oligomères faiblement réticulés ont une plus grande probabilité d'être protonés que ceux situés à l'intérieur des chaînes. Par conséquent, la condensation reste lente et il y a formation favorisée d'un gel de type polymère linéaire constitué de particules qui s'agrègent pour former des agrégats de polymères ramifiés[20] (Figure 23).

- **La catalyse basique**

Sous des conditions basiques, telles qu'en présence d'ammoniaque, l'eau peut rapidement se dissocier pour former des ions hydroxyle, qui agissent comme nucléophiles. L'hydrolyse commence alors par l'attaque de ces ions hydroxyle sur l'atome de silicium. Un mécanisme de type S_N2 a été proposé[21], dans lequel l'ion hydroxyle remplace un ion alcoxy, entraînant une inversion de la configuration tétraédrique autour du silicium, comme illustré dans la Figure 26:

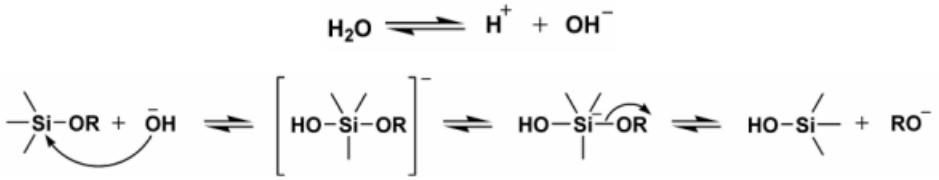


Figure 26 : Réactions d'hydrolyse catalysées en milieu basique.

La formation des liaisons siloxane (Si-O-Si) résulte d'une réaction de condensation impliquant des groupes silanols. Le mécanisme le plus communément admis décrit une attaque nucléophile, où un ion silanoate ($Si\text{-}O^-$), formé par la déprotonation d'un groupe silanol, réagit avec une molécule neutre de siloxane. Selon Iller, cette déprotonation est facilitée ou rendue plus difficile par la nature des autres groupes liés à l'atome de silicium. Plus précisément, la présence de groupes hydroxyle ou alcoxy diminue la densité électronique autour du silicium, augmentant ainsi l'acidité des silanols[25]. Cela signifie que les silanols plus condensés et plus hydrolysés auront tendance à se condenser plus rapidement que ceux qui sont moins hydrolysés (Figure 27). Lorsqu'une base catalyse ces réactions, cela favorise la formation de gels de silice très ramifiés et des structures plus denses[20] (Figure 23).

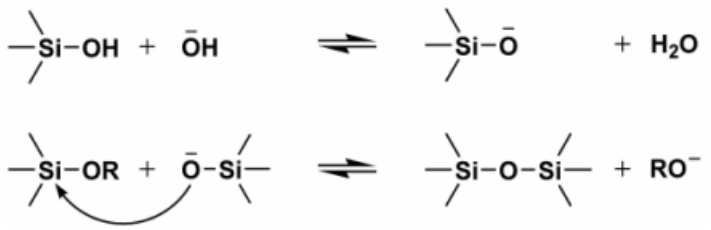


Figure 27 : Réactions de condensation en milieu basique.

v. Cas particulier : réaction catalysée par un nucléophile

Une espèce nucléophile est une entité chimique, comme un atome, un ion ou une molécule, attirée par les régions déficientes en électrons, appelées électrophiles. Lors d'une réaction, une espèce nucléophile peut céder des électrons à une espèce électrophile pour former une liaison chimique.

La nucléophilie des atomes dépend de leur position dans le tableau périodique. Le long d'une période, de droite à gauche, la nucléophilie augmente en raison de la diminution de l'électronégativité, ce qui favorise le partage des électrons des doublets non-liants. Par exemple, l'azote, étant moins électronégatif que l'oxygène, est un meilleur nucléophile. De plus, en descendant une colonne du tableau périodique, les électrons des orbitales externes sont plus éloignés du noyau, ce qui réduit l'attraction nucléaire et facilite le don d'électrons. En conséquence, la nucléophilie augmente également en descendant une colonne.

La catalyse nucléophile, se déroule par une extension de coordination sur l'atome de silicium. Le complexe penta coordonné formé est ensuite attaqué par l'eau (Figure 28).

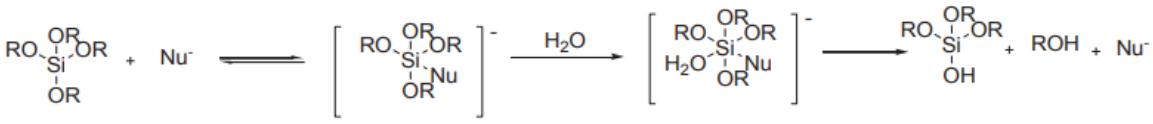


Figure 28 : Réaction d'hydrolyse catalysée par un nucléophile

Les effets de divers catalyseurs sur les taux d'hydrolyse et de condensation, mesurés par le temps nécessaire à la gélification, ont été étudiés par Pope et Mackenzie[21], pour le TEOS hydrolysé avec quatre équivalents d'eau dans l'éthanol (r = 4). Leurs résultats, présentés dans le Tableau 3, illustrent non seulement l'influence des ions hydronium et hydroxyle sur le temps de gélification, mais également celle des bases conjuguées, notamment l'ion fluorure (F^-). L'ion F^- se révèle être particulièrement efficace dans ce contexte.

Catalyseur	Concentration (mol : TEOS)	pH de la solution	Temps de gélification (heures)
HF	0.05	1.90	12
HCL	0.05	1.90	24
HCL	0.05	0.05	92
HNO_3	0.05	0.05	100
H_2SO_4	0.05	0.05	106
HOAc	0.05	3.70	72
NH_4OH	0.05	9.95	107
Sans catalyseur	0.05	5.00	

Tableau 3 : Influence de la nature du catalyseur sur le temps de gélification du TEOS (tg)[21]

Le groupe $Si(OR)_4$ du TEOS gélifie plus lentement en milieu acide à pH 2, prenant un jours avec HCl, mais seulement 12 heures avec HF et 3 jours en milieu acide à pH < 2. L'ion F^- agit comme un catalyseur nucléophile efficace, facilitant les réactions d'hydrolyse et de condensation dans le processus sol-gel. Le fluorure, grâce à sa forte électronégativité et sa réactivité, stabilise les intermédiaires penta-coordonnés, favorisant la formation de réseaux

siloxanes (Si-O-Si). En particulier, ils peuvent stabiliser les intermédiaires penta-coordonnés, favorisant ainsi la formation de réseaux siloxanes (Si-O-Si)[21].

2.3.3 Cas particulier du précurseur hybride MAPTMS

Il existe de très nombreux travaux sur les précurseurs hybrides de type II. Ce travail mettant en avant le 3(Méthacryloyloxy)propyltriméthoxysilane (MAPTMS), nous avons décidé de ne détailler que ce dernier concernant la polymérisation de sa partie inorganique (Figure 29).

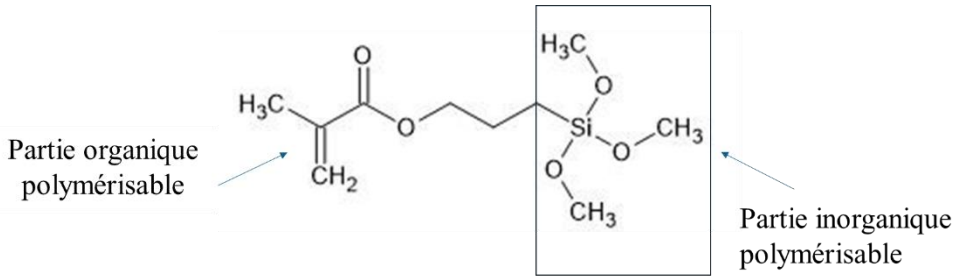


Figure 29 : Précurseur hybride 3-(Méthacryloyloxy)propyltriméthoxysilane) MAPTMS

Un groupement méthacrylate constitue la partie pouvant construire un réseau polymérique organique. La partie inorganique avec la présence de groupements triméthoxysilanes conduit à un réseau minéral tridimensionnel par hydrolyse et polycondensation (procédé sol gel).

Le pH et le taux d'hydrolyse sont les paramètres les plus simples à maitriser. Nous laisserons donc de côté l'effet de la température et du solvant, considérant qu'ils seront imposés lors de toutes nos expériences.

i. Influence du PH de la solution d'hydrolyse :

Le pH de la solution d'hydrolyse est le premier paramètre auquel on pense lorsqu'on veut contrôler la synthèse d'un sol. Une étude utilisant soit l'acétique acétique 1M, soit l'hydroxyde de sodium 1M a permis de balayer des valeurs de pH allant de 2 à 10[26].Une solution de précurseur à 1% volumique a été étudiée par spectroscopie infrarouge à réflexion totale atténuée (ATR). Les bandes de vibrations des liaisons du groupement Si–O–CH_3 situées à 2481, 1160, 1078 et 810 cm^{-1} ont été suivies au regard de la bande de vibration des Si-OH située à 910 cm^{-1}. Dans la Figure 30, sont rassemblés les résultats correspondant au temps au bout duquel il y avait disparition totale des bandes correspondant au groupement Si-O-CH_3.

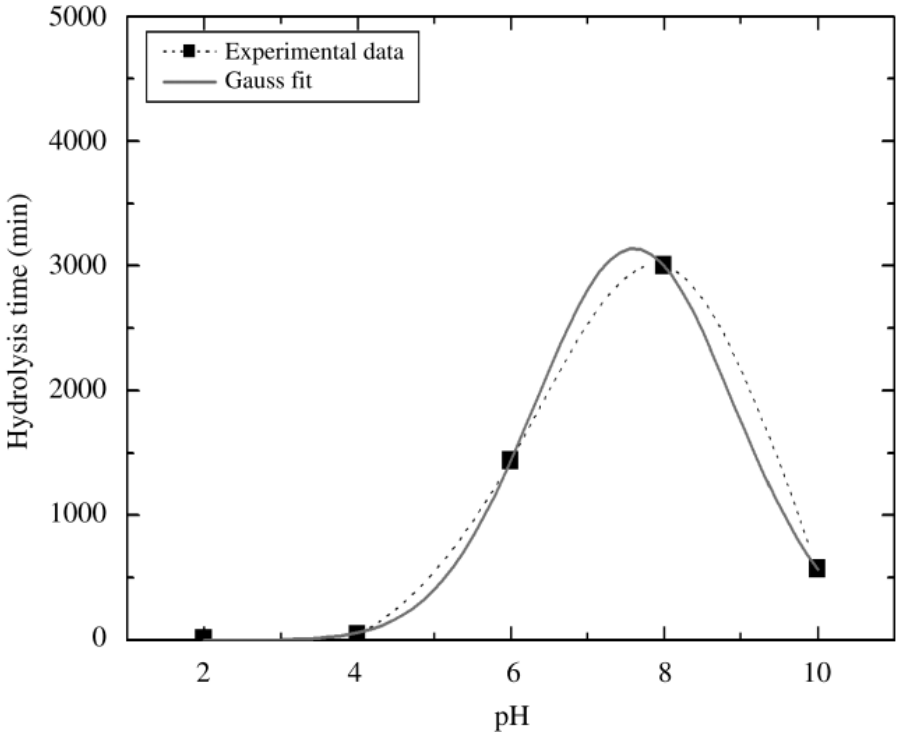


Figure 30 : Dépendance du temps d'hydrolyse avec le pH pour les solutions aqueuses de silane.[26]

Force est de constater que ce comportement est complètement similaire à ce qui a été observé sur les alcoxydes de silicium. La catalyse acide favorise l'hydrolyse contrairement à l'utilisation d'un milieu neutre.

Il a été trouvé un pH élevé entraîne une accélération de l'hydrolyse et de la condensation, ce qui conduit à une formation de réseau plus rapide, mais potentiellement moins uniforme par rapport à un milieu acide. En effet, en milieu acide, la condensation est retardée jusqu'à ce que l'hydrolyse soit plus complète, permettant une meilleure uniformité des structures.[26]

Cette étude montre, même si il est moindre, un effet de la catalyse basique, une fois de plus de façon homologue à un alcoxyde de silicium. Cette forte dépendance du taux d'hydrolyse au pH est confirmé par l'étude d'Osterholz et Pohl[27].

Mais il est clair que pour obtenir un sol stable avec une quantité maximale de liaisons silanol, il convient de travailler en catalyse acide. Un pH voisin de 2 semble le plus pertinent.

ii. Influence du taux d'hydrolyse

Etant donnée la conclusion du chapitre précédent, nous avons fait le choix de ne rendre compte que de l'influence du taux d'hydrolyse dans le cas d'une catalyse acide.

Le cas d'une condition de sous stœchiométrie en eau a été étudiée pour la fabrication de guide d'onde optiques[28]. L'hydrolyse du MAPTMS est effectuée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 10^{-2} M pour un ratio $H_2O/Si(OCH_3)_3$ égal à 3/4.

Les réactions d'hydrolyse et condensation ont été suivies en fonction du temps par résonance magnétique nucléaire sur le noyau de silicium ^{29}Si RMN (Figure 31).

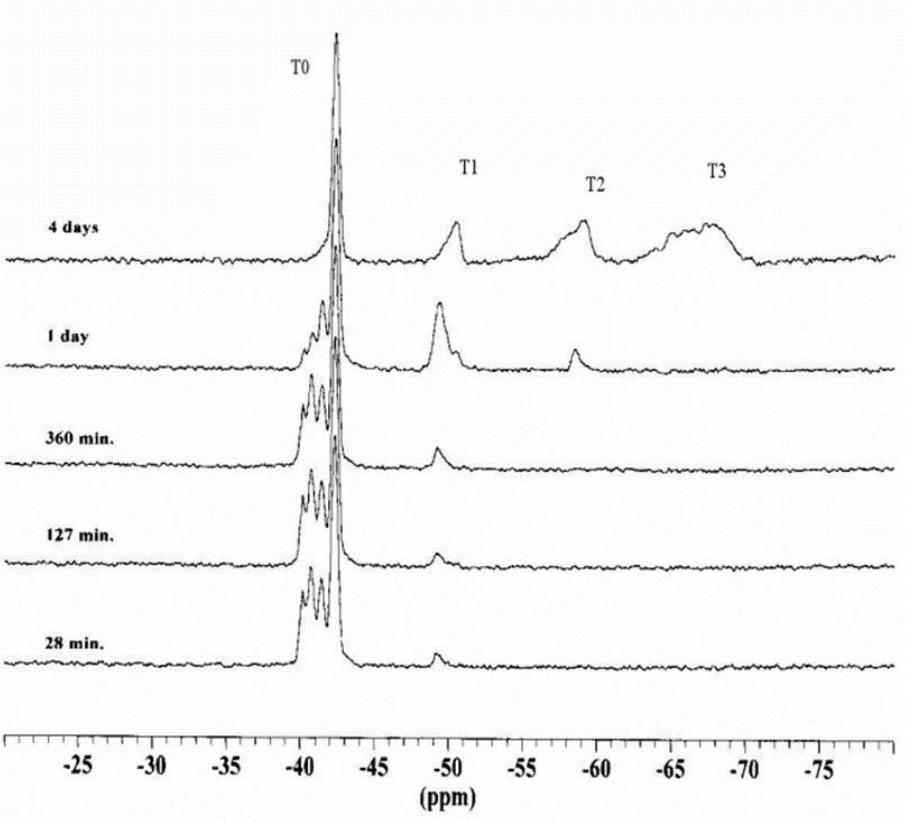


Figure 31 : Spectres ^{29}Si-RMN de l'hydrolyse du MAPTMS en fonction du temps.

Pour identifier les espèces hydrolysées et condensées, des notations classiques T_i^j, sont utilisées pour l'interprétation des spectres ^{29}Si-RMN (Figure 32). L'indice i et l'exposant j représentent respectivement le nombre de liaisons siloxanes et silanols par noyau de silicium.

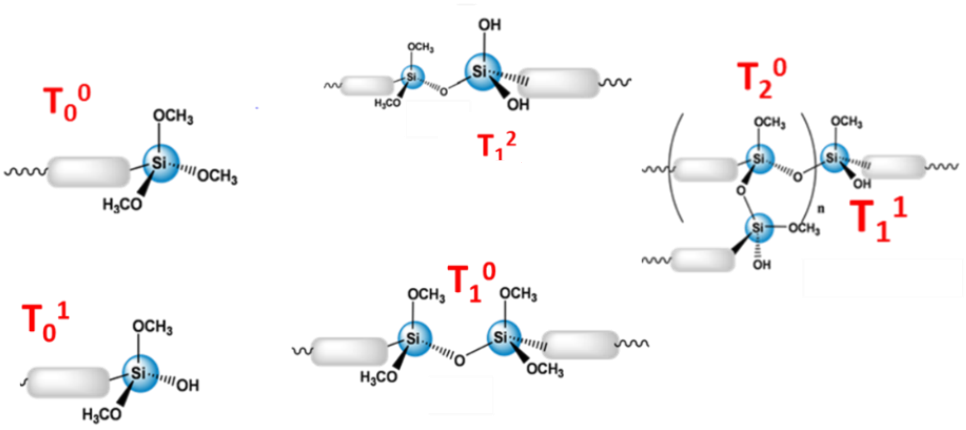


Figure 32 : Représentations des espèces hydrolysées et condensées avec notations T_i^j

Après 28 minutes de réaction, le spectre révèle quatre pics à -42,3 ppm, -41,4 ppm, -40,6 ppm et -40,1 ppm. Le pic principal, attribué au monomère T_0^0, est légèrement décalé par rapport au précurseur pur, indiquant une modification chimique. Les autres pics, associés aux espèces T_0^1, T_0^2 et T_0^3, résultent de la substitution progressive des groupements méthoxyles par des groupes hydroxydes. Un pic supplémentaire à -49,2 ppm, correspondant aux premières étapes de polycondensation, apparaît rapidement, tandis que les pics T_2 (-59,1 ppm) et T_3 (-67,4 ppm) apparaissent respectivement après un jour et quatre jours de réaction.

Au bilan l'utilisation d'une sous stœchiométrie en eau induit une progressivité dans la disparition des espèces T_0 et l'apparition successive des espèces T_1, T_2 et T_3. Au bout de 4 jours elles sont toutes présentes y compris celles correspondant au MAPTMS non hydrolysé. Par contre, l'absence de pics T_0^1, T_0^2 et T_0^3 semble indiquer que l'on entre dans un régime où tout silanol nouvellement apparu condense avec un autre présent sur les autres espèces.

Les espèces résultant de l'hydrolyse et de la condensation sont rassemblées dans le Tableau 4.

	Notations	Déplacements chimiques (±0,1 ppm)
$RSi(OMe)_3$	T_0^0	-42,3
$RSi(OMe)_2$-OH	T_0^1	-41,4
$RSi(OMe)$-$(OH)_2$	T_0^2	-40,6
$RSi(OH)_3$	T_0^3	-40,1
$RSi(OMe)_2$-O-Si	T_1^0	-49,9

RSi(OMe)OH-O-Si	T_1^1	-50,5
$RSi(OH)_2$-O-Si	T_1^2	-49,3
RSi(OMe)-$(O-Si)_2$	T_2^0	-59,1
RSiOH-$(O-Si)_2$	T_2^1	-58,5
$RSi(OSi)_3$	T_3	-67,4

Tableau 4 : Attributions des signaux ^{29}Si-RMN pour les monomères et oligomères formés lors de l'hydrolyse du MAPTMS[27]

Le cas de l'utilisation de la stœchiométrie en eau (H_2O/MAPTMS=3) a également été étudié dans des conditions de catalyse acide chlorhydrique HCl avec un pH=2[29].Des expériences de ^{29}Si RMN ont à nouveau permis un suivi des cinétiques de réaction. L'hydrolyse est très rapide durant la première heure avec 80% des espèces T_0 consommées et qui disparaissent au bout de 2 heures. Après 4 jours, la composition du sol atteint un état stationnaire, avec environ 20 % d'unités T_1, 60 % d'unités T_2 et 20 % d'unités T_3. La formation des unités T_3, qui correspond à l'étape de réticulation, semble difficile. Le grand nombre d'unités T_2 indique que les sols vieillis sont principalement constitués d'espèces linéaires ou cycliques. Le nombre d'unités T_1, qui sont des groupes terminaux, permet d'estimer une longueur de chaîne maximale d'environ 10 unités. Après 14 jours, il reste encore 5% des groupes méthoxy non réagis dans le sol. L'utilisation de la stœchiométrie en eau a un net effet accélérateur sur les réactions d'hydrolyse et de polycondensation contrairement à la progressivité rencontrée en sous-stœchiométrie d'eau. La condensation semble gênée par la nature linéaire ou cyclique des espèces expliquant une quantité de T_3 qui plafonne.

Le fait d'utiliser une sur-stœchiométrie en eau va dans le même sens. La composition molaire en espèces T_i a été étudiée pour un taux d'hydrolyse égal à 4 en catalyse acide (HCl)[30]. Les résultats sont rassemblés dans la Figure 33.

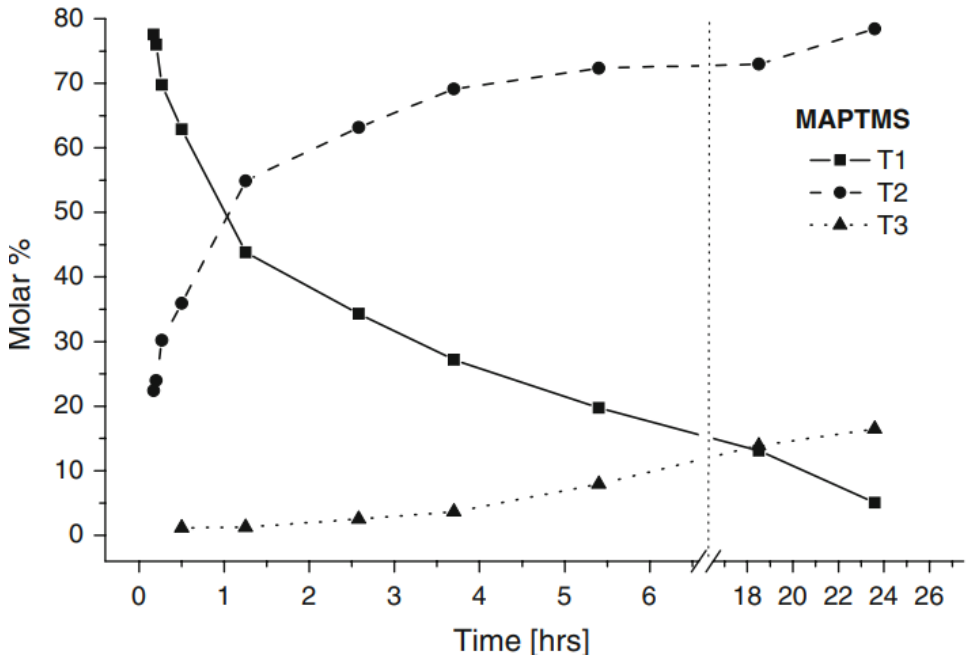


Figure 33 : Composition molaire du sol à base de MAPTMS en fonction du temps de réaction.

Les unités T_0 n'ont pas été détectées dans les sols à base de MAPTMS après 8 minutes seulement de vieillissement. Le taux de condensation augmente rapidement, atteignant un maximum environ 10 minutes après le début de la synthèse, puis diminue progressivement. Le taux de formation des unités T^1 est divisé par deux après 30 minutes et atteint presque 15% après 7 heures. Le taux de formation des unités T^2 est multiplié par deux après 30 minutes et atteint presque 70% après 7 heures. La concentration des unités T^2 reste ensuite constante entre 7 et 20 heures, car les processus de condensation des unités T^1 et de formation des unités T^3 se déroulent à des taux similaires.

Finalement, le spectre ^{29}Si RMN après 12h est analogue à celui obtenu après 14 jours dans des conditions d'hydrolyse en stœchiométrie d'eau (Figure 34) avec les espèces T_1 entre -48 à -51 ppm, les T_2 entre -54 à -62 ppm et les T_3 entre -64 à -70 ppm.

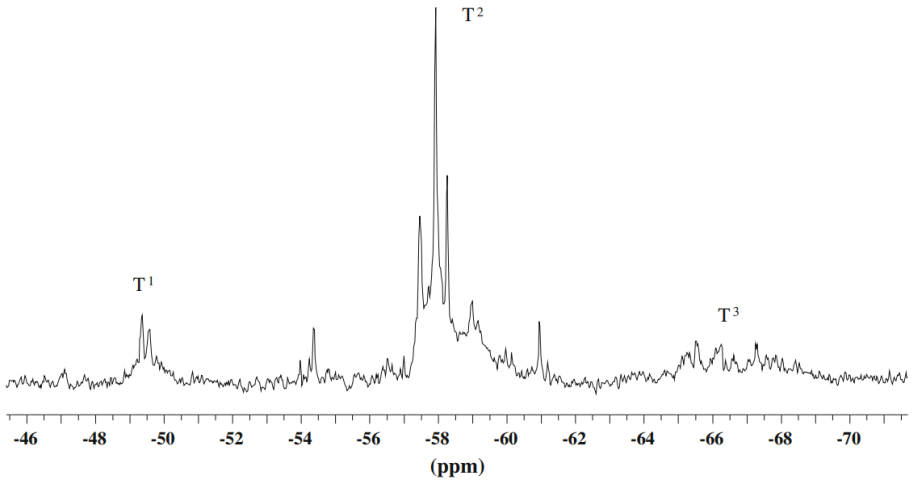
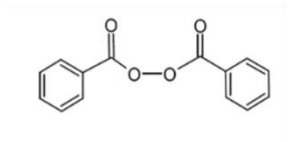


Figure 34 : le spectre ^{29}Si RMN du mélange de réaction MAPTMS enregistré après 12 heures.

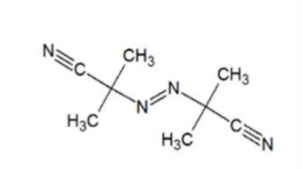
2.4 POLYMERISATION DE LA PHASE ORGANIQUE

La polymérisation organique est un procédé central en chimie des matériaux, qui consiste à transformer des monomères organiques en polymères, macromolécules constituées de longues chaînes répétitives. Ces polymères se retrouvent dans de nombreux aspects de la vie quotidienne, tels que les plastiques, les fibres synthétiques, les adhésifs et les revêtements. Le processus de polymérisation peut être divisé en deux types principaux en fonction des mécanismes chimiques impliqués : la polymérisation ionique (anionique et cationique) et la polymérisation radicalaire. Ces procédés peuvent être activés thermiquement ou par irradiation (photopolymérisation).

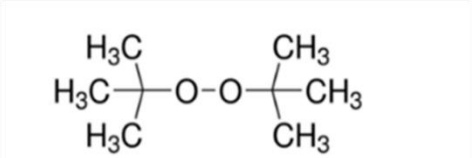
Dans le cadre de notre étude, seule la polymérisation de type radicalaire et thermiquement activée a été utilisées avec des groupements méthacrylates. Nous avons donc fait le choix de cibler le bilan bibliographique spécifiquement avec ces conditions. Ce procédé de polymérisation repose sur des molécules appelées amorceurs qui, sous l'effet de la température vont se diviser pour former des radicaux libres. Ceux-ci vont venir attaquer les liaisons spécifiques du monomère et provoquer la polymérisation. Les amorceurs radicalaires thermiquement activés les plus courants sont illustrés dans la Figure 35:



a) Peroxyde de benzoyle (POB)



b) AzobisisobutyroNitrile (AIBN)



c) Peroxyde de tertiobuthyle (POtBu)

Figure 35 : Exemple des amorceurs radicalaires par voie thermique [31].

Le processus de polymérisation est un mécanisme qui se subdivise en trois étapes (Figure 36), l'amorçage, la propagation et la terminaison.

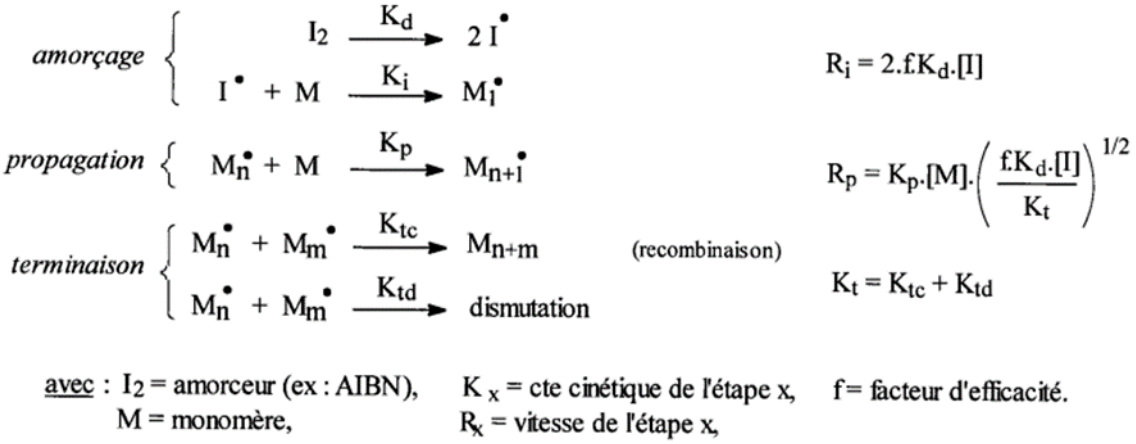


Figure 36 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire[32].

- **L'initiation**

L'initiation de la polymérisation démarre par l'apport d'énergie thermique sur l'amorceur (I_2). Il provoque la rupture homolytique d'une liaison covalente de celui-ci conduisant à la formation de deux radicaux libres (I•). Ces radicaux réagissent ensuite avec un monomère (M), générant un radical monomère actif (M_1•). La vitesse d'initiation (R_i) est déterminée par la constante de décomposition (K_d) de l'amorceur et la concentration en amorceur, avec un facteur d'efficacité (f) qui représente la probabilité de formation de radicaux libres.

- **La propagation**

C'est elle qui est au cœur de la génération des chaînes macromoléculaires. Durant cette étape, le radical monomère actif ($M_1^\bullet$) réagit avec d'autres molécules de monomère (M), permettant la croissance de la chaîne polymérique ($M_{n+1}^\bullet$). La vitesse de propagation (R_p)

dépend de la concentration en monomère et des constantes cinétiques de propagation (K_p) et de décomposition (K_d) et terminaison (k_t).(Figure 36)

Dans le cadre d'une copolymérisation à partir de deux monomères différents, les mécanismes de propagation sont les mêmes mais dépendent des vitesses respectives des monomères sur les chaines activées (Figure 37).On définit des coefficients r_1 et r_2 qui traduisent la tendance d'un centre actif à réagir de manière préférentielle avec l'un ou l'autre des monomères[32].

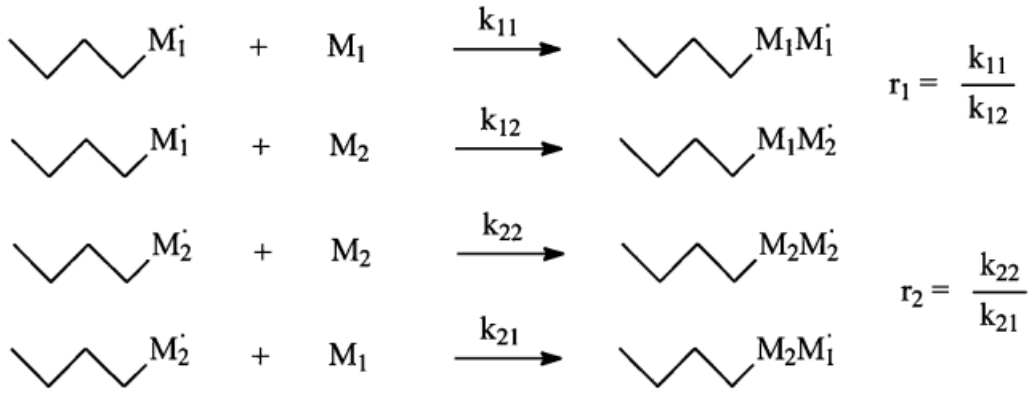


Figure 37 : Les mécanismes de propagation impliqués dans une copolymérisation par voie radicalaire de deux monomères

- **La terminaison**

La terminaison survient lorsque deux chaînes polymériques en croissance se rencontrent. Deux phénomènes peuvent alors intervenir : la recombinaison et la dismutation. Le premier intervient lorsque deux polymères activés se rencontrent et réagissent l'un avec l'autre ($M_n^{\bullet} + M_m^{\bullet} \rightarrow M_{n+m}$) pour former une liaison covalente. Le deuxième mécanisme met en jeu un transfert de proton entre les deux polymères activés sans qu'une liaison soit formée entre eux. Il en résulte l'apport d'un proton sur l'un et la reformation de la liaison réactive impliquée dans la polymérisation sur l'autre, par exemple une double liaison. La constante cinétique totale de terminaison (K_t) est la somme des constantes de recombinaison (K_{tc}) et de dismutation (K_{td}).

Pour illustrer ce procédé de polymérisation, nous avons choisi le groupement ainsi que l'amorceur utilisé dans ce travail : le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'AIBN. La première étape consiste en l'initiation de la réaction radicalaire par la décomposition thermique de l'AIBN généralement autour de 65-80°C. L'AIBN se décompose pour former deux radicaux nitrile (Figure 38)

Radicaux nitrile

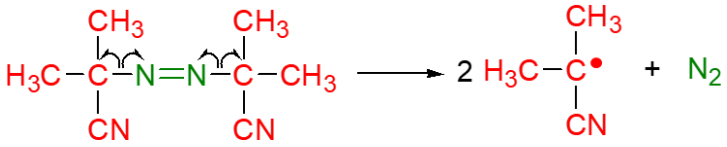


Figure 38 : Décomposition de AIBN

Ces radicaux nitrile sont représentés par la structure avec les groupes obtenues en rouge. Un des radicaux attaque la double liaison du MMA, rompant la double liaison et formant un radical sur le monomère de MMA, ce qui amorce la polymérisation (Figure 39).

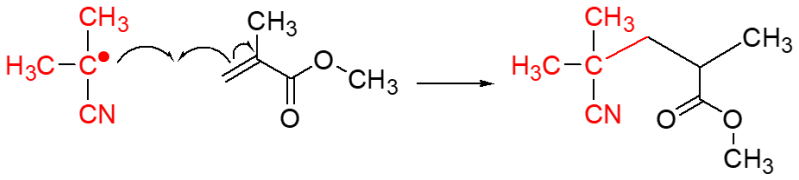


Figure 39 : Amorçage

Pendant la propagation, le radical formé lors de l'initiation réagit avec une autre molécule de MMA en attaquant la double liaison, ajoutant ainsi une unité monomère à la chaîne polymérique naissante. Le radical nouvellement formé réagit à nouveau avec le MMA, ce qui entraîne la croissance de la chaîne polymère (Figure 40).Ce processus se répète, conduisant à la formation d'une chaîne polymérique de longueur variable (représentée par les segments avec "n" et "m" comme indices pour indiquer un nombre de répétitions).

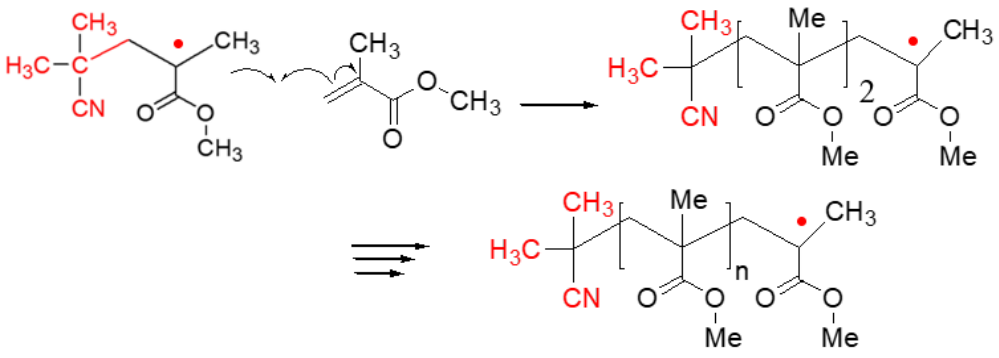


Figure 40 : Propagation

Comme décrit précédemment, la terminaison de la polymérisation peut se produire par recombinaison. Deux radicaux de chaînes polymériques en croissance se combinent pour

former une seule chaîne polymérique, éliminant ainsi les radicaux libres et arrêtant la croissance des chaînes (Figure 41).

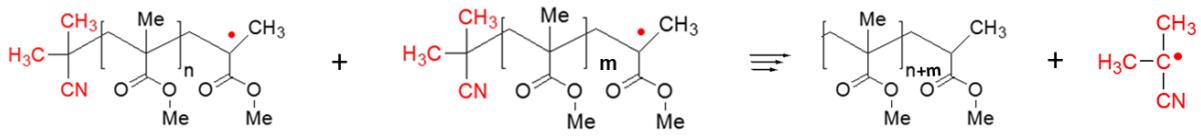


Figure 41 : Recombinaison

Elle peut également intervenir par dismutation (Figure 42).Un radical de chaîne polymérique transfère un atome d'hydrogène à un autre, formant ainsi un polymère saturé et un autre polymère avec une double liaison terminale. Ce processus conduit à la formation de deux chaînes polymériques distinctes, l'une avec une double liaison et l'autre saturée[30].

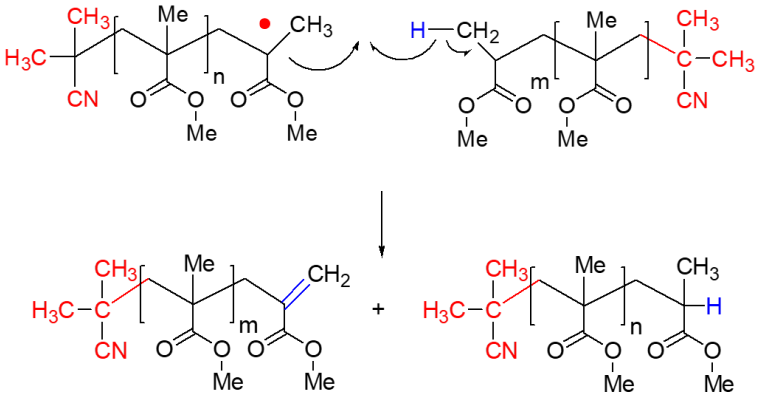


Figure 42 : Dismutation

La polymérisation radicalaire en solution est souvent préférée pour les monomères méthacryliques, car elle surmonte les limites de la polymérisation en masse, notamment l'augmentation de la viscosité et les difficultés de contrôle thermique.

Les polymérisations radicalaires des méthacrylates d'alkyle, en particulier celle du méthacrylate de méthyle, ont été fréquemment étudiées en raison du phénomène d'auto accélération très marqué, également connu sous le nom d'effet gel ou effet Norrish-Trommsdorff. De nombreuses études sur la polymérisation du méthacrylate de méthyle ont été publiées, et plusieurs modèles ont été développés pour expliquer l'apparition de l'effet gel. Ce phénomène a également été observé dans la polymérisation de certains autres méthacrylates d'alkyle[33].

L'utilisation d'un solvant permet de maintenir une agitation constante, de mieux gérer la chaleur, et de retarder l'auto accélération. De plus, pour obtenir de bons résultats, la quantité d'amorceur doit être ajustée entre 1% et 2% en moles par rapport au polymère[32].

Le phénomène d'auto accélération est particulièrement marqué lors de la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle (MMA) et est hautement indésirable dans les applications industrielles, car il peut entraîner une surchauffe incontrôlée du processus, provoquant ainsi la dépolymérisation et l'obstruction des équipements[34-36].Plusieurs explications théoriques et modèles cinétiques ont été développés pour l'expliquer :

Les premiers modèles ne prenaient en compte que la diminution de la constante de terminaison des chaînes en raison de l'augmentation de la viscosité du système réactionnel[37-39].Par la suite, d'autres recherches se sont concentrées sur l'étude des changements des constantes de propagation et de terminaison des chaînes, également en fonction des variations de viscosité.[40,41]

Plus tard, certaines théories ont tenté d'expliquer l'auto accélération du taux de polymérisation comme étant due à l'entrelacement des chaînes macromoléculaires en croissance. O'Driscoll a introduit l'indice de l'effet gel pour mesurer la sévérité de cet effet cinétique[42]. Le modèle développé par Chiu et al [36], utilise la conversion, la température et le poids moléculaire moyen en masse pour déterminer l'influence relative de la réaction et de la diffusion sur le taux de polymérisation.

Les théories du volume libre ont considéré la réduction du volume disponible pour le mouvement des macromolécules en croissance[43,44].

Kargin et Kabanov[45],ainsi que Korolev et al.[46],ont suggéré que le phénomène d'auto accélération pouvait être expliqué par l'organisation supramoléculaire du MMA liquide. Roschupkin et al.[47] ont découvert que des grains de PMMA se forment lors de la polymérisation du MMA et ont proposé que l'auto accélération soit une conséquence de la croissance de la surface des grains.

Un modèle basé sur la fonction génératrice des moments et les moments de la distribution de la masse molaire, complété par des relations quantifiant les effets gel et vitreux, a permis de décrire avec succès la polymérisation en masse du MMA[48].Dans le cadre de la polymérisation du MMA en réacteur discontinu, Rafizadeh[49] a développé un modèle mathématique qui inclut l'intégralité du processus, en utilisant les signaux des chauffage et des vannes d'eau pour calculer les états du système. Ce modèle permet ainsi de définir une trajectoire optimale de température et une stratégie de contrôle durant la polymérisation. Plus récemment, un modèle semi-empirique simple a été élaboré, reliant le degré de conversion et le taux de polymérisation au temps et à la température[50].Les paramètres de ce modèle ont été dérivés d'expériences de

DSC isotherme et ont été utilisés avec succès pour prédire la conversion du monomère dans des conditions non isothermes. Cette méthode s'avère cruciale pour suivre en temps réel l'évolution des réactions thermiques associées à la polymérisation. Il est donc essentiel d'expliquer clairement le protocole et de définir cette méthode. La DSC fonctionne en mesurant les différences de flux de chaleur entre un échantillon et un matériau de référence lorsqu'ils sont soumis à la même variation de température. Deux compartiments sont utilisés, l'un pour l'échantillon et l'autre pour la référence, et ils sont chauffés ou refroidis de manière identique. Lorsqu'une transition thermique se produit dans l'échantillon, comme la fusion, la cristallisation ou une réaction de polymérisation, il absorbe ou libère de la chaleur, créant une différence de flux thermique par rapport à la référence. La DSC mesure cette différence d'énergie pour maintenir les deux compartiments à la même température. Lors d'une transition endothermique, l'échantillon absorbe de la chaleur, nécessitant plus d'énergie, tandis que pour une transition exothermique, il libère de la chaleur et nécessite moins d'énergie. Les résultats sont présentés sous forme de courbes thermiques (thermogrammes) (Figure 43), indiquant les transitions thermiques par des pics. Ces courbes permettent d'analyser des paramètres comme la température de fusion, la température de transition vitreuse (Tg), et la chaleur de cristallisation, ainsi que de suivre la cinétique de réactions comme la polymérisation.

Au cours de la dernière décennie, des résultats probants ont été obtenus grâce à l'utilisation de la technique de polymérisation par laser pulsé pour déterminer les valeurs de constante de vitesse de propagation k_p et de terminaison k_t dans le cadre de la polymérisation radicalaire libre.

Barner-Kowollik et al.[51]ont présenté une revue approfondie des méthodes expérimentales utilisées pour étudier la dépendance de k_t par rapport à la conversion et à la longueur des chaînes. Buback et al.[52] ont utilisé cette technique pour obtenir la dépendance de k_t en fonction de la longueur des chaînes lors de la polymérisation du MMA. Cependant, les théories existantes n'ont pas encore été entièrement vérifiées expérimentalement. Leur principal défaut est qu'elles ne prennent en compte que le début de l'accélération comme point caractéristique sur la courbe du taux de polymérisation en fonction du temps. Ils ont démontré qu'il existe d'autres points caractéristiques dans le cas des méthacrylates de méthyle[53], d'éthyle[54], de butyle[54], de dodécyle[55] ainsi que dans la polymérisation du styrène[56]. Ces points incluent le taux de polymérisation maximal et les deux points d'inflexion avant et après ce maximum.

En se basant sur les informations précédemment mentionnées, nous commencerons par présenter le modèle semi-empirique simple qui utilise les résultats de DSC dans des conditions

non isothermes (Figure 43), tout d'abord pour le groupe méthyle, puis celle du groupe dodécyle pour montrer un exemple avec une chaine plus longue.

- Etude du MMA

Une étude antérieure dans la littérature[33] a été menée pour comprendre la variation du taux de conversion lors de la polymérisation radicalaire des méthacrylates en utilisant également cette technique de DSC comme technique de caractérisation.

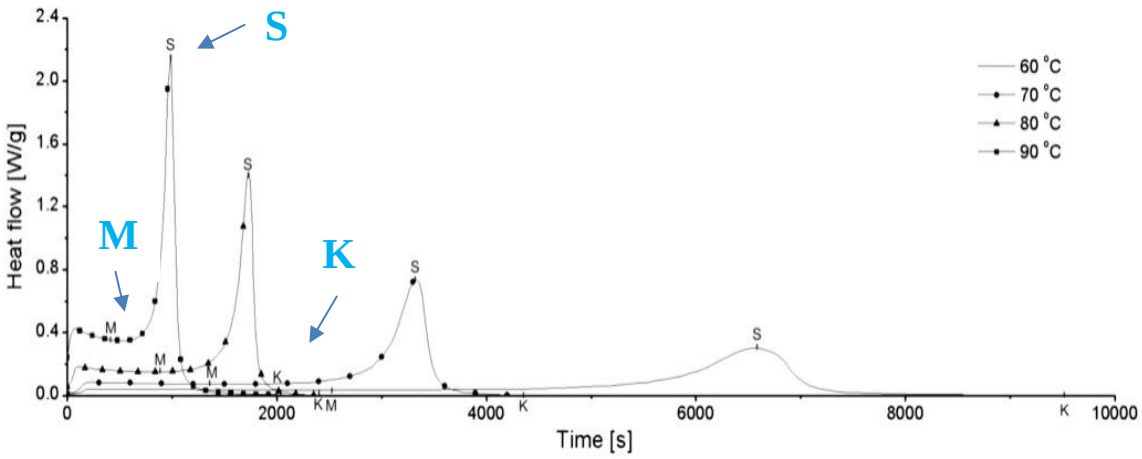


Figure 43 : Thermogramme DSC de la polymérisation par radicaux libres du MMA à différentes températures[33]

Une solution de 0,5 % en masse de AIBN dans le MMA a été préparée. Environ 5 à 10 mg de cette solution ont été placés dans une cellule DSC en aluminium hermétique, puis scellés avec un couvercle en aluminium. La polymérisation a été suivie avec un appareil Q20 (TA Instruments, New Castle, DE, USA) en conditions isothermes à 60, 70, 80 et 90 °C[33].Le thermogramme de la Figure 43 révèle trois moments caractéristiques :

Le début de l'accélération de polymérisation (point M), le maximum du taux de polymérisation (point S) et la fin de la polymérisation (point K). Le point M a été déterminé comme étant le minimum et le point S comme étant le maximum dans le thermogramme DSC. Le point K a été déterminé comme le moment où la courbe DSC isotherme devient horizontale.

Les taux de conversion augmentent de manière significative avec la température, ce qui est attendu en raison de l'accélération des cinétiques de réaction à des températures plus élevées. La conversion commence lentement, s'accélère rapidement pendant la phase principale

de la polymérisation (auto accélération), puis se stabilise à mesure que la réaction approche de son achèvement (Figure 44 a).

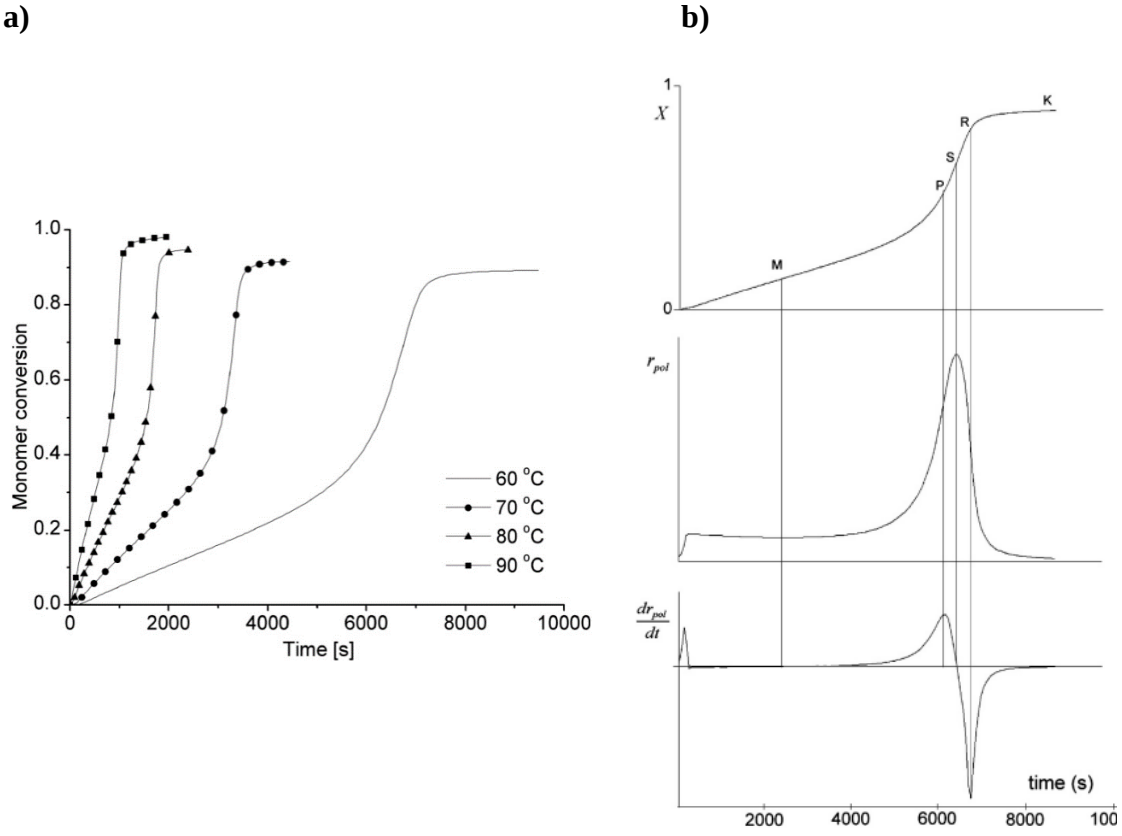


Figure 44 : a) Taux de conversion pour la polymérisation radicalaire du MMA à différentes températures, b) Trois points caractéristiques sur les courbes de conversion (X), de vitesse de polymérisation (r_{pol}) et d'accélération (dr_{pol}/dt) en fonction du temps (t), obtenues par transformation de la courbe DSC de la polymérisation du MMA à 60 °C.[33]

Les courbes de conversion en fonction du temps de la polymérisation du MMA présentent une forme sigmoïdale typique, caractéristique de l'auto accélération. (Figure 44).

Le taux de conversion est calculé suivant :

$$X = \frac{\int_0^{\tau} \frac{dH}{d\tau} d\tau}{\int_0^{\tau_k} \frac{dH}{d\tau} d\tau + H_D} \quad \textbf{(4)}$$

où X représente la conversion du monomère, tel que

$$X = \frac{C_{M0} - C_M}{C_{M0}} \quad \textbf{(5)}$$

C_{M0} et C_M sont respectivement la concentration initiale et la concentration du monomère après un temps τ, dH est la chaleur dégagée par la polymérisation pendant un temps infinitésimal ($d\tau$), et τ_k est le temps nécessaire pour atteindre le point K, H_D est la chaleur dégagée pendant la polymérisation du monomère non réagi restant après le point K, déterminée par mesure DSC dynamique.

La vitesse de polymérisation, R_{pol} = dX/dt, correspond à la pente de la courbe de conversion en fonction du temps. L'accélération, $dR_{pol}/dt = d^2X/dt$, est égale à la pente des courbes R_{pol} en fonction du temps (Figure 44 b).

Ainsi, il est généralement admis que la première partie de la courbe de conversion en fonction du temps peut être expliquée par la polymérisation radicalaire classique (initiation, propagation, terminaison). La vitesse de polymérisation R_{pol} dans cette partie peut être exprimée par l'équation :

$$R_{pol}=k_{pol}[M]^n[I]^m \qquad \textbf{(I)}$$

où k_{pol} est la constante de vitesse de polymérisation, [M] est la concentration du monomère, [I] est la concentration de l'initiateur, et n et m sont les ordres de réaction par rapport au monomère et à l'initiateur respectivement.

