



**HAL**  
open science

# Caractérisation de surfaces organiques moléculaires et polymères par SIMS statique : effet de la métallisation

Claude Simon

► **To cite this version:**

Claude Simon. Caractérisation de surfaces organiques moléculaires et polymères par SIMS statique : effet de la métallisation. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1996. Français. NNT : 1996METZ039S . tel-01777148

**HAL Id: tel-01777148**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777148v1>**

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

nb 107142-

b 107142

~~S/M<sub>3</sub> 96/39~~**Thèse**

présentée à

**l'Université de Metz**

en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Metz****Option Chimie-Physique**

par

**Claude Simon**

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1996078S
Cote	S/M <sub>3</sub> 96/39
Loc	Magasin

**Caractérisation de surfaces organiques moléculaires et  
polymères par SIMS statique.**

**Effet de la métallisation.**

soutenue le 28 novembre 1996 devant la commission d'examen

**Membres du Jury:**

M.:	J.F. Muller	Président
MM:	J.J. Pireaux	Rapporteur
	Tran Minh Duc	Rapporteur
	G. Feyder	Examineur
	H.N. Migeon	Examineur
	F. Saldi	Examineur
	P. Seck	Examineur
	R. Zimmer	Examineur

Hier steh' ich nun, ich armer Tor,  
und bin so klug als wie zuvor.

Johann Wolfgang Goethe, *Faust*

## ***Avant-propos***

*Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Analyse des Matériaux de Luxembourg sous la direction de Monsieur H.N. Migeon, directeur du LAM, que je tiens à remercier pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.*

*Mes vifs remerciements vont également au professeur Jean-François Muller, qui a bien voulu prendre la direction de cette thèse. Les discussions que nous avons eues à Metz au cours des 3 années écoulées ont été très intéressantes et, je l'espère, aussi fructueuses.*

*Que Messieurs T. M. Duc, directeur de recherche au CNRS de Villeurbanne, et J.J. Pireaux, professeur aux Fondations Universitaires Notre-Dame de la Paix à Namur, soient remerciés pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à Messieurs P. Seck, Président du Centre Universitaire de Luxembourg, G. Feyder (Du Pont de Nemours Luxembourg S.A.), et R. Zimmer (Goodyear S.A.), pour avoir eu l'amabilité d'examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur O. Brouxhon, responsable des analyses XPS aux Fondations Universitaires Notre-Dame de la Paix de Namur, qui m'a assisté lors de l'interprétation des spectres XPS, bien au-delà des accords prévus.*

*Je n'oublierai pas les membres du labo qui m'ont aidé à mener à bien ce travail, et je pense notamment à Fabrice, qui m'a initié à la technique SIMS et m'a fait profiter de ses compétences tout au long de cette étude.*

*Je n'oublie pas non plus les Schtroumpfs et les Schtroumpfettes (les Helmut, les petites et le Grand qui ne met jamais son pyjama, le Georges et son animal, ainsi que la bande à Néné). C'était rigolo les gars!*

*Ce travail a été financé par une bourse Formation-Recherche du Ministère de l'Education Nationale et de Formation Professionnelle (MENFP), ainsi que par un projet conventionné entre le CRP-CU et le MENFP, que je tiens à remercier.*

*Le plus grand merci va à mes parents, qui par leur engagement m'ont permis de faire des études, et Dieu sait qu'elles ont été longues!*

# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I. Généralités.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.</b>	
<b>Introduction.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.1</b>	<b>Polymères et substances organiques.....4</b>
<b>I.1.1.1.</b>	<b>Polymères massifs (bulks).....5</b>
<b>I.1.1.2.</b>	<b>(Sous-)Monocouches sur substrat métallique.....7</b>
<b>I.1.1.3.</b>	<b>Couches auto-organisées (« Self-Assembly », SA)..7</b>
<b>I.1.1.4.</b>	<b>Composés moléculaires et polymères utilisés.....8</b>
<b>I.2.</b>	<b>Méthodes de caractérisation des surfaces.....10</b>
<b>I.2.1.</b>	<b>Microscopie électronique.....10</b>
<b>I.2.2.</b>	<b>Profilométrie. Microscopie à effet tunnel et microscopie à force atomique.....11</b>
<b>I.2.3.</b>	<b>Spectroscopie d'électrons (LEED, HREELS, AES, ESCA).....12</b>
<b>I.2.4.</b>	<b>Spectrométrie de masse.....15</b>
<b>I.3.</b>	<b>Spectrométrie de masse d'ions secondaires sur surfaces organiques.....16</b>
<b>I.3.1.</b>	<b>Principe de l'analyse de surface par SIMS.....16</b>
<b>I.3.2.</b>	<b>Distinction entre SIMS dynamique et SIMS statique.....19</b>
<b>I.3.3.</b>	<b>Emission à partir de matrices organiques.....20</b>
<b>I.3.4.</b>	<b>Description théorique du processus d'émission.....22</b>
<b>I.3.5.</b>	<b>Processus intervenant lors de l'interaction entre ion primaire et solide.....23</b>
<b>I.3.6.</b>	<b>Modèles d'ionisation.....24</b>
<b>I.3.6.1.</b>	<b>Le modèle "Bond Breaking".....25</b>
<b>I.3.6.2.</b>	<b>Le modèle "d'excitation de surface".....26</b>
<b>I.3.6.3.</b>	<b>Le modèle de la dynamique classique.....26</b>
<b>I.3.6.4.</b>	<b>Le modèle « précurseur ».....28</b>

I.3.6.5.	Modèles thermiques.....	29
I.3.6.6.	Conclusion.....	29
I.3.7.	SIMS statique et spectromètres à temps de vol (Time-of-flight, TOF) : le ToF-SIMS III.....	30
I.3.7.1.	Introduction.....	30
I.3.7.2.	Fonctionnement d'un appareil ToF-SIMS.....	32
I.3.7.3.	Les composantes d'un instrument ToF-SIMS.....	33
I.3.7.4.	La source primaire.....	33
I.3.7.5.	Le système de pulsation d'ions primaires.....	34
I.3.7.6.	L'analyseur.....	35
I.3.7.7.	Le détecteur.....	37
I.3.7.8.	Le canon de compensation de charge.....	38
I.3.7.9.	Les composantes ultra-vide.....	38
I.3.7.10.	Performances.....	39
I.3.7.10.	Le ToF-SIMS III.....	39
I.3.7.11.	Domaines d'applications.....	44
I.3.7.12.	Paramètres expérimentaux.....	44
I.3.8.	Caractéristiques des spectres SIMS typiques.....	45
	Références.....	47

## **Chapitre II. Caractérisation des monocouches organiques.....50**

II.1.	Introduction.....	50
II.2.	Désorption et cationisation / anionisation.....	51
II.2.1.	Composés moléculaires.....	51
II.2.1.1.	Relation entre ion moléculaire, ion métallisé et structure chimique.....	57
II.2.2.	Composés polymères.....	58
II.2.2.1.	Spectres positifs.....	58
II.2.2.2.	Spectres négatifs.....	61
II.3.	Préparation du substrat.....	63

II.3.1.	Spectres ToF-SIMS.....	64
II.3.2.	Analyse au Microscope Electronique / analyse EDX.....	68
II.3.3	Analyse XPS .....	71
II.4.	Nature du substrat.....	75
II.5.	Nature du solvant.....	79
II.6.	Polymérisation de surface des contaminants hydrocarbures.....	82
II.7.	Influence de l'épaisseur de la couche déposée.....	84
II.8.	Limite de détection. Quantité minimale déposée.....	87
II.9.	Influence de la température de la source métallique.....	89
II.10.	La méthode de préparation inverse: dépôt métallique sur couche organique.....	89
II.11.	Influence de la dose primaire.....	95
II.12.	Influence du dépôt métallique sur $M_n$ .....	98
II.13.	Etude des monocouches auto-organisées (Self-Assembly).....	101
II.14.	Conclusion.....	109
	Références.....	111

### **Chapitre III. Caractérisation des polymères massifs.....114**

III.1.	Introduction.....	114
III.2.	Spectres de masse classiques: fragmentation, région fingerprint.....	116
III.3.	Métallisation.....	120
III.3.1.	Introduction.....	120
III.3.2.	Dépôts de Cs.....	121
III.3.3.	Dépôts de Li.....	124
III.3.4.	Dépôts de Ag.....	125
III.3.4.1.	Spectres SIMS positifs du PET.....	125
III.3.4.2.	Spectres SIMS positifs du PEN.....	128
III.3.4.3.	Spectres SIMS positifs du PE.....	130
III.3.4.4.	Spectres ToF-SIMS positifs du PTFE.....	132
III.3.4.5.	Spectres ToF-SIMS négatifs du PET.....	132



III.3.4.6.	Spectres ToF-SIMS négatifs du PEN.....	134
IV.2.4.7.	Spectres ToF-SIMS négatifs du PE.....	135
III.3.4.8.	Spectres ToF-SIMS négatifs du PTFE.....	137
III.4.	Conclusion.....	139
	Références.....	140
<b>Chapitre IV. Etude des oligomères.....</b>		<b>142</b>
IV.1.	Introduction.....	142
IV.2.	Les oligomères du PET.....	142
IV.3.	Comparaison surface enrichie - surface appauvrie en oligomère.....	144
IV.3.1.	Préparation des échantillons.....	144
IV.3.2.	Analyse SEM.....	145
IV.3.3.	Caractérisation des oligomères du PET par analyse ESCA.....	149
IV.3.4.	Comparaison des échantillons massifs par ToF-SIMS.....	153
IV.3.5.	Analyse de monocouches oligomères par ToF-SIMS.....	155
IV.3.6.	Structure de l'oligomère.....	157
IV.3.7.	Imagerie ToF-SIMS.....	158
IV.4.	Conclusion.....	162
	Références.....	162
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>164</b>

## Introduction générale

Depuis son élaboration en 1976, la spectrométrie de masse d'ions secondaires organique (SIMS organique) constitue une méthode puissante d'analyse des surfaces solides. Elle s'est avérée correspondre parfaitement aux besoins de l'industrie, c'est-à-dire l'obtention d'informations sur la structure moléculaire de l'extrême surface de matériaux hautement sophistiqués.

Après avoir découvert que des molécules organiques de tout genre peuvent être émises à l'état intact sous forme d'ions, on a utilisé assez rapidement cette méthode à des fins analytiques sur des matériaux inaccessibles par les procédés classiques d'excitation par impact électronique (electron impact, EI), ne permettant pas la caractérisation des substances peu volatiles ou instables à température élevée. Ainsi, en spectrométrie de masse d'ions secondaires, les produits à analyser sont déposés comme monocouches sur des substrats composés d'un métal noble, car ce genre de préparation donne les meilleurs rendements d'ions secondaires. Ceux-ci sont préférables dans la mesure où la densité du courant primaire doit rester aussi faible qu'on puisse exclure des dégâts de l'échantillon dus à l'irradiation. Pendant que d'importants progrès ont été réalisés en ce qui concerne la préparation de monocouches, les machines analytiques ont de même été optimisées: l'introduction de spectromètres à temps de vol (Time-of-Flight SIMS, ToF-SIMS) a permis l'exploitation optimale des ions secondaires disponibles, de façon que des matériaux présentant un taux d'ions secondaires faible purent aussi être analysés. D'autre part, la compensation des charges, développée en même temps, rendit possible l'analyse d'échantillons isolants comme les polymères massifs ou les grosses couches polymères et moléculaires. Les conditions nécessaires pour l'application de l'analyse par ToF-SIMS aux surfaces réelles, où les molécules à analyser ne se trouvent pas dans une matrice

optimisée à la méthode SIMS (comme c'est le cas pour la technique MALDI (matrix assisted LASER desorption ionization)), étaient remplies.

Même si les perfectionnements effectués sur les appareils utilisant la méthode SIMS ont permis d'énormes progrès analytiques dans de nombreux domaines touchant des phénomènes de surface, beaucoup de questions sont restées ouvertes: en ce qui concerne l'aspect théorique, les mécanismes d'émission et d'ionisation ne sont pas encore totalement élucidés; pour les surfaces préparées par voie de monocouches, la nature de la liaison entre l'atome du substrat et la molécule déposée, menant au cation désorbé, reste occulte dans de nombreux cas. D'autre part, de nombreux procédés de préparation doivent pour le moins être modifiés sinon revus complètement. Afin de trouver d'éventuels rapprochements pouvant donner davantage de clarté aux modèles proposés et dans l'objectif d'une préparation et d'une manipulation optimales des échantillons, les questions menant à la problématique de ce travail sont les suivantes:

Pour les surfaces réelles, (dans ce cas-ci les polymères massifs):

- quelles sont les caractéristiques des spectres SIMS, et quels sont les paramètres qui dirigent leur aspect global, comme le type de fragments obtenus ou l'intensité des pics ?
- comment peut-on modifier ces paramètres concernant la chimie de surface (dans le sens d'une optimisation des spectres afin d'en tirer un maximum d'informations) ?

En ce qui concerne les surfaces-modèles, c'est-à-dire préparées sous forme de monocouches:

- quel(s) genre(s) de liaison chimique trouve-t-on entre la monocouche physisorbée respectivement chimisorbée organique et le substrat métallique ?

- quels sont les facteurs dont l'optimisation permet l'obtention de spectres SIMS présentant des pics clairement identifiables et attribuables, facteurs donnant donc lieu à une meilleure préparation des surfaces-modèles ?
- quelles sont les valeurs exactes de ces paramètres ?

D'autre part, on essaiera de trouver, dans les expériences réalisées, des informations relatives aux mécanismes des modèles d'ionisation et d'émission proposés pour expliquer le procédé SIMS.

Le premier chapitre de ce travail présente les différentes techniques d'analyse de surface. La spectrométrie de masse d'ions secondaires est décrite, notamment les différents modèles théoriques concernant le processus d'émission secondaire et l'instrumentation des appareils SIMS. Une brève description des spectres ToF-SIMS typiques sera également faite.

Dans le second chapitre, les monocouches organiques moléculaires et polymères sur substrat métallique seront caractérisées. Nous essaierons d'optimiser la préparation des échantillons destinés à l'analyse SIMS. Tous les paramètres ayant une influence sur la structure des spectres seront traités, et le type de liaison existant à l'interface sera précisé. D'un autre côté, la métallisation des surfaces sera suivie en détails.

Le troisième chapitre traitera des surfaces de polymères massifs par ToF-SIMS. Les spectres des polymères bruts et métallisés seront comparés, les ions nouveaux obtenus par dépôt métallique seront caractérisés et l'influence de la métallisation sur le spectre global sera détaillée.

Le dernier chapitre sera consacré à la caractérisation des oligomères de surface des polymères massifs, qui constituent une sorte de lien entre le film épais et la monocouche, mais aussi entre molécule et macromolécule. La fragmentation des deux types, avant et après métallisation, sera comparée, et la structure moléculaire de la phase oligomère provenant du PET sera déterminée.

# Chapitre I

## Généralités

### I.1. Introduction

#### I.1.1 Polymères et substances organiques

Dans la chimie des polymères, la surface constitue un des champs importants d'investigations, car elle est étroitement liée aux différentes propriétés telles que l'état de mouillage, l'adhésion, la capacité de lubrification, l'usure, l'activité et la compatibilité biologiques, la perméabilité,...[1]. Ces caractéristiques dépendent fortement de la structure moléculaire à la surface du polymère. Ainsi, la densité de surface, les orientations des liaisons chimiques, la distribution latérale et la distribution en profondeur des différentes fonctions chimiques, de même que leur réactivité, l'état de charge, le caractère hydrodynamique sont à l'origine de toutes les propriétés régissant les phénomènes de surface. L'information chimique ou moléculaire doit donc être accessible à l'analyse de surface pour permettre d'anticiper quant aux propriétés de surface d'un nouveau composé, autant qu'elle doit permettre de contrôler la qualité d'un produit existant. Actuellement, il existe plusieurs techniques permettant d'obtenir des informations chimiques limitées à la surface. Les plus intéressantes, dans l'optique de l'obtention d'un maximum d'informations sur la chimie de surface, sont la spectrométrie à photoélectrons (XPS) et la SIMS. Si l'XPS rend bien compte des liaisons chimiques présentes à la surface, qu'elles soient inter- ou intramoléculaires, elle présente deux points faibles face à la méthode SIMS: d'un côté, les résultats ESCA proviennent d'une profondeur de 0 à 5 nm, alors qu'en SIMS statique seulement l'extrême surface est

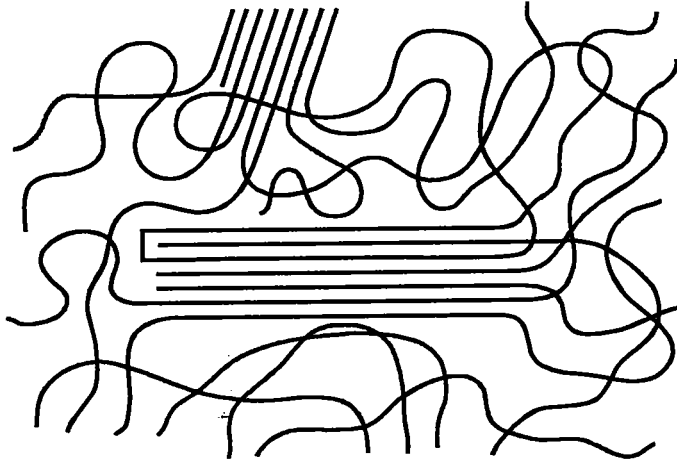
analysée (jusqu'à une profondeur maximale de 1.0-1.2 nm) [2]. D'autre part, la technique XPS peut être considérée comme une sonde locale qui regarde les interactions chimiques d'un atome avec ses proches voisins. L'analyse SIMS permet de découvrir non seulement la nature chimique, grâce au spectre Fingerprint [3], mais aussi des informations sur la longueur des chaînes polymères [4]. On a donc une information moléculaire directe de l'extrême surface avec une sensibilité supérieure de plusieurs ordres de grandeur à l'analyse XPS.

Lors du bombardement d'un échantillon polymère par des ions primaires, il y a 2 processus qui apparaissent: la désorption de molécules entières ne se trouvant pas liées en profondeur et donnant des ions moléculaires, et l'émission de fragments de chaînes engendrant des ions-fragments. Ces 2 phénomènes se superposent dans le spectre SIMS résultant. Les expériences décrites dans ce travail ont été réalisées sur des polymères préparés par 2 méthodes différentes : les polymères massifs ( bulks ) et les polymères déposés comme quasi-monocouches sur du métal. Comme nous le verrons, l'étude des ions moléculaires est largement favorisée dans le cas des monocouches, non liées en profondeur. D'autre part, et pour étudier les interactions entre le substrat métallique et la molécule déposée, des préparations de molécules organiques par voie "self-assembly" ont également été étudiées.

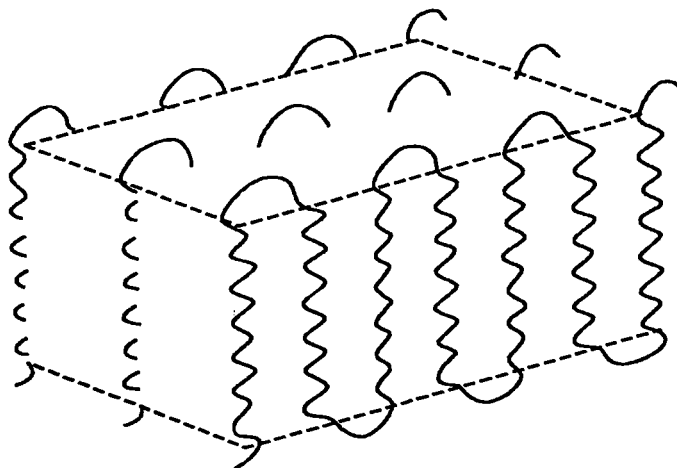
#### **1.1.1.1. Polymères massifs (bulks)**

Dans ce travail, les bulks sont utilisés sans modification ou traitement, c'est-à-dire tels qu'ils ont été produits: du film ultramince d'une épaisseur de quelques  $\mu\text{m}$ , tels le poly(éthylène téréphtalate), à la plaque de polystyrène de plusieurs mm d'épaisseur, leur structure moléculaire est identique: d'après le modèle assez ancien des micelles à franges [5], valable pour des polymères de cristallinité assez élevée, les chaînes polymères sont pliées pour former des grains cristallins, reliés entre eux par un morceau de chaîne non plié et formant la zone amorphe (figure

I.1). La partie purement cristalline, quant à elle, a été décrite [6, 7] comme ayant une structure de chaînes parallèles pliées (modèle des micelles à plis, figure I.2). Comme cet aspect physique rend impossible une désorption complète de la molécule, il en résulte que le spectre SIMS de ces surfaces est un spectre qui ne comprend que des pics de masses issues de la fragmentation [8, 9]. Seule exception: les polyesters (PET et PEN), dont des oligomères, présents à la surface, dominent la gamme de masses allant de 300 à 1000 D.



**Figure I. 1. Le modèle des micelles à franges (« Fransenmizelle ») utilisé pour décrire zones amorphes et zones cristallines d'un polymère [5].**



**Figure I. 2. Modèle de la structure pliée des chaînes (« gefaltete Kettenstruktur, Faltenmizelle ») dans le cristal polymère [6].**

### **I.1.1.2. (Sous-)Monocouches sur substrat métallique**

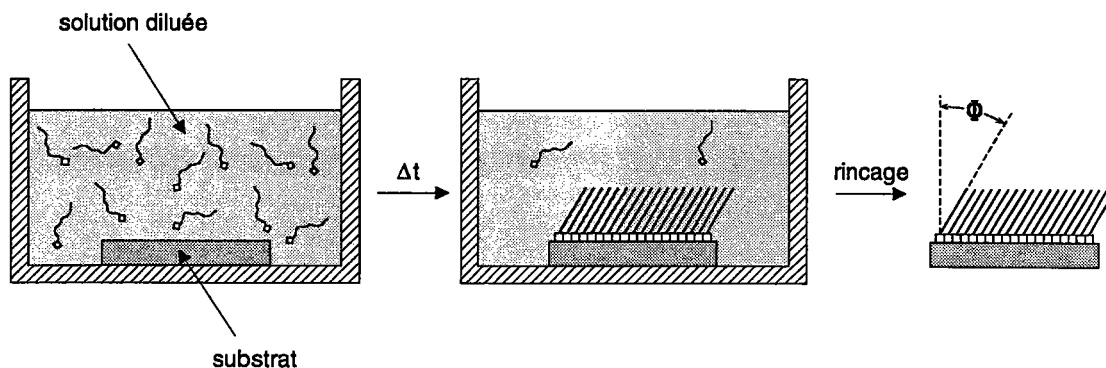
La voie d'analyse de dépôts de monocouches sur substrat métallique constitue la méthode désormais classique pour étudier les polymères par SIMS [10, 11]. La préparation est la suivante: on dépose quelques  $\mu\text{l}$  d'une solution très diluée sur une surface métallique, le plus souvent de l'argent, qui a été nettoyée auparavant. Le spectre SIMS (positif) obtenu de cet échantillon se compose d'une région décrivant la fragmentation (région fingerprint, située dans la gamme des basses masses), puis une région où les ions moléculaires sortent plus ou moins intensément, suivant leur polarité et leur structure, et une région comportant les molécules cationisées par liaison avec l'ion métal  $M^+$ . Ces derniers pics, d'une intensité très élevée, sont d'ailleurs le motif de la préparation sur substrat métallique, étant donné que les ions moléculaires non métallisés n'apparaissent que pour une minorité de substances organiques.

### **I.1.1.3. Couches auto-organisées (« Self-Assembly », SA)**

Pour obtenir des vraies monocouches organiques, la méthode dite Self-Assembly est la plus récente et la plus facile du point de vue expérimental. Grâce à ce procédé, on peut obtenir des monocouches vraies, c'est-à-dire organisées, ne présentant ni lacunes ni couches multiples. Pour les réaliser, on trempe le substrat dans une solution diluée de la substance à déposer. Pendant cette phase de trempage, les molécules organiques vont s'attacher à la surface du substrat [12]. Ici réside la différence par rapport aux sous-monocouches citées précédemment: tandis que celles-ci sont physisorbées à la surface du substrat, les couches self-assembly sont chimisorbées, la liaison molécule-substrat est donc beaucoup plus forte. Cependant, ce procédé ne s'applique qu'aux molécules présentant une fonction chimique très réactive envers le substrat. Ainsi, nous avons choisi des



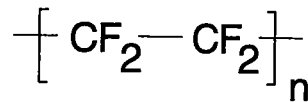
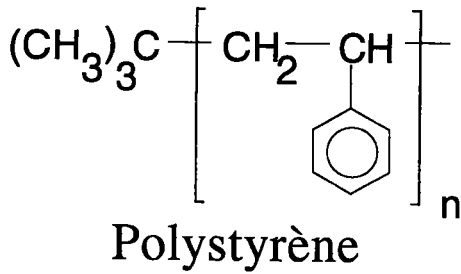
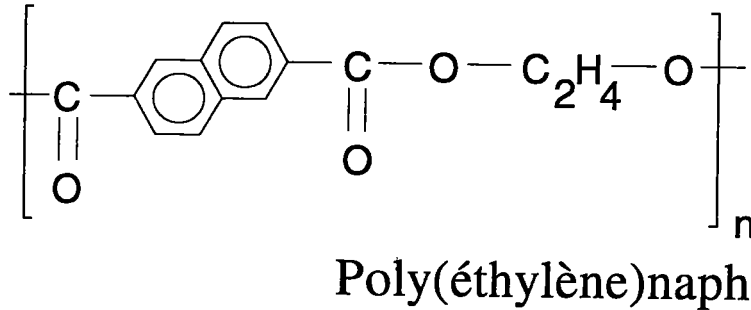
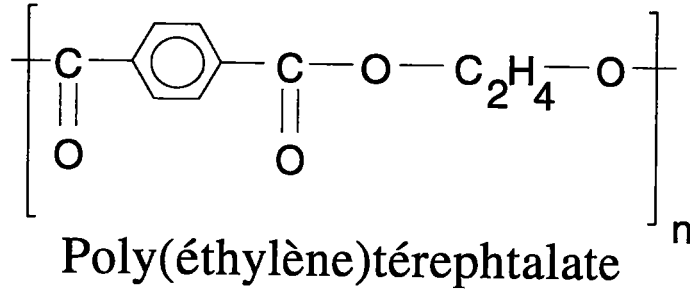
composés soufrés pour étudier l'interaction avec le cuivre, l'or et l'argent, vu la forte affinité du soufre envers ces éléments.



**Figure I. 3. Principe de la préparation de monocouches auto-organisées (« Self-Assembly », SA). Le substrat est trempé dans une solution diluée de la molécule à déposer. Celle-ci s'attache sous forme de monocouche parfaitement organisée, recouvrant totalement le substrat. L'angle  $\Phi$  est fixe pour un couple molécule-substrat donné [12].**

#### I.1.1.4. Composés moléculaires et polymères utilisés.

Les substances utilisées dans le cadre de ce travail (figure I.4.) sont : poly(éthylène téréphtalate) (PET), poly(éthylène naphtalate) (PEN), polystyrène (PS), polyéthylène  $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$  (PE), polytétrafluoréthylène (PTFE), hexacosane  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$  (un alcane linéaire), éthylxanthate et amyloxanthate de sodium, héroïne (diacetylmorphium).



Poly(tétrafluoréthylène)

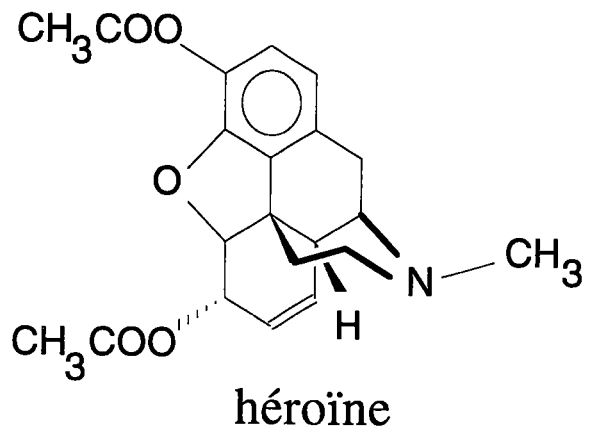
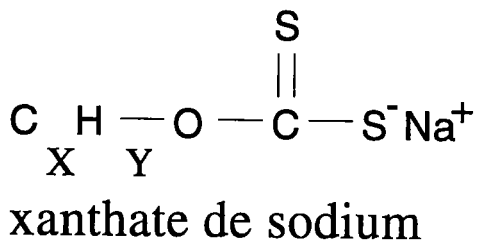


Figure I. 4. Substances polymères et moléculaires utilisés.

## **I.2. Méthodes de caractérisation des surfaces**

### **I.2.1. Microscopie électronique**

La microscopie optique conventionnelle atteint une résolution de l'ordre de la demi-longueur d'onde de la lumière visible, c'est-à-dire environ 500 nm. La microscopie électronique à transmission permet, quant à elle, une résolution pouvant atteindre l'échelle atomique ( $\approx 0.3$  nm). Cependant, comme les électrons traversent l'échantillon, la méthode n'est pas adaptée pour l'étude de l'extrême surface [13].

En microscopie électronique à balayage, la surface est balayée par un faisceau d'électrons focalisé, provoquant l'émission d'électrons secondaires qui sont détectés. Le rendement d'émission des électrons secondaires peut être montré sur un tube cathodique, et l'intensité de l'image en chaque point varie en fonction du nombre d'électrons secondaires produits. Le nombre important d'électrons par élément d'image rend possible une large variation du signal et permet un bon contraste [14]. L'analyse SEM sert surtout à visualiser et à caractériser des défauts microscopiques superficiels de matériaux métalliques, organiques ou polymères ainsi qu'à analyser des échantillons biologiques.

En ce qui concerne les échantillons organiques ou polymères, tous isolants, un problème se pose: celui de l'effet de charge. En effet, les électrons envoyés sur la surface dotent celle-ci d'une charge négative qui va dévier et freiner les électrons suivants. Il en résulte une image secondaire plus floue et moins intense. Il existe deux moyens pour contourner ce problème: on peut métalliser l'échantillon afin de le rendre conducteur; la surface observée sera alors non plus la surface originale, mais une surface modifiée, dont l'aspect physique, topographique, ne changera cependant pas. On peut aussi réduire la tension d'accélération des électrons, de manière à se retrouver dans un état d'équilibre où le nombre d'ions réémis est égal

au nombre d'ions incidents. L'image secondaire sera évidemment moins intense, néanmoins elle sera exploitable.

### **I.2.2. Profilométrie. Microscopie à effet tunnel et microscopie à force atomique.**

La profilométrie est une méthode utilisée depuis longtemps pour établir un profil de surface. Dans le cas classique, on utilise une pointe qui balaie la surface à titre répétitif dans une direction  $x$ , le balayage étant légèrement décalé du précédent dans l'axe  $y$ , tandis que les mouvements de la pointe dans l'axe  $z$  sont enregistrés pour l'obtention d'une image topographique.

Cette méthode a connu récemment un développement très spectaculaire: la microscopie à effet tunnel (Scanning Tunnel Microscopy, STM) [15]. Une pointe en tungstène, d'un diamètre variant de quelques atomes à quelques nm à l'extrémité, balaie la surface à une distance de plusieurs nm. Les mouvements dans les 3 axes sont contrôlés par des éléments piézo-électriques ultrasensibles. Le paramètre suivi en STM est le courant entre la pointe et la surface, dû au recouvrement des fonctions d'onde respectives qui donne un courant tunnel. Comme ce courant varie exponentiellement avec la distance, les changements de courant pendant le balayage donnent un relief à résolution atomique de la surface. Evidemment, celle-ci doit être au moins semiconductrice; cependant, le vide n'est pas nécessaire à la technique, de même que le système peut être immergé dans l'eau ou dans un autre fluide.

Une alternative à la mesure du courant est l'enregistrement de la force nécessaire à faire balayer la pointe (et due aux interaction surface - pointe). La technique est alors appelée microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy, AFM), et

elle donne une information et une résolution identiques à la technique STM [16]. En AFM la surface à analyser peut aussi être isolante.

Les échantillons les plus fréquemment analysés par STM et par AFM sont des matériaux semi-conducteurs ainsi que des métaux catalyseurs de réactions chimiques par chimisorption de gaz.

Une autre application de l'AFM est la modification chimique de la pointe métallisée à l'or par dépôt d'une monocouche SA. Dans ce cas on peut obtenir une cartographie des fonctions chimiques présentes à la surface à l'échelle de la résolution latérale de l'AFM [56]. Cette nouvelle technique a été introduite sous le nom de AFM chimique.

### **I.2.3. Spectroscopie d'électrons (LEED, HREELS, AES, ESCA).**

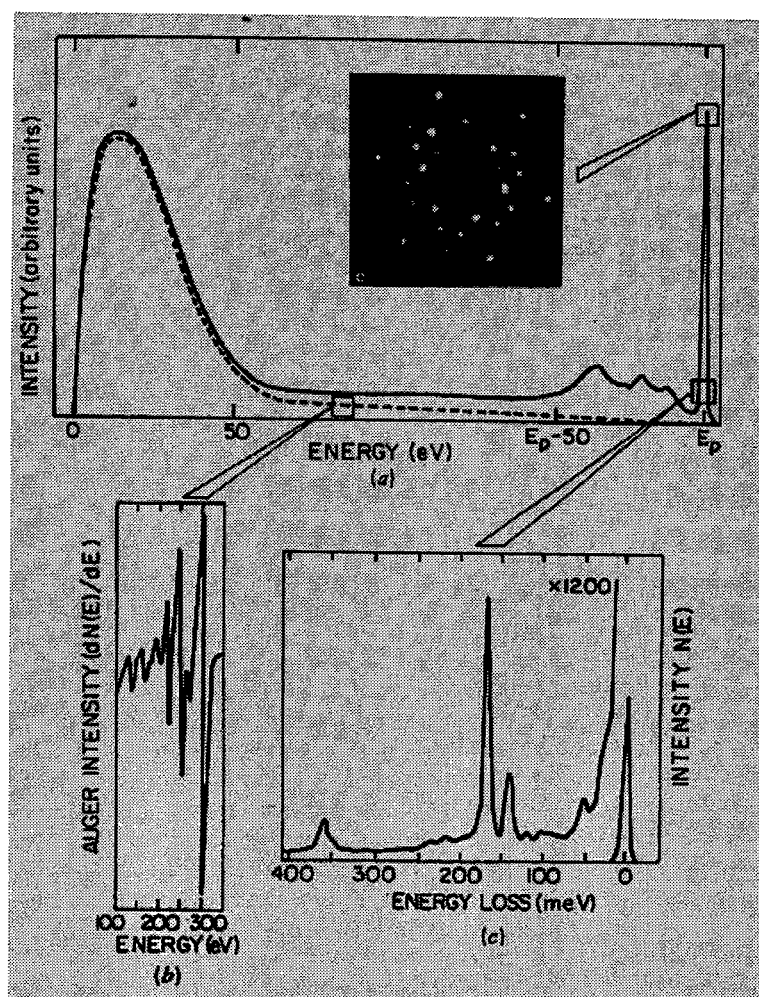
Les méthodes spectroscopiques permettant l'analyse de surface sont assez nombreuses aujourd'hui. C'est pourquoi dans ce chapitre seront seulement traitées les plus utilisées qui sont en même temps les plus intéressantes en ce qui concerne le travail présent.

Lorsqu'une surface est irradiée par un faisceau d'électrons ou de photons, il en résulte une émission de photons, d'ions ou d'électrons secondaires. Une méthode analytique spécifique consiste à utiliser un type spécifique de faisceau incident et à détecter un type spécifique de particules émises. Cette méthode devient spectroscopique lorsque l'énergie ou l'efficacité du phénomène observé est étudiée en fonction de l'énergie des particules produites, l'énergie du faisceau incident étant maintenue constante (ou inversement).

Ainsi, lorsqu'on enregistre la distribution d'énergie des électrons émis à partir d'une surface solide, plusieurs méthodes spectroscopiques entrent en jeu: les électrons incidents d'énergie inférieure à environ 500 eV sont rétrodiffusés de la

surface et détectés en fonction de leur énergie et leur angle de sortie. Le diagramme de diffraction résultant donne des informations au sujet de la structure cristalline superficielle. Les électrons incidents étant lents, c'est-à-dire de faible énergie, la technique est appelée Low Energy Electron Diffraction (LEED) [17].

Le faisceau incident peut aussi être diffusé de manière inélastique en excitant des modes de vibrations de molécules présentes à la surface. Ce phénomène donne lieu à un spectre de perte d'énergie (EELS, Electron Loss Spectroscopy, ou HREELS, High Resolution EELS, figure c), caractéristique du composé et de son environnement.



**Figure I. 5. Spectroscopie d'électrons. Une surface de Rh (III) recouverte par une monocouche de  $C_2H_3$  est bombardée par une faisceau d'électrons. La diffraction de ceux-ci donne (a) une image LEED, (b) un spectre Auger et (c) un spectre HREELS.**

Si l'énergie du faisceau incident est plus importante (2-3 keV), ou s'il s'agit de rayonnement électromagnétique (photons X), des électrons peuvent être émis pour être détectés selon la technique AES ( Auger Electron Spectroscopy)[18].

Le mécanisme Auger est le suivant: l'atome ionisé peut se désexciter suivant deux processus concurrents, l'énergie étant dégagée sous forme d'un électron provenant d'une orbitale interne de l'atome. Celui-ci laisse une lacune dans cette couche électronique, qui va être remplie par un électron d'une couche supérieure. Il en résulte une énergie pouvant être dissipée sous forme d'un photon X, ou par émission d'un électron extérieur, l'électron Auger. Les spectres AES sont sensibles à l'angle d'observation et peuvent aussi varier, mais à un degré moindre selon l'état de valence du composé à la surface. La figure I.5. montre un bon exemple d'un échantillon caractérisé par AES, LEED et HREELS. Une monocouche organique sur du rhénium est bombardée par un faisceau d'électrons. Les électrons diffractés élastiquement donnent une image LEED caractérisant la périodicité de la surface métallique. Les électrons diffractés de manière inélastique donnent un spectre HREELS décrivant la composition élémentaire, ainsi que l'environnement chimique de cet élément, et les électrons Auger émis donnent le spectre correspondant.

Une autre technique analytique, plus intéressante pour ce travail-ci, est la spectroscopie à photons X (XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy, connue aussi sous l'ancien terme ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)). L'ESCA regroupe en fait les techniques XPS et UPS, utilisant respectivement des photons X et UV.

En XPS, l'échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X, et des électrons des couches intérieures (1s, 2s, 2p,...) sont éjectés. Ils sont détectés en fonction de leur énergie, et l'on obtient un spectre comprenant photoélectrons et électrons Auger. La méthode XPS est plus sensible que la méthode Auger pour différencier des électrons provenant d'atomes de valences différentes. Comme les rayons X

sont pénétrants, des techniques spéciales sont utilisées pour renforcer la contribution des atomes de surface. Ainsi, par exemple, le faisceau de rayons X peut être dirigé en incidence rasante par rapport à la surface. L'XPS est couramment utilisée pour la caractérisation de surfaces polymères ainsi que pour l'étude de la métallisation de ces surfaces.

Le tableau I.1. résume les propriétés caractéristiques des différentes techniques d'analyse de surface, ainsi que les différents domaines d'application.

Technique	AES	HREELS	SIMS stat.	SIMS dyn.	XPS
Information C=chimique E=élémentaire	E	C	C, E	E	C, E
Résol. spat.	5 nm	1 mm	50-100 nm	50-100 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
profondeur analysée / monocouches	3	1	<3	>10	3
sensibilité	0.3 %	1 %	< 1 ppm	< 1 ppm	0.3 %
quantification	facile	facile	nécessite standards int.	nécessite standards int.	facile
éléments non détectés	H, He	/	/	/	H, He
degré d'utilisation	très élevé	faible	moyen, croissante	élevé	très élevé
prép. des échantillons	facile	assez difficile	facile	facile	facile
types d'échantillons	organiques inorganiques métalliques		organiques polymères semiconduct. métalliques	semiconduct. métalliques	organiques polymères métalliques

**Tableau I. 1. Les différentes techniques d'analyse de surface.**

#### **I.2.4. Spectrométrie de masse.**

Le travail présent se base sur la spectrométrie de masse, une technique désormais classique en chimie analytique. En spectrométrie de masse traditionnelle, les ions



à analyser sont produits par impact électronique sur un échantillon à l'état gazeux, composé d'un solvant porteur et d'une molécule à analyser. En SIMS par contre, l'échantillon est bombardé par un faisceau ionique primaire et les particules secondaires émises sous forme d'ions sont accélérées, puis séparées et détectées en fonction de leur masse.

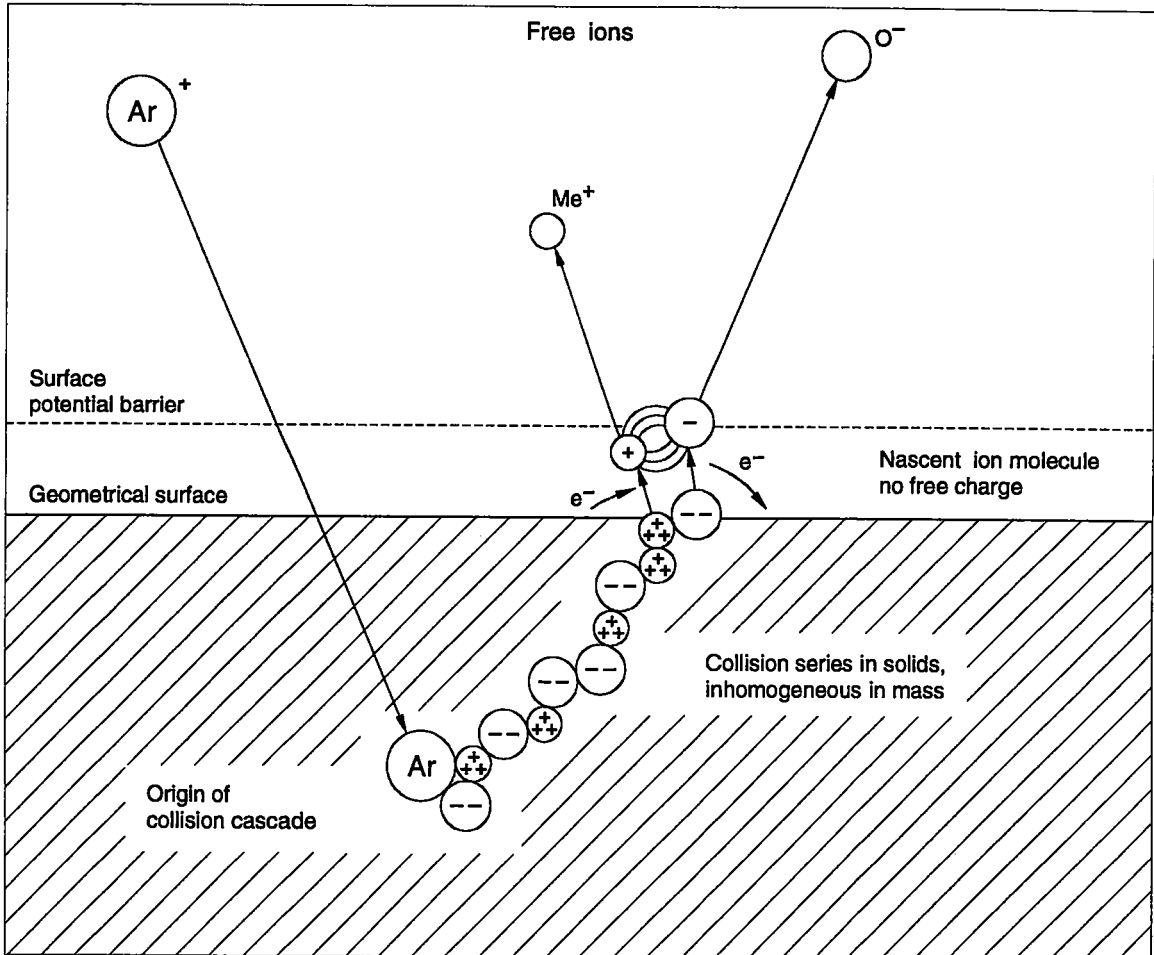
### **I.3. Spectrométrie de masse d'ions secondaires sur surfaces organiques.**

En 1910, Thomson découvrit l'émission de particules secondaires de métaux bombardés par des rayons cathodiques [19]. Une partie minime de ces particules pulvérisées étaient chargées lors de leur émission. La spectrométrie de masse d'ions secondaires (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS), basée sur cet effet, compte aujourd'hui parmi les méthodes d'analyse de surface les plus puissantes.

#### **1.3.1. Principe de l'analyse de surface par SIMS**

Pendant l'analyse SIMS, la surface d'un échantillon est bombardée dans une enceinte sous UHV par un faisceau monoénergétique d'ions primaires, le faisceau primaire. L'énergie primaire varie normalement entre 1 et plusieurs keV. Les ions primaires, par les collisions avec les atomes de l'échantillon, perdent une partie plus ou moins importante de leur énergie en pénétrant dans celui-ci. Si l'énergie transmise aux atomes de l'échantillon est suffisamment élevée, ces derniers peuvent changer de site (mélange ou mixing), ou même être éjectés (pulvérisation ou sputtering). Si on veut éviter une interaction chimique avec la cible (physical sputtering), le bombardement se fait avec des ions de gaz rare ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ), n'ayant

pas de réactivité chimique. Le matériau pulvérisé provient majoritairement des monocouches supérieures du solide bombardé [20], celles-ci étant détruites et enlevées à fur et à mesure que le bombardement se prolonge.



**Figure I. 6. Description schématique du processus d'émission lors de l'analyse SIMS.**

Parmi les particules émises, on retrouve des atomes, des clusters polyatomiques et des molécules entières ou fragmentées, à l'état neutre ou ionisé. Ce sont les ions, beaucoup moins nombreux que les neutres dans la plupart des cas, qui vont être captés par l'optique secondaire d'extraction, séparés en fonction de leur rapport masse/charge par un spectromètre de masse, et comptés par un détecteur.

Le processus de formation des ions secondaires est largement dépendant de 2 paramètres importants en SIMS: en effet, des notions de rendement de

pulvérisation et d'ionisation se manifestent dans un phénomène très gênant en SIMS: l'effet de matrice. D'autre part, il faudra définir un paramètre capital, dont dépend l'aspect global des spectres ToF-SIMS organiques, et sur lequel repose la notion de SIMS statique, ainsi que la différenciation SIMS statique - SIMS dynamique: la dose d'ions primaires.

**Le rendement de pulvérisation.**

Le rendement de pulvérisation  $Y_p$  est le nombre de particules émises par ion incident,

$$Y_p = \frac{\text{nb de particules émises}}{\text{nb d'ions incidents}}$$

**Le rendement d'ionisation.**

Seulement une partie de ces particules sont chargées, la plupart ayant été émises à l'état neutre. Le rendement d'ionisation  $\epsilon^\pm$  tient compte de cette ionisation partielle: il consiste dans le rapport

$$\epsilon^\pm = \frac{\text{nb de particules chargées (pos . ou nég. )}}{\text{nb total de particules émises}}$$

Le courant d'ions secondaires  $I^\pm(A)$  est défini par

$$I^\pm(A) = I_p \epsilon^\pm(A) Y_p \Theta(A) T$$

où  $I_p$  constitue le courant d'ions primaires,  $\Theta(A)$  la fraction de particules  $A$  présentes à la surface et  $T$  la transmission du système analytique.

**L'effet de matrice.**

L'effet de matrice constitue sans aucun doute le principal facteur limitant la quantification. Il la rend même impossible par les méthodes classiques dans le cas où l'on ne dispose pas de standards. C'est à cet effet que l'analyse SIMS doit son qualificatif d'analyse semi-quantitative [57].

Le rendement d'ionisation d'un même élément pulvérisé peut varier de plusieurs ordres de grandeur suivant la composition de la matrice dans laquelle il se trouve. Un exemple très connu est celui du rendement d'ionisation de  $\text{Si}^+$  sous bombardement d'argon: le signal mesuré en analysant une matrice  $\text{SiO}_2$  est supérieur de plus d'un facteur 100 à celui provenant d'une matrice Si pur. Cet exemple montre bien l'importante influence de l'environnement chimique d'un élément sur son rendement d'ionisation. Lors de l'établissement de modèles théoriques permettant d'expliquer et de décrire l'ionisation et la désorption par impact ionique (chapitre I.3.7.), il faudra donc aussi tenir compte de ce phénomène.

### **La dose d'ions primaires.**

La dose d'ions incidents, très importante en SIMS puisqu'elle est responsable du degré d'endommagement et de destruction à la surface, est définie de la façon suivante:

$$\text{dose primaire (Dp)} = \frac{\text{nombre d' ions incidents}}{\text{surface bombardée}}.$$

Elle s'exprime en ions par  $\text{cm}^2$ . En pratique, une telle dose primaire est calculée à partir du courant pulsé (d'ions primaires)  $I_{\text{pulsé}}$  mesuré sur l'échantillon:

$$D_p = \frac{I_{\text{pulsé}} \cdot t}{q \cdot A}$$

t étant le temps de bombardement, q la charge élémentaire et A l'aire bombardée.