Dans ce cas, la vitesse de réaction est d'ordre 1 par rapport au monomère et d'ordre 0,5 par rapport à la concentration de l'initiateur, ce qui donne :

$$R_{pol1} = -\frac{dC_M}{d\tau} = C_{M0}\frac{dX_1}{d\tau} = K_{pol\,1,}C_M C_I^{0.5} = K_{pol}C_{M0}(1 - X_1)C_I^{0,5} \qquad \textbf{(II)}$$

Ici, X_1 est la conversion d'une partie des monomères qui polymérisent selon la théorie classique de la polymérisation, et $K_{pol,1}$ est la constante de vitesse de polymérisation correspondante, C_I est la concentration de l'initiateur après le temps τ. On suppose généralement que la concentration de l'initiateur reste négligeable pendant la polymérisation, c'est-à-dire $C_I = C_{I0}$ = constante. Par conséquent, la vitesse de polymérisation est décrite par l'équation :

$$\frac{dX_1}{dt} = K_1.(1 - X_{1)} \qquad \textbf{(III)}$$

Avec $K_1 = K_{pol,1}C_I^{0.5}$ est la constante de vitesse pour la réaction d'ordre un.

Toutes les théories de l'auto accélération dans la vitesse de polymérisation supposent que le polymère produit pendant la phase d'auto accélération a un effet catalytique sur la polymérisation. Ainsi, nous proposons que, durant cette phase, la vitesse de polymérisation

dépend non seulement de la concentration du monomère résiduel M mais aussi de la quantité de polymère formé P, c'est-à-dire l'équation (*IV* a). Cette équation peut facilement être transformée en équation (*IV* b) :

$$R_{pol2} = C_{M0}\frac{dX_2}{d\tau} = K_{pol,2}C_M C_P C_I^{0.5} \quad \textbf{(IV a)}$$

$$\frac{dX_2}{d\tau} = K_2.X_2.(1 - X_2) \quad \textbf{(IV b)}$$

où X_2 est la conversion d'une partie des monomères qui polymérisent selon les mécanismes d'auto accélération et de décélération de la polymérisation, avec

$$K_2 = K_{pol,2}C_M C_P C_I^{0.5}$$

est la constante de vitesse de polymérisation correspondante. Il convient de noter que l'équation (*IV* b) est une parabole avec un maximum, ce qui permet de décrire à la fois les phases d'accélération et de décélération des courbes de vitesse de polymérisation en fonction du temps.

Après intégration et réarrangement, les équations (*III*) et (*IV* b) deviennent respectivement les équations (*V* a) et (*V* b)

$$X_1(\tau) = 1 - e^{-K_1\tau} \quad \textbf{(V a)}$$

$$X_2(\tau) = \frac{1}{1+ e^{-K_2(\tau-\tau_{2\max})}} \quad \textbf{(V b)}$$

X_1 représente la conversion d'une partie des monomères qui polymérisent selon la théorie classique de la polymérisation, k_1 est la constante de vitesse de la réaction de premier ordre, X_2 correspond à la conversion d'une autre partie des monomères qui polymérisent selon les mécanismes d'auto accélération et de décélération, k_2 est la constante de vitesse de polymérisation correspondante, τ_{max} est le temps nécessaire pour atteindre le taux maximal de la phase d'autoaccélération. L'équation (*V* a) et l'équation (*V* b) sont respectivement des conversions selon une polymérisation de premier ordre et l'auto accélération.

À la fin de la polymérisation, la conversion finale obtenue X_K se compose de deux fractions : a est la fraction de monomère polymérisée par auto accélération (c'est-à-dire l'équation *V* b) et (X_K - a) est la fraction de monomère polymérisée par une réaction de premier ordre (c'est-à-dire l'équation *V* a).

En se basant sur ces hypothèses, la dépendance du taux de conversion en fonction du temps peut être présentée par un modèle mathématique (équation VI). Le premier terme correspond à la réaction de premier ordre et le deuxième terme à la réaction d'auto accélération.

$$X(\tau) = (X_K - a).(1 - e^{-k_1\tau}) + \frac{a}{1+ e^{-k_2(\tau-\tau_{2\max})}} \quad \textbf{(VI)}$$

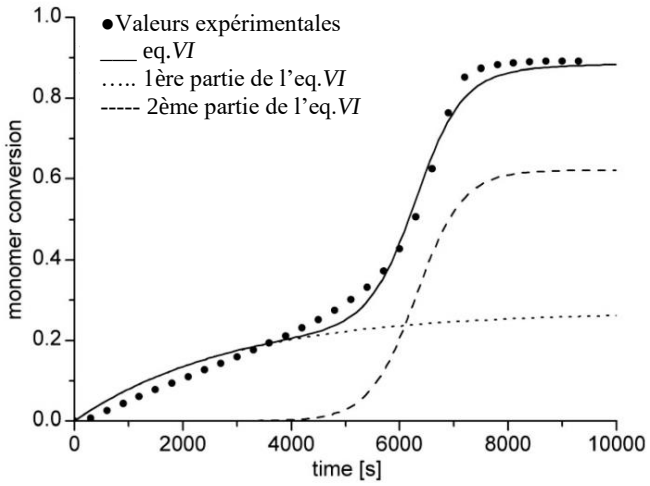


Figure 45 : Taux de conversion pour la polymérisation radicalaire du MMA à 60 °C [33].

La Figure 45 rassemble la comparaison entre les valeurs expérimentales de la polymérisation radicalaire du MMA, le tracé de l'équation VI et les contributions respectives des deux termes (réaction du premier ordre et autoaccélération). Le premier terme dans l'équation VI apporte la contribution principale à la valeur de la conversion, comparativement à la contribution négligeable du deuxième terme. Après un temps de 4000 secondes (Point M), la contribution du deuxième terme commence à devenir significative. Elle augmente jusqu'à environ 5000 secondes, temps à partir duquel elle devient dominante dans la seconde partie de la polymérisation.

Après avoir présenté et expliqué le modèle de taux de conversion de la polymérisation radicalaire des méthacrylates en fonction du temps, il est essentiel de souligner les principaux paramètres pouvant influencer l'effet Trommsdorff-Norrish. Ce sont :

1. La longueur du groupe alkyle dans l'ester : plus la chaîne alkyle est longue, moins l'autoaccélération est marquée. Autrement dit, l'intensité de l'autoaccélération diminue à mesure que la longueur du groupe alkyl augmente.
2. La température de polymérisation : l'auto accélération est plus prononcée à des températures élevées, tandis qu'une baisse de la température réduit cette intensité.

3. La concentration de l'initiateur : une concentration plus élevée en initiateur tend à accentuer l'auto accélération. À l'inverse, une concentration plus faible diminue cet effet et influe sur le point où commence la formation d'une fraction de polymère insoluble.

4. Le système de polymérisation (en masse ou en solution**)** : la polymérisation en masse montre généralement une auto accélération plus marquée, alors que les réactions en solution, comme dans le benzène, peuvent dévier du comportement classique.[55]

- Etude du DDMA

Après avoir présenté les résultats concernant le MMA, nous présentons les résultats obtenus pour le modèle de la polymérisation du DDMA. La polymérisation du DDMA a été suivie dans un calorimètre TA modèle Q20. Les échelles de température et de flux thermique ont été calibrées à l'aide de la fusion de l'indium de haute pureté, 5 à 10 mg de monomère ont été placés dans une capsule hermétique en aluminium et scellés avec un couvercle en aluminium. L'azote a été utilisé comme gaz de purge avec un débit de 50 ml par minute. Les manipulations ont été effectuées en conditions isothermes (à 70, 80, 90 et 100 °C). La concentration de l'initiateur (AIBN) a été modifiée entre 0,25 et 1 % en poids à 90 °C.

Avec le même principe de raisonnement que pour le MMA, les courbes du taux de conversion du DDMA sont présentées dans la Figure 46.

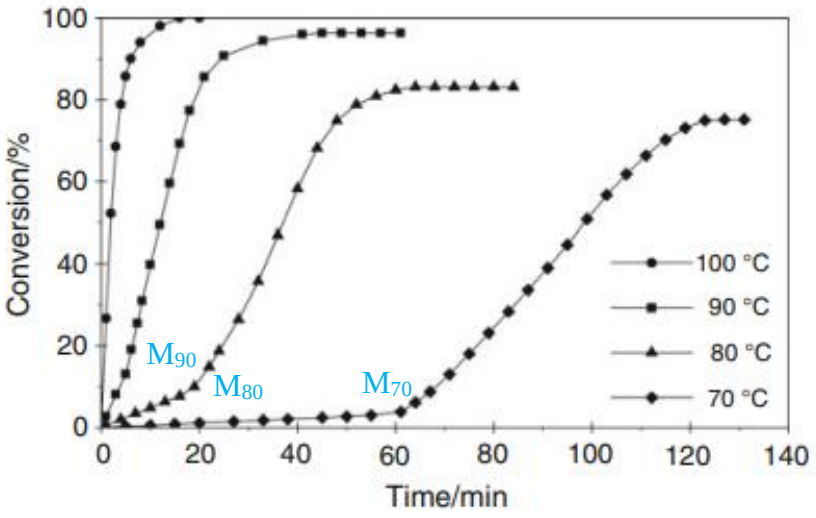


Figure 46 : Taux de conversion pour la polymérisation radicalaire du DDMA à différentes températures[55]

La polymérisation à 70, 80 et 90 °C présente une courbe en forme de « S », caractéristique de l'auto accélération de la polymérisation (Figure 46). La transition d'une courbe linéaire à une

courbe en « S », c'est-à-dire le début de l'auto accélération, est observée après environ 4 % de conversion du monomère à 70 °C (point M_{70}), après 9 % de conversion à 80 °C (point M_{80}) et après environ 13,5 % de conversion à 90 °C (M_{90}). La courbe de conversion en fonction du temps pour la polymérisation du DDMA à 100 °C est continue, et aucune auto accélération n'est observée .

La Figure 47 permet de mettre en évidence l'effet de la concentration en initiateur pour une température de 90 °C.

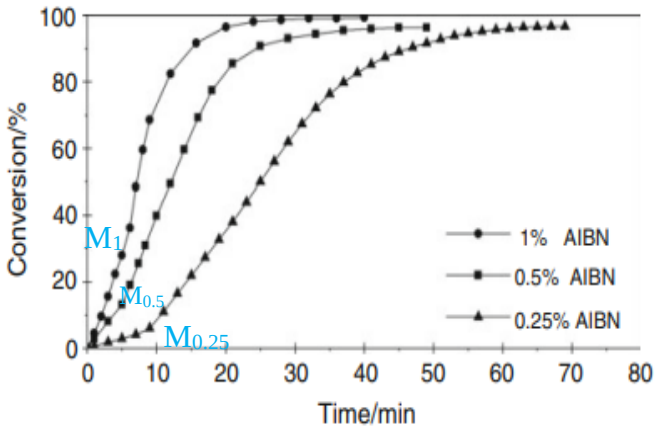


Figure 47 : effet de la concentration en initiateur (T = 90 °C) pour la polymérisation du DDMA.[55]

La conversion au début de l'auto accélération augmente avec l'augmentation de la concentration en initiateur. À 90 °C, le début de l'auto accélération est observé après environ 5 % de conversion du DDMA avec 0,25 % en masse d'AIBN (point $M_{0.25}$), après 13,5 % de conversion avec 0,5 % en masse d'AIBN ($M_{0.5}$), et après environ 36,5 % de conversion avec 1% en masse d'AIBN (point M_1).

2.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté la classification des matériaux hybrides, en mettant l'accent sur ceux de classe II. D'une part, nous avons expliqué la polymérisation inorganique via le procédé sol-gel, en détaillant les paramètres qui influencent ce processus, en prenant le MAPTMS comme exemple pour illustrer cette section. D'autre part, nous avons abordé la polymérisation de la partie organique par voie radicalaire.

Les matériaux hybrides de classe II dont la partie organique est polymérisable offre la possibilité de créer deux réseaux liées fortement entre eux. Ce processus met en jeu deux types

de réactions chimiques qui vont inévitablement interagir l'une avec l'autre au cours du procédé : le couple hydrolyse/polycondensation pour la partie minérale et une réaction de type cationique ou radicalaire pour la partie organique. La structure finale du matériau hybride dépendra directement de leur cinétique respective et de l'instant où elles vont avoir lieu. Concernant spécifiquement le MAPTMS, les réactions radicalaires de la partie organique étant bien plus rapide que celles d'hydrolyse et de polycondensation de la partie minérale, la stratégie sera toujours de démarrer les réactions sol-gel et de déclencher la polymérisation organique au moment jugé opportun. Il a en effet été démontré que le démarrage de la polymérisation organique après que la polymérisation inorganique ait partiellement eu lieu, mais avant la transition vers le gel, est la meilleure approche pour garantir une polymérisation la plus complète possible des deux réseaux[56].

En effet, si le vieillissement du sol est trop important, les oligomères peuvent atteindre des tailles telles que les groupements méthacrylate ont du mal à se rencontrer ralentissant au mieux, inhibant au pire la polymérisation de la partie organique. À l'inverse, une polymérisation organique trop tôt va figer la structure laissant de nombreux groupes –OR ou –OH n'ayant pas réagi sur un réseau inorganique peu voir pas du tout réticulé.

Toute la complexité va donc être de synchroniser soigneusement la cinétique de ces deux réactions en fonction de la structure souhaitée et des groupements réactifs que l'on souhaite maintenir en surface.

Reference

1. L. Rozes, N. Steunou, G. Fornasieri and C. Sanchez, Monatshefte für Chemie 137 (2006),
2. Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoye, C., Boissiere, C., & Nicole, L. (2010). "Chimie douce" : A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. In Comptes Rendus Chimie (Vol. 13, Issues 1–2, pp. 3–39).https://doi.org/10.1016/j.crci.2009.06.001
3. C. Brinker and G. Scherer, Sol-gel science, Academic Press Boston, 1990,p. 501
4. C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty and L. Nicole, Chemistry of Materials 20 (2008), p. 682.
5. Okada A, Usuki A. The chemistry of polymer–clay hybrids. Mater Sci Engng 1995 ; C3 :109–15.
6. Gilman JW. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) Nanocomposites. Appl Clay Sci 1999 ;15 :31–49.
7. Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris Jr. R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH. Flammability properties of polymer-layered silicate Nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. Chem Mater 2000 ;12186673
8. Porter D, Metcalfe E, Thomas MJK. Nanocomposite fire retardants—a review. Fire Mater 2000 ;24 :45–52.
9. Zanetti M, Lomakin S, Camino G. Polymer layered silicate nanocomposites. Macromol Mater Engng 2000 ;279 :1–9.
10. Armes SP. Electrically conducting polymer colloids. Polym News 1995 ;20 :233–7.
11. Godovski DY. Electron behavior and magnetic properties of polymer nanocomposites Adv Polym Sci 1995 ;119 :79–122.
12. B. Wang et G. L. Wilkes. J. M. S. –Pure Appl. Chem 31 (1994) 249.
13. H. Schmidt, R. Kasemann, T. Burkhart et G. Wagner, A.C.S. 30 (1994) 347.
14. E. P. Plueddemann in Silane Coupling Agents, Plenum Press New York (1982).
15. H. Schmidt, J. Non-Cryst. Solids, 73, (1985)
16. G. Kickelbick, "Introduction to hybrid materials," Hybrid materials, vol. 1, p. 2, 2007.
17. C. J. Brinker and G. W. Scherer ; Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing (1990) H. B. Jovanovich, San Diego.
18. Hench, L.L.; J.K. West (1990). "The Sol-Gel Process". Chemical Reviews 90 : 33.
19. Thèse Niki BACCILE : Contribution à l'état des interactions tensioactif silice au sein de Poudres mésostructurées, 18 septembre 2006, Univ. Pierre et Marie Curie,
20. Bluhm, H., Hävecker, M., Kleimenov, E., Knop-Gericke, A., Liskowski, A., Schlögl, R., Su, D. S., & Landau, M. v. (1987). A: Chemical. In NATO ASI Ser. Ser. C (Vol. 1). Amster-dam.

21. C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press: Boston, 1990; p 908
22. A. Ponton, S. Barboux-Doeuff, C. Sanchez, Rheology of titanium oxide-based gels: determination of gelation time versus temperature. Colloids and surface A: Physicochemical and Engineering Aspects (1999) 162, pp. 177-192.
23. Twej, Wesam. (2009). Temperature influence on the gelation process of tetraethylorthosilicate using sol-gel technique. Iraqi Journal of Science. 50. 43-49
24. Francis, L. F. Sol-gel methods for oxide coatings. 1997. Materials and Manufacturing Processes. Vol.12 p.963
25. R.K. Iler, The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Wiley: New York, 1979, pp. 866
26. Pantoja, M., Velasco, F., Broekema, D., Abenojar, J., & del Real, J. C. (2010). The influence of pH on the hydrolysis process of γ- methacryloxypropyltrimethoxysilane, analyzed by FT-IR, and the silanization of electrogalvanized steel. Journal of Adhesion Science and Technology, 24(6), 1131–1143. https://doi.org/10.1163/016942409X12586283821559
27. F. D. Osterholtz and E. E. Pohl, J. Adhes. Sci. Technol. 6, 127 (1992).
28. Mohamed Oubaha, Elaboration de systèmes photoniques à partir de matériaux hybrides organiques et inorganiques préparés par voie sol-gel, 2003, Doctorat Université de Montpellier II.
29. Delattre, L., Dupuy, C., & Babonneau, F. (1994). Characterization of the Hydrolysis and Polymerization Processes of Methacryloxypropyltrimethoxysilane Code: BP18. In Journal of Sol-Gel Science and Technology (Vol. 2).
30. Lavrencic Stangar, U., Sassi, A., Venzo, A., Zattin, A., Japelj, B., Orel, B., & Gross, S. (2009). IR and NMR time-resolved studies on the hydrolysis and condensation of methacryloxyalkylsilanes. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 49(3), 329–335. https://doi.org/10.1007/s10971-008-1882-1
31. Mercier, Jean Pierre, and Ernest Maréchal. *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*. Vol. 13. EPFL Press, 1996.
32. Mancardi, D. (2018). Synthèse de monomères et copolymères méthacryliques à fonctions complexantes : suivi de Synthèse de monomères et copolymères méthacryliques silanes utilisés dans les peintures antifouling. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752437
33. Jašo, V., Stoiljković, D., Radičević, R., & Bera, O. (2013). Kinetic modeling of bulk free-radical polymerization of methyl methacrylate. Polymer Journal, 45(6), 631–636. https://doi.org/10.1038/pj.2013.6
34. Odian, G. Principles of Polymerization (Wiley, New York, USA, 2004).
35. Tobolsky, A. V., Rogers, C. E. & Brickman, R. D. Dead-end radical polymerization. J. Am. Chem. Soc. 82, 1277–1280 (1960). 7
36. Chiu, W. Y., Carratt, G. M. & Soong, D. S. A computer model for the gel effect in free radical polymerization. Macromolecules 16, 348–357 (198)

37. Norrish, R. & Brookman, E. The mechanism of polymerization reactions I. The polymerization of styrene and methyl methacrylate. Proc. Roy. Soc. A171, 147–171 (1939).
38. Trommsdorff, E., Kohle, H. & Lagally, P. [Zur Polymerisation des Methacrylsauremethylesters]. Makromol. Chem. 1, 168–198 (1947). 10 Schulz, G. V. & Harborth, G. The mechanism of the explosive polymerization of methyl methacrylate. Makromol. Chem. 1, 106–139 (1947).
39. Bengough, W. I. & Melville, H. W. A thermocouple method of following the non-stationary state of chemical reactions II. The evaluation of velocity coefficients and energies of activation for the propagation and termination reactions for the initial and later stages of the polymerization of vinyl acetate. Proc. Roy. Soc. A230, 429–447 (1955).
40. North, A. M. & Reed, G. A. Diffusion-controlled polymerization of some alkyl methacrylates. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1, 1311–1321 (1963)
41. O'Driscoll, K. F., Dionisio, J. M. & Mahabadi, H. K. The temperature dependence of the gel effect in free-radical vinyl polymerization. Am. Chem. Soc. Symp. 104, 361–374 (1979).
42. Cardens, J. N. & O'Driscoll, K. F. High-conversion polymerization III. Kinetic behavior of ethyl methacrylate. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 15, 2097–2108 (1977).
43. O'Driscoll, K. F. & Huang, J. F. The rate of copolymerization of styrene and methyl methacrylate—II. The gel effect in copolymerization. Eur. Polym. J. 26, 643–647 (1990).
44. Arai, K. & Saito, S. Simulation model for the rate of bulk polymerization over the complete course of reaction. J. Chem. Eng. Japan 9, 302–313 (1976). 17 O'Neil, G. A., Wisnudel, M. B. & Torkelson, J. M. An evaluation of free volume approaches to describe the gel effect in free radical polymerization. Macromolecules 31, 4537–4545 (1998).
45. Kargin, V. A. & Kabanov, V. A. [Polimerizatsiya v strukturirovannykh sistemakh]. Zh. Vses. Khim. Ob. 9, 602–631 (1964).
46. Korolev, G. V., Mogilevich, M. M. & Il'in, A. A. [Assotsiatsiya zhidkikh organicheskikh soedinenii] (Moskva, Mir, 2002)
47. Roschupkin, V. P., Ozerkovskii, B. V., Kalmykov, B. & Korolev, G. V. [Strukturno fizicheskie prevrashchenya v processakh radikal'noi polimerizatsii]. Vyskomol. Soed. A19, 699–706 (1977).
48. Curteanu, S., Bulacovschi, V. & Lisa, C. Free radical polymerization of methyl methacrylate: modeling and simulation by moment generating function. Iran. Polym. J. 7, 225–233 (1998)
49. Rafizadeh, M. Non-isothermal modelling of solution polymerization of methyl methacrylate for control purposes. Iran Polym. J. 10, 251–263 (2001).
50. Biondi, M., Borzacchiello, A. & Netti, P. A. Isothermal and non-isothermal polymerization of methyl methacrylate in presence of multiple initiators. Chem. Eng. J. 162, 776–786 (2010)
51. Sangwai, J. S., Bhat, S. A., Gupta, S., Saraf, D. N. & Gupta, S. K. Bulk free radical polymerizations of methylmethacrylate under non-isothermal conditions and with

intermediate addition of initiator: Experiments and modeling. Polymer 46, 11451–11462 (2005).

52. Beuermann, S., Buback, M., Davis, T. P., Gilbert, R. G., Hutchinson, R. A. & Olaj, O. F. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate. Macromol. Chem. Phys. 198, 1545–1560 (1997).
53. Radicevic, R., Korugic, Lj., Stoiljkovic, D. & Jovanovic, S. Supermolecular organization and characteristic moments of the polymerization of methyl methacrylate. J. Serb. Chem. Soc. 60, 347–363 (1995).
54. Radicevic, R., Stoiljkovic, D. & Budinski-Simendic, J. Characteristic events in free radical polymerization of lower n-alkyl methacrylates. J. Therm. Anal. Cal. 62, 237–249 (2000)
55. Jaso, V., Radicevic, R. & Stoiljkovic, D. Analysis of DSC curve of dodecyl methacrylate polymerization by two-peak deconvolution method. J. Term. Anal. Calorim. 101, 1059–1063 (2010)
56. Armelao L, Bertagnolli H, Gross S, Krishnan V, Lavrencic Stangar U, Muller K, Orel B, Srinivasan G, Tondello E, Zattin A (2005) J Mater Chem 15:1954

Chapter 3: Les résines photosensibles de types positives

3.1 INTRODUCTION

Le développement des résines photosensibles est lié à l'apparition de la photographie au 19ème siècle. Dans les années 1826, Nicéphore Niepce réalise ses premières photographies en utilisant le bitume de Judée, un hydrocarbure qui subit une réticulation lorsqu'il est exposé à la lumière. Les zones non exposées sont ensuite dissoutes, et l'image est transférée sur de la pierre, du cuivre ou de l'étain grâce à un traitement acide. Ce processus présente une analogie directe avec les méthodes utilisées dans la fabrication des dispositifs microélectroniques contemporains[1].

Au fil du temps, les matériaux photosensibles ont subi de nombreux développements visant à améliorer leur sensibilité. Les gélatines bichromatées ont été utilisées au milieu du 19ème siècle et les premières ont été industrialisées au début du 20ème siècle pour la fabrication de circuits intégrés[1].Cependant, ces matériaux présentaient une faible résistance à la gravure chimique post-lithographie, ce qui a nécessité la recherche de nouveaux matériaux répondant à toutes les exigences du processus de fabrication. Les gélatines bichromatées ont progressivement été remplacées par des caoutchoucs synthétiques. Des produits photo-actifs, tels que les di azotures, mélangés aux caoutchoucs synthétiques à faible masse, ont permis la réticulation des résines après exposition à la lumière.

La résine KTRF ("Kodak Thin Film Resist") a été la première utilisée dans l'industrie des circuits intégrés de 1950 à 1970[2,3]. Elle utilisait un di azoture absorbant à 365 nm pour permettre la réticulation radicalaire photo-induite du poly(cis-isoprène) cyclisé contenant des doubles liaisons. Ces matériaux photosensibles présentaient une résolution de motifs limitée à moins de 2 microns. Cependant, le développement dans un solvant organique entraînait le gonflement des motifs de petite taille.

De cette manière, l'approche consistant à combiner deux composants, une matrice et un produit photo-actif, a été à l'origine du développement des résines "Novolak" (Figure 48)[2,3]

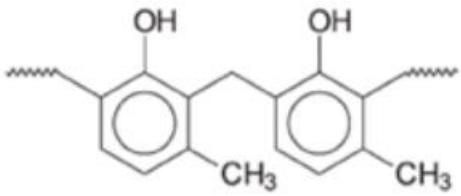


Figure 48 : Formule chimique de la résine Novolak

Une résine efficace doit pouvoir assurer le transfert des motifs du masque vers le film de résine, tout en préservant les zones du substrat qu'elle recouvre. Elles doivent donc non seulement être sensibles à la longueur d'exposition, mais aussi résistantes à la gravure.

La photosensibilité d'une résine se réfère à l'énergie nécessaire par unité de surface (ou dose D) pour obtenir, après développement, le transfert de l'image du masque vers la résine (équation 6).

$$\boldsymbol{D = \frac{Energie\ Incidente\ (mJ)}{Surface\ exposee\ (cm^2)}} \qquad \boldsymbol{(6)}$$

La dose est influencée par la taille et la géométrie des motifs, ainsi que par l'ensemble de l'image du masque, qu'il s'agisse de motifs isolés ou de réseaux denses. Pour évaluer la photosensibilité, on considère la dose requise pour développer entièrement la couche de résine. Cette valeur, notée D_0, permet ensuite de comparer la photosensibilité entre différentes résines. La dose d'exposition optimale correspond à celle nécessaire pour reproduire fidèlement les motifs du masque à leur taille prévue.[4]

Les résines se classent en deux catégories : les résines positives et les résines négatives .

- Les résines positives sont des résines photosensibles dont les zones exposées à la lumière deviennent solubles dans le développeur, tandis que les zones non exposées restent insolubles.
- Les résines négatives sont des résines photosensibles dont les zones exposées deviennent insolubles dans le développeur, tandis que les zones non exposées restent solubles.

Les résines positives, bien que moins courantes que les résines négatives, sont privilégiées pour leur capacité à créer facilement la microstructuration via la photolithographie, offrant une résolution supérieure et des possibilités de design complexes. C'est la raison pour laquelle elles ont été choisies comme sujet de notre étude. Dans la suite de ce chapitre, nous

n'aborderons pas du tout les résines négatives pour nous concentrer uniquement sur l'état de l'art concernant les résines positives.

3.2 LES RESINES NOVOLAK DIAZONAPHTOQUINONE (DNQ)

C'est le système de résine qui a soutenu la technologie i-line (sensibilité a une longueur d'onde de 365nm) de manière exclusive pendant de nombreuses années.

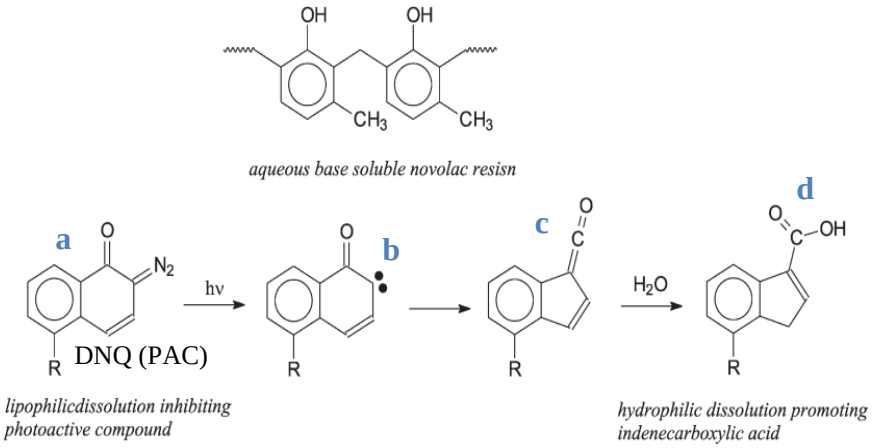


Figure 49 : La structure de base de la résine et la photo réaction du sensibilisateur[2]

Ce type de résine, initialement inventé pour l'impression par Süss[5], est un système à deux composants comprenant une résine novolak et un composé photoactif (PAC), la diazonaphtoquinone (Figure 49 a).La résine novolak est soluble dans une base aqueuse grâce au caractère acide des groupes hydroxyles phénoliques. Cependant, la diazonaphtoquinone lipophile dispersée dans la matrice phénolique empêche la dissolution du film de résine dans un révélateur à base aqueuse. L'irradiation UV du composé photoactif entraîne la formation d'un carbène (formule générale R=C**:**, Figure 49 b) hautement réactif qui libère de l'azote. L'intermédiaire carbène subit ensuite un réarrangement de Wolff pour former une cétène (CH_2=C=O, Figure 49 c), qui réagit rapidement avec l'eau présente dans le film pour produire de l'acide indenecarboxylique (Figure 49 d), soluble dans une base. Les zones exposées du film de résine se dissolvent donc beaucoup plus rapidement que les zones non exposées dans un développeur à base aqueuse.

La résine novolak joue un rôle important dans la solubilité dans une base aqueuse. Son caractère aromatique lui confère une grande résistance à la gravure à sec. Les propriétés structurales de la résine comme le ratio des liaisons ortho et para, le poids moléculaire et sa distribution, influencent son comportement de dissolution, sa résistance au flux thermique et ses performances lithographiques. L'optimisation de ces propriétés, combinée à l'amélioration

des outils d'exposition i-line, a permis de repousser les limites de résolution de la photolithographie à une valeur inférieure à 0,5 µm. La recherche d'une résolution plus fine a entraîné une transition vers l'UV profond, utilisant soit l'émission à 254 nm des lampes Xe-Hg, soit l'émission à 248 nm des lasers au fluorure de krypton (KrF).

Mais la résine novolak absorbe naturellement dans la région des 250 nm, limitant la pénétration du faisceau avec un perte de résolution et une impossibilité de pouvoir insoler des couches épaisses. De la même façon, le DNQ est un composé qui blanchit lorsqu'il est irradié dans le proche de UV entrainant une augmentation de l'absorption avec les mêmes inconvénients que dans l'UV profond.

Les efforts visant à concevoir des inhibiteurs de dissolution (ID) photoactifs plus transparents, ainsi qu'à rechercher des polymères transparents solubles dans une solution basique, n'ont été que partiellement couronnés de succès[2] avec des épaisseurs atteintes insuffisantes pour une application microfluidique.

3.3 LES RESINES AVEC INHIBITEUR DE DISSOLUTION ET PHOTO-GENERATEUR D'ACIDE

Ces résines sont basées sur l'association d'un composé, inhibiteur de dissolution (DI) et d'un photogénérateur d'acide (PAG) en complément du polymère. Le DI et le PAG induisent deux phénomènes opposés : le DI se lie au polymère pour réduire la dissolution de la partie non exposée, tandis que le PAG génère un acide sous irradiation, ce qui engendre la dépolymérisation du polymère et augmente la dissolution de la partie exposée.

Avec l'émergence de la lithographie, les polyméthacrylates de méthyle (PMMA) et les polyimides (PI) sont devenus les polymères les plus couramment utilisés pour la fabrication des résines positives, particulièrement dans la production de systèmes microfluidiques. Les PMMA sont sensibles aux longueurs d'onde inférieures à 320 nm tandis que les PI sont utilisés dans les domaines de l'UV et du visible[6-9].

Les polyimides aromatiques (PI) sont les polyimides les plus couramment utilisés en raison de leur stabilité thermique (Figure 50).

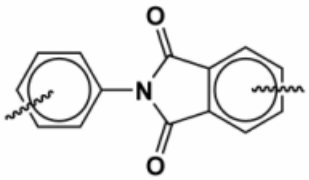


Figure 50 : La chaîne principale de PI

Historiquement, la première synthèse d'un PI aromatique a été rapportée en 1908 par Marston Taylor Bogert et Roemer Rex Renshaw[10]. Cependant, ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les PI ont été introduits avec succès en tant que matériaux polymères commerciaux par Dupont, notamment sous forme de films Kapton®, de pièces moulées Vespel® et d'isolants pour fils Pyre-ML®.[10-12]

Le polyimide photosensible (PSPI), doté de propriétés de photorésist, est un matériau d'un grand intérêt en raison de sa capacité à raccourcir considérablement le processus de fabrication. Face aux préoccupations liées à la sécurité d'utilisation et à l'impact environnemental, une résine photosensible développable avec une solution alcaline aqueuse est fortement recherchée. Dans ce contexte, le poly(acide amide) (PAA) apparaît comme une structure prometteuse de polyimide photosensible. Avant le durcissement thermique, le PAA peut être dissous dans des solutions alcalines aqueuses, et contient des groupes acides carboxyliques solubles dans ces milieux, qui se ferment en cycle après durcissement.

Jusqu'à présent, plusieurs PSPI développables en milieu alcalin, à la fois négatifs et positifs, ont été proposés[13].Cependant, la forte solubilité du PAA dans l'eau alcaline pose des problèmes de résolution insuffisante et limite les structures à des configurations spécifiques. De plus, pour garantir une excellente fiabilité d'isolation, une épaisseur de film de 10 µm ou plus est requise, mais avec les PAA aromatiques classiques, cela entraîne une faible transparence dans les régions UV.

Par exemple, dans des travaux antérieurs, le développement de polyimides photosensibles de type positif (PSPI), basés sur le PAA et des agents de réticulation tels que le TVEB ou le TVPE, a été présenté. Ces PSPIs intégraient un générateur d'acide photo-induit (PAG) pour permettre la structuration. Bien que le matériau ait montré bonne transparence et solubilité, des problèmes de résistance à la flexion persistaient pour les films polyimides[13]. Des études supplémentaires ont donc exploré la structure de polymérisation et l'ajout de composés éther vinyliques pour améliorer la photosensibilité et les propriétés mécaniques des PSPIs.

Ainsi, une polyimide photosensible de type positif (PSPI), basée sur le PAA et un inhibiteur de dissolution réticulant (TVEB), ainsi qu'un générateur d'acide photoactif (PAG), a été développée. La PAA est préparée à partir de dianhydride pyromellitique (PMDA), et d'autres composants organiques dans le DMAC. La solution de résine a permis de créer des motifs de lignes de 30 µm après exposition aux UV et développement dans une solution aqueuse de carbonate de sodium. Cette technique permet de créer des films fins et résistants adaptés à diverses applications.[14]

Une autre étude réalisée par Dr. Elias Mechref [15] au laboratoire Charles Coulomb a opté pour l'utilisation d'un photogénérateur d'acide, en particulier le (5-propylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-ylidene)-2 (methylphenyl)acétonitrile (PTMA)), sensible aux UV à 365 nm, pour développer une résine positive à base d'un polymère commercial : le PAA avec DI le 1,3,5-tris[(2-vinyloxy)ethoxy]benzène (TVEB) pour former des réseaux réticulés à environ 130 ºC, rendant ainsi le polymère insoluble au développeur. Le 4-vinyléther-phenyltriéthoxysilane (VEPTES) pré-hydrolysé a été ajouté pour former un matériau hybride de classe II avec le PAA. Le matériau hybride résultant peut être gravé dans une solution aqueuse alcaline par acidolyse avec un photogénérateur d'acide suite à son insolation sous UV. Les Figure 51 et Figure 52 décrivent le processus de polymérisation du PAA-VEPTES via la fonction vinyle éther et celui de la dépolymérisation de PAA-VEPTES lors de l'irradiation sous UV, respectivement pour obtenir une résine positive.

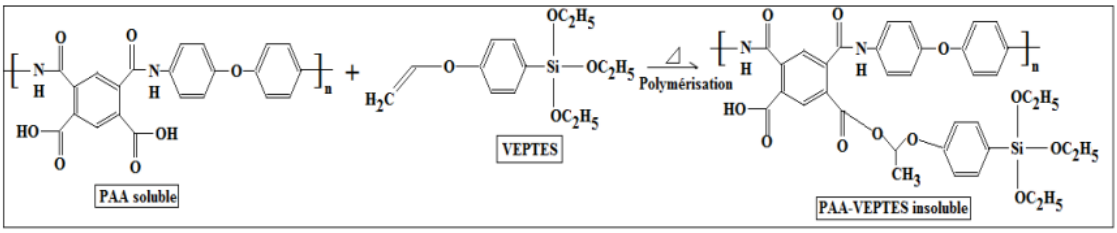


Figure 51 : Processus de polymérisation de PAA-VEPTES via la fonction de vinyl éther[15].

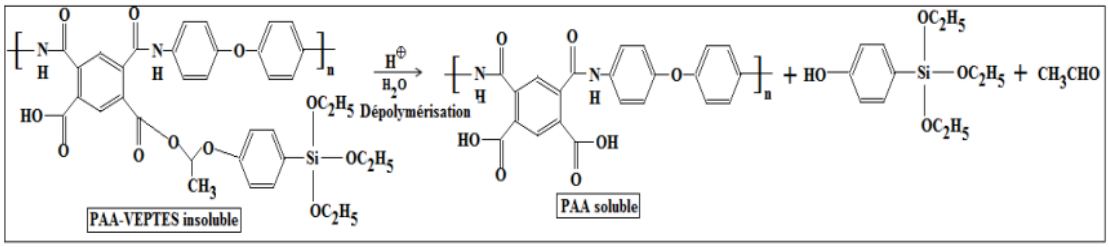


Figure 52 : Processus de dépolymérisation de PAA-VEPTES lors de l'irradiation sous UV.[15]

Malheureusement, cette méthode a conduit à des couches minces d'environ 3 µm, insuffisantes pour des applications microfluidiques. Une étude complémentaire a montré que le polymère lui-même absorbait à la longueur d'onde d'insolation[16], réduisant la profondeur de pénétration du faisceau et limitant ainsi l'épaisseur accessible pour la microstructuration. D'autre part, des réactions parasites concurrentes lors de la génération de l'acide ont été mise en évidence[16]. Celle-ci contribuent également à la limitation en épaisseur rendant inutilisable cette solution pour des dispositifs microfluidiques.

3.4 CONCEPT D'AMPLIFICATION CHIMIQUE AVEC REACTION DE DEPROTECTION

Le concept d'amplification chimique a été proposé pour surmonter les limitations de sensibilité des systèmes d'imagerie nécessitant plusieurs photons pour générer un seul événement photochimique efficace. Ce concept est devenu fondamental pour les systèmes avancés de résines à haute résolution et a été essentiel pour l'avènement de la lithographie UV profonde, permettant ainsi l'extension de la photolithographie à des dimensions plus fines.[2,3,17]

En 1982, Ito, Wilson et Fréchet ont proposé le concept d'amplification chimique[18,19]. L'amplification chimique consiste en l'utilisation d'une matrice polymère, principalement insoluble dans une base aqueuse et d'un composant photoactif qui génère un acide (Figure 53).

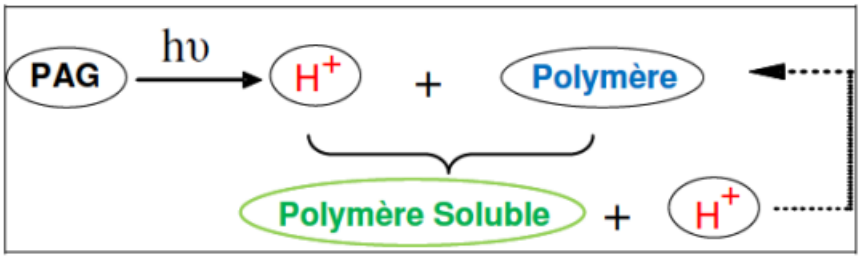


Figure 53 : Représentation schématique de l'amplification chimique.

Cette méthode présente l'avantage d'une haute sensibilité, car un seul événement photochimique peut provoquer plusieurs transformations chimiques successives dans le film de résine.

Le PAG est activé par l'exposition et libère un acide fort dans les zones exposées, créant ainsi une image latente dans la résine en rendant le polymère soluble dans une solution aqueuse. Ensuite, une étape appelée cuisson post-exposition (PEB) ou post-cuisson permet à l'acide de diffuser dans la matrice polymère et réagir avec les groupements inhibiteurs de dissolution appelés groupements protecteurs (hydrophobes) pour les cliver[20].Cette réaction produit un

polymère contenant des groupements hydrophiles, une molécule d'acide (H+) et un sous-produit. La matrice polymère est dite déprotégée et la résine dans les zones exposées devient soluble dans un développeur aqueux basique. Cette réaction est appelé déprotection.

La réaction de déprotection de la matrice polymère est une réaction catalytique. En effet, les groupements protecteurs réagissent chimiquement avec l'acide et une nouvelle molécule d'acide est régénérée en fin de réaction de déprotection. Ainsi, un nouvel acide est capable de générer une nouvelle déprotection après sa diffusion dans la résine. Ce mécanisme est appelé amplification chimique, bien que la concentration d'acide soit constante au cours de la réaction car une molécule déprotégée consomme et régénère une molécule d'acide simultanément.

Un exemple de réaction de photo déprotection est montré pour un polymère de Tert Butyle méthacrylate (TBE, Figure 54)

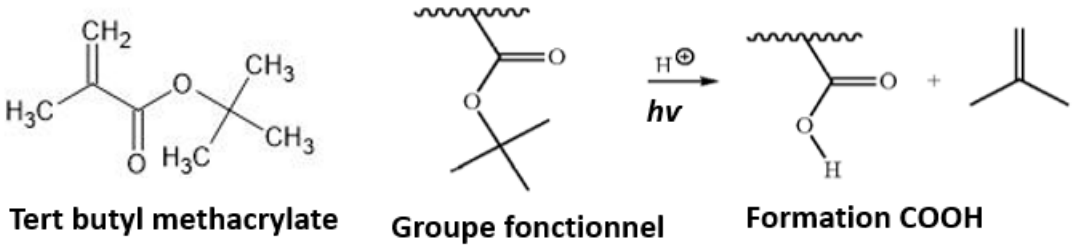


Figure 54 : Réaction de déprotection du groupe fonctionnel TBE[21]

Suite à l'exposition aux UV, le PAG présent dans la résine engendre la formation d'un acide fort. Cet acide photo générés a la capacité de catalyser les groupes fonctionnels de TBE (aussi appelés groupements protecteurs) en formant un acide carboxylique COOH soluble dans des solutions à base aqueuses et l'iso butylène[21,22,23].

Bien que les espèces actives puissent être aussi ioniques ou radicalaires, l'utilisation des PAG, introduite dans le concept initial d'amplification chimique, est devenue la méthode principale et presque exclusive pour toute une famille de systèmes de résines avancées[20].

3.4.1 Les générateurs d'acide photochimiques

Afin d'obtenir les meilleures résolutions et sensibilité, le choix du PAG doit répondre à plusieurs critères :

- Il doit évidemment absorber la lumière à la longueur d'onde d'exposition pour sensibiliser la résine. Habituellement, le PAG est présent en faible quantité (inférieure à 5%) dans le film de résine pour éviter toute opacification excessive.

- Le rendement quantique de génération d'acide, défini comme le nombre de molécules d'acide générées par photon absorbé (Equation 7), doit être élevé lors de la réaction de photo génération d'acide. Un rendement quantique élevé signifie qu'un grand nombre de molécules d'acide est produit par photon absorbé, augmentant ainsi la sensibilité de la résine.:

$$\phi = \frac{Nombre\ de\ molécules\ d'acide\ générées}{Nombre\ de\ photons\ absorbés} \qquad (7)$$

- L'acide généré doit présenter une réactivité élevée avec les groupements protecteurs de la matrice polymère afin de s'assurer du maximum de sensibilité globale de la résine et de minimiser les doses d'exposition nécessaires.
- La taille et la longueur de diffusion de l'acide doivent être adaptées pour un contrôle optimal de sa migration et de ses propriétés de solubilité dans la matrice polymère. Il doit diffuser dans le film de résine pour catalyser les réactions souhaitées tout en évitant les zones non exposées, ce qui compromettrait la résolution.
- Un PAG peut être naturellement décomposé en l'absence de toute irradiation dans un environnement acide. En plus de sa stabilité thermique, il convient de s'assurer que le PAG reste chimiquement stable en présence de matrices polymères qui ont une nature acide. Seule l'irradiation doit provoquer sa décomposition.

Les générateurs d'acide peuvent être classés en deux groupes : ioniques et non ioniques (Figure 55).

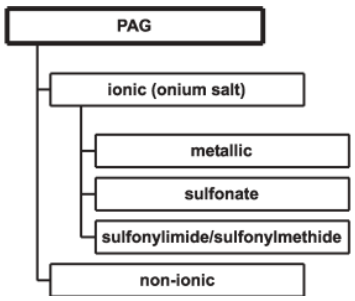


Figure 55 : Classification des Pag[2]

Les générateurs d'acide ioniques, tels que les hexafluoroarséniates et les antimoniates de triarylsulfonium et de diaryliodonium (ioniques et métalliques), ont été développés initialement par Crivello[24] pour le photopolymérisation des résines époxy. Ils produisent les acides les plus forts avec d'excellents rendements quantiques.

- Les triphénylsulfoniums ont été utilisé dans la toute première résine d'amplification chimique pour fabriquer des DRAM (Dynamic Random Access Memory) au milieu des années 1980[25]. Les sels de triarylsulfonium sont les générateurs d'acide les plus stables thermiquement, avec un début de la décomposition observé à environ 350°C (Figure 56).

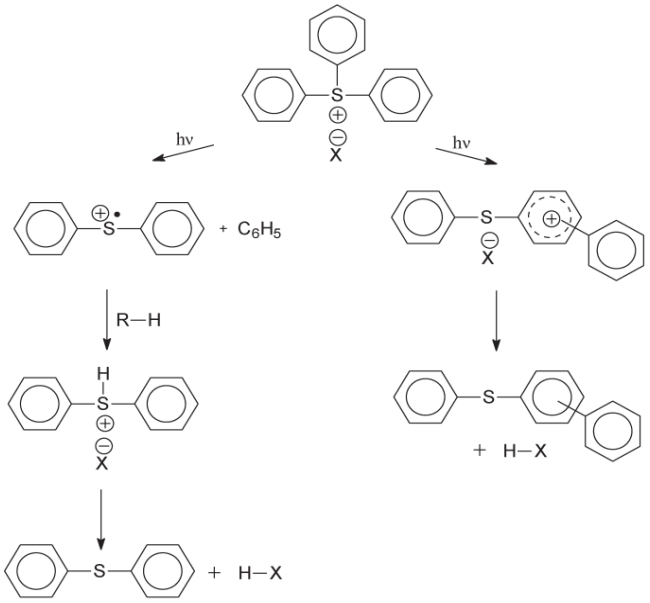


Figure 56 : Mécanisme de photolyse des sels de triphénylsulfonium.[2]

Le mécanisme de photolyse des sels de triphénylsulfonium (TPS) commence par l'absorption de lumière, ce qui excite la molécule et conduit à sa dissociation en deux voies possibles. Dans la première voie, le TPS se scinde pour former un radical cation Ph_2S^+ et un radical phényl C_6H_5. Le radical cation réagit ensuite avec un groupement hydrogène pour donner un composé sulfonium stable Ph_2S et l'acide fort HX. Dans la deuxième voie, le cation sulfonium réarrangé libère une molécule de phényl et l'acide fort HX, formant également un composé organosulfuré stable Ph_2S. A titre d'exemple,l'hexafluoroantimonate de triphenylsulfonium est illustré dans la Figure 57.

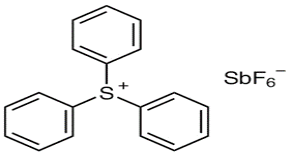


Figure 57 : Structure chimique de
hexafluoroantimonate de triphénylsulfonium

- Il existe aussi les sels d'omnium. Il sont généralement sensibles aux rayonnements UV profonds, aux faisceaux d'électrons et aux rayons X. L'incorporation d'un chromophore dans la structure ou en l'ajout d'une molécule de sensibilisation permet une utilisation proche UV proche.
- Les sulfonates de diaryliodonium tels que le di(tert-butylphényl)iodonium perfluorobutanesulfonate (nonaflate) et le perfluorooctanesulfonate sont également largement utilisés dans la formulation des résines (Figure 58), mais le 4-méthylphényl[4-(1-méthyléthyl)phényl] iodoniumtétrakis(pentafluorophényl)borate (Figure 59), commercialisé sous le nom de Rhodorsil-FABA ou bluesil Pi 2074) a été utilisé avec des polymères méthacrylates.

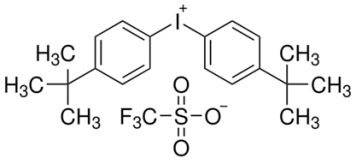


Figure 58 : le triflate de bis(phényle tert butyl)iodonium

Le Rhodorsil-FABA (Figure 59) est un initiateur de photo réaction cationique, appartenant à la famille des borates d'iodonium, avec une absorption maximale à 258 nm. Il présente une réactivité élevée et une bonne solubilité dans les systèmes cationiques lorsqu'il est utilisé à des concentrations comprises entre 0,5% et 5% dans des formulations durcissables par UV. Il est également efficace dans les formulations durcissables par LED lorsqu'il est sensibilisé aux thioxanthones[26]

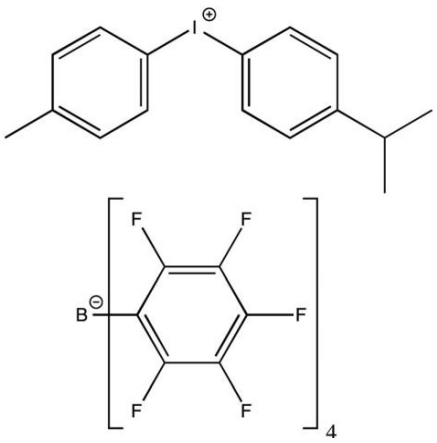


Figure 59 : Structure chimique de 4-méthylphényl[4-(1-méthyléthyl)phényl]iodoniumtétrakis(pentafluorophényl)borate.[26]

Le mécanisme général de génération d'acide du PAG est illustré sur la Figure 60.

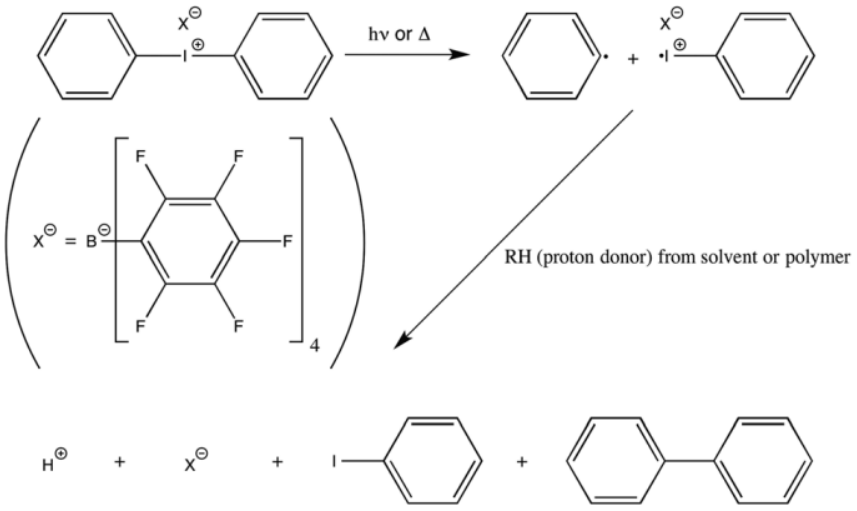


Figure 60 : Mécanisme de décomposition de PAG de type diphényliodonium.[27]

Le PAG peut être activé soit par insolation, soit par voie thermique. Lors de l'activation, la partie cation organique se dissocie en deux radicaux, un radical aryle et un radical aryliodonium. Ensuite, le radical aryliodonium réagit avec un donneur de protons (solvant résiduel ou polymère lui-même), générant ainsi un proton qui se combine avec l'anion complexe du PAG pour former un acide monoprotique fort. Étant donné que l'activation du PAG peut être induite à la fois par photolyse et par thermolyse, le PAG peut agir à la fois comme un PAG et comme un générateur d'acide thermique latent. Le cation organique du PAG est responsable de l'absorption des UV, de la solubilité en solution et de la stabilité thermique. L'anion complexe volumineux joue un rôle crucial dans la pression de vapeur du PAG en servant de base conjuguée à un acide fort[27].