### **1.3.2. Distinction entre SIMS dynamique et SIMS statique.**

Jusqu'au milieu des années 1970, la méthode SIMS était surtout destinée à l'analyse de matériaux inorganiques (éléments purs, surtout métaux, mais aussi oxydes métalliques et semi-conducteurs) [12], réalisée dans des conditions de doses d'ions primaires élevées. Sous l'effet de celles-ci, une pulvérisation

continue du matériau à partir de la surface, accompagnée d'une analyse parallèle, permet d'établir un profil de profondeur. Cette technique d'analyse fut désignée par le terme de SIMS dynamique, avec une valeur de la dose d'ions primaires supérieure au nombre d'atomes présents dans une couche atomique.

Cet effet destructeur du bombardement primaire doit être minimisé pour permettre l'analyse de surfaces organiques. Si un ion primaire pénètre dans un solide, la surface sera modifiée sur une certaine zone autour du point d'impact. Cette aire perturbée est appelée communément section efficace d'endommagement,  $\sigma$ . La dépendance temporelle du recouvrement par la première monocouche originale est alors proportionnelle à  $e^{-D_p \sigma t}$ ,  $D_p$  étant le flux d'ions primaires et  $t$  le temps de bombardement. La limite supérieure de destruction de la dite SIMS statique est décrite comme :

$$t \ll \frac{1}{D_p \cdot \sigma}$$

Ceci veut dire que la dose totale de particules primaires est si faible que pendant le temps de l'analyse la probabilité pour qu'une zone déjà endommagée par un ion primaire soit excitée une deuxième fois est négligeable [24].

En pratique, cette dose primaire ne doit en aucun cas dépasser  $10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> (généralement, elle est de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>) [21].

### **I.3.3. Emission à partir de matrices organiques.**

En 1976, après un développement important de la méthode sur des échantillons constitués d'oxydes, de complexes anioniques et d'acides carboxyliques, Benninghoven et al. détectèrent pour la première fois des produits organiques complexes (acides aminés) par SIMS statique [10].

L'utilisation de spectromètres de masse à temps de vol offrit à l'analyse par SIMS statique une augmentation importante en sensibilité [22]. De ce fait, aujourd'hui la

limite de détection peut atteindre quelques fmol de substance à analyser [23]. Dans les 15 dernières années, de nombreux domaines d'applications nouveaux furent ouverts. Presque toutes les familles de substances organiques, comme récemment les substances d'intérêt biologique, médical et pharmaceutique (acides aminés, nucléotides [24], polypeptides [25],...) furent préparées et analysées avec succès. Le développement de la technique de préparation de monocouches sur métal noble a largement contribué à ce succès. Aujourd'hui le domaine d'application de l'analyse SIMS s'étend et semble se concentrer davantage sur des polymères synthétiques, ceci grâce au développement de systèmes de compensation des charges, permettant aussi l'analyse de tous les matériaux isolants [26]. Si au début la détermination de structure de substances pures était un problème prédominant, les problèmes susceptibles d'être résolus aujourd'hui par SIMS statique concernent désormais l'analyse de systèmes à plusieurs composantes (p.ex. les additifs dans les polymères) [27], la caractérisation de systèmes de couches minces et la détection des contaminations de tous genres (p.ex. métaux sur semi-conducteurs, polysiloxanes sur polymères massifs). Grâce au balayage de l'échantillon par un rayon ionique focalisé ( $\varnothing$  5  $\mu\text{m}$  pour les sources à gaz noble et jusqu'à 70 nm [55] pour les sources à métal liquide ( $\text{Ga}^+$ )), on peut réaliser des images ioniques à haute résolution latérale, introduisant ainsi la SIMS organique dans le domaine de l'analyse de défauts [28].

A côté de la technique SIMS, on trouve d'autres procédés qui mènent à l'émission de molécules à partir de matrices organiques. Selon la méthode appelée « Fast Atom Bombardment » (FAB) [29], une matrice liquide est soumise à un faisceau d'ions primaires ("Liquid SIMS") [3]; en spectrométrie de masse à désorption laser (Plasma Desorption Mass Spectrometry, PDMS) [30], la surface est excitée par des ions d'une énergie située dans le domaine des MeV; enfin, en spectrométrie de masse par désorption laser (LDMS, LAMMA) [31], le bombardement de l'échantillon se fait grâce à des photons.

### 1.3.4. Description théorique du processus d'émission

La description du comportement d'ions secondaires lors de leur émission, sous forme d'un modèle théorique, devrait pouvoir expliquer d'une manière fiable les faits expérimentaux et prédire le comportement d'échantillons nouveaux. Ce modèle serait aussi bien applicable à tout genre et état de charge d'ions secondaires, pour expliquer les rendements secondaires, l'effet de matrice et la répartition d'énergie des ions. Malheureusement, de nombreuses relations entre les paramètres physiques empêchent l'établissement d'un modèle d'émission universel. De suite, il n'existe aujourd'hui qu'une multitude d'observations distinctes menant chacune à un modèle spécifique [12]. La plupart des résultats existants traitent d'échantillons élémentaires, surtout des métaux et des semi-conducteurs. Pour des matériaux organiques, les faits sont plus complexes, notamment à cause des difficultés de préparation d'échantillons standardisés, et il n'existe que peu de modèles décrivant l'émission en SIMS organique.

Néanmoins, quelle que soit la nature de l'échantillon, et pour n'importe quel modèle, le processus de l'émission est toujours basé sur le développement d'une cascade de collisions dans l'échantillon suite à l'impact de l'ion primaire dans l'échantillon. La différence entre les descriptions réside dans la réponse au problème de l'émission de particules chargées. C'est pour cette raison que seront d'abord décrits les processus engendrant le freinage de l'ion primaire dans le solide. Ensuite, différents modèles d'émission valables aussi bien pour des ions atomiques que pour des ions moléculaires seront présentés.

### 1.3.5. Processus intervenant lors de l'interaction entre ion primaire et solide.

Lorsqu'un ion primaire atteint le solide, il perd son énergie au travers de chocs élastiques et inélastiques contre les atomes de l'échantillon [33]. Ces atomes de recul ("primary recoils"), après leur mise en mouvement, peuvent produire d'autres atomes de recul ("secondary recoils"), de façon à ce que les trajets de l'ion primaire et des atomes de recul de haute énergie soient entourés d'un nuage d'atomes de recul ne possédant qu'une faible énergie (cascade de collisions). L'ion primaire et les atomes de recul pourront quitter le solide si leur quantité de mouvement possède une composante normale à la surface, et si leur énergie est supérieure à l'énergie de surface  $E_s$ . Les atomes de recul de faible énergie sont responsables de la majeure partie du rendement de pulvérisation à cause de leur nombre beaucoup plus important. Néanmoins ils ne peuvent être émis qu'à partir de positions proches de la surface.

D'après Sigmund [34], un facteur important pour la détermination du rendement de pulvérisation consiste dans l'énergie déposée près de la surface, dénommée « stopping power » (SP), c'est-à-dire la perte d'énergie en fonction du chemin parcouru dans l'échantillon:

$$SP = \frac{-dE}{dx}$$

La perte d'énergie de l'ion et des atomes de recul primaires est induite en grande partie par 2 processus: d'un côté, les interactions coulombiennes élastiques entre les partenaires intervenant dans le choc (l'énergie et la quantité de mouvement étant conservées), de l'autre les interactions inélastiques entre la particule incidente et les électrons des atomes bombardés. Le rapport de ces 2 processus varie en fonction de l'énergie des ions primaires: dans le domaine des MeV, les effets électroniques sont prédominants, tandis que pour des énergies inférieures à 100 keV les effets élastiques l'emportent.



Le rendement de pulvérisation  $Y_p$ , qui est le nombre de particules émises par ion incident, peut être décrit de la manière suivante:

$$Y_p \approx \frac{(dE/dx) \cdot \alpha}{E_b}$$

où  $\alpha$  décrit l'efficacité du transfert de quantité de mouvement. Ainsi pour le carbone,  $\alpha$  est de 0.2 et pour l'argent (le substrat le plus utilisé) de 0.55. Les rendements de pulvérisation obtenus par calcul théorique et par l'expérience pour ces mêmes éléments sont les suivants [12]:

	$Y_p$ calculé	$Y_p$ obtenu par mesure de cratères
C	1.169	1.8
Ag	5.904	8

Hormis le rendement de pulvérisation, on peut aussi déduire la profondeur de pénétration de l'ion primaire ainsi que la profondeur maximale des particules émises à partir de la cascade de collisions. Alors que la grande majorité des particules éjectées proviennent de la monocouche superficielle (profondeur de sortie  $\leq 0.5$  nm), les ions primaires pénètrent plus profondément à l'intérieur du solide. Ainsi des ions  $Ar^+$  de 10 keV atteignent une profondeur moyenne de 5.8 nm dans Ag et environ 15 nm dans la polyalanine (pour un angle d'incidence de  $45^\circ$ ).

### I.3.6. Modèles d'ionisation

En principe, 3 processus différents peuvent être envisagés pour expliquer l'émission d'ions secondaires par impact ionique:

1. l'émission, à partir de la cascade de collisions, d'ions préformés,

2. l'empêchement de la neutralisation, au-dessus de la surface, d'ions formés lors des collisions,
3. l'ionisation, au-dessus de la surface ("selvedge"), de particules neutres émises.

A côté des aspects mécanistiques de la cascade des collisions, il faut tenir compte des phénomènes d'excitation et de transferts électroniques ainsi que de la structure électronique du matériau bombardé. D'autre part, pour ce qui concerne l'émission d'ions moléculaires, ceux-ci peuvent être émis directement à partir du groupement moléculaire, où alors se former par recombinaison de particules neutres et chargées au-dessus de la surface (modèle de recombinaison) [33]. D'autre part, les processus tardifs de la cascade, comme l'excitation des modes vibrationnels et rotationnels, jouent aussi un rôle non négligeable. Finalement, des molécules peuvent être émises à l'état métastable et se fragmenter au-dessus du selvedge [35].

### 1.3.6.1. Le modèle "Bond Breaking"

Ce modèle, l'un des premiers, sert à expliquer les rendements d'ions secondaires élevés dans les cristaux d'ions [36]. L'énergie nécessaire pour émettre un atome de Na contenu dans NaCl, c'est-à-dire faire passer son électron de la bande de valence dans la bande de conduction et l'ioniser, est supérieure à 10 eV. Par contre, l'extraction d'un ion  $\text{Na}^+$  à partir du réseau ne nécessite que la moitié de l'énergie réticulaire, environ 4 eV. De ce fait, l'émission d'ions l'emporte donc. D'autre part, une post-neutralisation d'ions émis semble très improbable pour des raisons énergétiques.

Ce modèle explique bien les rendements d'ionisation élevés pour échantillons ioniques et hautement polaires. Les ions sont émis directement et gardent leur état de charge après leur départ. Cependant, il ne permet pas de conclusions

quantitatives et n'explique pas l'augmentation des rendements d'ions positifs pour des surfaces exposées à l'oxygène.

### 1.3.6.2. Le modèle "d'excitation de surface"

Introduit par Williams en 1979 [33, 37], ce modèle est applicable aux métaux, aux oxydes métalliques et aux isolants. Le développement d'une cascade de collisions rend le matériau amorphe et excite ses états électroniques dans la région bombardée. Ainsi, des états électroniques deviennent accessibles à des niveaux correspondant initialement à des lacunes de bande. En quittant le solide, les systèmes électroniques des particules émises interagissent avec les atomes du site bombardé jusqu'à une distance critique d'environ 1 nm. L'état de charge de la particule secondaire est alors défini par la charge à l'instant du dépassement de cette distance limite. Le rendement d'ions secondaires, dépendant de la probabilité  $P_e$  de trouver à la surface un site capable de capter ainsi un électron d'un neutre émis, et après formulation de  $P_e$  par la statistique de Fermi-Dirac (non développée ici) [12]

$$P_e = [1 + \exp(\Delta E / kT)]^{-1}$$

est défini comme:

$$Y \propto \exp(-\Delta E / kT)^{-1}$$

où  $\Delta E$  est la différence d'énergie entre le niveau énergétique de l'atome émis et le niveau occupé le plus élevé de la surface non perturbée.

Le modèle de Williams interprète de manière correcte la dépendance entre rendement ionique et énergie d'ionisation, de même qu'il peut expliquer l'effet de matrice par l'influence de  $\Delta E$  et respecter les interactions électroniques. Même l'effet de l'oxygène sur les rendements ioniques devient plausible de manière qualitative.

### 1.3.6.3. Le modèle de la dynamique classique

Dans l'approche par la dynamique classique, le solide est idéalisé sous forme d'un microcristal fini [38]. La cascade de collisions est simulée grâce aux équations hamiltoniennes de mouvement. Les déplacements dans le solide sont suivis jusqu'à ce que les particules aient une énergie inférieure au minimum requis pour pouvoir quitter la surface. Le processus complet d'émission est normalement terminé après  $5 \cdot 10^{-13}$  s. On obtient ainsi le rendement d'ions secondaires et leur distribution énergétique et angulaire en fonction du temps. D'après ces résultats, 3 processus peuvent être responsables de l'émission de clusters atomiques et de molécules plus grandes:

1. la recombinaison d'atomes pulvérisés au-dessus de la surface.

Ce mécanisme est valable pour des métaux, des oxydes métalliques et les gaz nobles solidifiés. Les particules émises ne sont pas nécessairement voisines, mais distantes entre elles d'environ 5 nm au maximum.

2. émission directe de molécules intactes.

Des molécules adsorbées à la surface métallique sont émises directement. Garrison évoque plusieurs raisons pour expliquer ce phénomène: d'abord, les atomes à la première monocouche ne sont touchés que par des atomes de recul d'énergie faible. L'énergie plus élevée de certains atomes de recul peut être répartie sur les nombreux degrés de liberté des molécules adsorbées. Finalement, il faut noter que les atomes du substrat métallique sont plus gros que les atomes de carbone de la couche adsorbée. Ainsi, la collision excite plusieurs atomes de la molécule simultanément, de façon à provoquer une désorption concertée.

3. recombinaison entre grandes molécules et atomes métalliques émis au-dessus de la surface.

La préparation de monocouches organiques sur substrat métallique mène ainsi à l'émission de quasi-ions moléculaires de formule  $[M+\text{métal}]^+$ , non prévus d'après les simulations par dynamique classique.

Le modèle de la dynamique classique prédit de manière exacte les rendements de pulvérisation ainsi que les distributions énergétiques et angulaires, mais ne rend pas compte des effets d'ionisation. Les effets thermiques et électroniques ne sont pas considérés non plus.

#### **I.3.6.4. Le modèle « précurseur »**

A partir d'analyses systématiques d'acides aminés adsorbés sur une surface métallique, Benninghoven a développé un modèle empirique pour expliquer les résultats caractéristiques de SIMS organique. Ce modèle dit « précurseur » prévoit quatre hypothèses [39, 40, 41]:

1. il existe, bien avant le bombardement primaire, un précurseur de l'ion secondaire émis ultérieurement, un " ion préformé", à la surface. Les cristaux ioniques, mais aussi les surfaces métalliques (électropositives) ou encore les acides aminés (des zwitterions) constituent de beaux exemples de précurseurs.

2. Ce précurseur peut être désorbé à l'état intact avec une probabilité élevée, étant donné que l'énergie nécessaire à la désorption est transmise très rapidement ( $<10^{-12}$  s).

3. La probabilité que le précurseur garde son état de charge après l'émission est également élevée.

4. Les ions-fragments sont formés par dépôt d'énergie plus élevée, surtout dans la zone immédiate de l'impact ( $\varnothing \sim 2\text{nm}$ ), tandis que les quasi-ions moléculaires sont émis aux extrémités du volume excité de la cascade de chocs ( $\sim 2-4\text{ nm}$ ).

Ce modèle explique la plupart des résultats spectraux et même l'effet de matrice, décrit comme résultant d'un changement de l'environnement chimique du précurseur. Il permet aussi des prédictions au sujet du comportement d'ionisation des échantillons les plus distincts, sans néanmoins expliquer le maintien de l'état de charge lors de l'émission, ni le mécanisme du transfert d'énergie. Néanmoins, la connaissance de l'état de liaison à la surface permet d'extrapoler un spectre et inversement. La nature de l'excitation primaire ne joue qu'un rôle secondaire, et les analogies des spectre obtenus par excitation sous ions keV (SIMS), MeV (PDMS), et photons (LDMS) peuvent être expliquées.

#### **I.3.6.5. Modèles thermiques**

Ce terme regroupe certains modèles [42, 43] qui considèrent l'excitation de modes vibratoires et les effets thermiques comme responsables de la formation d'ions moléculaires. L'impact ionique et la cascade de décélération qui s'ensuit provoquent une pression élevée à l'intérieur du matériau perturbé. Les ions secondaires sont formés par l'expansion explosive de ce volume, dans lequel des transferts électroniques sont possibles.

Les clusters peuvent se créer par recombinaison, et les fragments naissent directement dans la cascade (fragments immédiats) ou grâce aux effets thermiques (fragments tardifs). Cette deuxième composante des ions secondaires est majoritaire dans tous le modèles thermiques, et l'excitation quasi-thermique collective, apparaissant tard au cours du processus, semble plus plausible pour décrire l'émission d'ions moléculaires lourds.

### **I.3.6.6. Conclusion**

Pour résumer, il faut noter qu'une description théorique complète du processus d'émission d'ions moléculaires n'est pas encore possible aujourd'hui. Il faudra attendre la possibilité de pouvoir combiner un jour les approches prometteuses du modèle de la dynamique classique avec les notions d'effets thermiques tardifs. Tant que cette fusion ne sera pas réalisée, le modèle du précurseur permettra au moins une interprétation qualitative des spectres SIMS organiques.

### **I.3.7. SIMS statique et spectromètres à temps de vol (Time-of-flight, TOF) : le ToF-SIMS III.**

#### **I.3.7.1. Introduction.**

Afin de permettre une analyse SIMS quasiment non-destructive de matériaux organiques, le taux de pulvérisation ne doit pas dépasser 1% d'une monocouche. Ceci revient à dire que la quantité de substance à analyser est limitée, et, lors du développement d'analyseurs  $m/e$  adéquats, il fallait rendre compte de la nécessité d'une sensibilité et d'une transmission élevées.

Le développement le plus important en instrumentation pour SIMS fut introduit par l'adaptation d'analyseurs par temps de vol [44]. Trois motivations sont à la base de ce progrès. D'abord, les spectromètres à temps de vol permettent de détecter des ions provenant d'une gamme de masse quasi illimitée. Ceci est particulièrement intéressant lors de l'analyse de polymères. Ensuite, les analyseurs TOF permettent la détection de tous les ions secondaires injectés dans le système secondaire ; la détection est donc parallèle ou quasi-parallèle, contrairement aux spectromètres à balayage de masse, tels que quadripole ou secteur magnétique. Finalement, et contrairement aux analyseurs magnétiques ou à détection quadripolaire, la transmission peut être maintenue constante même à résolution en

masse élevée en ToF-SIMS. Elle est de l'ordre de 0.1 à 0.5 pour des ions secondaires inorganiques, d'une distribution d'énergie cinétique plus large, et jusqu'à 1 pour des ions secondaires organiques, donc tout près de celle obtenue pour des instruments à secteur de champ magnétique. De ce point de vue, le spectromètre ToF constitue le premier choix. Cependant, il existe le désavantage du cycle à rendement faible pour le faisceau primaire pulsé, dû à l'intervalle de temps nécessaire pour détecter la plus haute masse attendue. C'est pour cette raison que les instruments ToF-SIMS ont été surtout développés pour des applications en régime statique. Dans ce domaine, ils peuvent donner des spectres d'une gamme dynamique large de 6 décades sans dépasser la dose primaire de  $10^8$  ions primaires. Ces conditions nécessitent des temps d'acquisition de 500 à 1000 secondes au plus, sans que la limite statique soit atteinte.

Même si la spectrométrie à temps de vol est en principe la plus simple des techniques d'analyse de masses, elle n'a eu d'impact en SIMS qu'à partir de 1982. La raison majeure en était d'ordre purement technique : il n'existait aucun système électronique de détection approprié. En analyse de surface, la spectrométrie de masse à système ToF fut d'abord utilisée par Mueller et Krishnaswamy [45] qui adaptaient un analyseur ToF à énergie focalisée de type Poschenrieder [46] sur leur microsonde atomique à secteur magnétique. Cet assemblage, angulaire, fut repris en SIMS par le groupe Benninghoven [47] qui, plus tard, en équipait des instruments commercialisés [48], après que les instruments ToF-SIMS initiaux (des prototypes) avaient été linéaires [22]. Une autre approche d'optique ionique était faite par l'analyse de masse par désorption laser, tout en utilisant l'analyseur du type réflectron introduit par Mamyryn et al. [49]. Simultanément aux développements cités, on faisait avancer l'idée d'optique ionique combinant l'imagerie stigmatique sur l'échantillon avec l'analyse de masse [50] par temps de vol dans le but d'obtenir un microscope à ions secondaires par temps de vol.



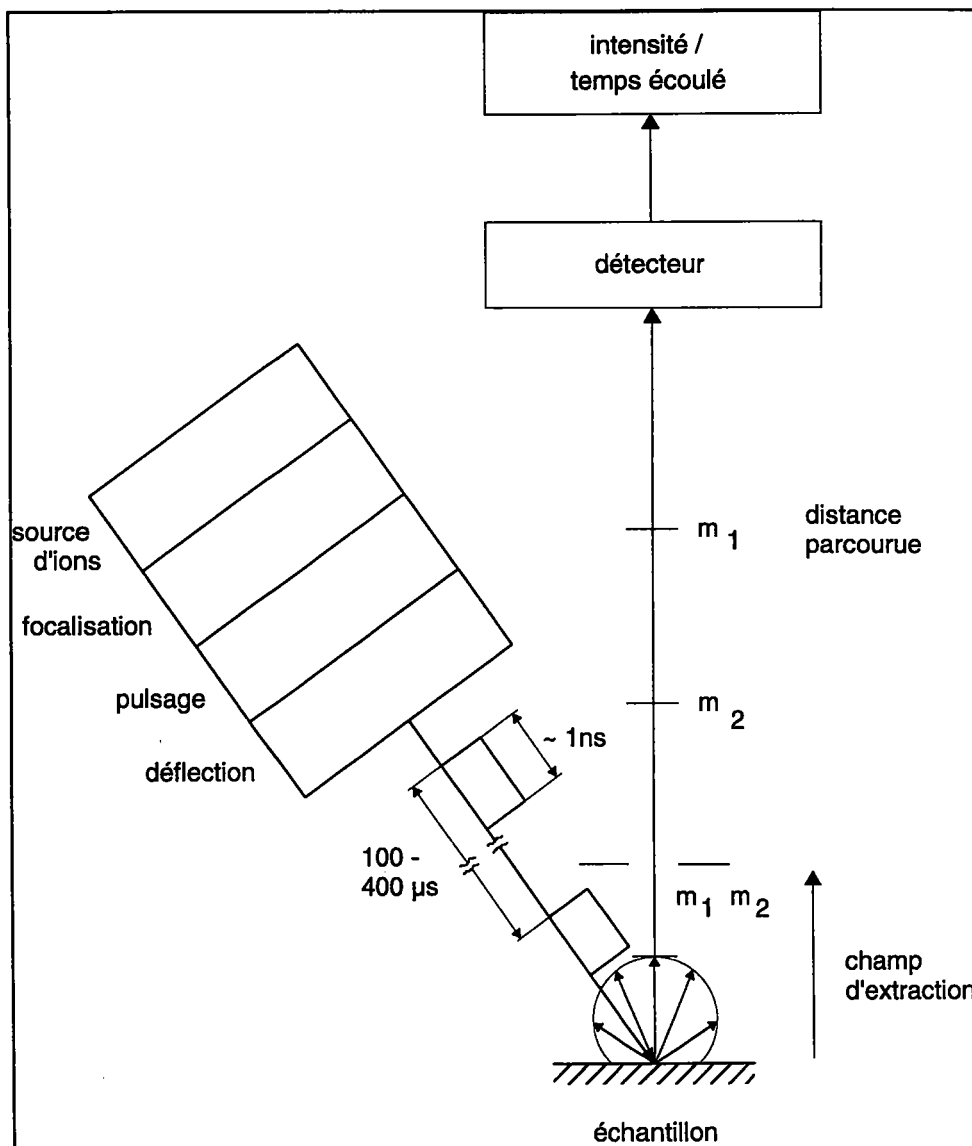


Figure I. 7. Schéma d'un instrument ToF-SIMS.. Image Ion-ToF GmbH.

### I.3.7.2. Fonctionnement d'un appareil ToF-SIMS.

Un instrument ToF-SIMS (dans notre cas le ToF-SIMS III d'ION-TOF (Münster, D), qui a servi à réaliser toutes les expériences SIMS décrites dans ce travail) fonctionne de la manière suivante : dans l'enceinte ultra-vide l'échantillon solide est bombardé par un faisceau pulsé d'ions d'une énergie située dans la gamme des keV. Il en résulte une émission d'ions et de particules neutres secondaires. Les

ions secondaires sont pris en charge par une optique d'extraction et dirigés sur le parcours de vol de l'analyseur, où ils sont séparés en fonction de leurs masses différentes (se traduisant par des vitesses différentes). Dans le ToF-SIMS III, cette séparation se fait dans un analyseur de type réflectron qui tient compte de la dispersion cinétique des ions émis et la corrige. Ensuite, les ions sont post-accélérés pour finalement tomber sur le détecteur, qui mesure leur temps d'arrivée et le transforme en signal digital . Il en résulte un spectre de masse ou une image ionique (si l'échantillon a été balayé par le faisceau d'ions primaires et les ions secondaires collectés en fonction de l'endroit d'émission).

### **I.3.7.3. Les composantes d'un instrument ToF-SIMS.**

Les parties principales d'un appareil ToF-SIMS sont représentées sur la figure I.7. Le système primaire se compose de la source d'ions et des systèmes de focalisation, de pulsation et de déflexion du faisceau d'ions. Le système secondaire comprend une optique d'extraction, l'analyseur séparateur en masse (de type réflectron dans notre cas) et le détecteur. La différence fondamentale par rapport aux instruments SIMS conventionnels réside dans la source primaire, qui est pulsée. Par l'action de champs électriques statiques, les ions secondaires générés sont accélérés à la même énergie cinétique (l'énergie initiale étant négligeable en première approximation), de manière que le temps nécessaire pour le trajet menant au détecteur varie proportionnellement à la racine carrée de la masse.

### **I.3.7.4. La source primaire**

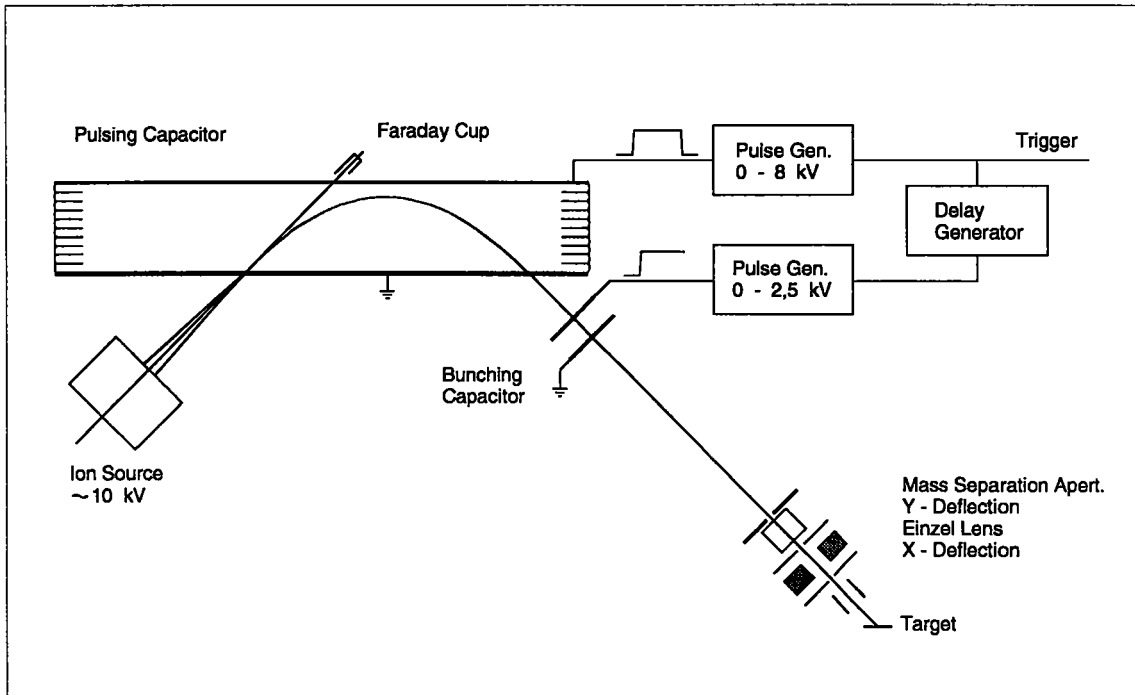
Les canons à ions primaires utilisés en ToF-SIMS utilisent le plus souvent des sources à faisceau continu pour générer les ions, elles les extraient et les focalisent pour ensuite pulser le faisceau et compacter les paquets d'ions dans l'axe de vol (bunching) pour diminuer la largeur du pulse. Plusieurs systèmes de sources

ioniques existent [44] : la source à impact électronique ( $\text{Ar}^+$ ), la source à ionisation de surface ( $\text{Cs}^+$ ), et la source à extraction d'un métal liquide ( $\text{Ga}^+$ ). Ces sources doivent remplir plusieurs conditions en ce qui concerne leur système de pulsation et de compactage :

- une courte durée de pulse demande un faisceau à élément monoisotopique ;
- la durée du pulse  $t_{\text{prim}}$  doit être la plus courte possible, de manière que ce soit l'analyseur qui détermine la résolution en masse. Aujourd'hui, des longueurs de pulse de l'ordre de 500 psec sont réalisables, et pour un analyseur de 2 m de distance de vol, on peut désormais obtenir des résolutions routinières de l'ordre de 10 000 à la masse  $m/e = 27 D$ .
- la densité du courant pulsé doit être suffisamment élevée pour permettre une analyse dans un temps raisonnable (1000-3000 sec), et suffisamment basse afin d'éviter des erreurs de détection et de comptage à la suite d'une saturation du détecteur. On travaille habituellement avec des pulses de 10 à 10 000 ions.
- la pression du gaz résiduel à l'intérieur de l'instrument doit être minimale ( $10^{-12}$  bar), afin de réduire au minimum la dispersion des ions primaires et secondaires [51].

#### **I.3.7.5. Le système de pulsation d'ions primaires**

La plupart des instruments de la dernière génération comprennent un système de pulsation de la déflexion. Avant l'entrée dans le déflecteur, le faisceau est continu. Le paquet d'ions est formé par un pulse de durée largement inférieure au temps de passage à travers le déflecteur. Celui-ci est composé d'une capacité pulsée, alimentée par un générateur pulsé entre 0 et 8 kV et d'une cage de Faraday [51].



**Figure I. 8. Le système de pulsation et de compactage du faisceau primaire [51].**

L'application d'un champ électrique approprié à la déviation d'une durée d'environ 500-1000 psec permet aux ions qui se trouvent à un endroit précis du déflecteur d'en ressortir après déviation de leur trajectoire de 90° pour ensuite atteindre le dispositif de compactage (bunching). Celui-ci est composé d'une capacité et d'un générateur pulsé, relié au système de pulsation ; il permet un compactage du paquet d'ions sortant du déflecteur après un délai nécessaire pour le trajet entre pulsation et compactage. Ensuite, le faisceau est refocalisé par un système de lentilles électrostatiques.

### I.3.7.6. L'analyseur

Les analyseurs de type réflectron se trouvent aujourd'hui dans la majorité des instruments ToF-SIMS [52]. Ils fonctionnent de la manière suivante : les ions secondaires sont extraits par le potentiel  $U_0$  et montent vers le haut à des énergies différentes (le porte-échantillon se trouve en général à un potentiel nul, et la grille

du réflectron à un potentiel élevé). Ils n'ont cependant pas tous la même énergie cinétique en rentrant dans la colonne secondaire. Une bonne résolution en masse nécessite donc une correction de cette dispersion cinétique. Le principe optique du réflectron, véritable miroir électrostatique, consiste en la compensation d'une dispersion de temps de vol négative par une dispersion positive dans le réflecteur ionique. Ainsi, des ions plus rapides pénètrent plus profondément dans la partie supérieure du réflectron avant d'être renvoyés vers le détecteur, et leur temps de vol est ainsi rallongé par rapport à celui des ions plus lents. La figure I.9. montre un réflectron à 2 niveaux qui est traversé par 3 ions d'énergies différentes.

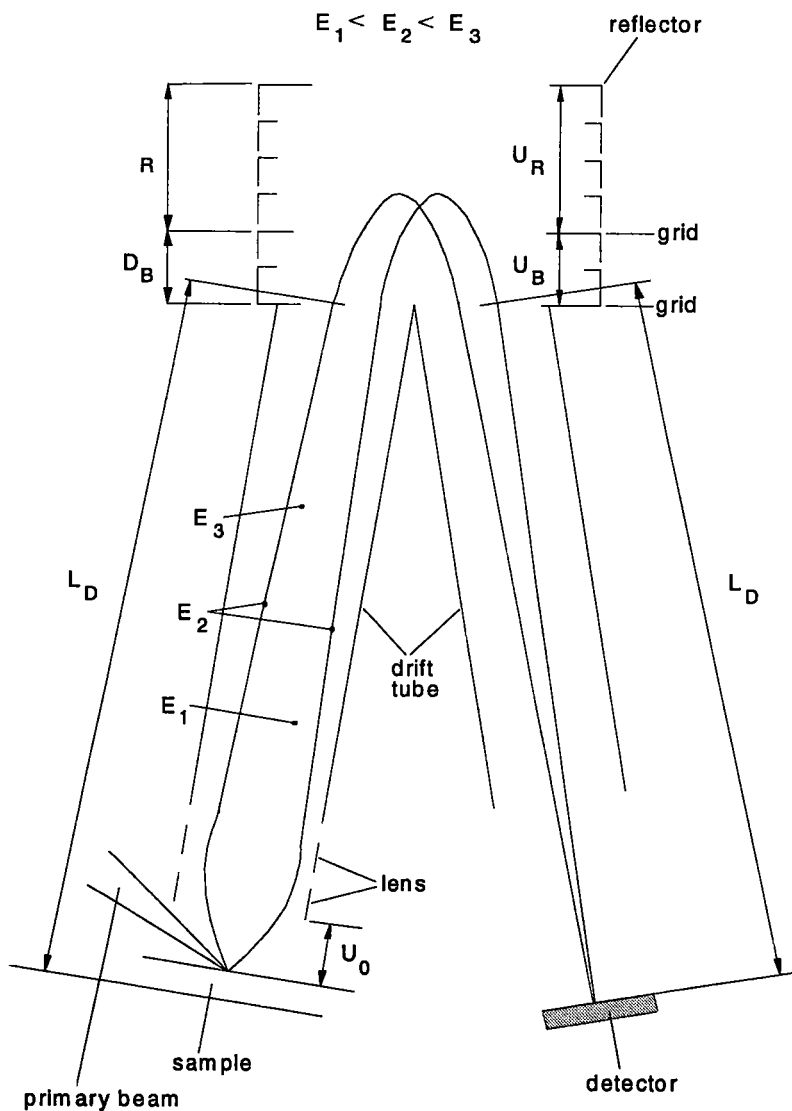


Figure I. 9. L'analyseur de type réflectron.

Pour des distributions d'énergie cinétique assez étroites, un réflectron à 1 seul niveau est généralement suffisant, et le rapport  $dt_{\text{vol}} / dE_{\text{cin}}$  est minimal pour

$$L_D U_R = D_R U_0,$$

$L_D$  et  $D_R$  étant les distances à l'extérieur et à l'intérieur du réflectron,  $U_R$  le potentiel du réflectron et  $U_0$  la tension d'extraction. Pour des différences plus importantes d'énergies cinétiques, un deuxième niveau (tension  $U_B$  et longueur  $D_B$ ) est nécessaire pour une correction appropriée. Néanmoins, des instruments ToF-SIMS munis d'un réflectron à 1 niveau ont déjà donné des résolutions en masse de 15000 pour des ions secondaires organiques de masse 476 et de 5000 pour des ions inorganiques de la même masse.

### I.3.7.7. Le détecteur

En ce qui concerne la détection des ions séparés en temps de vol, on en est aujourd'hui à des ensembles comprenant une galette microcanaux (channel plate), un scintillateur, un photomultiplicateur et un convertisseur TDC (time-to-digital) [53], le tout formant un système de détection très performant. Ainsi, l'arrivée des ions sur la galette produit des électrons. Ceux-ci sont captés par le scintillateur qui émet des photons lors de l'impact électronique. Ces photons passent par un guide optique et quittent le vide. Ils sont détectés par le photomultiplicateur qui amplifie le signal reçu. L'ensemble de la chaîne de détection crée ainsi une pulse pris en charge par le TDC. Ce signal est répertorié dans une échelle de temps, divisée en canaux (jusqu'à 1 024 000 canaux au maximum) et est attribué au canal « ouvert » justement à l'instant de détection. La largeur d'un canal est de 60 psec au minimum.

### **I.3.7.8. Le canon de compensation de charge.**

Le bombardement ionique d'échantillons isolants, lors de l'analyse SIMS, provoque un chargement de ceux-ci et une forte diminution du nombre d'ions émis de la surface. Pour compenser cet effet de charge pendant l'analyse, le ToF-SIMS III est équipé d'un canon à électrons pulsé [26]. Celui-ci envoie un faisceau défocalisé d'électrons lents (10 eV) qui va balayer la surface isolante et ainsi compenser la charge après chaque pulse d'ions primaires.

Il est important que le filament de la source d'électrons se trouve à une distance suffisante de l'échantillon pour éviter un échauffement de celui-ci. Dans le ToF-SIMS III, cette distance est de 15 cm.

Pour qu'il n'y ait pas d'électrons entre la cible et l'extracteur d'ions secondaires, l'extraction du canon à électrons fonctionne également de manière pulsée: la tension appliquée sur l'anode est remise à zéro 40  $\mu$ s avant l'instauration de la tension d'extraction des ions secondaires créés par le pulse primaire suivant.

### **I.3.7.9. Les composantes ultravide**

Le ToF-SIMS III [54] est divisé en 3 chambres UHV: le sas de chargement, dans lequel on introduit le porte-échantillon, la chambre de transfert et la chambre d'analyse (chambre principale). Le sas de chargement est équipé d'une pompe turbomoléculaire, couplée à une pompe sèche à membrane. Le vide y est porté à  $10^{-9}$  bar.

Dans la chambre principale, le vide est maintenu par une turbopompe à palier magnétique, couplée à un sublimateur de titane. Après étuvage de la machine, une pression inférieure à  $10^{-13}$  bar peut être obtenu.

Le vide dans l'enceinte doit être poussé, afin d'éviter une dispersion du faisceau focalisé d'ions primaires provoquant une perte de résolution latérale en régime

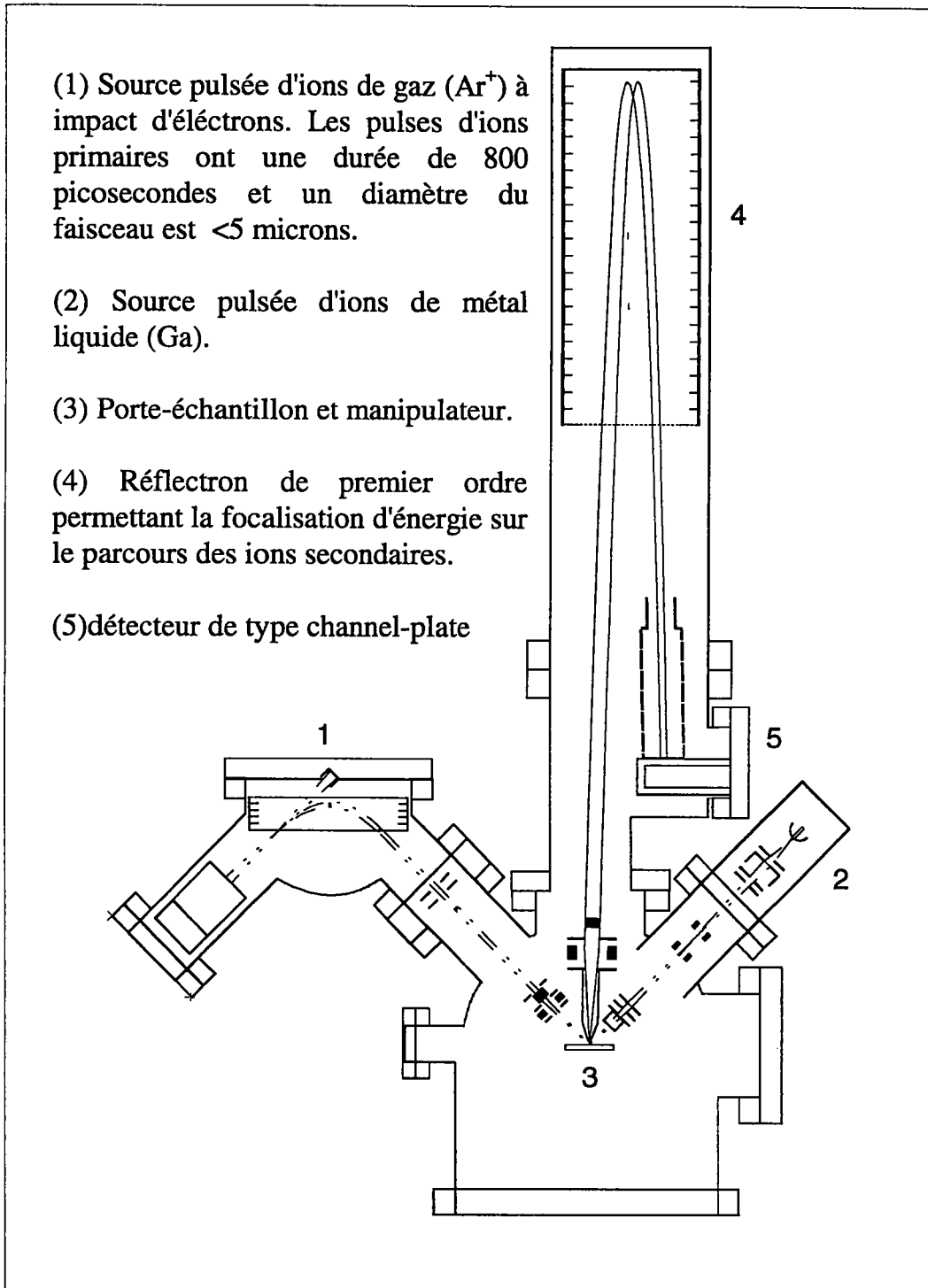
imagerie ainsi qu'une perte en résolution en masse. Finalement, l'ensemble de l'appareil doit être bien isolé du sol par un système anti-choc, de façon à ce que la résolution des images enregistrées ne soit pas diminuée par des vibrations extérieures.

Les chambres de chargement et de transfert acceptent des échantillons ayant un diamètre maximal de 50 mm et une épaisseur de 20 mm. L'échantillon est monté horizontalement sur le porte-échantillon. Un manipulateur de haute précision à 5 degrés de liberté (x, y, z, R,T) permet au porte-échantillon de se déplacer de 50 mm dans l'axe x, de 25 mm dans les axes y et z ainsi que de s'incliner (tilt, T) et de se tourner sur lui-même (rotation, R). La position exacte de l'échantillon par rapport au canon d'ions primaires peut aussi être observée par un microscope optique.

#### **I.3.7.10. Performances.**

L'instrument ToF-SIMS III utilisé lors de ce travail est équipé de 2 sources d'ions primaires, l'une fonctionnant par ionisation sous impact d'électrons (argon), l'autre étant une source d'ions de métal liquide (gallium) basée sur le principe d'émission à effet de champ (LMIS). La source d'argon est combinée à un déflecteur pulsé à 90° , suivi d'un système de compression temporelle des ions dans l'axe optique (bunching). On crée ainsi des pulses d'ions d'une longueur de 800 ps, le diamètre du faisceau pulsé pouvant être fixé à des valeurs allant de 5 à 50 microns. Un pulse isolé peut contenir entre 100 et 2000 ions primaires. En ce qui concerne la source d'ions de métal liquide, le diamètre du faisceau peut être réglé à moins de 0.2 microns. Cependant, la longueur du pulse est plus élevée (3 ns) et le nombre d'ions primaires par pulse est considérablement plus bas (quelques ions par pulse).





**Figure I. 10. Schéma de l'instrument ToF-SIMS III (Ion-Tof, Münster (D)), tel qu'il a été utilisé pour ce travail.**

Les ions secondaires générés à la surface de l'échantillon par la source d'ions primaires sont accélérés à une énergie de 3 keV, puis le faisceau est focalisé par

lentille Einzel avant de pénétrer dans le réflectron. Pour arriver à une efficacité de détection élevée, surtout en ce qui concerne les ions moléculaires dans le domaine des hautes masses, l'énergie de post-accélération peut être montée à 10 keV. Leur détection se fait par un ensemble channel plate - scintillateur - photomultiplicateur.

Le temps de vol des ions secondaires est déterminé par un convertisseur TDC (time-to-digital convertor). Le TDC marche sans temps mort (dead-time). Il est connecté à une unité de mémoire comprenant 1 024 000 canaux pour l'acquisition de données. La vitesse maximale de comptage est de  $2.5 \cdot 10^6$  coups par seconde. A la résolution en masse poussée au maximum, le TDC offre une largeur de 60 ps par canal.

En mode imagerie, le ToF-SIMS III comporte une unité de balayage digital par le faisceau primaire pulsé, allant jusqu'à une résolution de 256x256 pixels. Le nombre d'ions primaires par pixel et la somme des canaux correspondant à la masse visée peuvent être choisis par le logiciel afin d'établir une image atomique ou moléculaire. Pour chaque pixel, un spectre est acquis et les coups détectés correspondant à la masse choisie sont extraits du TDC et envoyés à l'ordinateur afin d'en créer l'image de synthèse. Pendant l'analyse, les images des masses choisies apparaissent sur l'écran à fur et à mesure que le ou les balayages se poursuivent. Le spectre de masse complet, intégré sur l'image entière est accumulé dans la mémoire du TDC et peut être transféré à l'ordinateur.

Dans la chambre de transfert, plusieurs brides ont été disposées pour monter des systèmes de dépôt métallique. Le premier consiste à chauffer par effet Joule un «getter» de métal alcalin qui va se déposer sur l'échantillon situé en-dessous, le deuxième comprend un creuset en molybdène pouvant accueillir des métaux qui seront évaporés également par effet Joule.

## Résolution en masse

En parlant des performances d'un instrument ToF-SIMS, il faut citer le paramètre capital pour l'obtention d'informations de bonne qualité: la résolution en masse de l'analyseur.

La résolution en masse dans un instrument ToF est déterminée par la différence en temps de vol entre ions isobares, c'est-à-dire de même masse. Pour un tube à parcours linéaire, on a :

$$t - t_0 = \frac{L_0 \sqrt{m}}{\sqrt{2E_{cin}}}$$

où  $L_0$  est la distance totale de vol,  $E_{cin} = E_i + eU_0$  étant l'énergie cinétique totale, donc la somme de l'énergie initiale et l'énergie obtenue par l'accélération dans le champ d'extraction. L'instant de départ des ions secondaires est noté par  $t_0$ , et l'instant d'arrivée par  $t$ . La résolution en masse est alors

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{m}{(dm / dt) / \Delta t} = \frac{t}{2\Delta t}$$

Trois facteurs majeurs limitent la résolution en masse. D'abord, il y a la largeur temporelle du pulse de la source primaire sur l'échantillon, comportant des variations du temps de départ  $t_0$ . Ensuite, des aberrations du temps de vol pendant le trajet des ions dans l'optique secondaire contribuent à un élargissement des pics de masses. Elles proviennent en premier lieu de la compensation incorrecte de la dispersion des temps de vol à cause de la distribution des énergies cinétiques initiales, ensuite de la dispersion des directions de vol, mal focalisées. Finalement, le temps mort du détecteur contribue aussi à l'élargissement des pics. Numériquement, ces contributions s'additionnent pour donner :

$$\frac{m}{\Delta m} = \left[ \left( \frac{2\Delta t_{prim}}{t_{tot}} \right)^2 + \left( \frac{2\Delta \tan a}{t_{tot}} \right)^2 + \left( \frac{2\Delta t_{dét}}{t_{tot}} \right)^2 \right]^{-1/2}$$

où les indices se réfèrent à la source primaire (le pulse), l'analyseur et le détecteur respectivement,  $t_{tot}$  étant le temps de vol total.

Les paramètres de focalisation spatiale de l'analyseur déterminent aussi le rendement utile, c'est-à-dire le rapport entre le nombre d'ions détectés et le nombre d'atomes pulvérisés. La sensibilité et le temps d'analyse dépendent du nombre d'ions primaires par pulse, qui, pour une source de brillance donnée, est limité par la longueur du pulse exigée pour l'obtention d'une résolution en masse désirée.