En général, la réactivité des anions suit l'ordre suivant :

$$BF_4^- < PF_6^- < AsF_6^- < SbF_6^- \ldots\ldots\ldots < B(C_6F_5)_4^- \quad (8)$$

Parmi les anions les plus courants, l'hexafluoroantimonate (SbF_6^-) est le plus réactif, tandis que le tétrafluoroborate (BF_4^-) est beaucoup plus lent. L'anion tétrakis-(pentafluorophényl)-borate ($B(C_6F_5)_4^-$), développé principalement pour des applications dans les systèmes de résine époxy à base de silicone, présente une nucléophilie extrêmement faible en raison de sa structure volumineuse et de la séparation de charge qu'il engendre. Dans les systèmes silicone-époxy, cet anion est de loin le plus réactif.[28,29]

Les générateurs d'acide non ioniques ont été principalement conçus pour une utilisation avec des résines d'amplification chimique négatives. Des composés organohalogénés, tels que le tétrabromobisphénol et le 4,6-bis(trichlorométhyl)-1,3,5-triazine, produisent de l'acide

halogéné lors de l'irradiation et ont été employés dans les premières résines d'amplification chimique à tonalité négative[30]. Cependant, nous ne rentrerons pas dans ces détails, car notre étude se concentre sur les résines positives.

3.4.2 Les résine chimiquement amplifiée

Les résines chimiquement amplifiées les plus utilisés impliquent la déprotection du tert-butoxycarbonyle (TBOC) ou de l'ester tert-butylique (TBE), produisant respectivement un alcool ou un acide carboxylique[31,32].

Le groupe TBOC est couramment utilisé comme groupe protecteur dans les réactions chimiques pour empêcher certaines fonctions réactives de participer à des réactions indésirables pendant les étapes intermédiaires. Dans le cas des polymères solubles en milieu aqueux, le TBOC protège les groupes hydroxyle ou amine présents dans la structure du polymère. Lorsqu'il est utilisé dans le cadre d'applications lithographiques, ce groupe protecteur peut être éliminé par déprotection thermique ou chimique. Cette déprotection libère alors le groupe hydroxyle, rendant le polymère sensible aux solutions alcalines et permettant son développement dans des conditions spécifiques (Figure 61). Ce dernier a été utilisé pour protéger divers polymères solubles dans une base aqueuse, tels que le poly[styrène-co-N-(4-hydroxyphényl) maléimide][33], le poly(styrène-co-maléimide)[34,35], le poly (4-hydroxystyrène sulfone)[36] et le poly (4-hydroxy-α-méthyl styrène)[37,38],dans le contexte d'applications lithographiques.

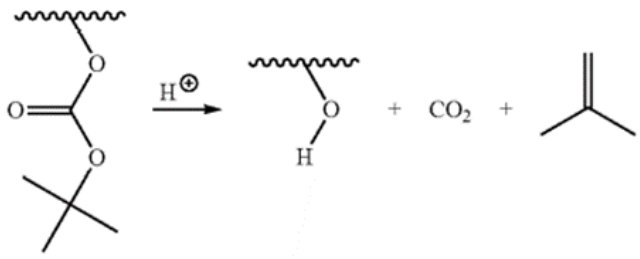


Figure 61 : Réaction de de protection de TBOC[21]

La première résine développée selon le principe de la déprotection catalysée par l'acide était la résine TBOC d'IBM[19,20], constituée d'un système à deux composants comprenant du poly(4-tert-butoxycarbonyloxystyrène) (PBOCST) et un générateur d'acide de triphenylsulfonium hexafluoroantimonate (Figure 62). Le poly(4-hydroxystyrène) (PHOST) possède un groupe phénolique protégé par un groupe tert-butoxycarbonyle (TBOC), qui est instable en présence d'acides. Lors d'une cuisson post-exposition à environ 100°C, le polymère

lipophile est converti en PHOST en réagissant avec l'acide généré photochimiquement, libérant du dioxyde de carbone, de l'isobutène et un proton.

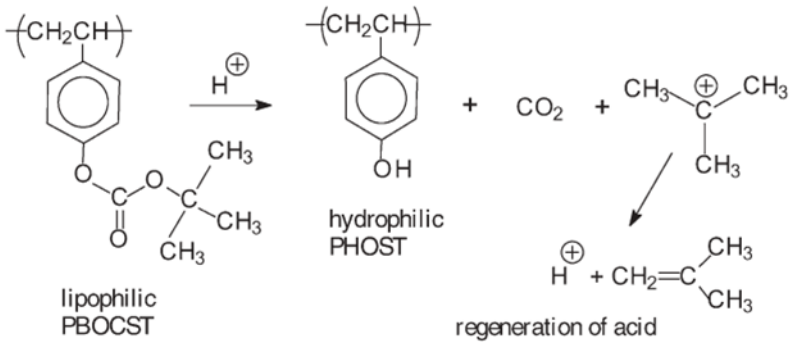


Figure 62: Déprotection catalysée par l'acide pour le changement de polarité .[2]

Ce processus ne consomme pas complètement l'acide, qui est régénéré pour catalyser plusieurs cycles de déprotection, transformant ainsi le polymère lipophile en polymère hydrophile, ce qui modifie sa polarité et sa solubilité. Ce changement de polarité permet d'obtenir des images en ton positif ou négatif en ajustant simplement la polarité du solvant utilisé pour le développement. Un solvant polaire dissout le polymère hydrophile dans les zones exposées pour un ton positif, tandis qu'un solvant non polaire dissout le polymère lipophile dans les zones non exposées pour un ton négatif.

Certains esters et éthers sont également utilisés dans la conception de résines à double tonalité. Le changement de polarité suit le même principe qu'énoncé précédemment. Il existe les polymères tels que le poly(4-vinylbenzoate)[39,40] et les polyméthacrylates qui sont convertis respectivement en poly(4-vinylbenzoate) et en poly[méthacrylique] par réaction avec un acide généré photo chimiquement[41]. Mais les esters tertiaires clivables par un acide constituent la base des systèmes avancés de résines positive à 248 nm et de la plupart des systèmes de résistance positive à 193 et 157 nm (Figure 63).

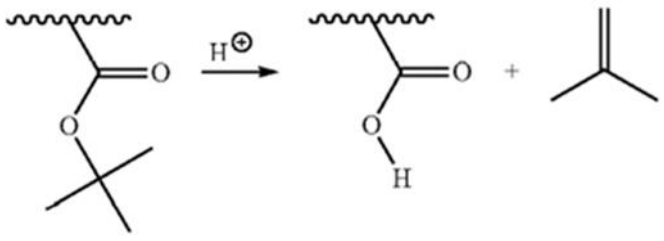


Figure 63 : Réaction de déprotection de TBE[21]

Une formulation de photo résine basée sur un homopolymère de Tert-Butyle méthacrylate (PTBMA), décrit dans la littérature dans des brevets[21] a été évaluée pour des applications micro lithographiques. Cette résine, contenant du PTBMA et 10w% de Triphénylsulfonium hexafluoroantimoniate (TPS-Sb), a été déposée sur une plaque de silicium avec une épaisseur de 1,5 µm. La résine présentait une excellente photosensibilité. Pour améliorer les propriétés mécaniques, optique et la résistance chimique de ce homopolymère plusieurs monomères ont été copolymérisés avec le TBMA.[21,23]

Ainsi, une approche de copolymérisation peut offrir plus de flexibilité dans la conception des résines car toutes les fonctions nécessaires ne doivent pas résider sur un seul composant. Les résines positives avancées d'aujourd'hui pour les UV profonds sont exclusivement basées sur ce concept, avec le 4-hydroxystyrène comme l'un des composants. Styrène et méthacrylate de Tert-butyle ont également été utilisés comme co-monomères.

Si l'on doit comparer les TBE et les TBOC, la conversion de l'ester carboxylique en acide carboxylique offre un changement de polarité ou de solubilité plus important que celle du carbonate de phényle en phénol, permettant une imagerie positive ou négative à un degré de déprotection plus faible. De plus la génération de moins de 35% du groupe polaire rend le copolymère soluble dans une base aqueuse, ce qui contraste nettement avec la résine de TBOC qui nécessite une conversion supérieure à 90% pour la solubilité dans les bases [2,19]. Les résines à base de TBE sont donc préférable en raison de cette solubilité dans les solutions aqueuses. De plus, la copolymérisation des polymères, permettant d'obtenir plusieurs fonctions, est essentielle. C'est pourquoi le méthacrylate de Tert-butyle TBMA a été choisi comme point de départ d'une future résine positive hybride. Le chapitre suivant est donc exclusivement consacré aux résines le contenant.

3.4.3 Cas de résines chimiquement amplifiées à base de TBMA

- **TBMA/ Méthyl Méthacrylate /Acid Méthacrylique (TBMA/MMA/MAA)**

Dans ce copolymère (Figure 64), chaque monomère joue un rôle spécifique dans le tri-polymère. Le TBMA apporte le groupe fonctionnel qui peut être clivé par un acide, induisant ainsi un changement de solubilité sous l'effet du rayonnement. Le MMA favorise l'hydrophilie, ce qui facilite la solubilité des photo initiateurs et assure des caractéristiques de développement de tonalité positives. Il contribue également à accroitre les propriétés mécaniques, à réduire le retrait après exposition ou cuisson et à améliorer l'adhérence sur des substrats de silicium.

Enfin, le MAA régule la cinétique de développement dans l'eau et contribue aussi à l'adhérence à l'aide du groupement OH[20,21,23].

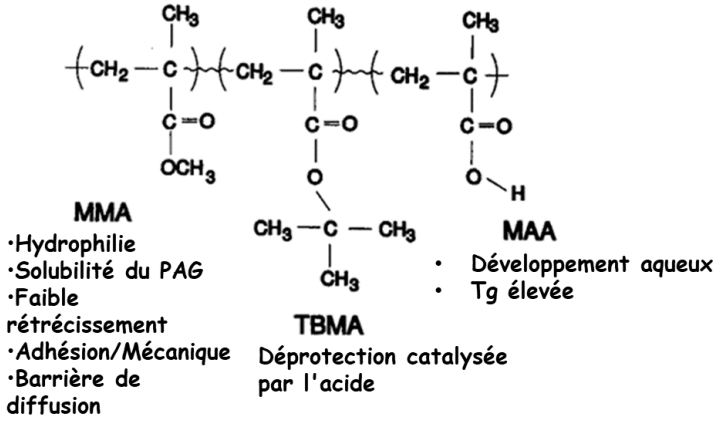


Figure 64 : structure de la résine chimiquement amplifiée de TBMA[23].

Une amélioration significative des propriétés mécaniques de la résine, avec une résistance à la traction plus de deux fois supérieure à celle du PTBMA a été rapporté[20,23]. De plus, la vitesse et le contraste de la photo résine ont également été augmentés. Pour ajuster les caractéristiques de dissolution aqueuse, la charge en MAA a été ajustée pour obtenir une série de tri-polymères MMA/TBMA/MAA avec des concentrations de MAA variant de 5 % à 33 % en poids. Dans cette gamme de composition relativement étroite, une diversité de comportements de dissolution aqueuse a été observée.

À faible teneur en MAA, même les films fortement exposés sont insolubles dans une base aqueuse, tandis qu'à une teneur élevée en MAA, les films non exposés présentent un taux de développement inacceptablement élevé. Ainsi, il existe une fenêtre de composition où les films exposés se dissolvent rapidement dans une base aqueuse tandis que les zones non exposées restent complètement insolubles, avec une teneur en MAA optimale située entre 10 et 20 %. Dans cette plage de composition optimale, un comportement de dissolution non linéaire est obtenu, associé à une bonne vitesse de photo résine, ce qui se traduit par un contraste très élevé avec des épaisseurs de 1 µm.

- **Résine TBMA/2-HydroxyEthyl Méthacrylate (TBMA/HEMA)**

Ce copolymère de type aléatoire (distribution aléatoire de chaque type de monomère) a été réalisé dans le but de développer des structures diélectriques à haute sensibilité pour les dispositifs microélectroniques. Il contient 78% TBMA et 22 % de HEMA en rapport molaire

et est insoluble dans une solution aqueuse de Tetramethylammonium Hydroxyde (TMAH 0,26N). La température nécessaire à la réaction de déprotection du TBMA a été étudiée avec et sans PAG grâce à des expériences d'analyse thermogravimétriques (ATG, Figure 65).

Lors de l'activation du PAG, le proton généré catalyse la décomposition du Tert Butyl ester, réduisant ainsi la température de décomposition par rapport au polymère pur (sans PAG). Cette réduction passe de 200 à 250 °C (Figure 65 a (en rouge)) pour le TBMA-HEMA pur à environ 70 à 130°C (Figure 65 b (en bleu)) pour le TBMA-HEMA avec PAG.

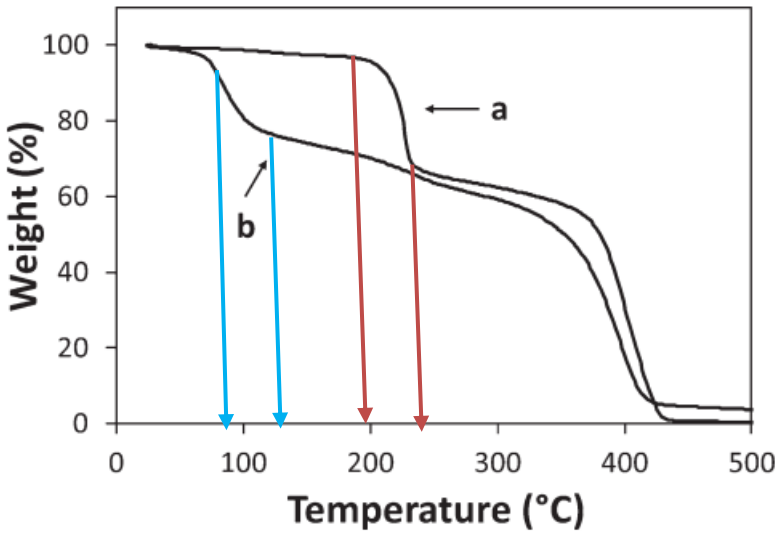
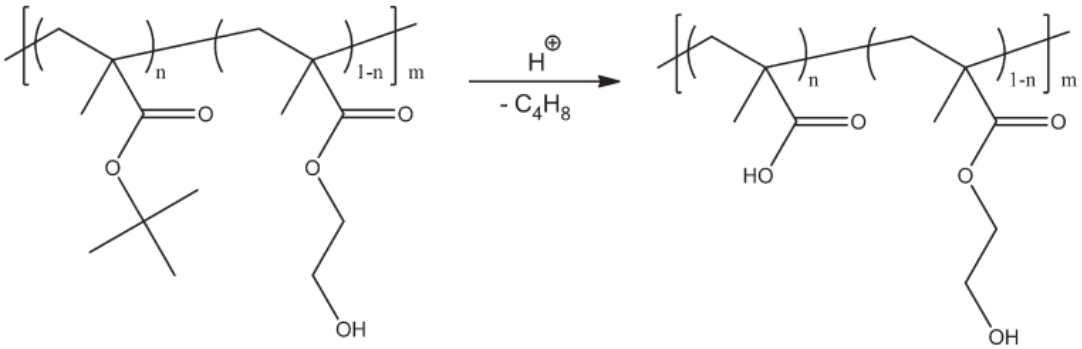


Figure 65 : Analyse thermogravimétrique (ATG) de (a) TBMA-HEMA pur, (b) TBMA-HEMA + PAG insolé [42]

Ce résultat démontre l'efficacité de la présence du PAG sur la déprotection par irradiation. Le schéma réactionnel est illustré sur la Figure 66.



Non soluble dans une base aqueuse soluble dans une base aqueuse

Figure 66 : Dé-protection catalysée par l'acide du poly (TBMA-co-HEMA)[42]

La sensibilité a été calculée à 50,2 mJ/cm² dans un film de 9,07 µm d'épaisseur avec une formulation de 1w % de PAG de la masse de la résine (Figure 67).

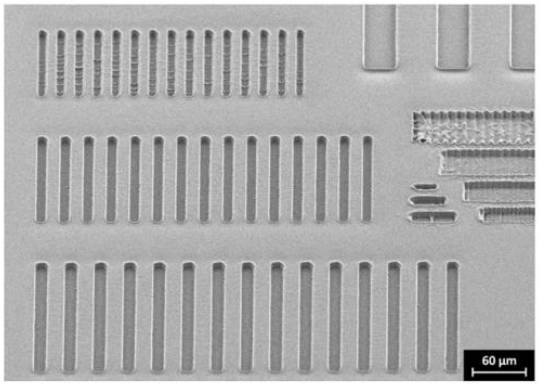


Figure 67 : Tranchées développées dans un film de la résine TBMA-HEMA d'épaisseur 9,07 µm[42].

Les zones exposées ont été développées dans le développeur 0.26 N TMAH après un PEB à 130 °C pour 2min.

- **Résine TBMA/[3-(methacryloxy)propyl]pentamethyldisiloxane (TBMA/SiMA)**

IBM et MIT Lincoln Laboratoires ont cherchés des copolymère pour constituer une résine à 193 nm. Ces copolymères intègrent du TBMA pour leur capacité d'imagerie et afin de garantir une résistance élevée à l'oxydation par gravure, le TBMA a été copolymérisé avec un méthacrylate contenant des groupements Si-CH_3 analogues à ceux du PDMS et amenant un comportement plutôt hydrophobe (Figure 68).

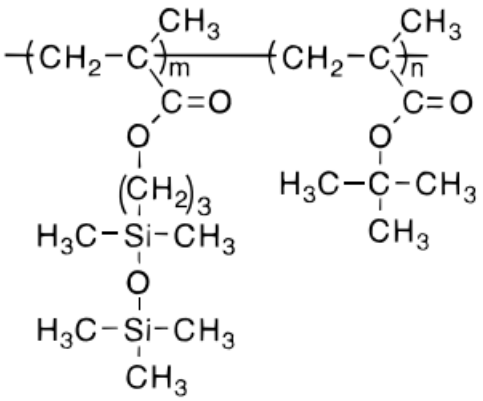


Figure 68 : Résine poly [3-(methacryloxy)propyl]pentamethyldisiloxane/ Tert butyl méthacrylate SiMA-TBMA[43]

Outre la conception et la préparation de cette couche, ils ont également entrepris des recherches sur l'impact de l'architecture moléculaire sur le comportement lithographique de la résine. Ainsi des copolymères aléatoires et block ont été synthétisés.

En introduisant simultanément deux monomères distincts dans un réacteur, il est possible de synthétiser des copolymères aléatoires. En revanche, en introduisant successivement deux monomères différents dans un réacteur, on peut obtenir des copolymères séquencés. En utilisant des copolymères séquencés ainsi que des copolymères aléatoires de poids moléculaires similaires, on peut analyser l'impact de la structure du polymère sur des propriétés sensibles au poids moléculaire, telles que le temps requis pour développer une résine exposée avec un développeur (voir Tableau 5)[43].

expt	type	λ (nm)	wt % Si	wt % PAG	TMAH[b]	IPA[b,c] (%)	dev time	dose to clear (mJ/cm²)
A1	random	193	7	9	100%, 0.26 N	0	>60 s	7.5
A2	BCP	193	6.9	9	100%, 0.26 N	0	20 s	4
B1	random	248	9.7	10	100%, 0.26 N	0	>5 min	did not clear
B2	BCP	248	10.0	10	100%, 0.26 N	0	20 s	23
B3	random	248	4.3	10	100%, 0.26 N	0	60 s	40
B4	BCP	248	4.1	10	100%, 0.26 N	0	20 s	27
C1	random	248	4.3	5	27%, 0.21 N	73	20 s	4
C2	BCP	248	4.1	5	27%, 0.21 N	73	20 s	1
C3	random	248	4.3	5	40%, 0.13 N	60	20 s	6
C4	BCP	248	4.1	5	40%, 0.13 N	60	20 s	2
C5	random	248	4.3	5	40%, 0.06 N	60	20 s	7
C6	BCP	248	4.1	5	40%, 0.06 N	60	20 s	1
D1	random	248	4.3	10	40%, 0.13 N	60	20 s	did not clear
D2	BCP	248	4.1	10	40%, 0.13 N	60	20 s	8
D3	random	248	4.3	10	60%, 0.13 N	40	20 s	did not clear
D4	BCP	248	4.1	10	60%, 0.13 N	40	20 s	22
D5	random	248	4.3	10	75%, 0.13 N	25	80 s	did not clear
D6	BCP	248	4.1	10	75%, 0.13 N	25	80 s	22
D7	random	248	4.3	5	40%, 0.13 N	60	20 s	did not clear
D8	BCP	248	4.1	5	40%, 0.13 N	60	20 s	12
D9	random	248	4.3	5	60%, 0.13 N	40	20 s	did not clear
D10	BCP	248	4.1	5	60%, 0.13 N	40	20 s	27

Tableau 5 : Comparaison des temps de développement et des doses nécessaires pour éliminer à la fois les copolymères blocks correspondants et aléatoires dans diverses conditions[43]

Le développement de résines à base aqueuse a été étudié sur quatre périodes distinctes de trois jours chacune réparties sur une période de six mois. Durant toute cette période, ils ont pu mettre en évidences plusieurs comportements :

- ⇨ Les résines à blocs de copolymères nécessitent une dose de développement nettement inférieure à celle des copolymères aléatoires correspondants. L'architecture des copolymères à blocs permet d'incorporer davantage d'unités hydrophobes tout en

conservant leur capacité à se développer dans une base aqueuse. Par exemple, un copolymère à blocs contenant 10 % en poids d'unités SiMA se développe en 20 secondes avec une dose de 23 mJ/cm² dans du TMAH 0,26 N (expérience B2). Bien que les copolymères à blocs puissent incorporer des pourcentages plus élevés d'unités SiMA, il existe une limite à cette capacité tout en restant solubles dans une base aqueuse après exposition. Dans la plage de poids moléculaire étudiée, la quantité maximale de SiMA intégrable dans un copolymère à blocs tout en maintenant sa capacité de développement dans une base aqueuse se situe entre 11,6 et 14,3 % en poids.

- ⇨ En revanche, les copolymères aléatoires avec des concentrations plus élevées en SiMA ne se développent pas même à des doses allant jusqu'à 99 mJ/cm^2 (expérience B1). À l'exception de la partie C, les copolymères aléatoires présentant des concentrations de SiMA plus faibles se développent, mais avec une dose plus élevée et/ou des temps de développement plus longs. Par exemple, dans les expériences C5 et C6, le copolymère block contenant 4,1 % en poids de SiMA se grave en 20 secondes avec une dose de 1 mJ/cm^2 dans un mélange de TMAH 0,06 N et de 2-propanol, tandis que le copolymère aléatoire correspondant nécessitait 7 mJ/cm^2 pour être éliminé dans les mêmes conditions de développement.
- ⇨ La concentration de PAG a aussi un impact significatif sur la dose requise pour graver la résine. Par exemple, les échantillons D2 et D8 ont été traités de manière similaire, à l'exception de la concentration de PAG, une réduction de la concentration de PAG de 10 à 5 % en masse a entraîné une augmentation de la dose nécessaire pour développer la résine. D'autre part, la qualité des films obtenus par centrifugation est fortement influencée par la quantité de PAG ajoutée aux solutions. L'ajout de 10 % en masse de PAG aux copolymères blocks et aléatoires a entraîné des fissures dans les films enduits par centrifugation, ce qui n'a pas été le cas avec 5%.

Les différences de développement dans des bases aqueuses entre les copolymères aléatoires et blocks peuvent probablement être attribuées à au moins deux causes principales. Premièrement, les copolymères séquencés ont tendance à avoir un pourcentage plus élevé d'unités Tert-butyle clivées par rapport aux copolymères aléatoires correspondants. Deuxièmement, les copolymères séquencés ont la capacité potentielle de se développer de manière micellaire, où seulement un block doit être soluble dans la base aqueuse, tandis que dans le cas de copolymère aléatoire l'ensemble du copolymère doit être soluble pour que le développement ait lieu.

Les différences de conversion du TBMA sont probablement dues à l'efficacité variable du PAG dans les deux matrices polymères différentes. Il a été établi précédemment que la miscibilité du PAG avec la matrice polymère joue un rôle crucial dans l'efficacité de l'acide photo généré.

- L'effet de la concentration de PAG sur la qualité des films enduits par centrifugation des copolymères et de l'homopolymère de TBMA indique que les unités contenant du SiMA entraînent une diminution de la solubilité du PAG dans les polymères. Dans le cas du copolymère block, si la résine est séparé en micro phases et que le PAG se sépare préférentiellement dans la phase enrichie en TBMA, il est probable qu'un pourcentage plus élevé de groupes Tert-butyle soit converti. De plus, il est possible qu'une réaction en chaîne se produise, où il est plus efficace pour l'acide de catalyser le clivage des groupes Tert-butyle voisins que celui des groupes Tert-butyle séparés par des unités SiMA.
- Le comportement de développement imparfait peut aussi être expliqué de plusieurs manières. Une possibilité est que le PAG se concentre préférentiellement vers le substrat et que la surface soit enrichie d'un composant SiMA. Dans ce scénario, la couche superficielle a une solubilité plus faible dans la base aqueuse que la majeure partie du film. Le phénomène de séparation d'une phase PAG des matrices polymères a déjà été décrit par Ulrich et al[41,42] qui ont montré que le PAG, hexafluoroarséniate de triphénylsulfonium, se séparait au fond de 50 nm d'un film de 800 nm d'épaisseur de poly((triméthylsilyl)oxystyrène). Etant donné que le PAG utilisé est polaire alors que les copolymères ne le sont pas, il est possible que le PAG se sépare des matrices de copolymères.

Dans cette situation, l'utilisation de doses plus élevées réduit l'impact, car une quantité d'acide suffisante est produite. Ainsi, même le matériau en surface finit par avoir une conversion suffisante des groupes TBMA, permettant à la couche superficielle d'être soluble dans une base aqueuse.

- Il est possible que des réactions secondaires indésirables se produisent. Une réaction secondaire potentiellement préoccupante est l'hydrolyse catalysée par un acide des liaisons ΞSi-O- ce qui pourrait conduire à la formation de liaisons ΞSi-OH. Ensuite, la condensation des groupes ΞSi-OH sur deux chaînes polymères différentes pourrait entraîner une ramification des chaînes polymères. Si une condensation suffisante entre

les chaînes se produisait, cela pourrait conduire à la réticulation de la résine, une cause qui pourrait contribuer à la fissuration de la résine lors de certains développements .

- Lorsque du hexafluoroantimonate de triphénylsulfonium (5 % en poids) a été utilisé avec un copolymère block (10% SiMA), des motifs de lignes-espaces de 1 µm ont été obtenus, et aucun gel n'est resté même à des doses aussi élevées que 50 mJ/cm^2. Cependant, lorsque du triflate de bis(phényle tert-butyl)iodonium (5 % en poids) a été utilisé, le développement n'était pas possible. Cela indique que l'acide triflic est beaucoup plus actif pour catalyser l'hydrolyse des liaisons ΞSi-O- que l'acide fluor antimonique.

- **Résine Polyhedral oligosilsesquioxane (POSS)/TBMA/MMA/MAA**

Cette résine a été identifiée comme une résine positive monocouche à haute résolution pour une exposition à 193 nm. Cependant en raison de la faible résistance du polymère à la gravure à sec, cette résine a principalement servi de matériau expérimental, qualifié de prototype, pour les lasers excimère ArF. Un polymère a été synthétisé à l'Université du Connecticut pour l'« Electron beam lithography ». Cette résine a été enrichie avec du POSS via une copolymérisation réalisée par polymérisation radicalaire (Figure 69)[44].

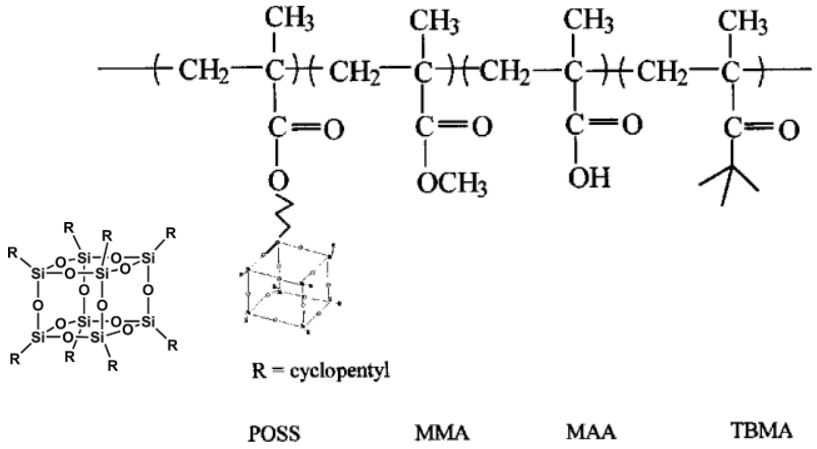


Figure 69 : Microstructure du tétra polymère POSS/MMA/TBMA/MAA[44]

Les résultats démontrent que ces échantillons présentent une stabilité thermique élevée dans les deux environnements gazeux (N_2 et O_2). Les températures de transition vitreuse (Tg) sont également un aspect crucial pour les résines chimiquement amplifiée CA vue qu'elles dépendent de l'énergie thermique nécessaire pour initier une réaction spécifique catalysée par un acide. Pour les résines CA utilisant le TBMA comme composant de déblocage, les températures après traitement thermique sont généralement d'environ 130°C. Pour être

compatible avec cette température, ils ont trouvé que une Tg supérieure est souhaitable. La post-cuisson à une température dépassant la Tg peut entraîner une diffusion important de l'acide, susceptible de dégrader l'image. Les Tg de tous les échantillons ont été mesurées par DSC. Comme attendu, l'incorporation d'unités POSS dans les polymères a augmenté les Tg correspondantes, en raison de l'encombrement et du caractère inorganique des groupes de cages pendantes. De plus, des expériences d'exposition ont démontré que ce monomère n'a pas compromis la sensibilité des résines lors de la lithographie par faisceau d'électrons.

3.5 CONCLUSION

Ce chapitre a offert une analyse approfondie des résines organiques photosensibles à tonalité positive, en soulignant deux approches principales. D'une part, les résines à base de novolak, avec le DNQ comme inhibiteur de dissolution, présentent certaines limitations, notamment une faible sensibilité aux UV, une vitesse réduite de photo-génération, et la formation de dépôts minces sur les zones exposées. D'autre part, les résines combinant un inhibiteur de dissolution (DI) et un photogénérateur d'acide (PAG) offrent une solution plus flexible, en contrôlant la dissolution des parties exposées et non exposées sous irradiation.

Le chapitre met également en lumière l'intérêt des polyimides photosensibles (PSPI), développables dans des solutions alcalines aqueuses. Bien que prometteurs, ces matériaux posent des défis liés à la solubilité et à la transparence UV, en particulier avec des films d'épaisseur élevée. Pour surmonter ces limites, les résines chimiquement amplifiées, notamment celles à base de TBE, se révèlent avantageuses pour les applications nécessitant une tonalité positive. Contrairement aux résines TBOC, qui nécessitent une conversion supérieure à 90 % pour être solubles dans une base aqueuse, les résines TBE deviennent solubles avec moins de 35 % de groupes polaires, améliorant ainsi leur efficacité.

Enfin, l'intégration du TBMA dans des formulations hybrides ouvre la voie à des matériaux innovants qui combinent l'ensemble des fonctions nécessaires, tant sur le plan des propriétés mécaniques, chimiques qu'optique. Cette approche permet de développer des résines positives adaptées aux exigences de la lithographie avancée, offrant à la fois une robustesse mécanique accrue, une résistance chimique optimisée et une transparence améliorée, tout en conservant une excellente performance en termes de solubilité et de développement.

Reference

1. C.G. Willson, R.A. Dammel, A. Reiser. Proc. SPIE 1997, 3051, 28.
2. H. Ito, Chemical Amplification resists for Microlithography. Adv. Polym. Sci. (2005) 172, pp. 37-245.
3. A. Reiser, Photoreactive Polymers - The Science and Technology of Resists, J. Wiley Sons, New York, 1989
4. Fouassier, Jean & Lalevée, Jacques. (2012). Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency. 10.1002/9783527648245
5. Süss O (1944) Liebigs Ann Chem 556:65,
6. T. Mitsuoka, A. Torikai, K. Fueki. Journal of Applied Polymer (1993) 47, pp. 1027-1032
7. A. Torikai, H. Hasegawa. Polymer Degradation and Stability (1998) 61, pp. 361-364.
8. M. Shirai, T. Yamamoto, M. Tsunooka. Polymer Degradation and Stability (1999) 63, pp. 481-487
9. C.E. Sroog, A. Endrey, S.V. Abramo, C.E. Berr, W.M. Edwards, K.L. Olivier, Aromatic Polypyromellitimides from Aromatic Polyamic Acids. Journal of Polymer Science Part A: General Papers (1965) 3(4), pp. 1373-1390.
10. W. M. Edwards, Polyamide-acids, Compositions Thereof, and Process for Their Preparation. U.S. Patent No. 3179614, 1965.
11. W.M. Edwards, Aromatic Polyimides and the Process for Preparing Them. U.S. Patent No. 3179634, 1965. [55] P.M. Hergenrother, High Performance Polymers. Springer-Verlag: New York (1994) 117, pp. 337.
12. Okazaki M, Onishi H, Yamashita W and Tamai S.J Photopolym. Sci Technol. 2006;19; 277.
13. Masaki Okazaki, Hitoshi Onishi, Wataru Yamashita, Shoji Tamai, Positive-type Photosensitive Polyimide Based on Poly(amide acid), Vinyl Ether Crosslinker, and a Photoacid Generator, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2008, Volume 21, Issue 1, Pages 119-123
14. Libanaise, L. U., Elias, M., Etienne, M. P., Abboud, M. M., Brendle, M. J., & Mehdi, M. A. (2015). L'Université De Montpellier Ecole Doctorale des Sciences et Technologie Remerciements.
15. Cluzel, B., Oubaha, M., Jabbour, J., Gergerly, C., Etienne, P., Calas-Etienne, S., & Duffours, L. (n.d.). Présentée par Jinane ELIAS Le 15 Decembre 2021 Sous la direction de Pascal ETIENNE et Sylvie CALAS-ETIENNE Devant le jury composé de Fabrication of Opto-microfluidic Circuits of the "Lab on Chip" Type, by 2D and 3D Laser Writing of Organic-inorganic Hybrid Materials.
16. Luo, C., Xu, C., Lv, L., Li, H., Huang, X., & Liu, W. (2020). Review of recent advances in inorganic photoresists. In RSC Advances (Vol. 10, Issue 14, pp. 8385–8395). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/c9ra08977b.
17. Ito H, Willson CG, Fréchet JMJ (1982) Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, p 86

18. Ito H, Willson CG (1982) Technical Papers of SPE Regional Technical Conference on Photopolymers, p 331; b) Ito H, Willson CG (1983) Polym Eng Sci 23:1012
19. Ito H, Willson CG (1984) In: Davidson T (ed) Polymers in electronics. ACS Symposium Series 242, American Chemical Society, Washington, D.C., p 11
20. Allen, R. D. (1991). High performance acrylic polymers for chemically amplified photoresist applications. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometre Structures, 9(6), 3357. https://doi.org/10.1116/1.585341.
21. H. Ito, G. Willson, and Jo Fréchet, US Patent No. 4,491,628 (1985).
22. Allen, R. D., Wan, I. Y., Wallraff, G. M., Dipietro, R. A., Hofer, D. C., & Kunz, R. R. (1995). Resolution and etch resistance of a family of 193 nm positive resists. In Journal of Photopolymer Science and Technology (Vol. 8, Issue 4).
23. Crivello JV (1978) In: Pappas SP (ed) UV curing: science and technology. Technology Marketing Corporation, Stamford, CT, p 23,
24. Tabes JG, Holmes SJ, Morrow J, Barr RL, Hakey M, Reynolds G, Brunsvold WR, Willson CG, Clecak NJ, MacDonald SA, Ito H (1990) Proc SPIE 1262:2
25. Speedcure photo initiator and uvicure cationic resins www.arkema.com,
26. Uzunlar, E., Schwartz, J., Phillips, O., & Kohl, P. A. (2016). Decomposable and Template Polymers: Fundamentals and Applications. Journal of Electronic Packaging, Transactions of the ASME, 138(2). https://doi.org/10.1115/1.4033000
27. Fouassier, Jean & Lalevée, Jacques. (2012). Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency. 10.1002/9783527648245.
28. A. Reiser, Photoreactive Polymers - The Science and Technology of Resists, J. Wiley Sons, New York, 1989
29. Buhr G, Dammel R, Lindley CR (1989) Proc ACS Div Polym Mater Sci Eng 61:269.
30. Reichmanis, E.; Houlihan, F. M.; Nalamasu, O.; Neenan, T. X. Chem. Mater. 1991, 3, 394.
31. Ito, H. IBM J. Res. Dev. 2000, 44, 119
32. Turner SR, Arcus RA, Houle CG, Schleigh WR (1986) Polym Eng Sci 26:1096; b) Turner SR, Ahn KD, Willson CG (1987) In: Bowden MJ, Turner SR (eds) Polymers for high technology.ACS Symposium Series 346, American Chemical Society, Washington, D.C., p 200
33. Osuch CE, Brahim K, Hopf FR, McFarland A, Mooring CJ, Wu CJ (1986) Proc SPIE 631:68
34. Ahn K-D, Koo D-I, Kim S-J (1991) J Photopolym Sci Technol 4:433
35. Tarascon RG, Reichmanis E, Houlihan FM, Shugard A, Thompson LF (1989) Polym Eng Sci 29:850
36. Ito H, Willson CG, Fréchet JMJ, Farrall MJ, Eichler E (1983) Macromolecules 16:510
37. Houlihan FM, Shugard A, Gooden R, Reichmanis E (1988) Proc SPIE 920:67
38. Ito H, Ueda M (1988) Macromolecules 21:1475

39. Ito H, Ueda M, Ebina M (1989) In: Reichmanis E, MacDonald SA, Iwayanagi T (eds) Polymers in microlithography. ACS Symposium Series 412, American Chemical Society, Washington, D.C., p 57.
40. Ito H, Willson CG, Fréchet JMJ (1987) Proc SPIE 771:24
41. Ito H, Pederson LA, Chiong KN, Sonchik S, Tsai C (1989) Proc SPIE 1086:11
42. Mueller, B. K., & Kohl, P. A. (n.d.). Chemically Amplified, Positive Tone, Cross-Linkable Thick-Film Polymer. https://doi.org/10.1002/app.39225.
43. Gabor, A. H., Pruette, L. C., & Ober, C. K. (1996). Lithographic Properties of Poly(tert-butyl methacrylate)-Based Block and Random Copolymer Resists Designed for 193 nm Wavelength Exposure Tools. https://pubs.acs.org/sharingguidelines.\
44. Wu, H., Hu, Y., Gonsalves, K. E., & Yacaman, M. J. (2001). Incorporation of polyhedral oligosilsesquioxane in chemically amplified resists to improve their reactive ion etching resistance. Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometre Structures, 19(3), 851. https://doi.org/10.1116/1.

Chapter 4: Matériaux et méthodes

Ce chapitre est consacré à la présentation de tous les produits chimiques impliqués dans cette étude ainsi que les méthodes de synthèses, de mise en forme et de caractérisation mises en œuvre.

Les produits chimiques se répartissent parmi les précurseurs TBMA et MAPTMS, les solvants, les catalyseurs et les photoinitiateurs (PAG). Les méthodes de caractérisation mises en jeu concernent en premier lieu l'analyse structurale par spectroscopie dans l'infrarouge moyen ($400cm^{-1}$-$4000cm^{-1}$) et RMN (^{29}Si, ^{13}C et ^{1}H) dans le cadre du suivi cinétique des réactions mises en jeu. Ensuite, les méthodes de mise en forme et de caractérisation des microstructures réalisées sont exposées.

4.1 SYNTHESE ET MISE EN FORME DE LA RESINE A BASE HYBRIDE

4.1.1 Synthèse

a. Précurseurs

Deux précurseurs ont été utilisés : le 3-(Trimethoxysilyl)propyl méthacrylate (MAPTMS) et le Tert-Butyle méthacrylate (TBMA) :

- **MAPTMS**

D'après les explications du chapitre 2, la production des hybrides de classe II repose sur l'utilisation de précurseurs mixtes, ou hybrides, qui intègrent à la fois des composants organiques et minéraux. Parmi ces précurseurs, les organoalcoxysilanes jouent un rôle clé. Ainsi, pour élaborer la partie inorganique, le précurseur hybride MAPTMS a été utilisé, acquis sous forme d'une solution liquide avec une pureté de 98% auprès de Sigma Aldrich.

- **TBMA**

Pour élaborer la partie organique, le précurseur TBMA contenant 200 ppm de monométhyl éther hydroquinone comme inhibiteur a été acquis chez Sigma Aldrich en solution liquide (98% de pureté). L'inhibiteur est utilisé dans les solutions contenant des monomères susceptibles de polymériser spontanément pour garantir que la polymérisation se produise uniquement en conditions contrôlées, assurant ainsi la stabilité des solutions de monomères.

b. Solvants et produits chimiques

Hydrolyse du MAPTMS :

L'acide chlorhydrique HCl (0.1 N) utilisé a été acheté sous sa forme titrée chez Honeywell. L'eau utilisée a été distillée dans notre laboratoire.

Polymérisation organique :

Le Tetrahydrofurane (THF) (99.8% de pureté) de chez Fisher Scientific, est utilisé comme solvant pour dissoudre les précurseurs.

L'amorceur 2,2-Azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN) dans 0.2 M de toluène, utilisé pour initier la polymérisation organique, a été acquis chez Sigma-Aldrich.

Photogénérateur et Photosensibilisateur

Un photogénérateur (PAG) peut être utilisé seul où il absorbe la lumière et génère des espèces initiatrices, telles que des radicaux (***I*** et ***II***). Il peut également être employé en présence d'un co-générateur (co-G) qui, bien qu'il n'absorbe pas la lumière, réagit avec le PAG pour produire les espèces initiatrices (***I***). Ces deux cas constituent un processus de photoinitiation directe.

Le PAG peut être associé à un Photosensibilisateur (PS) qui absorbe la lumière et transfère son excès d'énergie au PAG (***II***), ce qui correspond à un processus d'initiation photosensibilisée.

$$Pag \rightarrow Pag^{*} \rightarrow \text{radical } (h\nu) \text{ ou bien } \quad Pag^{*} + \text{co-G} \rightarrow \text{radical } (h\nu) \quad \textbf{\textit{(I)}}$$

$$PS \rightarrow PS^{*} \ (h\nu) \quad \text{et} \quad PS^{*} + PAG \rightarrow \text{radical } \textbf{\textit{(II)}}$$

La photosensibilisation peut être décrite par deux processus courants en photochimie : le transfert d'énergie et le transfert d'électrons. La photosensibilisation correspond à un transfert d'énergie entre un PS excité (par exemple, dans son état triplet) et un PAG non excité, ce qui entraîne l'excitation du PAG (également dans son état triplet), qui réagira ensuite comme s'il avait été directement excité (***III***). Le transfert d'énergie singulet-singulet existe également dans des systèmes appropriés. Dans des milieux fluides, le transfert d'énergie triplet-triplet se produit par échange d'électrons ***(IV)*** via un mécanisme de collision, ce qui implique que les deux réactifs doivent se rapprocher l'un de l'autre. Par conséquent, la réaction est contrôlée par diffusion et la viscosité de la matrice joue un rôle déterminant.

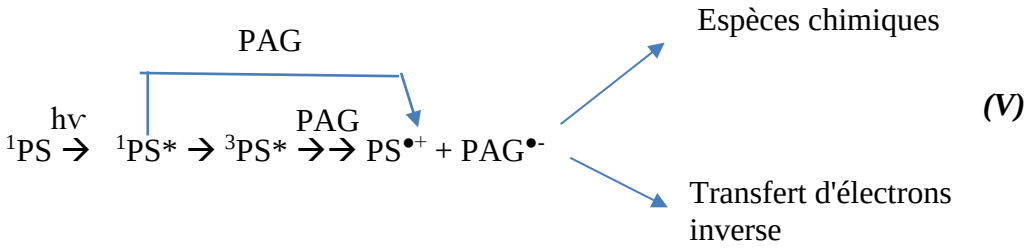
$$^3PS + PAG \rightarrow PS + {}^3PAG \qquad \textit{(III)}$$

$$PS^* + PAG \leftrightarrow (PS^*\ PAG) \leftrightarrow (PS\ PAG^*) \leftrightarrow PS + PAG^* \qquad \textit{(IV)}$$

DIFFUSION TRANSFERT D'ENERGIE LIBERATION

Un processus efficace se produit sauf si le niveau d'énergie du donneur par exemple ici le ^3PS est supérieur à celui de l'accepteur (^3PAG). Dans ce cas, le transfert d'énergie est dit exothermique. L'efficacité de ce transfert diminue rapidement avec la différence d'énergie : la constante de vitesse peut être réduite de 10 à 100 fois pour quelques kilocalories par mole, rendant ainsi le processus endothermique. Un transfert à longue distance, par un mécanisme coulombien, peut parfois se produire lors du transfert d'énergie singulet-singulet. Dans les milieux polymériques, un transfert d'énergie peut également être observé même en l'absence de diffusion.

Le transfert d'électrons du PS vers le PAG (le PS jouant le rôle de donneur et le PAG d'accepteur) est souvent rencontré et peut également être considéré comme une forme de photosensibilisation (***V***).



(V)

Cela conduit généralement à la formation d'une paire ionique radicalaire, que ce soit à partir de l'état singulet ou triplet. Cette paire subit ensuite des réactions successives, menant à la formation d'espèces réactives. Un transfert inverse d'électrons peut aussi se produire. La nature de l'état précurseur influe sur le rendement des différentes espèces chimiques formées. Le transfert d'électrons du PAG vers le PS peut également se produire, selon le couple PS/PAG. Dans des milieux fluides, ce transfert est contrôlé par la diffusion, et la constante de vitesse est influencée par l'augmentation de la viscosité.[1]

Plusieurs photo générateurs ont été utilisés dans la solution finale pour vérifier si la résine présentait une tonalité positive. Étant donné que la source lumineuse utilisée est à 365 nm, tandis que les photogénérateurs sont optimisés pour une longueur d'onde autour de 250 nm, nous avons introduit un photosensibilisateur, le CPTX. Ce dernier absorbe la lumière à 365 nm

et transfère l'énergie par un processus d'excitation électronique vers les PAG, qui est alors activé pour initier la réaction, même en l'absence d'une source directe autour de 250 nm.

- Un photosensibilisateur en poudre : 1-Chloro-4-propoxy-9H-thioxanthen-9-one (CPTX) (97% pureté) de chez Sigma-Aldrich,

C'est un photosensibilisateur de type Norrish II de la famille des thioxanthones, avec des pics d'absorption à 257, 314 et 389 nm. Le CPTX offre une sensibilisation aux longueurs d'onde appropriées des photo initiateurs et une polymérisation en profondeur lorsqu'il est utilisé à des concentrations de 0,1 à 5 % en poids. (Figure 70)

a) **b)**

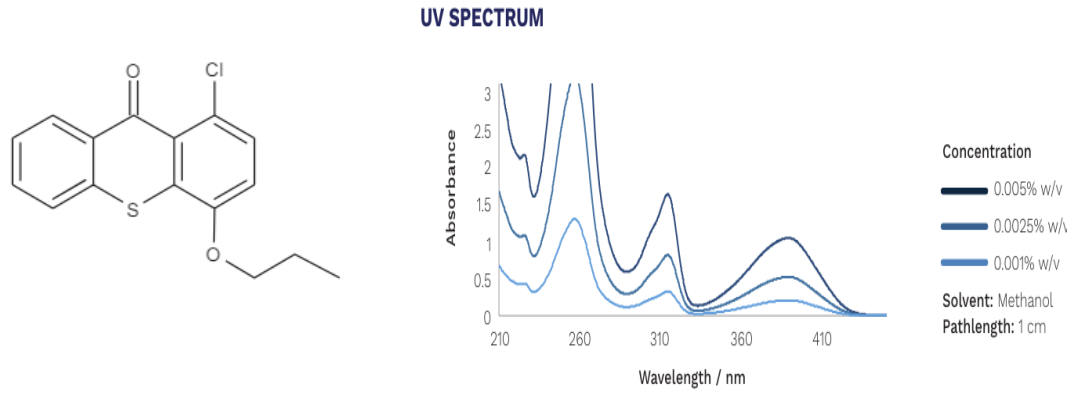


Figure 70 : a) Structure chimique de CPTX ,b) Spectre d'absorption de CPTX dans le methanol[2].

- Un photogénérateur BLUESIL (PI 2074) en poudre de chez ELKEM ,

Il s'agit d'un photogénérateur à base d'iodonium/tétrakis(pentafluorophényl)borate (Figure 71). Ce photo initiateur cationique est conçu avec une absorption maximale à 258 nm.

a) **b)**

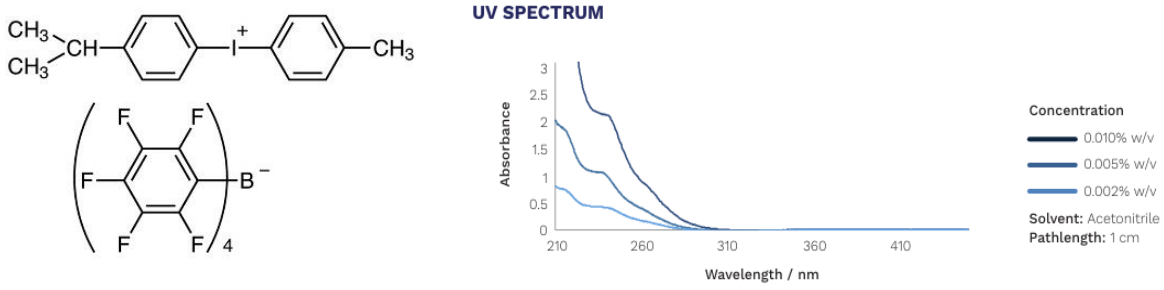


Figure 71 : a) Structure chimique de BLUESIL PI 2074,b) Spectre absorption de BLUESIL dans l'acétonitrile[2]

- L'odonium, (4,-methylphenyl) [4-(2- methylpropyl)phenyl]-, (Key cure CAT 8250) en solution liquide de chez Sigma-Aldrich.

Il s'agit d'un photogénérateur à base d'iodonium/hexafluorophosphate (Figure 72). Ce PAG est polyvalent et utilisé pour la polymérisation cationique des systèmes photo curables. Son absorption maximale est à 247 nm.

a) **b)**

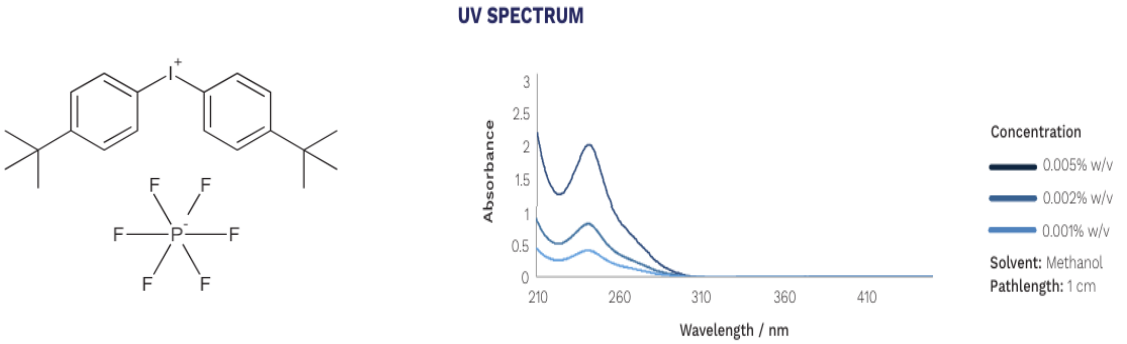


Figure 72 : a) Structure chimique de Key cure CAT-8250 b) Spectre d'absorption de Key cure dans le methanol[2]

- Le Bis[4-(diphenylsulfonio)phényle]sulfide bis(hexafluoroantimoniate)

(SPEEDCURE 976s) en poudre (95% pureté) de chez Sigma-Aldrich.