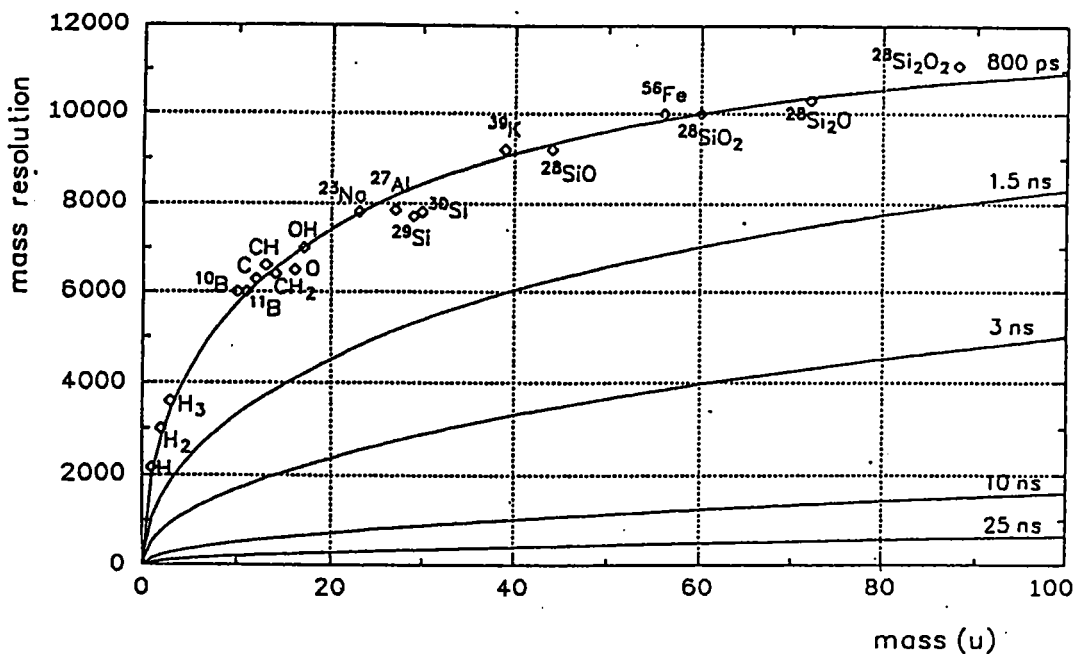


Figure I. 11. Influence de la largeur du pulse d'ions primaires sur la résolution en masse dans un spectre ToF-SIMS.

La figure I.11. montre l'influence de la largeur du pulse primaire sur la résolution en masse. On y voit que pour des largeurs de pulse de l'ordre de la nanoseconde, une très bonne résolution peut être obtenue. Ainsi, en travaillant avec un pulse de 1 ns, nous avons pu obtenir des résolutions de  $\Delta m/m = 1300$  pour masse  $m/e = 1$  uma et  $\Delta m/m = 7000$  pour la masse  $m/e = 27$  uma. La transmission du réflectron est de 20 à 50 % pour des échantillons inorganiques et près de 100 % pour des fragments organiques. Les masses les plus élevées à avoir été détectées étaient de l'ordre de 10 000 D.

### **I.3.7.11. Domaines d'applications.**

Les domaines d'application des appareils ToF-SIMS sont multiples: la caractérisation de surfaces polymères par ToF-SIMS est très répandue, de même que l'analyse de traces métalliques ou organiques à la surface de semi-conducteurs. La contamination, même extrêmement faible, sur toutes sortes de matériaux issus de la production industrielle est souvent détectée par ToF-SIMS, cette technique alliant sensibilité et information chimique à l'extrême surface des matériaux.

### **I.3.7.12. Paramètres expérimentaux**

Dans le cadre de ce travail, les paramètres expérimentaux ont été fixés de la manière suivante:

la largeur du pulse primaire était de 1 ns;

la durée d'un cycle, comprenant la création d'un pulse d'ions, son arrivée sur l'échantillon, le temps de vol et le temps mort entre 2 cycles, variait entre 100 et 250  $\mu$ s;

le courant pulsé résultant avait une intensité de 2 à 5 pA. Cette valeur était mesurée à l'aide d'un picoampèremètre.

Le temps d'acquisition d'un spectre variait de 50 à 100 s.

L'aire balayée par le faisceau primaire était de 100 x 100  $\mu$ m<sup>2</sup> pour les polymères massifs et de 1 x 1 mm<sup>2</sup> pour les monocouches organiques. En fait, cette surface plus importante favorise la désorption aux dépens de la fragmentation, étant donné que la dose primaire diminue. Ainsi, la dose utilisée sur des polymères massifs

était de l'ordre de  $5 \cdot 10^{12}$  ions /  $\text{cm}^2$ , alors que l'analyse des monocouches se faisait avec une dose primaire de  $10^{11}$  à  $5 \cdot 10^{11}$  ions /  $\text{cm}^2$ .

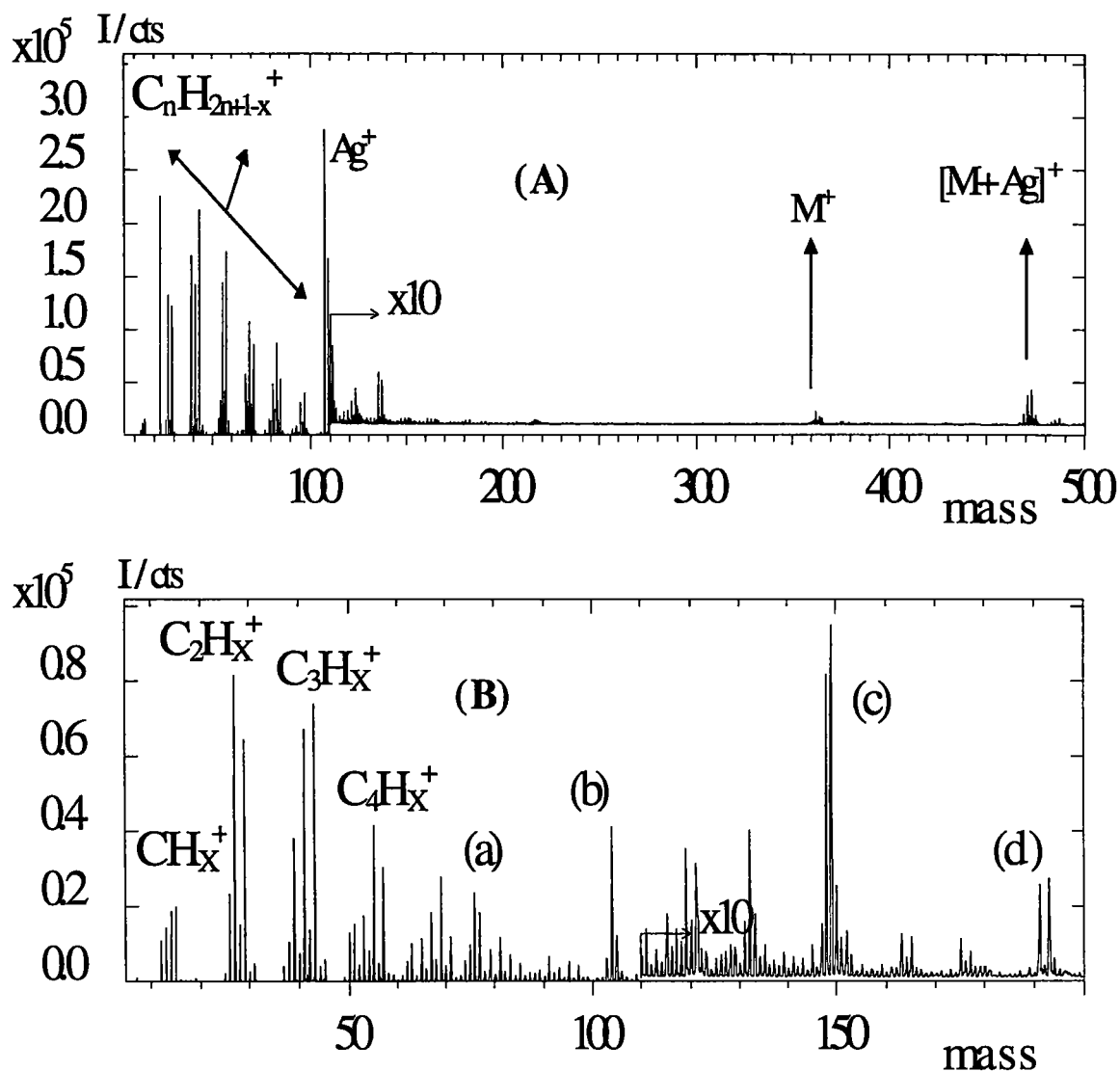
Enfin, la résolution du TDC était de 472 ps par canal.

### I.3.8. Caractéristiques des spectres SIMS typiques

Les caractéristiques des spectres SIMS d'échantillons organiques et polymères sont présentés par la suite à l'aide de 2 exemples représentatifs du travail présent: une préparation de monocouche organique ( l'alcane  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$ , figure I.7 A) sur substrat métallique (Ag) et un polymère massif (PET, figure I.7 B). Les 2 spectres montrent les ions secondaires positifs, c'est-à-dire que seuls les cations générés sont extraits par le champ électrique.

La monocouche de  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$  sur Ag est réalisée par dissolution de 0.1 mg de produit dans 1 ml de toluène et dépôt de  $1\mu\text{l}$  sur  $1\text{ cm}^2$  d'une plaque d'argent pur. Le spectre de masse montre 3 domaines différents: la région des ions-fragments (région fingerprint, 1-230 D), la région des ions moléculaires (350-500 D) et une zone intermédiaire où l'on ne trouve quasiment pas de pics. La région fingerprint est très caractéristique pour une molécule donnée, car même s'il est parfois difficile d'attribuer une formule chimique à chaque pic, les intensités relatives sont différentes pour chaque substance. Le spectre se compose de séries (clusters) de pics  $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1-x})^+$  ayant chacune un nombre d'atomes C différent. Chaque cluster comporte plusieurs pics ne différant que par le nombre d'atomes H, ceci étant dû à l'élimination de  $x \cdot \text{H}$  pendant l'excitation et la fragmentation. L'intensité relative de ces pics dépend en fait de la facilité de la molécule ou du fragment précurseur à s'ioniser, ainsi que de la stabilité du carbocation correspondant. Ainsi, les pics les plus intenses correspondent aux fragments  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$ ,  $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ , etc.

La zone fingerprint est dominée par les pics provenant du substrat ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}_3^+$ , ...), témoignant d'une grande facilité d'ionisation du substrat métallique.



**Figure I. 12. Spectres ToF-SIMS positifs (A) d'une sous-monocouche organique ( $C_{26}H_{54}$ ) sur substrat d'Ag et (B) d'un film de polymère massif (PET). La région Fingerprint comprend les pics de fragmentation caractéristiques, plus loin on trouve les pics moléculaires ( $M^+$ ,  $MH^+$ ) et cationisés par le substrat  $[M+Ag]^+$ .**

Dans la région des ions moléculaires, on trouve à la masse  $m/e = 366$  D un pic correspondant à  $M^+$ ,  $M$  étant la masse de la molécule déposée, ainsi qu'à la masse  $m/e = 473$  D un groupe de pics provenant du cation  $[M+Ag]^+$  et formés par interaction entre monocouche et substrat métallique pendant l'excitation.

En ce qui concerne le polymère massif, sa masse étant de 20 000 à 25 000 D, son spectre (dont les pics élevés ne dépassent pas 1000 D) doit forcément être un

spectre de fragmentation. On retrouve de même que pour la monocouche les clusters hydrocarbures  $C_nH_{2n+1-x}$ , provenant de la fragmentation du cycle aromatique et la partie aliphatique de la chaîne (probablement aussi de la contamination hydrocarbonée). Vient ensuite une zone fingerprint avec des pics très caractéristiques pour le PET, provenant d'ions-fragments très stables comme (a)  $C_6H_4^+$  (76 D), (b)  $C_6H_4CO^+$  (104 D),  $HOCC_6H_4CO^+$  (149 D) [32], etc. jusqu'au fragment (c) représentant l'unité de répétition (unité monomère) de la chaîne polymère. Au-delà de la masse 200, les ions-fragments ne sortent pratiquement plus dans le spectre, à l'exception de la masse  $M^+ = 577$  D, provenant de l'oligomère cyclique du PET, composé de 3 monomères (non représenté ici). Nous reviendrons plus en détail sur ces spectres dans la suite de ce travail.

## Références

- [1] D.L. Allara, S.V. Atre, A.N. Parikh, *Polymer Surfaces and Interfaces II*, ed. W.J. Feast, H.S. Munro, R.W. Richards, Wiley, Chichester 1993, p.27.
- [2] C. Lefebvre, J. Verbist, D. Leonard, P. Bertrand, *Polymer-Solid Interfaces*, ed. J.J. Pireaux, P. Bertrand, J.L. Brédas, IOP Publishing Ltd, Bristol, UK, p.145.
- [3] A. Benninghoven, F.G. Rudenauer, H.W. Werner, *Secondary Ion Mass Spectrometry*, Wiley, New York, 1987.
- [4] W.J. van Ooij, M. Nahmias, *Rubber Chem. and Technol.* 62, 656 (1988).
- [5] K. Herrmann, O. Kerngross, W. Abitz, *Z.Phys. Chem.* B10, 371 (1930).
- [6] A. Keller, *Makrom. Chem.* 34, 1 (1959).
- [7] E.W. Fischer, *Z. Naturforsch.* 14a, 584 (1959).
- [8] H.W. Werner, *Microchim. Acta Suppl.* 7, 63 (1977).
- [9] D. Briggs, *Surf. Interface Anal.* 4, 151 (1981).
- [10] A. Benninghoven, D. Jaspers, W. Sichtermann, *Appl. Phys.* 11, 35 (1976).



- [11] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, D. Greifendorf, A. Benninghoven, *Anal. Chem.* 57, 2384 (1985).
- [12] B. Hagenhoff, *Sekundärionenmassenspektrometrie an molekularen Oberflächenstrukturen*, Deutscher Universitätsverlag GmbH, Wiesbaden 1994.
- [13] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5<sup>th</sup> ed., Wiley, New York, 1990, p.329.
- [14] G.A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, New York, 1994, p.37.
- [15] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1), 57 (1982).
- [16] P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4<sup>th</sup> edition, Oxford University Press 1992.
- [17] [14], p.344.
- [18] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis*, Vol. 2 : Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York, 1990, p.5.
- [19] Thomson, *Phil. Mag.* 20, 752 (1910).
- [20] A. Benninghoven, *Z. Naturforsch.* 24a, 859 (1969).
- [21] A. Benninghoven, *Surf. Sci.* 28, 541 (1970).
- [22] B.T. Chait, K.G. Standing, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 40, 185 (1981).
- [23] B. Hagenhoff, *SIMS VII Proceedings*, 371 (1990).
- [24] A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.* A3(3), 451 (1985).
- [25] D. van Leyen, A. Benninghoven, *SIMS VI Proceedings*, 679 (1988).
- [26] B. Hagenhoff, D. van Leyen , E. Niehuis , A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.* A7 (5), 3056 (1989).
- [27] R.W.Linton , M.P. Mawn, A.M. Belu, J.M. DeSimone, M.O. Hunt, Y.Z. Menciloglu, H.G. Cramer, A.Benninghoven , *Surf. Interface Anal.* 20 , 991 (1993).
- [28] J. Schwieters, H.G. Cramer, T. Heller, U. Jèrgens, E. Niehuis, J. Zehnpfennig, A. Benninghoven , *J. Vac. Sci. Technol.* A9 , 2864 (1991).

- [29] Barber et al., *Anal. Chem.* 54, 645 (1982).
- [30] Torgerson et al., *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 60, 616 (1974).
- [31] Conzemius, Capellen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 34, 197 (1980).
- [32] *Static SIMS Handbook of Polymer Analysis*, published by Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota 55344.
- [33] P. Williams, *Surf. Sci.* 90, 588 (1979).
- [34] P. Sigmund, *SIMS IV Proceedings*, 2 (1984).
- [35] Pachuta, Cooks, *Chem. Rev.* 87, 647 (1987).
- [36] G. Slodzian, *Surf. Sci.* 48, 161 (1975).
- [37] P. Williams, *Appl. Surf. Sci.* 13, 241 (1982).
- [38] B.J. Garrison, N. Winograd, *Science* 216, 805 (1982).
- [39] A. Benninghoven, *SIMS II Proceedings*, 116 (1979).
- [40] A. Benninghoven, *SIMS III Proceedings*, 438 (1982).
- [41] A. Benninghoven, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53, 85 (1983).
- [42] Myrray et Rabalais, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1007 (1981).
- [43] Cooks et Busch, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 53, 111 (1983).
- [44] D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis, Vol.2 : Ion and Neutral Spectroscopy*, 2d ed., Wiley 1992.
- [45] E.W. Mueller, S.V. Krishnaswamy, *Rev. Sci. Instrum.* 45, 1053 (1974).
- [46] G.H. Oetjen, W.P. Poschenrieder, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* 16, 353 (1975).
- [47] P. Steffens, E. Niehuis, T. Friese, A. Benninghoven, *IFOS, Springer Series in Chemical Physics Vol. 25*, 111 (1983).
- [48] A.R. Waugh, D.R. Kingham, M.J. Hearn, D. Briggs, *SIMS VI Proceedings*, 231 (1988).
- [49] V.I. Karateev, B.A. Mamyryn, D.V. Shmikk, *Sov. Phys. Tech. Phys.* 16, 1677 (1972).
- [50] B. Schueler, *SIMS VII Proceedings*, 311 (1990).
- [51] E. Niehuis, *Doktorarbeit, Universität Münster* (1988).

- [52] U. Jürgens, E. Niehuis, A. Benninghoven, V. Penka, R.V. von Criegern, SIMS VII Proceedings, 447 (1990).
- [53] E. Niehuis, SIMS VII Proceedings, 299 (1990).
- [54] P. Steffens, E. Niehuis, D. Greifendorf, A. Benninghoven, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1322 (1985).
- [55] A. Benninghoven, B. Hagenhoff, E. Niehuis, Anal. Chem. 65, 630 (1993).
- [56] S. Akari, D. Horn, H. Keller, W. Schrepp, Adv. Mater. 7, 549 (1995).
- [57] Y. Marie, thèse, INPL Nancy (1995).

# Chapitre II

## Caractérisation des monocouches organiques

### II.1. Introduction

Lors de la préparation de monocouches organiques pour l'analyse par ToF-SIMS, plusieurs paramètres entrent en jeu, responsables de l'aspect des spectres obtenus. On peut notamment citer la nature de la molécule déposée, l'épaisseur de la couche, la nature du substrat métallique, l'état d'oxydation de la surface, la nature du solvant utilisé. Ensuite, l'analyse en elle-même requiert des conditions strictes en ce qui concerne la dose primaire, et la température de l'échantillon peut être aussi un facteur important.

Les premières préparations de polymères sur substrat métallique ont été réalisées au milieu des années 1980 [1]. Plus tard, on utilisait notamment des standards de polystyrène sur de l'argent [2], l'or et le platine donnant des rendements de cationisation plus faibles, tandis que Cu et Ni étaient écartés pour des raisons de réactivités trop élevées [3]. L'argent est préparé par la méthode désormais classique comprenant un traitement au HNO<sub>3</sub> 20% [1]. Les préparations engendrant les pics moléculaires cationisés les plus intenses nécessitaient un dépôt d'1 µl d'une solution de 0.1 - 1 mg de polymère par ml de solvant sur une surface de 1 cm<sup>2</sup>. Plusieurs groupes ont décrit la détermination de la masse moléculaire moyenne d'un polymère polydisperse par ToF-SIMS [2, 4]. Les premiers notaient 8%, les derniers jusqu'à 20% de différence (vers les basses masses) par rapport aux méthodes de détermination de M<sub>n</sub> traditionnelles. Ils expliquaient cette baisse par une fragmentation due au bombardement primaire.

Dans ce chapitre, nous allons détailler ces conditions optimales de préparation et d'analyse en les modifiant pour montrer leur influence directe sur les spectres ToF-SIMS.

## II.2. Désorption et cationisation / anionisation

### II.2.1. Composés moléculaires

Pour obtenir un spectre<sup>1</sup> ToF-SIMS convenable, la molécule déposée doit être non volatile, étant donné que l'analyse se fait sous un vide d'environ  $10^{-11}$  bar. Pour étudier les phénomènes de désorption, de cationisation et de fragmentation, nous avons donc dû avoir recours à des produits de masse moléculaire élevée. Les molécules les plus petites encore présentes à la surface en ultravide ont une longueur de chaîne de l'ordre de  $C_{20}$ . Nous avons choisi l'hexacosane,  $C_{26}H_{54}$ , un hydrocarbure saturé, comme cible la plus simple. La figure 11 montre les spectres ToF-SIMS positif et négatif de l'hexacosane  $C_{26}H_{54}$  déposée sur l'argent.

Le pic moléculaire proprement dit ( $M^+ = 366$  D) est assez faible. Par contre, on observe plusieurs pics intenses légèrement inférieurs à  $M^+$ , comme  $(M-2H)^+$ ,  $(M-4H)^+$  et  $(M-H)^+$ , qui indiquent que la molécule émise se trouve dans un état vibrationnel excité et va éliminer de l'hydrogène ( $H\cdot$ ,  $H_2$ ,  $2H_2$ ) pour former des insaturations le long de la chaîne. Cette déshydrogénation est aussi visible en mode négatif, où les masses 364  $(M-2H)^-$  et surtout 363  $(M-3H)^-$ , mieux  $(M-2H-H)^-$  sortent le plus intensément. La monoinsaturation est donc prédominante dans le cas du pic moléculaire. Lors de la cationisation, la situation est apparemment différente: le pic le plus important du cluster  $[M+Ag]$  est le doublet  $M^+ = 473$  D, correspondant à  $[M+Ag]^+$ , donc  $M^+ = 366$

---

<sup>1</sup> Remarque: les intégrations des spectres de masses qui vont suivre donneront des intensités absolues en coups mesurés pendant l'analyse. Le temps d'analyse est maintenu constant en passant d'un spectre à un autre, ainsi que le sont les paramètres expérimentaux. C'est seulement sous ces conditions qu'une comparaison d'intensités absolues est possible. Pour éliminer tout phénomène aléatoire, chaque valeur d'intensité absolue établie dans ce travail est constituée par la moyenne de 3 à 5 valeurs.

+107/109 D. La masse 366 est celle de la molécule saturée, ne présentant plus d'électron libre pour établir une liaison avec l'argent provenant du substrat.

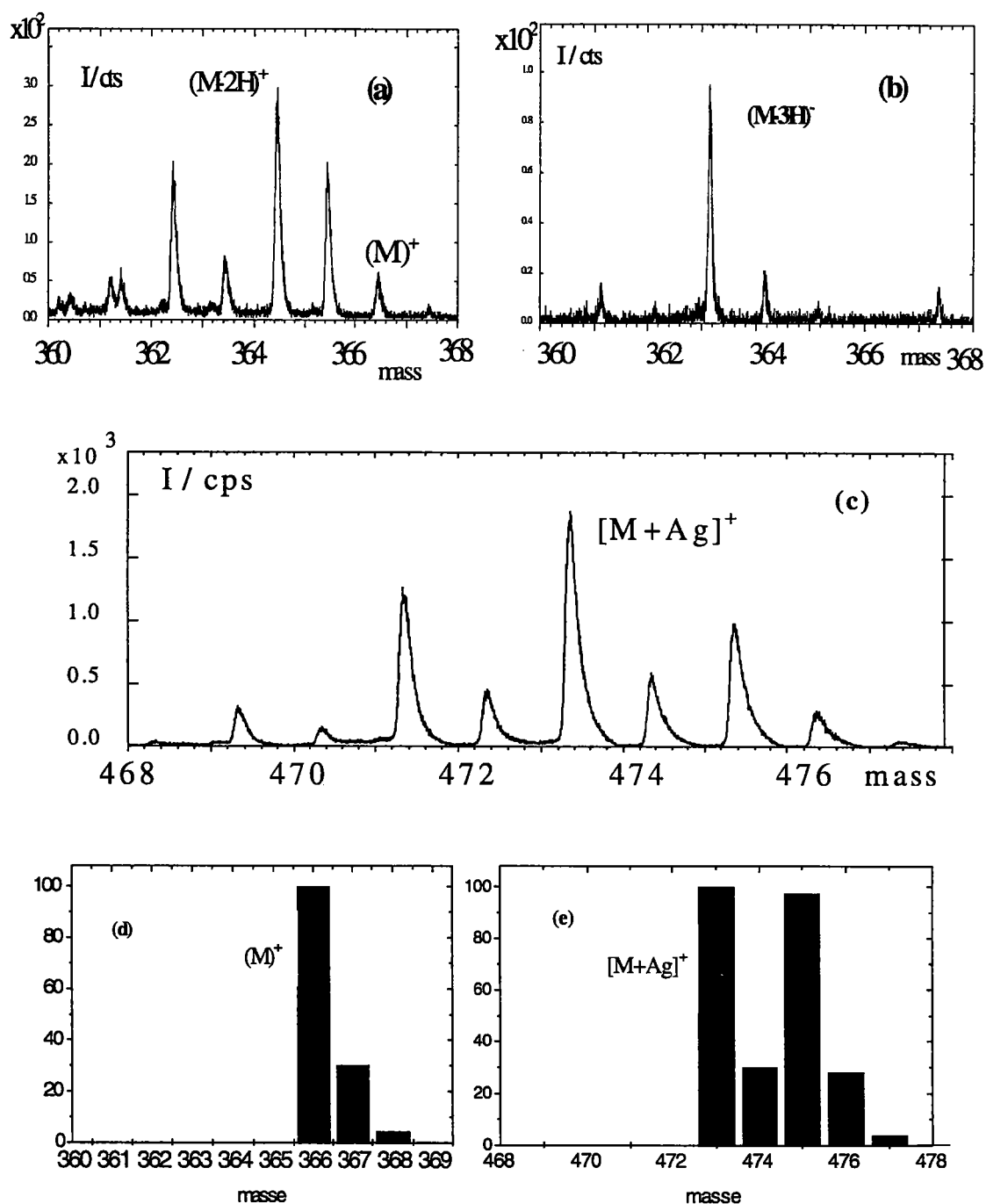


Figure II. 1. Spectres de  $C_{26}H_{54}$  sur substrat d'Ag: (a) Ion moléculaire, (b) molécule cationisée par Ag et (c) cluster  $[M+Ag]^+$ . (d) et (e): rapports isotopiques théoriques correspondants.

D'autre part, une liaison faible de type Van der Waals entre la molécule et l'argent paraît improbable. En effet, une telle interaction est incompatible avec les états énergétiques vibrationnels et rotationnels supposés des molécules désorbées. Il faut cependant tenir compte des interférences sur les masses nominales: la masse 469 est due à  $[M+^{107}\text{Ag}-4\text{H}]^+$ , l'ion 475 à  $[M+^{109}\text{Ag}]^+$  (le rapport  $^{107}\text{Ag} / ^{109}\text{Ag}$  étant de 51.8/48.2). La masse 473, l'ion moléculaire, est donc seulement dominante parce qu'il résulte de la superposition de pics:  $[M+^{109}\text{Ag}-2\text{H}]^+$  et  $[M+^{107}\text{Ag}]^+$ . Les intensités intégrées sont présentées dans le tableau 1 (comme l'interférence de  $^{13}\text{C}$  compliquerait trop les calculs, les masses paires, moins intenses, résultant de l'élimination d'1, 3,...atomes H, ne sont pas suivies).

Masse / D	469	471	473	475
Structures possibles	$[M+^{107}\text{Ag}-4\text{H}]^+$	$[M+^{107}\text{Ag}-2\text{H}]^+$ $[M+^{109}\text{Ag}-4\text{H}]^+$	$[M+^{107}\text{Ag}]^+$ $[M+^{109}\text{Ag}-2\text{H}]^+$	$[M+^{109}\text{Ag}]^+$
Intensité mesurée / coups	22170	97300	141500	80900
Intensité de $[M+^{107}\text{Ag}-2\text{H}]^+$ après correction de l'interférence avec $[M+^{109}\text{Ag}-4\text{H}]^+$ (471 D)		$\frac{22170 \cdot 48.2}{51.8} = 20630$ $97300 - 20630 = 76670$		
Intensité de $[M+^{107}\text{Ag}]^+$ après correction de l'interférence avec $[M+^{109}\text{Ag}-2\text{H}]^+$ (473 D)		↘	$\frac{76670 \cdot 48.2}{51.8} = 71340$ $141500 - 71340 = 70160$	↙
Intensité de $[M+^{107}\text{Ag}]^+$ calculée à partir de $[M+^{109}\text{Ag}]^+$ (475 D)			$\frac{80900 \cdot 51.8}{48.2} = 86000$	

**Tableau II. 1. Intensités absolues mesurées des pics de l'hexacosane cationisée par Ag.**

Le calcul de la composante  $[M+^{107}\text{Ag}]^+$  de masse 473 D à partir de  $[M+^{107}\text{Ag}-2\text{H}]^+$  et de  $[M+^{109}\text{Ag}]^+$  ne donne pas exactement les mêmes valeurs. Cependant, les calculs montrent que l'ion  $[M+\text{Ag}-2\text{H}]^+$  (76670 coups) a une intensité qui se situe dans le

même ordre de grandeur que  $[M+Ag]^+$  (70160 resp. 86000 coups). Il y a donc une élimination importante qui accompagne l'émission de la molécule.

Le cluster  $[M_2+Ag]^+$  donne davantage d'informations: il se compose des doublets 835/837 et 837/839 D, qui représentent les ions  $[M_2+Ag-4H]^+$  respectivement  $[M_2+Ag-2H]^+$ . L'ion  $[M_2+Ag]^+$  ( $M^+=841$  D) est très faible. Deux insaturations présentes sur 1 ou 2 molécules semblent donc chasser l'éventualité de clusters saturés.

Ces résultats confirment bien certains travaux existants [5, 6, 7]: d'après ces auteurs, et sur base d'analyses d'acides gras, des ions  $[M+Ag]^+$  ne seraient intenses que pour des couches organiques de molécules insaturées, alors que des acides saturés comme l'acide stéarique ne donneraient pas de complexe  $[M+Ag]^+$  (en revanche, les travaux de Hagenhoff [3] réfutent cette hypothèse en disant ne trouver aucun lien entre l'insaturation et  $[M+Ag]^+$ ).

Quelle est maintenant la nature de la liaison entre molécule organique et ion métallique émis? La chimie organique classique a montré que les liaisons C-Ag de type  $\sigma$  existent, mais sont extrêmement faibles et seulement stables pour des complexes assez "exotiques"[8]. Elles ne seraient pas assez fortes pour expliquer l'intensité des ions saturés  $[M+Ag]^+$ , d'autre part l'hydrogène remplacé par l'argent sur l'atome C devrait se replacer sur le cluster pour que l'on obtienne la masse moléculaire observée. Par contre, des complexes stables argent-oléfine existent et ont été isolés dès le 19e siècle [9]. D'après les publications les plus récentes, la liaison oléfine-métal, appelée communément liaison donneur-accepteur, se compose de 2 parties [10]:

- la partie "donneur" (du point de vue du ligand, donc de la molécule organique) consiste en l'interaction de l'orbitale  $\pi$  occupée et liante de l'alcène avec des orbitales vides du métal;
- la partie "accepteur" est constituée par les orbitales occupées  $d_{xy}$  ou hybrides  $d_{\pi}-p_{\pi}$  du métal qui se recouvrent avec l'orbitale antiliante  $\pi^*$  de l'oléfine.

Les intensités comparables des ions  $[M+Ag-2H]^+$  et  $[M+Ag]^+$  ainsi que l'intensité de  $[M_2+Ag-4H]^+$  supérieure à  $[M_2+Ag]^+$  vont donc dans le sens d'une liaison de type donneur  $\pi$  - accepteur  $\sigma$ , même si les ions  $[M+Ag]^+$  ne peuvent pas être expliqués.



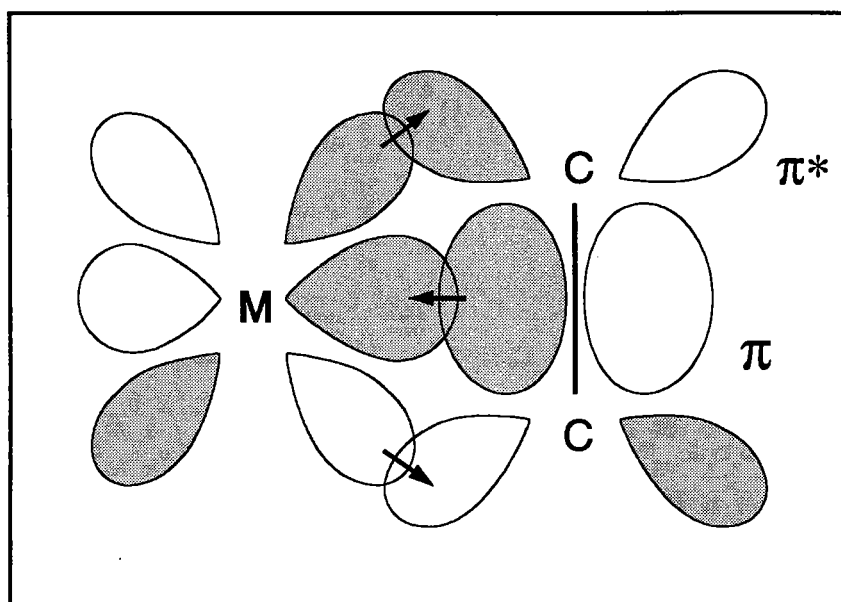


Figure II. 2. La liaison donneur-accepteur entre métal (M) et un système  $\pi$ .

La molécule  $C_{26}H_{54}$  a également été déposée sur l'or et le cuivre. Les résultats de l'intégration des pics sont sensiblement les mêmes. Le tableau 2 donne les intensités des clusters en question ainsi que les valeurs déduites à partir d'un pic isolé.

Ion	(M+Métal -4H) <sup>+</sup>	(M+Méta 1-2H) <sup>+</sup>	(M+ Métal) <sup>+</sup>	(M <sub>2</sub> +Métal -4H) <sup>+</sup>	(M <sub>2</sub> +Méta 1-2H) <sup>+</sup>	(M <sub>2</sub> + Métal) <sup>+</sup>
Elément	I / cps	I / cps	I / cps	I / cps	I / cps	I / cps
Ag(mesuré)	22170			14237		
<sup>107</sup> Ag (théor)	22170	76670 (cf. tablea u II.1)	70160 resp. 86000	14237	13500	<3000
Au(mesuré)	14000	22700	12900	95	350	10
Cu(mesuré)	950 ( <sup>63</sup> Cu)		3500 ( <sup>65</sup> Cu)	75 ( <sup>63</sup> Cu)		
<sup>63</sup> Cu (théor.)	950	3270	7000	75	55	10

Tableau II. 2. Intensités absolues mesurées et intensités théoriques des pics de l'hexacosane cationisée par Ag, Au et Cu. Pour Au, monoisotopique, les calculs isotopiques ne sont pas nécessaires.

Ces résultats montrent que l'argent et le l'or est le substrat provoquant la plus forte déshydrogénation, en donnant des pics  $[M+\text{métal}-2H]^+$  plus intenses que  $[M+\text{métal}]^+$ . Sur l'argent, les 2 pics sont sensiblement égaux, et le cuivre est le seul élément à favoriser  $[M+\text{métal}]^+$ . Les clusters  $[M_2+\text{Métal}-xH]^+$  ont même allure pour les 3 métaux.

Si la déshydrogénation lors du processus d'émission a été démontrée, une addition d'hydrogène pour des composés insaturés ne peut pas non plus être exclue. Ce mécanisme semble d'autant plus plausible qu'il subsiste à la surface métallique une certaine quantité, inférieure à une monocouche, d'hydrocarbures résiduels dus à une contamination par l'atmosphère ambiante avant l'établissement de ultravide [3]. Pour comparer, l'exemple suivant montre le spectre positif d'un échantillon composé de fullerène  $C_{60}$ , la 3e forme allotropique du carbone, déposé comme monocouche sur l'argent [11]. L'agrandissement des pics nu et cationisé par l'argent, montre qu'il y a émission d'ions dépourvus d'hydrogène. En effet, les rapports isotopiques sont identiques aux rapports isotopiques théoriques de  $C_{60}^+$  resp.  $[C_{60}+Ag]^+$  (représentés sous le spectre).

Les spectres présents montrent donc que la déshydrogénation lors du processus de désorption et d'ionisation existe, alors qu'aucune addition d'hydrogène sur des molécules insaturées déposées sur le métal n'a été détectée. Cette élimination confirme l'hypothèse d'une stabilisation du complexe activé par perte d'hydrogène.

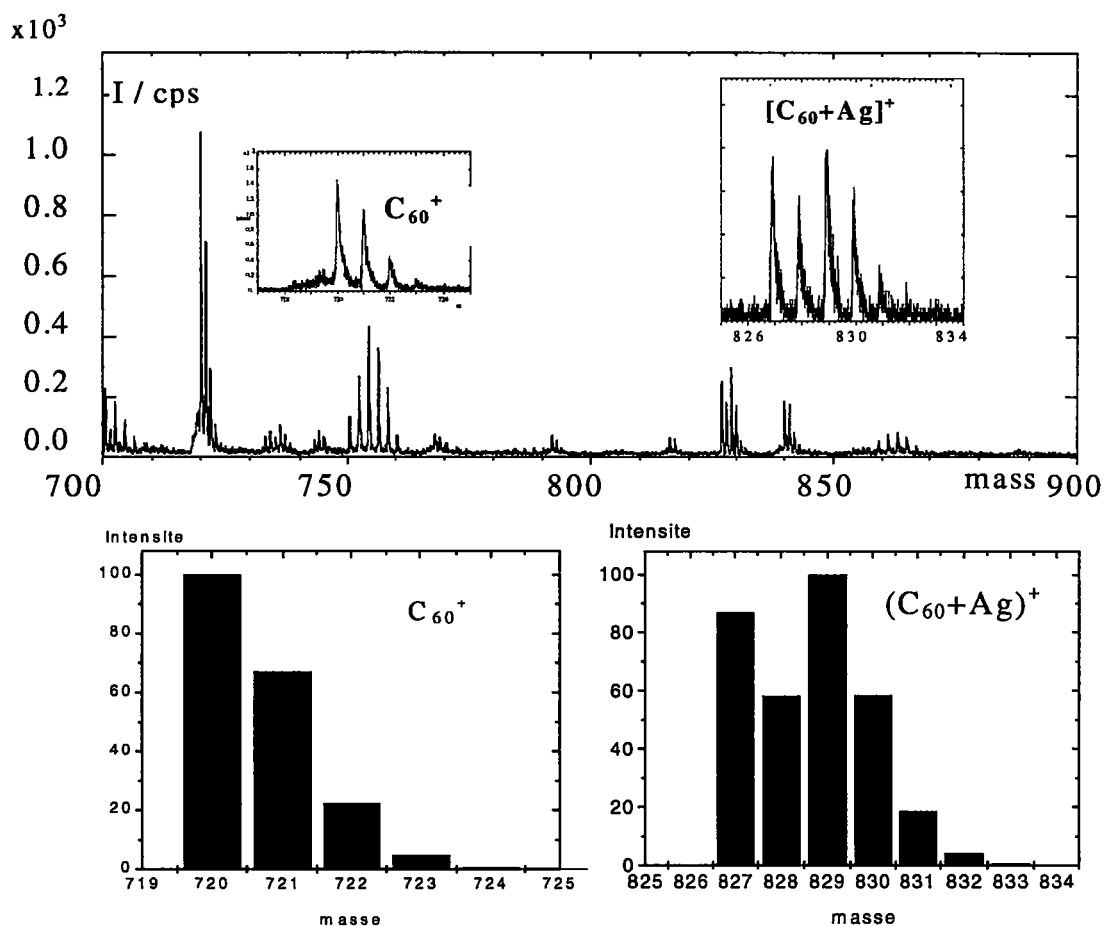


Figure II. 3. Monocouche de  $C_{60}$  sur Ag. Pics agrandis:  $C_{60}^+$  ( $M^+=720$  D),  $[C_{60}+Ag]^+$  ( $M^+=827$ uma). Sous le spectre: rapports isotopiques théoriques pour  $C_{60}^+$  et  $[C_{60}+Ag]^+$ .

### II.2.1.1. Relation entre ion moléculaire, ion métallisé et structure chimique.

Lors de nos investigations sur les ions moléculaires et cationisés par le métal de diverses substances organiques, nous avons remarqué des divergences provenant du mécanisme d'ionisation. En effet, un hydrocarbure aliphatique s'exprime surtout comme  $(M-2H)^+$ , alors qu'une molécule comme l'héroïne donne  $(M+H)^+$  comme ion moléculaire le plus fort, de même que le trimère du PET. La formation des ions moléculaires est donc dépendante de la structure chimique, allant dans le sens d'une bonne description du processus d'ionisation et de cationisation par le modèle

précurseur. Dans ce contexte, il faut aussi noter le fait que dans le cas de certaines molécules déposées, c'est l'ion moléculaire qui est intense, l'ion  $[M+\text{métal}]^+$  est plus étant plus faible, alors que pour d'autres produits c'est le cas inverse qui se produit:  $[M+\text{métal}]^+$  est alors beaucoup plus fort que l'ion moléculaire. Il semble que ce soient la (ou les) fonction(s) chimique(s) présente(s) qui sont responsables des mécanismes de fragmentation, d'ionisation et de métallisation. Des travaux poussés mettant en oeuvre différentes molécules fonctionnalisées devront être réalisés pour établir une relation entre ces processus et la structure chimique.

## II.2.2. Composés polymères

### II.2.2.1. Spectres positifs.

Au milieu des années 80, l'analyse de polymères s'est élargie sur la spectrométrie de masse. Outre les polymères massifs, des polymères-modèles ont pu être analysés en fonction du poids moléculaire, d'abord en LD-FTMS (Laser Desorption Fourier transform mass spectrometry) [12], ensuite en SIMS statique qui, par application d'une faible dose d'ions primaires, favorise la désorption de molécules déposées sur substrat métallique [13]. Les premières expériences de cationisation de polymères par des alcalins ( $\text{Na}^+$ ) et des pseudo-alcalins ( $\text{Ag}^+$ ) ont été réalisées avec des polyamides aliphatiques [1]. Les premiers essais sur polystyrène datent de 1987 [2]. Depuis quelques années, l'analyse par ToF-SIMS de polymères semble se concentrer sur les copolymères et les alliages (polymer blends), dont les propriétés physiques peuvent être modulées lors de la production afin d'obtenir un matériau optimal, en fonction de son application ultérieure [14].

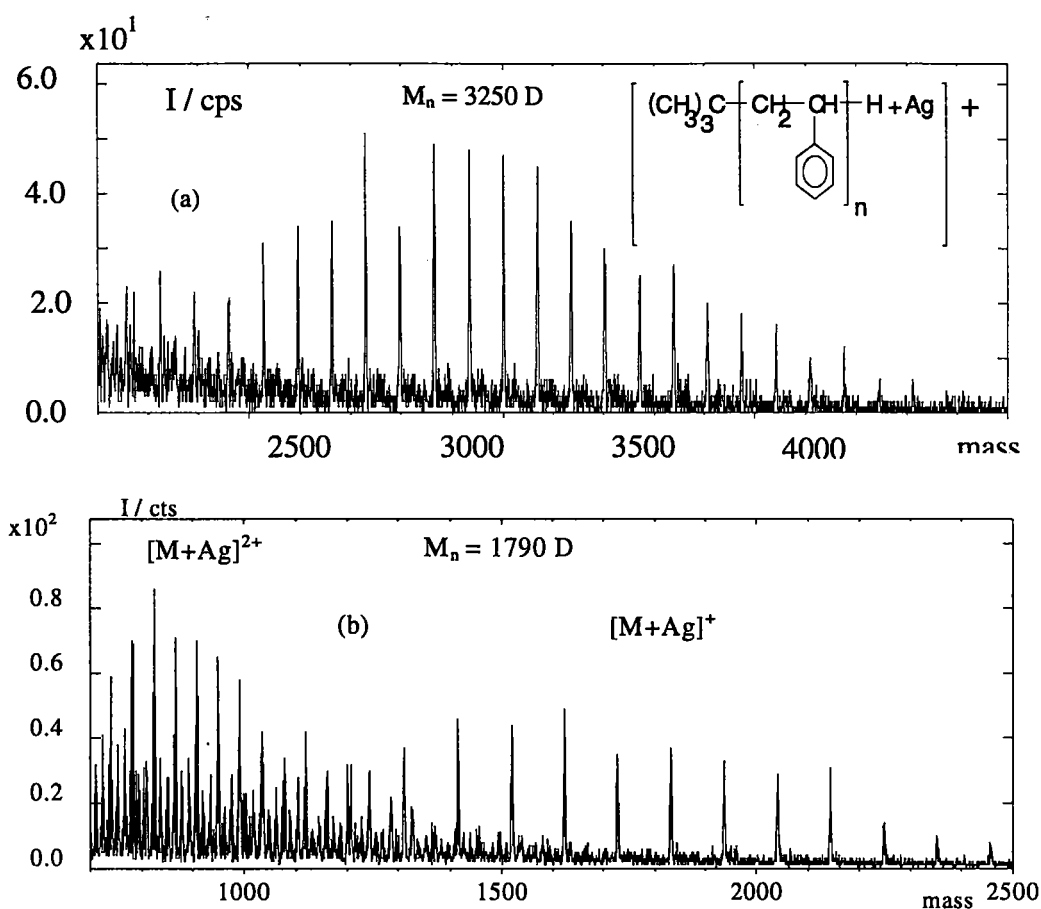
Le grand avantage de l'analyse de polymères de masse moléculaire détectable ( $<10000$  D), préparés comme monocouches, réside dans l'information sur la structure de l'unité de répétition pour chaque oligomère. Les autres méthodes de détermination du poids

moléculaire (chromatographie d'exclusion (GPC), osmométrie de pression de vapeur, diffraction optique, résonance magnétique nucléaire, etc) mesurent toutes des propriétés moyennes d'un mélange polymère et ne donnent pas d'informations sur les différents types de macromolécules présentes. D'autre part, les masses moléculaires moyennes<sup>2</sup>, relatives au poids ( $M_w$ ) et au nombre ( $M_n$ ) peuvent être calculées aisément par simple intégrations des différents pics polymères présents dans le spectre ToF-SIMS. Ainsi, la figure II.4.a montre le spectre d'ions secondaires positifs réalisé sur une monocouche de polystyrène de masse moléculaire moyenne  $M_n=3250$  D, déterminée par GPC, déposée sur de l'argent. Chaque oligomère est présent, et sa contribution à la masse totale est bien visible. Les pics les plus intenses ont la formule  $[C_4H_9(CH_2CHC_6H_5)_nH + Ag]^+$ , le fragment  $-C_4H_9$  provenant de l'initiateur de la polymérisation anionique, l'argent cationisant la molécule étant originaire du substrat. Parmi les autre ions caractéristiques que l'on peut trouver dans le spectre, citons la molécule doublement chargée  $[M+Ag]^{2+}$  (figure II.4.b), dont les pics vont se retrouver distants de la moitié de la masse du monomère [16, 17]. Le paramètre déterminant le rapport  $ion^{2+}/ion^+$  n'a pas encore pu être déterminé. D'autre part, on peut observer, pour des masses comprises entre 1000 et 2000 D une série de pics de formule  $[(CH_2CHC_6H_5)_n+Ag]^+$ , dépourvus du fragment  $-C_4H_9$  au bout de la chaîne [2].

La figure II.4.a montre la distribution en masse d'un dépôt de polystyrène de masse moyenne  $M_n=3250$  D déposé sur de l'argent. La masse moléculaire obtenue par ToF-SIMS donne  $M_n= 2807$  D, une valeur inférieure de 14% de celle indiquée par le fabricant. Cette déviation vers les basses masses est due à la fragmentation de la molécule, provenant:

---

<sup>2</sup> La masse moléculaire relative au poids est définie comme  $M_w = \frac{\sum niMi}{\sum ni}$ , la masse moléculaire relative au nombre comme  $M_n = \frac{\sum niMi}{\sum ni}$  [15].



**Figure II. 4. (a) Spectre d'une monocouche de polystyrène  $M_n=3250$  D sur Ag, montrant la distribution de la masse moléculaire,  $\Delta=104$  D. (b) Spectre d'une monocouche de polystyrène  $M_n=1790$  D sur Ag, montrant en plus les ions doublement chargés  $(M+Ag)^{2+}$ , où  $\Delta=52$  D.**

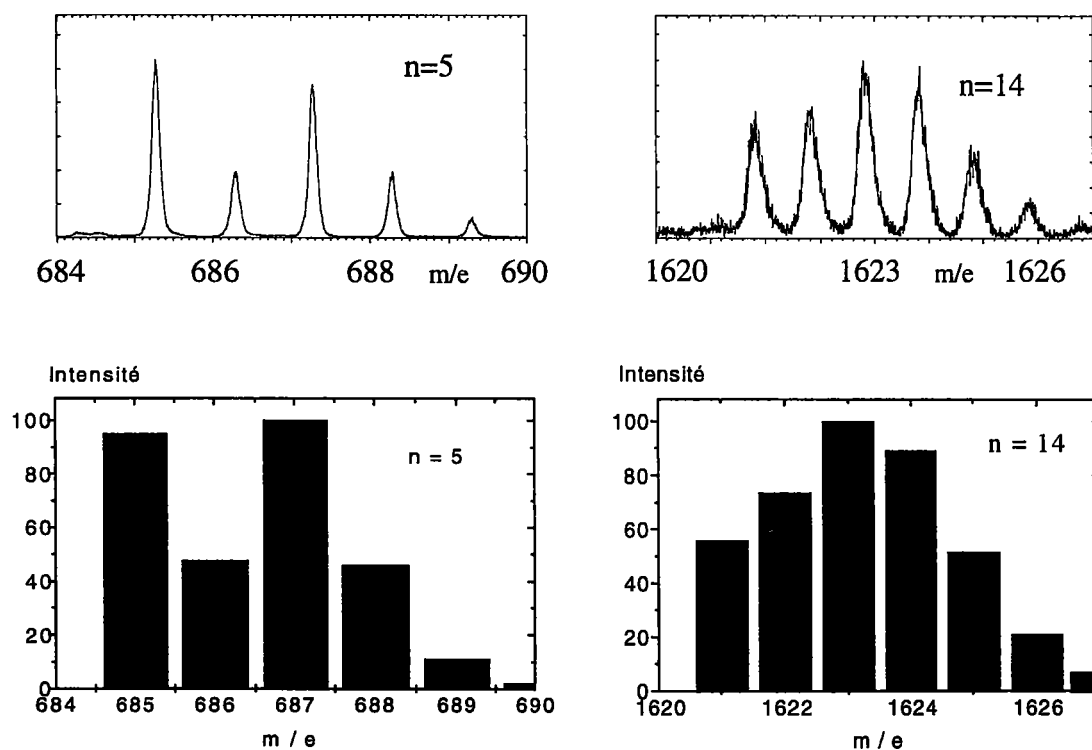
- d'une part, du bombardement ionique avant l'émission, la probabilité de scission, pour une dose primaire donnée, augmente avec la longueur de chaîne des oligomères [2]

- d'autre part, de la vibration excessive le long de la chaîne polymère, à l'état excité lors de l'émission, qui provoque ainsi son clivage.

Ces 2 mécanismes font diminuer les pics de haute masse et augmenter de façon relative ceux de masse plus faible. Il a aussi été établi que l'efficacité de détection par ToF-SIMS diminue lorsque le poids moléculaire augmente [18]. Pour des polymères de masse moléculaire moins élevée, des écarts entre  $M_n$ , mesurée par ToF-SIMS et  $M_n$  déterminée par les méthodes classiques, inférieurs à 8 % ont déjà été notés. Il faut noter

que pour  $M_n < 1000$  D, un autre phénomène intervient: la volatilité croissante pour des oligomères de moindre longueur fait diminuer leur contribution au spectre ToF-SIMS dans l'enceinte ultra-vide [19].

Un autre fait intéressant à noter est la variation des rapports d'intensités de pics appartenant au même cluster en fonction du nombre de monomères. Ainsi, la figure II.5. montre 2 clusters différents, le premier constitué de 5, le second de 14 unités monomères, d'un polystyrène de masse moléculaire moyenne  $M_n = 1790$  D. La forme différente des 2 groupes de pics laissait penser à une composition chimique différente pour chacun. Cependant, le calcul théorique des rapports isotopiques révèle que l'aspect différent des clusters n'est dû qu'aux rapports  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$  variables en fonction du nombre d'atomes C contenus dans l'oligomère en question. La liaison chimique entre l'argent et la molécule dans l'ion émis est donc la même, indépendamment de la longueur de chaîne.

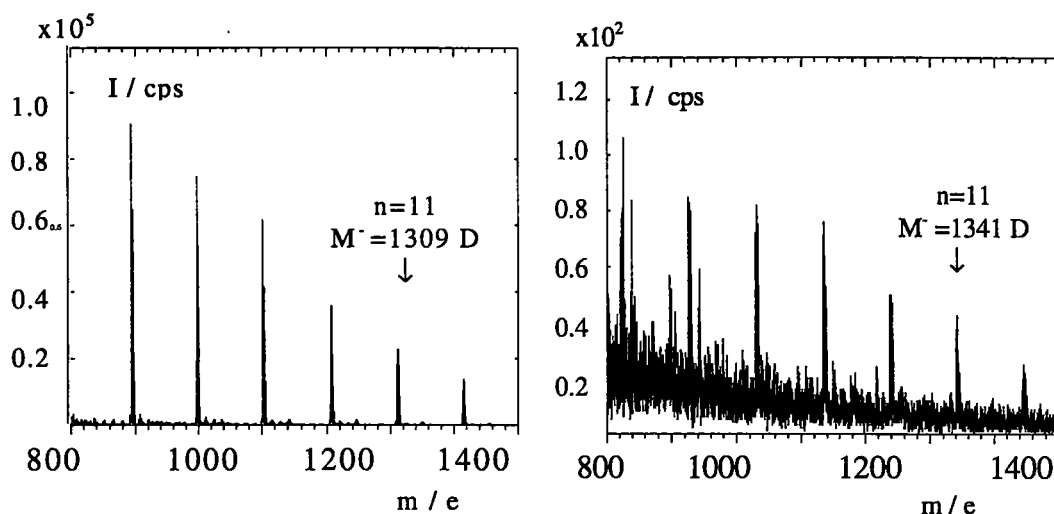


**Figure II. 5. Clusters de polystyrène  $(M+Ag)^+$  pour différentes longueurs de chaîne polymère (5, respectivement 14 unités monomères). Spectre enregistré (en haut), spectre théorique (en bas).**

### II.2.2.2. Spectres négatifs

Tous les travaux récents au sujet des macromolécules ionisées et désorbées par bombardement ionique ne révèlent que des clusters dotés d'une charge positive, et les spectres acquis en mode négatif se limitent à la région fingerprint. Les spectres positifs sont d'une manière générale plus riches en informations que les spectres négatifs. Ce fait est lié à la formation des ions au cours des phénomènes de désorption et d'ionisation par le faisceau primaire. D'autre part, les carbocations hydrocarbures sont généralement plus stables que les carbanions, de même que le sont les clusters ionisés par un métal. Le spectre à droite sur la figure II.6. montre une exception: lors de l'analyse d'un échantillon de polystyrène de masse  $M_n=1000$  D, préparé comme monocouche sur Ag, on a réalisé les spectres positifs et négatifs. Contre toute attente, une distribution de la masse moléculaire a aussi pu être décelée en polarité négative. En comparant les 2 distributions, on a remarqué un décalage de 32 D vers les hautes masses. Le pic  $m/e = 32$  D était également plus important que d'ordinaire. Les clusters négatifs de haute masse doivent donc avoir la composition chimique  $[R-(CH_2-CH-C_6H_5)_nH+AgS]^-$ . D'où provient donc le soufre incorporé dans les ions moléculaires, la surface métallique étant fraîchement préparée? Lors de nos investigations, nous avons remarqué que la plaque d'argent qui servait de substrat avait été "recyclée", c'est-à-dire après son utilisation première comme support métallique, elle avait été retraitée par  $HNO_3$  et rincée pour être réutilisée. Or, lors de son premier usage, elle avait été recouverte d'une monocouche de n-butanethiol. Apparemment, le soufre contenu dans cette molécule n'avait pas pu être enlevé complètement et s'était lié à la surface en produisant du sulfure d'argent. En essayant de reproduire les mêmes conditions de surface par mise en contact de la surface d'argent avec du soufre pur, nous n'avons pas pu retrouver le même spectre ToF-SIMS: il semble que l'étalement du soufre sous forme de monocouche est nécessaire à la formation d'ions  $(M+AgS)^-$  et que le dépôt non contrôlé de soufre pur ne produit pas l'effet souhaité.





**Figure II. 6. Polystyrène de masse moléculaire moyenne  $M_n = 910$  D sur substrat d'argent. Spectre positif (à gauche) et spectre négatif (à droite).**

Finalement, il reste à noter que, malgré des paramètres analytiques identiques (avec une dose primaire de  $10^{12}$  ions /  $\text{cm}^2$ ), les intensités des pics positifs sont presque 1000 fois plus fortes que celles des clusters négatifs.

### II.3. Préparation du substrat

Il a été établi par le groupe Benninghoven [18] que l'on obtient les plus hauts rendements d'ions secondaires à partir de matériaux organiques lorsque l'on dépose la substance à analyser comme monocouche sur des substrats de métal noble. Sur des substrats réactifs comme Cu ou Ni, les rendements sont beaucoup plus faibles [20, 21]. Or, une surface métallique peut être préparée de plusieurs manières. La technique de préparation a une grande influence sur l'aspect des spectres ToF-SIMS. Grâce à des expériences parallèles menées par ToF-SIMS, SEM et XPS, nous allons analyser la composition chimique de ces différentes surfaces.

Le métal utilisé le plus fréquemment est l'argent. D'un côté, il donne de très bons rendements de cationisation, d'autre part, il est moins cher que l'or (avec lequel les spectres sont cependant plus simples à interpréter du fait qu'il est monoisotopique).

L'argent peut être préparé de 3 manières différentes:

- un traitement par acide nitrique (« etching »).

La plaque d'Ag est trempée dans une solution aqueuse de HNO<sub>3</sub> 20% pendant quelques minutes, et il y a dégagement de NO<sub>2</sub> et coloration blanchâtre de la solution (AgNO<sub>3</sub>). La surface oxydée, recouverte de nitrate d'argent, est rincée à l'eau distillée dans un bain ultrasons, séchée dans l'étuve à 200°C, puis rincée avec un solvant organique et reséchée à 200°C. La nature du solvant sera discutée dans le chapitre III.5.

- un dépôt par plasma.

Une plaque métallique, soit du cuivre, soit de l'argent, est nettoyée par un solvant organique, puis on y dépose une couche mince d'argent grâce à un système de dépôt métallique par plasma d'argon. Dans notre cas, il s'agit d'un appareil MED 020 (Bal-Tec). Pour obtenir une couche d'Ag de 100 nm d'épaisseur, les paramètres du système sont les suivants:

distance échantillon-plasma: 50 mm

courant alimentant le plasma: 60 mA

pression d'Ar : 0.05 mbar

temps de dépôt: 200 sec

L'échantillon est ensuite rincé avec un solvant organique et séché à 200°C.

- polissage.

La plaque d'argent est polie avec un disque abrasif de granulométrie définie. La surface obtenue est nettoyée par un solvant organique et séchée à 200°C.

Sur les 3 surfaces d'argent, la même solution (2 µl à 0.1 mg/ml) de polystyrène (M<sub>n</sub>=910 D) est déposée sous forme de monocouche.

Des plaques d'argent préparées selon ces 3 méthodes, ainsi que des échantillons de polystyrène déposé comme monocouche sur ces différentes plaques, vont être comparés maintenant.

### II.3.1. Spectres ToF-SIMS

Le tableau 3 donne les intensités absolues de spectres ToF-SIMS acquis sur des échantillons de polystyrène de masse moléculaire moyenne  $M_n=910$  D, ainsi que les mêmes intensités, normalisées par rapport au pic 107 de l'argent. Les pics choisis sont:  $m/e = 91$  D ( $C_7H_7^+$ ), provenant de la fragmentation du polystyrène, 161 D ( $(C_4H_9-CH_2-CH-C_6H_5)^+$ ), représentant le polystyrène qui contient 1 unité monomère, 107 D ( $^{107}Ag$ ), 216 D ( $Ag_2$ ), 323 D ( $Ag_3$ ), ainsi que la somme des pics entre 999 et 1006 D ( $[C_4H_9-(CH_2-CH_2-C_6H_5)_8H+Ag]^+$ ), issus du polystyrène à 8 unités monomères.

Masse / D	39+41+43	91	161	107	216	323	999-1006
Préparation	I abs. / cps <i>I normalisée</i>	I abs. / cps <i>I norm.</i>	I abs. / cps <i>I norm.</i>	I abs. / cps <i>I norm.</i>	I abs. / cps <i>I norm.</i>	I abs. / cps <i>I norm.</i>	I abs. / cps <i>I norm.</i>
tr. HNO <sub>3</sub> surface nue	850 000 977	40 000 46	11 000 12.6	870 000 1 000	36 000 41	27 000 31	750 0.08
tr. HNO <sub>3</sub> + PS		720 000 1240	50 000 86	580 000 1 000	23 000 40	15 000 26	58 000 100
tr. HNO <sub>3</sub> + SW		200 000 350	8 000 14	570 000 1 000	32 000 56	30 000 53	22 000 39

Plasma surface nue	320 000 492	11 000 17	1 800 3	650 000 1 000	40 000 62	25 000 38	60 0.1
Plasma + PS		260 000 490	18 000 34	530 000 1 000	22 000 41	16 000 30	26 000 49
Plasma+ SW		61 000 11	4 500 9	523 000 1 000	28 000 54	30 000 57	5000 10

Poli nu	770 000 2139	27 000 75	2 000 6	360 000 1 000	1200 3	350 1	400 1
Poli + PS		115 000 302	7 500 20	380 000 1 000	1 300 3	300 1	4 500 12
Poli + SW		145 000 242	4 500 7.5	600 000 1 000	53 000 88	35 000 58	16 500 27.5

**Tableau II. 3. Intensités absolues de pics caractéristiques des surfaces d'Ag préparées selon 3 méthodes différentes, et intensités normalisées de ces pics par rapport au pic 107 de l'argent.**

Sur chaque substrat, 3 analyses sont faites: l'une de la surface métallique nue ("nu"), la deuxième après dépôt d'une monocouche de polystyrène ("+PS"), et la troisième de la surface après dépôt de polystyrène, sur lequel une couche supplémentaire d'argent a été déposée ("+SW"). Des tests préliminaires de cette méthode « sandwich » avaient en effet suggéré une augmentation des pics organiques cationisés par l'argent. Pour mieux visualiser les intensités mesurées des spectres, celles-ci sont représentées graphiquement sur la figure II.7.

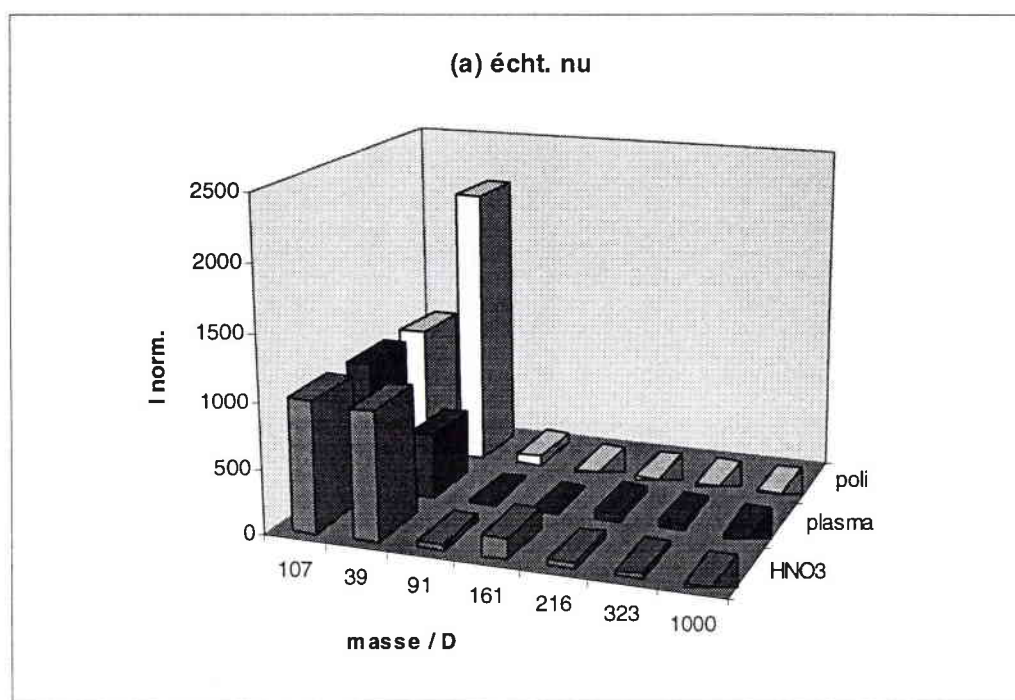


Figure II.7.a. Intensités de différents pics mesurées pour la préparation d'argent nue. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic de l'argent (107 D), dont la valeur a été fixée à 1000.

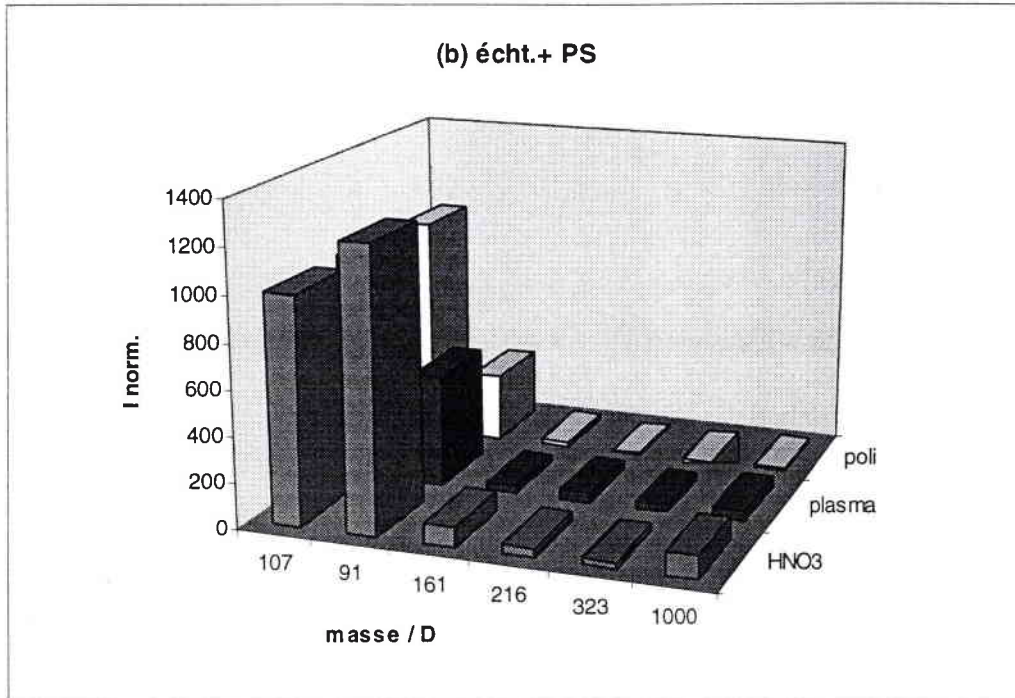


Figure II.7.b. Intensités pour la préparation d'un dépôt de polystyrène. Les intensités ont été normalisées par rapport au pic de l'argent (107 D), dont la valeur a été fixée à 1000.

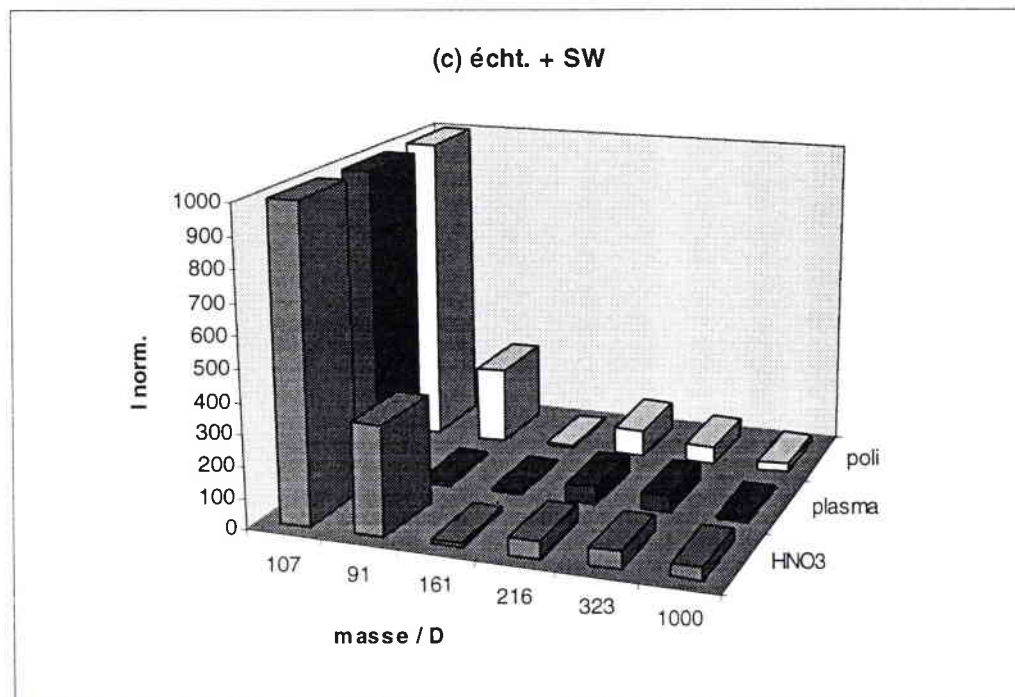


Figure II. 7.c. Intensités pour la préparation pourvue d'un dépôt de polystyrène et d'une couche supplémentaire d'argent (méthode « sandwich »). Les intensités ont été normalisées par rapport au pic de l'argent (107 D), dont la valeur a été fixée à 1000.

Dans le cas des plaques nues, les pics provenant de l'argent sont les plus intenses pour la préparation par traitement à l'acide nitrique. Les ions  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}_2^+$  et  $\text{Ag}_3^+$  s'y expriment le plus fortement. Malheureusement, cette préparation contient aussi la plus importante contamination hydrocarbure, d'après la somme des intensités absolues des masses légères 39, 41 et 43 D. L'adsorption des hydrocarbures y serait donc la plus forte. En contradiction, les valeurs normalisées indiquent que la contamination est la plus intense sur la surface polie, étant donné que l'argent y sort plus faiblement dans les spectres. On peut conclure que dans le cas de dépôts ultraminces, une normalisation est préférable: on voit en effet que c'est le spectre entier de la préparation sur l'argent traité par l'acide nitrique qui est plus intense, et non seulement la contamination. La méthode de préparation par plasma produit des surfaces où la contamination hydrocarbure est la moins intense. L'analyse de la repolymérisation superficielle (chapitre II.6.) confirmera ces résultats.

La comparaison des pics du polystyrène indique que leur apparition est favorisée sur les surfaces préparées par traitement à l'acide nitrique. Leurs valeurs absolue et normalisée par rapport à l'argent sont les plus élevées. Avec les surfaces obtenues par polissage, on obtient les intensités les plus faibles, parallèlement à des intensités très faibles des pics  $\text{Ag}_2^+$  et  $\text{Ag}_3^+$ . Un lien entre la formation de ces clusters  $\text{Ag}_n^+$  et l'apparition d'espèces cationisées  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$  semble donc exister.

D'autre part, on peut dire après une étude approfondie de tous les spectres, la méthode dite « sandwich », consistant à recouvrir la monocouche polymère d'un dépôt supplémentaire d'argent, ne donne pas les résultats souhaités, au contraire: le spectre polymère diminue en intensité sur les surfaces préparées par traitement acide et par plasma. Uniquement la surface polie préalablement montre une augmentation du spectre, qui, il faut le dire, était très faible auparavant. Comme en même temps les clusters  $\text{Ag}_2^+$  et  $\text{Ag}_3^+$ , initialement faibles, augmentent après dépôt d'argent, la relation entre les pics  $\text{Ag}_n^+$  et  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$  est confirmée.

Il restera à confirmer lors de travaux ultérieurs si un dépôt de type « sandwich » extrêmement fin (de l'ordre de la monocouche) et donc bien contrôlé (grâce à



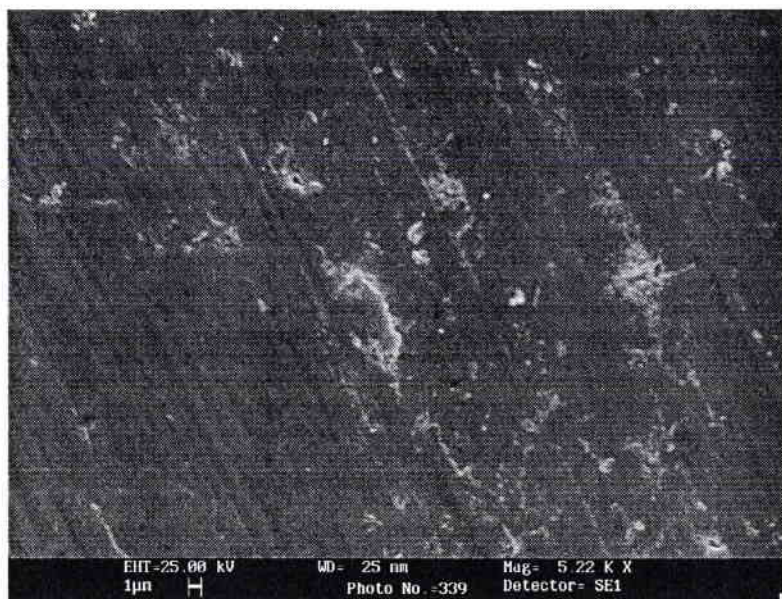
l'utilisation d'une balance à quartz par exemple) ne pourrait pas quand même augmenter l'intensité des clusters  $[M+Ag]^+$ .

### II.3.2. Analyse au Microscope Electronique / analyse EDX

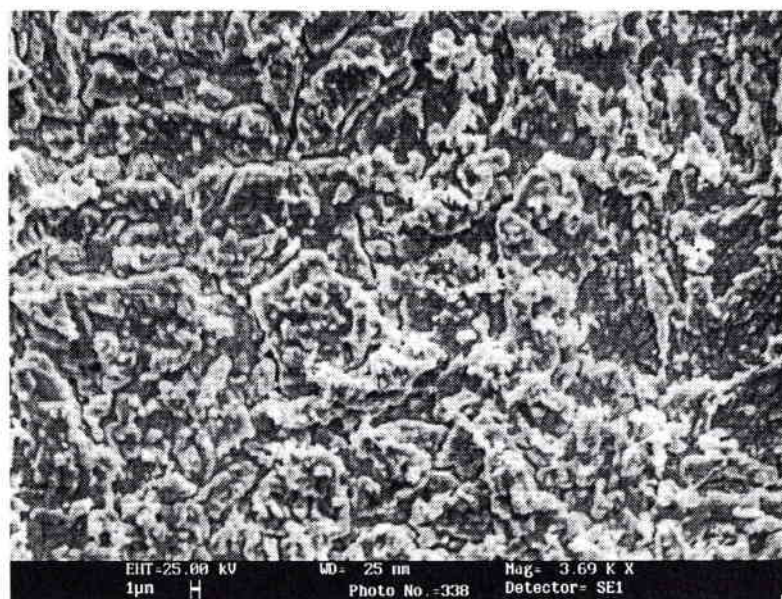
Les surfaces préparées munies d'un dépôt de polystyrène ont également été soumises à une analyse au microscope électronique à balayage (Scanning Electron Microscope, SEM) du type Leica Stereoscan 430i. Les images sont montrées ci-dessous. On y voit que la surface préparée par traitement à l'acide nitrique se distingue nettement des 2 autres par sa porosité superficielle apparente. La modification par l'acide y a laissé des traces profondes en produisant une surface très rugueuse. Ainsi, celle-ci se trouve augmentée par rapport aux 2 autres préparations, assez semblables entre elles, et qui ne présentent pas de dommages significatifs, si ce n'est les raiures parallèles de la surface préparée par polissage.



**Figure II. 8. Image SEM de la surface d'Ag préparée par polissage. Agrandissement: 4150x.**



**Figure II. 9. Image SEM de la surface d'Ag préparée par dépôt. Agrandissement: 5220x.**



**Figure II. 10. Image SEM de la surface d'Ag préparée par traitement HNO<sub>3</sub>. Agrandissement: 3690x.**

Une analyse élémentaire qualitative par dispersion d'énergie (Energy Dispersive X-ray analysis, EDX) a été réalisée sur les surfaces préparées. Celles-ci, soumises au faisceau d'électrons du SEM, donnent naissance à un rayonnement X, constitué d'un fond continu et de pics caractéristiques des éléments présents, résolus en fonction de l'énergie des rayons X émis. Le système d'analyse EDX dont le microscope est équipé permet d'explorer une large gamme d'énergie: tous les éléments à partir du bore sont accessibles en pratique.



Les spectres EDX des 3 surfaces préparées ne présentent aucune différence significative: les pics de l'argent sont très forts, on y décèle du carbone provenant aussi bien de la couche de polystyrène déposé que de la contamination. On note un peu de chlore pour la surface préparée par traitement acide et de l'or, provenant d'une contamination dans la chambre de dépôt par plasma. Les pics de fer intenses présents dans ce spectre dévoilent aussi le défaut majeur de la méthode EDX envers l'analyse de surface: les électrons ont une profondeur de pénétration pouvant atteindre 1  $\mu\text{m}$ , les rayons X émis sont donc aussi originaires de cette zone [22]. Or, l'épaisseur de la couche d'argent, déposée sur une plaque de fer, n'est que d'environ 100 nm. L'analyse EDX donne par conséquent un résultat qualitatif non spécifique de l'extrême surface, mais de la zone proche de celle-ci. Néanmoins, on peut exclure des contaminations profondes d'après ces résultats obtenus.

### II.3.3. Analyse XPS

Les différentes préparations de surfaces d'argent ont été soumises à une analyse par XPS. L'appareil utilisé était un SSX-100 (Physical Instruments), les photons X monochromatiques provenant de la raie  $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$  (1486.6 keV). Les surfaces d'argent ont été analysées à l'état nu et après dépôt de 2  $\mu\text{l}$  d'une solution de polystyrène ( $M_n=910$  D) sur 1  $\text{cm}^2$  environ. Pour obtenir un spectre complet (énergie de liaison comprise entre 0 et 1100 eV), le diamètre du spot était de 1mm, tandis que pendant l'analyse d'un élément spécifique ( C 1s : 284.5 eV ; Ag 3d : 368.3 eV ; O 1s : 531.8 eV ), le diamètre du spot était réduit à 600  $\mu\text{m}$ .

Le tableau II.4 donne les concentrations de surface relatives des éléments C, O et Ag pour les surfaces nues et pourvues d'un dépôt de polystyrène. On voit que la concentration en oxygène superficiel est la plus faible (5,69%) pour la préparation par traitement à l'acide nitrique. Cette concentration augmente légèrement (11,3%) après le dépôt, ce qui indique une contamination par l'oxygène pendant le dépôt. Pour l'argent préparé par plasma, la concentration d'oxygène est plus importante (11,5%),

cependant elle n'augmente pas pendant le dépôt de polystyrène. L'argent poli présente la plus forte concentration en oxygène superficiel, et cette contamination est accompagnée d'une insertion de bore, de cuivre et de zinc qui proviennent probablement du disque de polissage.

Surface	C (%)	Ag (%)	O (%)	autres
Ag traitement par acide nitrique	44.86	44.11	5.69	Cl 5.34
Ag dépôt plasma	50.5	38	11.5	
Ag poli	58.17	15.02	15.76	Cu 0.3 Zn 0.3 B 10.45
Ag traitement par acide nitrique+ PS	49.62	37.27	11.3	Na 1.81
Ag dépôt plasma + PS	54.8	32.76	10.82	Na 1.62
Ag poli + PS	74.84	2.4	18.72	B 3.38 Zn 0.66

Tableau II. 4. Intensités des pics C 1s, Ag 3d et O 1s obtenues par analyse ESCA sur les surfaces d'argent préparées.

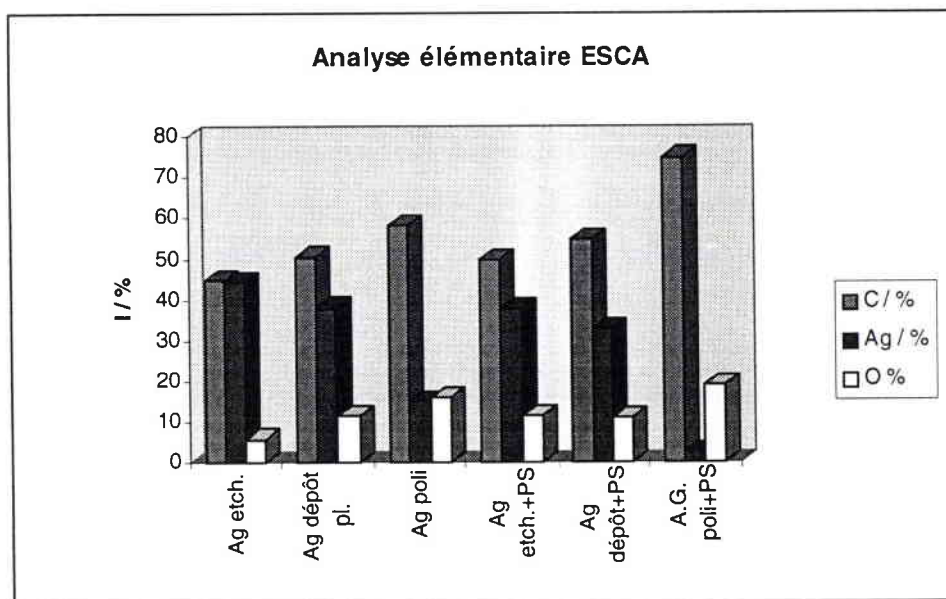


Figure II. 11. Résumé schématique de l'analyse élémentaire réalisée sur les 3 surfaces nues et munies d'un dépôt PS.

Le rapport carbone / argent est intéressant à suivre: la contamination due au carbone est la moins importante pour la surface préparée par traitement acide, plus sensible pour l'argent obtenu par plasma, alors que pour l'argent poli le rapport C / Ag est supérieur à 3. Après dépôt, ces divergences s'accroissent encore davantage. Tandis que pour la surface traitée par HNO<sub>3</sub>, le rapport C / Ag augmente légèrement, l'augmentation est plus forte pour la surface préparée par plasma, et carrément énorme pour l'argent poli. Ces différences sont dues à une différence de mouillage à l'instant du dépôt : lorsqu'une goutte de solution de polystyrène est déposée sur la surface préparée par traitement acide, elle adhère bien à la surface et s'étend à la surface entière ; la surface préparée par dépôt plasma est moins bien mouillée par la solution organique, et la surface polie semble repousser la goutte, qui reste concentrée sur une aire minimale, avant que le solvant ne s'évapore. Ainsi, le polystyrène ne s'étale pas bien, et on obtient une couche plus épaisse au centre de l'échantillon, où l'analyse va se faire. Ces différences proviennent certainement de l'augmentation de la porosité de la surface lors du traitement de l'argent par l'acide nitrique. Cette dernière caractéristique semble être un élément majeur de la capacité de la surface d'argent préparée par traitement par acide nitrique à montrer des rendements d'ionisation des molécules M<sup>+</sup> et [M+Ag]<sup>+</sup> élevés.

Sur aucun des substrats pourvus d'un dépôt de polystyrène, on n'observe de déplacement des pics du carbone ou de l'argent, il n'y a donc aucune trace de liaison chimique entre le substrat et la molécule déposée. La comparaison, sur les échantillons nus, des intensités brutes du pic 1s du carbone (après normalisation par le nombre de scans) montre que le carbone est bien présent dans le même ordre de grandeur sur tous les échantillons. Néanmoins, il existe une différence: après fitting (80% de gaussienne, 20% de lorentzienne), on remarque que le maximum du pic sur l'argent poli est situé vers 285.00 eV, alors que les maxima sur les 2 autres échantillons sont situés vers 284.75 et 284.69 eV respectivement. Les tableaux de référence donnent des maxima aux pics 1s du carbone aromatique vers 284.70 eV et du carbone aliphatique vers 286.24 eV.

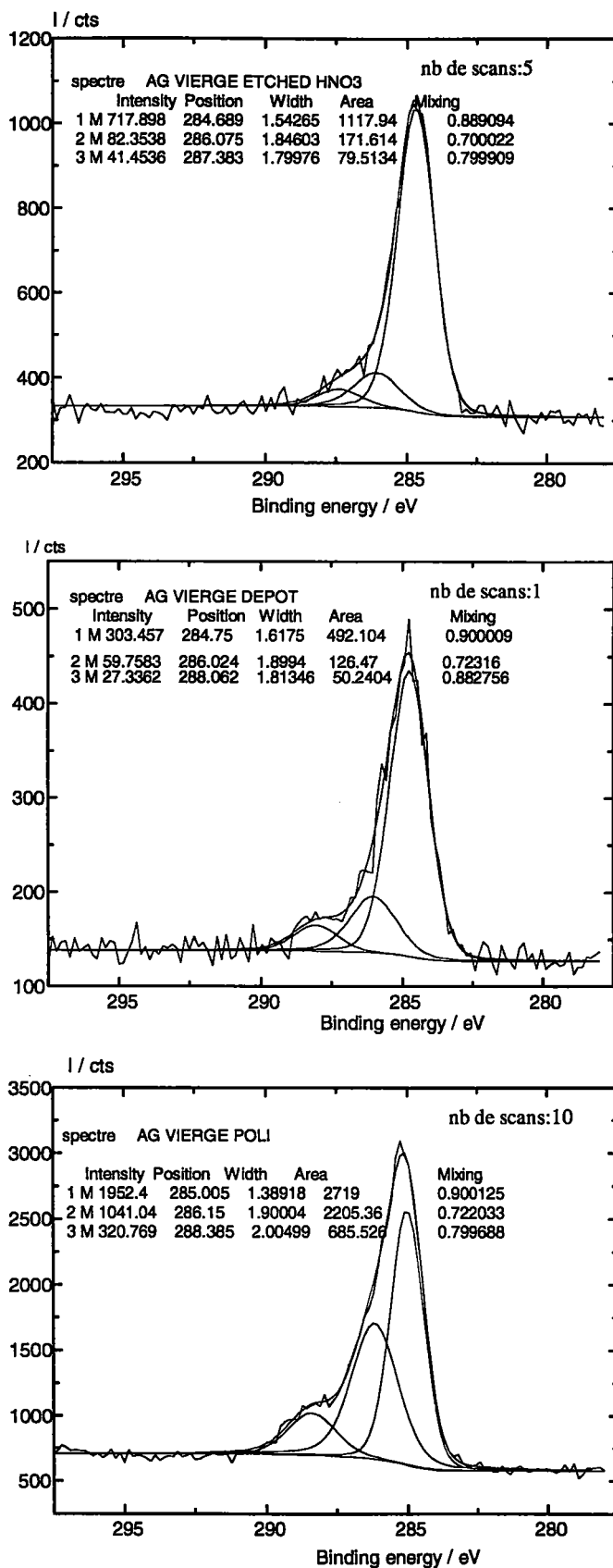


Figure II. 12. Spectres ESCA des surfaces d'argent préparées selon les 3 méthodes différentes.

Les surface préparées par traitement par acide nitrique et par plasma contiennent donc presque exclusivement du carbone aromatique (traitement par acide nitrique: 81.5% aromatique, 12% aliphatique, dépôt: 73.5%, 19% aliphatique), provenant du contact à l'atmosphère ambiante, non purifiée, alors que la surface polie a incorporé une grande fraction de carbone aliphatique (40%). Celui-ci devrait provenir du disque de polissage, qui contient du carbone sous forme de cristaux de diamant conférant au disque ses propriétés abrasives.

En comparant les pics de l'oxygène présent sur les 3 échantillons, on remarque des intensités très faibles. Le fitting donne un maximum de 532.5 eV au pic sur l'échantillon poli et de 531.8 eV sur les deux autres surfaces.

## II.4. Nature du substrat

Lors du choix du substrat adéquat pour l'obtention de monocouches destinées à l'analyse par ToF-SIMS, l'argent a été préféré à l'or et au cuivre parce qu'il donnait les spectres ToF-SIMS les plus intenses. Cependant, la plus grande question persiste: qu'est-ce qui distingue les « bons » substrats, engendrant de meilleurs spectres, des « moins bons » ? D'abord, il faut noter que les deux meilleurs substrats, l'argent et l'or, sont des métaux nobles, peu réactifs. Les travaux de Hagenhoff [3] ont montré que les métaux plus réactifs comme le fer et le nickel donnent des spectres ToF-SIMS assez faibles, et surtout des pics de molécules cationisées peu intenses, d'un côté parce qu'ils favorisent les réactions telles qu'oxydation, décomposition et réarrangement à la surface, de l'autre parce qu'ils donnent eux-mêmes des ions (métal)<sup>+</sup> peu intenses. D'autres auteurs ont essayé d'établir une liaison entre le rapport ion moléculaire protoné / ion moléculaire déprotoné et la nature du substrat (pour des métaux nobles uniquement) [20]. Une investigation quantifiée sur les spectres en fonction du substrat métallique n'a cependant encore jamais été réalisée.

C'est pourquoi dans ce chapitre une comparaison de spectres de monocouches polymères sur 10 substrats métalliques différents est présentée, relatant l'intensité brute des spectres et les rapports entre certains pics caractéristiques.

Les métaux sélectionnés pour cette étude sont: argent (par dépôt plasma et par traitement à l'acide nitrique), cuivre, or, platine, nickel, titane, molybdène, tungstène, aluminium et chrome. Ces substrats ont été préparés (à l'exception de l'argent nettoyé par traitement acide) par dépôt sous plasma d'argon d'une couche de l'élément choisi, d'une épaisseur de 50 nm minimum. Sur ces échantillons, on a déposé une monocouche de polystyrène de masse moyenne  $M_n=1790$  D (contrôlée par voie GPC par le fabricant).

Le tableau 1 comprend les paramètres caractéristiques suivis pour chaque échantillon par intégration des pics correspondants:

- intensité du pic moléculaire  $M^+$
- rapport M cationisé par le métal / M cationisé,  $[M+mét]^+/M^+$
- somme des intégrales de tous les pics moléculaires cationisés  
 $[M+mét]^+$
- rapport signal / bruit<sup>3</sup>, montrant l'influence d'une contamination par adsorption d'hydrocarbures
- Masse moléculaire moyenne  $M_n$

Il sort de ce tableau que les intensités de  $M^+$  et de  $[M+Ag]^+$  sont les plus élevées l'argent préparé par traitement acide, viennent ensuite l'or et l'argent préparé par dépôt. Le rapport signal/bruit donne le même résultat; le dépôt de monocouches organiques les autres éléments produit des pics et des rapports signal/bruit beaucoup plus faibles.

---

<sup>3</sup> Le bruit correspond ici au spectre commun de tous les échantillons, provenant de la fragmentation de molécules de contamination présentes à la surface.

Substrat	$M^+$	$[M + \text{métal}]^+$	$\Sigma[M + \text{mét}]^+$	Signal/bruit	$M_n$
	I / cps	$M^+$ I / cps	I / cps	I / cps	D
Ag traité par $\text{HNO}_3$	15000	0.12	240 000	4.5	1450
Ag dépôt	3500	0.46	15 000	4.5	1442
Cu	330	0.96	1130	3.5	1519
Au	4000	0.67	41100	11.8	1415
W	240	0.82	1700	3.1	1542
Pt	270	0.74	1360	1.5	1473
Ni	250	0.80	3500	2.7	1641
Ti	60	0.97	500	3.4	
Mo	625	0.70	2950	3.7	1656
Al	80	0.85	950	3.4	
Cr	1700	0.10	1600	5.8	1711

**Tableau II. 5. Intensités et rapports d'intensités intégrées sur des échantillons de monocouches de polystyrène sur différents métaux. Pour Ti et Al, un calcul de  $M_n$  n'était pas possible à cause des intensités trop faibles.**

Pour expliquer les grandes différences d'intensité entre les différents échantillons, plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu:

- le travail d'extraction  $W$ ,
- l'énergie de sublimation  $E_{\text{subl}}$ ,
- le rendement de pulvérisation  $Y_P$ ,
- l'énergie d'ionisation du métal,
- l'énergie de formation du complexe "charge-transfer", formé grâce à l'interaction des orbitales d du métal avec les orbitales  $\pi$  de la couche organique.

Les valeurs respectives de ces paramètres sont relevés dans le tableau II.6. (malheureusement, des tableaux complets au sujet d'énergies de liaison du type transfert de charge n'existent pas).

Substrat	W/ eV	$E_{\text{subl}}/$ eV	$Y_P/$ atomes par ion incident	$E_{i1}/$ eV
Ag	4.26	2.95	8.14	7.57
Cu	4.65	3.49	6.13	7.72
Au	5.10	3.81	5.75	9.22
W	4.55	8.90	2.14	7.98
Pt	5.65	5.84	3.76	9.00
Ni	5.15	3.44	3.77	7.64
Ti	4.33	4.84	1.64	6.82
Mo	4.60	6.82	2.07	7.09
Al	4.28	3.39	3.32	5.98
Cr	4.50	4.10	4.42	6.76

**Tableau II. 6. Valeurs du travail d'extraction, de l'énergie de sublimation, du rendement de pulvérisation et de l'énergie d'ionisation pour différents éléments utilisés comme substrats.**

Un substrat idéal devrait logiquement posséder un travail d'extraction, une énergie de sublimation et une première énergie d'ionisation faibles, d'autre part un rendement de pulvérisation élevé (beaucoup de particules émises). L'argent et le cuivre remplissent le mieux ces conditions, suivis de l'or. L'exemple du cuivre, qui ne produit que des ions secondaires (provenant de la monocouche organique) très faibles en intensité, montre cependant clairement qu'un autre paramètre, non cité ici, doit jouer un rôle lors du mécanisme de pulvérisation et d'ionisation. Néanmoins on peut conclure que l'argent et l'or sont de bons substrats pour l'analyse de monocouches déposées à cause de leur conductivité thermique élevée et leur énergie de liaison métallique faible (moyenne pour l'or). L'énergie d'ionisation, ainsi que le travail d'extraction (presque



identique pour les éléments cités) semble jouer un rôle moins important lors de la création d'ions secondaires organiques cationisés.

Finalement, il faut noter que les rapports signal/bruit, obtenus par l'intégration de pics provenant de la molécule déposée (signal) et de pics parasites voisins, non attribués, indiquent le taux de contamination hydrocarbure qui peut avoir une grande influence sur la formation d'ions moléculaires et d'ions cationisés par le substrat, étant donné qu'elle s'intercale entre le métal et la monocouche. De ce point de vue, l'or et l'argent donnent également les meilleurs résultats.

Enfin un dernier point concernant l'argent préparé par traitement à l'acide nitrique: cette surface, comme nous l'avons déjà noté, présente une grande porosité permettant un très bon étalement de la goutte de solution organique. Nous allons maintenant nous intéresser à la préparation de cette surface.

## **II.5. Nature du solvant**

Le SIMS statique analyse la, voire les premières couches atomiques d'une surface. De ce fait, il est très important de s'intéresser à la chimie de cette surface ainsi qu'à la chimie des molécules susceptibles de s'y retrouver après la phase préparatoire des échantillons.

Lors de la préparation des substrats d'argent par la méthode utilisant l'acide nitrique, ceux-ci sont soumis à une série de nettoyages et de rinçages chimiques. La procédure développée est la suivante:

- bain d'acide nitrique à 20 % pendant 3 minutes
- rinçage à l'eau
- bain ultrasons (eau distillée) pendant 3 minutes
- séchage à 200°C pendant 15 minutes
- bain de solvant organique pendant 3 minutes
- séchage à 200°C pendant 15 minutes

Les plaques d'argent non utilisées immédiatement par la suite sont conservées dans un bain de solvants organiques afin de minimiser leur contact à l'atmosphère ambiante et des contaminants éventuels.

On s'est aperçu qu'en fonction du dernier solvant organique, une série de pics positifs apparaissait dans une région du spectre ToF-SIMS située entre 500 et 650 D environ. Des investigations ont donc été faites pour déterminer l'origine de ces pics, ainsi que pour essayer de les minimiser, afin qu'ils ne perturbent pas l'analyse de monocouches dont les pics caractéristiques se retrouvent dans cette même région.

Les solvants utilisés en dernier lieu lors de la préparation des substrats sont: l'eau, le n-hexane, le toluène et le méthanol. Le tableau 3 montre les intensités absolues mesurées sur des pics appartenant à la gamme de masses en question.

M <sup>+</sup> (D)	H <sub>2</sub> O I / cps	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> I / cps	CH <sub>3</sub> OH I / cps	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> I / cps	porte-écht. I / cps
562	1000	≈3000	50	800	80
576	1000	≈4000	50	1400	100
690	1200	≈4000	20	300	100
602	1400	≈4000	30	2000	100
616	1800	≈2000	20	1300	60
630	700	≈2000	10	1300	40

**Tableau II. 7. Intensités de pics hydrocarbures pour différents solvants utilisés pour le rinçage pendant la préparation de l'argent par traitement à l'acide nitrique.**

L'intensité de ces masses a également été suivie sur le porte-échantillon nu, ne présentant pas d'adsorption organique, et procurant ainsi une sorte de mesure du bruit. Le tableau II.7. montre que l'intensité des masses suivie est minimale, voire plus faible que pour le porte-échantillon, sur l'argent traité en dernier lieu par le méthanol. La contamination visible par ToF-SIMS serait donc soit due au contact à l'air et enlevée par nettoyage au méthanol (contrairement aux autres solvants), soit proviendrait des autres solvants qui subiraient une repolymérisation de surface. Il semble que les 2

phénomènes interviennent simultanément: en effet, l'eau ne parvient pas à chasser cette contamination qui, d'après les pics, est de nature hydrocarbure; d'autre part, un traitement ultérieur de toutes les surfaces par le méthanol ramène toutes les intensités des pics relatifs à cette contamination à une valeur similaire d'environ 500 coups. Enfin, une surface ne présentant pas de contamination de masse élevée après rinçage au méthanol redevient contaminée par action d'un solvant hydrocarbure.

Le méthanol s'avère donc comme le solvant qui génère le minimum de clusters sur les surfaces préparées par traitement acide et sera dorénavant utilisé comme solvant-standard lors de préparations de surfaces métalliques.