C'est un PAG cationique de la famille des hexafluoroantimonates de sulfonium, avec des maxima d'absorption à 230 et 295 nm. Ce dernier le rend utilisable à 365nm. Il offre une réactivité élevée dans les systèmes cationiques lorsqu'il est utilisé de 0,5 à 5 % en masse dans une formulation durcissable par UV (Figure 73).

a) **b)**

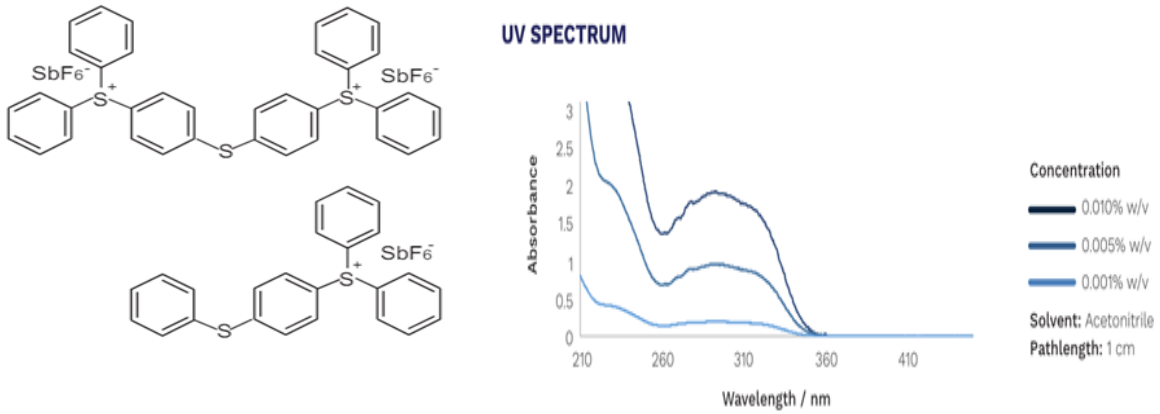


Figure 73 : a) Structure chimique de SPEEDCURE 976s,b) Spectre d'absorption de SPEEDCURE 976s dans l'acétonitrile[2]

Ces PAG cationiques ont déjà été utilisés dans des exemples de résines positives à base de TBMA, tels que ceux cités dans la bibliographie dans le chapitre 3.

Le propylène glycol monométhyl éther acétate (PGMEA à 99,5% de pureté) de chez Sigma-Aldrich et l'acétonitrile à 99,5% de pureté de chez ACROS ORGANICS ont été utilisés comme solvants pour dissoudre la résine et le PAG à la fois.

Pour la gravure, le développeur Tetramethylammonium hydroxyde (TMAH (0.26N)) a été acquis chez Sigma Aldrich.

c. Synthèse du polymère TBMA-MAPTMS

D'après la littérature (chapitre 3), aucune résine à base hybride modifiée par sol-gel n'a été étudiée jusqu'à présent. En revanche, l'importance du pourcentage des groupements OH lors de l'utilisation de l'acide méthacrylique avec le TBMA d'une part, et le pourcentage de Si lors de l'utilisation de précurseurs hybrides comme le SiMA d'autre part, a été rapportée pour son impact sur le développement dans une base aqueuse.

De plus, l'architecture moléculaire, qu'elle soit sous forme de résine bloc ou aléatoire, influence le comportement lithographique de la résine. La résine bloc est davantage recommandée pour ces applications en raison de la facilité des conditions de lithographie et de développement rapportée (chap.3). Pour des conditions de laboratoire, la synthèse d'un polymère aléatoire est généralement plus simple que celle d'un polymère en bloc. En conséquence, nous avons opté pour la synthèse d'un polymère aléatoire comme point de départ,

sachant que plusieurs résines aléatoires à base TBMA ont été efficace (par exemple TBMA-HEMA).

La Figure 74 présente un schéma simplifié de la synthèse du copolymère TBMA-MAPTMS. Deux formulations distinctes ont été réalisées suivant le même principe. Cependant, après avoir obtenu une solution diluée, deux approches différentes ont été testées pour éliminer le solvant THF et récupérer le polymère : la méthode de précipitation pour le premier essai avec TBMA-MAPTMS 7 : 1 et la méthode de concentration pour TBMA–MAPTMS 2 : 1.

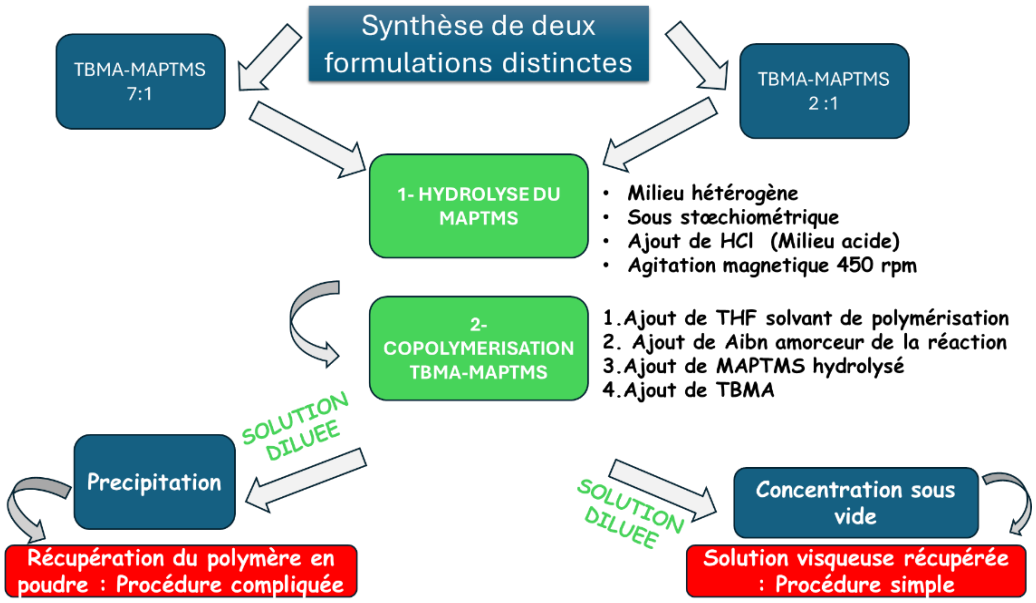


Figure 74 : schéma simplifié de la synthèse du copolymère MAPTMS-TBMA

La synthèse du TBMA-MAPTMS se résume en trois étapes :

1. **La préhydrolyse du MAPTMS**[3]**,**
2. **La polymérisation du TBMA avec le MAPTMS modifié (hydrolysé-condensé) (7:1) ou (2:1) en présence de l'amorceur thermique AIBN et du solvant de polymérisation THF** [4,5,6,7,8]**.**

Afin de déterminer la quantité optimale de THF nécessaire à la polymérisation organique, plusieurs essais expérimentaux ont été réalisés afin d'ajuster la proportion de solvant et d'éviter la solidification de la solution réactionnelle. Le THF a été employé comme solvant pour l'ensemble des résines à base de TBMA mentionnées précédemment dans le chapitre 3.

Après une série de tests préliminaires, le suivi de la réaction a été effectué par spectroscopie infrarouge (IR) afin d'optimiser la quantité de solvant, tout en contrôlant la viscosité du milieu réactionnel et en prévenant la formation de gels. Dans un premier temps, le

TBMA et le MAPTMS ont été soumis à une homopolymérisation indépendante avec différentes proportions de THF, permettant ainsi d'identifier la quantité minimale nécessaire pour atteindre un degré maximal d'homopolymérisation sans solidification. Par la suite, la copolymérisation a été réalisée en tenant compte du comportement individuel de chaque monomère avec la quantité de THF préalablement déterminée.

L'extrapolation des valeurs obtenues lors des essais successifs a permis d'estimer que le TBMA nécessite une quantité de THF équivalente à 10 fois sa masse, tandis que le MAPTMS requiert une proportion de 7 fois sa masse pour assurer une polymérisation homogène. La quantité totale de THF a ainsi été déterminée selon la formule suivante :

$$10\times\text{masse (TBMA)}+7\times\text{masse (MAPTMS)}=\text{masse (THF)} \qquad \textbf{\textit{(9)}}$$

L'objectif était d'obtenir un polymère en utilisant un amorceur radicalaire thermique AIBN, conformément aux méthacrylates décrits dans la littérature (chap.2). L'amorceur AIBN a été activé à 65°C, température choisie pour favoriser un équilibre entre polymérisation organique et inorganique sans provoquer de condensation excessive, et évitant l'évaporation du solvant puisque cette température est légèrement inférieure à celle d'ébullition du THF (66°C).

3. Récupération du polymère :

- ***En poudre par précipitation dans le cas de TBMA-MAPTMS 7:1 :*** La solution polymérique finale est diluée dans 113 ml de THF pour assurer une dispersion homogène du polymère. Le THF, en tant que solvant polaire aprotique, permet une dissolution efficace du polymère, facilitant ainsi les étapes de précipitation ultérieures.

    1. **Procédure de précipitation :** la solution diluée dans le THF est ajoutée goutte à goutte dans un solvant non-miscible, l'hexane, sous agitation magnétique vigoureuse. Cette addition est réalisée de manière contrôlée, chaque volume de 20 ml de la solution polymérique nécessitant l'incorporation d'environ 200 ml d'hexane. L'agitation excessive permet de garantir une dispersion fine et uniforme de la solution polymérique dans l'hexane, favorisant ainsi la précipitation du polymère sous forme de fines particules solides. L'hexane, en tant que solvant non-polaire, est non-compatible avec le polymère dissous dans le THF, provoquant ainsi la précipitation.

2. **Récupération du polymère :** une fois la précipitation terminée, les particules de polymère formées sont récupérées par filtration sous vide. Ce procédé permet de séparer efficacement le polymère précipité du mélange de solvants THF/hexane.

3. **Séchage :** le polymère précipité est soigneusement séché dans un four à 65°C pendant 24 heures sous vide. Ce séchage prolongé sous vide est essentiel pour éliminer les résidus de THF présents dans le polymère, garantissant ainsi une poudre sèche et pure, exempte de tout solvant résiduel.[9]

Nous avons observé que cette méthode présentait plusieurs limitations notables. Tout d'abord, la solution initiale est très diluée, ce qui complique l'efficacité du processus. En outre, cette méthode est chronophage, nécessitant un temps considérable pour être mise en œuvre. Par ailleurs, le polymère récupéré après le traitement s'avère difficile à redissoudre dans des solvants polaires tels que le PGMEA et l'acétonitrile. Ces problèmes de solubilité suggèrent que le polymère pourrait avoir subi des modifications structurelles ou une dégradation pendant le processus, rendant sa dissolution dans ces solvants polaires particulièrement problématique.

- ***En solution par concentration sous vide pour TBMA-MAPTMS 2:1***



Figure 75 : Le système de vide LABOXACT® utilisé pour concentrer la solution finale

Nous avons utilisé le système de vide LABOXACT® (Figure 75) relié à un évaporateur rotatif. La solution est versée dans une fiole jaugée de 250 ml et ensuite pesée par une balance avant la concentration. La fiole est fixée à l'évaporateur rotatif réglé à une vitesse de rotation de 2 rpm. Ce système fermé permet une distillation douce et des taux de récupération élevés,

même pour les solvants à bas point d'ébullition. Le système de refroidissement est activé par un piège à azote liquide.

Le vide est continuellement régulé avec précision à l'aide d'une vanne de réglage fine, à un débit de 1 mbar par seconde. La pression de vide souhaitée, fixée à 50 mbar à température ambiante, est atteinte lorsque le THF commence à s'évaporer. À ce stade, la vanne de réglage fine peut être fermée, et la pompe est arrêtée lorsque 97 % du THF s'est évaporé car au-delà de ce pourcentage la solution se gélifie et se colle sur la fiole. Ce pourcentage est déterminé par l'observation expérimentale de l'augmentation de la viscosité de la solution. Après pesée de la solution obtenue, si la quantité de THF évaporée est inférieure à 97%, le processus de concentration de la solution est repris afin d'obtenir ce pourcentage.

4.1.2 Mise en forme

a. Spin coating

Le dépôt du copolymère TBMA-MAPTMS est effectué par spin coating sur un substrat en verre borosilicaté, comme illustré dans la Figure 76. Cette méthode de dépôt permet d'obtenir des couches d'une épaisseur de quelques micromètres sur une seule face du substrat. Le substrat ayant une géométrie carrée de 4 cm de côté, reçoit environ trois gouttes de solution déposées au centre de la surface à recouvrir (Figure 76 a), puis il est mis en rotation (Figure 76 b). Sous l'action de la force centrifuge, le liquide s'étale uniformément sur la surface (Figure 76 c), et en dernière étape, il y aura évaporation du solvant (Figure 76 d).

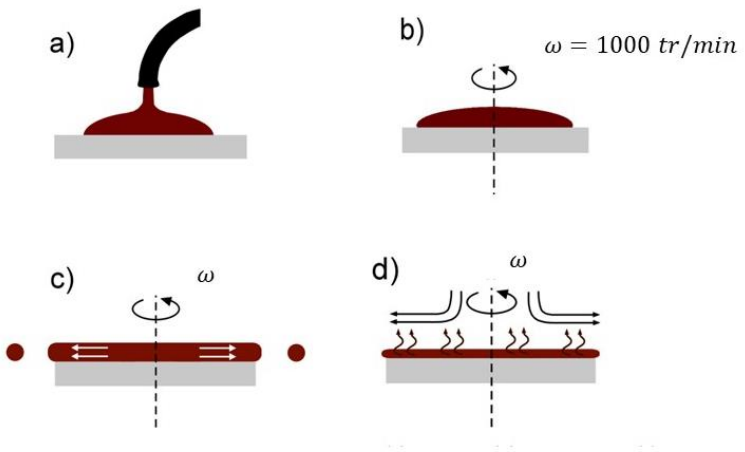


Figure 76 : Principe du dépôt par spin-coating a) dépôt de la solution b) rotation de la solution c) étalement uniforme de la solution d)évaporation de solvant.

Lors du processus de spin coating, l'interaction entre les forces centrifuges et les forces visqueuses entraîne l'étalement de la résine et son ajustement à l'épaisseur de film finale. Ce phénomène dépend non seulement des paramètres choisis pour le processus de centrifugation, mais également de la nature de la résine, incluant sa viscosité, sa vitesse de séchage, son extrait sec et sa tension superficielle.

Pour obtenir un film solide, la majeure partie du solvant doit s'évaporer. Bien que l'évaporation du solvant puisse commencer dès le début du processus, au fil du temps, l'évaporation de toute substance volatile du solvant devient le processus prédominant. Jusqu'à présent, le modèle le plus couramment utilisé et l'explication la plus détaillée du processus de revêtement par centrifugation reste celui proposé par Meyerhofer[10] pour les fluides newtoniens ayant une viscosité η et une densité ρ, déposés sur un disque tournant à une vitesse ω. L'épaisseur h_f est alors donnée par la relation suivante :

$$h_f = x[\frac{e}{2(1-x)k}]^{\frac{1}{3}} \qquad \textbf{(10)}$$

Avec :

- x, la teneur en solide, c'est-à-dire la fraction de matériau non volatil dans la solution,
- e : le taux d'évaporation exprimé sous la forme $e = C\sqrt{\omega}$, où C est une constante de proportionnalité dépendant du type d'écoulement de l'air au-dessus de la surface (laminaire ou turbulent) et de la diffusivité des molécules de solvant dans l'air.
- K est la constante de débit, exprimé par $k = \frac{\rho\omega^2}{3\eta}$.

Il en résulte une relation entre l'épaisseur de film h_f et ω comme suit :

$$h_f = x[\frac{3\eta C}{2(1-x)\rho}]^{\frac{1}{3}}\omega^{-1/2} \qquad \textbf{(11)}$$

Selon le modèle, h_f diminue lorsque la vitesse de rotation augmente, suivant une dépendance en racine carrée inverse $\omega^{-1/2}$.

b. Insolation et gravure

Le système d'exposition et de masquage UV-KUB 2 de la société Kloé a été utilisé pour l'application à la microstructuration. Ce système est un outil compact utilisé principalement dans la fabrication de structures microscopiques, telles que celles nécessaires en microfabrication et lithographie. Le système utilise une source lumineuse à LED qui émet de la lumière UV à une longueur d'onde spécifique de 365 nm±5 nm. Cette lumière UV est idéale

pour déclencher des réactions photochimiques dans des matériaux sensibles à la lumière comme les résines photosensibles couramment utilisées en photolithographie. La lumière émise par la tête optique à LED est collimatée, ce qui signifie que les faisceaux lumineux sont parallèles les uns aux autres. Cette collimation garantit une illumination uniforme sur toute la surface à exposer, un élément crucial pour obtenir des motifs nets et de haute précision. Le UV-KUB 2 est également équipé d'une fonction de masquage qui permet de contrôler quelles parties du substrat sont exposées à la lumière UV. Grâce à cette fonction, des résolutions allant jusqu'à 1 µm peuvent être atteintes, permettant la création de motifs très fins et détaillés.

Le processus de microstructuration commence par l'application d'une couche de résine photosensible sur le substrat. Cette résine réagit à la lumière UV en modifiant ses propriétés chimiques. Lors de l'exposition, le substrat est placé sous un masque, et la lumière UV est dirigée dessus. Les zones non protégées par le masque reçoivent l'illumination UV, entraînant une réaction dans la résine, différente selon qu'elle est de type positif ou négatif. Après l'exposition, un processus chimique de développement est appliqué pour retirer les parties de la résine affectées par l'UV,(résine positive) révélant ainsi le motif souhaité sur le substrat. La puissance de l'illumination UV, fixée à 25 mW/cm² ± 10%, garantit une énergie suffisante pour activer les réactions photochimiques tout en maintenant une distribution homogène, essentielle pour une précision uniforme sur toute la surface du substrat.

Nous avons réalisé plusieurs essais en utilisant différents masques noirs flexibles et en ajustant les temps d'insolation, tout en testant plusieurs types de PAG. L'objectif était de trouver le PAG le plus approprié, en tenant compte des autres paramètres tels que la précuisson (Softbake), la post-cuisson (Post exposure bake) et le développement pour obtenir une résine positive fonctionnelle.

4.2 CARACTERISATIONS

Pour suivre l'hydrolyse du MAPTMS et la polymérisation organique TBMA-MAPTMS, quatre techniques de caractérisation ont été utilisés : la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du silicium (^{29}Si RMN), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton ^{1}H (^{1}H RMN) et du carbone ^{13}C (^{13}C RMN), ainsi que la spectroscopie de transmission dans l'infrarouge moyen IRFT.[11,12]

4.2.1. Caractérisation du sol et de la résine liquide par RMN

- ***Principe de fonctionnement de la RMN : ^{29}Si RMN , ^{1}H RMN, ^{13}C RMN***

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique utilisée pour obtenir des informations sur la structure, la dynamique et l'environnement des molécules. Elle est basée sur l'interaction des spins nucléaires avec un champ magnétique externe. Certains noyaux atomiques possèdent un moment magnétique intrinsèque appelé spin nucléaire. Les noyaux les plus couramment étudiés en RMN sont ceux de silicium ^{29}Si l'hydrogène ^{1}H et du carbone ^{13}C, qui ont un spin de ½. Lorsqu'un échantillon est placé dans un champ magnétique externe puissant, les spins nucléaires s'orientent soit parallèlement (état de basse énergie) soit antiparallèlement (état de haute énergie) au champ magnétique. Cette distribution crée une différence d'énergie entre ces états. Une onde radiofréquence RF est appliquée à l'échantillon. Lorsque la fréquence de cette onde correspond à la différence d'énergie entre les états de spin (condition de résonance), les noyaux absorbent cette énergie et passent à un état de haute énergie. Après l'excitation, les noyaux retournent à leur état de basse énergie, un processus appelé relaxation. Cette relaxation émet un signal RF qui est détecté par la sonde RMN.

Le signal de relaxation détecté est appelé Free Induction Decay (FID). Ce signal est une réponse temporelle qui diminue avec le temps. Le FID subit une transformation de Fourier pour obtenir un spectre RMN. Ce spectre montre l'intensité du signal en fonction de la fréquence, fournissant ainsi des informations sur les déplacements chimiques des noyaux qui sont sensibles à leur environnement chimique et fournissent des informations sur la structure moléculaire. Les interactions entre noyaux voisins peuvent diviser les pics en plusieurs sous-pics. Ces constantes de couplage fournissent des informations sur les distances et les angles entre les noyaux. L'intégration des zones sous les pics est proportionnelle au nombre de noyaux contribuant à chaque signal, ce qui permet de déterminer la proportion des différents types de noyaux dans l'échantillon.

- **Protocole expérimental**

Le MAPTMS a été soumis à une hydrolyse pendant trois heures dans un bécher en plastique plutôt qu'en verre afin de prévenir toute interaction indésirable entre le silice du verre et le triméthoxysilane (-$Si(OCH_3)_3$) du MAPTMS. Le bécher a été scellé avec du Parafilm (de chez Film laboratory) pour minimiser l'exposition de la solution à l'humidité de l'air ambiant, ce qui pourrait modifier la progression de la réaction inorganique.

Cinq échantillons de 500 mg chacun ont été prélevés à différents intervalles de temps et caractérisés par ^{29}Si RMN. La structure chimique du polymère a été examinée par ^{1}H RMN

quantitative sur des échantillons de 700 mg pour différents intervalles de temps. Enfin, la ^{13}C RMN a été utilisée sur des échantillons de 700 mg, pour suivre le pic du carbone quaternaire formé lors de la copolymérisation organique. Le DMF deutéré est utilisé comme solvant et le TMS comme référence.

Les expériences RMN ont été réalisées à 298 K sur un spectromètre Bruker AVANCE III 500 à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, avec une sonde cryogénique 5 mm 1H/X BBO à hélium en utilisant des séquences d'impulsion avec découplage inverse commandé. Les impulsions de 90° étaient de 13,7 µs pour le silicium, et de 12,9 µs pour les protons et le carbone. Toutes les données ont été traitées avec le logiciel Bruker Topspin 3.6.2.

Les spectres ^{29}Si, ^{1}H et ^{13}C ont été enregistrés avec une largeur spectrale de 9920 Hz couverte par 32768 points de données complexes (chaque point de donnée enregistré comprend à la fois une partie réelle et une partie imaginaire). Le temps d'acquisition est de 1,65 s pour le ^{29}Si et 0.57 s pour le ^{13}C et ^{1}H , avec un retard de relaxation de 30 s et 512 scans. Le FID a été pondéré par une fonction exponentielle avec un facteur de largeur de raie de 3 Hz.

Pour déterminer le pourcentage des massifs des espèces T_i^j dans les spectres RMN du ^{29}Si, nous commençons par définir manuellement la gamme de déplacement chimique de chaque pic, en veillant à couvrir entièrement chaque pic. Les intégrations sont fournies par TOP SPIN et chaque intégration est répétée cinq fois pour chaque pic afin d'évaluer l'incertitude des valeurs obtenues. Une fois les intégrations obtenues, on calcule le total de toutes les intégrations. Ensuite, on divise chaque intégration par ce total pour obtenir le pourcentage de chaque pic.

Pour estimer l'incertitude on utilise la distribution de Student : à partir d'un échantillon aléatoire de petite taille (n < 30), prélevé d'une population normale de moyenne µ(inconnue) et de variance σ^2 inconnue, alors on définit, en prenant comme estimation ponctuelle de la moyenne X de l'échantillon, un intervalle de confiance ayant un niveau de confiance 100 (1-a)% de contenir la vraie valeur de µ comme suit:

$$\bar{x} - t_{\frac{a}{2},\nu}.\frac{S}{\sqrt{n}} \leq \mu \leq \bar{x} + t_{\frac{a}{2},\nu}.\frac{S}{\sqrt{n}} \qquad \textbf{(12)}$$

Où ν = n-1 degrés de liberté, s représente l'écart-type de l'échantillon et $t_{a/2;\nu}$: la valeur tabulée de la distribution de Student avec ν degrés de liberté telle que la probabilité que t soit compris entre $-t_{a/2;\nu}$ et $t_{a/2;\nu}$ est 1-a.

Par exemple le spectre ^{29}Si RMN de MAPTMS hydrolyse pour 28 min (Figure 77).

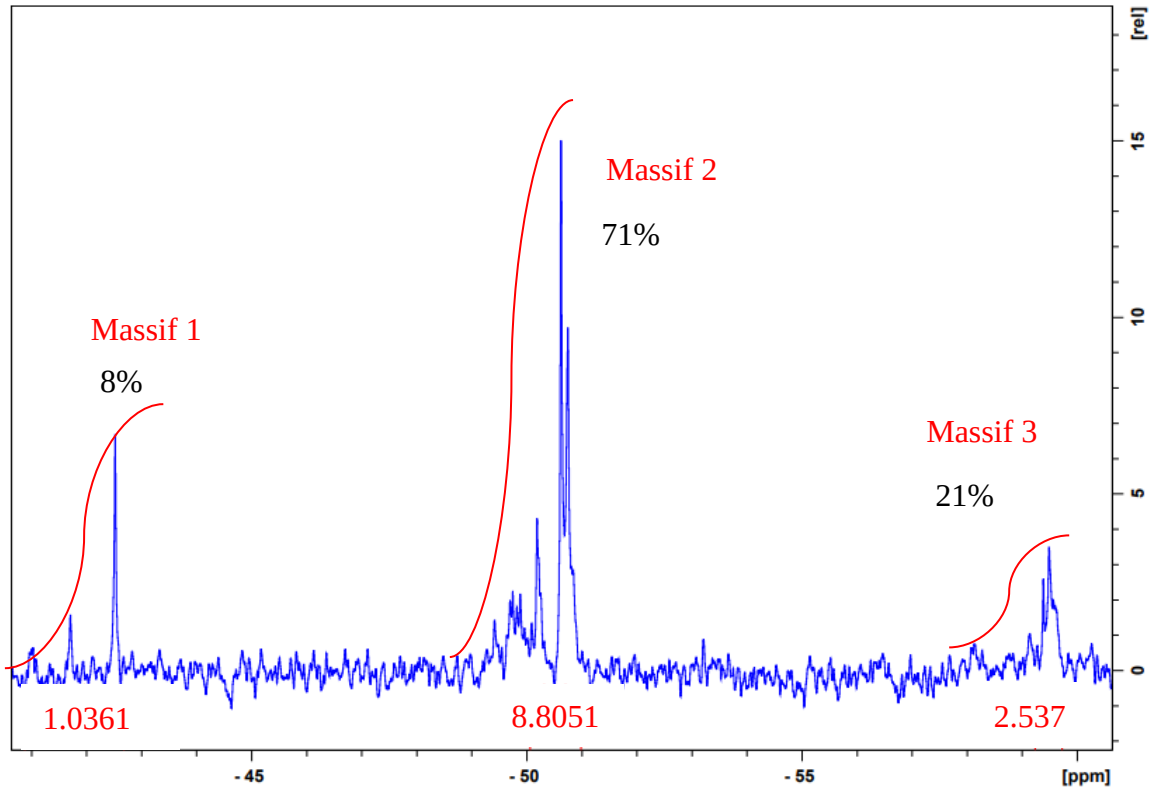


Figure 77 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 28 min d'hydrolyse

Les valeurs d'intégrations obtenues pour chaque massif sont présentées dans le Tableau 6 (5 mesures pour chaque massif):

Intégration du Massif 1	Intégration du Massif 2	Intégration du Massif 3
1	8.1091	2.518
1.0278	9.0392	2.5422
1.05424	8.9101	2.4973
1.0303	8.9101	2.6065
1.0681	9.0571	2.5210

Tableau 6 : Valeurs d'intégrations des 3 massifs

En appliquant la distribution de Student de l'équation (12) avec un niveau de confiance de 95% on obtient :

$$1\text{-}a=0.95 \rightarrow a= 0.05 \rightarrow a/2= 0.025$$

Et $v=n-1=5-1=4$

a. $t_{a/2,4}$= 2.7764

Et donc pour le massif 1 :

$$\bar{\imath} = 1.0361$$

$$s = 0.0263$$

$$\frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.0707}{\sqrt{5}} = 0.0117$$

Niveau de confiance	$t_{a/2,4}$	$t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$	$\bar{\imath} - t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$	$\bar{\imath} + t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$
95%	2.7764	0.0326	1.0035	1.0687

Alors on peut considérer à un niveau de confiance de 95% que la vraie valeur d'intégration de massif 1 est contenue dans l'intervalle $1.0035 \leq \mu \leq 1.0687$.

- Pour le massif 2 :

$$\bar{\imath} = 8.8051$$

$$s = 0.3952$$

$$\frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.3952}{\sqrt{5}} = 0.1767$$

Niveau de confiance	$t_{a/2,4}$	$t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$	$\bar{\imath} - t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$	$\bar{\imath} + t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$
95%	2.7764	0.4907	8.314	9.296

Alors on peut considérer à un niveau de confiance de 95% que la vraie valeur d'intégration de massif 2 est contenue dans l'intervalle $8.314 \leq \mu \leq 9.296$.

- Pour le massif 3 :

$$\bar{\imath} = 2.537$$

$$s = 0.0426$$

$$\frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.486}{\sqrt{5}} = 0.019$$

Niveau de confiance	$t_{a/2,4}$	$t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$	$\bar{\imath} - t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$	$\bar{\imath} + t_{\frac{a}{2},4}.\frac{S}{\sqrt{n}}$
95%	2.7764	0.052	2.485	2.589

Alors on peut considérer à un niveau de confiance de 95% que la vraie valeur d'intégration de massif 3 est contenue dans l'intervalle $2.485 \leq \mu \leq 2.589$.

Pour les pourcentages des massifs :

$$\% \text{ Massif 1 } (1.0035 \leq \mu \leq 11.0687) = \frac{1.0361}{1.0361+8.8051+2.537} = 0.083 = 8\ \%$$

$$\%\text{Massif 2 } (8.3509 \leq \mu \leq 9.2593) = \frac{8.8051}{1.0361+8.8051+2.537} = 0.711 = 71\%$$

$$\%\text{Massif 3 } (2.485 \leq \mu \leq 2.589) = \frac{2.737}{1.0361+8.8051+2.537} = 0.205 = 21\%$$

Pour le ^{1}H RMN, les intégrations sont déterminées en sélectionnant un signal de référence dont la position chimique et le nombre de protons restent constants tout au long de la polymérisation. Connaissant le nombre exact de protons associés à cette référence, on ajuste l'intégration de ce signal en conséquence. Les intégrations des autres pics sont ensuite analysées relativement à cette référence, permettant une quantification précise des populations de protons dans l'échantillon. Prenons comme exemple le spectre ^{1}H RMN de la solution TBMA-MAPTMS 2:1 à t_0 (Figure 78).

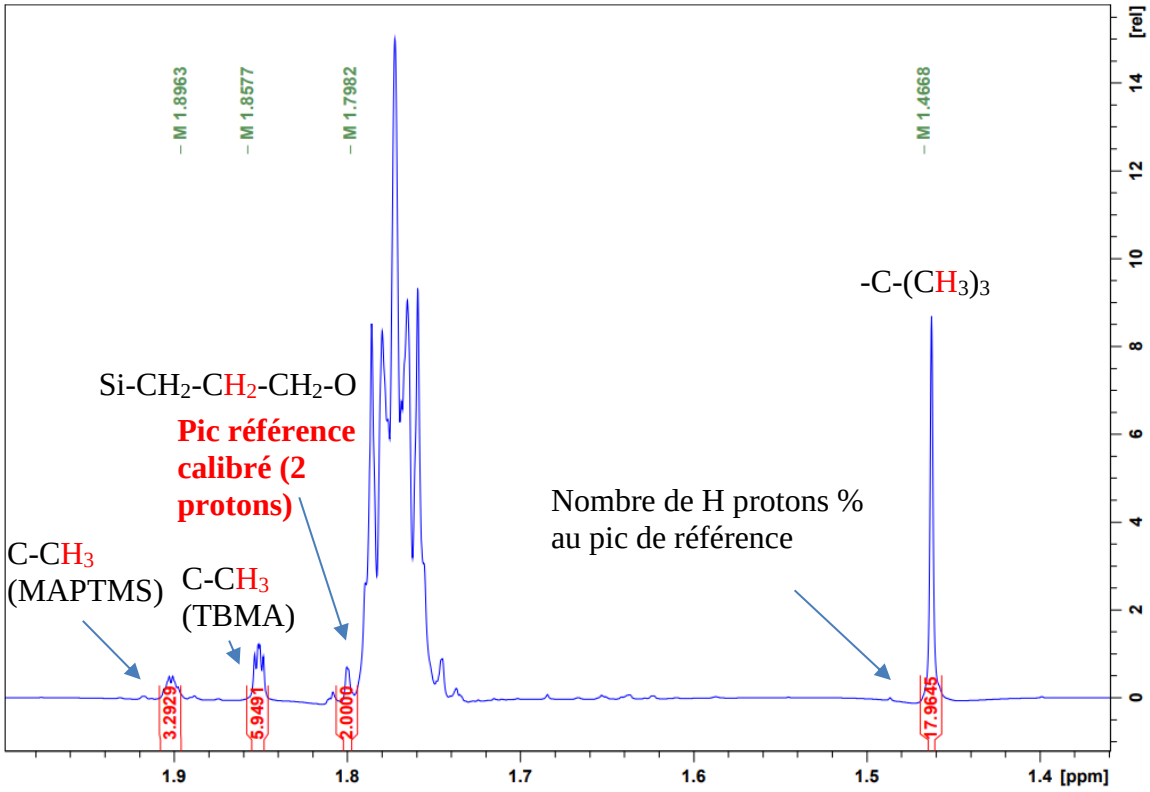


Figure 78 : Spectre ^{1}H RMN de la solution MAPTMS-TBMA (1-2) à t_0

Nous avons choisi les protons H_2 du groupement Si-CH_2-CH_2-CH_2-O du MAPTMS (Figure 78) comme référence, car ce pic est bien isolé et ne varie ni en position ni en nombre de protons au cours de la polymérisation. Pour analyser, par exemple, le nombre de protons associés au hydrogènes de groupement Tert Butyl C-(CH_3)$_3$ par rapport au pic de référence calibré, nous devons détecter 18 protons, en prenant en compte que le rapport molaire entre le TBMA et le MAPTMS est de 2:1. Le même principe s'applique aux protons des groupements méthyles (CH_3), où l'on s'attend à trouver 3 protons pour le MAPTMS et 6 protons pour le TBMA, conformément aux proportions théoriques. Cette méthode permet de suivre la diminution du nombre de protons des groupements ciblés (CH_2), permettant ainsi d'étudier l'évolution de la polymérisation organique. Les incertitudes sur les intégration et la position de pic sont estimés en utilisant la distribution de Student avec 8 répétition contribué à un niveau de confiance de 95% avec la valeur tabulée de la distribution de Student $t_{a/2,7}$= 2.306.

4.2.2. Caractérisation du sol et de la résine liquide par Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie de transmission dans l'infrarouge moyen (IRFT) est une technique analytique utilisée pour identifier les composants chimiques d'un échantillon en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge par les molécules.

- **Principe de fonctionnement**

La source de lumière infrarouge émet un spectre de radiation infrarouge, qui couvre une gamme de nombres d'onde dans l'infrarouge moyen (4000 à 400 cm^{-1}). La lumière infrarouge passe à travers un interféromètre, de Michelson (Figure 79), qui divise le faisceau en deux.

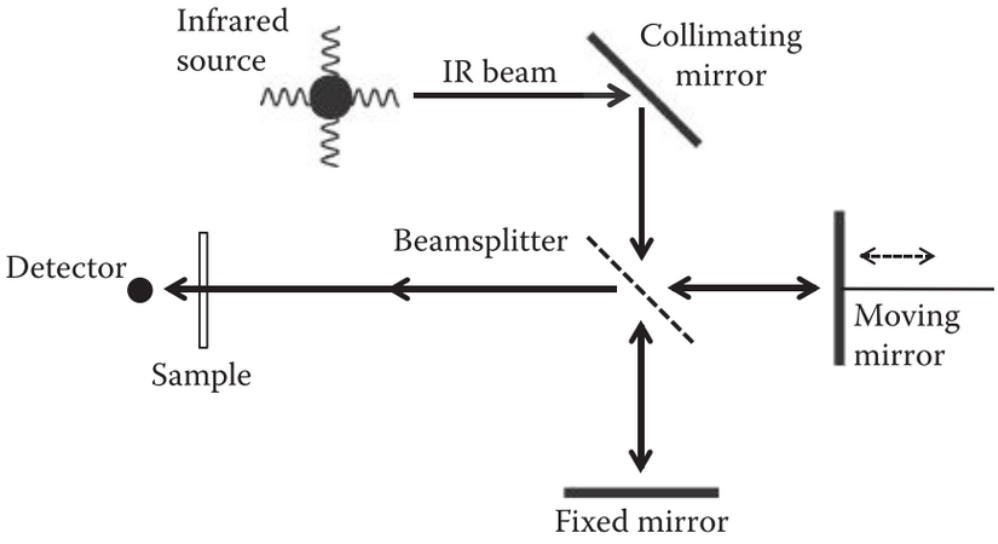


Figure 79 : Le diagramme d'interféromètre de Michelson (Smith, 2011).

Les faisceaux réfléchis sont recombinés pour créer des interférences. Le déplacement d'un miroir mobile dans l'interféromètre modifie les chemins optiques des faisceaux, générant un signal appelé interférogramme. Les molécules de l'échantillon absorbent des longueurs d'onde spécifiques de la lumière infrarouge, en fonction de leurs vibrations moléculaires.

La lumière infrarouge qui a traversé l'échantillon arrive sur un détecteur infrarouge, qui enregistre l'intensité de la lumière à différentes longueurs d'onde. Ce signal dépend des absorptions caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. Le signal enregistré, subit une transformation de Fourier pour obtenir un spectre d'absorption infrarouge. Ce spectre montre l'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'ondes. Les positions des bandes d'absorption sont caractéristiques des différents groupes fonctionnels présents dans l'échantillon, permettant d'identifier les composants chimiques.

- **Protocole expérimental**

Cette analyse a été réalisée sur le polymère en phase liquide. Des échantillons prélevés à différents temps ont été déposés sous forme de gouttes de solution sur des pastilles de KBr pour observer l'évolution de la copolymérisation et calculer le taux de conversion.

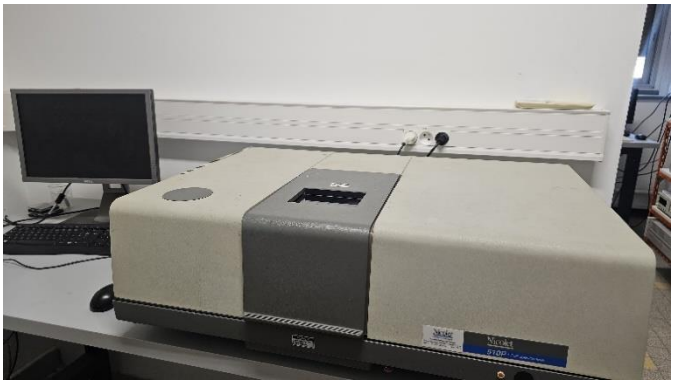


Figure 80 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), modèle Nicolet 510p

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRFT), modèle Nicolet 510p, disponible dans notre laboratoire (Figure 80). Sa gamme spectrale couvre de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 0.8 cm^{-1} .

- **Méthode de calcul du taux de conversion**

Le taux de conversion a été calculé pour étudier l'évolution de la polymérisation organique au cours du temps[13]. Le taux de conversion α d'une fonction organique à un temps t est exprimé par la relation suivante :

$$\boldsymbol{\alpha = 1 - \frac{C_t}{C_0}} \qquad \textbf{(13)}$$

C_t *et* C_0 représentent respectivement les concentrations au temps t et au temps t=0. Afin d'évaluer l'aptitude de la fonction organique à absorber le rayonnement infrarouge, une nouvelle mesure est introduite : l'absorbance, notée A. Cette absorbance est directement proportionnelle à la concentration molaire C selon la loi de Beer-Lambert :

$$\boldsymbol{A = \varepsilon . l . C} \qquad \textbf{(14)}$$

Où ε est le coefficient d'extinction molaire, exprimé en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$, et C c'est la concentration molaire en mol/L, et l ,est l'épaisseur traversée par le faisceau.

Le coefficient d'extinction molaire est une constante qui caractérise la capacité d'une molécule à absorber la lumière à une longueur d'onde spécifique. Il reste constant pour une substance donnée à une longueur d'onde spécifique parce qu'il dépend des propriétés intrinsèques de cette substance, telles que sa structure chimique et la nature des transitions électroniques ou vibratoires impliquées dans l'absorption de la lumière. Tant que la longueur d'onde et les conditions de mesure (comme la température et le solvant) restent inchangées, il ne varie pas.

En appliquant les relations (13) et (14) à l'étude de la polymérisation de la fonction vinyle, on peut exprimer α de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\alpha = 1 - \frac{\varepsilon_{pic\ \text{à étudier}} . l_t . C_{pic\ \text{à étudier}\ t}}{\varepsilon_{pic\ \text{à étudier}} . l_0 . C_{\text{v}\ pic\ \text{à étudier}\ 0}}} \qquad \textbf{(15)}$$

ε étant constant, l'équation (15) peut être simplifiée :

$$\boldsymbol{\alpha = 1 - \frac{A_{pic\ \text{à étudier}\ t} . l_t}{A_{pic\ \text{à étudier}\ 0} . l_0 .}} \qquad \textbf{(16)}$$

Pour éliminer le paramètre inconnu de l'épaisseur du film nous utilisons une bande d'absorption de référence qui correspond à un groupement qui reste inchangé pendant la polymérisation. Ainsi, nous obtenons les relations suivantes :

$$\boldsymbol{A_{ref_t} = \varepsilon_{ref} . l_t . C_{ref_t}}$$

$$\boldsymbol{A_{ref_0} = \varepsilon_{ref} . l_0 . C_{ref_0}} \qquad \textbf{(17)}$$

d'ou

$$\boldsymbol{\frac{A_{ref_t}}{A_{ref_0}} = \frac{l_t}{l_0}} \qquad \textbf{(18)}$$

La relation ***(13)*** devient:

$$\boldsymbol{\alpha = 1 - \frac{\left(A_{pic\ \text{à étudier}} / A_{Ref}\right) t}{\left(A_{pic\ \text{à étudier}} / A_{Ref}\right) 0}} \qquad \textbf{(19)}$$

Une distribution gaussienne (Figure 81) permet de modéliser les pics et calculer l'aire du pic par intégration.

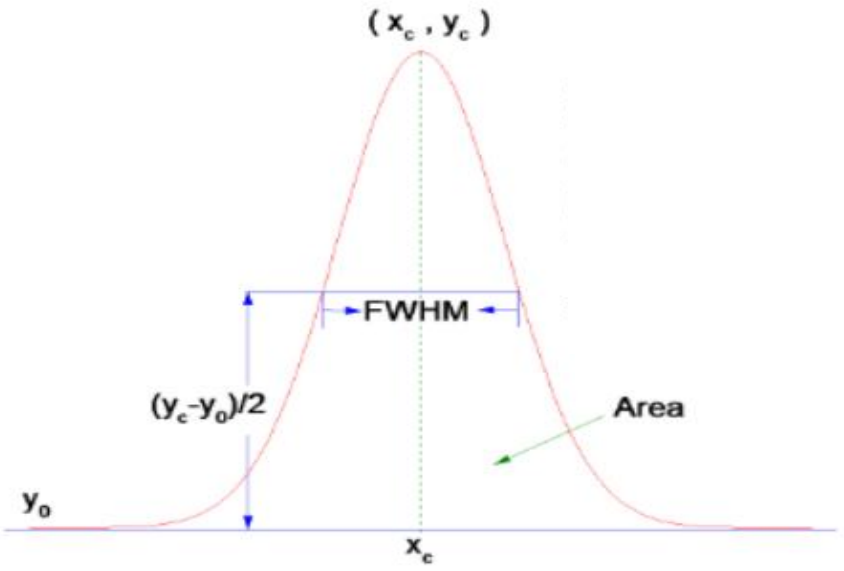


Figure 81 : Fonction gaussienne

Le logiciel Origin calcule l'aire sous chaque pic ajusté en intégrant la fonction gaussienne. La formule d'intégration pour une fonction gaussienne :

$$y = y_0 + \frac{Ae^{\frac{-4\ln(2)(x-x_c)^2}{w^2}}}{w\sqrt{\frac{\pi}{4\ln(2)}}} \quad \textbf{(20)}$$

Le logiciel ajuste une fonction gaussienne à chaque pic en utilisant des méthodes de régression non linéaire pour trouver les meilleurs paramètres A(aire), x_c (position du centre de pic), w (largeur du pic à mi-hauteur) et y_0 (ligne de base de la courbe il s'agit de la valeur minimal de y). Cette analyse consiste à trouver les paramètres d'ajustement qui minimisent la différence entre le modèle et les données observées. Pendant l'analyse de régression, Origin calcule une matrice de covariance, qui contient des informations sur les relations entre les paramètres estimés. Les éléments diagonaux de cette matrice représentent les variances des estimations des paramètres, tandis que les éléments hors-diagonale représentent leurs covariances. L'erreur standard pour chaque estimation de paramètre est obtenue en prenant la racine carrée de l'élément diagonal correspondant de la matrice de variance.

A partir des aires sous les pics, obtenues avec leur erreurs standard, on peut calculer le taux de conversion et l'incertitude sur le taux de conversion pour différents temps de réaction.

Prenons par exemple le spectre moyen infrarouge de la solution TBMA-MAPTMS à t_0 et t_4 (Figure 82 et Figure 83):

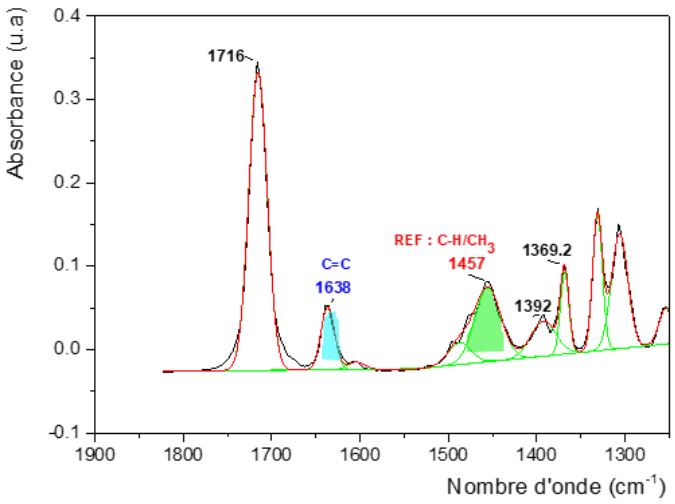


Figure 82 : le spectre moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA t_0

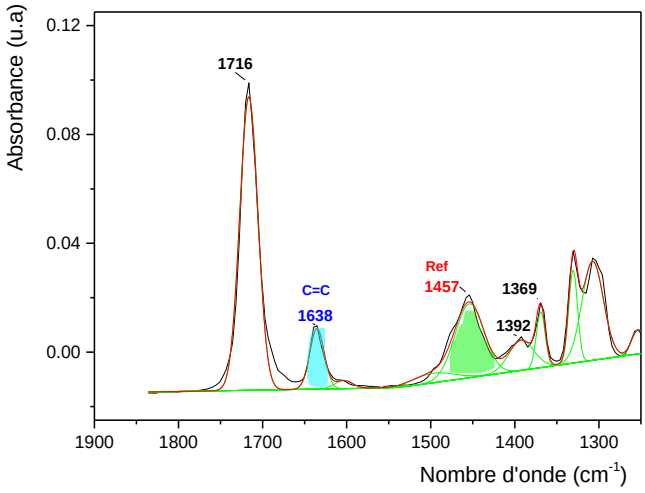


Figure 83 : le spectre moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA t_4

Pour suivre la copolymérisation organique, la bande à étudier est la bande caractéristique de la vibration d'allongement de la liaison vinyle C=C (1638 cm^{-1}) vue que cette liaison va se rompre en se transformant en un simple liaison C-C lors du polymérisation. La bande de la liaison C-H de bande de la déformation asymétrique de CH_3 situe à 1457 cm^{-1} est prise comme référence pour le calcul du taux de conversion car ce groupement est stable au cours de la réaction. Il ne change ni en position ni en intensité.

a)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	3.59	3.278	0.781
Pic 2 (C=C)	1638	0.68	1.449	0.114

b)t_4	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	1.165	0.155
Pic 2 (C=C)	1638	0	0.473	0.084

Tableau 7 : valeurs d'intégration des pics obtenues par le logiciel Origin : a) t_0 , b)t_4

En appliquant les valeurs rassemblées dans le Tableau 7 dans l'équation 19 on obtient la relation 21 :

$$a = 1 - \frac{(A_{1638}/A_{1454})t4}{(A_{1638}/A_{1454})t0} \qquad (21)$$

$$a = 1 - \frac{0.406}{0.440} = 0.0815 = 8.15\% \qquad (22)$$

L'incertitude sur le taux de conversion est calculée en utilisant les erreurs standard fournies par le logiciel et en utilisant la méthode de propagation des incertitudes suivant :

$$\mu a = \sqrt{(\frac{\delta a}{\delta Apic_t})^2 \mu Apic_t^{\,2} + (\frac{\delta a}{\delta Aref_{t0}})^2 \mu Aref_{t0}^{\,2} + (\frac{\delta a}{\delta Apic_{t0}})^2 \mu Apic_{t0}^{\,2} + (\frac{\delta a}{\delta Aref_t})^2 \mu Aref_t^{\,2}} \qquad (23)$$

$$\mu a = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + d^2} \qquad (24)$$

Avec a,b,c,d sont les dérivées partielles de a par rapport à $A_{pic\ t0}$, $A_{pic\ t}$, $A_{Ref\ t0}$, $A_{ref\ t}$:

a. ***Par rapport $Apic_t$:***

$$\frac{\delta a}{\delta Apic_t} = -\frac{Aref_{t0}}{Apic_{t0}.Aref_t} \qquad (25)$$

b. ***Par rapport $Aref_{t0}$:***

$$\frac{\delta a}{\delta Aref_{t0}} = -\frac{Apic_t}{Apic_{t0}.Aref_t} \qquad (26)$$

c. ***Par rapport $Apic_{t0}$:***

$$\frac{\delta a}{\delta Apic_{t0}} = \frac{Apic_t . Aref_{t0}}{Apic_{t0}^{\ 2} . Aref_t} \qquad (27)$$

d. Par rapport $Aref_t$:

$$\frac{\delta a}{\delta Aref_t} = \frac{Apic_t . Aref_{t0}}{Apic_{t0} . Aref_t^{\ 2}} \qquad (28)$$

En appliquant cette formule sur les valeurs obtenues à t_0 et t_4, on obtient les résultats du Tableau 8:

Dérivées partielles. μ	**Valeurs**	**(Valeurs)^2**
$-\frac{Aref_{t0}}{Apic_{t0} . Aref_t} \mu\, Apic_t$	**0.163**	**0.03**
$-\frac{Apic_t}{Apic_{t0} . Aref_t} \mu\, Aref_{t0}$	**0.219**	**0.05**
$\frac{Apic_t . Aref_{t0}}{Apic_{t0}^{\ 2} . Aref_t} \mu\, Apic_{t0}$	**0.07**	**0.01**
$\frac{Apic_t . Aref_{t0}}{Apic_{t0} . Aref_t^{\ 2}} \mu\, Aref_t$	**0.122**	**0.02**

Tableau 8 : Valeurs des dérivées partielles obtenues avec les valeurs du tableau 7

$$\mu a = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + d^2} = \sqrt{0.03 + 0.05 + 0.01 + 0.02} = 0.308 \quad (29)$$

$$\frac{\mu a}{a} = \frac{0.308}{0.0815} = 3.779 \qquad (30)$$

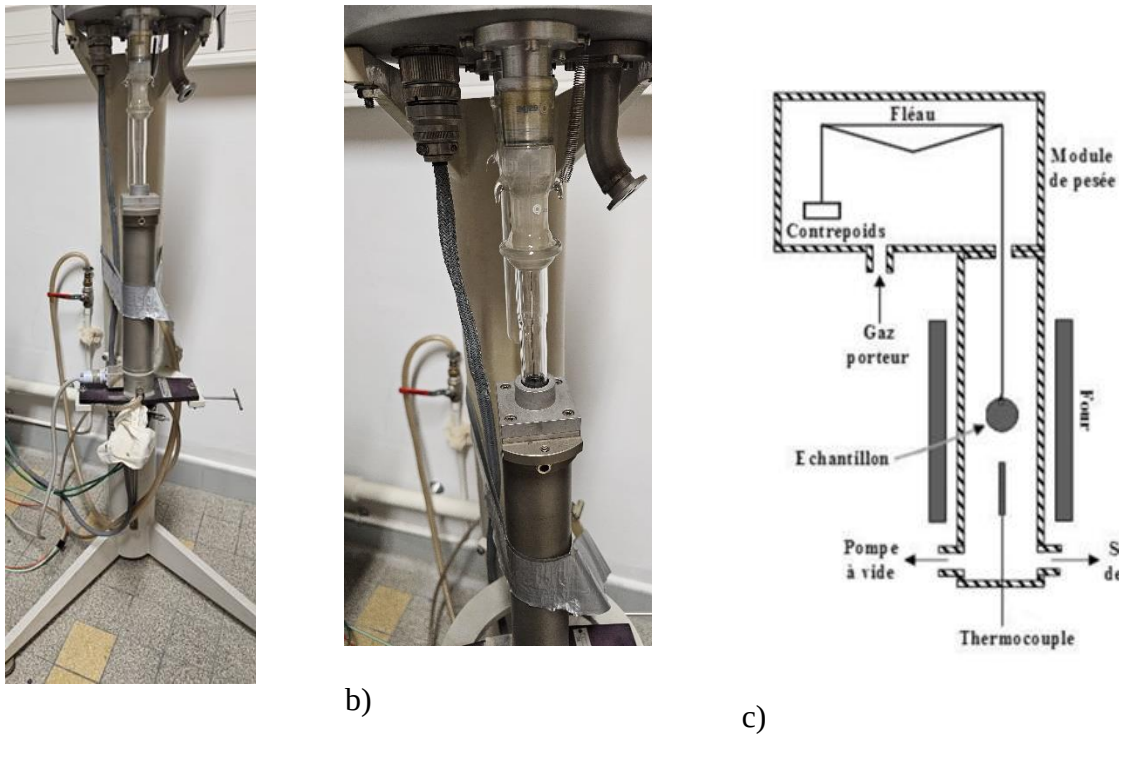
En appliquant cette méthode de propagation des incertitudes, nous avons obtenu une incertitude relative supérieure à 100%, ce qui indique généralement que la mesure est peu fiable. Cela peut suggérer une surestimation de l'incertitude, sans nécessairement affecter la valeur calculée du taux de conversion. Pour cette raison, nous avons choisi de présenter les résultats obtenus pour chaque prélèvement de manière à illustrer la dispersion des points et à mieux comprendre la tendance générale du graphe du taux de conversion dans le chapitre suivant. (à noter que les calculs d'incertitude sont détaillés en annexe).