## II.6. Polymérisation de surface des contaminants hydrocarbures.

La masse des agrégats lourds sur des échantillons d'argent préparés par traitement  $\text{HNO}_3$  dépend aussi du solvant utilisé. Outre les pics cités dans le chapitre précédent ( $m/e=540-650$  D), dominants sur les surfaces rincées par un solvant

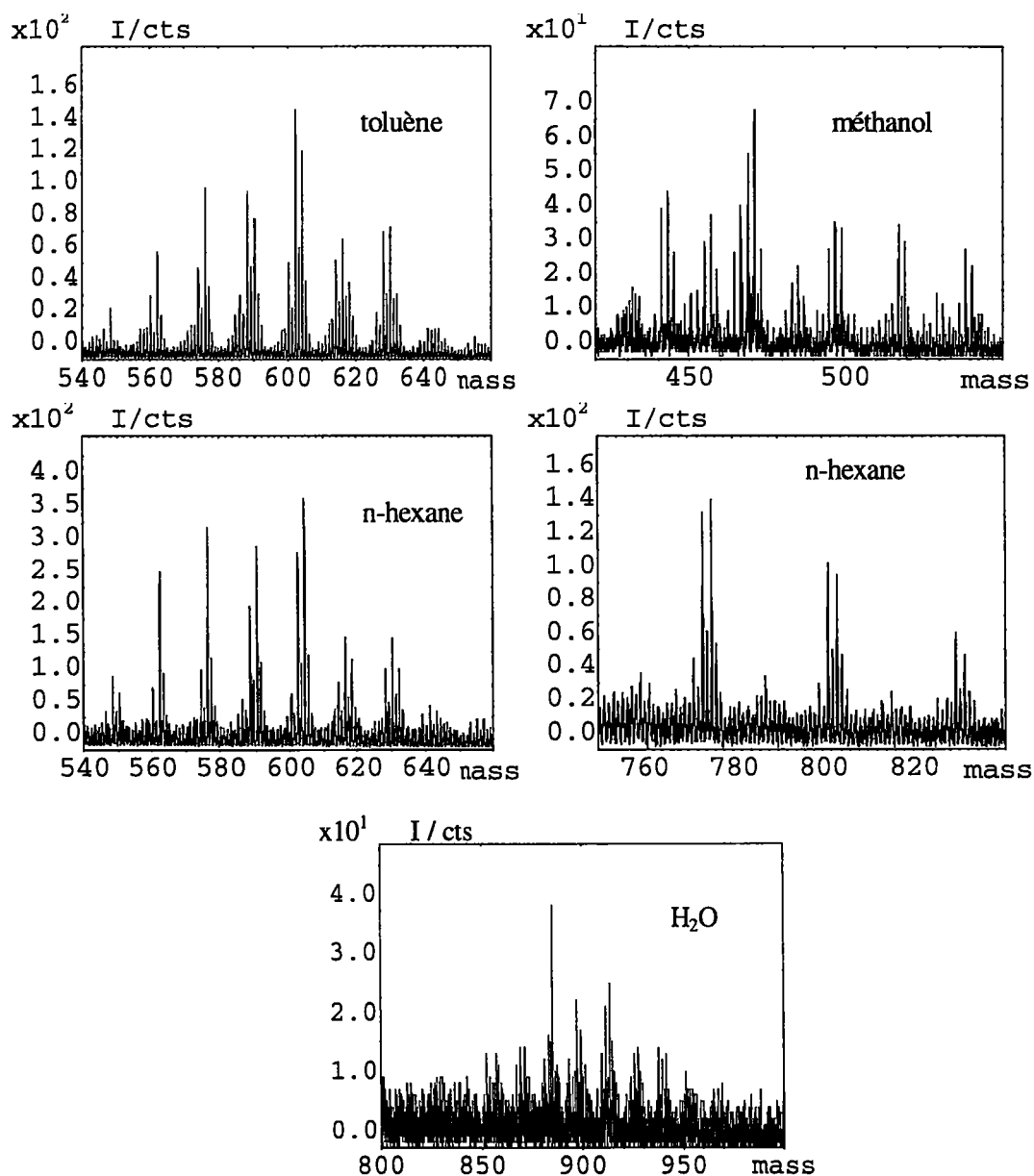
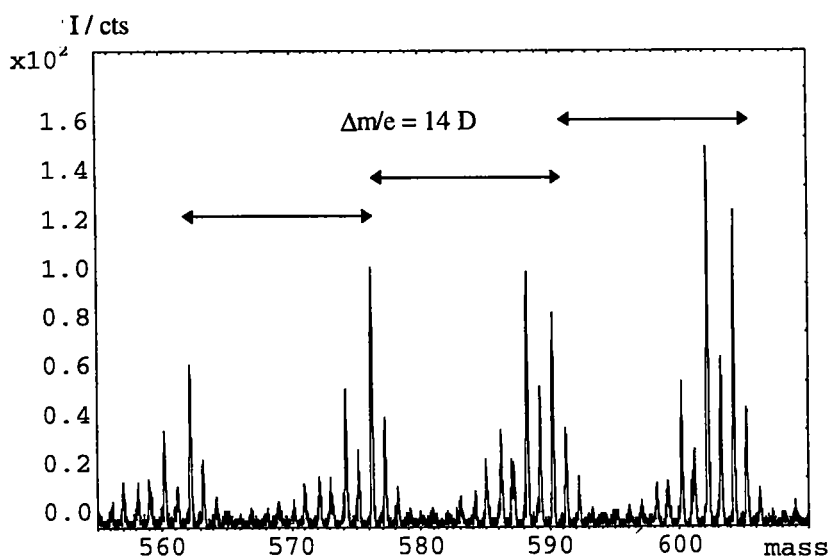


Figure II.13. Pics résultant de la contamination de surfaces d'argent préparées par traitement  $\text{HNO}_3$ , après rinçage dans différents solvants : toluène, méthanol, n-hexane, eau.

hydrocarbure (n-hexane et toluène), on retrouve des clusters moins intenses de masse  $m/e=450-520$  D sur la surface rincée au méthanol, ainsi que des fragments à haute masse ( $m/e=850-950$  D) après lavage à l'eau (figure II.13). Une identification est difficile : si la plupart des clusters sont des éléments de séries distants de 14 D (leur donnant un aspect de polymère hydrocarbure), leur structure est si complexe qu'il est impossible de voir s'ils contiennent de l'argent. La figure II.14. montre des clusters de cette série: le premier élément a un aspect d'ion moléculaire d'une chaîne aliphatique. Le premier pic du cluster augmente en passant à l'élément suivant de la série, jusqu'à ce qu'on obtienne une structure proche d'un ion moléculaire cationisé par l'argent. Une identification devient donc quasiment impossible.



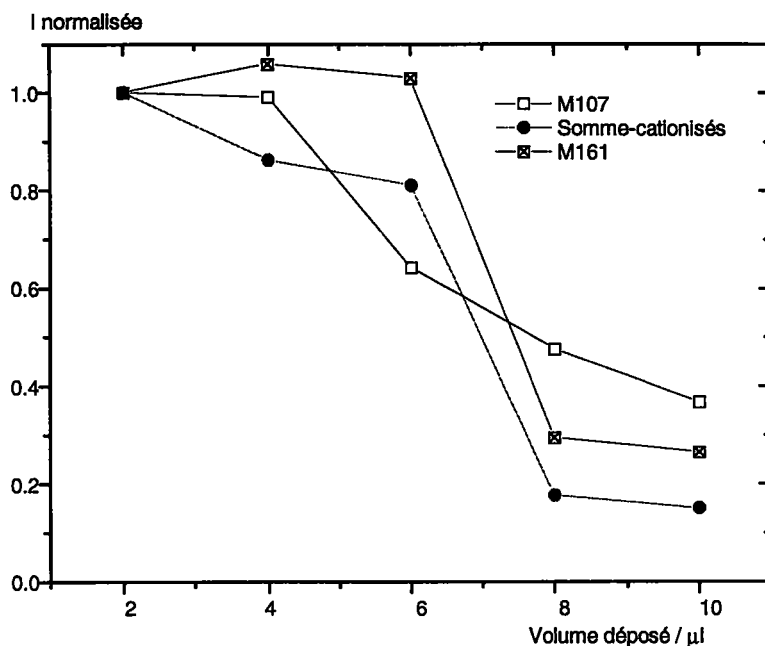
**Figure II.14. Spectre ToF-SIMS positif montrant une série de clusters sur une surface d'argent nettoyée par l'hexane. Des différences de masse de 14 D sont visibles, mais l'aspect des clusters change.**

D'autre part, certaines séries sont interrompues par un intervalle de 16 D, laissant penser à une présence d'oxygène dans la molécule. Comme cependant la composante principale est hydrocarbonée, on peut supposer que la contamination

provient d'une repolymérisation de résidus organiques adsorbés à la surface. L'aspect de cette contamination change en fonction du dernier solvant utilisé lors de la préparation : soit c'est celui-ci qui est repolymérisé, soit celui-ci n'arrive que partiellement à enlever la contamination résiduelle (provenant alors du contact à l'atmosphère du laboratoire), et celle-ci forme de gros agrégats sous impact ionique.

## II.7. Influence de l'épaisseur de la couche déposée

L'épaisseur de la couche déposée joue un grand rôle lors de l'analyse par ToF-SIMS. Non seulement la conductivité électrique diminue lorsque l'on dépasse le stade de la monocouche, mais on observe aussi une diminution des signaux du substrat. Hagenhoff a démontré qu'un dépôt organique épais de 5 monocouches suffit pour faire disparaître complètement les pics provenant du métal sous-jacent [23]. C'est pour cette raison que nous avons essayé de déterminer l'efficacité de nos dépôts en augmentant la quantité de substance déposée à la surface. Ainsi, sur des plaques d'argent préparée par "etching", des volumes différents (2, 4, 6, 8 et 10)  $\mu\text{l}$  d'une solution diluée (0.1 mg/ml) de polystyrène de masse moyenne  $M_n=2450$  D ont été déposés. Les intensités du pic positif  $m/e = 107$  D, d'un pic de fragmentation  $m/e = 161$  D et de la somme des pics correspondant à la molécule cationisée  $\Sigma[M+\text{Ag}]^+$ , normalisées par rapport à la valeur du plus faible dépôt sont représentées sur la figure II.15. On y voit que le dépôt minimal, à savoir 2  $\mu\text{l}$ , représente la quantité optimale pour obtenir une intensité élevée de pics comprenant



**Figure II.15.** Variation des pics normalisés de l'argent (M107), du polystyrène cationisé (« somme-cationisés »), et du polystyrène fragmenté (M161).

de l'argent ( $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ ). Une dilution de la solution de dépôt, menant à des quantités encore plus faibles de polystyrène à la surface, n'a pas engendré des pics plus importants, au contraire, l'intensité a diminué. D'après le graphique, les ions du polystyrène cationisé  $(\text{M}+\text{Ag})^+$  sont plus sensibles à l'augmentation de la couche organique que les ions  $\text{Ag}^+$ . Leur formation nécessite donc une monocouche idéale, de façon à ce que l'interface polymère - métal, complète, se retrouve le plus près possible de la surface. Un autre fait remarquable de cette expérience réside dans le fait que le pic  $\text{M}^+=161$  D atteint sa valeur maximale pour une quantité plus importante de polystyrène déposé, à savoir 4  $\mu\text{l}$  de solution. Ceci veut dire que la fragmentation n'est pas maximale dans le cas d'une monocouche idéale, mais pour une quantité légèrement supérieure de produit déposé. En fait, ce résultat semble confirmer l'hypothèse que la fragmentation globale augmente avec l'épaisseur de la couche organique, l'augmentation de l'effet de charge après

dépassement de la monocouche limiterait néanmoins la croissance des pics correspondants.

En déposant des produits organiques sur des couches métalliques préparées par voie plasma et par polissage, on observe que la goutte de la solution diluée contenant la substance à étaler ne mouille pratiquement pas la surface métallique, mais se concentre sur une petite surface. L'étalement de cette goutte sur la surface entière ( $1 \text{ cm}^2$ ) est assez difficile et ne se fait pas nécessairement de manière homogène. Cette hétérogénéité peut être utilisée pour étudier l'effet de l'épaisseur de la couche organique sur le spectre du métal sous-jacent et l'interaction avec le substrat.

Le tableau II.8. suivant donne les résultats d'une analyse à plusieurs endroits sur des monocouches de polystyrène déposées sur argent, cuivre et or, toutes préparées par plasma argon. Les intensités des pics positifs correspondant au métal ( $\text{Métal}^+$ ), à l'ion-fragment ( $\text{M}^+$ ) et à la molécule cationisée par le métal  $[\text{M}+\text{métal}]^+$  ont été intégrées et leurs rapports calculés. On voit que c'est de nouveau sur l'argent qu'il y a des grandes divergences entre les différents spectres: alors que les rapports  $\text{M}^+ / (\text{M}+\text{métal})^+$ ,  $\text{Métal}^+ / \text{M}^+$  et  $\text{Métal} / (\text{M}+\text{Métal})^+$  sont assez constants en passant d'une zone à l'autre pour l'or et le cuivre, on trouve sur l'argent un facteur 10 entre les valeurs extrêmes. Ces fluctuations doivent être dues à la contamination de surface, plus importante que sur les autres substrats, malgré une préparation identique. L'argent procure donc les plus grandes divergences qui proviennent d'une répartition hétérogène de la solution polymère sur la surface métallique lors de la préparation de l'échantillon. Même si les intensités absolues des pics  $\text{M}^+$  et  $[\text{M}+\text{métal}]^+$  de la préparation par plasma sont assez bonnes et supérieures à celles des autres métaux, cette hétérogénéité rend la préparation moins intéressante que la surface préparée par traitement  $\text{HNO}_3$ .



Métal	I (Métal <sup>+</sup> ) / coups	I(M <sup>+</sup> ) / coups	I[M+Mét] <sup>+</sup> / coups	M <sup>+</sup> / [M+Mét] <sup>+</sup>	Mét <sup>+</sup> / M <sup>+</sup>	Mét <sup>+</sup> /[M+ Mét] <sup>+</sup>
Cu 1	824 000	4 300	19 700	0.22	192	42
2	991 000	5 500	28 300	0.19	182	35
3	567 000	4 200	12 250	0.34	135	46
4	1 092 000	4 900	22 800	0.21	222	48
Au 1	101 000	24 500	81 200	0.30	4.12	1.24
2	136 000	32 600	98 300	0.33	4.17	1.38
3	49 500	20 000	65 500	0.30	2.47	0.75
4	57 900	19 200	36 200	0.53	3.01	1.60
Ag 1	687 000	5 800	12 900	0.45	118	53
2	389 000	6 800	45 350	0.15	57	8.6
3	1 078 000	81 100	46 700	1.74	13.3	23

Tableau II.8. Comparaison des pics mesurés sur plusieurs endroits d'une préparation de monocouche de polystyrène sur métal.

## II.8. Limite de détection. Quantité minimale déposée.

La quantité de dépôt optimale a été trouvée. Nous avons ensuite essayé de voir la limite de la technique ToF-SIMS vers les faibles quantités de produit présentes à la surface. Il existe en effet des domaines (la médecine, criminologie, toxicologie...) où la quantité de substance à analyser est limitée et où il est important de pouvoir détecter même des concentrations infiniment faibles de produit organique. Deux molécules ont été choisies pour cette expérience: l'hexacosane  $C_{26}H_{54}$  et l'héroïne (diacétylmorphine)  $C_{19}H_{23}NO_3$ , qui doit être parfaitement détectée dans le sang et l'urine, même à l'état de traces. Ces substances ont été préparées comme solutions de 10 mg/ml et diluées jusqu'à  $10^{-9}$  mg/ml. Ensuite, 2  $\mu$ l de ces solutions ont été

déposés sur des plaques d'argent réalisées par « etching ». Le tableau suivant donne les intensités absolues mesurées sur les pics moléculaires et cationisés par l'argent pour les 2 molécules. Il en résulte que pour une préparation identique (à part le choix du solvant: éthanol pour l'héroïne, n-hexane pour l'hexacosane), les quantités minimales détectées sont différentes non seulement dans le cas de la molécule cationisée par l'argent, mais aussi dans celui de l'ion moléculaire (dont le pic le plus intense est  $(M-2H)^+$  pour l'hexacosane,  $(M+H)^+$  pour l'héroïne).

hexacosane			héroïne		
Conc (mg/ml)	$(M-2H)^+$ I / coups	$[M-2H+Ag]^+$ I / coups	Conc (mg/ml)	$(M+H)^+$ I / coups	$[M+Ag]^+$ I / coups
$10^1$	2000	11000	4	89 000	1000
1	2500	15000	0.4	500 000	12000
$10^{-1}$	14000	20000	$4 \cdot 10^{-2}$	1140 000	24000
$10^{-2}$	7000	3500	$4 \cdot 10^{-3}$	982 000	6000
$10^{-3}$	1500	1100	$4 \cdot 10^{-4}$	96 000	6000
$10^{-4}$	3500	1700	$4 \cdot 10^{-5}$	160 000	7000
$10^{-5}$	1000	500	$4 \cdot 10^{-6}$	183 000	3000
$10^{-6}$	/	/	$4 \cdot 10^{-7}$	28 000	1500
$10^{-7}$	/	/	$4 \cdot 10^{-8}$	24 000	2500
$10^{-8}$	/	/	$4 \cdot 10^{-9}$	21 000	/
$10^{-9}$	/	/	$4 \cdot 10^{-10}$	29 000	/

**Tableau II.9. Intensités absolues de pics caractéristiques pour l'hexacosane et l'héroïne, en fonction de la quantité déposée sur l'argent.**

La limite de détection pour l'hydrocarbure est de  $10^{-5}$  mg/ml, alors que pour l'héroïne, il faut distinguer entre pic  $[M+Ag]^+$  et pic moléculaire, visible pour des

concentrations au moins 100 fois plus faibles que le pic cationisé par l'argent. Le pic  $(M+H)^+$  de l'héroïne, de masse moléculaire  $m/e = 370$  D est encore très bien détectable à  $10^{-9}$  mg/ml, équivalent à 2 fg de substance déposés sur  $1 \text{ cm}^2$  de surface d'argent. Cette valeur correspond bien à celles déjà publiées pour d'autres substances présentes sous forme de traces, notamment la cocaïne [24].

## **II.9. Influence de la température de la source métallique**

Lors de dépôts métalliques (Ag, Au) sur des échantillons polymères et lors de préparations de type "sandwich", un creuset de molybdène contenant le métal en question est chauffé au rouge par effet Joule. Le métal commence à fondre, s'évapore partiellement et se dépose sur l'échantillon situé au-dessus à une distance de 5 cm. Afin de déterminer l'influence de la température élevée pendant le dépôt sur les spectres des échantillons traités, un thermocouple (chrome-alumel) a été installé à 5 cm de l'évaporateur. Le creuset vide a été chauffé dans les conditions de dépôt. On n'a noté aucune augmentation de la température. La température du creuset n'a donc aucune influence sur l'échantillon.

## **II.10. La méthode de préparation inverse: dépôt métallique sur couche organique**

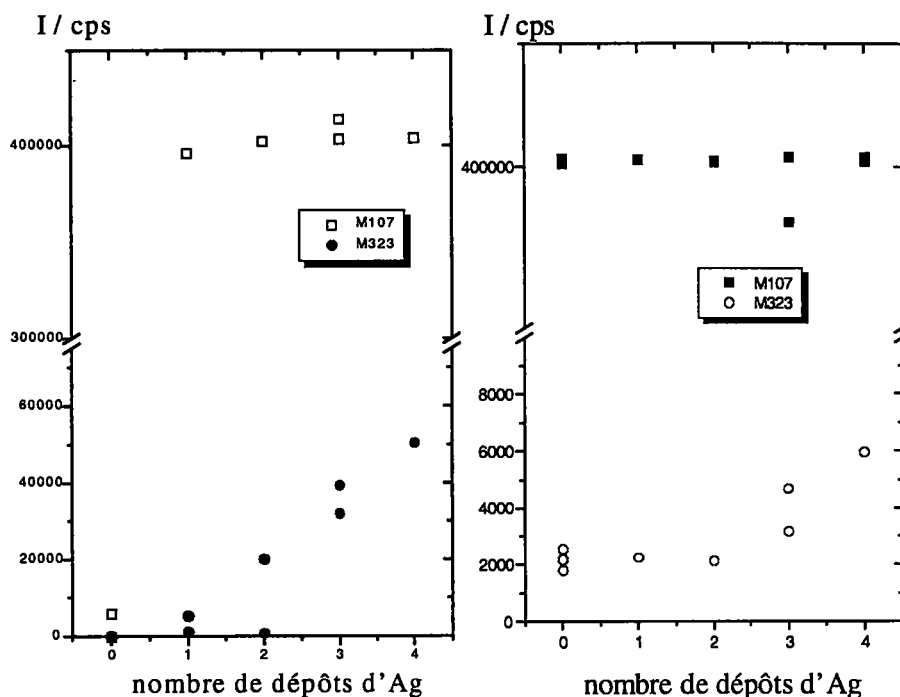
Nous avons pu montrer que pour obtenir des pics  $[M+Ag]^+$  d'une forte intensité, l'état de surface doit être le plus proche que possible de la monocouche idéale. Ainsi, l'interface obtenue entre métal et couche organique serait optimale de par son aire. Néanmoins, nous avons réussi à élaborer, au cours de cette étude, une nouvelle méthode permettant de construire cette interface aux "conditions SIMS idéales", donnant donc un bon fingerprint et une bonne cationisation du genre

$[M+\text{métal}]^+$ : le dépôt métallique sur une couche organique. Ainsi, on prépare une couche organique ou polymère sur un substrat, mais les conditions de préparation sont moins sévères: la monocouche idéale n'est plus requise. La nature du substrat restera à déterminer. Les conditions de cationisation seront créées par un léger dépôt de métal (Ag, Au) par évaporation sous ultravide sur la surface organique.

Une première expérience réalisée dans ce cadre a été la comparaison de 2 surfaces préparées avec de l'argent et du polystyrène: la première était une monocouche de polystyrène de masse moyenne  $M_n = 910$  D sur substrat d'Ag, la deuxième une multicouche du même polystyrène sur le même substrat. Lors de la métallisation ultérieure par évaporation d'Ag, les 2 échantillons ont été placés l'un à côté de l'autre, et la quantité d'argent déposée a été identique dans les 2 cas.

A première vue, les spectres obtenus par voie monocouche sur Ag et ceux acquis sur une multicouche recouverte par Ag se ressemblent étroitement dès le premier dépôt d'Ag. Une seule différence est nettement visible: la monocouche ne donne pas de cluster  $[M+\text{Ag}]^+$  à la masse 581 D, donc pour une chaîne de  $n=4$  monomères. Par contre, ce pic est bien visible pour la multicouche. Il semble donc que ultravide régnant dans l'enceinte d'analyse soit suffisant pour faire évaporer de la monocouche cette composante de basse masse du polystyrène, alors qu'une multicouche contient davantage de substance, plus difficile à enlever, comme le produit ne se trouve que partiellement à la surface.

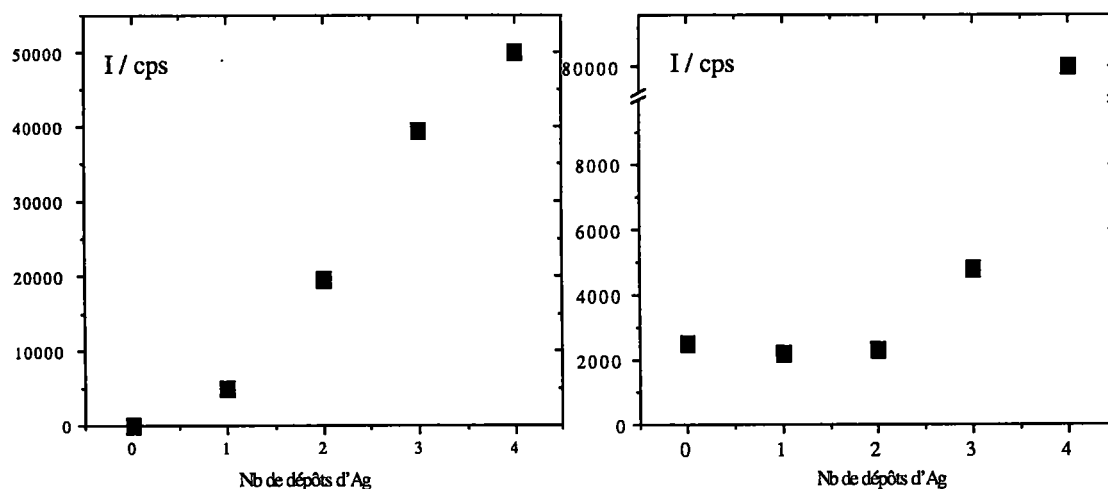
Une suite de 4 dépôts d'argent a été réalisée sur les 2 échantillons, et les intensités des pics caractéristiques ont été enregistrées après chaque dépôt. La figure II.16. montre ces intensités pour  $^{107}\text{Ag}$  et pour  $\text{Ag}_3$  ( $^{107}\text{Ag}_2^{109}\text{Ag}$ ,  $M=323$  D).



**Figure II.16. Evolution des masses  $M^+=107$  D (Ag) et  $M^+=323$  D ( $Ag_3$ ) sur les échantillons comportant une multicouche (à gauche) et une monocouche (à droite) de polystyrène en fonction du nombre de dépôts d'argent.**

On y voit que l'intensité de Ag ne change pratiquement pas pendant le dépôt, contrairement à  $Ag_3$  qui augmente constamment. Cette divergence est due au fait que 80% environ du signal SIMS proviennent de la première couche atomique, 15% de la 2e, 3% de la 3e, etc... [23]. Si on dépose de l'argent sur de l'argent, la composante principale du signal, c'est-à-dire la première couche atomique, ne change pas de composition, et l'intégrale du pic Ag est constante. La formation de  $Ag_3^+$  par contre nécessite plusieurs atomes Ag voisins. Dans une monocouche, un atome Ag a six voisins Ag, alors que dans une double couche d'argent, il en a 9 et, dans la couche au milieu d'une triple couche, 12. L'intensité maximale du pic représentant  $Ag_3$  est atteinte pour un dépôt d'argent plus important que l'intensité de Ag. Le pic  $Ag_3^+$  constitue donc un meilleur paramètre à suivre lors de dépôts d'argent supérieurs à la monocouche.

La figure II.17. représente l'évolution du pic  $\text{Ag}_3^+$  en fonction du dépôt croissant. Sur la multicouche, on observe une augmentation linéaire de l'argent malgré un 3e et un 4e dépôt de plus longue durée (1 respectivement 2 minutes d'évaporation) au lieu de 30 secondes lors des 2 premiers dépôts. Pour la monocouche sur argent par contre, l'augmentation de  $\text{Ag}_3^+$  lors du 3e et du 4e dépôt sort mieux. La surface est moins homogène (elle présente des zones dépourvues de polystyrène), et elle engendre 2 vitesses de croissance différentes pour la couche d'Ag.. D'autre part, la détection de l'argent du substrat a aussi une influence sur l'intensité

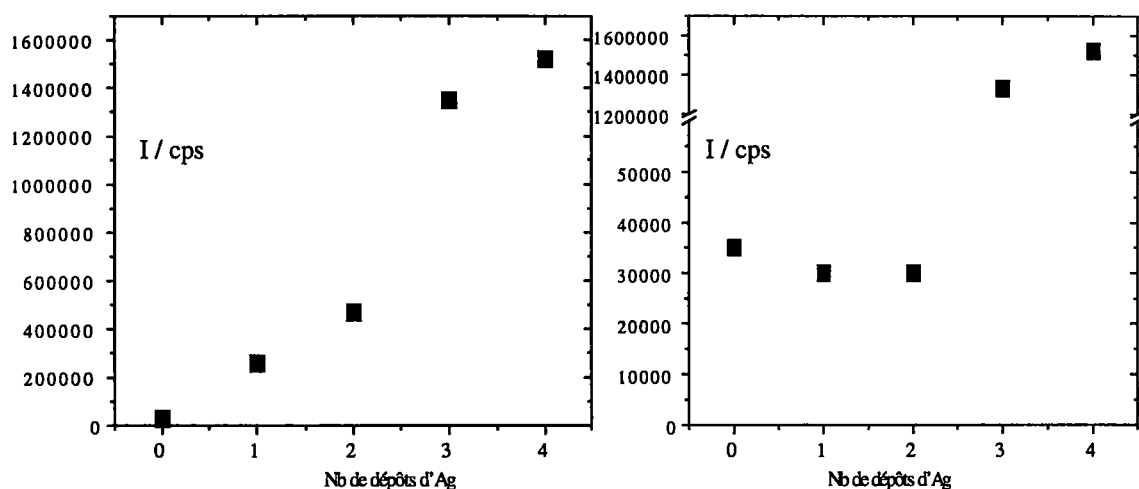


**Figure II.17. Evolution de l'intensité d' $\text{Ag}_3^+$  sur une multicouche (à gauche) et une monocouche (à droite) de polystyrène.**

de  $\text{Ag}_3^+$ , car les 2 premiers dépôts semblent ne pas changer la concentration initiale d'Ag. On peut conclure que le dépôt d'argent se fait de manière plus homogène sur la multicouche de polystyrène parce que celle-ci se compose d'une seule phase.

L'étape suivante a été la comparaison des pics cationisés  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ . La somme des intensités de tous les pics  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$  d'une distribution en masse du polystyrène est représentée sur la figure II.18. en fonction du nombre de dépôts d'argent. Dans la multicouche, les pics cationisés apparaissent de manière intense dès le premier

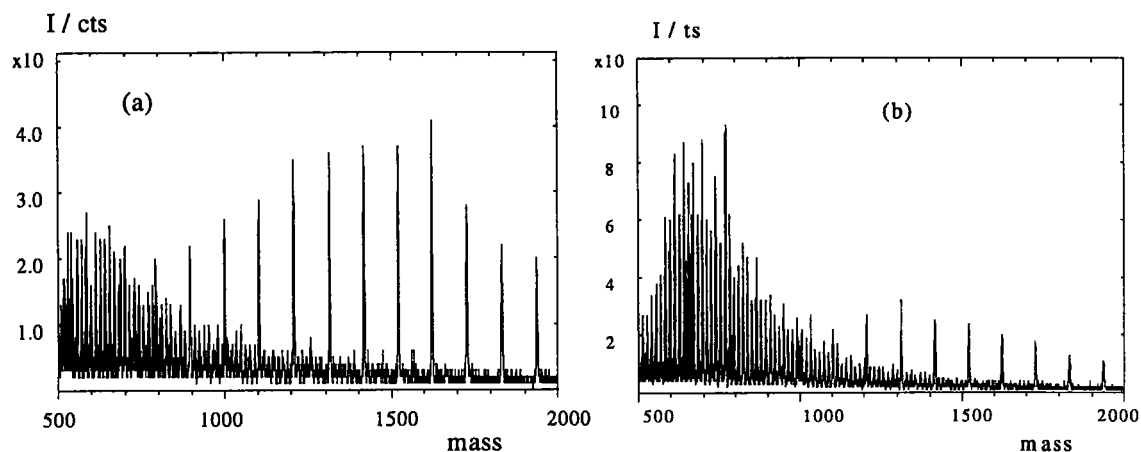
dépôt, pour atteindre un début de saturation après le quatrième. Sur la monocouche, le dépôt d'argent n'a d'effet que pour des doses fortes (3e et 4e



**Figure II.18. Evolution de la somme des pics cationisés [M+Ag]<sup>+</sup> intégrés dans le cas d'un dépôt de multi-couche (à gauche) et de monocouche (à droite).**

dépôt), alors que des dépôts faibles ne changent pas le spectre SIMS. Il faut remarquer qu'après le 4e dépôt, les intensités de [M+Ag]<sup>+</sup> et de Ag<sub>3</sub><sup>+</sup> sont assez semblables pour les 2 préparations, la surface doit donc avoir la même composition.

Une autre expérience a été la recherche d'un substrat optimal. Les spectres de la figure II.19. ont été acquis sur des échantillons de monocouches de polystyrène sur substrat de cuivre et d'argent respectivement, pourvus tous les deux d'un dépôt d'argent. Les intensités absolues des pics [M+Ag]<sup>+</sup> issus du polystyrène sont de nouveau assez identiques.



**Figure II.19. Spectres ToF-SIMS de polystyrène déposé comme sous monocouche (a) sur cuivre, pourvu d'un dépôt d'Ag, et (b) sur argent, pourvu d'un dépôt d'Ag.**

La différence entre les deux échantillons réside dans le rapport contamination / couche organique: sur l'argent, la contamination visible dans les hautes masses (500-800 D) sort beaucoup plus intensément par rapport au polystyrène cationisé que sur le cuivre (ces pics ne proviennent pas de la fragmentation du polystyrène, ils existent aussi sans que l'on ne dépose du polymère). L'argent doit avoir une plus grande affinité pour cette contamination, dont l'origine semble être hydrocarbure (voir chapitre II.6.), que le cuivre. La préparation sur base de substrat de cuivre est préférable si l'on dépose de l'argent en quantité suffisante afin que les pics  $[M+Cu]^+$ , déjà faibles dès le départ, ne perturbent plus le spectre.

En conclusion, cette étude ne parvient pas à déterminer quelle est la meilleure préparation parmi les deux pour l'analyse par ToF-SIMS. On peut cependant dire que si un système de dépôt métallique par évaporation est installé dans la chambre de préparation, les conditions sensibles de (sous-)monocouche ne sont plus requises, et une analyse de substances organiques (non volatiles) par ToF-SIMS devient possible sans mise en solution préalable de la molécule à analyser. Ces résultats pourront être confirmés dans le chapitre « polymères massifs ». En outre, on peut réduire sensiblement l'influence de la contamination de surface sur le



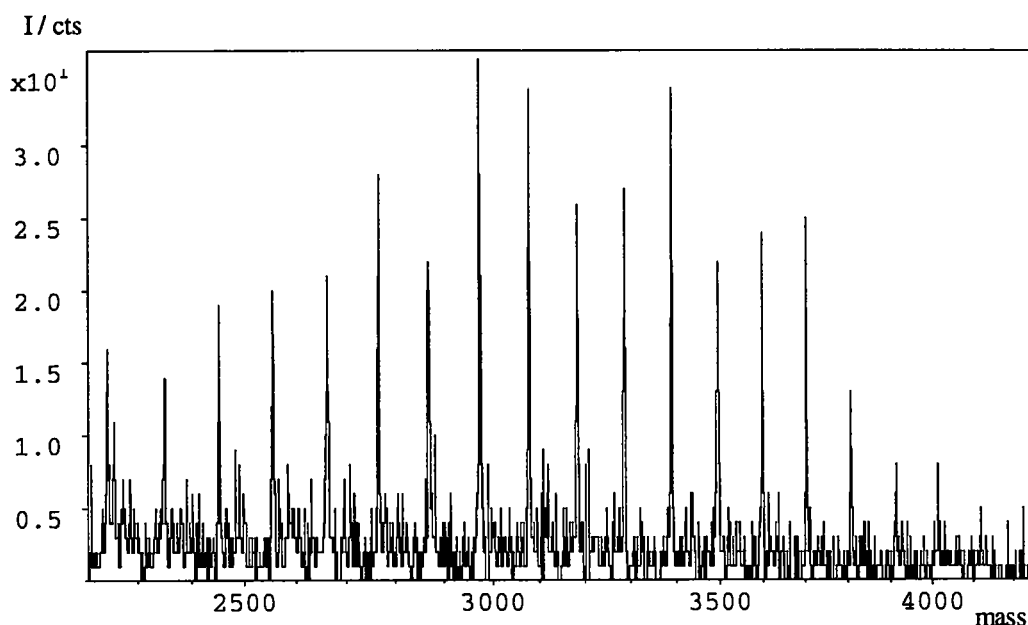
spectre de la préparation en utilisant un substrat autre que l'argent, et en déposant l'argent *in situ*.

## II.11. Influence de la dose primaire

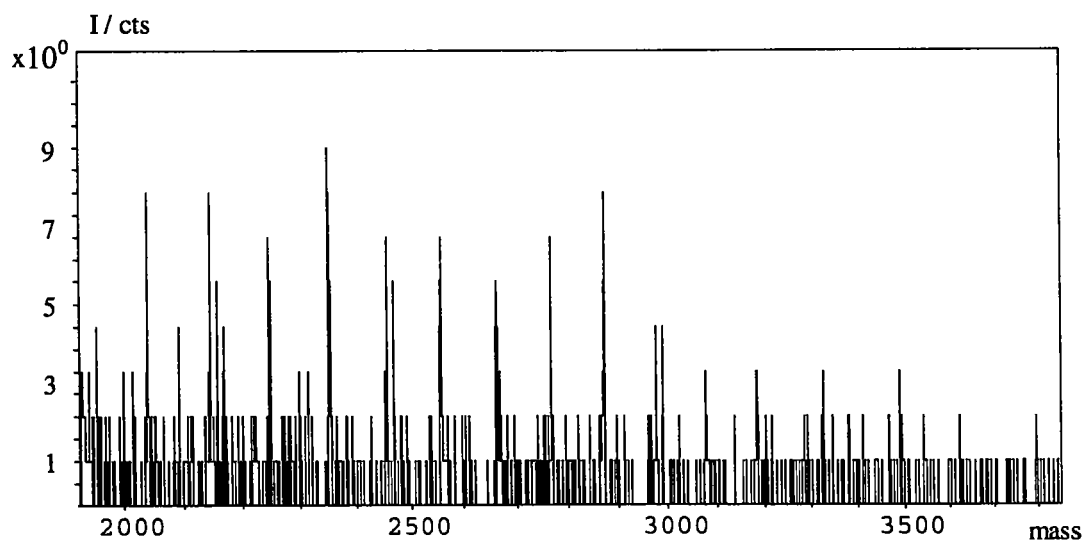
Les ions primaires ont deux effets sur la monocouche : d'un côté, les molécules déposées sont désorbées lors du processus d'émission. D'autre part, l'impact des ions primaires provoque la fragmentation des molécules organiques qui peuvent être scindées à la surface, ou alors se casser après émission au-dessus de la surface, l'état énergétique étant trop élevé.

Pour étudier les conséquences néfastes qu'a le bombardement sur les échantillons, nous avons préparé des monocouches de polystyrène sur argent et effectué un bombardement ionique avant de faire un spectre ToF-SIMS. Ainsi, une série d'acquisitions effectuées après bombardement primaire  $\text{Ar}^+$  (réalisé avec le faisceau primaire du ToF-SIMS III) pour des doses comprises entre  $10^{12}$  et  $10^{15}$  ions /  $\text{cm}^2$  a été réalisée. Les figures II.20. et II.21. montrent deux de ces spectres, l'un après irradiation par  $2 \cdot 10^{12}$  et l'autre après  $5 \cdot 10^{13}$  ions /  $\text{cm}^2$ . Le spectre pris (non représenté) après bombardement par  $10^{14}$  ions /  $\text{cm}^2$  ne donne plus que des pics très faibles et impossibles à intégrer. On voit donc que l'intensité des masses élevées, issues de la désorption du polystyrène, diminue lorsque la dose augmente. Un shift vers la gauche, c'est-à-dire les masses plus faibles, est visible. En même temps, l'intensité des pics organiques de masse faible ( $M^+ = 39, 41, 43, 91 \text{ D}$ ) augmente. La désorption s'arrête aux dépens de la fragmentation. On sait qu'une couche atomique est constituée de  $10^{15}$  atomes par  $\text{cm}^2$  environ, un spectre acquis après bombardement de  $10^{15}$  ions /  $\text{cm}^2$  montre donc une surface où pour 1 atome de surface il y a 1 ion incident. Toute information moléculaire a donc forcément dû disparaître. Des intervalles plus courts entre les acquisitions montrent que la

limite de détection et d'intégration (nécessaire pour le calcul d'une masse moléculaire moyenne en cas de polymères) pour des grandes molécules est atteinte pour une dose de  $7 \cdot 10^{13}$  ions /  $\text{cm}^2$ , équivalente à 7 ions incidents pour 100 atomes présents à la surface.

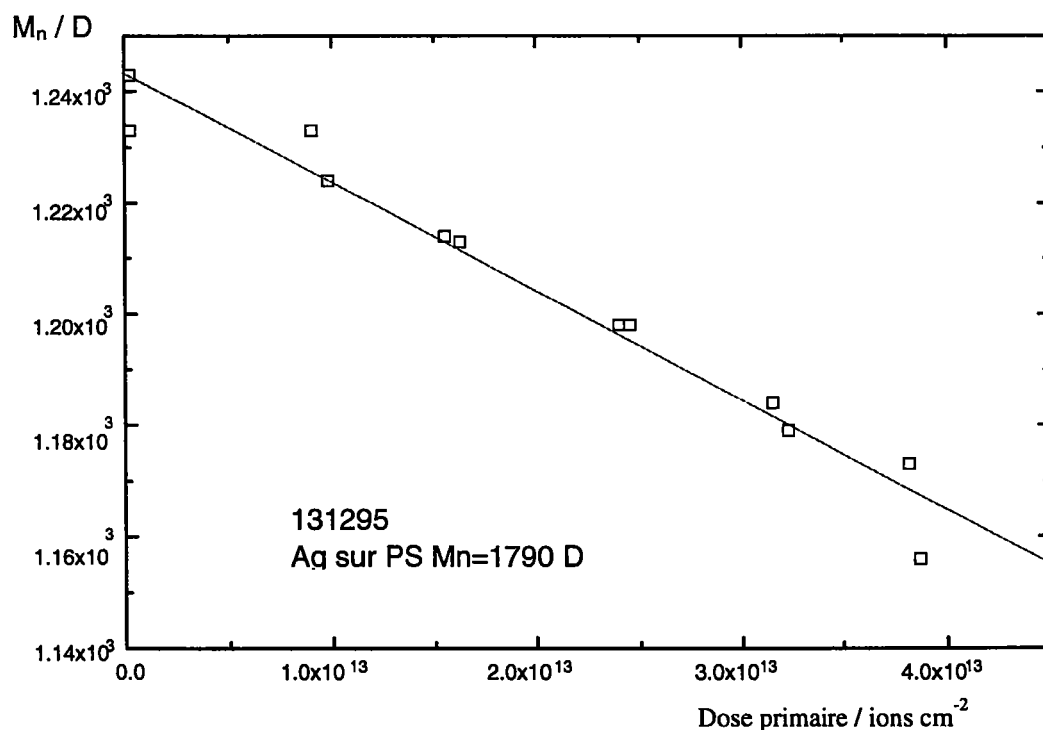


**Figure II.20.** Monocouche de polystyrène ( $M_n=3250$  D) sur substrat d'argent préparé par traitement  $\text{HNO}_3$  après prébombardement par  $2 \cdot 10^{12}$  ions  $\text{Ar}^+ / \text{cm}^2$ .



**Figure II.21.** Monocouche de polystyrène ( $M_n=3250$  D) sur substrat d'argent préparé par traitement  $\text{HNO}_3$  après prébombardement par  $5 \cdot 10^{13}$  ions  $\text{Ar}^+ / \text{cm}^2$ .

Cette expérience montre que le facteur limitant la détermination de masses moléculaires par ToF-SIMS est la quantité de substance déposée sur le substrat (et désorbée lors de la cascade de décélération suivant l'impact ionique). Lorsqu'on augmente cette quantité déposée, les conditions de monocouche ne sont plus respectées et des problèmes de charge apparaissent. Cependant, comme nous l'avons montré dans le chapitre II.7, on peut utiliser la préparation inverse, qui consiste en une couche organique plus épaisse, comportant davantage de produit, et métallisée par une fine couche d'argent. C'est par cette préparation que l'évolution d'une couche de polystyrène de masse moléculaire  $M_n=1790$  D a pu être suivie pour la première fois pendant le bombardement par des doses croissantes d'ions  $Ar^+$ .

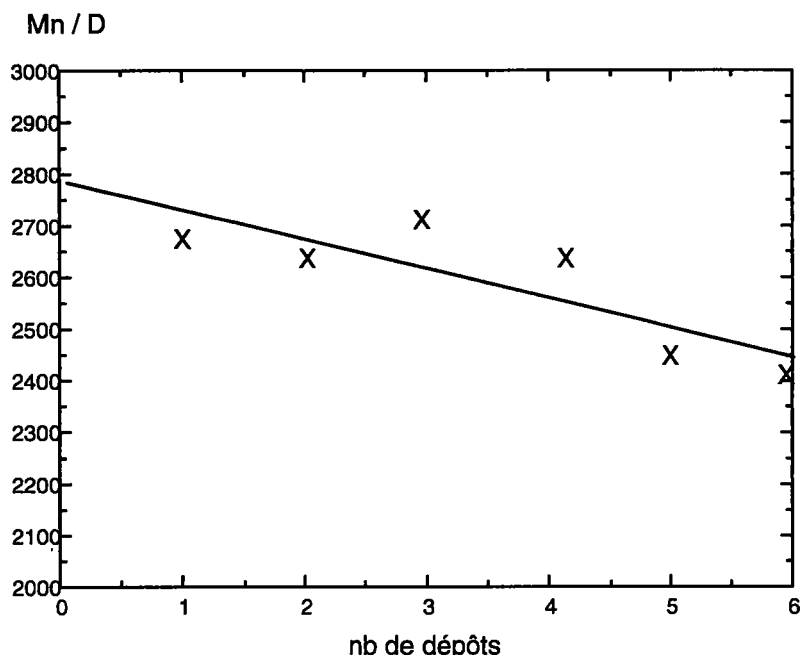


**Figure II.22.** Evolution de la masse moléculaire de polystyrène ( $M_n$  initiale = 1790 D) déposé comme monocouche sur argent en fonction de la dose d'ions  $Ar^+$  primaires.

Le graphique II.22. montre la baisse de  $M_n$ , calculée après intégration des pics  $[M+Ag]^+$  en fonction de la dose d'ions  $Ar^+$  située entre  $10^{13}$  et  $5 \cdot 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> ainsi que l'extrapolation vers la dose 0, donnant la valeur théorique de  $M_n=1244$  D. La pente de la droite est de  $-1.98 \cdot 10^{-12}$  D·cm<sup>2</sup> / ion incident. Les masses moléculaires obtenues, bien que reproductibles pendant toute l'expérience, sont cependant bien inférieures (de 30%) à la valeur trouvée par GPC. Comme les atomes d'argent déposés sur le polystyrène sont des atomes lents, un raccourcissement des chaînes dû au bombardement d'argent peut être exclu. Il faudra suivre l'évolution de la masse moléculaire en fonction de l'épaisseur du dépôt métallique pour trouver éventuellement la cause de cette baisse de masse moléculaire.

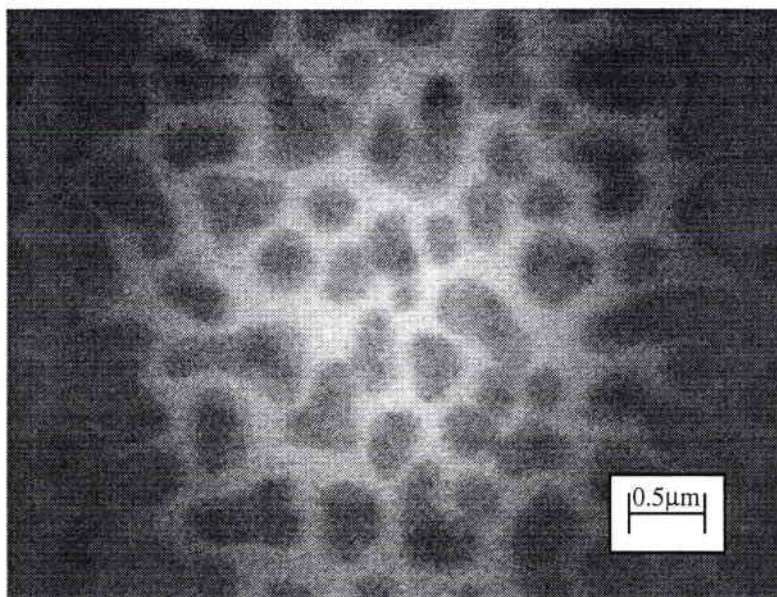
## II.12. Influence du dépôt métallique sur $M_n$

Une multicouche de polystyrène de masse moléculaire moyenne  $M_n=3200$  D a été déposée sur un substrat métallique et soumise au système de dépôt métallique par évaporation situé dans la chambre de préparation de la machine ToF-SIMS. Ainsi, les dépôts d'argent effectués ont pu être suivis par SIMS sans mise à l'air préalable de l'échantillon. La figure II.23. montre l'évolution de  $M_n$  en fonction du nombre de dépôts d'argent. Pendant les premiers dépôts, aucune baisse de masse n'est mesurée et les 4 premiers points de la courbe donnent une masse assez constante. Ce n'est qu'après le 5e dépôt qu'une baisse significative ( $\Delta M_n=200$  D) est signalée. Une expérience similaire, effectuée sur des échantillons de polystyrène de masse moléculaire moyenne  $M_n =1010$  D (monocouche sur Ag et supra-monocouche) ne donne pas de baisse significative pendant les 6 premiers dépôts, de même intensité. Des images TEM (figure II.24.) ont montré que la



**Figure II.23. Evolution de la masse moléculaire moyenne du polystyrène (GPC:  $M_n=3200$  D) en fonction du nombre de dépôts d'argent par évaporation.**

croissance de la couche métallique ne se fait pas de façon homogène, mais par îlots isolés qui s'agrandissent et qui se touchent après évaporation d'une certaine quantité d'argent. Cette baisse de masse moléculaire peut être associée avec l'instant où l'espace entre les îlots d'argent devient trop petit pour que les plus longues parmi les chaînes macromoléculaires puissent se trouver librement à la surface; elles sont partiellement ou entièrement recouvertes par de l'argent.