4.2.3. Caractérisation des propriétés thermiques de la résine

Pour étudier la température de réaction de déprotection des groupements fonctionnels avant et après ajout de photogénérateur, une étude thermique de TBMA-MAPTMS 2:1, a été effectuée par ATG SETARAM type 4325 (Figure 84).

- **Principe de fonctionnement de l'analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique utilisée pour mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.



a) b) c)

Figure 84 : a)b) Machine ATG Setaram type 4325,c) Schéma du montage utilisé en ATG avec balance

Le système illustré (Figure 84.c) représente l'appareil de thermogravimétrie (ATG) utilisé, pour analyser la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon est placé dans un four, où il est soumis à une montée en température contrôlée et précise. Pendant ce processus, un module de pesée suspendu à un fléau mesure continuellement la masse de l'échantillon. Le fléau, équilibré par un contrepoids, assure une détection précise des moindres variations de masse typiquement de l'ordre de 0,1 à 1 µg. Un thermocouple est intégré pour mesurer la température exacte au niveau de l'échantillon, garantissant ainsi une

corrélation précise entre la température et les changements de masse avec une résolution de 0,1 µg.

- **Protocole expérimental**

Deux couches ont été déposées par spin-coating sur des substrats et ont subi un traitement thermique à 65 °C pendant 4 minutes. Une seule a été insolée par UV pendant 1 min. Elles sont ensuite grattées pour récupérer la poudre. Après avoir taré le creuset, 30 mg de poudre est placée dans le creuset. Celui-ci est entouré par un four et une balance Setaram (Figure 84 a,b). Le four chauffe l'échantillon selon un programme de température prédéterminé entre 20 °C et 450°C avec une montée de 5°C par minutes. La balance mesure en continu la masse de l'échantillon pendant l'expérience. Elle a une haute précision, capable de détecter de faibles variations de masse dues à la perte de composés volatils ou à la décomposition de l'échantillon. Les données de masse en fonction de la température sont analysées pour déterminer les températures caractéristiques de décomposition.

4.2.4. Caractérisation géométrique des microstructures par microscope numérique

Un microscope optique Keyence VHX7000 (Figure 85) a été utilisé pour mesurer les épaisseurs des films obtenus et vérifier l'homogénéité du dépôt.



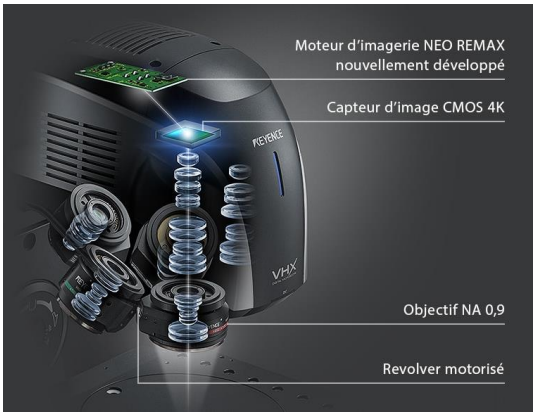




Figure 85 : Le microscope numérique Keyence VHX7000

Ce microscope numérique est équipé de plusieurs objectifs zoom offrant la possibilité de varier le grossissement avec un unique objectif. Le VHX-7000 couvre une plage de grossissement de allant de x20 à x6000, sans nécessiter d'intervention manuelle, grâce à ses quatre objectifs automatiquement sélectionnés. Le statif du VHX-7000 est inclinable, permettant ainsi d'orienter la tête optique par rapport à la surface de la pièce à examiner, ce qui facilite l'observation sous tous les angles. La tête optique est équipée d'un capteur CMOS (Figure 85) et d'une combinaison de modules formés par des blocs de lentilles prémontées, combinées par groupes de trois pour former des familles de grossissement.

- **Protocole expérimental**

Pour mesurer l'épaisseur de la résine déposée sur un substrat en verre borosilicaté, une série de cinq mises au point automatiques a été effectuée avec une résolution de x1000 sur des zones recouvertes par le film de résine. Simultanément, cinq autres mises au point ont été réalisées sur des zones dépourvues de film, c'est-à-dire directement sur le substrat en verre. Cette approche permet de comparer les différences de hauteur entre les zones avec et sans film, ce qui correspond à l'épaisseur de la résine. Le microscope optique utilisé est capable de mesurer avec une résolution en z allant jusqu'à 0,1 µm.

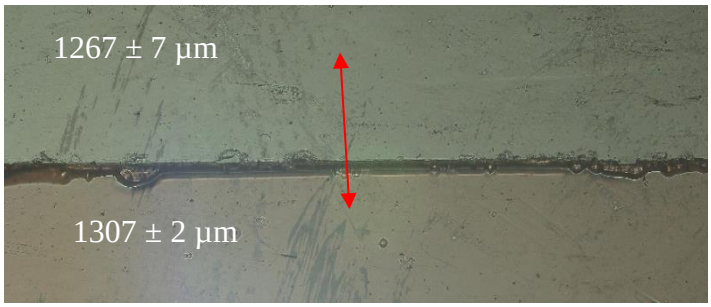


Figure 86 : Photo de dépôt par un microscope optique Keyence VHX7000 avec une résolution x1000.

Après avoir effectué ces mesures, la moyenne des épaisseurs mesurées sur les cinq points testés a été calculée pour obtenir une estimation représentative de l'épaisseur du film sur l'ensemble de la surface du substrat. L'incertitude associée à cette moyenne a également été calculée, prenant en compte les variations observées entre les différentes mesures. Le résultat final montre que l'épaisseur moyenne de la résine est de 40 µm, avec une incertitude de ± 7 µm. Ces

données sont illustrées par la Figure 86 qui présente visuellement les mesures effectuées et met en évidence la précision obtenue grâce à cette méthode de microscopie numérique.

4.3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons détaillé l'ensemble des produits chimiques utilisés dans cette étude, ainsi que les méthodes de synthèse, de mise en forme et de caractérisation employées. Les précurseurs principaux, tels que le TBMA et le MAPTMS, ainsi que les solvants, catalyseurs et photoinitiateurs (PAG), ont été présentés. Les techniques de caractérisation structurale, notamment la spectroscopie dans l'infrarouge moyen (400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) et la spectroscopie RMN (^{29}Si, ^{13}C et ^{1}H), ont joué un rôle crucial dans le suivi cinétique des réactions. Enfin, les méthodes de mise en forme et de caractérisation des microstructures ont été décrites. Ces techniques seront utilisées dans le chapitre suivant pour présenter et analyser les résultats obtenus.

Reference

1. Fouassier, Jean & Lalevée, Jacques. (2012). Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency. 10.1002/9783527648245.
2. Speedcure photo initiator and uvicure cationic resins www.arkema.com
3. Mohamed Oubaha, Elaboration de systèmes photoniques à partir de matériaux hybrides organiques et inorganiques préparés par voie sol-gel, 2003, Doctorat Université de Montpellier II
4. Mercier, Jean Pierre, and Ernest Maréchal. *Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations*. Vol. 13. EPFL Press, 1996.
5. Mancardi, D. (2018). Synthèse de monomères et copolymères méthacryliques à fonctions complexantes : suivi de Synthèse de monomères et copolymères méthacryliques silanes utilisés dans les peintures antifouling. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752437
6. Brosse, J-C., et al. "Hydroxyl-terminated polymers obtained by free radical polymerization—Synthesis, characterization, and applications." *Catalytical and radical polymerization* (1987): 167-223.
7. Madruga, Enrique López, and Marta Fernández-García. "A kinetic study of free-radical copolymerization of butyl acrylate with methyl methacrylate in solution." *Macromolecular Chemistry and Physics* 197.11 (1996): 3743-3755.
8. Liu, Jui-Hsiang, Seng-Hei Lin, and Jen-Chieh Shih. "Preparation and characterization of photoreactive copolymers containing curable pendants for positive photoresist." *Journal of applied polymer science* 80.3 (2001): 328-333.
9. R.D. Allen, I.Y. Wan, G.M. Wallraf, R.A. Dipietero, D.C. Hofer, R.R. Kunz, Rwsolution and etch resistance of a family of 193nm positive resist, Journal of Photopolymer Science and Technology, 1995, Volume 8, Issue 4, Pages 623-626, Released on J-STAGE August 04, 2006.
10. D. Meyerhofer, "Characteristics of resist films produced by spinning," Journal of Applied Physics, vol. 49, no. 7, pp. 3993–3997, 1978.
11. Hamulić, D., Rodič, P., Poberžnik, M., Jereb, M., Kovač, J., & Milošev, I. (2020). The effect of the methyl and ethyl group of the acrylate precursor in hybrid silane coatings used for corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6. Coatings, 10(2). https://doi.org/10.3390/coatings10020172
12. Rodič, P., Korošec, R. C., Kapun, B., Mertelj, A., & Milošev, I. (2020). Acrylate-based hybrid sol-gel coating for corrosion protection of AA7075-t6 in aircraft applications: The effect of copolymerization time. Polymers, 12(4). https://doi.org/10.3390/POLYM12040948
13. Bera, O., Radičević, R., Stoiljković, D. *et al.* A new approach for the kinetic modeling of free radical bulk polymerization of styrene. *Polym J* **43**, 826–831 (2011). https://doi.org/10.1038/pj.2011.76

Chapter 5: Résultats

5.1 INTRODUCTION

L'objectif principal de notre recherche est de synthétiser une nouvelle résine chimiquement amplifiée de type hybride classe II, fonctionnant en tonalité positive pour la microstructuration, et pouvant être appliquée en couches d'environ 50 µm d'épaisseur. Ce chapitre détaillera les étapes clés de la synthèse et son suivi à chaque étape du processus. Après avoir examiné la création et la caractérisation de la résine hybride, nous aborderons le choix du photogénérateur d'acide (PAG) pour valider la capacité de cette résine hybride à se comporter comme une résine en tonalité positive.

5.2 SOLUTION PROPOSEE ISSUE DE L'ANALYSE DE LA BIBLIOGRAPHIE

Le chapitre consacré à l'état de l'art montre plusieurs travaux dédiés à la synthèse d'une résine positive amplifiée utilisant un polymère commercial, le poly(acide amique) (PAA), combinée avec un inhibiteur de dissolution (DI) tel que le 1,3,5-tris[(2-vinyloxy)ethoxy]benzène (TVEB) et le 4-vinyléther-phényltriéthoxysilane (VEPTES).

Ils ont utilisé comme PAG le (5-propylsulfonyloxyimino-5H-thiophen-2-ylidene) 2(methylphenyl)acétonitrile (PTMA), sensible aux UV à 365 nm. Cependant, ce système n'a pu produire des couches qui dépasse 3 µm d'épaisseur, insuffisantes pour des applications de microstructuration dédiées à la microfluidique. Les auteurs ont également a rencontré des problèmes de réactivité liés à la complexité du système, en raison de réactions concurrentes catalysées par l'acide. L'utilisation de résines transparentes à base de polyméthacrylate de méthyle, qui subissent une scission de la chaîne principale sous irradiation UV profonde, n'a pas non plus été concluante en raison de leur faible sensibilité.

Par ailleurs, les tentatives d'utiliser la résine novolak/diazoquinone (DNQ) se sont révélées infructueuses en raison de sa sensibilité insuffisante et de problèmes de résolution. La résine novolak absorbe fortement à 250 nm, tandis que le DNQ, un composé qui s'éclaircit sous irradiation UV proche, limite la pénétration de la lumière dans la surface du film, ce qui empêche l'obtention de couches épaisses.

Afin de surmonter les limitations précédemment identifiées, je me suis orientée vers les résines chimiquement amplifiées basées sur la réaction de déprotection qui est une réaction de

catalyse. Ce choix devrait permettre de créer des films épais, essentiels pour les applications en microfluidique, tout en offrant une bonne résolution pour la microstructuration, comparativement aux autres systèmes cités.

Les mécanismes de déprotection les plus couramment utilisés dans les systèmes à amplification chimique (CA) impliquent la libération de groupes tert-butoxycarbonyle (TBOC) ou d'ester tert-butylique (TBE), générant respectivement un alcool ou un acide carboxylique. Les résines organiques à base de TBE sont particulièrement recommandées pour les applications à tonalité positive, car elles nécessitent seulement la déprotection de moins de 35% des groupes polaires pour devenir solubles dans une base aqueuse, contrairement aux résines TBOC qui exigent une conversion supérieure à 90 %. C'est pourquoi j'ai choisi le Tert Butyle méthacrylate TBMA (à base de TBE) comme précurseur fondateur de mon système.

Cependant, l'utilisation du TBMA seul présente plusieurs limitations notamment une très faible adhérence sur verre et silicium ainsi qu'une résistance mécanique incompatible avec certaines applications. Pour résoudre ces problèmes, nous avons décidé de le polymériser avec un autre précurseur méthacrylate hybride : le MAPTMS. Ce précurseur contient un groupe organique polymérisable (C=CH2), capable de se lier au TBMA. Il est supposé renforcer la résistance mécanique et chimique du dépôt grâce à la présence de groupements siloxanes. Il devrait également favoriser l'adhérence sur des substrats de verre ou de silicium par la présence de groupes silanol (Si-OH). La synthèse de cette nouvelle résine hybride se déroule en deux phases distinctes :

- La synthèse du réseau inorganique par voie sol-gel qui utilise le précurseur hybride : MAPTMS (Figure 87).

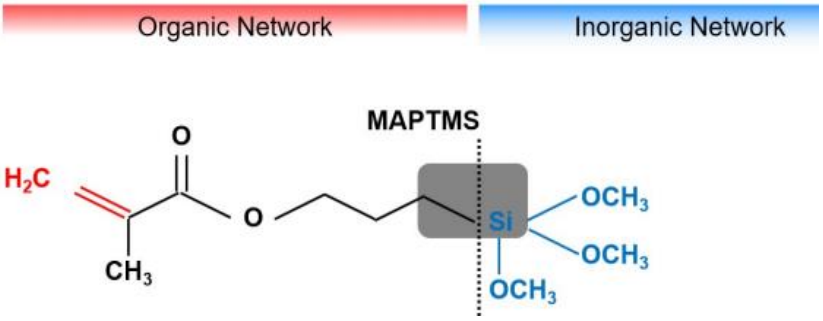


Figure 87 : Molécule du MAPTMS

Ce précurseur a la capacité de générer, par hydrolyse et polycondensation, un réseau inorganique tridimensionnel (Figure 88) initié par les entités Si-$(OCH_3)_3$.

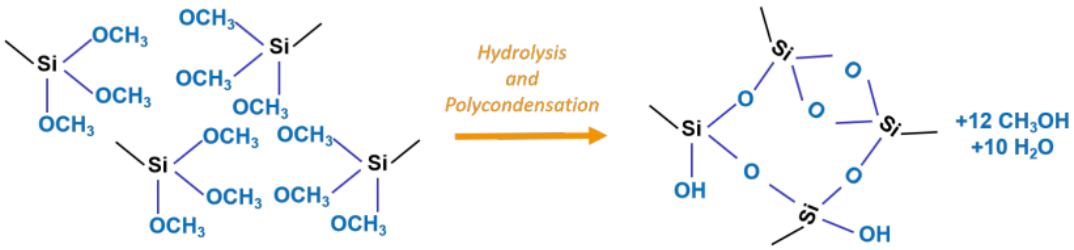


Figure 88 : Représentation schématique de l'hydrolyse et de la polycondensation du MAPTMS.

- La polymérisation organique entre le MAPTMS hydrolysé et le monomère organique TBMA (Figure 89) par leurs groupements méthacrylates.

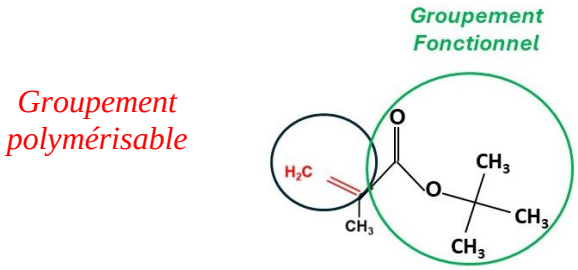


Figure 89 : Molécule de TBMA

Il en résulte la formulation d'un matériau hybride de classe II, MAPTMS-TBMA, avec d'une part la liaison fonctionnelle Tert Butyle et d'autre part, une partie inorganique qui, une fois les réactions sol-gel lancées, contient des groupements silanols et des liaisons siloxanes. (Figure 90).

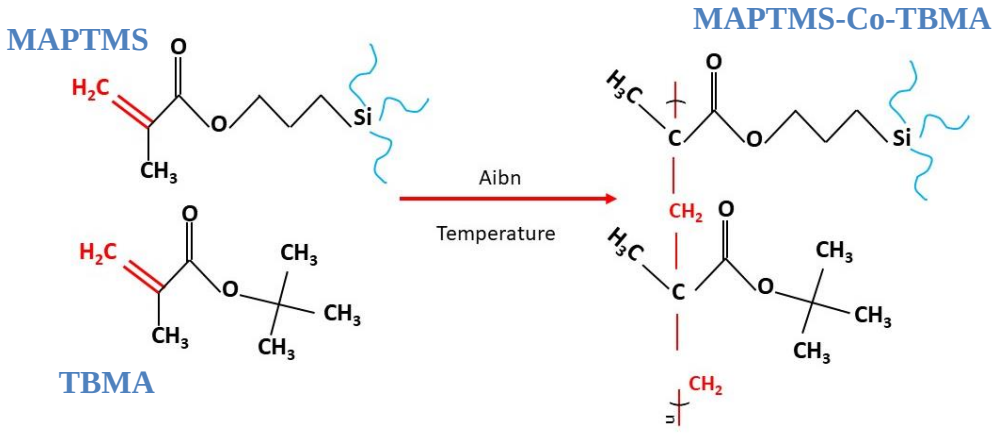


Figure 90 : Structure chimique du MAPTMS hydrolysé -TBMA

L'optimisation de la cinétique des réactions organiques et inorganiques est essentielle pour garantir l'homogénéité des matériaux finaux et pour minimiser ou prévenir la séparation des phases. Si la polymérisation inorganique se déroule trop rapidement par rapport à la polymérisation organique, une structure inorganique "figée" se forme, ce qui empêche la polymérisation radicalaire des chaînes méthacrylates. Inversement, une polymérisation organique plus rapide que l'hydrolyse et la condensation inorganique peut également figer la structure, laissant de nombreux groupes Si–OR ou Si–OH non réagis, ce qui conduit à un matériau non homogène également. Il est donc essentiel d'optimiser et de synchroniser soigneusement la cinétique de ces deux réactions pour s'assurer du bénéfices des propriétés fonctionnelles des parties organiques et inorganiques.

Quelques essais préliminaires nous ont montré que pour contrôler la teneur en groupements silanol et siloxanes dans le copolymère, il était nécessaire de préhydrolyser le MAPTMS avant d'initier la réaction de copolymérisation avec le TBMA. C'est donc cette stratégie de synthèse qui a été choisie.

5.3 ETUDE DE L'HYDROLYSE DU MAPTMS

Le procédé sol-gel est généralement beaucoup plus lent qu'une polymérisation radicalaire libre, bien que sa cinétique puisse être significativement modulée par divers paramètres, tels que la quantité d'eau ainsi que le type et la concentration du catalyseur utilisé. Dans notre cas, il est important de contrôler la formation du sol.

L'hydrolyse du MAPTMS est effectuée en sous-stœchiométrie d'eau par rapport aux fonctions triméthoxysilanes, avec un ratio $H_2O/Si\text{-}(OCH_3)$ de ¾, et à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 10^{-2} N, pour favoriser l'hydrolyse par rapport à la condensation. La bibliographie montre la persistance des groupements OH après 4 jours de vieillissement et l'apparition de structure T_3 seulement après 6 jours. Ce point est crucial pour notre synthèse, car nous cherchons à préserver des liaisons Si-OH pour s'assurer de l'adhérence de la résine, tout en limitant la formation de liaisons triplement condensées qui pourraient amener la gélification du sol.

La synthèse est effectuée et consiste à intégrer goutte à goutte et sous agitation (450 rpm) la solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Etant donnée l'immiscibilité du MAPTMS et de l'eau, l'hydrolyse est réalisée dans des conditions dites hétérogènes. Après 20 minutes d'agitation, la production de méthanol CH_3OH issue de l'hydrolyse devient suffisante pour rendre toutes les espèces présentes miscibles.

Afin de décider à quel moment le sol de MAPTMS est le plus approprié pour être polymérisé avec le TBMA, un suivi de l'évolution de l'hydrolyse a été réalisée par spectroscopie ^{29}Si RMN. L'idée est de suivre la formation des Si-OH et des Si-O-Si au cours du temps afin d'avoir le plus d'entités hydrolysés tout en ayant le moins de condensation possible et des oligomères de quelques unités seulement afin de tendre vers un polymère de type aléatoire.

Commençons par analyser le MAPTMS pur par ^{29}Si RMN. La Figure 91 présente le spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS au temps t_0, c'est-à-dire pur.

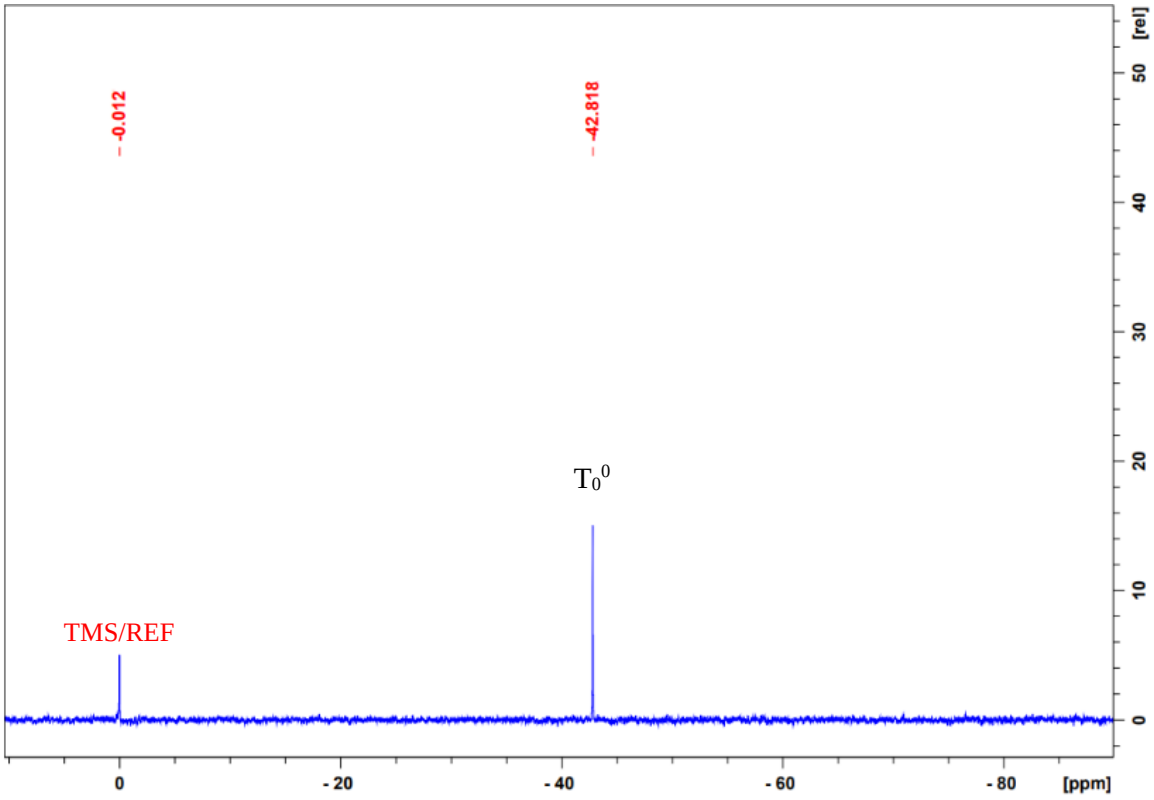


Figure 91 : Spectre ^{29}Si RMN du MAPTMS pur.

Le spectre montre un pic unique noté T_0^0 à -42,818 ppm. L'absence d'autre pic est caractéristique d'un précurseur pur n'ayant jamais été en contact avec des molécules d'eau. Ensuite, l'étude a été effectuée pour 4 durée d'hydrolyse : t_{28min}, t_{60min}, t_{120min} et t_{180min} . Le premier prélèvement effectué au temps t=28min a été choisi après que le milieu soit devenu homogène (après environ 20 min). La Figure 92 présente le spectre ^{29}Si RMN pour ce temps d'hydrolyse. Il met en évidence l'existence de 3 massifs.

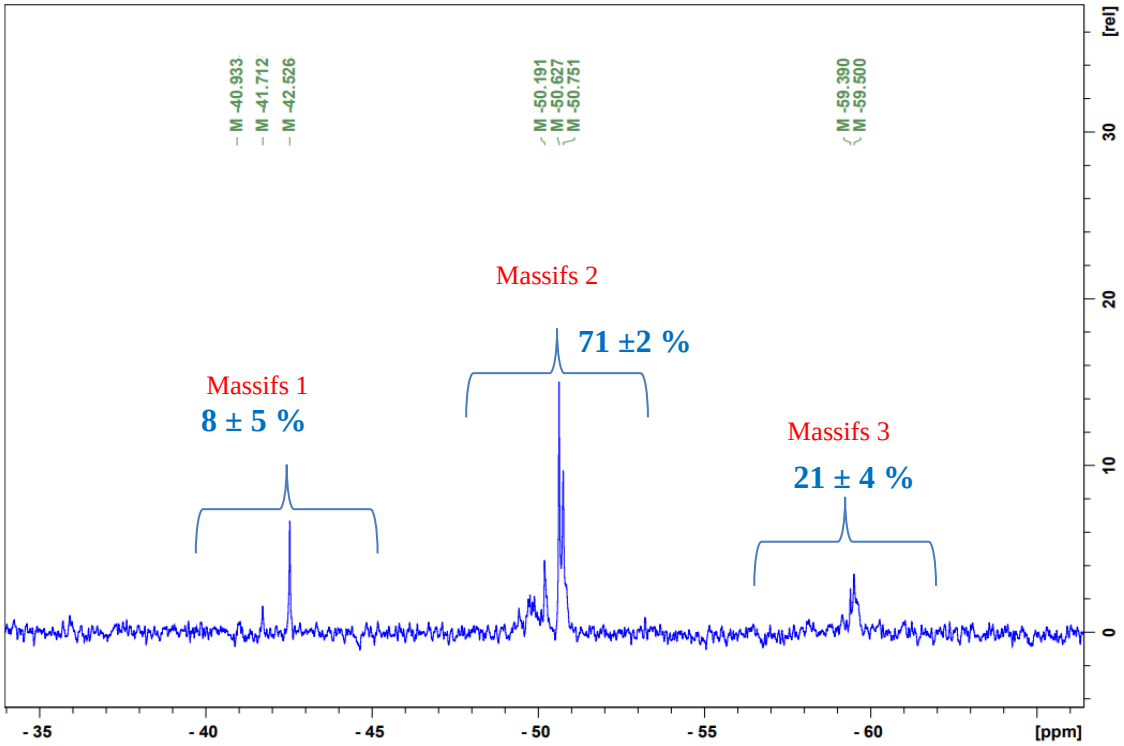


Figure 92 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 28 min d'hydrolyse.

Le premier massif est attribué aux espèces de types T_0^j. Il correspond à l'hydrolyse du MAPTMS et s'étend sur une plage de -40 ppm à -43 ppm. Ces différentes espèces sont assignées de la façon suivante : $RSi(OMe)_3$ (T_0^0), $RSi(OMe)_2(OH)$ (T_0^1), $RSi(OMe)\text{-}(OH)_2$ (T_0^2), indiquant le degré de substitution des groupes méthoxy par des hydroxyles.

Même si un léger décalage existe par rapport à l'attendu, le pic à -42,526 ppm correspond au précurseur non hydrolysé et donc aux espèces T_0^0. Dans ces conditions, les autres pics sont attribuables aux espèces T_0^1 et T_0^2 avec un décalage respectif d'environ -0.8 µm vers les champs faibles en accord avec la littérature. L'absence d'espèce de type T_0^3 est à souligner.

Le deuxième massif, situé vers -50 ppm correspond aux espèces de type T_1^j et fait apparaitre 3 pics pouvant être attribués aux espèces $RSi(OMe)_2\text{-}O\text{-}Si$ (T_1^0), $RSi(OMe)(OH)\text{-}O\text{-}Si$ (T_1^1), et $RSi(OH)_2\text{-}O\text{-}Si$ (T_1^2). Ces espèces correspondent à une unique étape de condensation amenant la présence de dimères inorganiques.

Enfin, un 3ème massif situé vers -59 ppm correspond aux espèces de type T_2^j, qui ont subi deux étapes de condensation : $RSi(OMe)\text{-}(O\text{-}Si)_2$ (T_2^0), $RSi(OH)\text{-}(O\text{-}Si)_2$ (T_2^1). Un seul pic étant vraiment visible, il est impossible de différencier les espèces.

Le spectre à 28min ne montre pas l'existence d'espèces de type T_3^j qui auraient dû se situer vers -67 ppm.

L'analyse de la proportion des espèces regroupées au sein de chaque massif, amènent plusieurs conclusions. Bien qu'étant en catalyse acide et en sous stœchiométrie d'eau, la présence majoritaire dans le 1er massif d'espèces T_0^0 indique d'une part qu'il reste encore du MAPTMS non hydrolysé et d'autre part que la première hydrolyse est suivie d'une première condensation. Cela entraine la présence de dimères T_1 dont la proportion est largement majoritaires avec 71%. Les oligomères de type T_2 apparaissent dès 28min de synthèse à hauteur de 21%. Ce résultat est en désaccord avec la littérature sur laquelle nous avons basé notre choix de synthèse. Cet écart peut provenir du fait que le précurseur utilisé n'est pas du même fournisseur. Bien que le spectre RMN montre sa pureté, on sait que les impuretés résiduelles et des stabilisants peuvent influencer les réactions de façon non négligeable.

Les Figure 93, Figure 94 et Figure 95 montrent les spectres ^{29}Si RMN après respectivement 60, 120, et 180 min d'hydrolyse.

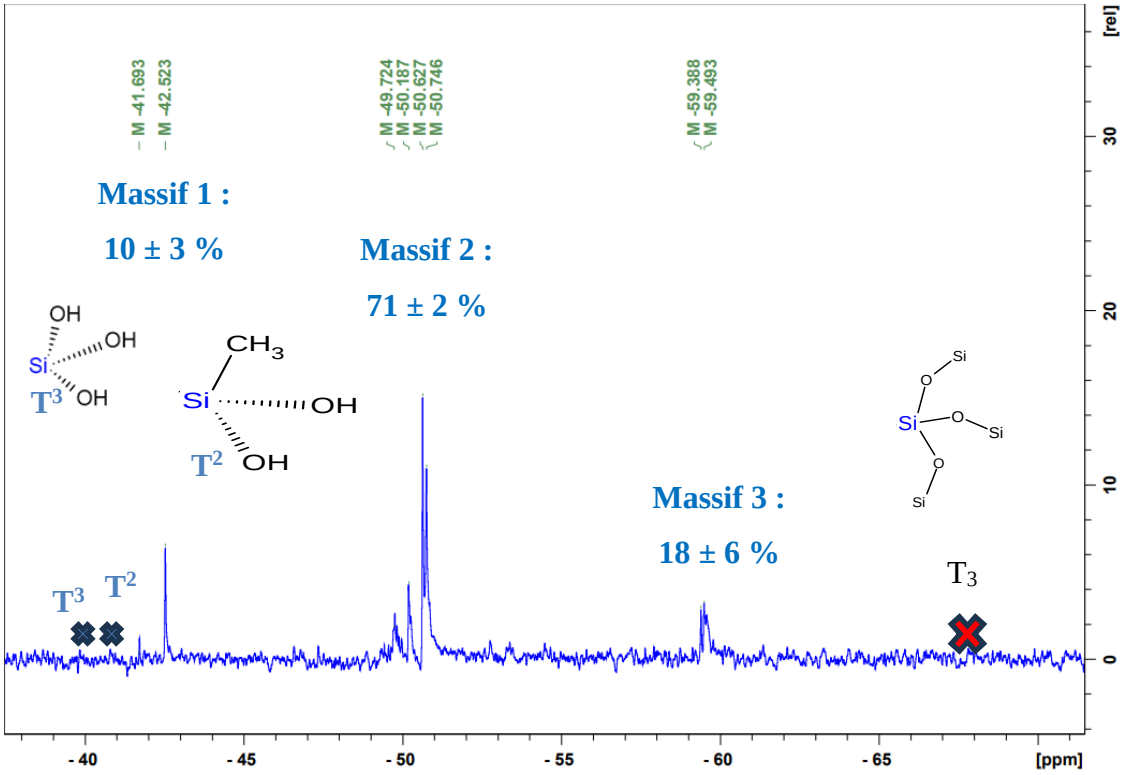


Figure 93 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 60 min d'hydrolyse.

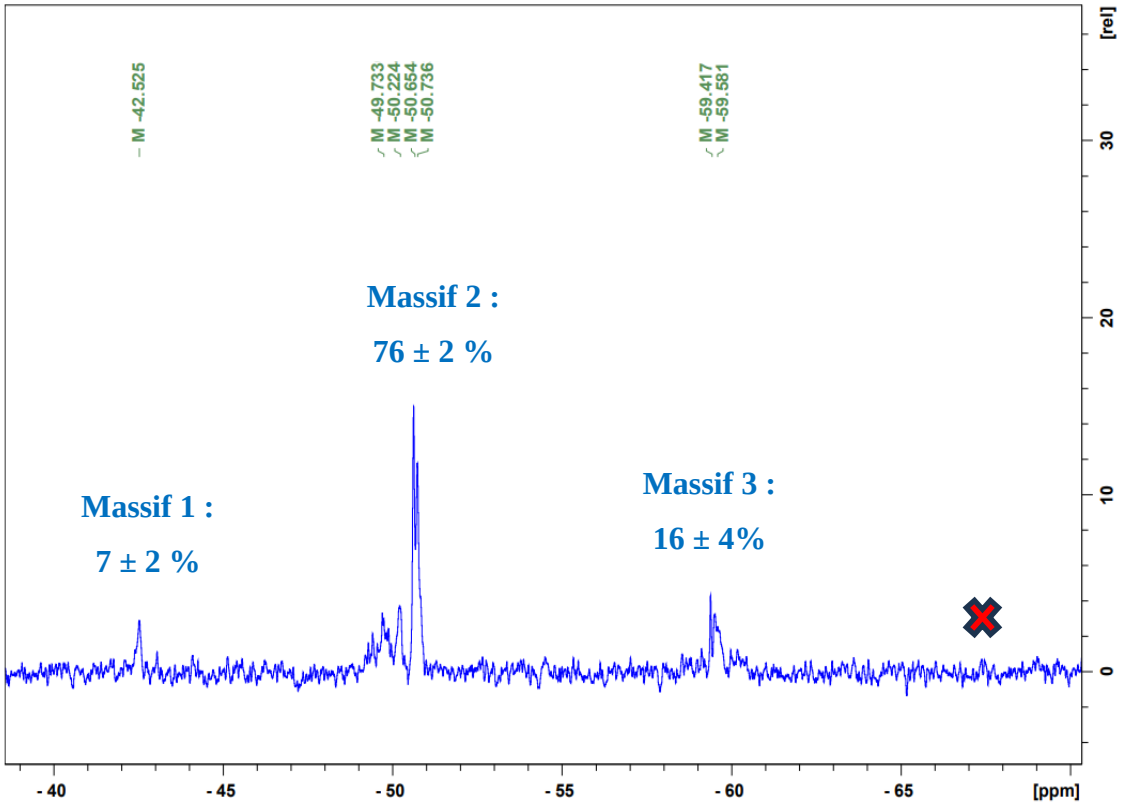


Figure 94 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 120 min d'hydrolyse.

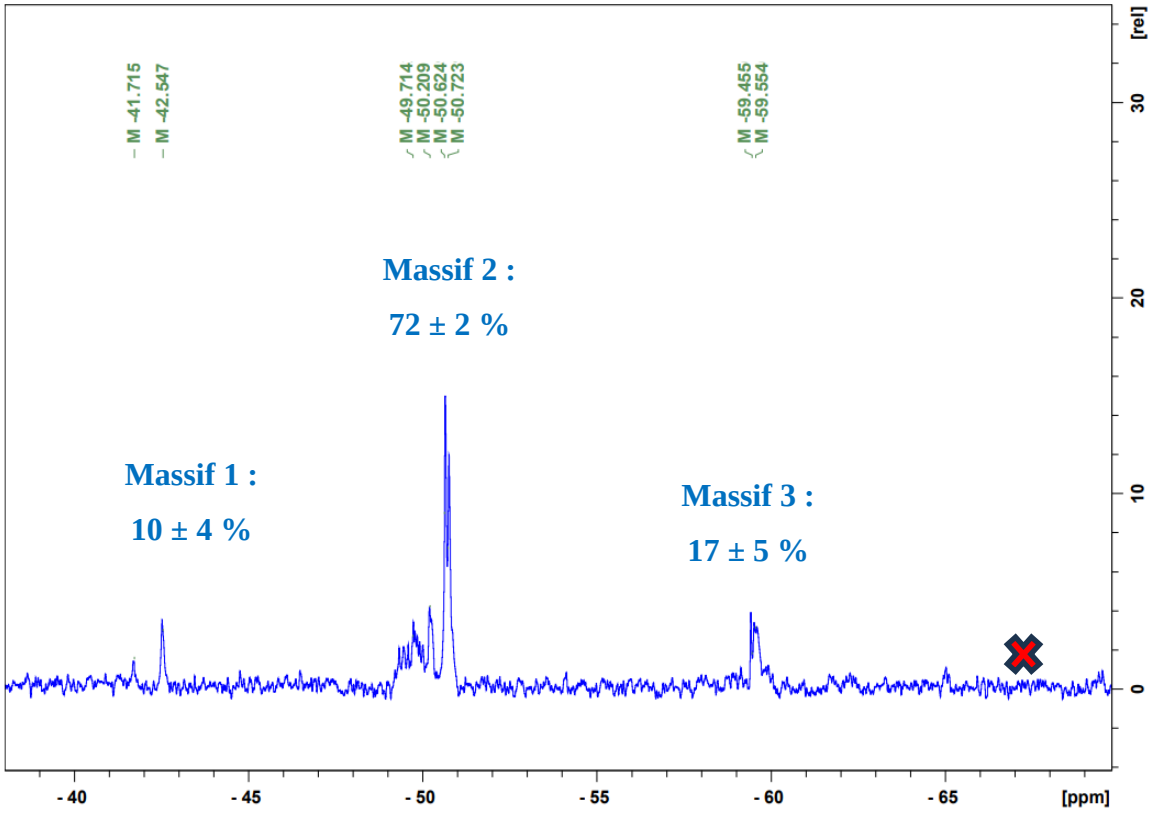


Figure 95 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS après 180 min d'hydrolyse.

Le spectre après 60 min (Figure 93) se différencie du précèdent par la disparition du pic T_0^2 et avec une diminution du T_0^1. Même si ce n'est pas visible sur les autres massifs, cela montre que de nouveaux oligomères se sont formés. Aucune espèce de type T_3^0 n'apparait.

Les spectres pour 120 et 180 min sont identiques (Figure 94 et Figure 95). Par rapport à celui à 60 min (Figure 93), la seule différence réside dans la disparition des espèces T_0^1 et la présence résiduelle d'espèces T_0^0, (le précurseur non hydrolysé, en moindre quantité).

En comparant l'évolution des pourcentages des massifs au cours du temps, on observe que, compte tenu des incertitudes, ces pourcentages restent relativement constants (Massif 1 (8%), Massif 2 (71%), Massif 3 (16%)), ce qui suggère que la réactivité du MAPTMS est rapide au début mais ralentit progressivement, atteignant un plateau après environ 3 heures d'agitation comme le montre la Figure 96 :

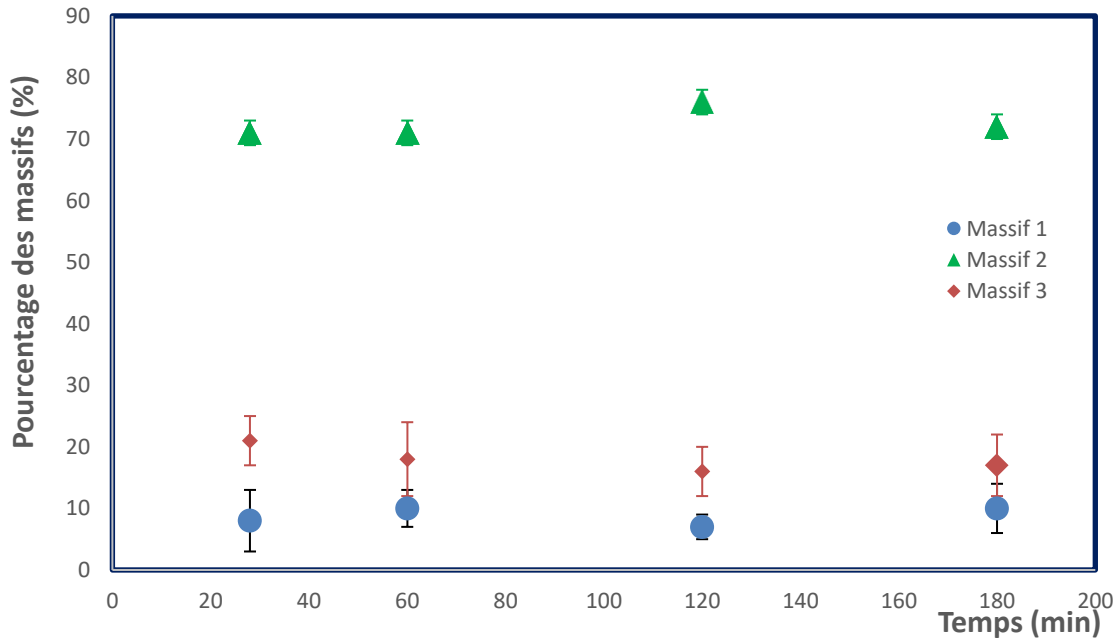


Figure 96 : Evolution des % de massifs en fonction de temps

Ce comportement est cohérent avec une cinétique de réaction d'hydrolyse rapide au début sous l'effet de la catalyse acide, suivie d'une stabilisation liée à une réaction de condensation plus lente.

Le degré de condensation a été déterminé afin d'identifier le moment optimal pour interrompre la pré-hydrolyse, garantissant ainsi une conversion maximale des espèces hydrolysées tout en limitant la formation d'espèces condensées. Ce calcul a été réalisé selon la formule suivante :

$$\textbf{Taux de condensation (\%)} = \frac{i\,T_i}{3}$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 9 et la Figure 97, illustrant l'évolution du taux de condensation en fonction du temps.

Temps	Taux de condensation (%)	Incertitude
28	37.67	2.75
60	35.67	4.06
120	36.00	2.75
180	35.33	3.40

Tableau 9 : Taux condensation (%) en fonction de temps

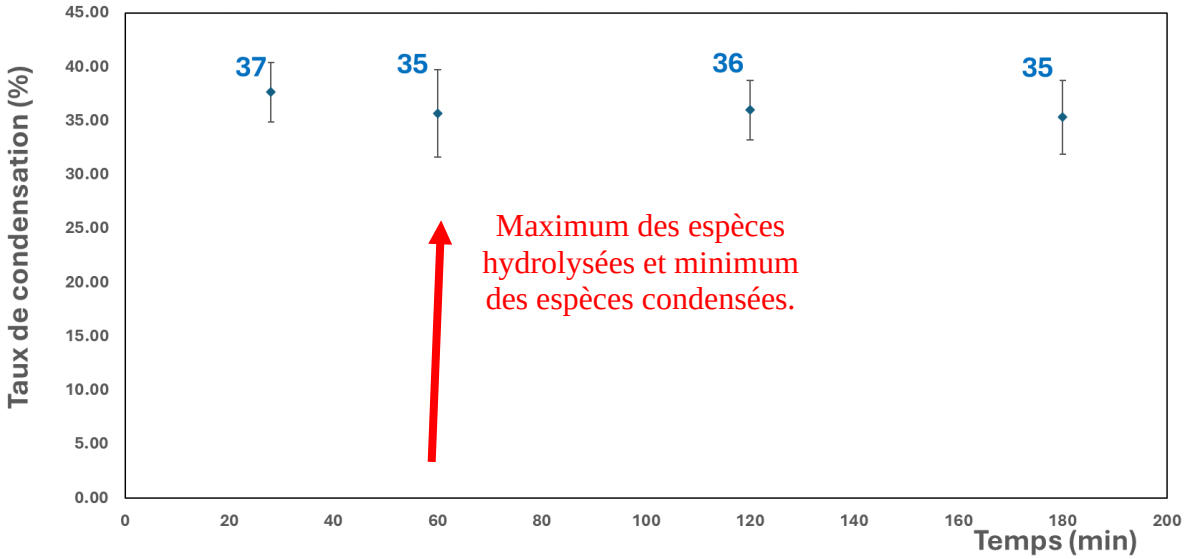


Figure 97 : Evolution du taux de condensation en fonction de temps

L'analyse des résultats indique qu'environ 36 % des espèces ont subi une condensation, ce taux restant stable au-delà de 3 heures (Figure 97).

Ces résultats nous amènent à faire le choix de la durée d'hydrolyse considérant les deux paramètres suivant :

- Nécessité de présence de Si-OH pour assurer l'adhérence sur verre et la solubilité dans une base aqueuse,

- Obtention d'oligomères du MAPTMS les plus petits possibles (1) pour assurer une répartition la plus fine possible eu sein du copolymère avec le TBMA et (2) pour anticiper sur la certitude que la réaction de condensation sera catalysée par le traitement thermique nécessaire à la réaction de copolymérisation.
- Optimisation de la pré-hydrolyse permettant ainsi de maximiser la formation des liaisons hydrolysées tout en limitant la condensation excessive.

Dans ces conditions, nous avons choisi une durée d'hydrolyse de 60 min comme le montre la Figure 97, bon compromis entre une hydrolyse importante et un faible état de condensation. La première étape de la synthèse est donc illustrée comme le montre la Figure 98 :

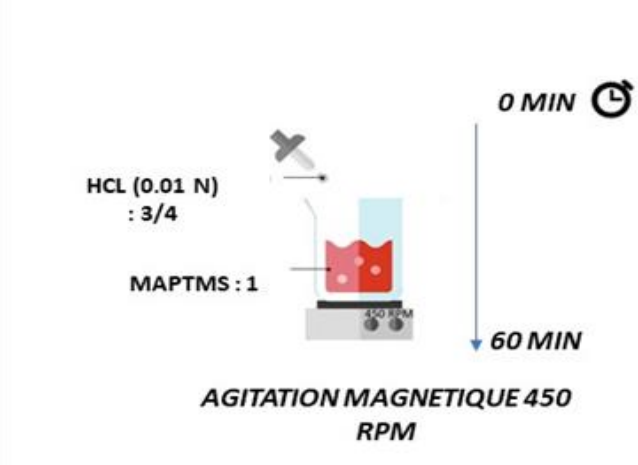


Figure 98 : Schéma de l'hydrolyse de la solution du MAPTMS (pH=1).

5.4 ETUDE DE LA POLYMERISATION ORGANIQUE TBMA-MAPTMS

Nous avons choisi de synthétiser deux formulations distinctes. La première, avec un rapport molaire TBMA-MAPTMS de 7:1, favorise la prédominance de la composante organique. Cette première étude a pour objectif de montrer la faisabilité de l'idée avancée pour concevoir une résine hybride positive épaisse sur le concept d'amplification chimique. La seconde composition vise à accroitre la nature minérale de la résine avec un rapport TBMA-MAPTMS de 2:1 et ainsi obtenir un matériaux hybride plus équilibré entre partie organique et partie minérale.

5.4.1 POLYMERISATION ORGANIQUE TBMA-MAPTMS 7:1

Après avoir mélangé 2.069 g de MAPTMS préhydrolysé (0.0083 mol) et 8.46 g de TBMA (0.0590 mol), 100 g de THF (113 ml) et de 1 % en moles d'amorceur AIBN par rapport au polymère (TBMA + MAPTMS) sont ajoutés. Cette solution, hermétiquement fermée, est maintenu à 65°C sous agitation (250 rpm) dans un bain d'huile pendant maximum 24h.

a. Suivi par Spectroscopie Infrarouge moyen IRFT

Le suivi de la polymérisation organique est effectué par spectroscopie IRFT en comparaison des précurseurs initiaux (TBMA,MAPTMS,THF). Les Figure 99 et Figure 100 montrent les spectres moyen infrarouge du précurseur MAPTMS et du TBMA purs. Le **Error! Reference source not found.** rassemble les attributions des bandes d'absorption d'intérêt.

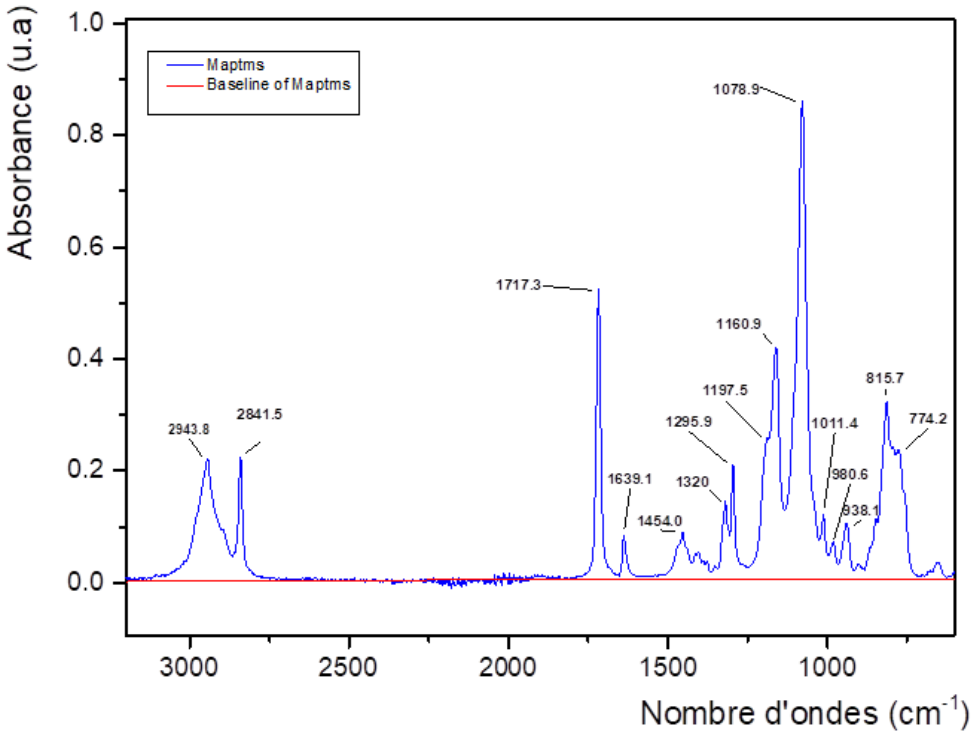


Figure 99 : Spectre moyen infrarouge du précurseur MAPTMS pur.