**Figure II.24.** Image TEM réalisée en transmission sur un film Mylar™ (épaisseur  $0.6\mu\text{m}$ ) après dépôt d'argent. Les îlots d'argent sont bien visibles, la croissance de la couche métallique se fait donc de manière hétérogène.

Le dépôt d'argent permet donc de déterminer la nature et même la masse moléculaire moyenne, à quelques pour-cent près, de couches polymères épaisses (et isolantes), ce qui n'est pas possible autrement; cependant l'épaisseur du dépôt doit rester faible, afin de ne pas influencer la masse moléculaire à mesurer. Des travaux ultérieurs, ayant recours à une balance à quartz qui permet de suivre l'épaisseur du dépôt, devront confirmer ces résultats et éclaircir le problème de la baisse de masse moléculaire.

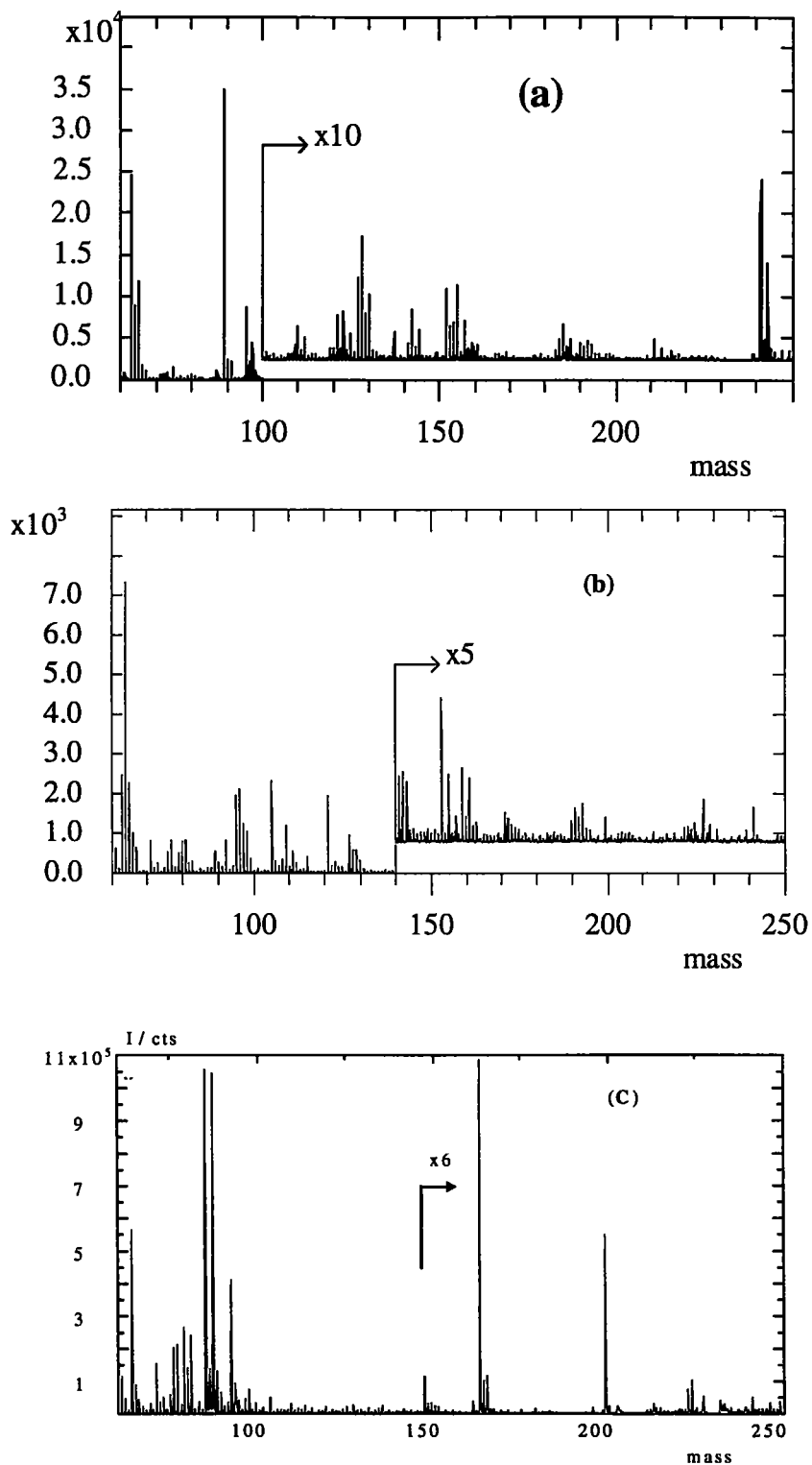
## II.13. Etude des monocouches auto-organisées (self-assembly) par ToF-SIMS

Des monocouches de composés organiques contenant du soufre (thiols RSH et xanthates  $\text{ROCS}_2\text{Na}^+$ ) ont été déposées sur des substrats d'or, d'argent et de cuivre par la technique Self-Assembly, afin d'étudier l'interface entre la monocouche et le métal. Ces molécules sont liées chimiquement à la surface métallique (liaison ionique ou covalente), alors que le reste des monocouches préparées dans ce travail sont liées par physisorption (liaison de type Van der Waals). Les métaux utilisés montrent la plus grande adsorption de molécules soufrées à cause de leur affinité vers le soufre<sup>1</sup>. Des travaux semblables avaient déjà réalisés par Hagenhoff [3], dans le but de comparer des couches ultraminces obtenues par la méthode Self-Assembly à des couches préparées selon la technique Langmuir-Blodgett. La comparaison chimisorption - physisorption n'avait cependant pas été abordée.

Les xanthates sont mis en solution (0.1mg/ml) dans une solution tampon à pH 9; les thiols sont dissous à la même concentration dans de l'éthanol. Les substrats métalliques sont plongés dans la solution pendant 10 secondes et ensuite rincées par du solvant pur. La figure II.25. montre les spectres fingerprint pour le n-butanethiol, l'éthylxanthate de sodium et l'amyloxanthate de sodium, déposés sur du cuivre. Toutes les 3 molécules génèrent des ions secondaires communs correspondant à  $\text{S}^-$  (32 D),  $\text{S}_2^-$  (64 D),  $\text{Cu}^-$  (63 et 65 D),  $\text{CuS}^-$  (95 D) et  $\text{Cu}_2\text{S}^-$  (128 D).

---

<sup>1</sup> Remarque : Des monocouches préparées par voie SA ne sont parfaites que si les molécules ont le temps de s'auto-organiser pendant la chimisorption (temps de séjour dans le bain > 1h) [25]. D'autre part, une auto-organisation ne se fait que pour des molécules de longue chaîne hydrocarbonée ( $n > 8$ ) [26]. Comme cependant pour étudier l'interface dépôt-substrat par ToF-SIMS, il ne nous fallait des couches ni complètes ni parfaitement organisées, il ne nous a pas fallu remplir ces conditions strictes.



**Figure II.25. Spectres ToF-SIMS négatifs de monocouches SA de (a) n-butane-1-thiol, (b) éthylxanthate de sodium et (c) amyloxanthate de sodium sur substrat de cuivre.**



Les fragments majeurs spécifiques pour chaque molécule distincte sont repris dans le tableau II.10.

Molécule	m/e / D	structure chimique
n-butanethiol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	89 152 241	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{S}^- \equiv \text{R}_1\text{S}^-$ $[\text{R}_1\text{S}-\text{Cu}]^-$ $[(\text{R}_1\text{S})_2-\text{Cu}]^-$
Ethylxanthate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}_2^- \text{Na}^+$	92 121 153 184 305	$[\text{OCS}_2]^-$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCS}_2^- \equiv \text{R}_2\text{OCS}_2^-$ $\text{R}_2\text{S}_2^-$ $[\text{R}_2-\text{Cu}]^-$ (faible) $[(\text{R}_2\text{S})_2-\text{Cu}]^-$ (non montré)
Amylxanthate $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OCS}_2^- \text{Na}^+$	85 87 92 163 226	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}^- \equiv \text{R}_3\text{OCS}_2^-$ $[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}]^-$ $[\text{OCS}_2]^-$ $\text{R}_3\text{OCS}_2^-$ $[\text{R}_3-\text{Cu}]^-$ (faible)
pics communs	63/65 64 95 126-130 155	$\text{Cu}^-$ $\text{S}^-$ $\text{CuS}^-$ $\text{Cu}_2^-$ $[\text{CuCOS}_2]^-$

**Tableau II.10. Ions secondaires négatifs des molécules organiques sulfurées déposées par la méthode Self-Assembly sur du cuivre.**

Dans la gamme de masses plus élevées, une identification des pics de fragmentation devient très difficile à cause de la superposition par des gros clusters inorganiques. Cependant, des fragments organiques lourds, de structure  $R_xM_y^-$ , R étant le reste organique de la molécule déposée et M étant le métal du substrat, ainsi que  $(R_xM_y+H, +2H)^-$  peuvent être détectées jusqu'à la masse  $m/e \cong 1000$  D. La figure II.26. montre les spectres ToF-SIMS négatifs pris sur de l'or (ne présentant pas de clusters larges à cause de son caractère monoisotopique) comportant une monocouche SA d'éthylxanthate, respectivement d'amyloxanthate.

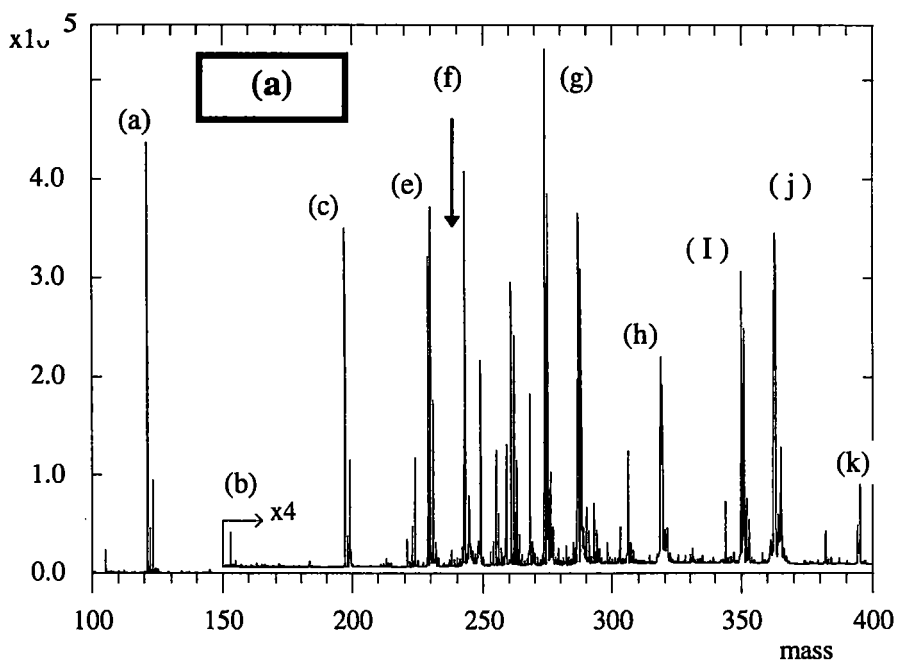
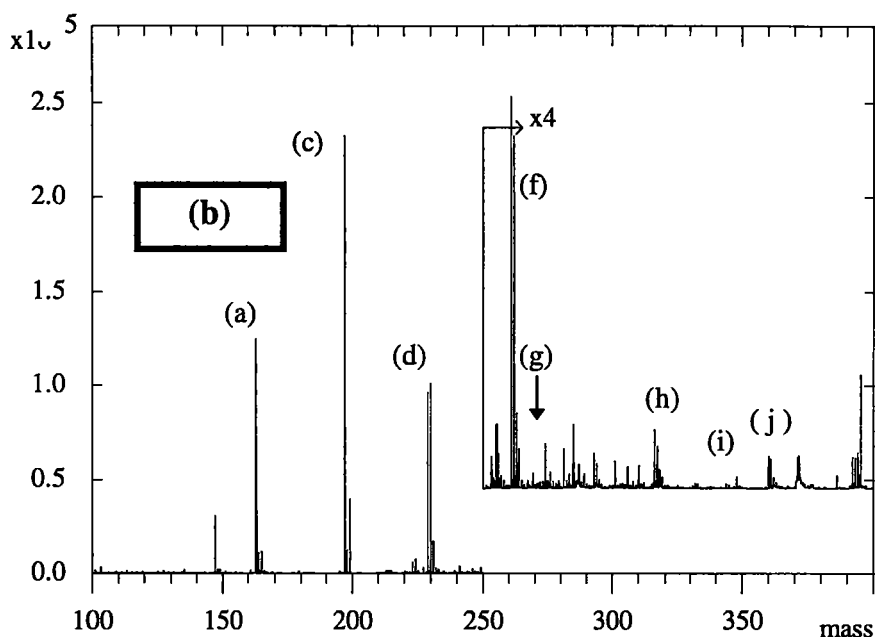


Figure II.26.a. Spectre ToF-SIMS négatif de monocouches d'éthylxanthate de sodium sur de l'or.



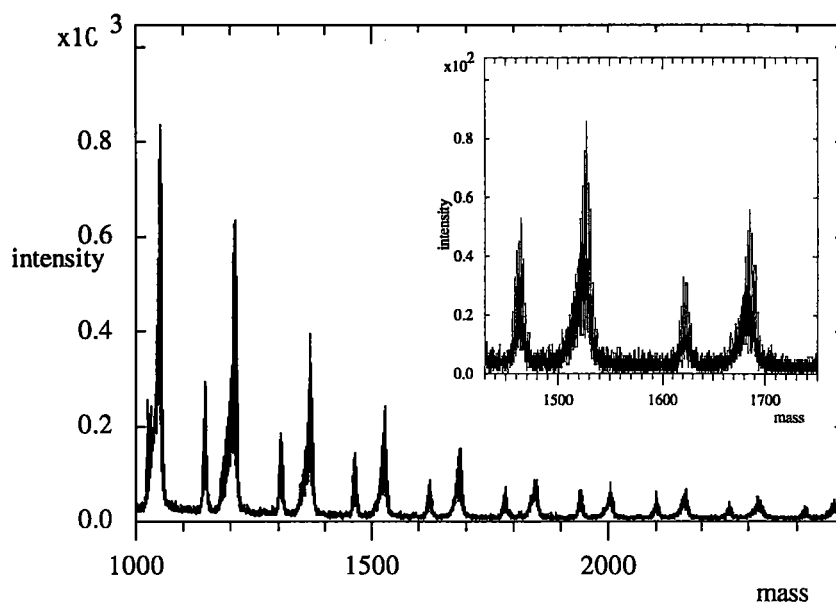
**Figure II.26.b.** Spectre ToF-SIMS négatif de monocouches d'amyloxanthate de sodium sur de l'or.

Les pics provenant de l'interface immédiate monocouche-substrat sont énumérés dans le tableau II.11. Les pics de fragments organométalliques de ce tableau sont clairement identifiables et assez intenses, comparés aux pics  $[M+Ag]^+$  des polymères massifs. De même, une grande multitude de pics provenant d'une recombinaison à l'interface apparaissent. La force de la liaison à l'interface a donc une influence sur la structure et l'intensité des spectres, surtout dans la région fingerprint. Les spectres se révèlent conformes aux résultats obtenus par Hagenhoff [3] sur les composés soufrés.

Pic	Structure (xanthate $\equiv$ ROCS <sub>2</sub> )
a	ROCS <sub>2</sub> <sup>-</sup>
b	ROCS <sub>3</sub> <sup>-</sup>
c	Au <sup>-</sup>
d	AuS <sup>-</sup>
e	ROAuH <sup>-</sup>
f	AuS <sub>2</sub> <sup>-</sup>
g	ROSAu <sup>-</sup>
h	ROCS <sub>2</sub> Au <sup>-</sup>
i	RCOS <sub>2</sub> AuS <sup>-</sup>
j	ROCS <sub>2</sub> AuCS <sup>-</sup>
k	Au <sub>2</sub> <sup>-</sup>

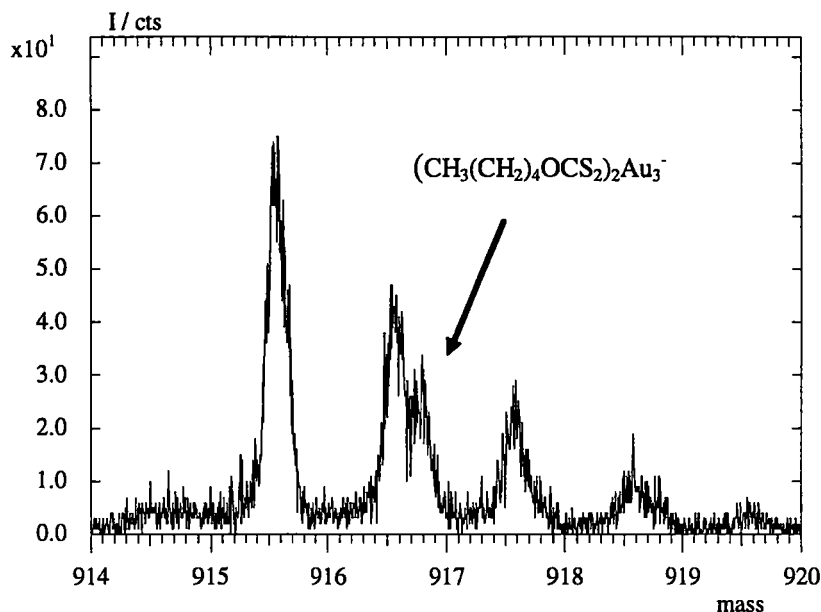
**Tableau II.11. Fragments organométalliques correspondant aux pics des spectres sur la figure II.26.**

Un autre phénomène spectaculaire apparaît dans la gamme des masses élevées: des lourds clusters inorganiques de type  $M_xS_y^-$  apparaissent entre  $m/e=500$  D et  $m/e=3000$  D, sur les 3 substrats cités. La figure II.27. montre ces clusters sur le cuivre, de structure  $(CuS + nCu_2S)^-$  et séparés par un intervalle fixe de 158-160 D, correspondant à  $Cu_2S$ .



**Figure II.27. Spectre ToF-SIMS négatif montrant les clusters inorganiques  $\text{Cu}_x\text{S}_y^-$  provenant de l'interface cuivre-éthylxanthate.**

Evidemment, dans ces conditions, une détection de pics organiques nettement moins intenses et superposés par ce spectre inorganique s'avère difficile. Néanmoins, des clusters organométalliques de type  $\text{R}_x\text{M}_y\text{S}_z^-$  ou  $\text{R}_x\text{M}_y\text{S}_z\text{H}_a^-$ , comprenant 1 ou 2 atomes de soufre, ont aussi pu être trouvés. Le fragment le plus lourd à avoir été détecté et clairement identifié a la formule  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OCS}_2)_2\text{Au}_3^-$  et la masse  $m/e = 916.94 \text{ D}$  (fig. II.28). Il est superposé par le cluster inorganique  $\text{Au}_4\text{S}_4^-$ .



**Figure II.28.** Spectre ToF-SIMS négatif montrant le fragment  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OCS}_2)_2\text{Au}_3^-$  ayant la masse élevée  $m/e = 916.94$  D, superposé par le cluster  $\text{Au}_4\text{S}_4^-$ .

Les clusters inorganiques  $\text{M}_x\text{S}_y^-$  apparaissent uniquement dans le cas de monocouches organiques soufrées: l'analyse de sulfures cristallins, tel  $\text{Na}_2\text{S}$  n'a pas donné de pics de haute masse. Il semble que le dépôt homogène d'une monocouche de molécules comportant du soufre par la méthode Self-Assembly soit nécessaire à la création de ces fragments lourds. Ces clusters sont donc caractéristiques de la structure de l'interface entre la monocouche organique et le substrat métallique. Le soufre est ainsi fortement lié au cuivre et influence de cette manière l'orientation de la couche organique sur le substrat. Les spectres ToF-SIMS confirment donc des résultats antérieurs par spectroscopie infrarouge à réflexion externe qui proposent le modèle de surface [27] pour monocouches SA présenté sur la figure II.29. D'après ce modèle, une monocouche de xanthates orientée de façon que les 2 atomes de soufre soient fortement liés au cuivre.

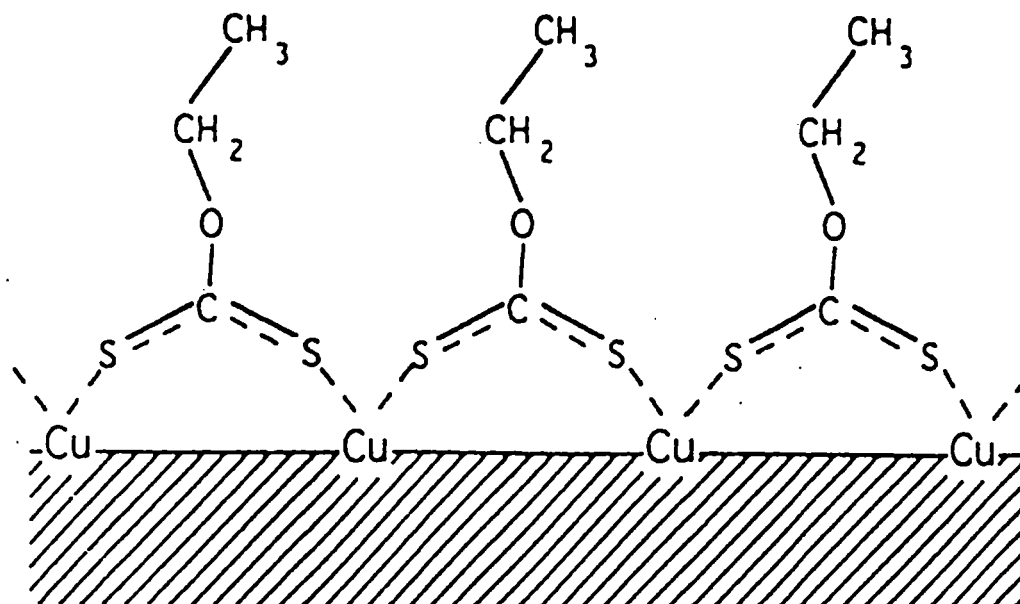


Figure II.29. Modèle de surface proposé pour une monocouche SA de xanthate sur du cuivre [27].

## II.14. Conclusion

On peut conclure que l'ionisation par SIMS des substances déposées comme monocouches varie non seulement en fonction de la molécule déposée, mais aussi de la polarité: ainsi, un hydrocarbure saturé donne  $(M-2H)^+$  comme principal (mais pas unique) ion moléculaire en régime positif, et  $(M-3H)^-$  en régime négatif. C'est en fait la stabilité du cation ou de l'anion donné qui détermine l'intensité de son pic de masse suivant les 2 polarités. La théorie de l'ion précurseur est donc renforcée par ces résultats.

Jusque maintenant, seulement des ions cationisés par le substrat métallique avaient été détectés. Nous avons pu démontrer qu'en présence d'une couche très faible (de

l'ordre de la monocouche) et homogène, des ions  $[M+AgS]^-$  pouvaient être créés et observés en SIMS.

En ce qui concerne la liaison organométallique dans les clusters  $[M+métal]^+$ , tout laisse croire qu'il s'agit d'une interaction du type transfert de charge entre les orbitales d du métal et les orbitales  $\pi$  de la double liaison C=C créée lors de la désorption. Cependant, la nature du complexe saturé  $[M+Ag]^+$  reste inconnue. L'analyse du polystyrène montre que le mécanisme de formation de  $[M+Ag]^+$  est le même quelle que soit la taille de la molécule organique ou polymère. Ces expériences montrent aussi que l'analyse par ToF-SIMS constitue un excellent moyen de déterminer des distributions de masses moléculaires inférieures à 10 000 D.

La comparaison des substrats utilisés montre que l'argent donne largement les meilleurs résultats lors de l'analyse de monocouches, suivi de l'or. Plusieurs paramètres sont responsables de cette hiérarchie: le rendement de pulvérisation, lié à une conductivité thermique élevée et une liaison métallique faible. Les spectres de monocouches organiques sur du cuivre, de très faible intensité, et qui devraient aussi sortir intensément d'après ces paramètres, restent inexplicables.

La préparation du substrat d'argent par traitement à l'acide nitrique est préférable: celui-ci donne des spectres plus intenses que les substrats obtenus par dépôt sous plasma ou par polissage de plaques métalliques. Comme aucune différence chimique importante n'est trouvée, le pouvoir mouillant supérieur lors du dépôt de la solution organique et la surface accrue de l'échantillon préparé par « etching » doivent faire la différence entre bon et mauvais substrat.

Le meilleur solvant pour le rinçage des substrats d'argent lors de la préparation par  $HNO_3$  et le méthanol: il ne donne que de très faibles clusters de contamination sur les spectres ToF-SIMS de haute masse, indiquant une impossibilité de recombinaison ou de repolymérisation à la surface.



Les spectres de monocouche sont d'intensité maximale pour une quantité déposée de 2  $\mu\text{l}$  d'une solution à 0.1 mg / ml de la molécule à analyser, indiquant que cette quantité donne une vraie monocouche.

La limite de détection de la technique ToF-SIMS varie en fonction de l'échantillon. Des molécules ayant une liaison polaire, comprenant un ion préformé, comme la cocaïne, peuvent être détectées jusqu'à une quantité déposée de quelques fg, alors que pour des molécules moins fonctionnalisées, la quantité minimale détectable peut être beaucoup plus élevée. En général, le pic  $(M \pm xH)^+$  est plus sensible que  $[M+Ag]^+$ .

La métallisation par l'argent de couches organiques sur un substrat, essayée pour la première fois lors de cette étude, ne donne des résultats que dans le cas d'une couche épaisse et isolante, le pic  $Ag_3^+$  étant le plus représentatif de la couche métallique croissante. Une couche métallique trop épaisse a une influence négative sur la masse moléculaire moyenne de la substance organique déposée en empêchant, par recouvrement, sa désorption complète lors de l'impact ionique, de même qu'une dose primaire supérieure à la limite statique ( $1-5 \cdot 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>). Grâce à la métallisation de couches organiques épaisses, la baisse de la masse moléculaire moyenne a pu être suivie pour la première fois par ToF-SIMS.

Les spectres les plus intenses et les plus riches en informations sont donnés par les monocouches Self-Assembly. On y détecte une liaison très intense entre substrat et monocouche, par la présence d'ions organométalliques de type  $[RS+métal]^-$ , ainsi que des clusters inorganiques  $Mét_xS_y^-$  de masse élevée.

## Références

- [1] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, D. Greifendorf, A. Benninghoven, *Anal. Chem.* 57, 2384 (1985).
- [2] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, D. Van Leyen D., A. Benninghoven, *Macromol.* 20, 407 (1987).
- [3] B. Hagenhoff, *Sekundärionenmassenspektrometrie an molekularen Oberflächenstrukturen*, Deutscher Universitätsverlag GmbH, Wiesbaden 1994.
- [4] Biemond, *SIMS VIII Proceedings*, 811 (1992).
- [5] Hook, M.B. Gardella, *J. Vac. Sci. Technol.* A7, 1795 (1989).
- [6] Cornelio, M.B. Gardella, *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 2283 (1990).
- [7] J.A. Cornelio-Clark, M.B. Gardella, *Langmuir* 7, 2279 (1991).
- [8] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chimie der Elemente*, 1.ed. Verlag Chemie, Weinheim 1988, p.1537.
- [9] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 2. ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1970, p.720.
- [10] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart 1988, p.308..
- [11] F. Saldi, Y. Marie, Y. Gao, C. Simon, H.N. Migeon, D. Bégin, J.F. Marêché, *Europ. Mass Spectrom.* 1 (1995), 487.
- [12] R.S. Brown, D.A. Weil, C.L. Wilkins, *Macromolecules* 19, 1255 (1986).
- [13] A. Benninghoven, *J. Vac. Sci. Technol.* A3, 451 (1985).
- [14] M.C. Burrell, Q.S. Bhatia, J.J. Chera, R.J. Michael, *J. Vac. Sci. Technol* A8(3), 2300 (1990).
- [15] B. Vollmert, *Grundriss der Makromolekularen Chemie*, E. Vollmert, Karlsruhe 1988.
- [16] I.V. Bletsos, D.M. Hercules, D. van Leyen, B. Hagenhoff, E. Niehuis, A. Benninghoven, *Anal. Chem.* 63, 1953 (1991).

- [17] D. van Leyen, B. Hagenhoff, E. Niehuis, A. Benninghoven, I.V. Bletsos, D.M. Hercules, *J. Vac. Sci. Technol.* A7(3), 1790 (1989).
- [18] E. Niehuis, *SIMS VI Proceedings*, 591 (1988).
- [19] Biemond, *SIMS VIII Proceedings*, 811 (1992).
- [20] W. Lange, D. Holtkamp, M. Jirikowsky, A. Benninghoven, *Ion Formation from Organic Solids*, Springer Series in Chem. Phys. Springer Verlag, Berlin 1983, p.124.
- [21] M. Junack, Ph.D. thesis, Universität Münster 1985.
- [22] *Römpp Chemielexikon*, ed. J. Falbe, M. Regitz, Thieme, Stuttgart, 1995, p.1130.
- [23] B. Hagenhoff, H.-U. Siegmund, A. Benninghoven, *SIMS VIII Proceedings*, (1991), 751.
- [24] D.C. Muddiman, A.I. Gusev, L.B. Martin, D.M. Hercules, *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 103 (1996).
- [25] B. Hagenhoff, A. Benninghoven A., J. Spinke, M. Liley, W. Knoll, *Langmuir* **9** (1993), 1622.
- [26] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 11, 321 (1989).
- [27] J.A. Mielczarski, *J. Phys. Chem.* 97, 2649 (1993).

# Chapitre III

## Caractérisation des polymères massifs

### III.1. Introduction

La caractérisation de polymères par SIMS statique n'a été maîtrisée qu'au milieu des années 80, après que plusieurs problèmes majeurs spécifiques à la technique aient été résolus [1]. Il fallait d'abord établir une relation entre les spectres SIMS et la composition chimique de la surface.

Sur base de gaz adsorbés sur une surface métallique, on a pu démontrer que la structure de la molécule adsorbée pouvait être déterminée par SIMS [2]. En passant de molécules simples adsorbées (ex. CO) à des substances de plus en plus complexes (p.ex. les hydrocarbures), une relation entre la structure organique et le spectre de fragmentation a été créée, et l'on a pu passer à l'étape suivante: l'analyse de couches organiques plus épaisses, et, plus précisément, les polymères massifs. Cet objectif rendait nécessaire la résolution d'un autre problème: la compensation de charge sur l'échantillon polymère, isolant.

Celui-ci était bombardé par des ions (positifs dans la plupart des instruments), le potentiel de surface augmentait à cause de l'apparition d'une charge positive et de l'émission d'électrons secondaires. Le potentiel pouvait rapidement monter de plusieurs centaines d'eV en quelques minutes, de manière que l'énergie cinétique des ions positifs émis tombait bien en-dessous du domaine d'acceptation de l'analyseur. Il en résultait une perte totale du signal SIMS. Deux solutions étaient possibles: d'un côté, une post-neutralisation de l'échantillon par un faisceau d'électrons lents, donc

quasiment non-destructifs, qui étaient attirés vers la région de charge positive et qui remettaient le potentiel à zéro. Ceci marchait très bien en régime positif, mais pour détecter des ions négatifs, il fallait instaurer un potentiel négatif afin d'extraire des anions de l'échantillon. Pour cela, un flux beaucoup plus important d'électrons était nécessaire. D'autre part, on pouvait accélérer les ions primaires positifs et les neutraliser ensuite par échange de charge avec des atomes se trouvant dans une chambre où le faisceau passait [3]. Ces atomes bombardaient ensuite l'échantillon sans trop le charger. La méthode ainsi développée fut appelée FAB (Fast Atom Bombardment). Elle ne s'est cependant pas développée aussi bien que la méthode SIMS à post-neutralisation de l'échantillon, car elle ne résout pas le problème de charge lié à l'émission d'électrons secondaires.

Ensuite, il fallait trouver les conditions statiques et déterminer la dose primaire maximale tolérée sans qu'il y ait détérioration de l'échantillon. Ce problème, déjà cité dans le chapitre I.3.2., a été résolu par les travaux de Briggs et Hearn [4] qui donnaient une limite statique de l'ordre de  $10^{13}$  ions /  $\text{cm}^2$  pour une surface organique, n'entraînant pas la création de nouvelles espèces de fragments secondaires provenant de l'irradiation ionique.

Simultanément, le développement des spectromètres à temps de vol permettait l'obtention d'une transmission et une sensibilité accrues. Ainsi, l'analyse de substances organiques et polymères subissait une poussée énorme, car l'acquisition de spectres était désormais possible avec des doses primaires beaucoup plus faibles ( $10^9$  à  $10^{12}$  ions /  $\text{cm}^2$ ). Il fallait noter aussi une gamme de masses accessible beaucoup plus large: alors que l'analyseur de type quadropole est limité à une gamme de masse de l'ordre de 1000 D et une résolution de 1000 environ, les spectromètres à temps de vol peuvent détecter des masses de 10 000 D, recouvrant ainsi 99% des sujets analytiques, sans être théoriquement limités dans la gamme de masse, avec une résolution pouvant atteindre 10 000. Rien n'obstruait plus l'extension de l'analyse SIMS aux surfaces de polymères massifs.

### III.2. Spectres de masse classiques: fragmentation, région fingerprint.

La figure III.1. montre les spectres ToF-SIMS du PET massif en régime positif. Le spectre positif se compose de plusieurs groupes de pics, appelés communément clusters, comme toutes les masses d'un cluster proviennent d'une même longueur de chaîne: ainsi le premier cluster du spectre positif contient les masses  $m/e = 12, 13, 14$  et  $15$  D, représentant les ions  $C^+$ ,  $CH^+$ ,  $CH_2^+$  et  $CH_3^+$ . Les clusters suivant se composent des fragments  $(C_2H_{2n+1-x})^+$ ,  $x$  étant pair pour les pics les plus intenses. L'élimination de  $H_2$  pendant l'excitation est donc prédominante, et les ions résultant de

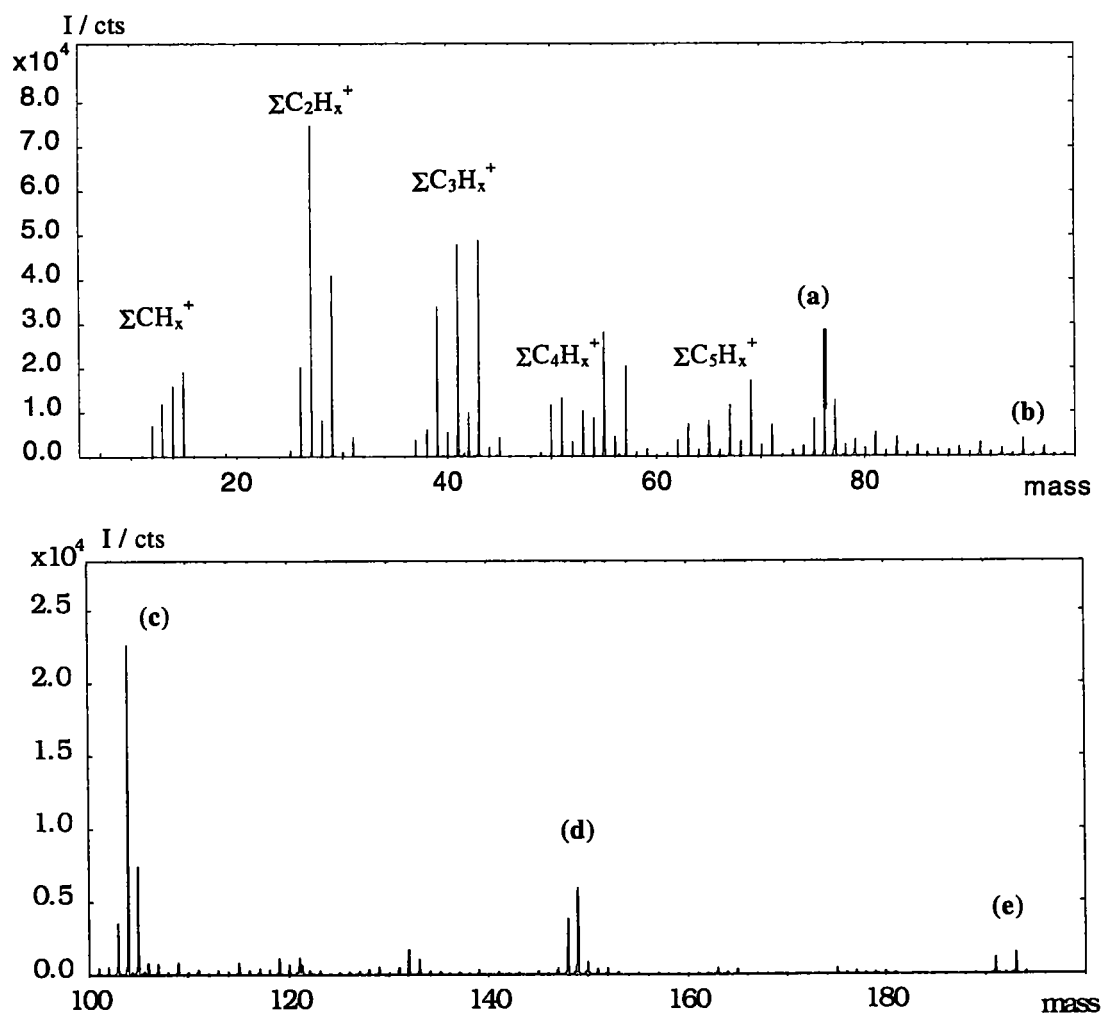


Figure III. 1. Spectre ToF-SIMS positif du PET massif.

celle-ci sont les plus stables. Ces clusters de basse masse ne sont pas très caractéristiques pour un polymère donné, ils peuvent provenir également de la fragmentation de molécules issues d'une contamination et physisorbées à la surface. Cependant, certaines masses semblent dominer le spectre de fragmentation, et ceci jusqu'à une masse de 300 D environ. Ces pics sont pour le PET (en régime positif) [5]:

- (a)  $m/e = 76/77$  D, correspondant à  $C_6H_4^+ / C_6H_5^+$ ,
- (b)  $m/e = 91$  D, "  $C_7H_7^+$ , et provenant d'un réarrangement autour du cycle aromatique
- (c)  $m/e = 104/105$  D, "  $C_6H_4CO^+ / C_6H_5CO^+$ ,
- (d)  $m/e = 149$  D, "  $HOCC_6H_4CO^+$ ,
- (e)  $m/e = 191/193$  D, "  $OOCC_6H_4COOCH_2CH_2^+ / OOCC_6H_4COOCH=CH^+$ ,  
c'est-à-dire l'unité de répétition monomère  $\pm H$ .

L'ensemble de ce pics caractéristiques pour un polymère donné est appelé région ou spectre fingerprint de ce polymère. En fait, tous ces ions, même ceux de masse plus élevée, peuvent être relatés à un endroit spécifique de fragmentation à l'intérieur de la chaîne polymère.

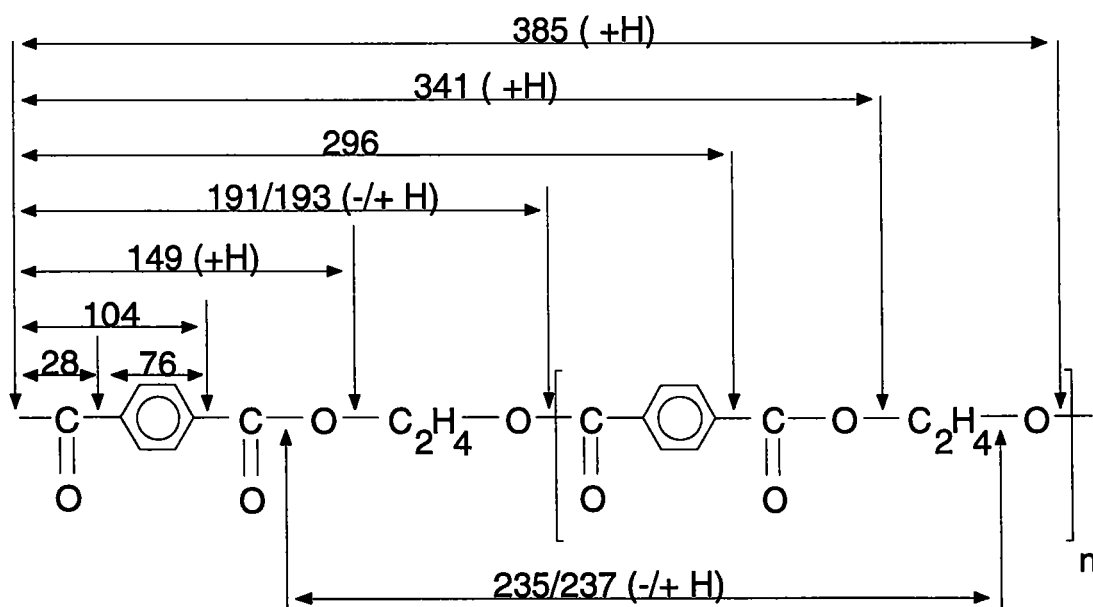


Figure III. 2. Schéma de fragmentation du PET donnant des pics positifs.

Cette région fingerprint existe aussi en régime négatif (figure III.3), même si les spectres y sont moins intenses: les pics caractéristiques y sont pour le PET:

- (a)  $m/e = 76$  D, correspondant à  $C_6H_4^-$ ;
- (b)  $m/e = 120/121$  D, “  $C_6H_4COO^- / C_6H_5COO^-$ ,
- (c)  $m/e = 165$  D, “  $HOCC_6H_4COO^-$ .
- (d)  $m/e = 191$  D, “  $C_2H_3OCC_6H_4COO^-$ , c'est-à-dire l'unité de répétition monomère - H.

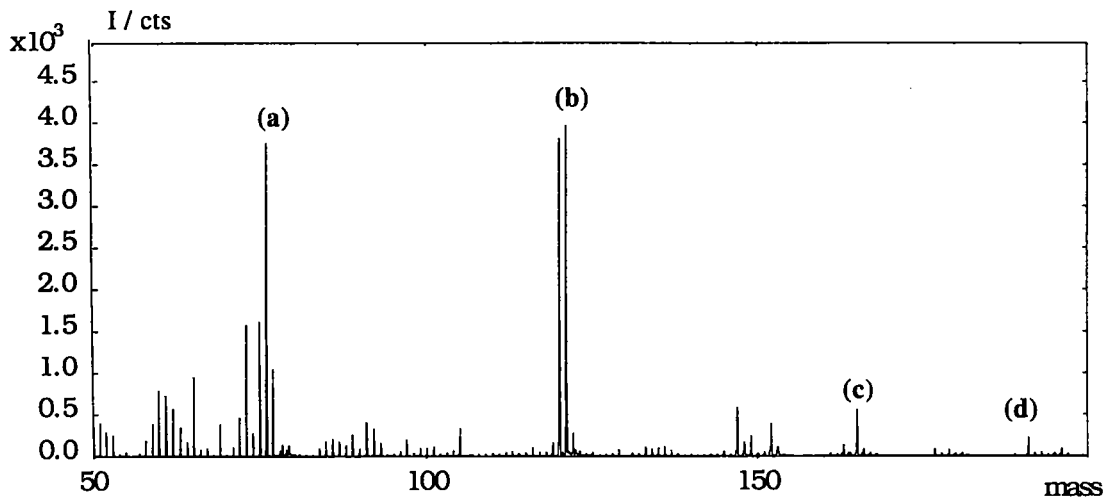


Figure III. 3. Spectre ToF-SIMS négatif du PET massif.

Les spectres fingerprint de polymères sont tellement spécifiques que lorsqu'on passe du PET au PEN, dont la composante aromatique est plus lourde de 50 D, on retrouve exactement le même spectre (en mode positif et en mode) négatif, seulement tous les pics sont déplacés de 50 D vers la droite.



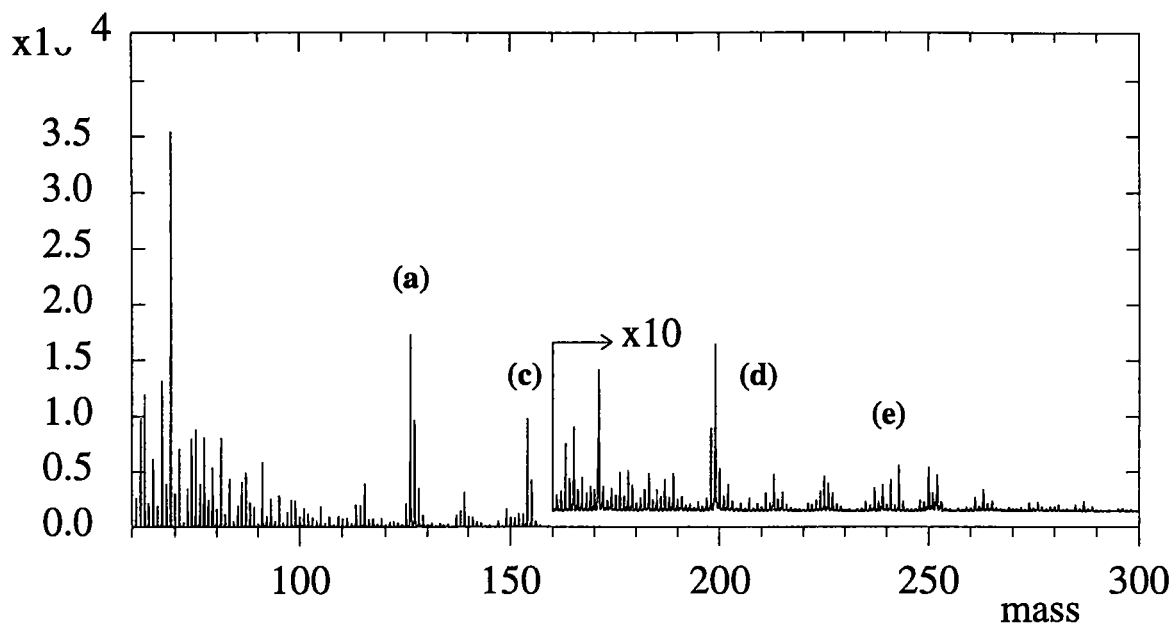


Figure III. 4. Spectre ToF-SIMS positif du PEN massif.

Le tableau suivant énumère les pics correspondants aux mêmes fragments des 2 polymères.

Polymère	PET	PEN	Structure	$\Delta m / D$
Masse / D				
76	x		$C_6H_4^+$	
126		x	$C_{10}H_6^+$	50
104	x		$C_6H_4CO^+$	
154		x	$C_{10}H_6CO^+$	50
149	x		$HOCC_6H_4CO^+$	
199		x	$HOCC_{10}H_6CO^+$	50
191/193	x		$OCC_6H_4COOCH_2CH_2^+$	
241/243		x	$OCC_{10}H_6COOCH_2CH_2^+$	50

Tableau III. 1. Pics provenant des spectres ToF-SIMS du PET et du PEN.

En conclusion, il faut dire que la SIMS statique est une technique analytique extrêmement compliquée du point de vue de l'instrumentation, mais elle est très sensible à l'état chimique de la surface: ainsi elle permet de lire, par le spectre fingerprint, la véritable carte d'identité d'un polymère et ainsi de détecter la moindre modification de structure.

### **III.3. Métallisation**

#### **III.3.1. Introduction**

La métallisation de polymères joue un rôle très important dans l'industrie: de nombreux produits, comme les bandes magnétiques audio/vidéo, ou les condensateurs, etc... résultent du dépôt d'une couche métallique sur un support polymère. L'interface métal-polymère a été étudiée en long et en large par XPS, cependant des investigations par SIMS se limitent à quelques exemples. Ces recherches se concentrent surtout sur des expériences de modifications de surfaces polymères par voie de plasma, où les changements de la surface polymère sont observés par SIMS, l'interaction avec le métal étant préférentiellement suivie par XPS [7, 8, 9], par des tests d'adhésion [10] ou par TEM [11, 12].