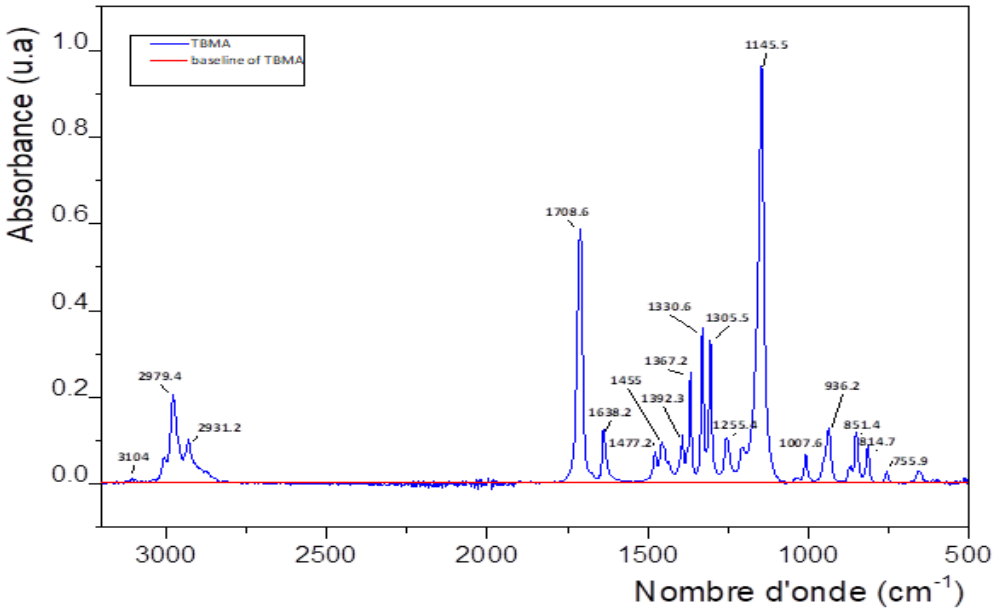


Figure 100 : le spectre moyen infrarouge du monomère TBMA pur

Bande d'absorption MAPTMS (cm^{-1})	Bande d'absorption TBMA (cm^{-1})	Vibration caractéristique
3104	**3104**	**Allongement asymétrique/symétrique du groupe méthyle C-H [CH_2=CH][1]**
2943	**2979,2995**	**Allongement C-H du groupe méthyle [CH_3] [1]**
2841	**2931,2871**	**Allongement C-H du groupe méthyle [CH2] [1]**
1717	**1708**	**Bande de vibration d'allongement C=O pour le groupe carbonyle d'un ester [1] [2] [3] [4]**
1639	**1638**	**Allongement C=CH2 [1] [2] [3] [4]**
1457,1407	**1477,1457**	**Déformation asymétrique des liaisons C-H [CH_3] [1]**
1320,1295	**1320,1305**	**Allongement asymétrique de C-O [2] [3]**
1197,1160	**1145,1200**	**Allongement de C–O–C [2] [3]**
815	**815**	**Déformation de C=CH2 [3]**
774	**755**	**Balancement CH2-CH2 [1][3]**
	1392,1367	**Déformation asymétrique/symétrique des liaisons C-H du groupe méthyle de groupe Tert butyle**
1078		**Allongement de Si–O–C [1]**

Tableau 10 : Bandes d'absorption caractéristiques du MAPTMS et TBMA purs dans l'IR moyen

Le MAPTMS et le TBMA présentent de nombreuses bandes caractéristiques similaires en raison de la présence du groupement méthacrylate (**Error! Reference source not found.**) en particulier les 2 bandes correspondant respectivement aux vibration d'allongement (1638 cm^{-1}) et de déformation (815cm^{-1}) de la liaison $C=CH_2$ dont on sait qu'elle va disparaitre lors de la réaction de polymérisation.

La Figure 101 montre le spectre IR du solvant THF. Il possède des bandes d'absorption dont une est située à 900 cm^{-1} et qui va alors masquer celle à 815 cm^{-1}. Nous avons donc décidé de suivre celle à 1638 cm^{-1}.

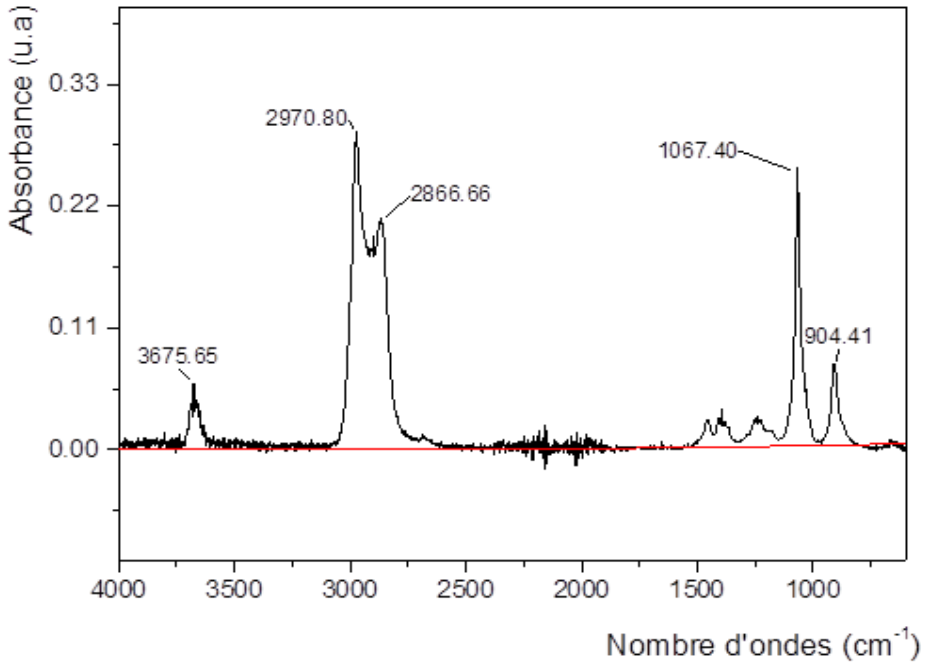


Figure 101 : Spectre moyen infrarouge du THF

Concernant la référence, nous avons choisi la bande caractéristique de la déformation asymétrique de la liaison CH de CH_3 situe à 1457 cm^{-1} dont on sait qu'elle reste inchangée pendant la polymérisation.

La Figure 102 montre le spectre IR de la solution (MAPTMS, TBMA et THF) au temps t_0. Les bandes d'absorption choisies pour le suivi cinétique sont clairement mises en évidence à 1638cm^{-1} et 1457cm^{-1}.

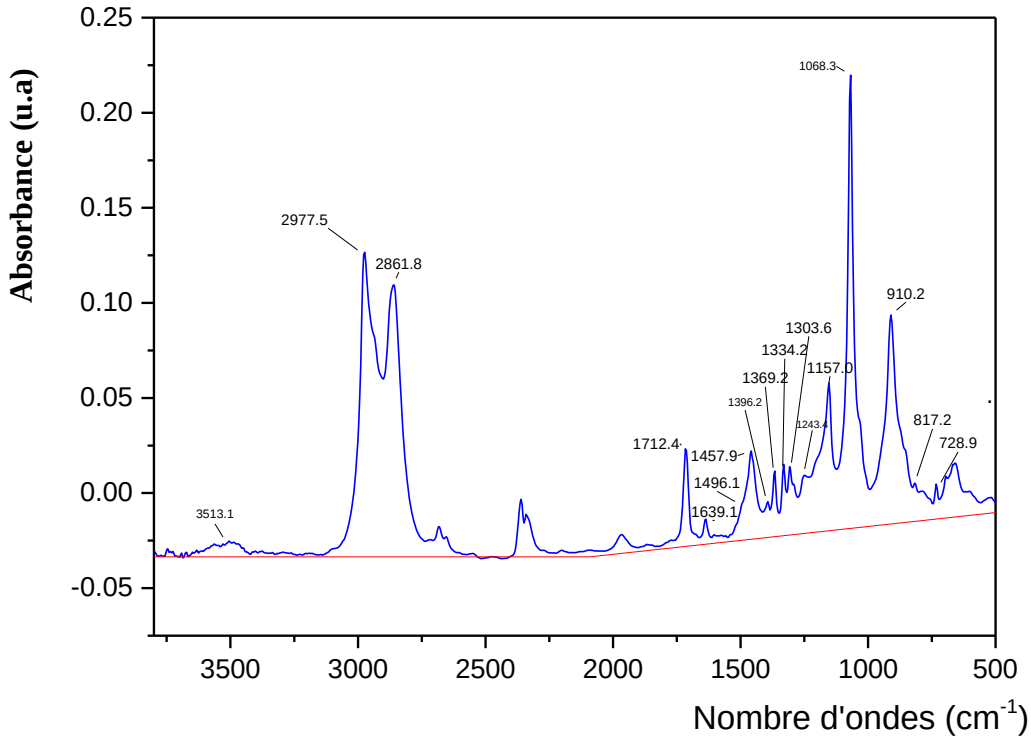


Figure 102 : Spectre moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA à t_0.

Afin d'évaluer rigoureusement la surface des bandes absorption utilisée pour les calculs, nous avons effectué une décomposition spectrale entre 1300 cm^{-1} et 1900 cm^{-1}, zone incluant nos bandes d'intérêt. Les Figure 103 et Figure 104, présentent ainsi les spectres moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA après 0 et 24 h.

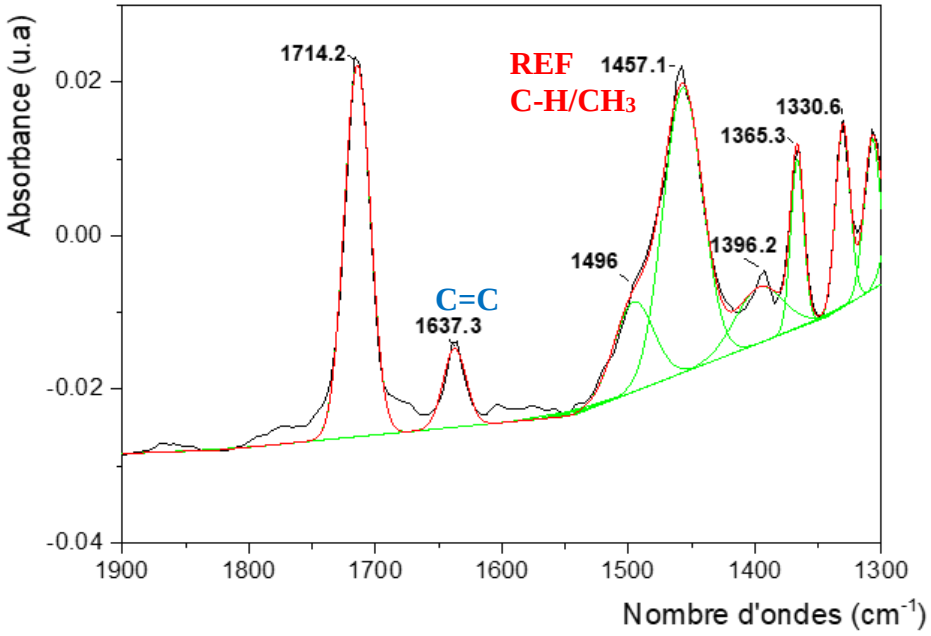


Figure 103 : le spectre moyen infrarouge du solution MAPTMS-TBMA à t_0

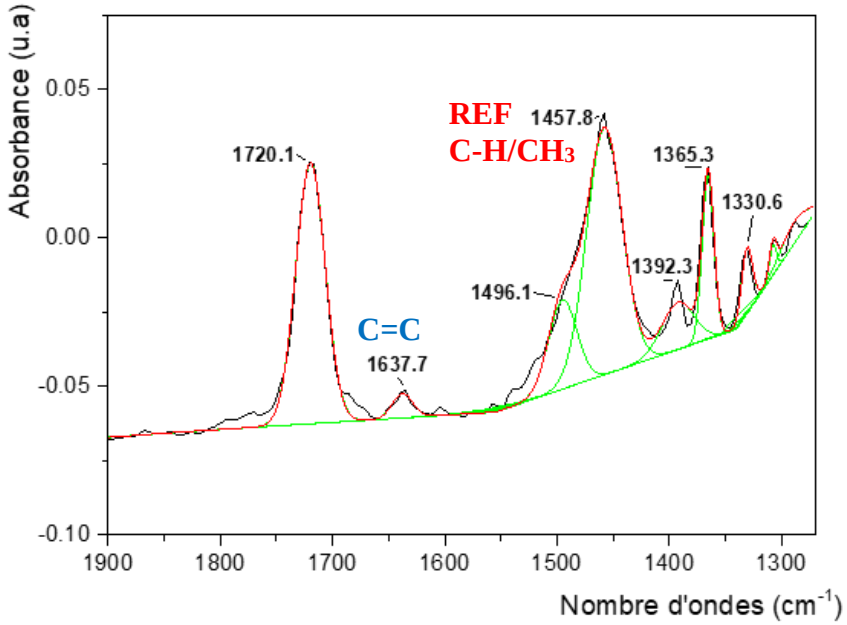


Figure 104 : le spectre moyen infrarouge du solution MAPTMS-TBMA à t_{24}

Au temps t_0, instant du mélange, la bande de la liaison C=C et celle de la référence apparaissent clairement vers 1638 cm^{-1} et 1457 cm^{-1}. Au cours du temps, les différents spectres (non montrés ici) montrent une diminution de la quantité des liaisons C=C et aucun changement concernant la bande de référence. Après 24 h de polymérisation, la bande caractéristique de la liaison C=C

(1638 cm^{-1}) n'a pas complétement disparu. Le léger déplacement de la bande caractéristique du groupe carbonyle C=O (qui passe de 1714 cm^{-1} à 1720 cm^{-1}), est la conséquence d'une réduction des interactions conjuguées entre C=O et C=C [1,2], confirmant leur diminution. Le calcul du taux de conversion de la fonction vinyle donne une valeur de 65.26 ± 14.50 %, résultat que nous avons considéré suffisant pour un premier essai de preuve de concept de la fabrication du polymère puis de sa récupération pour le tester comme résine hybride positive.

Cependant, la littérature indique que la plupart des PAG sont bien mieux soluble dans des solvants polaires que dans ceux qui sont apolaires. Or, le THF est aprotique et très modérément polaire. Nous avons donc été amené à étudier l'effet du solvant sur la capacité du PAG à provoquer la déprotection caractéristique de la nature positive de la résine.

b. Déprotection de la résine solubilisée dans du THF seul

Au polymère synthétisé dans le THF a été ajouté une quantité variable de PAG type BLUESIL ou Key cure CAT 8250. Sachant qu'ils sont peu solubles dans le THF entrainant une moindre concentration et faible mobilité des molécules du PAG dans la solution nous avons décidé d'effectuer cette étude avec des concentrations importantes allant de 7% à 13% pour savoir si une compensation était possible. Deux formulations ont été utilisées avec soit un mélange photosensibilisateur-photogénérateur CPTX- BLUESIL, soit CPTX- Key cure CAT 8250.

Ces deux formulations ont été déposées sur des substrats verre par la technique du spin coating à une vitesse de 2000 tours par minute pendant 30 secondes, produisant des couches d'une épaisseur de 2µm. Ensuite, une étape Soft bake de 3 minutes à 50 °C a été effectuée pour évaporer le solvant THF, température la plus basse choisie pour limiter une évolution des réactions de condensation de la partie inorganique. Différentes durées d'insolation allant de 30 secondes à 10 minutes (correspondant à des doses d'UV de 750 mj/cm^2 à 15000 mj/cm^2), avec une augmentation de 30 secondes à chaque essai ont été testées en utilisant le système UV KUB 2 et un masque noir flexible. Après chaque exposition UV, un post-exposition bake (PEB) de 2, 5, 10, ou 15 minutes à 130 °C a été réalisé , température utilisé classiquement pour réaliser la déprotection du TBMA en présence de PAG.

La vérification de l'effectivité de la déprotection a été réalisée en trempant les échantillons dans une solution de TMAH à 0,26N. L'intégralité des résultats obtenus est rassemblée dans le Tableau 11.

7% => 13%		
Temps d'insolation (s)	Durée de Post exposure bake à 130 °C	Gravure dans TMAH(0.26N)
30	2min/5 min/10min/15min	☹
60	2min/5 min/10min/15min	☹
90	2min/5 min/10min/15min	☹
120	2min/5 min/10min/15min	☹
150	2min/5 min/10min/15min	☹
180	2min/5 min/10min/15min	☹
210	2min/5 min/10min/15min	☹
240	2min/5 min/10min/15min	☹
270	2min/5 min/10min/15min	☹
300	2min/5 min/10min/15min	☹
330	2min/5 min/10min/15min	☹
360	2min/5 min/10min/15min	☹
390	2min/5 min/10min/15min	☹
420	2min/5 min/10min/15min	☹
450	2min/5 min/10min/15min	☹
480	2min/5 min/10min/15min	☹
510	2min/5 min/10min/15min	☹
540	2min/5 min/10min/15min	☹
570	2min/5 min/10min/15min	☹
600	2min/5 min/10min/15min	☹

Tableau 11 : Etude de l'efficacité de la déprotection en fonction des paramètres variables.

L'icône ☹ indique le non développement de la résine

Quel que soit le PAG, sa quantité ou la modification des paramètres du process, aucune résine n'a pu être développée montrant l'absence de déprotection. Ce résultat confirme que le THF seul ne permet pas de solubiliser assez de PAG pour permettre son activation.

Afin de résoudre ce problème, nous avons décidé d'utiliser un co-solvant polaire, le PGMEA dans lequel on sait que le TBMA est soluble, qui est miscible avec le THF et qui solubilise le couple CPTX-PAG.

c. Déprotection de la résine solubilisée dans un mélange THF/PGMEA

N'ayant mis en évidence aucune différence entre les deux types de PAG, nous avons décidé de n'utiliser que le couple CPTX/BLUESIL dans les mêmes proportions que précédemment et pour des concentrations de BLUESIL de 10% en premier, puis des concentrations allant de 1 à 5%. Ceux-ci sont solubilisés dans 20ml PGMEA puis introduit dans la solution de polymère/THF. Le rapport PGMEA/THF est alors environ de 1/6.

La présence du PGMEA dont la température d'évaporation est plus importante que le THF impose le seul changement opéré par rapport au procédé précédent : la température du Softbake est portée à 80°C pendant 2 minutes, durée minimisée pour compenser l'effet d'augmentation de la température sur les réactions de condensation.

Différentes durées d'insolation allant de 30 secondes à 120 secondes (correspondant à des doses d'UV de 750 mj/cm^2 à 15000 mj/cm^2), avec une augmentation de 30 secondes à chaque essai ont été testées en utilisant le système UV KUB 2 et un masque noir flexible. Après chaque exposition UV, un post-exposition bake (PEB) de 2, 5, 10, ou 15 minutes à 130 °C a été réalisé.

L'étude de l'effectivité de la déprotection est toujours réalisée en trempant les échantillons dans une solution de TMAH à 0,26N sous agitation ultrasonique. L'intégralité des résultats obtenues est rassemblée dans le Tableau 12 et Tableau 13.

0%		
Temps d'insolation (s)	Durée de Post exposure bake à 130 °C	Gravure dans TMAH(0.26N)
30	2min/5 min/10min/15min	☹
60	2min/5 min/10min/15min	☹
90	2min/5 min/10min/15min	☹
120	2min/5 min/10min	☹

	15 min	☺ ***10 min d'agitation ultrasonique dans 0.26 N TMAH***

Tableau 12 : Les différents paramètres appliquées pour vérifier la gravure de la résine positive avec 10% PAG et 4% CPTX.

1% ==> 4%		
Temps d'insolation (s)	Durée de Post exposure bake à 130 °C	Gravure dans TMAH(0.26N)
30	2min/5 min/10min/15min	☹
60	2min/5 min/10min/15min	☹
90	2min/5 min/10min/15min	☹
120	2min/5 min/10min/15min	☹

5%		
Temps d'insolation (s)	Durée de Post exposure bake à 130 °C	Gravure dans TMAH(0.26N)
30	2min/5 min/10min/15min	☹
60	2min/5 min/10min/15min	☹
90	2min/5 min/10min/15min	☹
120	2min/5 min/10min	☹
	15 min	☺ *10 min d'agitation ultrasonique dans 0.26 N TMAH*

Tableau 13 : Les différents paramètres appliquées pour vérifier la gravure de la résine positive avec un quantité de PAG allant de 1 à 5% .

Ces résultats montrent que la déprotection du polymère est effective à partir d'une concentration en PAG de 5% pour un temps d'exposition de 120s et un PEB de 15 minutes. La technique du co-solvant rend le polymère hybride fonctionnelle comme résine à tonalité positive. L'ajout du PGMEA permet de palier aux inconvénients du THF.

Cependant, le temps minimal pour effectuer le PEB et surtout le temps nécessaire à la gravure d'une couche de seulement 1µm d'épaisseur sont trop importants pour envisager une transposition lorsque la couche fera plusieurs dizaines de microns pour la microfluidique. Même si la résine est fonctionnelle, la présence du THF joue un rôle inhibiteur très important. Nous avons donc décidé de provoquer la précipitation du polymère en ajoutant progressivement la solution diluée dans le THF, goutte à goutte, dans un bécher contenant un volume important de l'hexane en agitation vigoureuse (comme décrit dans le chapitre 4), pour le récupérer sous forme de poudre puis ensuite de le dissoudre dans un solvant compatible avec le PAG. Nous avons réussi à obtenir une poudre mais celle-ci s'est avéré impossible à resolubiliser. Même si nous ne l'avons pas vérifié, nous suspectons une activation de la condensation de la partie minérale lors de la précipitation, amenant une réticulation rendant les entités crées insoluble.

La confirmation du fonctionnement de la résine hybride TBMA-MAPTMS 7:1 en tant que résine chimiquement amplifiée à tonalité positive, nous a permis de prouver le concept que nous avions imaginé.

Nous avons donc décidé passer à un polymère hybride d'une nature minérale plus prononcée concernant ses propriétés avec le choix d'une proportion 2:1.

5.4.2 POLYMERISATION ORGANIQUE TBMA-MAPTMS 2:1

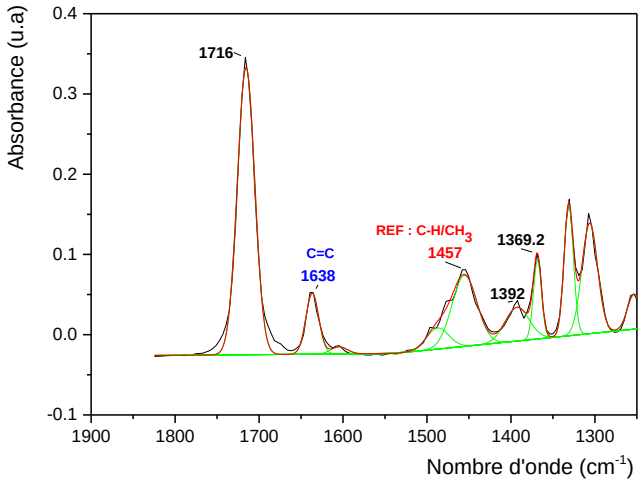
Le protocole de synthèse reste identique à celui de la résine TBMA-MAPTMS 7:1. Par contre, l'efficacité de l'introduction du co-solvant PGMEA nous a amené à chercher une solution pour augmenter sa proportion par rapport au THF, avec l'idée que nous gagnerions en temps d'insolation et de gravure. Nous avons fait le choix d'utiliser la concentration sous vide couramment utilisée en synthèse chimique (chapitre 4).

a. Suivi par Spectroscopie Infrarouge moyen

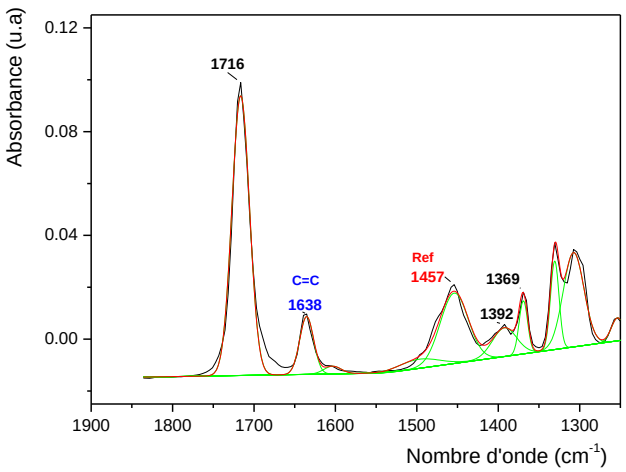
Afin de déterminer à quel moment la solution de TBMA-MAPTMS est polymérisée, la cinétique de la réaction de polymérisation est suivie par spectroscopie IRFT.

Sur les mêmes bases et le même principe que pour la partie précédente, nous avons effectué une décomposition spectrale entre 1300 cm^{-1} et 1900 cm^{-1}. La Figure 105 rassemble les spectres du mélange TBMA-MAPTMS pour des durées de polymérisation allant de 0 à 72h.

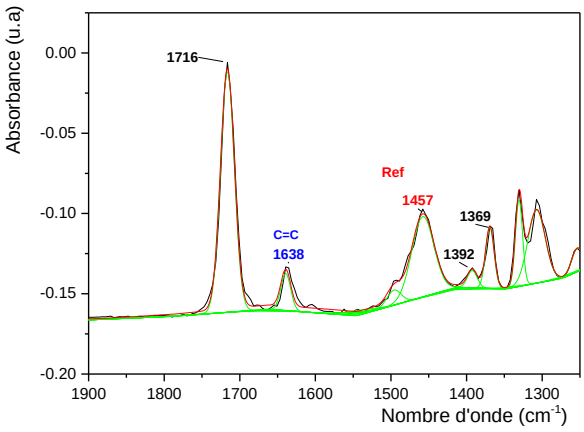
a) t_0= 0h



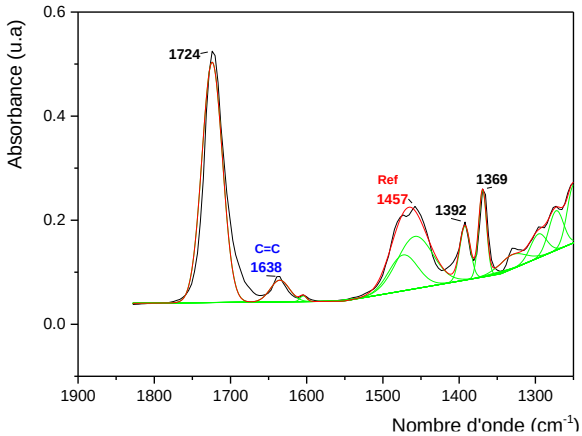
b) t_4= 4h



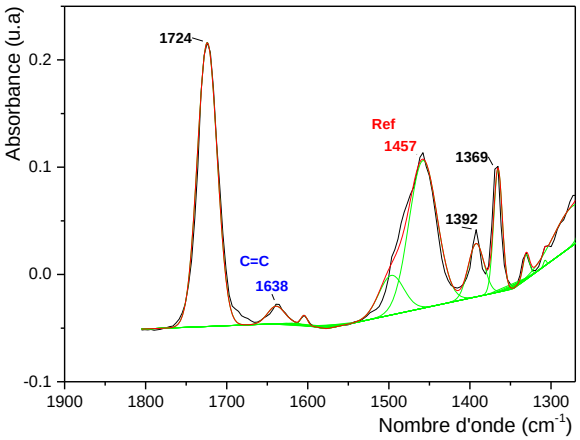
c) t_6= 6h



d) t_{24} = 24h



e) t_{48}= 48h



f) t_{72}= 72h

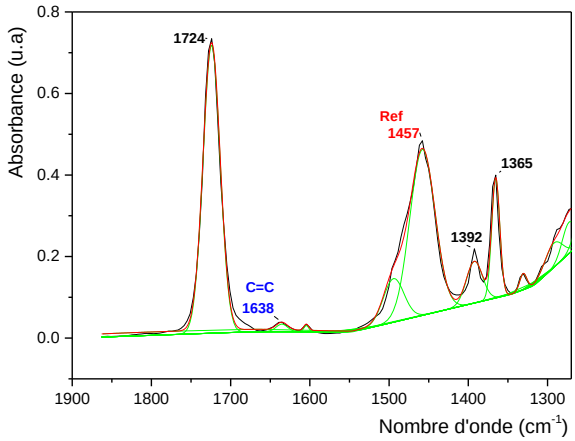


Figure 105 : Spectres moyen infrarouge de la solution MAPTMS-TBMA pour différents temps de réaction a) t_0, b)t_4, c)t_6, d)t_{24}, e)t_{48}, f)t_{72}.

En adoptant une approche similaire à celle de la section précédente, la bande de vibration associée à la liaison C=C a été suivie. Celle-ci diminue au cours du temps pour disparaitre presque entièrement au bout de 72h. Comme précédemment, un léger décalage de la bande caractéristique du groupe carbonyle C=O, indicateur complémentaire de la polymérisation, est observé, passant de 1716 cm^{-1} à 1724 cm^{-1}.

Les taux de conversion ont été calculés à l'aide de plusieurs solutions entre t_0 et t_{72}. La moyenne des résultats est rassemblée dans le Tableau 14 et illustrés sous forme de courbe dans la Figure 106:

TEMPS (h)	Taux de conversion
0	0
4	8 ± 1
6	38 ± 4
24	52 ± 7
48	71 ± 2
72	93 ± 3

Tableau 14 : Variation du taux de conversion en fonction de temps.

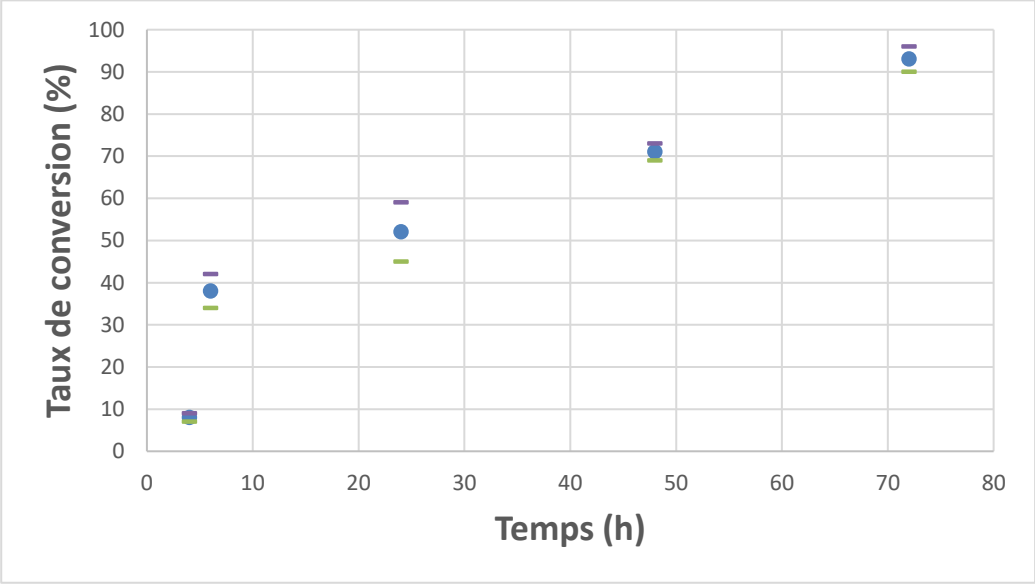


Figure 106 : Etude du taux de conversion de la solution TBMA-MAPTMS 2:1

Il y a au début une évolution très rapide du taux de conversion de 0 à 38 % entre 0 et 6 heures. Mais si l'on regarde plus précisément cette variation et compte tenu des incertitudes, il semble que cette augmentation ait la forme d'un « S ». Au-delà, l'analyse spectrale révèle que le taux de conversion de la fonction vinyle varie de façon continue de 52% après 24 heures jusqu'à 93% pour 72h (Figure 106).

La présence d'une courbe en « S » est caractéristique de la polymérisation des méthacrylates, lié à un phénomène d'auto accélération. Sur notre courbe nous pouvons ainsi isoler trois points clés (Figure 107a) : Le début de l'accélération de la polymérisation (point M), le maximum du taux de polymérisation (point P) et la fin de la polymérisation (point K). Le point M correspond au minimum, tandis que le point P représente le maximum observé dans un thermogramme DSC de suivi de la polymérisation (chapitre 2).

En se basant sur ce qui précède, et pour mieux comprendre la cinétique de notre cas, nous avons divisé le graphe en deux régions : entre 0 et 24 h et entre 24 à 72h (Figure 107 b et Figure 107c).

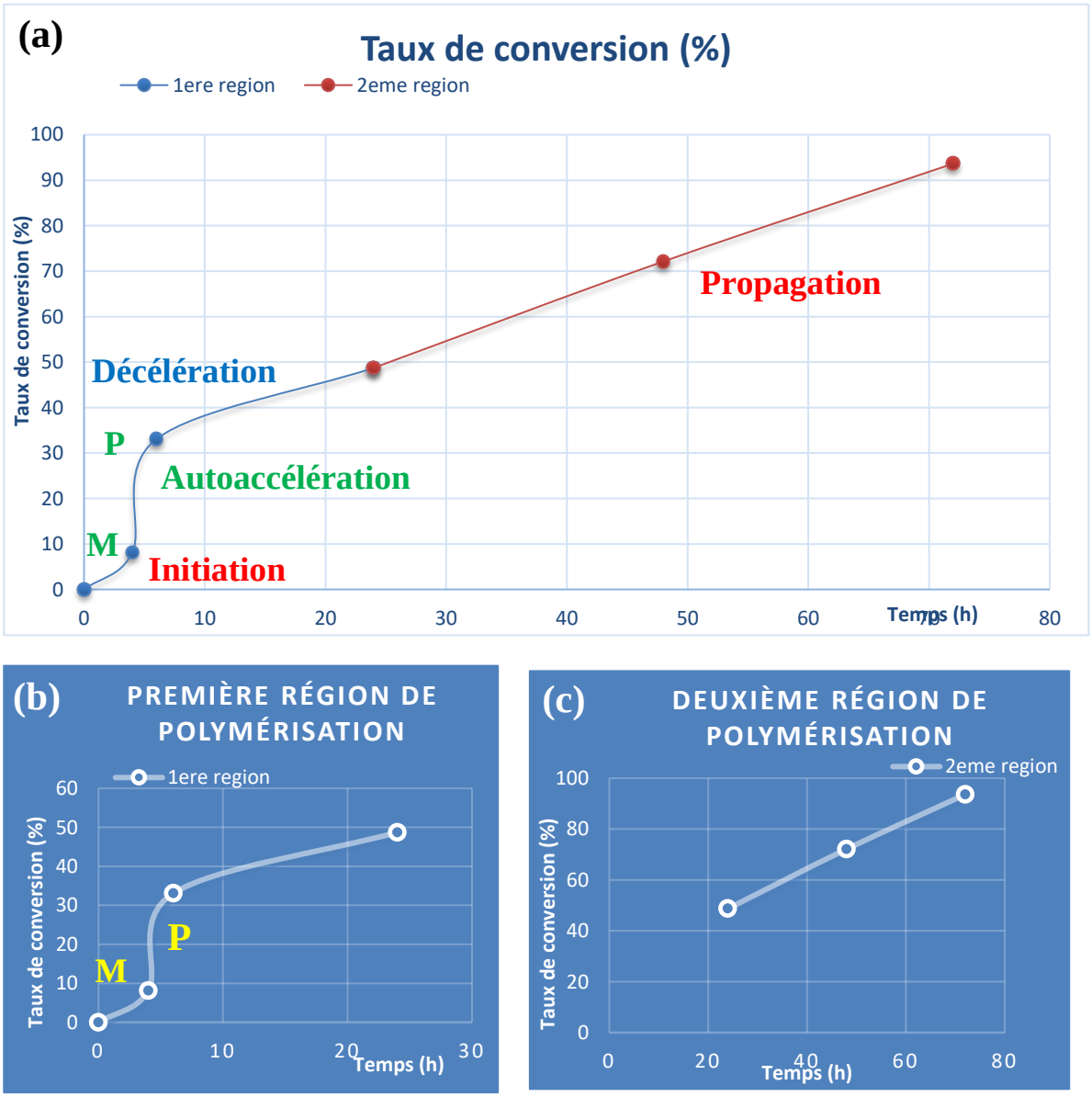


Figure 107 : Variation du taux de conversion de la solution MAPTMS-TBMA (1:2) en fonction de temps divisé en deux régions de 0 à 24h et de 24 h à 72h

D'après la Figure 107 a, nous pouvons conclure que la période entre 0 et 24 heures présente une allure de courbe en forme de "S", caractéristique de l'auto accélération de la polymérisation radicalaire des méthacrylates. Plus précisément, la phase initiale (de 0 à 4 heures) correspond à une polymérisation classique, attribuable à l'initiation de la réaction. À environ 4 heures, on observe une inflexion de la courbe marquée par le point M, correspondant au début de l'auto accélération (Figure 107 a,b). Cette transition est suivie d'une augmentation rapide du taux de conversion, passant de 8 % à 38 % entre 4 et 6 heures. La manifestation courte du phénomène d'auto accélération est caractéristique de la polymérisation de précurseurs à longueur de la chaîne alkyle importante (chapitre 2 voir Figure 44). De plus, une concentration élevée en initiateur favorise l'auto accélération, tandis qu'une baisse de la température réduit son intensité (chapitre 2). Bien que dans ce cas spécifique, la température soit plus basse par rapport à la polymérisation du MMA et du DDMA, la présence d'une quantité élevée d'AIBN ainsi qu'une chaîne alkyle relativement longue expliquent pourquoi le point M n'est pas aussi élevé (comme par exemple, le point M_{80} dans la Figure 46). Après ce point critique, une décélération de la cinétique de polymérisation est observable.

Dans la deuxième phase (Figure 107 a,c), nous n'observons pas la courbe classique d'évolution du taux de conversion avec une vitesse ralentissant progressivement lorsqu'on se rapproche de 100%. L'augmentation est linéaire dès le début de cette phase laisse penser qu'il existe un phénomène parasite gênant la phase de propagation de la polymérisation radicalaire. Or, il faut garder à l'esprit que parallèlement à la réaction de polymérisation organique, les réactions d'hydrolyse et surtout de condensation de la partie minérale du MAPTMS se poursuivent et sont catalysées par la température. Nous émettons l'hypothèse que ce sont ces réactions qui freinent la polymérisation organique. C'est d'ailleurs très probablement aussi la raison pour laquelle la phase de terminaison n'est pas atteinte. Progressivement le réseau minéral s'interconnecte rendant impossible d'atteindre un taux de conversion de 100%.

Au bilan, afin d'une part, de maximiser le taux de conversion pour obtenir une quantité maximale de polymère et d'autre part de limiter l'impact de la réaction inorganique, nous avons choisi d'arrêter la réaction après 48 heures avec un taux de conversion d'environ 70 %. Le protocole de synthèse est résumé dans la Figure 108. Afin de stopper toutes les réactions, la solution est refroidit et conservée dans le congélateur à -18°C.

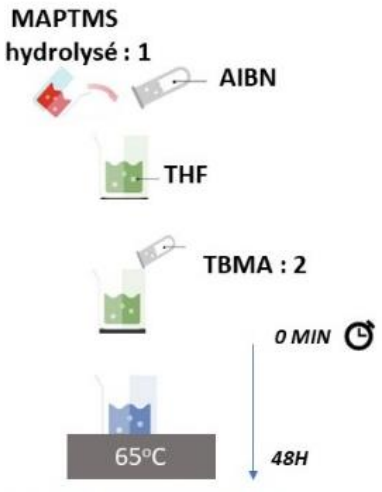


Figure 108 : Schéma illustratif de la polymérisation de solution TBMA-MAPTM 2 :1.

b. Etude de la polymérisation organique par ^{1}H RMN

Afin de confirmer les résultats de spectroscopie Infrarouge, nous avons décidé d'effectuer une étude cinétique complémentaire en phase liquide en utilisant la ^{1}H RMN quantitative et la ^{13}C RMN qualitative. Seuls trois temps différents ont été analysés (0, 24h, 48h).

La première étape dans la caractérisation structurale du précurseur consiste en une analyse par ^{1}H RMN unidimensionnelle. Avant de pouvoir étudier toute réaction possible, il était essentiel de déterminer les déplacements chimiques des protons du MAPTMS pur (Figure 109) et du TBMA pur (Figure 110). L'attribution se fait en se basant sur le déplacement chimique, la multiplicité, les constantes de couplage et l'intégration (voir chapitre 4). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au TétraMéthylSilane (TMS) pris comme référence et la largeur spectrale est de 10 ppm pour ^{1}H RMN avec DMF Deutéré. A noter que, les valeurs des intégrations et des positions des pics présentes dans les tableaux suivantes sont les valeurs moyennes avec l'incertitude à confiance de 95%.

La Figure 109 et le Tableau 15 montre le spectre ^{1}H RMN du MAPTMS pur, ainsi que la correspondance des hydrogènes.

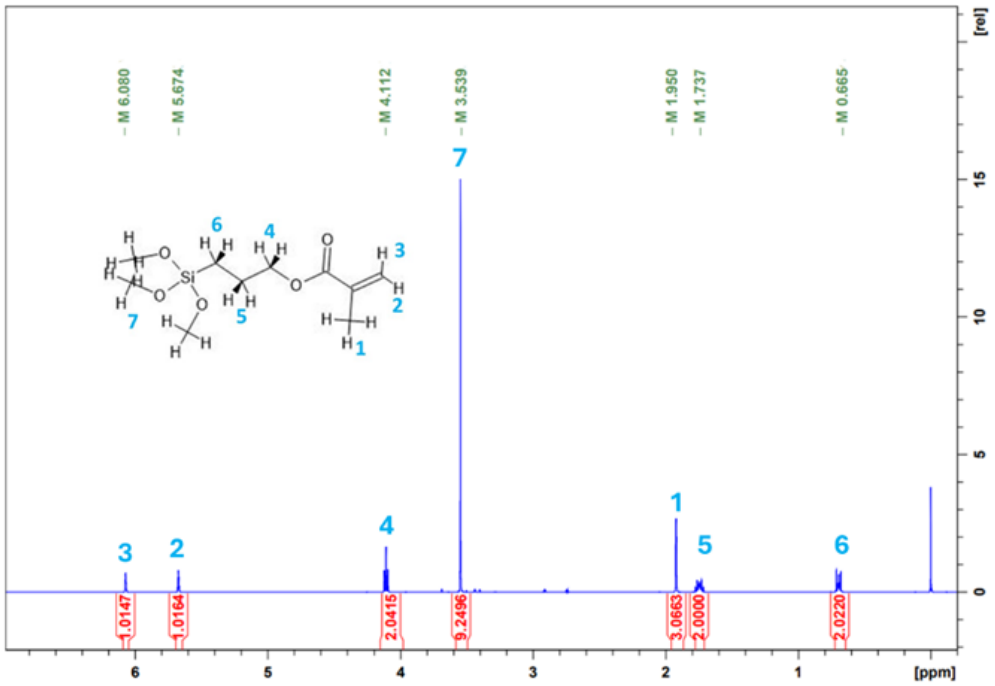


Figure 109 : Spectre ^{1}H RMN du MAPTMS pur avec les H numérotés de 1 à7.

Les intégrales relatives des pics (normalisées par rapport au pic 5) représentent le nombre d'atomes d'hydrogène correspondant. Les attributions de déplacement chimiques sont en accord avec la bibliographie [5] (Tableau 15)

PICS	Atomes d'H correspondant	Intégration	Nombre d'atomes concernés	ν(ppm) expérimentale	ν(ppm) littérature
1	H_1	3.042 ± 0.058	3	1.920 ± 0.001	1.94
2	H_2	1.001 ± 0.008	1	5.673 ± 0.004	5.55
3	H_3	1.009 ± 0.003	1	6.075 ± 0.001	6.10
4	H_4	2.021 ± 0.004	2	4.112 ± 0.009	4.12
5	H_5	2.000	2	1.767 ± 0.019	1.79
6	H_6	1.996 ± 0.031	2	0.698 ± 0.009	0.70
7	H_7	9.160 ± 0.037	9	3.545 ± 0.01	3.58

Tableau 15 : Attribution des déplacements chimiques des protons de MAPTMS pur.

La Figure 110 et le Tableau 16 représentent la même analyse pour le TBMA.

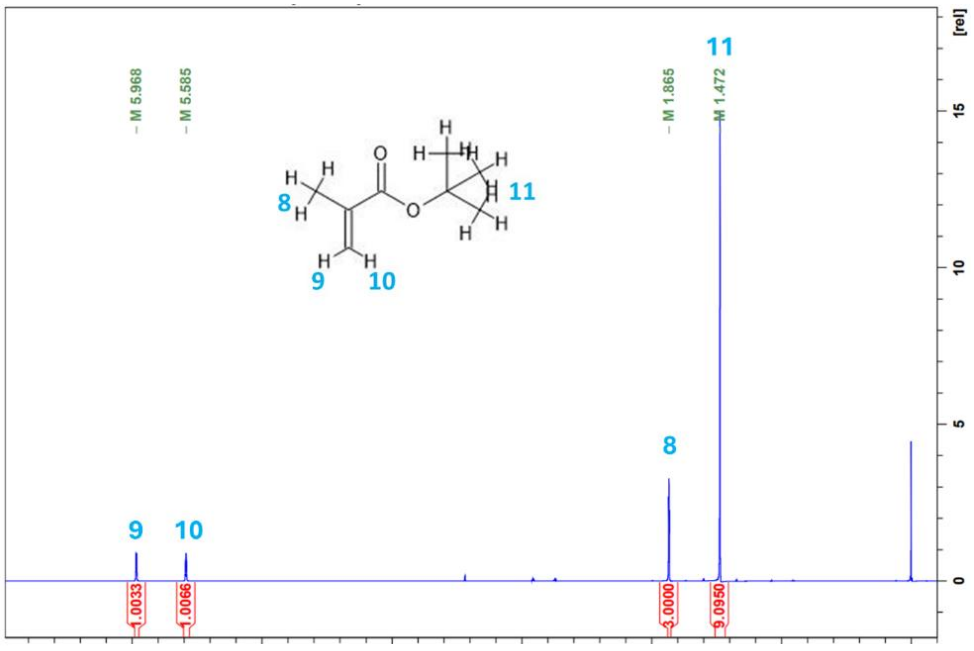


Figure 110 : Spectre ^{1}H RMN du TBMA pur avec les pics numérotés de 9 à 11.

Les intégrales relatives des pics (normalisées par rapport au pic 8) correspondent au nombre correspondant d'atomes d'hydrogène. Les attributions de déplacement chimiques sont en accord avec la prédiction de déplacement chimique du TBMA comme on peut le voir dans le Tableau 16.

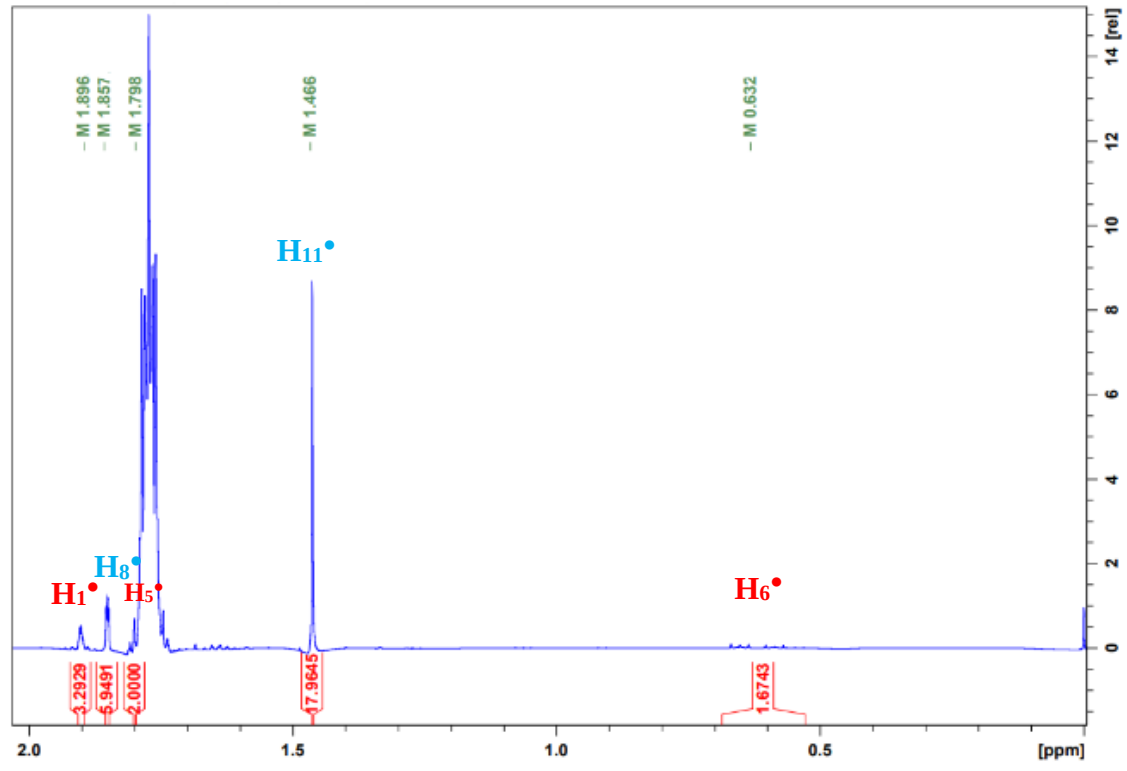
PICS	Atomes d'H correspondant	Intégration	Nombre d'atomes concernés	ν(ppm) expérimentale	ν(ppm) predict
8	**H_8**	**3.000**	**3**	**1.865 ± 0.001**	**1.865**
9	**H_9**	**0.997 ± 0.01**	**1**	**5.970 ± 0.003**	**6.057**
10	**H_{10}**	**1.009 ± 0.019**	**1**	**5.585 ± 0.004**	**5.561**
11	**H_{11}**	**9.073 ± 0.226**	**9**	**1.472 ± 0.0003**	**1.404**

Tableau 16 : Attribution des déplacements chimiques des protons de TBMA pur.

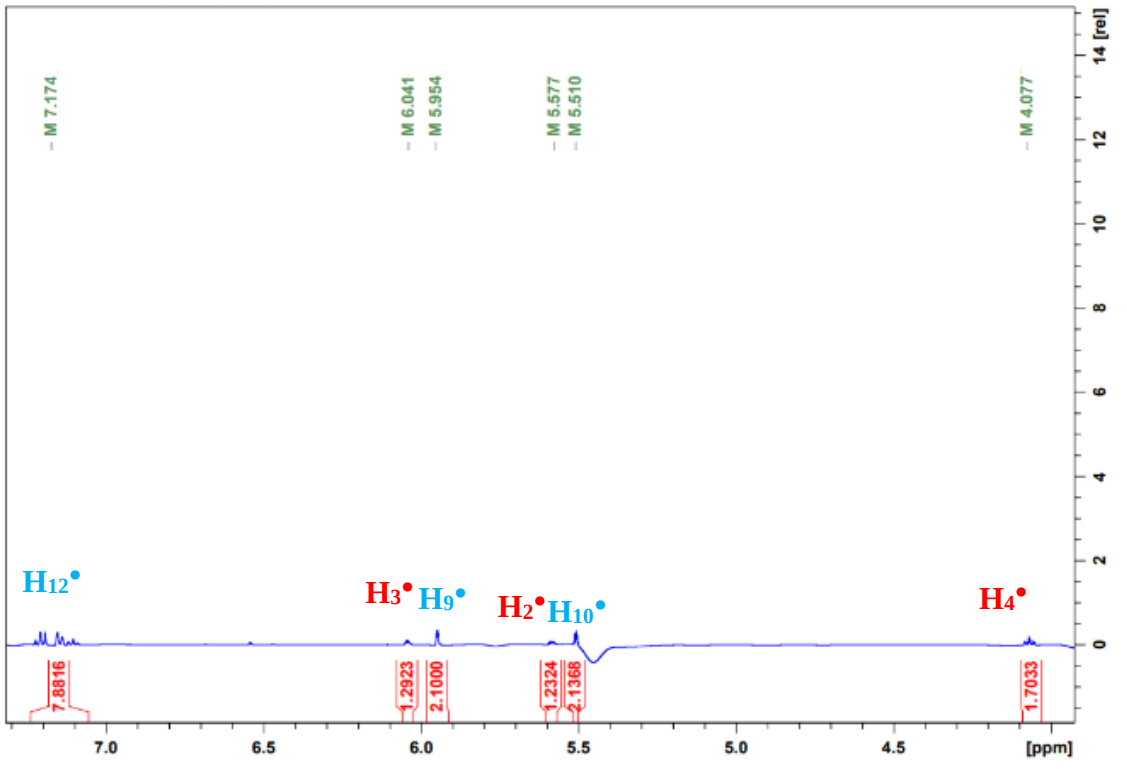
Les pics non attribués sont les pics du DMF deutéré à 2.9 ppm, 2.7 ppm 3.43, et 8 ppm. Étant donné que les protons H_5 sont caractéristiques du monomère MAPTMS, et qu'ils sont des

pics isolés, nous pouvons les définir comme pics de référence pour l'intégrations des pics de la solution TBMA-MAPTMS 2 :1.