D'autre part, la métallisation de polymères a aussi été réalisée à des fins analytiques, en vue d'une analyse SIMS. Cette démarche semble logique dans la mesure où des couches polymères ultraminces déposées sur du métal ont permis une caractérisation précise du matériau déposé. Ces conditions idéales ont deux raisons: d'un côté, la création d'espèces cationisées, caractéristiques du polymère, par le substrat métallique est possible. D'autre part, aucun problème de charge n'apparaît, étant donné que la couche organique isolante est très mince, et le substrat métallique conducteur se trouve

quasiment à la surface, de façon qu'aucune charge ne se crée. Ainsi, nous avons métallisé les polymères massifs par SIMS dans les buts suivants:

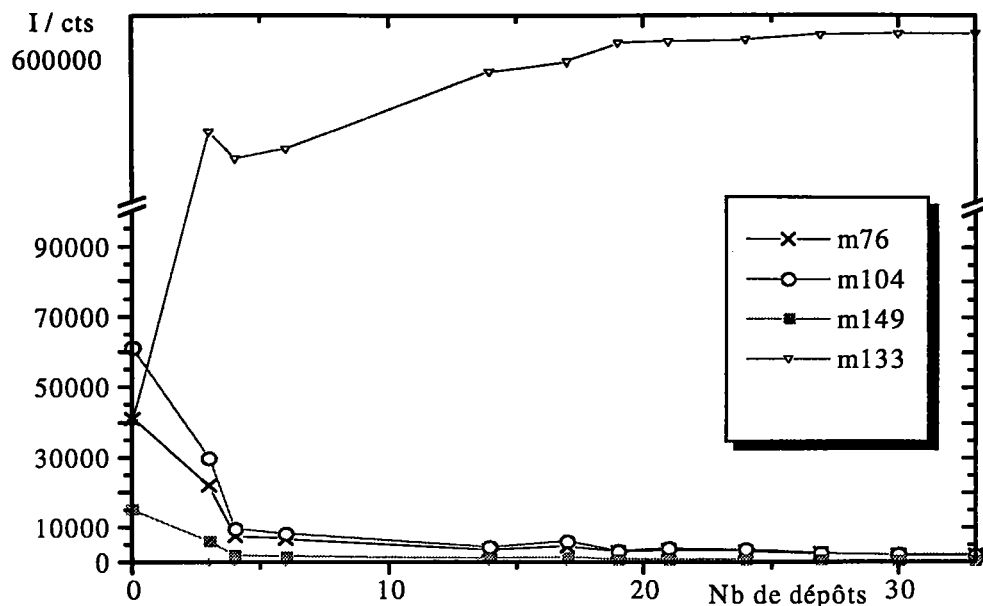
- produire des changements électroniques à la surface (surtout par dépôt de métaux) qui permettraient une fragmentation différente et éventuellement une exaltation de certains pics, menant ainsi à une sensibilité accrue de la méthode SIMS.
- créer des nouvelles espèces de fragments, cationisés et/ou anionisés par le métal déposé, et qui détailleraient davantage le spectre ToF-SIMS.
- analyser le phénomène de métallisation, détecter les sites d'attaque du métal déposé, les espèces et liaisons chimiques créées et compléter ainsi les résultats XPS, déjà très nombreux dans la littérature.

Les métaux déposés ont été:

- le césium, l'élément le plus électropositif et le plus susceptible de produire des réarrangements électroniques à la surface. Le césium est d'ailleurs largement utilisé en SIMS dynamique: lors de la quantification d'un élément M dans un échantillon, on suit l'évolution du pic  $MCs^+$ , moins sensible à l'effet de matrice que le pic  $M^+$  [13, 14].
- le lithium, aussi un alcalin assez électropositif;
- l'argent, largement utilisé comme substrat de monocouche et dont on connaît le pouvoir de cationiser des fragments et des molécules entières.

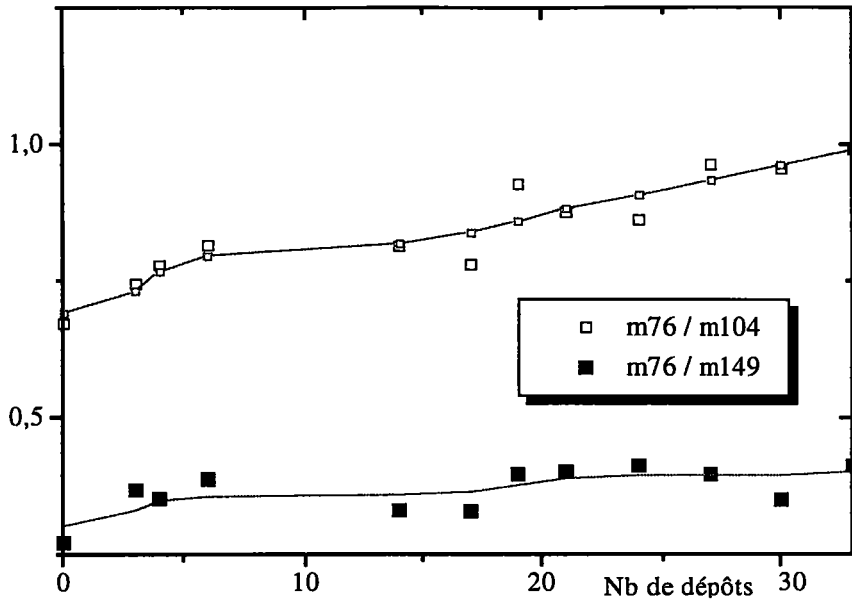
### III.3.2. Dépôts de Cs

Le césium a été déposé grâce à un «getter» de  $Cs_2CrO_4$  ( SAES Getters, Milan) installé dans la chambre de préparation du ToF-SIMS III et alimenté par une source de courant externe. Ce «getter» dégageant des atomes Cs a été utilisé à une intensité de courant de 3 à 4.5 A, selon l'état de vieillissement. Dans ces conditions, une série d'une trentaine d'évaporations entraînait un dépôt de Cs supérieur à 5 monocouches, étant donné que tout signal organique disparaissait. Deux échantillons polymères ont été métallisés simultanément : du PET massif ainsi que du PE massif. L'évolution des pics



**Figure III. 5. Evolution de pics positifs caractéristiques du PET en fonction du nombre de dépôts de Cs.**

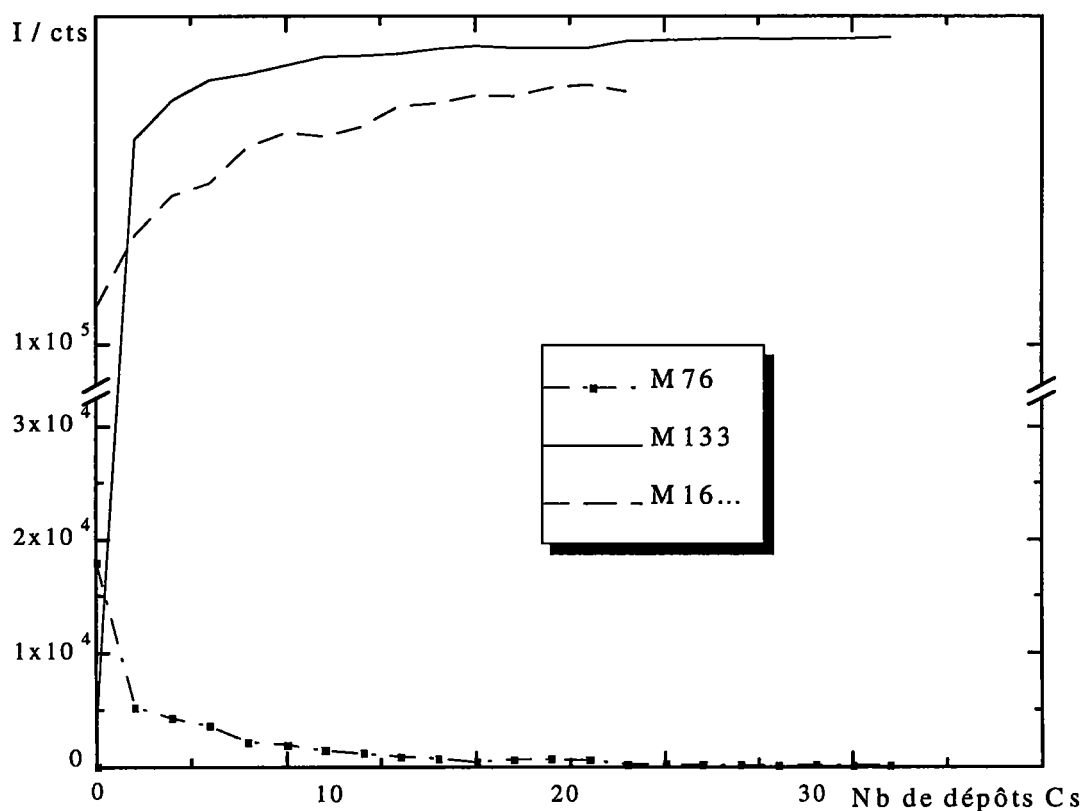
caractéristiques du PET, ainsi que du pic du césium ( $M=133$  D) sur le PET, est représentée sur la figure III.5. On y voit une diminution progressive de tous les pics du PET à fur et à mesure que le dépôt de Cs, représenté par les pics  $m/e = 133$  D ( $\text{Cs}^+$ ),  $266$  D ( $\text{Cs}_2^+$ ) et  $282$  D ( $\text{Cs}_2\text{O}^+$ ), augmente. Le pic de  $\text{Cs}^+$  se dirige asymptotiquement vers une valeur maximale qui est atteinte après 20 dépôts d'1 min. Quels sont maintenant les lieux d'attaque alcaline sur la chaîne polymère ? Logiquement, les fonctions polarisées négativement (dans ce cas l'oxygène de la fonction carbonyle ou celui de la fonction ester) seraient les plus favorables à une chimisorption. Pour identifier les sites de liaison préférentiels du césium, on a suivi l'évolution des pics  $m/e = 104$  D et  $m/e = 149$  D en fonction du pic aromatique  $m/e = 76$  D. Ces paramètres sont représentés sur la figure III.6.



**Figure III. 6. Evolution des rapports d'intensités 76uma / 104uma et 76uma / 149uma, issues des spectres positifs, en fonction du nombre de dépôts de Cs.**

Ils augmentent tous les deux pendant le dépôt, indiquant que les intensités de fragments contenant de l'oxygène diminuent plus rapidement que celles du fragment aromatique, et que le césium s'attache donc à l'oxygène du polymère. Comme cependant aucune nouvelle espèce n'est formée, l'attaque du césium est accompagnée d'une destruction de la chaîne : l'oxygène est arraché par l'alcalin, trop électropositif pour générer des fonctions de genre C-O-Cs. L'attaque du césium sur le PET est confirmée par l'évolution du pic de l'oxygène ( $m/e = 16$  D) en régime négatif. Celui-ci augmente parallèlement au pic de  $Cs^+$ . Cette hypothèse est confirmée par les spectres SIMS suivant le dépôt de césium sur le PE. Le spectre positif ne montre aucune modification, hormis la croissance du césium et la diminution du reste du spectre, mais en régime négatif une augmentation sensible du pic de l'oxygène, pourtant absent dans la chaîne polymère du PE, est notée. L'intensité absolue de l'oxygène est néanmoins environ 100 fois plus faible que pour le PET. Cette augmentation peut être expliquée par la formation d'oxyde ou d'hydroxyde de césium à la surface. Il faut remarquer qu'un autre paramètre entre en jeu en régime négatif pendant la métallisation par un alcalin : la diminution du travail de sortie (« work function,  $\phi$  ») [15]. C'est d'ailleurs ce même

effet qui explique la stabilité de l'intensité des pics organiques du PE alors que l'épaisseur de la couche de césium augmente.



**Figure III. 7. L'évolution de l'oxygène, suivi par des spectres négatifs, comparée aux pics positifs du PET.**

Pour conclure, on peut dire que le dépôt de césium n'améliore pas l'intensité de spectres ToF-SIMS de polymères, et ne crée pas de nouveaux fragments organiques par interaction métal-polymère.

### III.3.3. Dépôts de Li

Les mêmes expériences de dépôt ont été effectuées avec le lithium, introduit dans la chambre sous forme d'un «getter» contenant des sels de lithium. Le courant nécessaire à un dégagement de Li était plus élevé, de l'ordre de 6A. Les spectres ToF-SIMS

donnent des résultats identiques à ceux du césium: le lithium se fixe sur l'oxygène polymère (et l'oxygène résiduel pour des polyoléfines), le signal polymère disparaît avec le dépôt métallique croissant, et on n'observe pas de liaison polymère-métal, de type C-O-Li. Probablement, il y a directement formation de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

### III.3.4. Dépôts de Ag.

Pour pouvoir déposer de l'argent sur des échantillons, un creuset de molybdène contenant de l'argent en petites plaques a été installé dans la chambre de préparation, à environ 5 cm de la position du porte-échantillon. Ce creuset est chauffé par effet Joule. L'argent commence à s'évaporer et à se répandre sur les parois de la l'échantillon. L'épaisseur du dépôt est modérée en fonction du nombre d'étapes de chauffage d'une durée d'1 min. Ce dépôt *in situ* permet l'obtention de surfaces métallisées non contaminées par l'atmosphère du laboratoire. Pour bien contrôler l'épaisseur du dépôt, l'utilisation d'une balance à quartz aurait été nécessaire. Malheureusement, la chambre de préparation n'en disposait pas au moment des expériences décrites, si bien que la quantité de métal déposé n'a pas pu être mesurée de manière exacte. Généralement, une série de dépôts s'est terminée lorsqu'on observait un miroir métallique sur le polymère, indiquant une épaisseur d'une dizaine de nm au minimum [6].

#### III.3.4.1. Spectres SIMS positifs du PET.

La comparaison des spectres du PET à différents stades de métallisation a décelé la croissance de certains pics qui n'existaient pas avant le dépôt d'argent. Comme ceux-ci présentent le type de doublet classique, correspondant au rapport  $^{107}\text{Ag} / ^{109}\text{Ag}$ , ils doivent donc provenir de la cationisation par l'argent. La figure III.8. montre ces nouveaux pics. En fait, ils représentent les fragments du spectre classique du PET, pourvus d'un atome Ag. Ainsi les pics positifs de masse (non représentés ici)

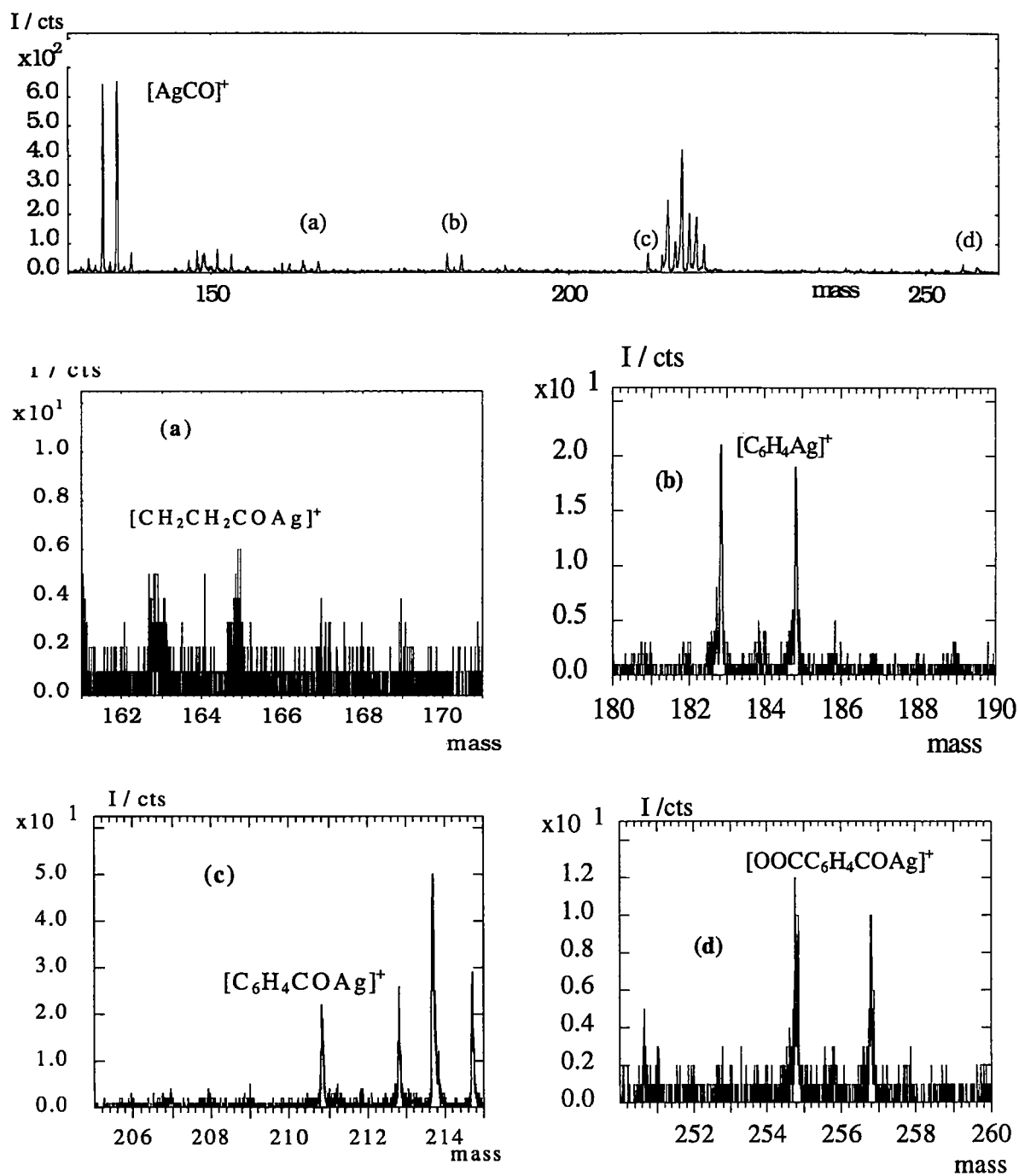


Figure III. 8. Pics du PET cationisés par l'argent.

(a')  $m/e = 56 \text{ D } (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}^+, \text{ non caractéristique du PET})$

(b')  $76 \text{ D } (\text{C}_6\text{H}_4^+),$

(c')  $104 \text{ D } (\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+)$

(d')  $149 \text{ D } (\text{HOOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+)$



donnent par cationisation les fragments

(a) 163/165 D ( $[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COAg}]^+$ )

(b) 183/185 D ( $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}]^+$ ),

(c) 211/213 D ( $[\text{C}_6\text{H}_4\text{COAg}]^+$ ),

(d) 255/257 D ( $\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{COAg}^+$ ).

D'autre part, le pic à la masse  $m/e = 135/137$ , après analyse SIMS à haute résolution, s'est avéré être de formule  $[\text{AgCO}]^+$  et non pas  $[\text{C}_2\text{H}_4\text{Ag}]^+$ .

Il faut remarquer que dans des publications antérieures relatant d'analyses SIMS, aucun fragment du PET cationisé par un métal n'avait pu être détecté [16]. Des pics de fragments, de type cationisé, de masses plus élevées étaient trop faibles pour être détectés, à l'exception du trimère cationisé  $[\text{M}_3\text{Ag}]^+$  à la masse  $m/e = 683/685$  D. La structure des espèces cationisées confirme différents résultats XPS [8] qui supposaient la formation d'un complexe de transfert de charge Ag-O-C par interaction entre l'argent et la fonction carbonyle, de même qu'une interaction plus faible entre les orbitales d de l'argent et les orbitales p du système aromatique, menant ainsi à un autre complexe de transfert de charge [17].

Les intensités relatives, c'est-à-dire les rapports  $I([\text{M}+\text{Ag}]^\pm) / I(\text{M}^\pm)$  peuvent parfois donner des informations sur ce qui se passe au niveau moléculaire lors du dépôt métallique. Ainsi, l'évolution des intensités relatives des pics  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4^{+/-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}^+$  a été suivie. et comparée. On a pu trouver:

- en régime positif:

$$(a) \quad \frac{I(211 \text{ D})}{I(104 \text{ D})} < \frac{I(183 \text{ D})}{I(76 \text{ D})}$$

- et en régime négatif:

$$(b) \quad \frac{I(211 \text{ D})}{I(104 \text{ D})} > \frac{I(183 \text{ D})}{I(76 \text{ D})} > \frac{I(227 \text{ D})}{I(120 \text{ D})}$$

Suivant la polarité du spectre, l'intensité relative d'un pic est donc plus forte ou moins forte que celle d'un autre. Les ions  $[\text{M}\text{Ag}]^+$  et  $[\text{M}\text{Ag}]^-$  ont des stabilisés différentes.

C'est cette stabilité, dépendante de la capacité de délocaliser la charge de l'ion, qui va avoir une influence sur le rendement d'ionisation ainsi que le rapport cation/anion d'un même fragment. Les intensités relatives montrent que l'addition d'argent se fait de manière sélective: l'ion  $C_6H_4^+$  est favorisé par rapport à l'ion  $C_6H_4CO^+$ , c'est-à-dire l'attaque de l'argent se ferait plutôt sur le cycle que sur la fonction carbonyle. Cette conclusion serait contraire aux résultats XPS qui ont prédit une plus grande affinité du métal vers l'oxygène carbonyle. Si on incorpore les résultats des spectres négatifs dans ce raisonnement, le mécanisme s'éclaircit: en fait, l'argent se fixe d'abord et surtout sur le groupe C=O, mais le rendement d'ionisation change. Le fragment  $m/e = 211$  D devient plus stable sous forme de  $[C_6H_4COAg]^-$ , comparé à  $[C_6H_4COAg]^+$ . Cependant, un autre facteur doit nécessairement aussi jouer un rôle: parmi les intensités relatives des anions cités, celle de l'ion  $C_6H_4COO^-$ , pourtant le plus intense en valeur absolue, est la plus faible. Cet anion est pourtant très stable de par sa délocalisation de charge, et il comporte un site de fixation idéal pour le métal, à savoir la fonction carboxyle. Il semble donc que par la métallisation, ce soit aussi le rendement de pulvérisation qui est modifié, et que la stabilité d'une liaison intramoléculaire augmente ou diminue par attaque du métal sur un site proche.

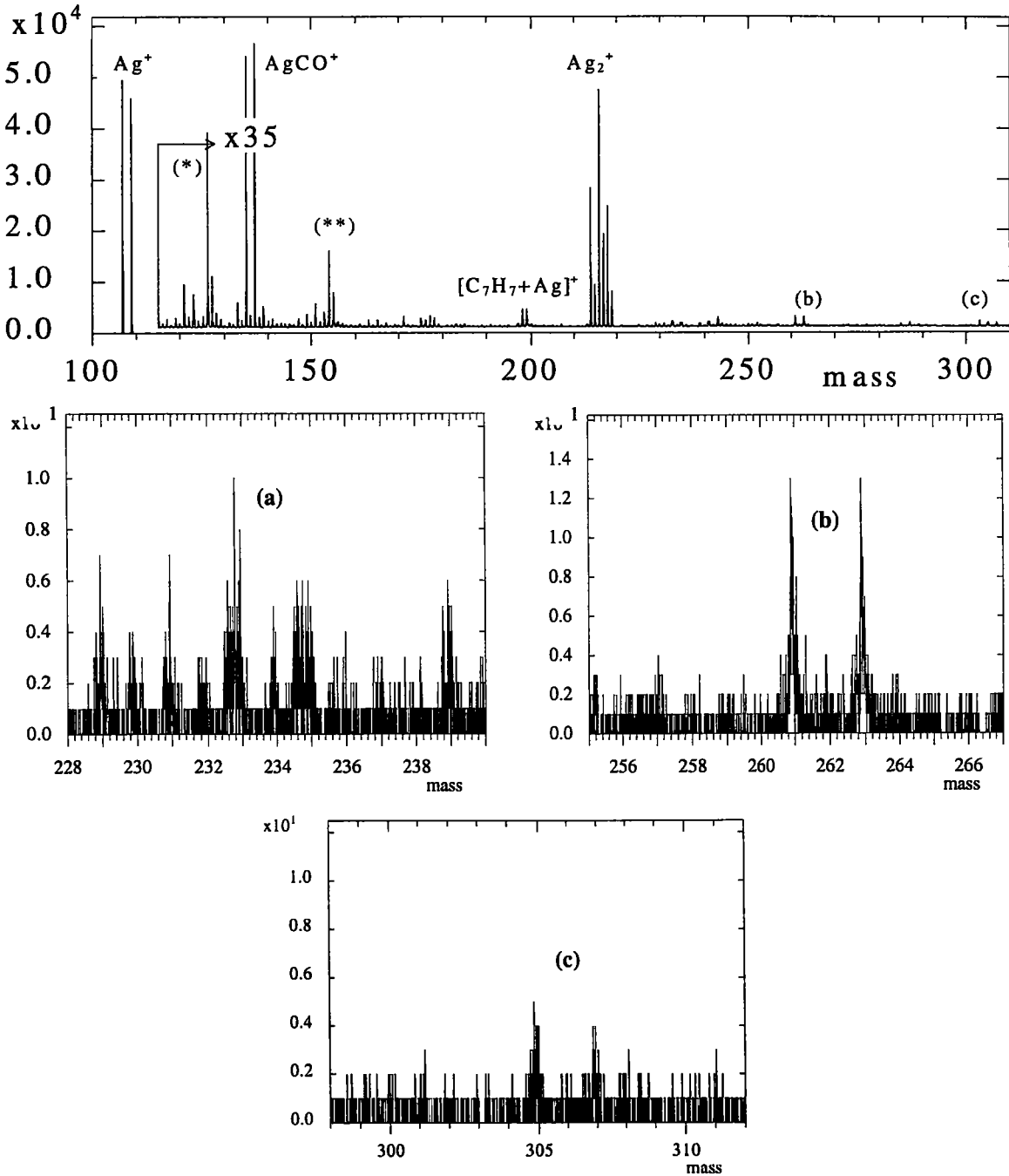
Pour résumer, on peut dire qu'il ne faut jamais tirer des conclusions quant à l'évolution de spectres lors de la métallisation en ne regardant que les spectres d'une seule polarité: le dépôt métallique a un effet sur le rendement de pulvérisation et d'ionisation de fragments organiques.

### III.3.4.2. Spectres SIMS positifs du PEN

La structure similaire du PET et du PEN se traduit également dans les spectres SIMS. Comme la seule différence entre les deux polymères réside dans le maillon aromatique plus grand du PEN (groupement naphthyle au lieu du groupement phényle du PET), le spectre fingerprint du PEN est décalé de celui du PET de 50 D, la différence de masse

entre les deux unités monomères. La chimie de cationisation est la même et confirme ainsi les résultats obtenus sur le PET. On observe donc les pics suivants:

- (a)  $m/e = 233/235$  D, correspondant à  $[C_{10}H_6Ag]^+$ ;
- (b)  $m/e = 261/263$  D; “  $[C_{10}H_6COAg]^+$ ;
- (c)  $m/e = 305/307$  D, “  $[OOC C_{10}H_6COAg]^+$ ;



**Figure III. 9. Spectre ToF-SIMS positif du PEN métallisé. Les pics (\*) et (\*\*) proviennent de fragments non métallisés.**

En outre, un pic non détecté sur le PET (il y est masqué par le cluster  $\text{Ag}_3^+$ ) et correspondant à  $[\text{MCOAg}]^+$  est visible sur le PEN métallisé.

Dans les hautes masses, le trimère du PEN sort également sous forme de  $\text{M}_3\text{H}^+$  ( $m/e = 727$ ) et  $[\text{M}_3\text{Ag}]^+$  ( $m/e = 833/835$  D).

### III.3.4.3. Spectres SIMS positifs du PE

Le PE donne seulement un spectre fingerprint avant la métallisation. La plus haute masse détectée, de valeur  $m/e = 279$  D, correspond à  $(\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{-H})^+$ . Après métallisation par Ag, des clusters de pics ont été détectés avec des masses allant jusqu'à 1200 D. A des masses moins élevées, les pics cationisés ont pu être identifiés: les séries les plus intenses ont la formule  $[(\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{Ag}]^+$ . Si on suppose que les atomes d'argent forment un complexe de transfert de charge avec un site d'insaturation de la chaîne polymère, une structure de type  $[\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{n-3}\text{CH=CH}_2\text{Ag}]^+$  doit être postulée pour le fragment.

Une série complète composée de ces clusters a été observée: la différence de masse entre les différents fragments est de 56 D, ce qui correspond à  $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_2$ . La figure III.10. montre le premier élément de la série, détecté à  $m/e = 135/137$  D ( $[\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{Ag}]^+$ , ainsi que la zone spectrale entre 800 et 960 D, où 2 séries sont visibles.

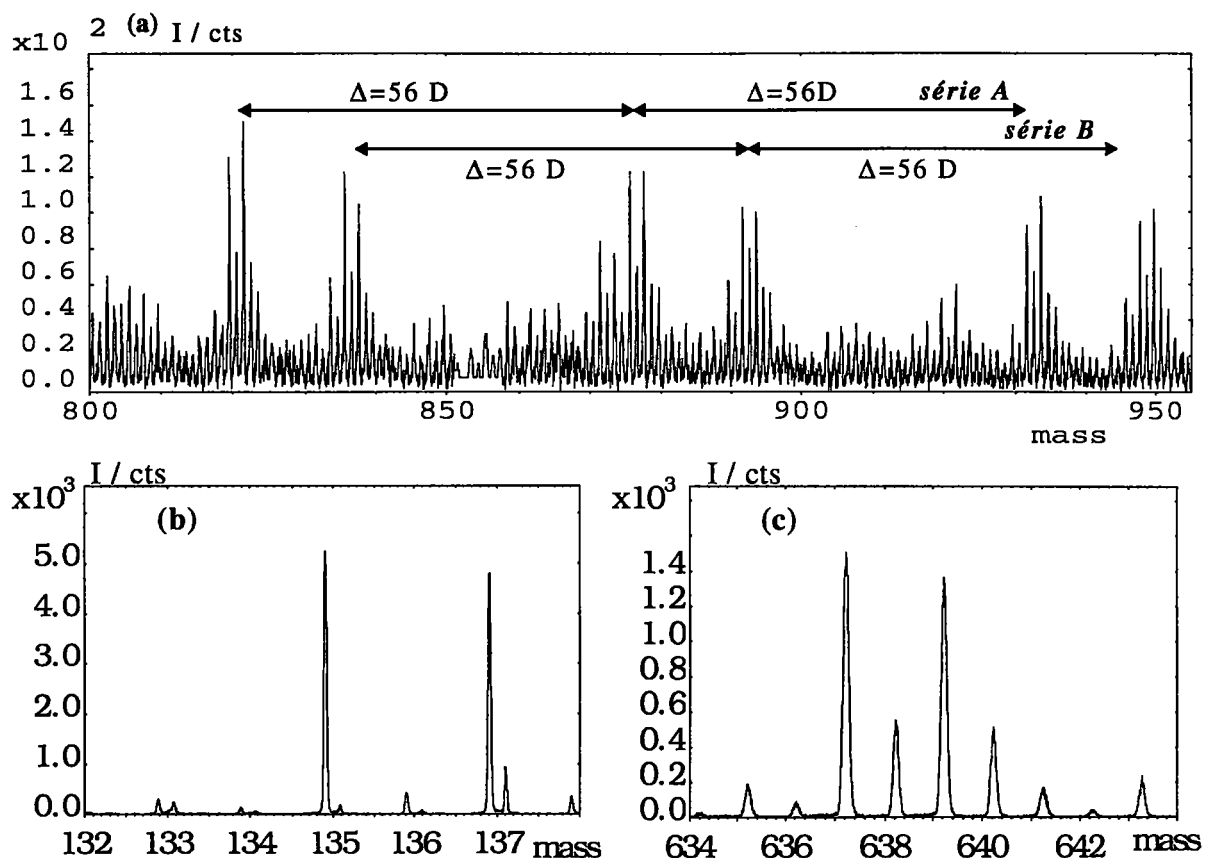


Figure III. 10. Spectre ToF-SIMS du PE métallisé: (a) spectre de haute masse montrant les séries de clusters cationisés par l'argent déposé., (b)  $[C_2H_4Ag]^+$ , (c) le pic de l'additif Irganox 1076 cationisé par Ag.

la série A a la structure  $[C_xH_{2x-2}Ag]^+$ , la série B peut être décrite par la formule  $[C_xH_{2x}Ag]^+$  (comprenant une insaturation). Le dépôt d'argent a aussi un effet positif sur la détection d'additifs dans le polymère [19, 20] : l'additif classique du PE, à savoir l'Irganox 1076 ( $M = 530$  D), non détectable par SIMS dans le polymère massif nu, peut être observé à  $m/e = 637/639$  D, c'est-à-dire sous forme de complexe cationisé par l'argent (Fig.III.10.c) ainsi que faiblement sous la forme  $M^+$ , l'ion moléculaire. L'intensité du pic  $[M+Ag]^+$  est 15 fois supérieure à celle de  $M^+$ .

### III.3.4.4. Spectres ToF-SIMS positifs du PTFE

Le PTFE ne donne pas de pics cationisés par dépôt d'argent. En fait, la métallisation fait seulement disparaître le spectre classique de  $C_xF_y^+$  qui sont superposés par les clusters  $Ag_n^+$ . Comme aucune cationisation n'est visible, on suppose que l'argent ne trouve pas de site riche en électrons (du type base de Lewis) pour se fixer, le fluor étant trop « dur » [18] pour permettre une chimisorption du métal.

### III.3.4.5. Spectres ToF-SIMS négatifs du PET.

Généralement, les spectres ToF-SIMS négatifs du PET sont limités dans la région des hautes masses à  $m/e = 576$  D ( $M_3^-$ ) ou  $591$  D ( $M_3O^-$ ); cette région est dominée par le pic  $m/e = 475$  D, correspondant à  $HOOC-M_2-CH_2O^-$ . Après dépôt d'argent, des pics pouvant atteindre  $m/e = 1300$  D ont pu être observés. Plusieurs séries ont été détectées:

- (a)  $m/e = 120 + n \cdot 192$  D ( $[C_6H_4M_nCOO]^-$ );
- (b)  $m/e = 16H + n \cdot 192$  D ( $[HOOC_6H_4M_nCOO]^-$ );
- (c)  $m/e = 227/229 + n \cdot 192$  D ( $[C_6H_4M_nCOOAg]^-$ ), résultant de la cationisation de (a) par Ag
- (d)  $m/e = 271 + n \cdot 192$  D ( $[OOC_6H_4M_nCOOAg]^-$ ), résultant de la cationisation de (b) par Ag.
- (e)  $m/e = 183 + n \cdot 192$  D ( $[C_6H_4M_nAg]^-$ ).

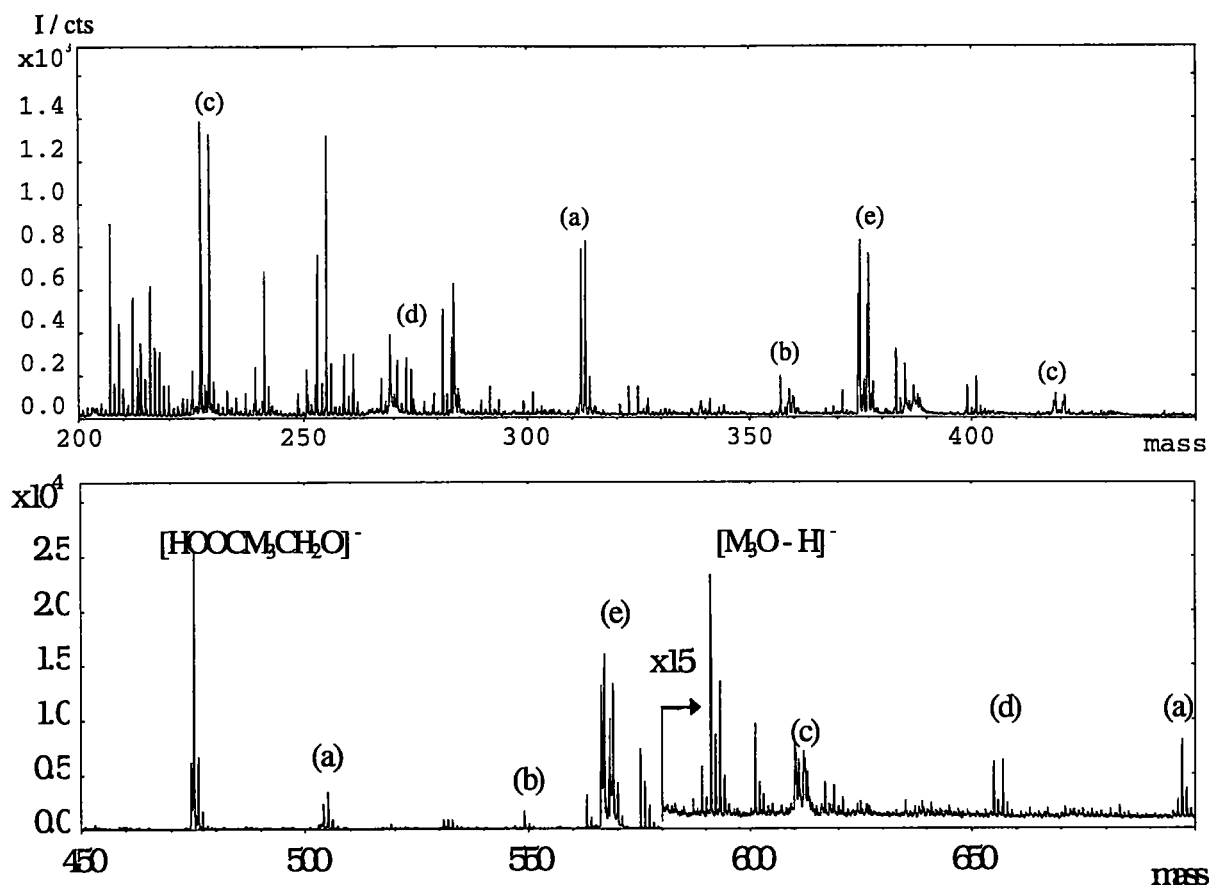


Figure III. 11. Spectre ToF-SIMS négatif du PET métallisé par Ag.

En agrandissant les pics des séries contenant de l'argent, on peut distinguer deux formes différentes de pics: la série (d) montre les doublets classiques, assez fins, de composés argentés, alors que les séries (c) et (e) présentent un élargissement de leurs pics, provenant de fragments métastables qui perdent un atome d'hydrogène pendant leur temps de vol. La figure III.12. montre 3 clusters consécutifs de cette série. Le pic de gauche, le plus léger, correspondant à  $[C_6H_4COOAg]^-$ , ne présente pas de composante métastable. Par contre, à la masse  $m/e = 419/421$  D, un épaulement situé 0.4 D en-dessous du pic principal est observé. Cette partie métastable devient majoritaire pour le pic  $m/e = 611/613$  D, où la différence entre les deux composantes s'élève à 0.7 D. Cette augmentation du décalage du temps de vol est plausible dans la mesure où les fragments plus lourds ont un temps de vol plus long, l'espace temporel

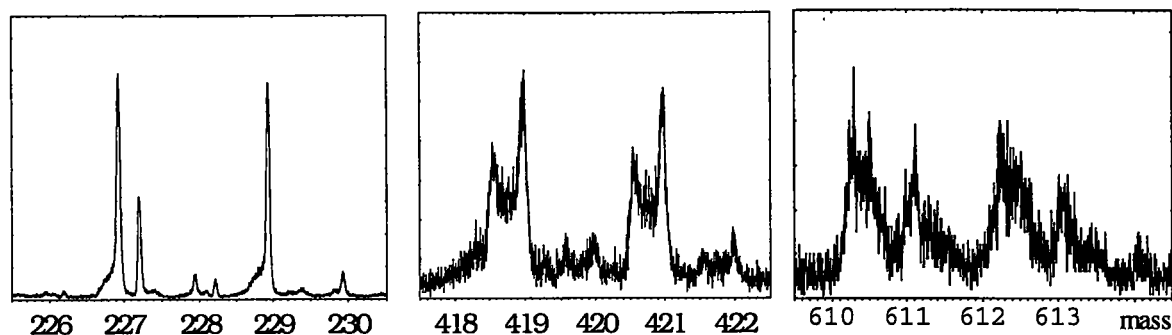


Figure III. 12. Les différents clusters négatifs de la série (c) ( $[\text{C}_6\text{H}_4\text{M}_n\text{COOAg}]^-$ ).

entre la désintégration (supposée survenir au même instant pour tous les fragments de la même série), et la détection s'accroît aussi.

Ces clusters montrent que la métallisation par Ag donne lieu à des fragments organiques cationisés et anionisés. Ceux-ci sont spécifiques pour le polymère donné et peuvent être utilisés pour la caractérisation de celui-ci dans la zone des hautes masses, aussi bien en mode positif qu'en mode négatif.

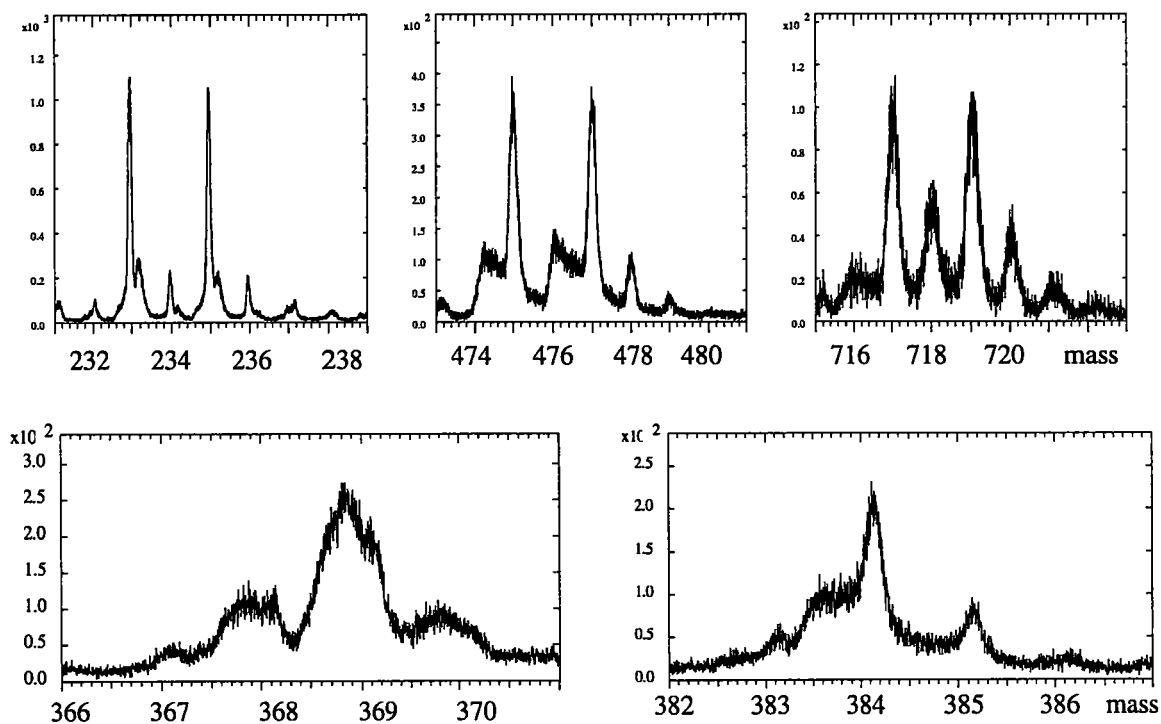
#### III.3.4.6. Spectres ToF-SIMS négatifs du PEN.

Les résultats obtenus sur le PEN confirment "en gros" ceux du PET. Il y a anionisation et apparition des mêmes séries que sur le PET:

- (a)  $m/e = 170 + n \cdot 242$  D ( $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{M}_n\text{COO}]^-$ );
- (b)  $m/e = 215 + n \cdot 242$  D ( $[\text{HOOC}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{M}_n\text{COO}]^-$ );
- (c)  $m/e = 277/279 + n \cdot 242$  D ( $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{M}_n\text{COOAg}]^-$ ), résultant de la métallisation de (a) par Ag;
- (d)  $m/e = 321 + n \cdot 242$  D ( $[\text{OOC}\text{C}_{10}\text{H}_6\text{M}_n\text{COOAg}]^-$ , résultant de la métallisation de (b) par Ag;
- (e)  $m/e = 233 + n \cdot 242$  D ( $[\text{C}_{10}\text{H}_6\text{M}_n\text{Ag}]^-$ ).



De même, les séries (c) et (e) (fig.III.13 en haut) sont composées de pics métastables: la composante déshydrogénée est dominante pour  $m/e = 233/235$  D, moins forte pour  $m/e = 475/477$  D et très faible pour  $m/e = 717$  D. D'autres pics métastables, ne contenant pas d'argent, ont également été trouvés (fig.III.13 en bas): ainsi la masse  $m/e = 369$  D provient de  $C_{10}H_6MH^-$ , M (242 D) étant l'unité de répétition. Le fragment  $m/e = 384$  D, quant à lui, a la formule  $C_{10}H_6MO^-$ .



**Figure III. 13. Pics négatifs métastables du PEN. En haut: pics de fragments anionisés par Ag; en bas: pics purement organiques.**

#### II.3.4.7. Spectres ToF-SIMS négatifs du PE.

Les spectres négatifs du PE non métallisé ne donnent que très peu d'informations et sont généralement limités à la masse  $m/e \cong 150$  D. La métallisation par l'argent rallonge les spectres jusqu'à la masse  $m/e = 1500$  D. Deux séries de clusters (figure

III.14), ayant toutes les deux une unité de répétition de  $\Delta m/e = 28 \text{ D} \text{ } .(\text{CH}_2\text{CH}_2)$ , mais ayant des intensités différentes, peuvent être distinguées sur toute la gamme du spectre. La plus intense a la structure  $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n}\text{OH}^-$ , le nombre d'unités  $\text{CH}_2$  étant donc pair. La seconde série est composée de clusters de type  $\text{C}_{2n-1}\text{H}_{4n-2}\text{OH}^-$  et, de par sa plus faible intensité, pourrait provenir de la fragmentation (perte de  $-\text{CH}_2-$ ) de la première, supposée originale parce que la polymérisation se fait à partir de l'éthylène et donne des chaînes avec un nombre pair de groupements méthylène. Le groupement OH devrait provenir de l'initiateur de la polymérisation et occuper une position terminale.

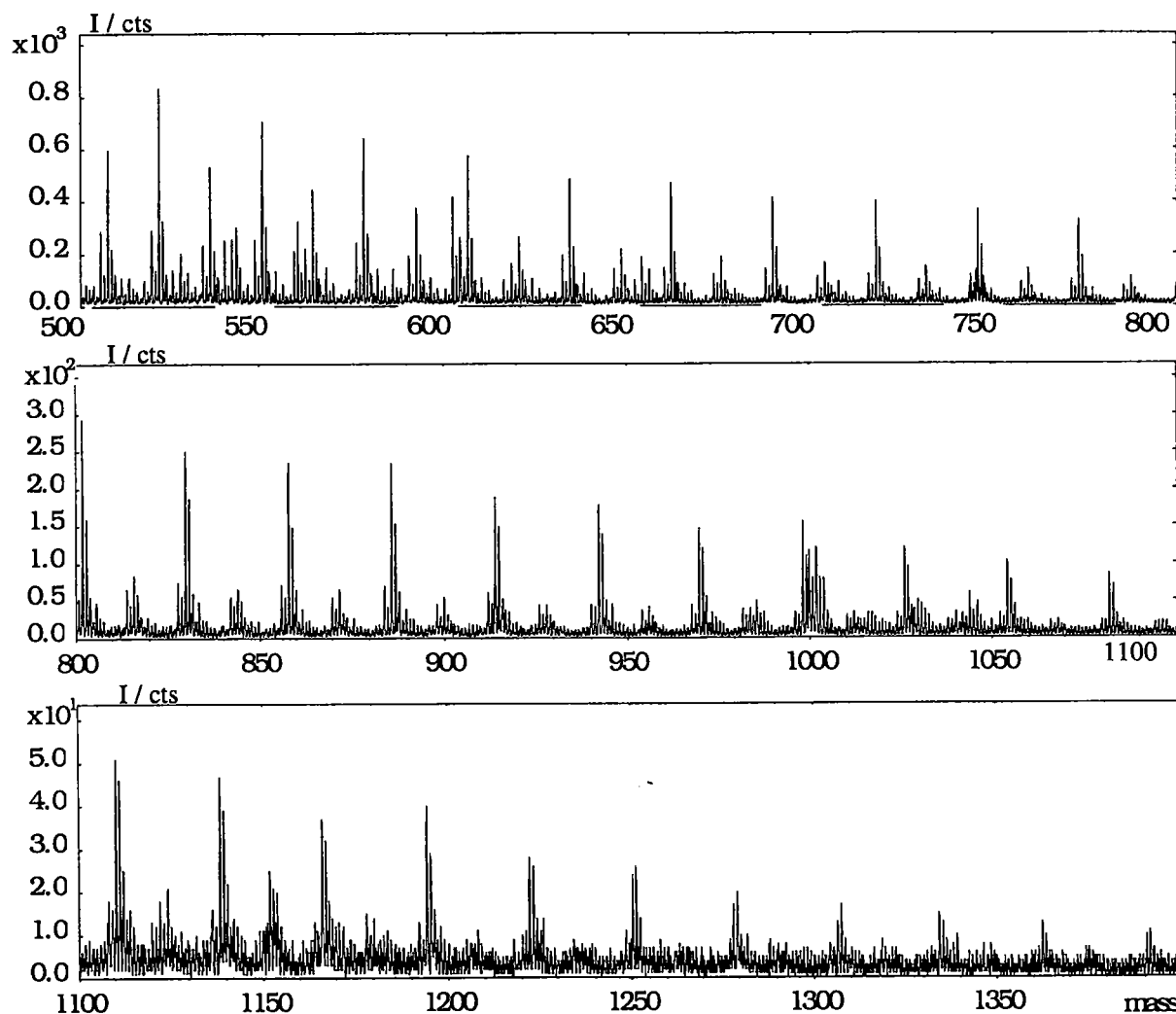


Figure III.14 . Spectre ToF-SIMS négatif du PE métallisé par l'argent. Les clusters sont séparés par  $\Delta m/e = 28 \text{ D}$ .