La Figure 111 et le Tableau 17 représentent cette analyse pour le temps t_0. Le spectre ^{1}H RMN est divisée en 2 régions entre 0 et 2 ppm et entre 10 et 3 ppm pour mieux visualiser l'intégration.



a)



b)

Figure 111 : Spectre ^{1}H RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_0 a) Région contenant le pic de référence H_5• et le pic à étudier H_{11}• b) Région contenant les pics à étudier H_2• ,H_3•,H_9•,H_{10}•

PICS	Atomes d'H correspondant	Intégration	Nombre d'atomes concernés	ν (ppm)
1	$H_1^{\bullet}$	3.238 ± 0.047	3	1.901 ± 0.003
2	$H_2^{\bullet}$	**1.219 ± 0.012**	1	**5.585 ± 0.006**
3	$H_3^{\bullet}$	**1.284 ± 0.013**	1	**6.045 ± 0.006**
4	$H_4^{\bullet}$	1.786 ± 0.031	2	4.081 ± 0.013
5	$H_5^{\bullet}$	**2.000**	2	**1.799 ± 0.001**
6	$H_6^{\bullet}$	1.627 ± 0.007	2	0.633 ± 0.043
8	$H_8^{\bullet}$	6.264 ± 0.146	6	1.852 ± 0.001
9	$H_9^{\bullet}$	**2.241 ± 0.053**	2	**6.022 ± 0.003**
10	$H_{10}^{\bullet}$	**2.233 ± 0.031**	2	**5.513 ± 0.013**
11	$H_{11}^{\bullet}$	**18.913± 0.526**	18	**1.461 ± 0.001**
12	$H_{12}^{\bullet}$	7.827± 0.047	--	7.827 ± 0.047

Tableau 17 : Attribution des déplacements chimiques des protons de la solution MAPTMS hydrolysé-TBMA 2-1 à t_0.

Les pics qui nous intéressent sont le pic de référence du H_5 et celui des protons de CH_2=C, H_2, H_3, du MAPTMS, H_9, H_{10}, et H_{11} du TBMA. Ils sont annotés $H_5^{\bullet}$, $H_2^{\bullet}$,$H_3^{\bullet}$,$H_9^{\bullet}$,$H_{10}^{\bullet}$ et $H_{11}^{\bullet}$ sur la Figure 111, et dans le Tableau 17.

L'objectif est de confirmer deux choses :

- Le taux de conversion reste le même que celui trouvé par IRFT,
- Le fait que les protons du groupement fonctionnel Tert butyles à 1.466 ppm noté $H_{11}^{\bullet}$ restent intacts durant la polymérisation. Ce résultat est important étant donné que ce groupement va être impliqué dans la réaction de déprotection responsable du changement de solubilité pour obtenir une résine positive (chapitre 3).

D’après la Figure 111 et le Tableau 17, on voit un pic $H_{12}^{\bullet}$ qui apparait à 7.827 ppm. Ce pic peut être attribué aux protons de Si-OH dus au MAPTMS hydrolysé.

Apres 24h ,un prélèvement de 700mg de solution a été analysé (Figure 112 a,b) et Tableau 18.

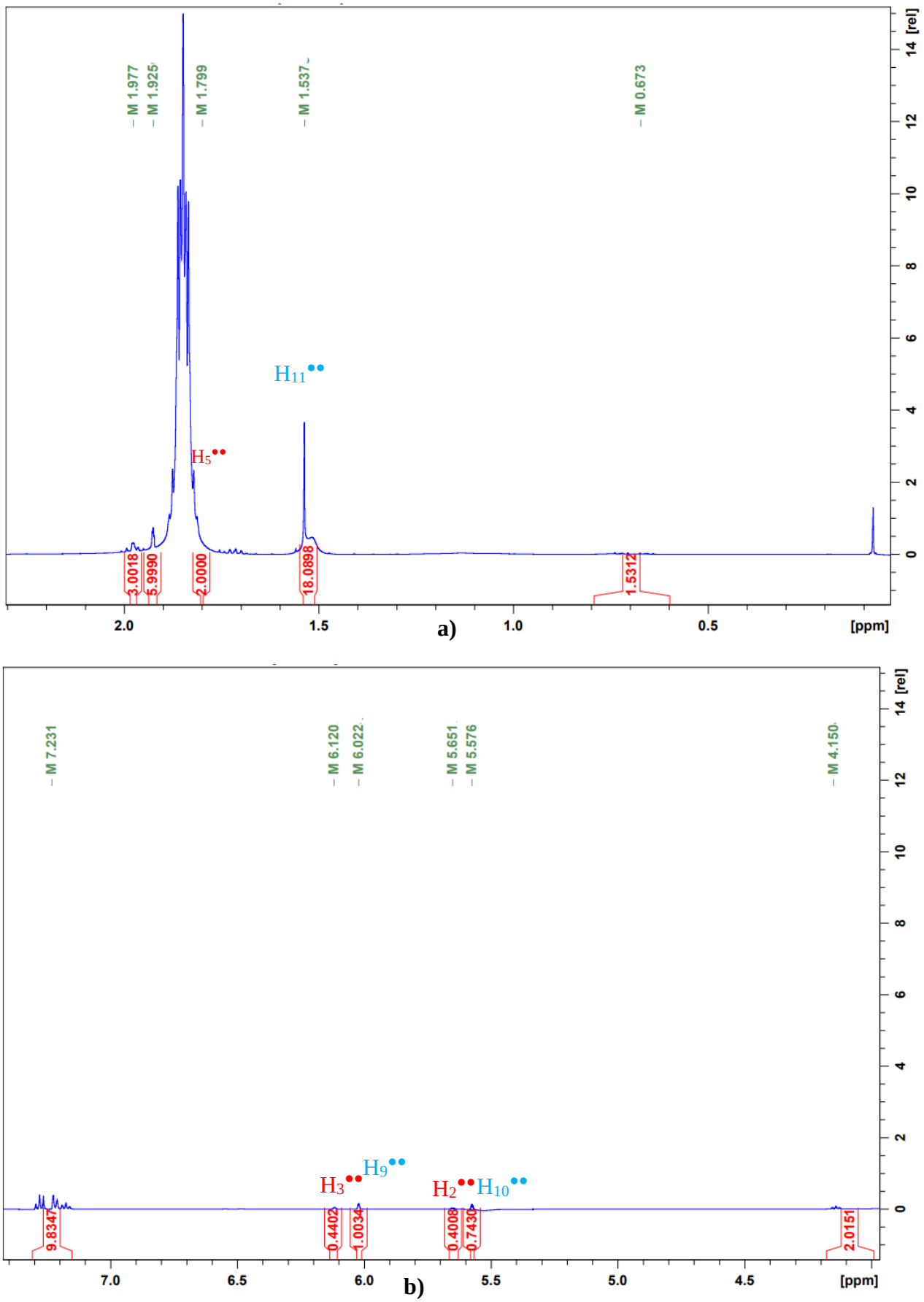


Figure 112 : Spectre ^{1}H RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_{24} a) Région contenant le pic de référence $H_5^{\bullet\bullet}$ et le pic à étudier $H_{11}^{\bullet\bullet}$ b) Région contenant les pics à étudier $H_2^{\bullet\bullet}$,$H_3^{\bullet\bullet}$,$H_9^{\bullet\bullet}$,$H_{10}^{\bullet\bullet}$

.

.

PICS	Atomes d'H correspondant	Intégration	Nombre d'atomes concernés	ν (ppm)
1	$H_1^{\bullet\bullet}$	3.187 ± 0.218	3	1.974 ± 0.002
2	**$H_2^{\bullet\bullet}$**	**0.399 ± 0.001**	1	**5.652 ± 0.455**
3	**$H_3^{\bullet\bullet}$**	**0.439 ± 0.004**	1	**6.116 ± 0.005**
4	$H_4^{\bullet\bullet}$	1.947 ± 0.219	2	4.140 ± 0.009
5	**$H_5^{\bullet\bullet}$**	**2.000**	2	**1.799 ± 0.002**
6	$H_6^{\bullet\bullet}$	1.530 ± 0.010	2	0.702 ± 0.040
8	$H_8^{\bullet\bullet}$	5.999 ± 0.448	6	1.916 ± 0.021
9	**$H_9^{\bullet\bullet}$**	**1.000 ± 0.016**	2	**5.949 ± 0.003**
10	**$H_{10}^{\bullet\bullet}$**	**0.748 ± 0.010**	2	**5.572 ± 0.006**
11	**$H_{11}^{\bullet\bullet}$**	**18.589±0.528**	18	**1.533 ± 0.007**
12	$H_{12}^{\bullet\bullet}$	9.847 ± 0.017	--	7.237 ± 0.035

Tableau 18 : Attribution des déplacements chimiques des protons de la solution MAPTMS hydrolysé-TBMA à t_{24}.

D'après la Figure 112 a,b et le Tableau 18, les observations suivantes confirment que :

- le groupements fonctionnel à 1.537 ppm reste intact après 24 heures de polymérisation, comme en témoigne le rapport entre le nombre d'atomes de $H_{11}^{\bullet\bullet}$ (18.08 atomes) et le nombre d'atomes du pic de référence $H_5^{\bullet\bullet}$ (2 atomes) à 1.74 ppm.
- le MAPTMS et le TBMA sont partiellement polymérisés, étant donné qu'ils conservent la moitié du nombre de protons H (par rapport au pic de référence $H_5^{\bullet\bullet}$), en comparant $H_2^{\bullet\bullet}$ (0.399) et $H_3^{\bullet\bullet}$ (0.439) et $H_9^{\bullet\bullet}$ (0.748) et $H_{10}^{\bullet\bullet}$ (1.000) à t_{24} par rapport à $H_2^{\bullet}$ (1.219) , $H_3^{\bullet}$ (1.284) ,$H_9^{\bullet}$ (2.241.), $H_{10}^{\bullet}$ (2.233) à t_0.

En calculant la différence entre la moyenne du nombre de protons entre t_0 et t_{24} par rapport à celle de t_0 on aura le pourcentage des liaisons CH_2=C qui ont été polymérisées :

A t_0 le nombre moyen des protons de la liaison CH_2-C :

$$\frac{H_2^{\bullet} + H_3^{\bullet}}{2} = \frac{1.219+1.284}{2} = 1.251 \pm 0.009 \quad \textbf{(31)}$$

Et à t_{24} :

$$\frac{H_2^{\bullet\bullet} + H_3^{\bullet\bullet}}{2} = \frac{0.399+0.439}{2} = 0.419 \pm 0.002$$

Le taux de conversion correspondant aux liaisons méthacrylate du MAPTMS prend alors la valeur suivante :

$$\%\, conversion = \frac{1.251 - 0.419}{1.251} = 0.665 \pm 0.003 = 66\%$$

Selon le même raisonnement pour le TBMA on a :

A t_0 le nombre moyenne des protons de la liaison CH_2-C :

$$\frac{H_9^{\bullet} + H_{10}^{\bullet}}{2} = \frac{2.241+2.233}{2} = 2.237 \pm 0.031 \quad \textbf{(32)}$$

Et à t_{24} :

$$\frac{H_9^{\bullet\bullet} + H_{10}^{\bullet\bullet}}{2} = \frac{0.748+1.000}{2} = 0.874 \pm 0.01$$

Le taux de conversion correspondant aux liaisons méthacrylate du TBMA prend alors la valeur suivante :

$$\%\, conversion = \frac{2.237 - 0.873}{2.237} = 0.609 \pm 0.007 = 61\%$$

Compte tenu des incertitudes, les résultats obtenus par FTIR et ^{1}H RMN après 24 heures sont cohérents. La valeur légèrement supérieure du taux de conversion du MAPTMS suggère qu'il se polymérise davantage que le TBMA.

Un autre prélèvement de 700 mg a été effectué après 48h d'agitation, et a été analysé de la même façon (Figure 113 a,b et Tableau 19)

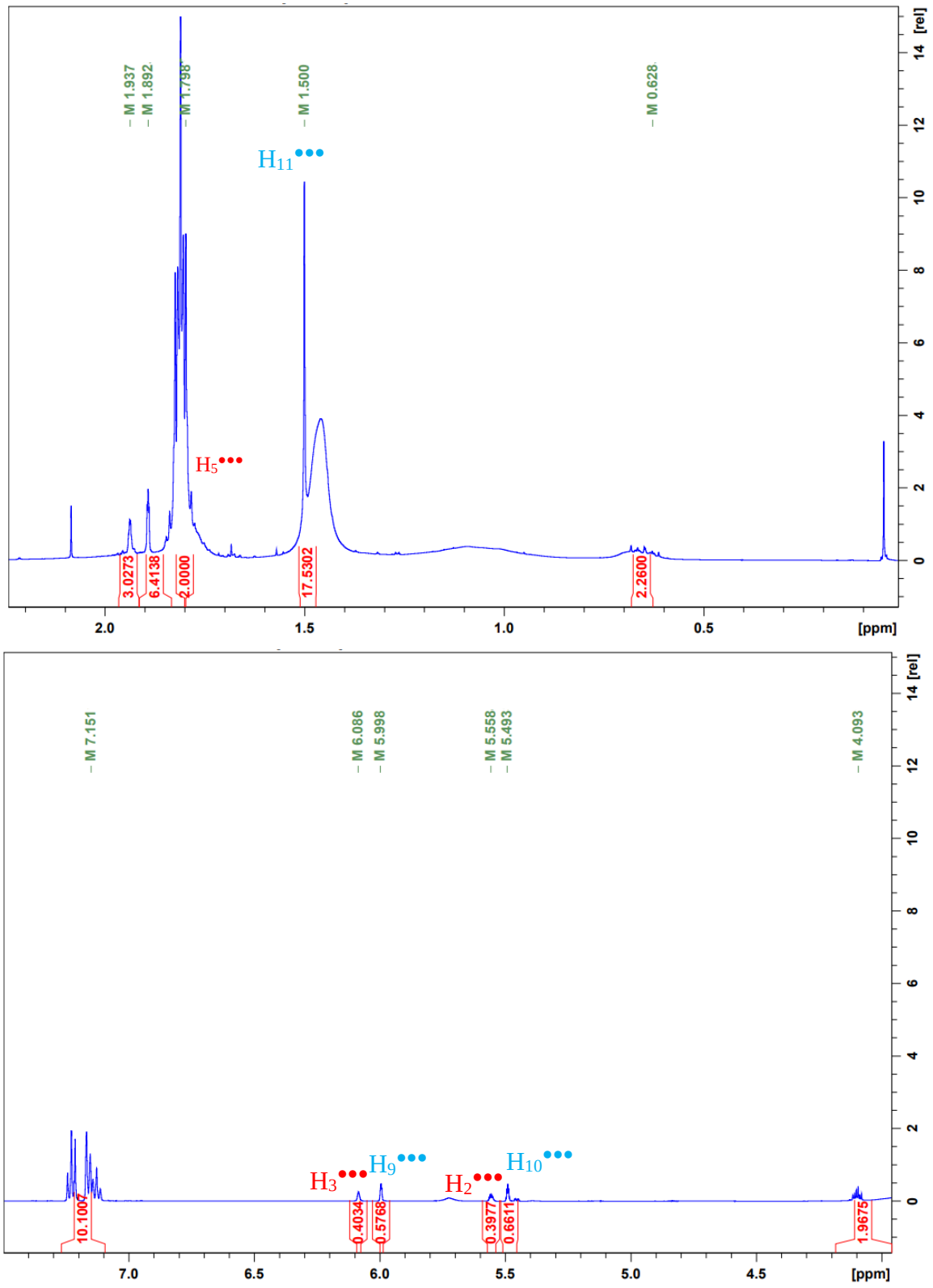


Figure 113 : Spectre ^{1}H RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_{48} a) Région contenant le pic de référence $H_5^{\bullet\bullet\bullet}$ et le pic à étudier $H_{11}^{\bullet\bullet\bullet}$ b) Région contenant les pics à étudier $H_2^{\bullet\bullet\bullet}$,$H_3^{\bullet\bullet\bullet}$,$H_9^{\bullet\bullet\bullet}$,$H_{10}^{\bullet\bullet\bullet}$

PICS	Atomes d'H correspondant	Intégration	Nombre d'atomes attribuées	ν (ppm)
1	$H_1^{\bullet\bullet\bullet}$	2.993 ± 0.257	3	1.934 ± 0.004
2	**$H_2^{\bullet\bullet\bullet}$**	**0.397 ± 0.001**	1	**5.556 ± 0.008**
3	**$H_3^{\bullet\bullet\bullet}$**	**0.405 ± 0.012**	1	**6.086 ± 0.004**
4	$H_4^{\bullet\bullet\bullet}$	1.986 ± 0.092	2	4.103 ± 0.012
5	**$H_5^{\bullet\bullet\bullet}$**	**2.000**	2	**1.798±0.0004**
6	$H_6^{\bullet\bullet\bullet}$	2.277 ± 0.124	2	0.650 ±0.031
8	$H_8^{\bullet\bullet\bullet}$	5.952 ± 0.197	6	1.893 ± 0.002
9	**$H_9^{\bullet\bullet\bullet}$**	**0.574 ± 0.015**	2	**5.995 ± 0.005**
10	**$H_{10}^{\bullet\bullet\bullet}$**	**0.690 ± 0.025**	2	**5.482 ± 0.011**
11	**$H_{11}^{\bullet\bullet\bullet}$**	**18.471± 0.761**	18	**1.495 ± 0.011**
12	$H_{12}^{\bullet\bullet\bullet}$	10.082± 0.029	--	7.237 ± 0.035

Tableau 19 : Attribution des déplacements chimiques des protons de la solution MAPTMS hydrolyse-TBMA à t_{48}.

D'après la Figure 113 a,b et le Tableau 19, on peut confirmer que :

- Le groupement fonctionnel à 1.500 pm reste intact après 48 h de polymérisation sous agitation magnétique à 65 °C en comparant le nombre d'atome $H_{11}^{\bullet\bullet\bullet}$ par rapport au nombre d'atome du pic de référence $H_5^{\bullet\bullet\bullet}$ à 1.798 ppm,

De la même manière en calculant le taux de conversion en utilisant le nombre moyenne de protons à t_0 (l'équation (31) et (32))

Et à t_{48} :

$$\frac{H_2^{\bullet\bullet\bullet} + H_3^{\bullet\bullet\bullet}}{2} = \frac{0.397 + 0.405}{2} = 0.401 \pm 0.006$$

Le taux de conversion correspondant aux liaisons méthacrylate du MAPTMS prend alors la valeur suivante :

$$\%\ conversion = \frac{1.251 - 0.401}{1.251} = 0.679\ \pm 0.005 = 68\%$$

Dans le même raisonnement pour le TBMA on a :

A t_{48} :

$$\frac{H_9^{\bullet\bullet\bullet} + H_{10}^{\bullet\bullet\bullet}}{2} = \frac{0.574 + 0.690}{2} = 0.632 \pm 0.014$$

Le taux de conversion correspondant aux liaisons méthacrylate du TBMA prend alors la valeur suivante :

$$\%\ conversion = \frac{2.237 - 0.632}{2.237} = 0.717 \pm 0.007 = 72\%$$

Une fois de plus ces résultats sont en accord avec les expériences de spectroscopie infrarouge. Afin de mieux visualiser cette cohérence, nous avons superposé les résultats de IRFT et de RMN (Figure 114).

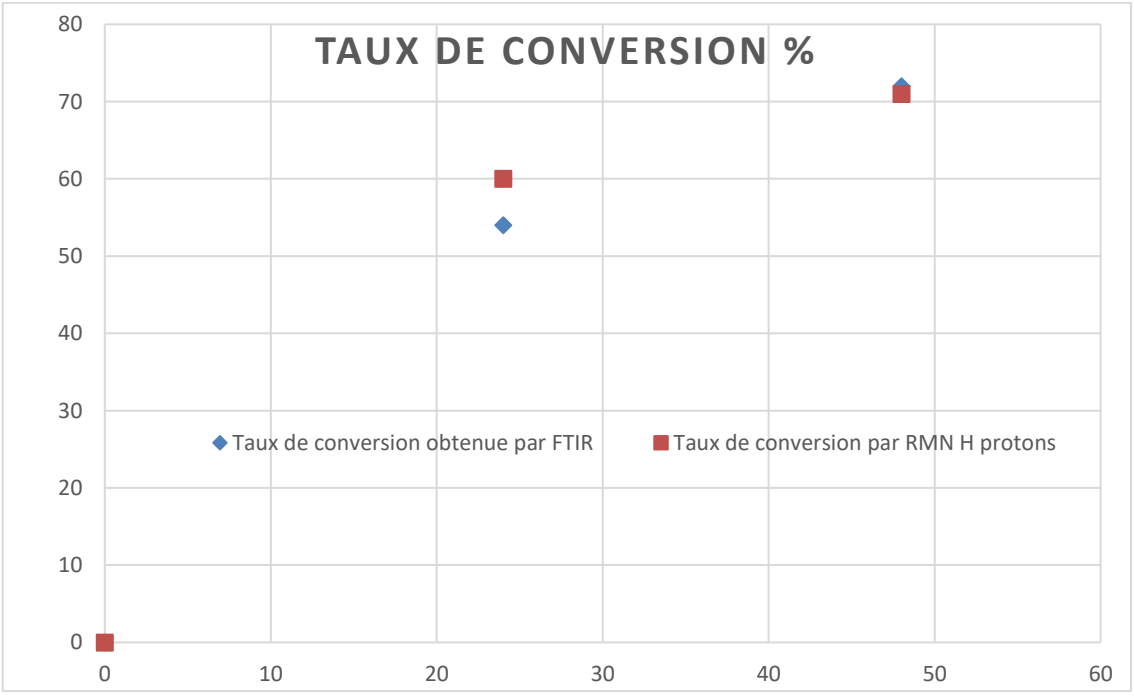


Figure 114 : La différence entre les valeurs de conversion obtenue par FTIR et ^{1}H RMN

D'après les résultats obtenues, il semble que le TBMA tende à se polymériser plus que le MAPTMS entre 24h et 48 h de polymérisation.

Le TBMA, en tant que monomère plus petit et moins encombré que le MAPTMS hydrolysé, présente une plus grande mobilité dans le solvant, ce qui facilite sa diffusion et augmente ses chances de polymérisation rapide. En raison de sa structure plus simple, il rencontre moins de contraintes stériques par rapport au MAPTMS, dont le groupe triméthoxysilane volumineux peut ralentir la réaction. De plus, le MAPTMS est en compétition entre réaction inorganique (hydrolyse/condensation) et polymérisation organique radicalaire, ce qui peut limiter sa réactivité, contrairement au TBMA. Ainsi, la taille réduite et la moindre complexité du TBMA favorisent une polymérisation plus facile et plus rapide.

En comparant les taux de conversion du MAPTMS entre t_{24} (66 %) et t_{48} (68 %) et ceux du TBMA entre t_{24} (61 %) et t_{48} (72 %), il est possible de confirmer l'hypothèse formulée dans l'analyse cinétique (Figure 107). Après 24 heures, la propagation des radicaux devient plus difficile, ce qui suggère que le MAPTMS a ralenti sa polymérisation organique. En revanche, le TBMA, conformément aux explications précédentes, continue à se polymériser.

d. Etude de l'évolution de la copolymérisation organique par RMN ^{13}C

Une dernière caractérisation qualitative par ^{13}C RMN a été réalisée pour confirmer la polymérisation organique après 48 heures, temps choisi pour arrêter la réaction en suivant l'évolution du pic du carbone quaternaire (Figure 115) à environ 45 ppm [2,4] .

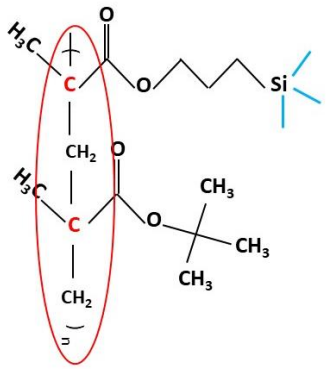


Figure 115: Carbone quaternaire 'C' du MAPTMS-TBMA

Les Figure 116 et Figure 117 montrent les spectres ^{13}C RMN de MAPTMS-TBMA à t_0 et à t_{48} :

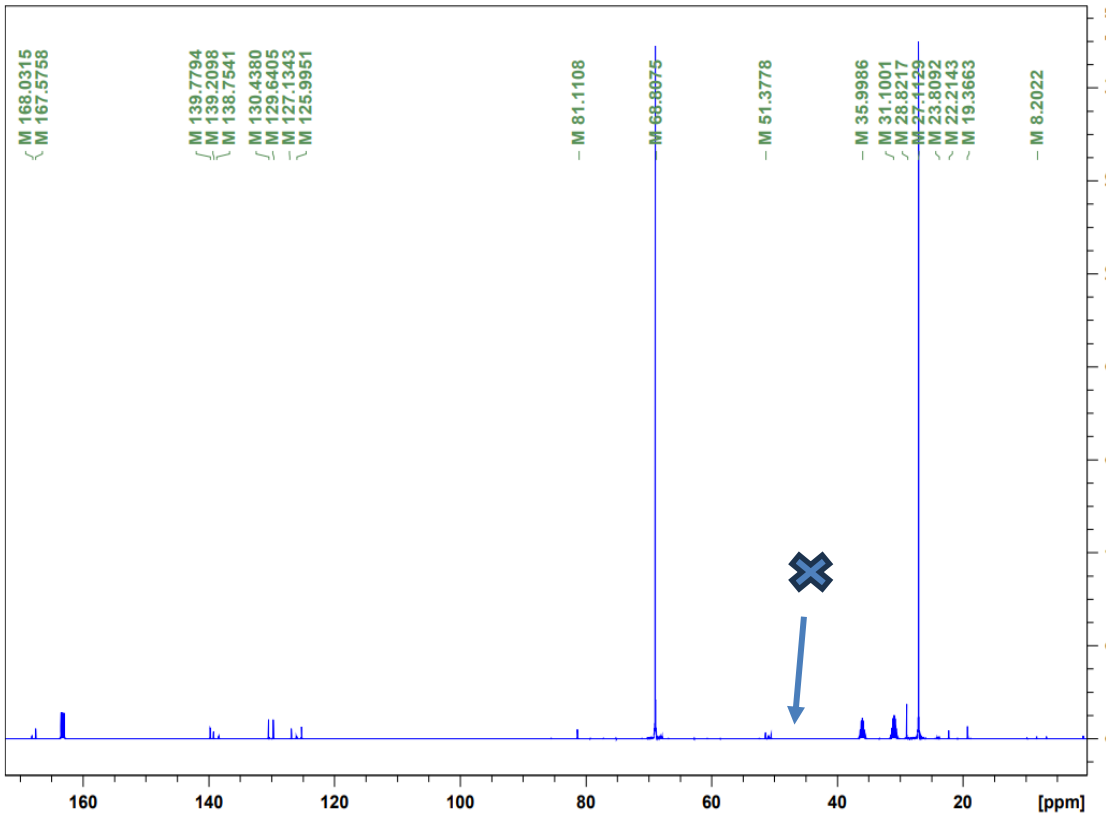


Figure 116 : Spectre ^{13}C RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_0 .

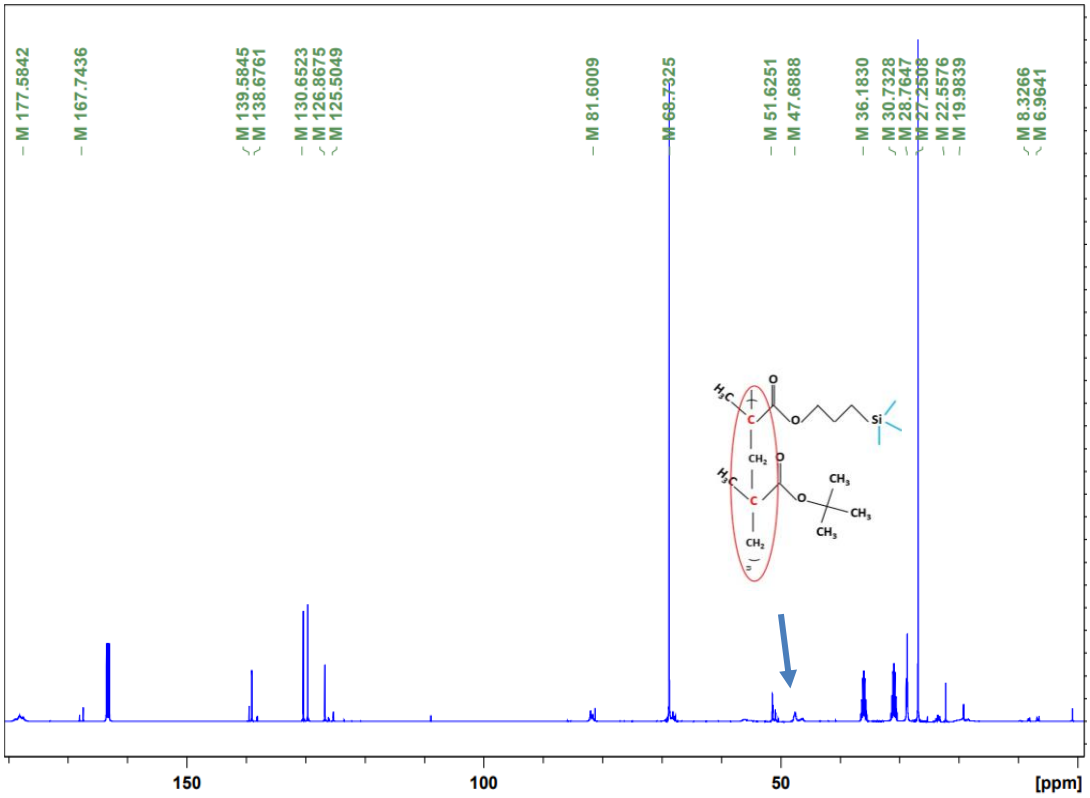


Figure 117 : Spectre ^{13}C RMN de MAPTMS hydrolysé -TBMA t_{48}.

D'après la Figure 117, un pic à 47 ppm apparait après 48h de polymérisation ce qui confirme l'apparition de carbone quaternaire et par suite la formation d'une chaine polymérisée entre le MAPTMS et le TBMA .

e. Etude de l'effet de la copolymérisation sur la condensation du MAPTMS

Etant donné que la polymérisation organique se déroule à 65 °C et que la température joue un rôle crucial dans l'évolution de la condensation comme cela a été souligné dans la bibliographie, une analyse quantitative de la partie inorganique pendant la polymérisation organique a été réalisée afin de confirmer l'absence d'atomes de silicium triplement condensés, tout en démontrant la persistance des groupements Si-OH dans la solution finale obtenue vue qu' il a été suggéré que ces groupements contribuent à l'adhérence et au développement. Un suivi du MAPTMS a été réalisée par ^{29}Si RMN afin de s'assurer que le groupement inorganique ne soit pas complètement condensé après 48 h d'agitation magnétique à 65 °C comme le montre l'évolution de la partie inorganique après 1h (Figure 118) et 48h de polymérisation (Figure 119).

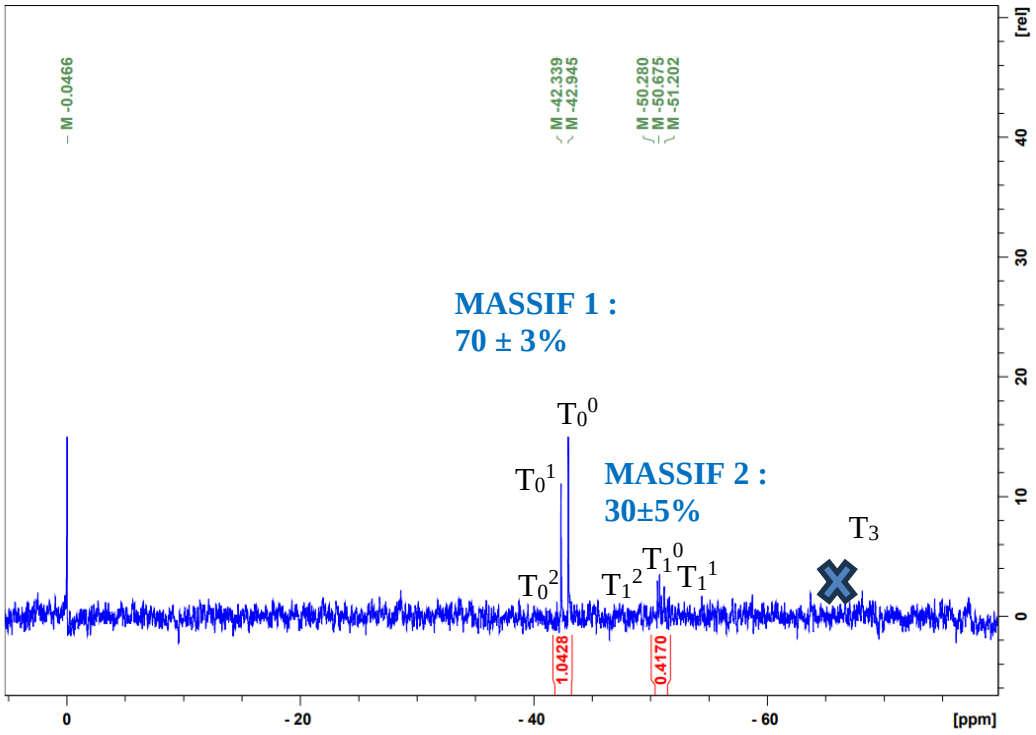


Figure 118 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS hydrolysé -TBMA (1 :2) après 1h de copolymérisation à 65 °C.

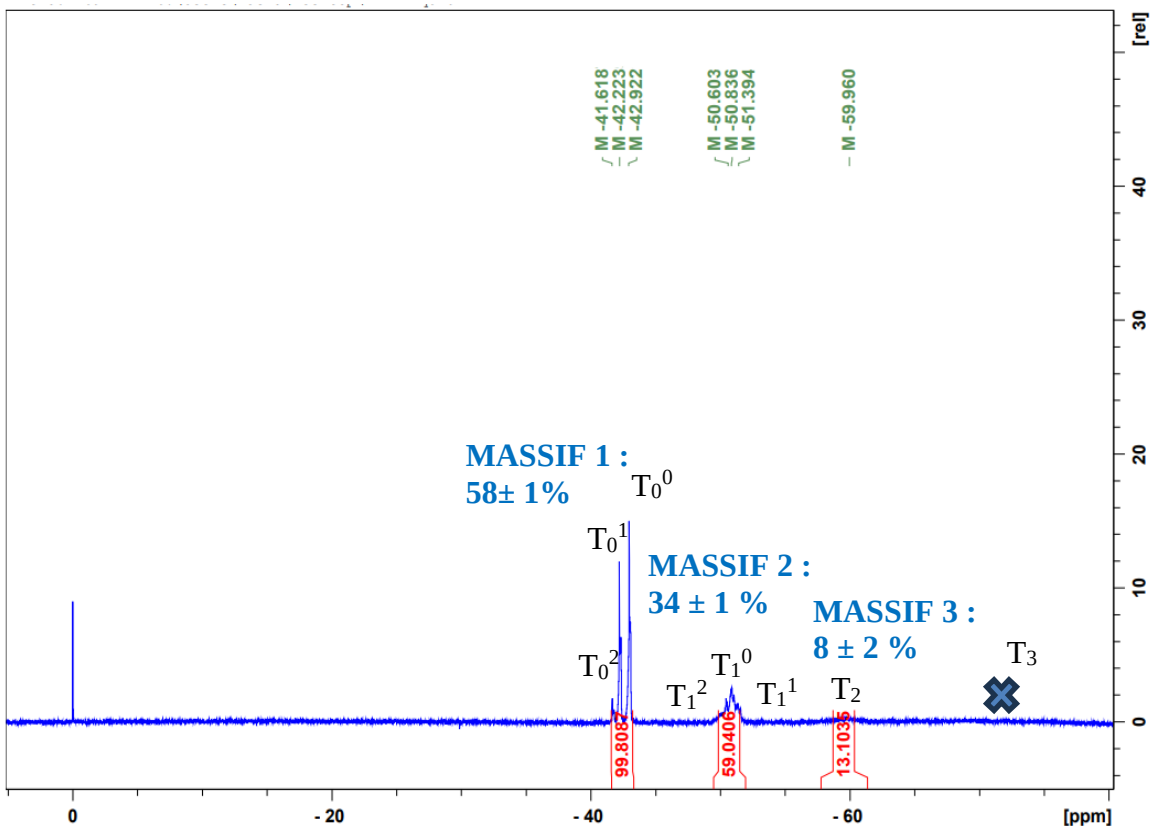


Figure 119 : Spectre ^{29}Si-RMN du MAPTMS hydrolysé -TBMA (1 :2) après 48h de copolymérisation à 65 °C.

D'après les observations de la Figure 118, après 1 heure de polymérisation organique, le MAPTMS hydrolysé/condensé présente 70% de massif T_0 et 30% de massif T_1. La réaction évolue lentement, même à une température de 65°C, comme en témoigne la diminution de seulement 16% du massif T_0, tout en conservant les espèces T_0^1 (42.223 ppm) et T_0^2 (41.615 ppm), responsables des liaisons Si-OH. Par ailleurs, le massif T_1 augmente de 4%, avec des contributions des espèces T_1^1 (51,394 ppm), T_1^0 (50,836 ppm) et T_1^2 (50,603 ppm). De plus, l'apparition de 8 % d'espèces T_2 vers 59 ppm (Figure 119) suggère que la condensation progresse de manière contrôlée et progressive au cours de la polymérisation organique, sans formation de liaisons T_3 à 67 ppm, qui sont typiques de réseaux tridimensionnels (Figure 118, Figure 119). Cette absence de T_3 est cruciale pour éviter la formation d'un réseau complet, ce qui est favorable pour l'application de microstructuration visée avec présence de liaison Si-OH (T_0^1, T_0^2 ,T_1^1, T_1^2) qui aide la résine à s'adhérer sur des substrats de verre.

5.5 MICROSTRUCTURATION DE SURFACE AVEC TBMA-MAPTMS 2 :1

La synthèse du polymère TBMA-MAPTMS 2 :1 ayant été réussie, nous avons poursuivi par l'étude de l'efficacité de la déprotection selon le PAG utilisé ainsi que les conditions expérimentales. Plusieurs PAG ont ainsi été évalués, en faisant varier la dose d'insolation, les traitements thermiques et le développement dans la base aqueuse.

Afin, d'une part d'obtenir des couches épaisses et d'autre part d'éliminer au maximum le THF, le polymère en solution a été concentré sous vide à température ambiante. Dans notre cas, le maximum d'évaporation sous vide a conduit à une solution visqueuse, comprenant 78% massique de polymère, le reste étant le THF résiduel. Au-delà de cette proportion, une gélification irréversible de la solution est observée. Cette limite est très probablement due au fait que la densification joue également un rôle d'accélération des réactions de condensation de la partie minérale du polymère.

a. Utilisation du couple CPTX/BLUESIL

Ce couple ayant montré son efficacité avec le polymère TBMA-MAPTMS 7 :1, nous l'avons choisi pour nos essais avec les mêmes proportions. Après avoir testé la solubilité de la solution finale ainsi que du mélange CPTX-BLUESIL dans le PGMEA, ce dernier solvant a également été choisi pour réaliser les expériences. Deux concentrations en PAG ont été testées pour étudier la déprotection du polymère : 2% et 5% en PAG de la masse initiale de polymère.

Dans un objectif d'optimisation de la température du traitement thermique nécessaire à la déprotection, nous avons effectué deux analyses thermogravimétriques (ATG, chapitre 4) d'abord sans, puis avec le PAG (Figure 120). Nous avons choisi une concentration en PAG de 5% et la durée d'insolation de 120 secondes, conditions qui avaient fonctionné pour le polymère TBMA :MAPTMS 7 :1.

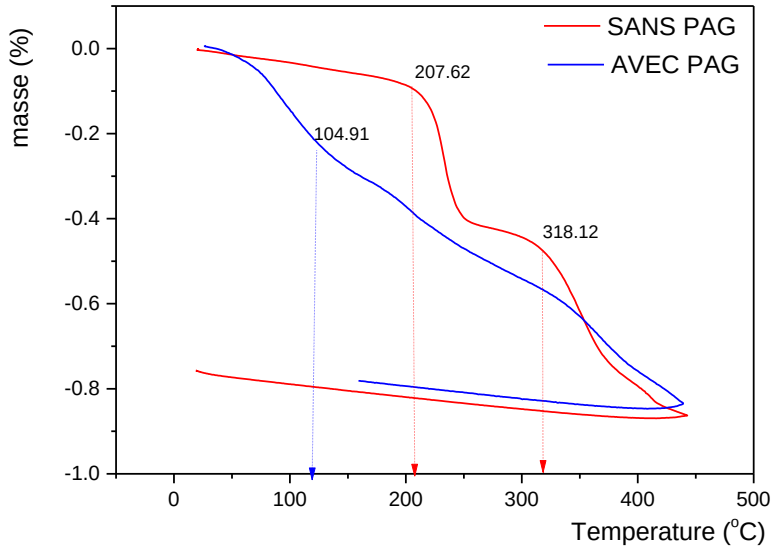


Figure 120 : Analyses ATG du TBMA-MAPTMS 2 :1 seul puis avec le PAG après insolation.

La courbe du polymère sans PAG révèle deux températures de décomposition. La première température de décomposition (Td1) à 207.62 °C correspond à la dé-protection du groupement fonctionnel de TBMA. Une deuxième température de décomposition (Td2), a été observée 318.12 °C liée de la dégradation de la chaîne principale. L'introduction du PAG provoque un décalage de Td1 vers une température plus basse de 104.91 °C comme le montre la Figure 120. L'efficacité du PAG est clairement démontrée. Par la suite, nous avons donc choisi de maintenir une température de PEB égale à 130°C comme cela était le cas avec le polymère TBMA-MAPTMS 7 :1.

Dans l'objectif d'obtenir des épaisseurs de plusieurs microns, nous avons opté pour un dépôt par spin coating avec une vitesse de rotation de 500 tours/min pendant 30 secondes. L'épaisseur de la résine a été mesurée par microscope numérique VHX7000 avec cinq mises au point différentes par rapport au substrat d'un côté et par rapport à un substrat avec la résine de l'autre côté (Figure 121 et Tableau 20).

Mise au point	Substrat (µm)	Substrat + résine (µm)
1	1309.1	1262.5
2	1307.3	1260.2
3	1307.3	1270.5
4	1304.5	1271.6
5	1306.8	1271.5
Moyenne	1307.0 ± 2.05	1267.26 ± 6.80

Tableau 20 : Mesures d'épaisseurs -Microscope numérique Keyence (VHX7000) x1000.

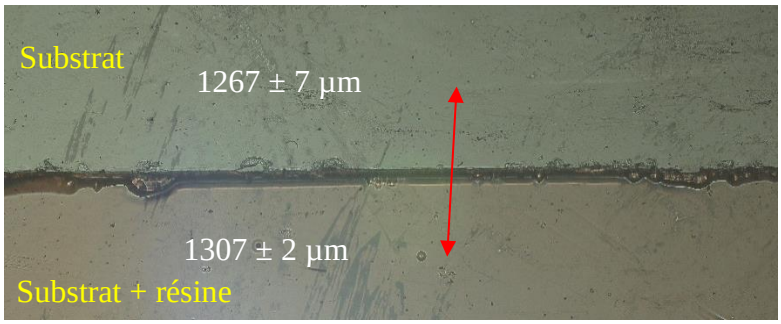


Figure 121 : Photo de dépôt - Microscope numérique Keyence (VHX7000) x1000.

La différence d'épaisseur entre la partie déposée et la partie non déposée est ainsi de 40 ± 7µm à 95% de confiance. Cette expérience montre que nous sommes en capacité de déposer avec ce polymère des couches dont l'épaisseur est compatible avec la fabrication de dispositifs microfluidiques.

Le dépôt a été suivi par un traitement thermique de softbake à 65°C pendant 4 minutes. Par rapport aux essais avec le polymère TBMA-MAPTMS 7:1, nous avons fait le choix de diminuer la température du softbake tout en augmentant sa durée : 65°C pendant 4 minutes. Le polymère TBMA-MAPTMS 2:1 contenant plus d'espèces minérales, nous voulions limiter au maximum l'avancée des réactions de condensation.

Différentes durées d'insolation ont été testées en utilisant le système UV KUB 2 avec un masque noir flexible, allant de 15 secondes à 2 minutes (correspondant à des doses d'UV de 375 mJ/cm^2 à 3000 mJ/cm^2), avec une augmentation de 15 secondes à chaque essai. Après chaque exposition UV, un post-exposition bake (PEB) de 2, 5, 10, ou 15 minutes à 130 °C a été réalisé.

Nos expériences montrent que pour de faibles doses d'exposition aux UV (375 et 750 mJ/cm²), une durée de PEB plus long que 15 minutes à 130 °C est nécessaire pour permettre le développement de la résine. En revanche, à des doses plus élevées (3000 mJ/cm²), la solubilité de la résine demeure inchangée, quel que soit le temps de traitement thermique PEB, ce qui interroge. Cependant, pour une dose intermédiaire de 1500 mJ/cm², un temps de PEB optimal a pu être déterminé. Ainsi, seuls les résultats de cette dose à une concentration en PAG de 5% sont rassemblés dans le Tableau 21.

Temps d'insolation	Temps de PEB (130 °C)	Gravure dans TMAH 0.26N
15 s	2 min/5 min/10 min/15 min	☹
30 s	2 min/5 min/10 min	☹

	15 min	Développable après 20min sous agitation ultrasonique.
45 s	2 min/5 min/10 min	☹
	15 min	Développable après 20min sous agitation ultrasonique
1 min	2 min/5 min	☹
	10min	☺ ***Totalement développé après 10min d'agitation ultrasonique et rinçage par eau distillée dans TMAH 0.26 N***
	15 min	☺ ***Développable après 20min sous agitation ultrasoniquedans TMAH 0.26 N***
1min 30s	2 min/5 min/10 min/15 min	☹
2 min	2 min/5 min/10 min/15 min	☹

Tableau 21 : Différents paramètres appliqués sur le dépôt

Ces résultats montrent que le polymère fonctionne dans une fenêtre d'insolation étroite qui se situe autour de 1 minutes. Un PEB minimum de 10 minutes est nécessaire pour assurer la déprotection. Une durée plus longue provoque une augmentation du temps nécessaire à la dissolution dans le TMAH.

Les résultats obtenue pour l'essai ***'1min d'insolation et 10 min de PEB'***, sont présentés dans la Figure 122 en utilisant un masque noir pour masquer une partie et exposer l'autre côté. La Figure 123 a,b montre l'utilisation d'un masque flexible représentant un motif de mélangeur.

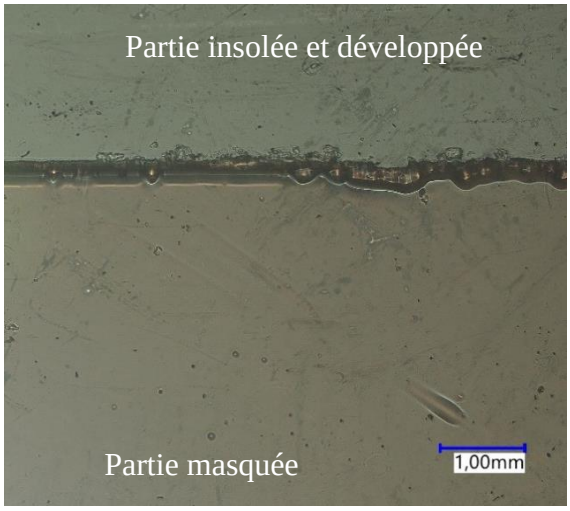
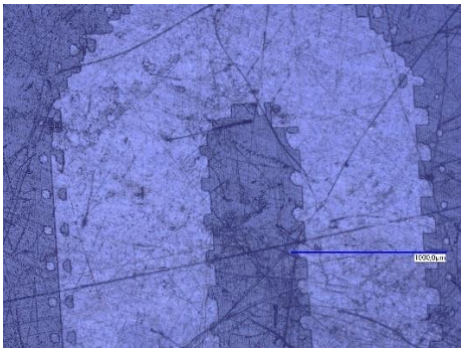


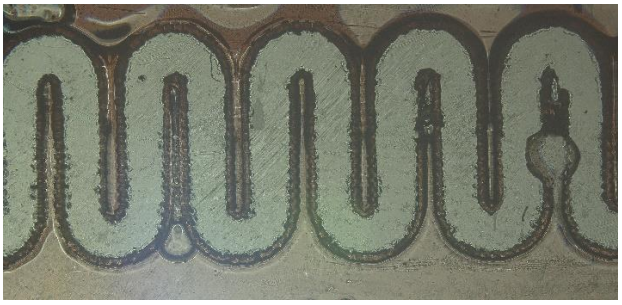
Figure 122 : Photographie du dépôt obtenue à l'aide d'un microscope numérique Keyence (VHX7000)

La photographie (Figure 122) montre un résultat globalement homogène, bien que la ligne séparant les parties insolé/développée et masquée ne soit pas parfaitement droite. Cela peut être attribué à une légère diffusion de la lumière sous le masque ou à des irrégularités dans le développement. Néanmoins, ce résultat reste encourageant pour des premiers essais, indiquant que le processus de photolithographie et de développement fonctionne de manière satisfaisante.

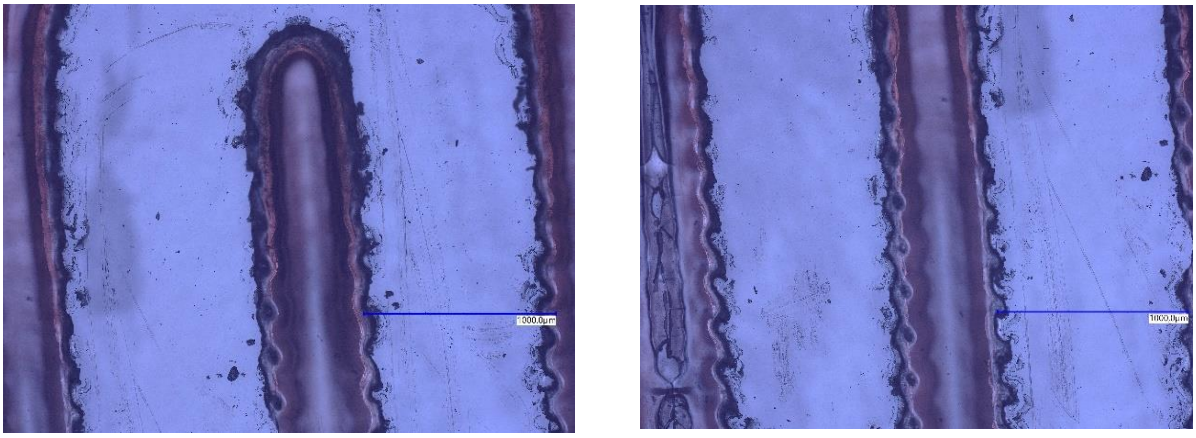




a)







b)

Figure 123 : a) Photographies au microscope numérique Keyence (VHX7000), a) du masque utilisé et b) du dépôt obtenu en utilisant ce masque.

Les images de la Figure 123 montrent clairement que les motifs fins et complexes du masque, notamment les pixels (Figure 123.a), ont été correctement développés (Figure 123.b), ce qui indique l'excellente résolution de la résine. Le diamètre des canaux du masque, qui est de 1000µm (Figure 123.a), a également été respecté après le développement (Figure 123.b), démontrant ainsi la fidélité du processus de lithographie et la robustesse de la résine. Ce résultat est particulièrement prometteur pour des applications où la précision et la résolution des motifs sont essentielles.

Dans le but de réduire la quantité de PAG, conformément aux recommandations de la littérature qui préconisent une utilisation comprise entre 1 et 2 % d'un part, et pour des raisons écologiques d'autre part, nous avons entrepris de diminuer la concentration de 5 % à 2 %. Les mêmes conditions expérimentales et protocoles utilisés pour la formulation à 5 % de PAG ont été appliqués à cette nouvelle concentration. Les résultats obtenues sont présentés dans le Tableau 22.

Temps d'insolation	Temps de PEB (130 °C)	Gravure dans TMAH 0.26N
15 s	2 min/5 min /10 min/15min	☹
30s	2 min/5 min /10 min/15min	☹
45 s	2 min/5 min /10 min/15min	☹

1min	2 min/5 min /10 min/15min	☹
1 min 30s	2 min/5 min /10 min/15min	☹
2 min	2 min/5 min /10 min/15min	☹

Tableau 22: Différents paramètres appliqués sur le dépôt

Après avoir réalisé plusieurs variations expérimentales, il apparaît que le développement des échantillons n'a pas été réussi, malgré l'utilisation de 2 % de PAG à base de tétrakis(pentafluorophényl)borate, connu pour être l'un des photo-initiateurs les plus réactifs en termes de génération d'acide (chap. 3). Aucun développement n'a été observé dans la solution aqueuse de TMAH 0.26 N, même après un gravure prolongé de plus de 24 heures. Ce résultat peut être attribué à deux facteurs principaux. D'une part, la faible concentration de 2% de PAG pourrait ne pas suffire à générer une quantité d'acide nécessaire à la déprotection de la résine sur l'ensemble de la couche, surtout dans le cas d'une épaisseur de 40 µm. En effet, un faible taux de PAG peut limiter l'efficacité de la réaction chimique, particulièrement pour des films épais, où une plus grande quantité d'acide est requise pour solubiliser la résine de manière uniforme. D'autre part, l'épaisseur importante du dépôt peut constituer un obstacle à la pénétration optimale de l'énergie UV à travers toute la couche. Avec une telle épaisseur, l'irradiation UV peut être absorbée en surface, limitant ainsi l'activation en profondeur et ralentissant la diffusion des acides générés. Ces deux facteurs combinés expliquent probablement l'absence de développement observée dans ces conditions, malgré la réactivité élevée du PAG utilisé.

En plus de ces facteurs, le caractère hybride de la résine, contenant des liens inorganiques en plus des chaînes organiques, complique encore la situation. La présence de ces liens signifie que la diffusion des acides générés par le PAG est d'autant plus importante pour atteindre tous les groupements fonctionnels à l'intérieur de la structure. Dans ce contexte, la faible concentration d'acide et les difficultés de diffusion à travers la matrice polymère hybride pourraient expliquer l'échec du développement, nécessitant ainsi un ajustement des paramètres pour favoriser une meilleure diffusion des acides.

b. Utilisation du Speed Cure 976s

Une formulation hybride à base de TBMA-MAPTMS 2 :1, contenant le sensibilisateur CPTX et 5% de PAG BLUESIL, a été validée comme une résine positive chimiquement amplifiée avec une épaisseur de 40µm. Dans une démarche plus respectueuse de

l'environnement, visant à réduire la quantité de photoinitiateurs, nous avons cherché à identifier un PAG fonctionnant directement à 365 nm, afin d'éliminer l'usage du CPTX, qui pourrait également affecter l'efficacité du PAG.

La photosensibilisation entre le CPTX et le PAG repose sur un transfert d'énergie (chap.4) où le CPTX, en absorbant la lumière UV, transmet cette énergie au PAG pour le rendre réactif. Cependant, ce processus peut parfois diminuer l'efficacité du PAG. Si le transfert d'énergie est inefficace ou compétitif, moins d'énergie parvient au PAG, ce qui limite la génération d'acides nécessaires. De plus, l'absorption excessive du CPTX peut réduire l'énergie disponible pour exciter directement le PAG, perturbant ainsi la réaction chimique et affectant la performance globale du système.

L'objectif était aussi de tester la possibilité d'obtenir une résine positive avec une concentration de PAG inférieure à 5%, tout en optimisant les conditions de dosage, de traitement thermique et de développement. À cet effet, le PAG SpeedCure 976s, à base de sulfonium/bis(hexafluoroantimonate), a été choisi car il était le seul PAG trouvé qui est conçu pour absorber efficacement à 365 nm.

La solubilité de ce PAG a d'abord été testée dans 4 solvants différents (Tableau 23)

Solvant	Solubilité de PAG
Acétonitrile	+++
PGMEA	_ _ _
Méthanol	_ _ _
Acétone	+++

Tableau 23 : Solubilité de PAG dans les différentes solvants

Il a été constaté que le PAG était soluble à la fois dans l'acétonitrile et l'acétone. Nous avons également pu vérifier que ces solvant étaient compatibles avec notre polymère. L'acétone présentant une très forte volatilité, l'acétonitrile lui a été préféré pour que les conditions de dépôts soient satisfaisantes. Une évaporation trop rapide du solvant peut en effet entraîner un dépôt inhomogène en épaisseur. L'acétonitrile, moins volatil, offre ainsi de meilleures conditions de dépôt et un contrôle plus précis de l'épaisseur et de la répartition du film.

Trois formulation ont été testées de 1% à 3% de PAG en masse initiale du polymère. Il a été dissous dans l'acétonitrile sous agitation ultrasonique à température ambiante pendant 5 minutes. Ensuite, ce mélange a été ajouté à la solution concentrée, et une agitation magnétique à 200 rpm a été appliquée pendant 10 minutes pour obtenir une solution homogène. Les conditions de vitesse de rotation pour le dépôt par spin-coating ont été maintenues constantes, ainsi qu'un soft bake de 4 minutes à 65 °C pour les 3 formulations.

Les mêmes variations des conditions expérimentales que celles effectués avec le BLUESIL ont été réalisés sur les trois formulations. Malheureusement, quelles que soient les conditions, aucun développement de la résine n'a été possible. Ce résultat peut avoir deux origines : soit le PAG ne fonctionne pas dans ces conditions, soit il joue un rôle de catalyse des réactions de condensation de la partie minérale à un niveau tel que la réticulation interdit toute dissolution par le TMAH. Pour répondre à la première hypothèse, nous avons testé le PAG avec le TBMA seul. Le résultat s'est avéré positif nous orientant vers la deuxième hypothèse.

Pour expliquer ce phénomène, une analyse IRFT en transmission a été effectuée avant et après l'insolation. Le polymère a été déposé sur une pastille de KBr suivi par le softbake. La Figure 124 montre les résultats avant et après insolation.

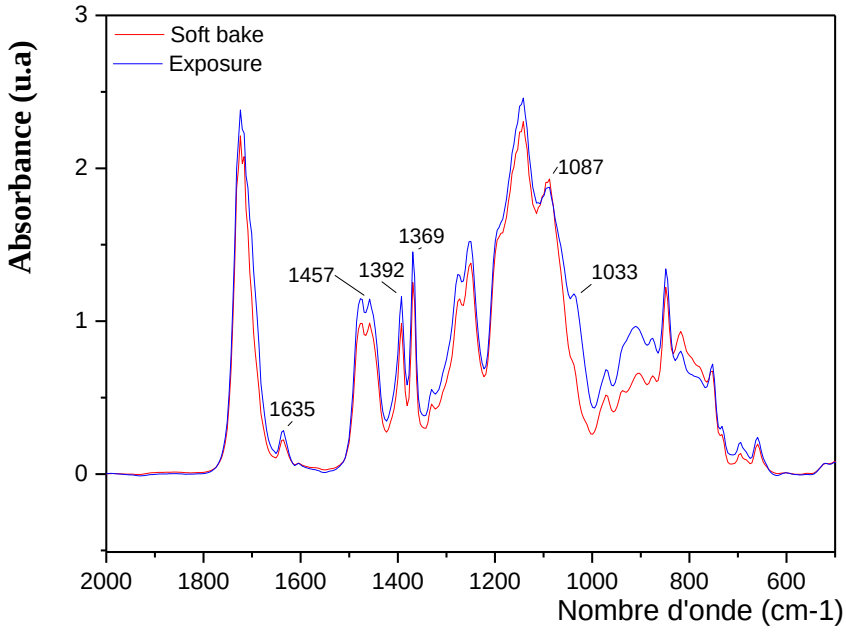


Figure 124 : Graphe IRFT du dépôt insolée (bleu) et non insolée (rouge).

D'après cette figure, nous pouvons conclure que l'acide fluor antimonique ($H^+SbF_6^-$) de PAG (Chap.3,4) a tendance à catalyser la condensation des liaisons Si-OH plutôt qu'à activer la réaction de déprotection. En effet, on remarque que le pic à 1033 cm^{-1} n'est pas visible après le soft bake, mais apparaît après exposition à la lumière. Ce pic est associé à la vibration d'étirement asymétrique de la liaison siloxane Si-O-Si[1], ce qui peut expliquer le durcissement de la partie exposée et son insolubilité dans l'acétone.

Ce comportement n'a pas été observé avec le PAG BLUESIL PI 2074 (avec CPTX) utilisant l'acide tétrakis(pentafluorophényl)borique ($H^+B(C_6F_5)_4^-$) (chap. 3,4) , car le dépôt reste toujours soluble dans l'acétone après exposition 45 s aux UV. Par contre, cela peut également expliquer la nécessité du temps plus long pour le développement après PEB dans ce cas. Il semble y avoir une compétition entre la catalyse de la réaction inorganique et la réaction de déprotection. Les acides générés ne se limitent pas à la déprotection, mais catalysent également la condensation des liaisons Si-OH. Ainsi, moins de groupes Tert Butyle sont déprotégés, ce qui réduit le nombre de groupes COOH nécessaires pour la solubilité dans une base aqueuse.

Cette étude de choix de PAG pour le polymère nous permet principalement d'identifier trois comportements :

- Les acides fluor antimonique ($H^+SbF_6^-$) tendent à catalyser la partie inorganique plus que les acides tétrakis(pentafluorophényl)borique ($H^+ B(C_6F_5)_4^-$),
- Les acides ($H^+B(C_6F_5)_4^-$), sont capables de déprotéger le Tert butyle malgré la compétition entre les réactions inorganique et organique,
- Bien que la résine n'ait pas été développée dans une base aqueuse, nous avons découvert qu'elle peut fonctionner comme une résine chimiquement amplifiée positive en utilisant une formulation composée de 2 % de CPTX et de 5 % de BLUESIL PI 2074. De plus, elle peut potentiellement servir de base pour une résine photosensible négative en utilisant le PAG Speed Cure 976s en catalysant la partie inorganique.

5.6 CONCLUSION

Une résine hybride de classe II a été synthétisée en combinant un précurseur hydrolysé de MAPTMS avec le monomère organique TBMA selon deux rapports molaires distincts (7:1 et 2:1) par voie radicalaire. L'activation de l'amorceur AIBN a été réalisée sous agitation

magnétique (200 rpm) à 65°C pendant 24 heures pour le premier essai, dans le but de comprendre le comportement de cette résine et de vérifier son potentiel en tant que résine à tonalité positive. Un second essai, avec un rapport molaire de 2:1, a été mené pendant 48 heures pour synthétiser une résine plus riche en composés minéraux, en se basant sur les résultats du premier essai.

La caractérisation de la résine a été effectuée à l'aide de trois techniques d'analyse : la spectroscopie IRFT, et les ^{1}H et ^{13}C RMN, confirmant un taux de conversion d'environ 70 % après 48 heures de réaction. Ces résultats indiquent que le TBMA se polymérise plus facilement que le MAPTMS hydrolysé, probablement en raison de sa taille moléculaire plus réduite, ce qui favorise son association avec d'autres monomères pour la formation du polymère.

De plus, l'évolution de la polymérisation inorganique a été suivie à l'aide de la ^{29}Si RMN, montrant l'absence d'atomes de silicium triplement condensés, suggérant ainsi l'absence de formation de gel. Cela permet de préserver les groupes Si-OH, essentiels à l'adhérence et au développement en milieu aqueux dans le cadre de l'application de cette résine en tant que résine à tonalité positive.

Plusieurs types de PAG ont été testés. Une formulation comprenant un système PS/PAG (CPTX/BLUE SILL) avec 5 % de la masse initiale de polymère a permis de graver des motifs complexes en tonalité positive avec une épaisseur de 40 µm, après une insolation de 1 minute, suivie d'un PEB de 10 minutes à 130°C et d'un développement de 10 minutes dans le TMAH 0.26N. En revanche, le PAG à base de sulfonium/bis(hexafluoroantimonate) n'a pas permis la gravure de la résine hybride. Il a été suggéré que ce PAG pourrait initier des réactions inorganiques, limitant ainsi l'efficacité du processus de déprotection du groupe Tert-Butyle ester, essentiel au changement de solubilité de la résine.

References

1. Coates, J. (2000) Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach. In: Meyers, R.A., Ed., Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 10881-10882.

2. Hamulić, D., Rodič, P., Poberžnik, M., Jereb, M., Kovač, J., & Milošev, I. (2020). The effect of the methyl and ethyl group of the acrylate precursor in hybrid silane coatings used for corrosion protection of aluminium alloy 7075-T6. Coatings, 10(2). https://doi.org/10.3390/coatings10020172

3. Rodič, P., Korošec, R. C., Kapun, B., Mertelj, A., & Milošev, I. (2020). Acrylate-based hybrid sol-gel coating for corrosion protection of AA7075-t6 in aircraft applications: The effect of copolymerization time. Polymers, 12(4). https://doi.org/10.3390/POLYM12040948

4. Nandiyanto, A. B. D., Oktiani, R., & Ragadhita, R. (2019). How to read and interpret ftir spectroscope of organic material. Indonesian Journal of Science and Technology, 4(1), 97–118. https://doi.org/10.17509/ijost.v4i1.15806.

5. Peter Rodič, Jernej Iskra, Ingrid Milošev,Study of a sol–gel process in the preparation of hybrid coatings for corrosion protection using FTIR and 1H NMR methods,Journal of Non-Crystalline Solids,Volumes 396–397,2014,Pages 25-35,ISSN 0022-3093, https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.013

Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, une résine hybride de classe II a pu être synthétisée en combinant un précurseur hydrolysé de MAPTMS avec le monomère organique TBMA. Sachant que l'optimisation de la cinétique des réactions organiques et inorganiques est cruciale pour obtenir des matériaux homogènes et éviter la séparation des phases, l'hydrolyse du MAPTMS a été réalisée en sous-stœchiométrique d'eau, avec un suivi de la réaction par spectroscopie ^{29}Si RMN. Quatre durées d'hydrolyse (28, 60, 120, et 180 minutes) ont été testées pour trouver le meilleur compromis entre la formation des Si-OH et la limitation de la condensation. Une durée de 60 minutes a été choisie, qui garantit un équilibre entre une hydrolyse suffisante et une condensation minimale, favorisant ainsi une répartition homogène du MAPTMS dans le polymère final.

Deux formulations de résine hybride TBMA-MAPTMS ont été développées. La première, avec un rapport molaire 7:1, favorise la composante organique et vise à démontrer la faisabilité d'une résine hybride positive épaissie via un mécanisme d'amplification chimique. La seconde, avec un rapport 2:1, cherche à équilibrer les contributions organique et minérale. Le suivi de la polymérisation par spectroscopie IRFT a montré un taux de conversion de 65±14% pour la fonction vinyle après 24 heures pour la première formulation, considéré suffisant pour valider une première preuve de concept. Toutefois, aucune déprotection n'a été observée, indiquant une solubilisation insuffisante du photoacide générateur (PAG) dans le solvant THF. Pour remédier à cela, un co-solvant polaire (PGMEA) a été introduit, améliorant la solubilité du PAG. Cependant, des limitations subsistent pour les couches épaisses en raison des temps de traitement excessifs. Une tentative de précipitation du polymère, suivie d'une dissolution dans un solvant compatible, a échoué, probablement à cause d'une réticulation involontaire de la phase minérale. Malgré ces obstacles, la fonctionnalité de la résine TBMA-MAPTMS (7:1) en tant que résine positive chimiquement amplifiée a été confirmée, validant ainsi le concept initial.

Le protocole de synthèse de la deuxième formulation TBMA-MAPTMS avec un rapport 2:1, reste similaire à celui du rapport 7:1 mais l'utilisation du co-solvant PGMEA a été optimisée pour améliorer les temps d'insolation et de gravure. Ainsi, une concentration sous vide a été

utilisée pour obtenir la solution visqueuse final. Le suivi de la polymérisation par spectroscopie IRFT entre le temps initial t_0 et 72h a montré une cinétique en "S", typique des méthacrylates, suggérant une auto accélération entre 4 et 6h de polymérisation et une compétition avec les réactions d'hydrolyse et de condensation du MAPTMS après 24h. Afin d'optimiser le processus, la réaction a été arrêtée à 48h avec un taux de conversion d'environ 71±2 %.

L'étude complémentaire par spectroscopie ^{1}H et ^{13}C RMN a confirmé les résultats obtenus par spectroscopie IRFT, en montrant que les taux de conversion étaient cohérents entre les deux méthodes. De plus, la ^{1}H RMN a révélé d'une part que les groupements fonctionnels Tert-butyle restent intacts durant la copolymérisation, ce qui est crucial pour la déprotection ultérieure et le changement de solubilité nécessaire à l'obtention d'une résine positive et d'autre part, que la polymérisation du TBMA après 24h d'agitation est plus rapide que celle du MAPTMS, en raison de la plus grande mobilité et simplicité structurelle du TBMA ou bien la compétition de réaction organique/inorganique du MAPTMS. L'évolution de la polymérisation inorganique, suivie par ^{29}Si RMN, a montré l'absence d'espèces T3 totalement condensés, préservant ainsi les groupes Si-OH, essentiels pour une bonne adhérence et permettant un développement efficace en milieu aqueux dans les applications de résines à tonalité positive.

Apres la réussite de la synthèse de TBMA-MAPTMS 2 :1, plusieurs photogénérateurs d'acide (PAG) ont été testés pour explorer l'efficacité de la déprotection en fonction de ces PAG et des conditions expérimentales.

Deux formulations basées sur un système Photosensibilisateur/PAG (CPTX/BLUE SILL) avec des concentrations en PAG de (2% et 5% ont été testées, et les analyses thermogravimétriques ont révélé que 5% de PAG, combiné à une insolation de 120 secondes et un recuit (PEB) à 130°C, correspond à la formulation optimale. Des motifs complexes avec une excellente résolution et une épaisseur de 40 µm ont été obtenus, mais l'efficacité de la déprotection a été limitée avec une concentration de 2% de PAG. L'échec du développement des résines à 2% de PAG a été attribué d'une part à la faible concentration de PAG, insuffisante pour générer suffisamment d'acide dans des couches épaisses de 40 µm et d'autre part à l'épaisseur du film qui limite la pénétration de l'énergie UV et donc l'activation des acides en profondeur. De plus, la nature hybride du polymère complique la diffusion des acides nécessaires à la déprotection. Dans le but d'obtenir une résine positive avec une concentration de PAG inférieure à 5 %, en optimisant les paramètres de dosage, de traitement thermique et de développement, le PAG SpeedCure 976s, basé sur un système sulfonium/bis(hexafluoroantimonate) et absorbant efficacement à 365 nm, a été sélectionné.

Trois formulations contenant entre 1 % et 3 % de PAG ont été testées, mais aucune n'a permis le développement de la résine. Cela a soulevé deux hypothèses : soit le PAG n'était pas actif dans ces conditions, soit il catalysait la condensation de la partie inorganique, entraînant une réticulation empêchant la dissolution. Des tests réalisés avec du TBMA seul ont confirmé l'efficacité du PAG, renforçant ainsi la deuxième hypothèse et révélant trois comportements clés des PAG :

1. les acides fluor-antimonique catalysent davantage la partie inorganique que les acides tétrakis(pentafluorophényl)borique,
2. ces derniers sont capables de déprotéger le Tert-butyle malgré la compétition entre les réactions organiques et inorganiques,
3. la résine peut fonctionner comme résine positive en utilisant une formulation de CPTX/BLUESILL ou comme résine photosensible négative en présence de PAG comme le SpeedCure 976s.

Ces résultats soulignent l'importance d'adapter les formulations en fonction des systèmes PAG employés afin d'optimiser les performances des résines hybrides.

Plusieurs stratégies pourraient être envisagées pour améliorer les performances de ces résines hybrides de classe II. Tout d'abord, une étude approfondie des propriétés mécaniques, chimiques et optiques de ces matériaux permettrait d'obtenir une compréhension plus complète de leur comportement, notamment en ce qui concerne leur durabilité et leur performance dans des environnements variés. L'ajustement du rapport TBMA-MAPTMS à 1:4 pourrait offrir un équilibre optimisé entre les propriétés organiques et inorganiques, favorisant une meilleure efficacité en microstructuration. De plus, il serait pertinent d'explorer l'utilisation de nouveaux amorceurs, tels que le système de couple 'initiateur et catalyseur' : persulfate d'ammonium/(N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine) APS/TEMED, qui se décompose à température ambiante, afin de mieux contrôler la formation de la partie inorganique. Cela permettrait d'affiner la maitrise et les interférences possibles entre les réactions chimiques mises en jeu. Une autre piste intéressante serait l'utilisation de la photopolymérisation avec des longueurs d'onde spécifiques pour chaque étape du processus : une première pour la polymérisation et une seconde pour la déprotection.

Enfin, l'exploration de résines en blocs pourrait constituer une solution pour réduire le temps de gravure. Ces évolutions permettraient d'améliorer le contrôle de la structuration et de développer des solutions répondant aux nouvelles exigences de la lithographie avancée et

d’autres procédés de fabrication, ouvrant ainsi la voie à des matériaux plus performants et polyvalents dans le but de fabriquer un dispositive microfluidique.

Annexe

Calcul des incertitudes sur les positions et intégrations de pics de ^{29}SI et ^{1}H RMN

Intégrations :

28 min hydrolyse nombre d' essai	Intégration de Massif 1	Intégration de Massif 2	Intégration de Massif 3
1	1	8.1091	2.518
2	1.0278	9.0392	2.5422
3	1.05424	8.9101	2.4973
4	1.0303	8.9101	2.6065
5	1.0681	9.0571	2.521
moyenne	1.0361	8.8051	2.537
Ecart type S	0.0263	0.395	0.042
S/radical(n)	0.0117	0.177	0.019
a*S/radical(n)	0.0326	0.4907	0.052
limite inferieur	1.0035	8.314	2.485
limite superieur	1.0687	9.296	2.589
intervalle µ	1.0035< µ<1.0687	8.314< µ<9.296	2.485< µ<2.589
Rapport (massif n/massif total)	0.0837	0.711	0.205
incertitude			
pourcentage	8.3703	71.134	20.496
	8.2	70	20
60 min hydrolyse nombre d' essai	Intégration de Massif 1	Intégration de Massif 2	Intégration de Massif 3
1	1	6.2743	1.6628
2	1	6.6394	1.7017
3	1	7.0229	1.7758
4	1	6.602	1.5281
5	1.0211	6.7799	1.7404
moyenne	1.004	6.664	1.682
ecart type S	0.008	0.244	0.086
S/radical(n)	0.004	0.109	0.038
a*S/radical(n)	0.010	0.303	0.106
limite inferieur	0.994	6.360	1.575
limite superieur	1.015	6.967	1.788
intervalle µ	0.994< µ<1.013	6.382< µ<6.94	1.583< µ<1.780
Rapport (massif n/massif total)	0.107	0.713	0.180
pourcentage	10.741	71.272	17.987
	11	71	18

120 min hydrolyse nombre d' essai	Intégration de Massif 1	Intégration de Massif 2	Intégration de Massif 3
1	1	9.9477	2.2704
2	1	10.1398	2.1572
3	1	10.3147	2.1687
4	1	9.9579	2.1274
5	1.02	10.5581	2.3012
moyenne	1.004	10.184	2.205
ecart type S	0.008	0.231	0.068
S/radical(n)	0.004	0.103	0.030
a*S/radical(n)	0.010	0.286	0.084
limite inferieur	0.994	9.897	2.120
limite superieur	1.014	10.470	2.289
intervalle µ	0.994< µ<1.013	9.918< µ<10.448	1.583< µ<1.780
Rapport (massif n/massif total)	0.075	0.760	0.165
pourcentage	7.497	76.039	16.464
	7.000	76.000	16.000
180 min hydrolyse nombre d' essai	Intégration de Massif 1	Intégration de Massif 2	Intégration de Massif 3
1	1	6.7514	1.6209
2	1	7.58	1.7979
3	1	7.018	1.6697
4	1	7.1533	1.6563
5	1.02	7.1281	1.679
moyenne	1.004	7.126	1.685
ecart type S	0.008	0.268	0.060
S/radical(n)	0.004	0.120	0.027
a*S/radical(n)	0.010	0.333	0.074
limite inferieur	0.994	6.794	1.610
limite superieur	1.014	7.459	1.759
intervalle µ	0.994< µ<1.013	6.818< µ<7.434	1.615< µ<1.753
Rapport (massif n/massif total)	0.102	0.726	0.172
pourcentage	10.229	72.605	17.165
	10.000	73.000	17.000

Incertitude sur rapport massif. On a :

% Massif 1 = massif 1 / (massif1 + massif 2 + massif 3)

Alors incertitude selon la loi de distribution des incertitudes sera

$$\mu\, massif\ 1 =$$

$$\sqrt{\sqrt{(\frac{\delta massif1}{\delta\ massif\ 1})^2 \mu\ massif\ 1^2 + (\frac{\delta massif1}{\delta\ massif\ 2})^2 \mu\ massif\ 2^2 + (\frac{\delta massif1}{\delta\ massif\ 3})^2 \mu\ massif\ 3^2}}$$

Avec

$$\frac{\delta massif1}{\delta\ massif\ 1} = \frac{massif\ 2 + massif\ 3}{(massif\ 1 + massif\ 2 + massif\ 3)^2}$$

$$\frac{\delta massif1}{\delta\ massif\ 2} = \frac{-massif\ 1}{(massif\ 1 + massif\ 2 + massif\ 3)^2}$$

$$\frac{\delta massif1}{\delta\ massif\ 3} = \frac{-\ massif\ 1}{(massif\ 1 + massif\ 2 + massif\ 3)^2}$$

Incertitude relative :

$$\frac{\mu\, massif\ 1}{Massif1} \times 100$$

Et ainsi de suite pour massif 2 et massif 3, on obtient les résultats suivant :

t28min	Massif 1	Massif 2	Massif 3
Moyenne	1.0361	8.80512	2.537
ecart type S	0.07071704	0.395212857	0.48632561
S/radical(n)	0.031625622	0.176744563	0.21749142
a*S/radical(n)	0.0326	0.490713604	
Rapport (massif n/massif total)	0.083703473	0.711339756	0.20495677
Calcul des derives*incertitude	0.0740	0.0233	0.0642
	0.0068	0.0575	0.0166
	0.0068	0.0575	0.0166
radical somme des carre	0.0041	0.0116	0.0081
	8%±5%	71%±2%	20%±4%
t 60 min			
moyenne	1.00422	6.6637	1.68176
ecart type S	0.00844	0.244359	0.085616
S/radical(n)	0.003774	0.109281	0.038289
a*S/radical(n)	0.010479	0.303407	0.106305
Rapport (massif n/massif total)	0.107407	0.71272	0.179874

Calcul des derives*incertitude	**0.0955**	**0.0307**	**0.0877**
	0.0115	**0.0762**	**0.0192**
	0.0115	**0.0762**	**0.0192**
	0.0038	**0.0124**	**0.0110**
	10%±3%	**71%±2%**	**18%±6%**
t 120 min			
moyenne	**1.004**	**10.18364**	**2.20498**
ecart type S	**0.008**	**0.230627**	**0.068053**
S/radical(n)	**0.003578**	**0.10314**	**0.030434**
a*S/radical(n)	**0.009933**	**0.286357**	**0.084497**
Rapport (massif n/massif total)	**0.074967**	**0.760392**	**0.164641**
Calcul des derives*incertitude	**0.0691**	**0.0179**	**0.0624**
	0.0056	**0.0568**	**0.0123**
	0.0056	**0.0568**	**0.0123**
	0.0018	**0.0070**	**0.0063**
	7%± 2%	**76%±1%**	**16%±4%**
t 180 min			
moyenne	**1.004**	**7.12616**	**1.68476**
ecart type S	**0.008**	**0.267901**	**0.059914**
S/radical(n)	**0.003578**	**0.119809**	**0.026795**
a*S/radical(n)	**0.009933**	**0.332638**	**0.074392**
Rapport (massif n/massif total)	**0.102293**	**0.726054**	**0.171653**
Calcul des derives*incertitude	**0.0915**	**0.0279**	**0.0844**
	0.0104	**0.0740**	**0.0175**
	0.0104	**0.0740**	**0.0175**
	0.0037	**0.0108**	**0.0086**
	10%±4%	**72%±2**	**17%±5%**

MAPTMS	H_1	H_3	H_2	H_4	H_6	H_7
1	3.0301	1.014	1.0164	2.019	2.022	9.2496
2	3.022	1.012	0.9964	2.027	1.903	9.183
3	3.0272	1.004	0.9984	2.029	2.0101	9.1754
4	3.2089	1.007	1.0028	2.025	2.009	9.093
5	2.987	1.004	0.982	2.015	2.0012	9.1522
6	3.0136	1.01	1.0025	2.0154	2.0119	9.1418
7	3.0097	1.012	1.005	2.025	2.009	9.1415
8	3.0357	1.012	1.0052	2.019	2.005	9.1464
moyenne	**3.041775**	**1.009375**	**1.0010875**	**2.0218**	**1.9964**	**9.1603625**
ecart type S	0.069210234	0.003889087	0.009747884	0.005375075	0.038212526	0.045042137

S/radical(n)	0.024469513	0.001375	0.003446398	0.001900376	0.013510168	0.0159248
a*S/radical(n)	**0.05786061**	**0.003251325**	**0.008149352**	**0.004493629**	**0.031946144**	**0.037655783**
limite inferieur	2.98391439	1.006123675	0.992938148	2.017306371	1.964453856	9.122706717
limite superieur	3.09963561	1.012626325	1.009236852	2.026293629	2.028346144	9.198018283

TBMA	**H8ref**	**H9**	**H10**	**H11**
1		1.0033	1.0066	9.095
2		1.0065	1.0032	9.079
3		1.0038	1.0038	9.032
4		0.9742	0.9942	9.035
5		1.0007	1.0016	9.065
6		1.0051	1.066	9.098
7		1.0053	1.0016	9.09
8		0.983	0.999	9.096
moyenne		**0.9977375**	**1.0095**	**9.07375**
ecart type S		0.012164696	0.0231208	0.027117469
S/radical(n)		0.004300869	0.00817444	0.009587473
a*S/radical(n)		**0.010169836**	**0.01932927**	**0.022670539**
limite inferieur		0.987567664	0.99017073	9.051079461
limite superieur		1.007907336	1.02882927	9.096420539

t0 nb d'essai	**$H_1^\bullet$**	**$H_2^\bullet$**	**$H_3^\bullet$**	**$H_4^\bullet$**	**$H_6^\bullet$**	**$H_8^\bullet$**	**$H_9^\bullet$**	**$H_{11}^\bullet$**	**$H_{10}^\bullet$**	**$H_{12}^\bullet$**
1	3.106	1.248	1.2606	1.7033	1.6122	5.9491	2.1	17.9645	2.1468	7.8816
2	3.235	1.2054	1.2893	1.8025	1.6345	6.4632	2.2923	18.9616	2.2548	7.8818
3	3.252	1.2004	1.2961	1.7605	1.6319	6.3395	2.2398	19.557	2.2631	7.8545
4	3.269	1.2201	1.281	1.8045	1.6208	6.3395	2.2093	19.2916	2.244	7.8276
5	3.285	1.2206	1.2922	1.807	1.6259	6.3171	2.2679	19.0801	2.2385	7.7042
6	3.237	1.2257	1.2933	1.8064	1.6345	6.3527	2.2775	18.5332	2.2324	7.8371
7	3.265	1.2163	1.3008	1.8027	1.625	6.3171	2.2843	18.2071	2.2624	7.8244

8	3.257	1.2163	1.26	1.8016	1.6337	6.0387	2.2637	19.714	2.2239	7.805
moyenne	**3.2381**	**1.2191**	**1.2842**	**1.7861**	**1.6273**	**6.2646**	**2.2419**	**18.9136**	**2.2332**	**7.8270**
ecart type S	0.06	0.01	0.02	0.04	0.01	0.18	0.06	0.63	0.04	0.06
S/radical(n)	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.06	0.02	0.22	0.01	0.02
a*S/radical(n)	**0.047**	**0.012**	**0.013**	**0.031**	**0.007**	**0.146**	**0.053**	**0.526**	**0.031**	**0.047**
limite inferieur	3.19	1.21	1.27	1.76	1.62	6.12	2.19	18.39	2.20	7.78
limite superieur	3.28	1.23	1.30	1.82	1.63	6.41	2.29	19.44	2.26	7.87
t24 nb d'essai	H1●●	H2●●	H3●●	H4●●	H6●●	H8●●	H9●●	H10●●	H11●●	H12●●
1	2.984	0.3964	0.4433	2.0151	1.5312	5.999	0.7211	1.0034	18.0909	9.8347
2	3.0478	0.3999	0.4402	2.337	1.5388	7.142	0.757	0.9953	18.7169	9.8528
3	3.6832	0.3982	0.4433	1.576	1.5023	5.2932	0.7568	0.9937	19.557	9.8347
4	3.0018	0.3999	0.4448	1.5666	1.5289	5.7312	0.757	1.0104	18.0841	9.8592
5	2.984	0.3989	0.4304	1.9951	1.5388	6.0915	0.743	0.969	18.2125	9.8692
6	3.4906	0.3974	0.4347	2.0243	1.5326	5.7176	0.7504	0.9793	18.4159	9.8542
7	3.1816	0.4008	0.4377	2.1273	1.5312	6.166	0.756	1.0272	18.0898	9.8647
8	3.1293	0.4004	0.4371	1.9316	1.5348	5.8496	0.7466	1.0185	19.5456	9.8082
moyenne	3.1877875	0.399	0.439	1.947	1.530	5.999	0.748	1.000	18.589	9.847
ecart type S	0.261270131	0.002	0.005	0.262	0.012	0.536	0.012	0.019	0.632	0.020
S/radical(n)	0.092372941	0.001	0.002	0.093	0.004	0.190	0.004	0.007	0.223	0.007
a*S/radical(n)	0.218425055	0.001	0.004	0.219	0.010	0.448	0.010	0.016	0.528	0.017
limite inferieur	2.969362445	0.398	0.435	1.728	1.520	5.550	0.738	0.983	18.061	9.830
limite superieur	3.406212555	0.400	0.443	2.166	1.540	6.447	0.759	1.016	19.117	9.864
t48 nb d'essai	H1●●●	H2●●●	H3●●●	H4●●	H6●●●	H8●●●	H9●●●	H10●●●	H11●●●	H12●●●
1	3.0273	0.3977	0.4034	1.9675	2.26	6.0239	0.5768	0.6611	17.5302	10.1007
2	2.2923	0.3977	0.39	1.9951	2.1469	6.4138	0.5879	0.7311	18.9501	9.9987

3	2.9933	0.3952	0.3889	2.0743	2.1866	5.7076	0.5954	0.6606	18.0841	10.0933
4	3.0393	0.3988	0.4186	1.9951	2.267	6.09	0.5472	0.7266	18.4685	10.093
5	2.9484	0.3973	0.4304	1.7284	2.3235	5.7376	0.5489	0.6677	18.2125	10.1003
6	3.3122	0.3965	0.3989	2.0533	2.1539	5.7784	0.5632	0.7116	18.3218	10.0818
7	3.1894	0.3965	0.4036	2.0534	2.6107	5.8423	0.5889	0.6982	17.7493	10.0976
8	3.1387	0.397	0.4032	2.0239	2.26807	6.0239	0.5811	0.6645	20.4512	10.0936
moyenne	2.993	0.397	0.405	1.986	2.277	5.952	0.574	0.690	18.471	10.082
ecart type S	0.307	0.001	0.014	0.110	0.148	0.236	0.018	0.030	0.910	0.034
S/radical(n)	0.108	0.000	0.005	0.039	0.052	0.084	0.007	0.011	0.322	0.012
a*S/radical(n)	0.256	0.001	0.012	0.092	0.124	0.197	0.015	0.025	0.761	0.029
limite inferieur	2.736	0.396	0.393	1.894	2.153	5.755	0.558	0.665	17.710	10.054
limite superieur	3.249	0.398	0.416	2.079	2.401	6.150	0.589	0.715	19.232	10.111

1h hydrolyse en cop nombre d' essai	Intégration de Massif 1	Intégration de Massif 2	48h pol/hydrolyse nombre d' essai	Intégration de Massif 1	Intégration de Massif 2	Intégration de Massif 3
1	1.111	0.4747	1	100	58.72	13.142
2	0.9433	0.437	2	99.8	58.765	13.603
3	1.0085	0.474	3	99.405	58.555	13.1
4	1.0343	0.437	4	99.239	58.401	13.13
5	1.042	0.417	5	99.808	59.046	13.357
moyenne	**1.0278**	**0.4479**	**moyenne**	**99.650**	**58.697**	**13.266**
ecart type S	0.0606	0.025	ecart type S	0.282	0.217	0.191
S/radical(n)	0.0271	0.011	S/radical(n)	0.126	0.097	0.086
a*S/radical(n)	**0.0752**	**0.0316**	**a*S/radical(n)**	**0.351**	**0.269**	**0.238**
Rapport (massif n/massif total)	**0.6965**	**0.304**	**Rapport (massif n/massif total)**	**0.581**	**0.342**	**0.077**
Pourcentage	**70**	**30**		**58**	**34**	**8**

t 1	**Massif 1**	**Massif 2**
Moyenne	**1.0278**	**0.4479**
	0.2057	0.4719
	0.4719	0.0145

	0.0215	**0.0150**
Incertitude relative	**70±3**	**30±5**

t 48	**Massif 1**	**Massif 2**	**Massif 3**
moyenne	**99.650**	**58.697**	**13.266**
Rapport (massif n/massif total)	**0.581**	**0.342**	**0.077**
Calcul des dérivées x incertitude	0.0024	0.0038	0.0054
	0.0034	0.0020	0.0005
	0.0034	**0.0020**	0.0005
	0.0015	**0.0013**	**0.0013**
Incertitude relative	58±1	34±1	8±2

Positions des pics :

MAPTMS pics	H_1	H_3	H_2	H_4	H5	H_6	H_7
1	1.9223	6.0771	5.6802	4.122	1.7943	0.6798	3.539
2	1.9224	6.0769	5.6801	4.1213	1.7297	0.6888	3.548
3	1.9213	6.0751	5.6769	4.1087	1.7463	0.6937	3.57
4	1.9202	6.0746	5.6737	4.1078	1.762	0.699	3.527
5	1.9204	6.0713	5.6736	4.0995	1.7744	0.6991	3.539
6	1.9207	6.0771	5.6702	4.0947	1.788	0.7028	3.549
7	1.919	6.077	5.6672	4.122	1.754	0.714	3.556
8	1.9183	6.0729	5.6673	4.1212	1.793	0.7113	3.539
moyenne	**1.920575**	**6.07525**	**5.67365**	**4.11215**	**1.7677125**	**0.6985625**	**3.545875**
ecart type S	0.001447905	0.002210365	0.005194778	0.011051955	0.023684741	0.01127563	0.013076014
S/radical(n)	0.000511912	0.000781482	0.001836631	0.003907456	0.008373821	0.003986537	0.004623069
a*S/radical(n)	**0.001210466**	**0.001847893**	**0.004342898**	**0.009239571**	**0.019800736**	**0.009426566**	**0.010931709**
limite inferieur	**1.919364534**	**6.073402107**	**5.669307102**	**4.102910429**	**1.747911764**	**0.689135934**	**3.534943291**
limite superieur	**1.921785466**	**6.077097893**	**5.677992898**	**4.121389571**	**1.787513236**	**0.707989066**	**3.556806709**

TBMA pics	**H8**	**H9**	**H10**	**H11**
1	1.866	5.972	5.591	1.472
2	1.867	5.9704	5.591	1.4723
3	1.865	5.968	5.587	1.4726
4	1.868	5.966	5.578	1.4729
5	1.8624	5.965	5.581	1.4727
6	1.8625	5.977	5.577	1.4726
7	1.8659	5.9705	5.591	1.4732
8	1.867	5.9722	5.588	1.472
Moyenne	**1.865475**	**5.9701375**	**5.5855**	**1.4725375**
ecart type S	0.002070714	0.003837759	0.00595219	0.000420671
S/radical(n)	0.000732108	0.001356853	0.002104417	0.00014873

a*S/radical(n)	0.001731143	0.003208414	0.004976105	0.000351686
limite inferieur	1.863743857	5.966929086	5.580523895	1.472185814
limite superieur	1.867206143	5.973345914	5.590476105	1.472889186

t0 nb d essai	H_1•	H_2•	H_3•	H_4•	H_6•	H_8•	H_9•	H10•	H_{11}•	H_{12}•	H_5•
1	1.906	5.597	6.052	4.084	0.684	1.854	6.026	5.551	1.458	7.8816	1.799
2	1.9043	5.594	6.055	4.1	0.668	1.853	6.024	5.513	1.4628	7.8818	1.8
3	1.903	5.59	6.048	4.087	0.65	1.851	6.022	5.51	1.4627	7.8545	1.801
4	1.901	5.587	6.044	4.075	0.634	1.8506	6.02	5.508	1.462	7.8276	1.799
5	1.8995	5.574	6.038	4.052	0.669	1.848	6.018	5.507	1.4625	7.7042	1.796
6	1.897	5.577	6.036	4.066	0.582	1.854	6.016	5.501	1.4626	7.8371	1.798
7	1.897	5.582	6.035	4.1008	0.652	1.8537	6.027	5.504	1.462	7.8244	1.7972
8	1.906	5.584	6.055	4.084	0.53	1.8544	6.025	5.511	1.4629	7.805	1.802
moyenne	**1.901725**	**5.585625**	**6.045375**	**4.0811**	**0.633625**	**1.8523375**	**6.02225**	**5.513125**	**1.4619375**	**7.827025**	**1.799025**
ecart type S	0.00368268 1	0.00798100 4	0.00834843 9	0.01651389	0.05207120 8	0.00225827 8	0.00395510 5	0.01577917	0.00162651	0.05658547 9	0.00197248 9
S/radical(n)	0.00130202 5	0.00282171 1	0.00295161 9	0.00583854 2	0.01840995 2	0.00079842 2	0.00139834 1	0.0055787 8	0.00057505 8	0.02000598 8	0.00069738
a*S/radical(n)	**0.00307876 7**	**0.00667221 8**	**0.00697939 8**	**0.01380581 6**	**0.04353217 3**	**0.00188794 9**	**0.00330651 7**	**0.0131915 8**	**0.00135978 3**	**0.04730615 9**	**0.00164902 5**
limite inferieur	1.89864623 3	5.57895278 2	6.03839560 2	4.06729418 4	0.59009282 7	1.85044955 1	6.01894348 3	5.4999334 2	1.46057771 7	7.77971884 1	1.79737597 5
limite superieur	1.90480376 7	5.59229721 8	6.05235439 8	4.09490581 6	0.67715717 3	1.85422544 9	6.02555651 7	5.5263165 8	1.46329728 3	7.87433115 9	1.80067402 5
t24 nb d essai	H1●	H2●	H3●	H4●	H6●	H8●	H9●	H10●	H11●	H12●	H5●
1	1.979	5.662	6.124	4.155	0.7404	1.927	5.954	5.582	1.537	7.299	1.799
2	1.977	5.659	6.123	4.151	0.725	1.925	5.953	5.578	1.537	7.281	1.8
3	1.976	5.656	6.121	4.141	0.71	1.924	5.951	5.576	1.536	7.262	1.798
4	1.97	5.653	6.117	4.139	0.6736	1.924	5.949	5.575	1.537	7.23	1.799
5	1.977	5.649	6.113	4.128	0.6553	1.9256	5.947	5.571	1.512	7.21	1.806
6	1.971	5.646	6.109	4.122	0.6411	1.928	5.945	5.568	1.5369	7.165	1.798

7	1.976	5.539	6.115	4.137	0.751	1.927	5.943	5.558	1.5375	7.231	1.7972
8	1.973	5.535	6.1075	4.152	0.72	1.8544	5.952	5.57	1.5368	7.224	1.799
moyenne	1.974875	5.624875	6.1161875	4.140625	0.70205	1.916875	5.94925	5.57225	1.533775	7.23775	1.799525
ecart type S	0.00318198 1	0.05448836 7	0.00621023 1	0.01174658	0.04051243 2	0.02528578 1	0.00395510 5	0.00734361	0.00880823 5	0.04237165 5	0.00275253 1
S/radical(n)	0.001125	0.01926454 7	0.00219564 8	0.00415304 3	0.01432330 8	0.00893987 4	0.00139834 1	0.00259636	0.00311418 1	0.01498064 2	0.00097316 7
a*S/radical(n)	0.00266017 5	0.04555294 8	0.00519182 9	0.00982028 6	0.03386889 3	0.02113922 5	0.00330651 7	0.00613935	0.00736379 3	0.03542322 7	0.00230115
limite inferieur	1.97221482 5	5.57932205 2	6.11099567 1	4.13080471 4	0.66818110 7	1.89573577 5	5.94594348 3	5.5661106 5	1.52641120 7	7.20232677 3	1.79722385
limite superieur	1.97753517 5	5.67042794 8	6.12137932 9	4.15044528 6	0.73591889 3	1.93801422 5	5.95255651 7	5.5783893 5	1.54113879 3	7.27317322 7	1.80182615

t48 nb d essai	**H_1•**	**H_2•**	**H_3•**	**H_4•**	**H_6•**	**H_8•**	**H_9•**	**H10•**	**H_{11}•**	**H_{12}•**	**H_5•**
1	1.941	5.567	6.0927	4.1157	0.6828	1.894	6.006	5.498	1.5007	7.299	1.7987
2	1.937	5.564	6.083	4.108	0.6801	1.892	5.999	5.493	1.5004	7.281	1.7984
3	1.9353	5.543	6.086	4.102	0.6656	1.89	5.996	5.481	1.4608	7.262	1.7978
4	1.9325	5.55	6.0902	4.094	0.6462	1.889	5.9944	5.487	1.5001	7.23	1.7977
5	1.9263	5.56	6.08	4.088	0.6285	1.899	5.9923	5.481	1.5005	7.21	1.7976
6	1.928	5.558	6.0789	4.081	0.6123	1.891	5.9903	5.468	1.498	7.165	1.7983
7	1.938	5.546	6.088	4.126	0.591	1.895	5.983	5.458	1.5008	7.231	1.7972
8	1.935	5.5678	6.0922	4.1133	0.6959	1.8941	6.002	5.49	1.5002	7.224	1.7989
moyenne	**1.9341375**	**5.556975**	**6.086375**	**4.1035**	**0.6503**	**1.8930125**	**5.995375**	**5.482**	**1.4951875**	**7.23775**	**1.798075**
ecart type S	0.00498682 2	0.00957403 5	0.00533526	0.01516754 1	0.03724490 4	0.00321178 1	0.00716753 6	0.0133095	0.01392299 6	0.04237165 5	0.00058979 4
S/radical(n)	0.00176310 8	0.00338493 2	0.00188629 9	0.00536253 5	0.01316806 2	0.00113553 6	0.00253410 7	0.0047056 2	0.00492252 2	0.01498064 2	0.00020852 4
a*S/radical(n)	**0.00416904 5**	**0.00800401 1**	**0.00446034 3**	**0.01268025 1**	**0.03113719 9**	**0.00268508 8**	**0.00599214 9**	**0.0111269 1**	**0.01163979 7**	**0.03542322 7**	**0.00049307 5**
limite inferieur	1.92996845 5	5.54897098 9	6.08191465 7	4.09081974 9	0.61916280 1	1.89032741 2	5.98938285 1	5.4708730 9	1.48354770 3	7.20232677 3	1.79758192 5
limite superieur	1.93830654 5	5.56497901 1	6.09083534 3	4.11618025 1	0.68143719 9	1.89569758 8	6.00136714 9	5.4931269 1	1.50682729 7	7.27317322 7	1.79856807 5

Informations sur le calcul de taux de conversion et l'incertitude selon la loi de distribution :

MAPTMS-TBMA 1-7 :

T24

a)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0.41	1.453	0.039
Pic 2 (C=C)	1638	0.82	0.234	0.018

b)t24	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0.29	3.31	0.29
Pic 2 (C=C)	1638	2.196	0.185	0.039

$$a = \frac{0.161-0.055}{0.161} = 0.660 = 66\%$$

Les incertitudes suivant la loi de distribution des incertitudes expliques dans le chapitre 4 on aura :

		T24	valeurs au carre
$\frac{\delta a}{\delta Apic_t} = -\frac{Aref_{t0}}{Apic_{t0}.Aref_t}\Delta Apic_t$		0.073462504	0.00539674
$\frac{\delta a}{\delta Aref_{t0}} = -\frac{Apic_t}{Apic_{t0}.Aref_t}\Delta Aref_{t0}$		0.009402413	8.8405E-05
$\frac{\delta a}{\delta Apic_{t0}} = \frac{Apic_t.Aref_{t0}}{{Apic_{t0}}^2.Aref_t}\Delta Apic_{t0}$		0.05810707	0.00337643
$\frac{\delta a}{\delta Aref_t} = \frac{Apic_t.Aref_{t0}}{Apic_{t0}.{Aref_t}^2}\Delta Aref_t$		0.005657023	3.2002E-05
U(a) = radical somme		0.09430577	
u/a		0.14450024	
%U(a)		**14.45002402**	

MAPTMS 1-2 :

T6 :

a)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	7.313	0
Pic 2 (C=C)	1638	0	2.955	0

a)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	3.59	3.278	0.781
Pic 2 (C=C)	1638	0.68	1.449	0.114

a)t6	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	1.977	0.062
Pic 2 (C=C)	1638	0	0.483	0.043

b)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	0.893	0.120
Pic 2 (C=C)	1638	0	0.637	2.275

b)t6	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	1.004	0.987	0.062
Pic 2 (C=C)	1638	0	0.4715	0.043

T24

a)t24	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	9.019	0
Pic 2 (C=C)	1638	0	1.306	0

a)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	9.075	0.336
Pic 2 (C=C)	1638	0	2.369	0.215
b)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	1.437	1.575	1.437
Pic 2 (C=C)	1638	0.897	1.158	0.085

b)t24	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	5.292	1.197	0.551
Pic 2 (C=C)	1638	0	0.434	0.0305

c)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	3.593	3.278	0.781
Pic 2 (C=C)	1638	0.681	1.449	0.114

c)t24	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	5.338	1.072
Pic 2 (C=C)	1638	0	1.210	0.338

T48

a)t48	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	5.958	0.183
Pic 2 (C=C)	1638	0	0.433	0.117

b)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	1.437	1.575	1.437
Pic 2 (C=C)	1638	0.897	1.158	0.085

b)t48	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	2.620	1.201	0.220
Pic 2 (C=C)	1638	2.143	0.104	0.0313

c)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	3.592	3.278	0.781
Pic 2 (C=C)	1638	0.681	1.449	0.114

c)t48	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	11.603	0
Pic 2 (C=C)	1638	0	1.501	0

T72h

c)t_0	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	3.592	3.278	0.781
Pic 2 (C=C)	1638	0.681	1.449	0.114

c)t72	xc (cm^{-1})	µ xc (cm^{-1})	A (cm^2)	µ A (cm^2)
Pic 1 (C-H)	1457	0	13.858	0.258
Pic 2 (C=C)	1638	0	0.390	0.155

Le taux de conversion est obtenu en appliquant les valeurs dans l'équation de taux de conversion expliquée dans le chapitre 4 et les incertitudes suivant la loi de distribution des incertitudes comme si dessous

Incertitude

a) $$\frac{\delta a}{\delta Apic_t} = -\frac{Aref_{t0}}{Apic_{t0}.Aref_t}\Delta Apic_t$$

b) $$\frac{\delta a}{\delta Aref_{t0}} = -\frac{Apic_t}{Apic_{t0}.Aref_t}\Delta Aref_{t0}$$

c) $$\frac{\delta a}{\delta Apic_{t0}} = \frac{Apic_t.Aref_{t0}}{Apic_{t0}^{\ 2}.Aref_t}\Delta Apic_{t0}$$

d) $$\frac{\delta a}{\delta Aref_t} = \frac{Apic_t.Aref_{t0}}{Apic_{t0}.Aref_t^{\ 2}}\Delta Aref_t$$

	T4	valeurs au carre	T6	valeurs au carre	T24	valeurs au carre	t48	Valeurs au carre	T72	Valeur au carre
a	0.1631506	0.03	0.04934	0.0024	0.143205	0.020508	0.075753	0.005738573	0.04286	0.001836968
b	0.2190056	0.05	0.13181	0.0174	0.122251	0.014945	0.010332	0.000106741	0.009293	8.63662E-05
c	0.0725579	0.01	0.04367	0.0019	0.014511	0.000211	0.025291	0.000639617	0.00979	9.58412E-05
d	0.1226132	0.02	0.01755	0.0003	0.039184	0.001535	0.008603	7.40198E-05	0.002016	4.06245E-06
U(a)= radical Somme des valeurs au carre	0.3080263		0.14841		0.19287		0.080987		0.04498	
U(a)/a	3.850329		0.44971		2.526382		0.112278		0.000671	
%U(a)	**385.0329**		**44.9715**		**252.6382**		**11.22781**		**0.067135**	