### III.3.4.8. Spectres ToF-SIMS négatifs du PTFE.

Le PTFE nu ne donne qu'un spectre de fragmentation assez faible en régime négatif (fig. III.15.a). La gamme des masses observables ne dépasse guère la valeur  $m/e = 500$  D. La métallisation par Ag modifie les spectres d'une manière spectaculaire: non seulement, l'intensité des pics est multipliée par un facteur 10 (fig. III.15.b), mais on obtient un spectre de fragmentation allant jusqu'à la masse  $m/e = 5000$  D (fig. III.15.c). Ces pics, après identification, ont pu être attribués à 2 séries principales, montrées sur la figure III.15.d:

-  $m/e = 81 + n \cdot 50$  D, correspondant à  $(CF_2)CF^- + n \cdot CF_2$ , la plus intense jusqu'à  $m/e = 900$  D environ;

-  $m/e = 51 + n \cdot 50$  D, correspondant à  $CF_2H^- + n \cdot CF_2$ , devenant dominante à partir de  $m/e = 900$  D.

Une baisse du travail de sortie peut être amenée pour expliquer cette croissance du spectre de masse. Les anions, de par le fait que le dépôt d'argent a amené des électrons disponibles sur la surface polymère, peuvent se former plus aisément à la surface métallisée. D'autre part, une surcharge positive résultant du bombardement par  $Ar^+$  peut être évitée par une métallisation qui rend la surface conductrice.

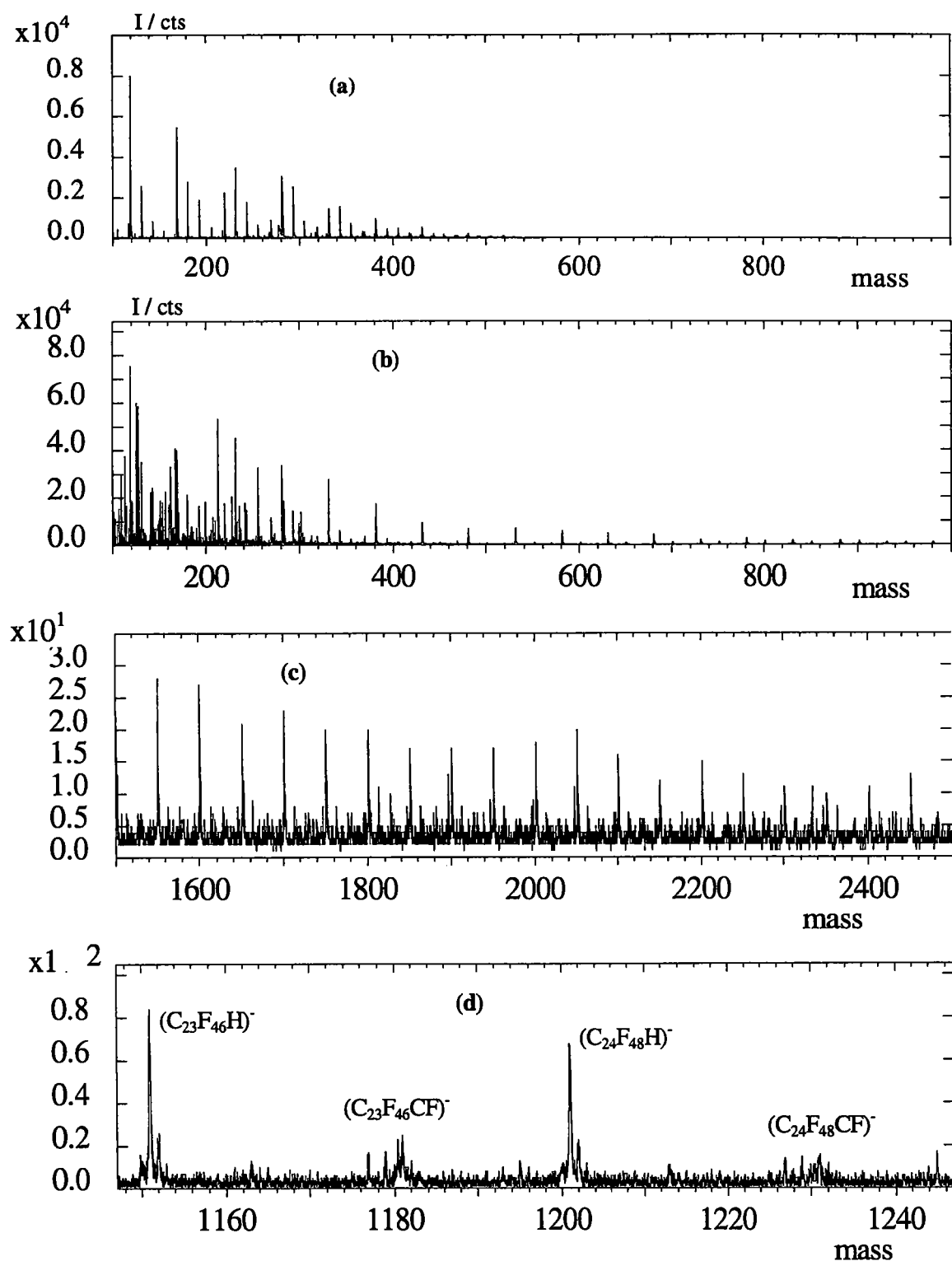


Figure III. 15. Spectres ToF-SIMS négatifs du PTFE: (a) PTFE non métallisé; (b), (c) et (d) PTFE métallisé par Ag. (b): région Fingerprint et masses moyennes; (c): masses élevées; (d): extrait montrant les 2 séries principales.

### III.4. Conclusion.

La métallisation des polymères massifs par des alcalins (Cs, Li) change certes l'état de la surface, néanmoins aucune amélioration des spectres SIMS en intensité n'est remarquée. Seule différence: les pics relatifs au dépôt alcalin ( $\text{Mét}^+$ ,  $\text{Mét}_2^+$ ,  $\text{Mét}_2\text{O}^+$ ,  $\text{MétO}^-$ ,  $\text{O}^-$ ) augmentent avec le dépôt et le spectre polymère diminue. Ces spectres positifs et négatifs montrent que l'alcalin s'attache à l'oxygène du polymère ou à l'oxygène résiduel dans l'enceinte et est déposé comme oxide. De nouveaux fragments ne sont pas créés.

Les dépôts d'argent nous ont permis d'obtenir des ions recombinaison positifs de type  $[\text{M}+\text{Ag}]^+$ , comme dans le système monocouche - substrat métallique, et des séries de clusters insaturés de masse élevée, cationisés par l'argent.

C'est au niveau des spectres négatifs que la métallisation par l'argent donne les résultats les plus spectaculaires. On retrouve aussi bien de nouveaux pics  $[\text{M}+\text{Ag}]^-$  dus à la recombinaison avec le substrat, que des nouvelles séries de clusters organiques insaturés pouvant atteindre la masse  $m/e = 5000$  D. Le domaine des masses négatives élevées n'est accessible en fait qu'après dépôt d'argent. On en invoque plusieurs raisons: d'un côté, l'effet de charge est complètement inhibé sans que l'on n'ait besoin d'un canon de post-neutralisation. D'autre part, il y a une diminution du travail de sortie pour les anions par dépôt d'un élément électropositif. Le rendement d'ionisation de gros ions négatifs est nettement amélioré, et leur détection devient possible.

Des fragments  $[\text{M}+\text{Ag}]^\pm$  peuvent donc être émis sans que l'on sache s'ils proviennent de l'interface ou s'ils sont créés par recombinaison au-dessus du selvedge. C'est ici que réside un des désavantages de la technique SIMS: les ions métallisés ne proviennent pas nécessairement de l'interface, ils peuvent aussi bien être produits par recombinaison. L'analyse par XPS rend mieux compte de l'état de la surface métallisée, et une étude approfondie mettant en oeuvre la comparaison d'échantillons identiques par SIMS et par XPS, dans une enceinte commune, éventuellement même

en cours de dépôt métallique, s'impose pour mieux comprendre les processus de métallisation et d'ionisation.

Pour finir, on peut dire qu'il faut regarder les spectres des deux polarités avant d'interpréter les résultats concernant l'évolution de spectres lors de la métallisation: le dépôt métallique a un effet sur le rendement de pulvérisation et d'ionisation de fragments organiques.

## Références

- [1] Surface Characterization of Advanced Polymers, ed. L. Sabbatini, P.G. Zambonin, VCH Weinheim 1993.
- [2] J.C. Vickerman, Surf. Sci. 7, 189 (1987).
- [3] A. Brown, J.A. van den Berg, J.C. Vickerman, Spectrochim. Acta, 40B, 871 (1985).
- [4] D. Briggs, M.J. Hearn, Vacuum 36, 1005 (1986).
- [5] Static SIMS Handbook of Polymer Analysis, published by Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota 55344
- [6] C. Simon, F. Saldi, H.N. Migeon, ICPSI-2 Proceedings, à paraître.
- [7] L.J. Gerenser, J. Vac. Sci. Technol. A6 (5), 2897 (1988).
- [8] L.J. Gerenser, J. Vac. Sci. Technol. A8 (5), 3682 (1990).
- [9] L.Q. Tan, Ph.D. thesis, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix Namur, 1996.
- [10] V. André, F. Arefi, J. Amouroux, G. Lorang, Y. De Puydt, P. Bertrand, Polymer Solid Interfaces, IOP, Publishing Ltd, Bristol 1992, p.269.
- [11] J.F. Silvain, A. Veyrat, J.J. Ehrhardt, dans [13], p.281.
- [12] J.F.Silvain, ICEM 13, (1995).
- [13] Y. Gao, J. Appl. Phys. 64, 3760 (1988).
- [14] Y. Marie, thèse, INPL Nancy, 1995.
- [15] Practical Surface Analysis, Vol.2 : Ion and Neutral Spectroscopy, ed. D.

- Briggs, M.P. Seah, Wiley, New York (1992), p.37.
- [16] H. Yanashima, M.Sado, M. Minobe, Proceedings of the 10th International Conference on Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS X), J. Wiley, Chichester, in press.
- [17] J.F. Silvain, A. Veyrat, J.J. Ehrhardt, Thin Solid Films 221, 114 (1992).
- [18] J. March, Advanced Organic Chemistry, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley, New York (1985), p.228.
- [19] M.P. Mawn, R.W. Linton, S.R. Bryan, B. Hagenhoff, U. Jürgens, A. Benninghoven, J. Vac. Sci. Technol. A9 (3), 1307 (1991).
- [20] R.W. Linton, M.P. Mawn, A. M. Belu, J.M. DeSimone, M.O. Hunt, Y.Z. Menciloglu, H.G. Cramer, A. Benninghoven, Surf. Interface Anal. 20, 991 (1993).

# **Chapitre IV**

## **Etude des oligomères**

### **IV.1. Introduction**

Les oligomères de surface constituent le lien entre les surfaces idéales ou préparées et surfaces réelles, dans notre cas les polymères massifs. Il s'agit là de molécules ayant la même composition chimique que le polymère lui-même, mais qui ont une masse moléculaire beaucoup plus faible, étant donné qu'elles sont constituées de quelques unités monomères seulement. Les oligomères sont produits lors de la polymérisation normale, cependant leur croissance est arrêtée à un stade précoce. Le taux d'oligomères dans un polymère peut varier en fonction de plusieurs paramètres: mécanisme de réaction, humidité, catalyseur...etc, de même qu'il peut résulter d'un équilibre chimique entre oligomère et polymère à chaînes longues. Présents à la surface, ces oligomères peuvent influencer les propriétés de surface du polymère. Ainsi, pour des polymères utilisés comme supports de couches magnétiques, la présence de petites particules isolées à la surface peut créer des problèmes majeurs, dans le sens où elles pourraient être à la base de défauts du coating.

Comme lors de nos expériences sur le PET, certains pics assez intenses se sont révélés provenir de cristaux d'oligomères présents à la surface, une étude plus approfondie de ces molécules s'est avérée nécessaire pour pouvoir expliquer les spectres ToF-SIMS.

### **IV.2. Les oligomères du PET**

On sait que sous certains traitements thermiques ou traitements par des solvants, il y a apparition de matériau cristallisé à la surface du PET. La présence d'oligomères dans les fibres avait été découverte en 1960 [1]. Ces cristaux étaient étudiés plus tard, quant



à leur cristallinité et leur orientation [2, 3]. Pendant que ces travaux se concentraient sur les propriétés du polymère même, l'influence du diéthylèneglycol, présent comme autre produit de la synthèse [4], sur les propriétés des fibres a aussi été étudiée [5]. Needles et al. [6] ont décrit des cristaux en forme de plaquettes sur des fibres de PET et les ont mis en relation avec les propriétés mouillantes du polymère.

La croissance des cristaux sur le PET sous l'effet de solvants est aussi bien connue. Desai et Wilkes [7], puis Makarewicz et Wilkes [8] décrivaient la cristallinité et la morphologie sphérolithique obtenues après traitement du PET par le dichlorométhane, le dioxane et le nitrométhane.

Plusieurs études détaillées ont été présentées décrivant la cinétique de croissance des cristaux entre 120 et 140°C [9, 10]. Elles trouvaient une croissance maximale à 190°C, et expliquaient ce phénomène par la concurrence entre les processus de migration et de croissance cristalline, et leurs dépendances de la température, opposées.

L'identité trimère des cristaux avait été déterminée par extraction de la surface, suivie d'une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN). La première étude par SIMS des trimères sur un film de PET, réalisée par Briggs [11] se concentrait sur des changements du rapport entre intensités des pics  $m/e = 104$  uma et  $m/e = 577$  uma ( $M_3H^+$ ). Une augmentation d'un facteur 25 était trouvée entre les intensités relatives du pic trimère du polymère non traité et le polymère exempt de cristaux par extraction. Cependant, il ne résultait de cette publication aucune information sur la présence éventuelle de trimère dans des régions situées entre les cristaux d'oligomères. Les travaux de Reichmaier, Bryan et Briggs [12] utilisaient ce même paramètre d'intensités relatives et retrouvaient aussi du trimère dans les régions intercristallines, cependant ils ne pouvaient dire si ce trimère était issu d'une fragmentation de chaîne ou d'oligomère cyclique.

Pour essayer de répondre à ces questions, plusieurs expériences concernant les oligomères du PET ont été réalisées: d'abord, une comparaison de surfaces enrichies et

appauvries en oligomères a été réalisée par ToF-SIMS et par SEM. Le canon  $\text{Ga}^+$ , permettant l'obtention d'images suivant la masse, a également été utilisé à cette occasion. Enfin, une extraction quantitative d'oligomère a été effectuée et la substance extraite a été analysée par voie monocouche sur substrat d'argent, ainsi que par XPS.

### **IV.3. Comparaison surface enrichie - surface appauvrie en oligomère**

#### **IV.3.1. Préparation des échantillons**

On sait qu'au-dessus de  $T_G$ , la température de transition de l'état vitreux, la reprise du mouvement brownien intramoléculaire permet la diffusion de molécules de moindre taille, comme les oligomères, entre les longues chaînes polymères. Ainsi, ils peuvent atteindre la surface et y cristalliser. La valeur de la température  $T_G$  du PET diffère suivant les auteurs: alors que Perovic et Sundararajan 1982 donnent  $100^\circ\text{C}$ , Vollmert parle de  $47^\circ\text{C}$ . Pour le PEN,  $T_G$  est de  $150^\circ\text{C}$  environ.

Pour comparer des spectres ToF-SIMS en fonction de la concentration d'oligomère à la surface, des films de PET et de PEN ont été modifiés de la façon suivante:

#### **- Obtention de surfaces riches en oligomères**

On procédait à un chauffage du film polymère au-dessus de sa température  $T_G$  pendant 48 h (à  $150^\circ\text{C}$  pour le PET et à  $180^\circ\text{C}$  pour le PEN). De cette manière, une grande partie du matériel oligomère se retrouvait à la surface du film.

#### **- Obtention de surfaces pauvres en oligomères**

Du film chauffé pendant 48 h était mis dans un solvant (chloroforme pour le PET, xylène pour le PEN) et chauffé sous reflux pendant 48h; ensuite il était rincé par du solvant chaud, puis séché sous vide.

- Obtention d'oligomère pur.

La phase liquide obtenue lors de l'extraction et du lavage était évaporée et le résidu sec était lavé avec du n-hexane (pour enlever le PDMS qui aurait pu se trouver à la surface du PET). Les cristaux étaient redissouts dans le solvant et déposés, soit comme multicouche (pour permettre une comparaison avec le polymère massif), soit comme monocouche (pour étudier l'interaction polymère-métal) sur un substrat métallique.

### **IV.3.2. Analyse SEM**

Le contrôle de l'efficacité des préparations de surfaces de film a été effectué par analyse SEM. La figure V.1. montre des surfaces de PET (a) enrichie en oligomère, (b) appauvrie en oligomère, et l'agrandissement (c) montre un cristal hexagonal d'oligomère du PET.

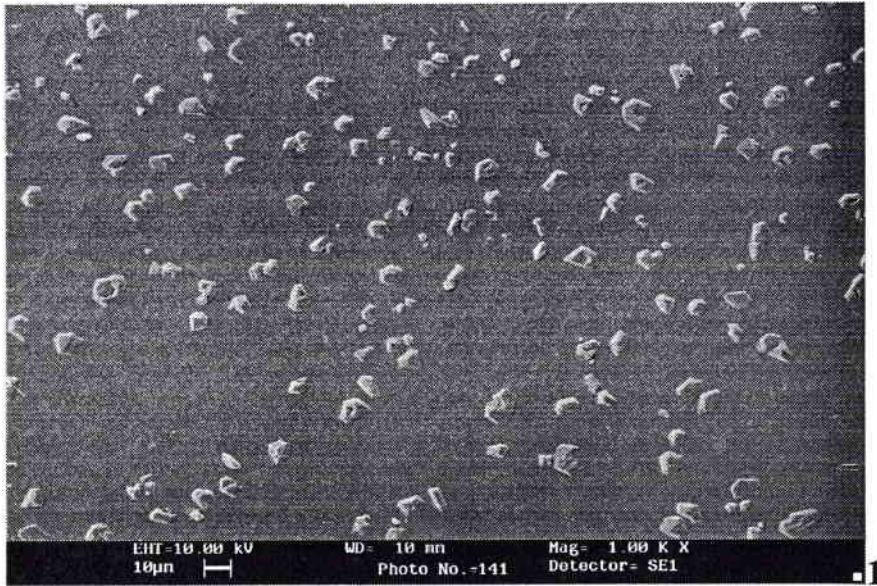


Figure IV.1a. Image SEM d'une surface de PET enrichie en oligomères. Agrandissement : 1000x

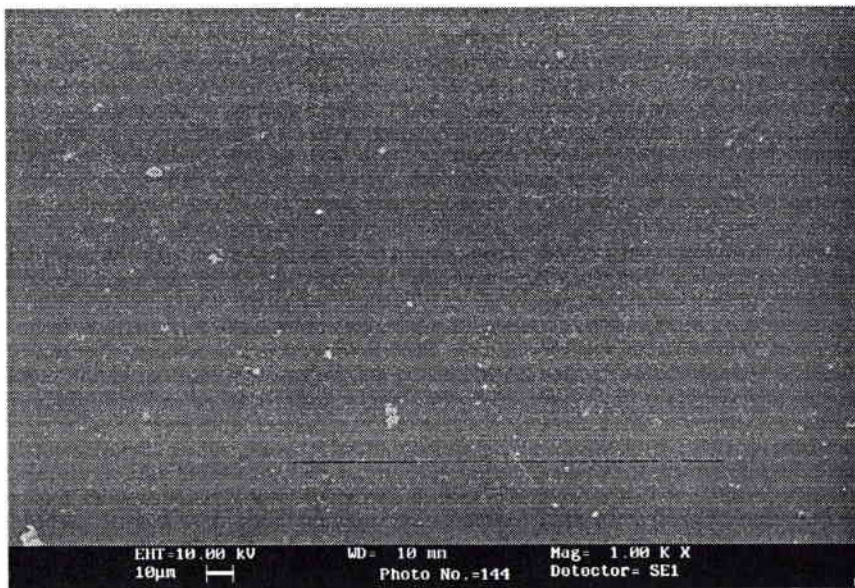


Figure IV.1b. Analyse SEM d'une surface de PET appauvrie en oligomères. Agrandissement : 1000x.



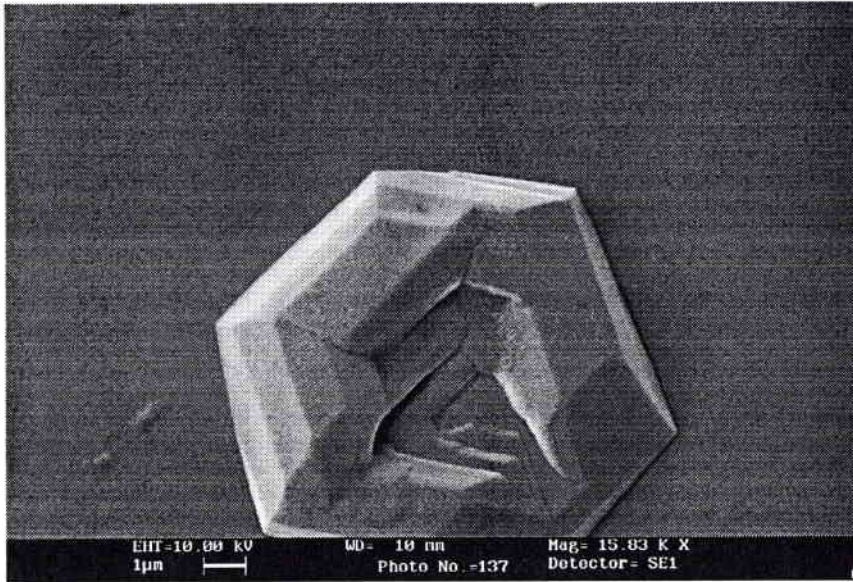


Figure IV.1c. Image SEM d'un cristal d'oligomère du PET. Agrandissement: 16 000 x.

La différence entre PET enrichi et PET appauvri en oligomère est très nette. Les cristaux d'oligomères ont une macrostructure hexagonale.

En ce qui concerne le PEN, le traitement des surfaces s'est fait avec moins de succès, comme le montrent les images de la figure IV.2. En effet, on constate qu'il n'existe

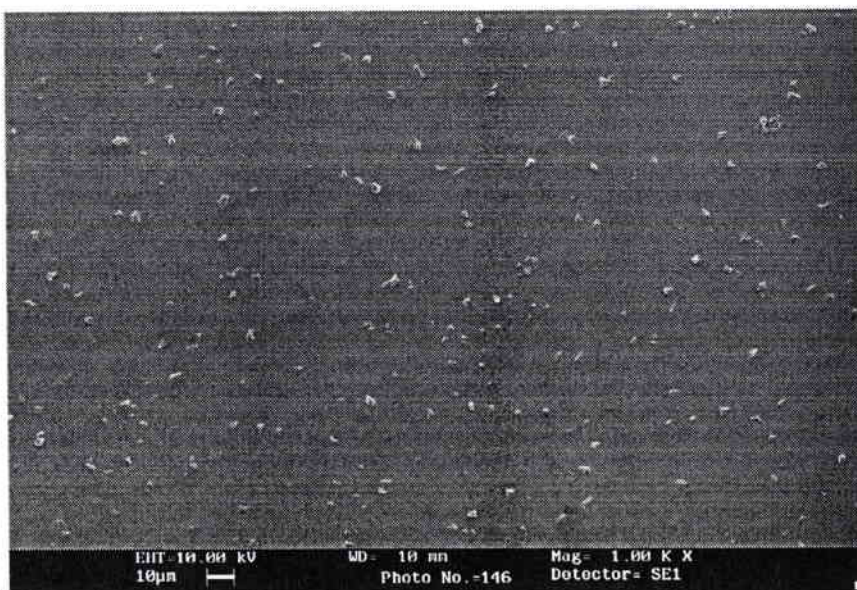


Figure IV.2a. Image SEM d'une surface de PEN enrichie en oligomère. Agrandissement: 1000 x.



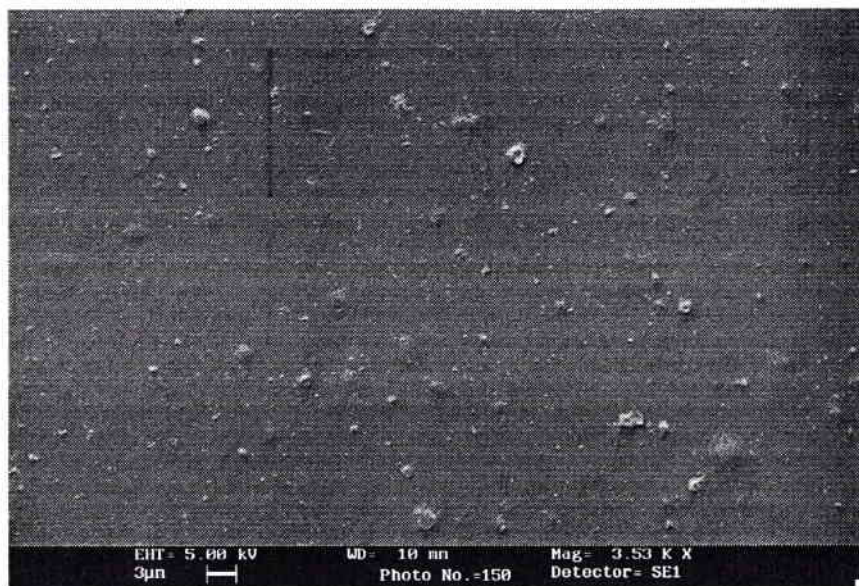


Figure IV.2b. Image SEM d'une surface de PEN appauvrie en oligomère. Agrandissement 3500 x.



Figure IV.2c. Image SEM d'un cristal d'oligomère du PEN. Agrandissement: 31000 x.

pratiquement aucune différence entre l'échantillon enrichi et celui supposé appauvri en oligomères. Des modifications de la préparation (augmentation du temps de chauffage, changement de solvant organique) n'ont pas apporté d'amélioration significative des états de surface. C'est pourquoi par la suite les comparaisons des surfaces préparées par ToF-SIMS se limiteront au PET. On procédera uniquement à une caractérisation de l'oligomère du PEN, dont l'agrandissement (fig V.2c) montre bien la structure hexagonale.

### **IV.3.3. Caractérisation des oligomères du PET par analyse XPS**

Pour compléter la caractérisation des oligomères du PET, une analyse de deux préparations, une monocouche d'oligomère sur de l'argent préparé par « etching » et une épaisse couche de cristaux oligomères a été réalisée par XPS. Les valeurs des énergies et des intensités intégrées des pics suivis (C 1s et O 1s), après déconvolution (composante gaussienne 80%, composante lorentzienne 20%), sont comparées entre elles et aux valeurs tabellaires d'un standard de PET massif. Les spectres sont représentés sur la figure IV.3.

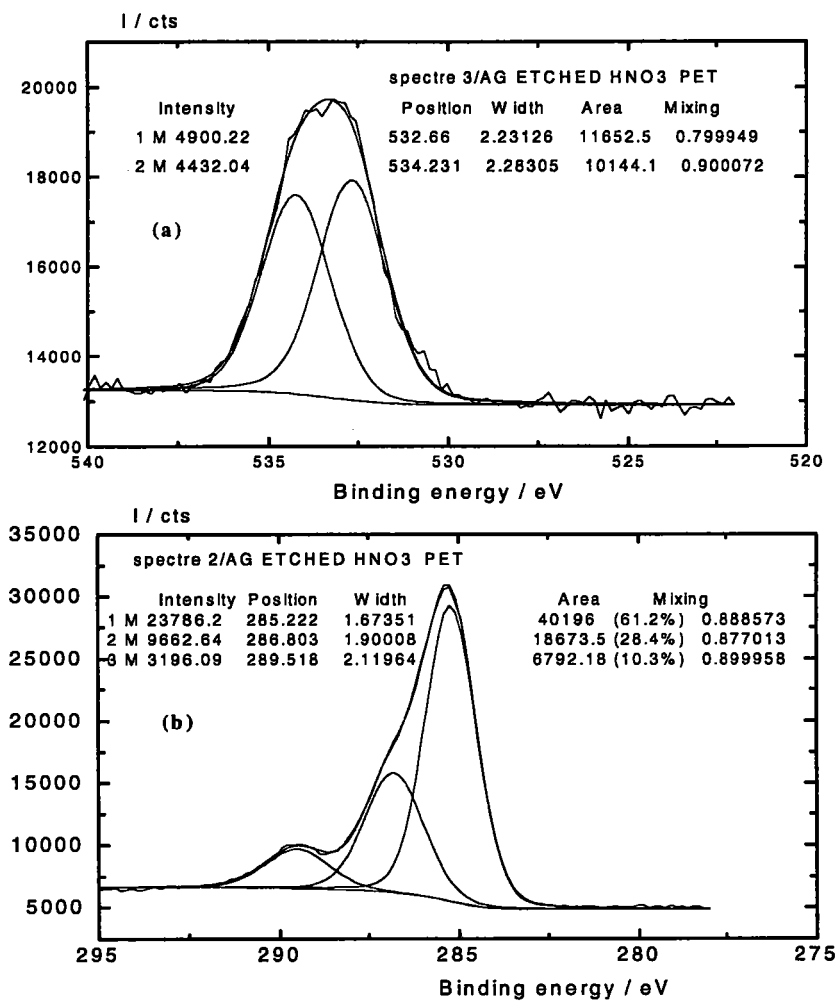


Figure IV.3.a et b. Spectres ESCA d'une monocouche de phase oligomère du PET sur substrat d'argent (prépare par traitement HNO<sub>3</sub>), représentant les pics de l'oxygène (a) et du carbone (b).



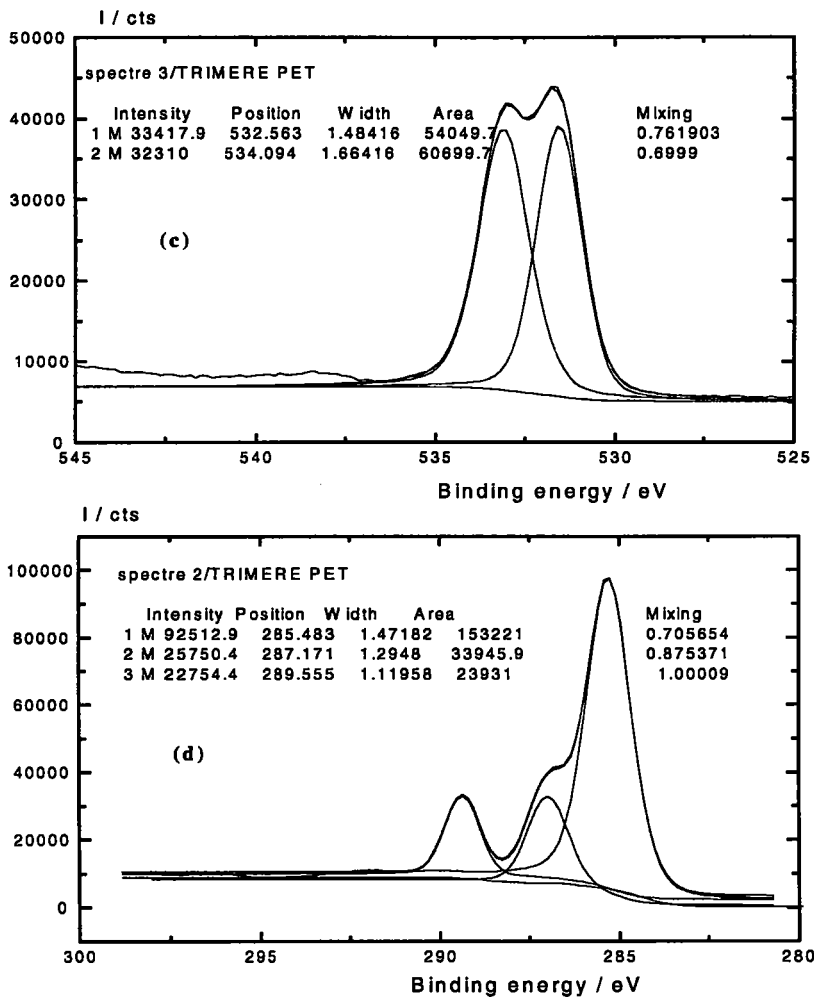


Figure IV.3. Spectres ESCA d'une couche épaisse de phase oligomère. représentant les pics de l'oxygène (c) et du carbone (d).

Les principaux paramètres mesurés sont regroupés dans le tableau suivant.

Préparation	énergie des pics C 1s ou O 1s (eV)		intégrale (%)
monocouche	C	285.2	61.2
		286.8	28.4
		289.5	10.3
monocouche	O	532.6	53.4
		534.2	46.6
multicouche	C	285.5	72.8
		287.1	16.0
		289.5	11.2
multicouche	O	532.5	47.1
		534.1	52.9
PET massif standard	C	284.7	59
		286.2	22
		288.6	19
	O	531.6	47
		533.2	53

**Tableau IV. 1. Energies de liaison des électrons 1s et intégrales des pics mesurées par analyse ESCA pour les préparations de couches oligomères du PET ainsi que pour un PET standard.**

On peut dire des valeurs du carbone qu'elles correspondent aux paramètres du PET massif dans le cas de la monocouche. La contamination ne semble pas influencer les rapports C saturé/C insaturé/C carbonyle. De même, les rapports des pics O 1s de la fonction carbonyle (valeur théorique : 531.6 eV) et de la fonction ester (valeur théorique : 533.2 eV) sont respectés pour la monocouche. La multicouche est différente : on observe une inversion des intensités des pics de l'oxygène et une augmentation du pic aromatique du carbone, aux dépens du pic aliphatique. La phase oligomère, non influencée par une éventuelle contamination organique du substrat métallique (l'épaisseur de la multicouche étant de l'ordre de la centaine de  $\mu\text{m}$ ) a donc un spectre ESCA différent de celui du PET massif.

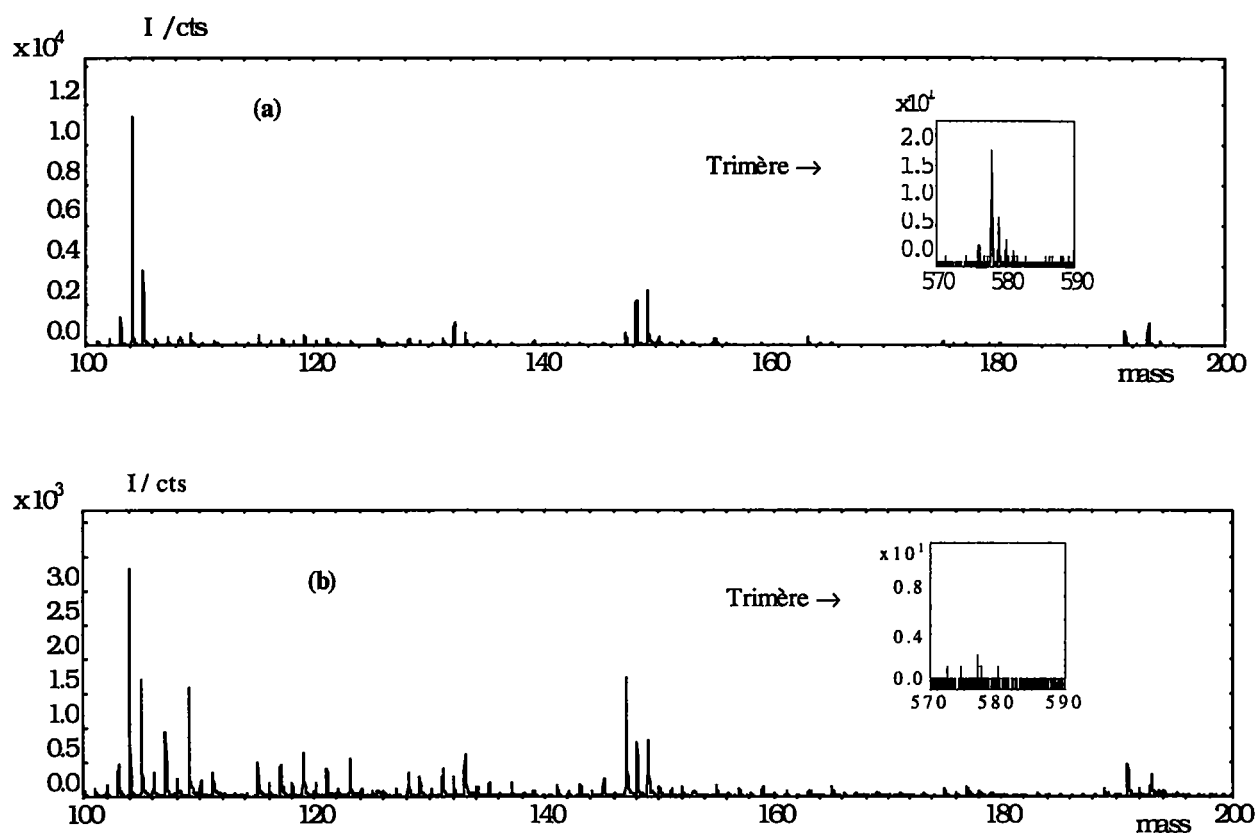
#### IV.3.4. Comparaison des échantillons massifs par ToF-SIMS

Les intensités des pics caractéristiques du PET sont comparées entre les 2 échantillons de PET. Il s'agit d'intensités absolues : une normalisation par rapport à une masse fixe n'était pas nécessaire puisque les échantillons étaient analysés dans des conditions optiques exactement identiques, aucun paramètre analytique n'étant modifié.

Masse / D	I (surface enrichie) / cps	I (surface appauvrie) / cps
76	14 000	5 000
104	27 000	8 000
149	11 000	6 100
191	2 500	2 800
577	800	60

**Tableau IV. 2. Analyse ToF-SIMS (régime positif) du PET : comparaison des intensités absolues de pics caractéristiques du PET non métallisé pour des surfaces enrichie et appauvrie en oligomères.**

Il sort de l'intégration des spectres que sur les surfaces enrichies, les intensités des pics de fragments choisis sont supérieures d'un facteur 2 à 3 à celles des surfaces appauvries en oligomères. Seule exception : le pic provenant du monomère ( $m/e = 191$  uma), d'intensité semblable dans les 2 échantillons. Une conclusion s'impose : les



**Figure IV. 2.** Spectres ToF-SIMS de la surface de PET non métallisé (a) enrichie et (b) appauvrie en oligomères.

fragments  $C_6H_4^+$  ( $m/e = 76$  uma),  $C_6H_4CO^+$  (104 uma),  $OOCC_6H_4CO^+$  (149 uma), ainsi que l'ion trimère (577 uma, 13 fois plus intense sur l'échantillon enrichi) seraient créés plus aisément dans la zone riche en oligomères, alors que le fragment monomère ( $m/e = 193$  uma) résulterait de fragmentations d'intensités semblables pour les régions riches et les régions pauvres en cristaux oligomères.

Les surfaces traitées ont ensuite été recouvertes d'un dépôt d'argent *in situ*. Les spectres acquis après métallisation ne montrent pas de différence en ce qui concerne les fragments caractéristiques : ils ont sensiblement la même intensité sur les 2 échantillons. Il en est de même pour les fragments cationisés décrits dans le chapitre

IV.2. : ils sortent aussi bien dans les spectres provenant de la surface enrichie que de celle appauvrie en oligomères. Trois explications sont possibles :

- 1) les fragments ne proviennent pas uniquement des oligomères, leur ionisation est seulement favorisée dans les cristaux superficiels ;
- 2) il persiste des oligomères dans les régions intercrystallines, et les rendements d'ionisation des fragments cités sont augmentés par le dépôt d'argent ;
- 3) le dépôt d'argent favorise la montée à la surface d'oligomères dans les zones intercrystallines, et ceux-ci donnent les fragments cités par bombardement SIMS.

Cette dernière hypothèse doit être exclue d'office : lors d'essais de métallisation suivis par thermocouple, une augmentation de la température entraînant une transition de phase et donc une migration d'oligomères à la surface n'a pas été remarquée (de même, la création d'oligomères à partir de chaînes polymères nécessiterait des températures encore plus élevées pendant un temps plus long). Il faut donc conclure que le dépôt d'argent a changé les rendements d'ionisation des fragments polymères et oligomères dans la zone intercrystalline. L'origine de ces fragments devra être confirmée par l'analyse de monocouches.

L'effet bénéfique du dépôt d'argent sur l'ionisation est confirmée par les pics du trimère ( $m/e = 577$  uma) et du trimère cationisé ( $m/e = 683/685$  uma): le pic  $m/e = 577$  uma n'est plus visible sur la surface appauvrie en oligomères et métallisée ; par contre après métallisation, le pic  $[M_3 + Ag]^+$  sort bien, il est aussi intense que sur la surface enrichie métallisée. La cationisation est donc quasi-quantitative et elle permet la détection de pics de haute masse, indécélables sans métallisation préliminaire.

#### **IV.3.5. Analyse de monocouches oligomères par ToF-SIMS.**

Une monocouche sur argent de la phase oligomère a été analysée par ToF-SIMS. On découvre un spectre fingerprint complet, ainsi que les pic  $M_3H^+$  et  $[M_3+Ag]^+$ .

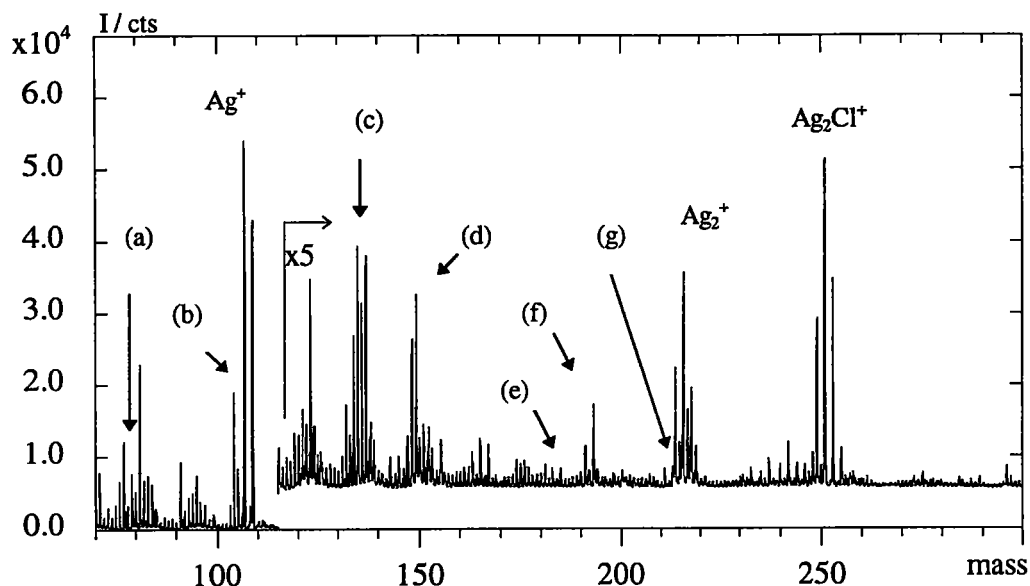


Figure IV. 3. Spectre fingerprint d'une monocouche de l'oligomère du PET sur Ag.

Les pics détectés sont les suivants :

- (a)  $m/e = 76/77$  D, correspondant à  $C_6H_4^+/C_6H_5^+$ , c'est-à-dire le cycle aromatique;
- (b)  $m/e = 104$  D, " "  $C_6H_4CO^+$ ;
- (c)  $m/e = 135/137$  D, " "  $AgCO^+$ ;
- (d)  $m/e = 148/149$  D; " (H)OCC $_6$ H $_4$ CO $^+$ ;
- (e)  $m/e = 183/185$  D, " [(a)+Ag] $^+$ , faible;
- (f)  $m/e = 191/193$  D, " l'unité monomère, M $\pm$ H $^+$ ;
- (g)  $m/e = 211/213$  D, " [(b)+Ag] $^+$ , faible.

Si on néglige la contamination ( $m/e = 81$  D,  $C_6H_9^+$ ) les différences d'intensités relatives et une inversion du rapport 76/77 D, le spectre est identique à celui du polymère massif. On peut donc conclure que les fragments caractéristiques du PET proviennent aussi bien du polymère massif que des cristaux oligomères, mais que leur intensité est accrue sur les cristaux à cause d'un rendement d'ionisation supérieur. D'autres paramètres comme la densité pourraient éventuellement aussi jouer un rôle.

### IV.3.6. Structure de l'oligomère.

Après métallisation, le spectre ToF-SIMS (figure 3) positif de la surface riche en oligomères montre des pics de masses  $m/e = 683, 875$  and  $1067$  uma, correspondant à  $[M_3Ag]^+$ , respectivement  $[M_4Ag]^+$  et  $[M_5Ag]^+$ . Ces ions ne sortent pas sur l'échantillon pauvre en cristaux oligomères. Pour vérifier la présence de molécules plus grandes que le trimère, 5 g de PET ont été chauffés dans du chloroforme et les cristaux extraits déposés comme monocouche sur de l'argent. Le spectre de cet échantillon dévoile la présence de tri-, quadri-, penta- et hexamères cationisés par Ag. Ceux-ci doivent donc se trouver dans la phase oligomère du PET massif, mais dans une concentration si minimale qu'ils ne sont pas détectés par d'autres techniques (à l'exception du trimère).

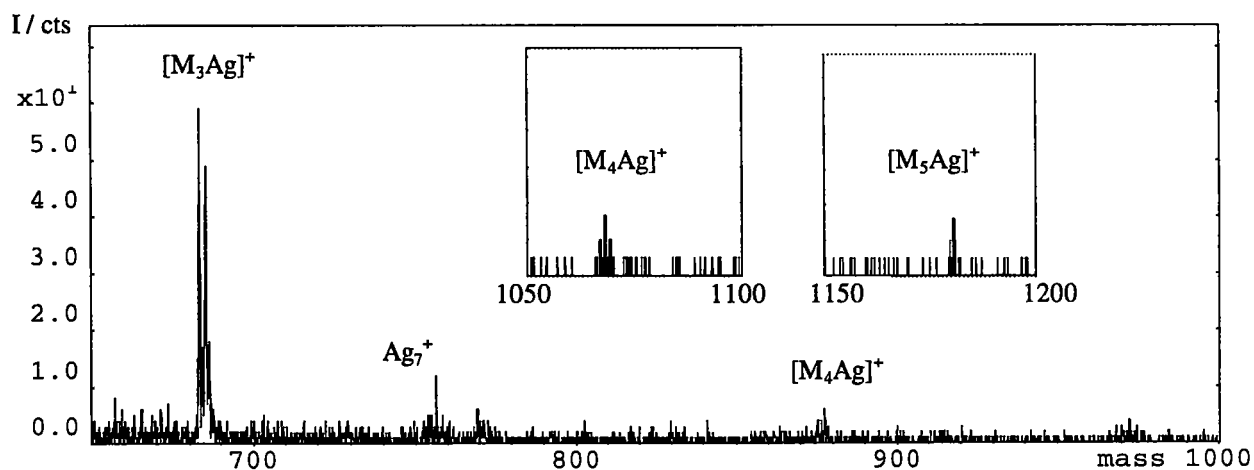


Figure IV. 4. Spectre ToF-SIMS positif d'une surface riche en oligomères et métallisée par Ag.

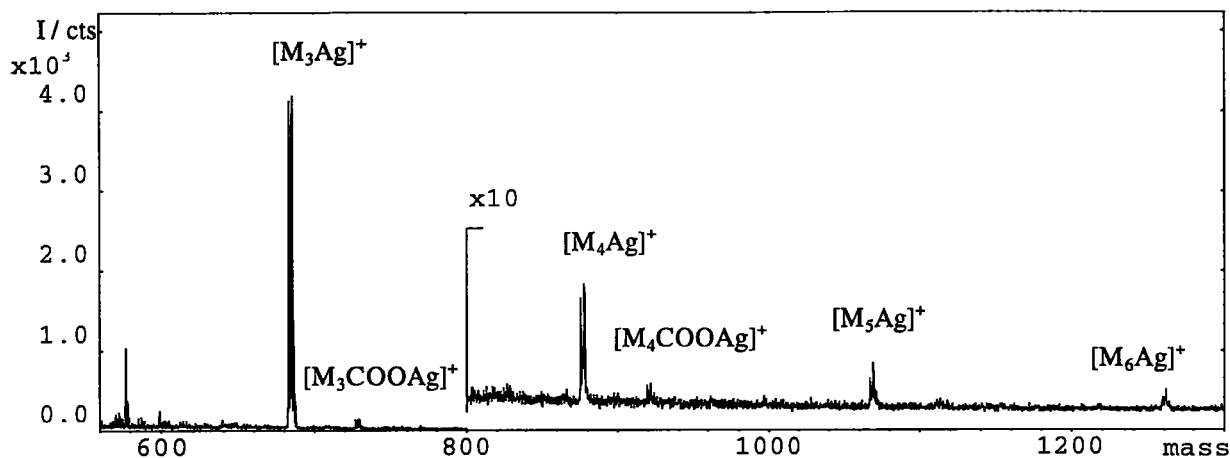


Figure IV. 5. Spectre ToF-SIMS positif d'une monocouche oligomère déposée sur de l'argent.

Ce n'est que la concentration par extraction, suivi de la cationisation par l'argent, qui permettent leur détection par ToF-SIMS.

### IV.3.7. Imagerie ToF-SIMS

Les surfaces enrichies et appauvries en oligomères ont également été soumises à une analyse par imagerie ToF-SIMS, c'est-à-dire à l'aide de la source primaire à gallium. Les masses positives sélectionnées étaient :  $m/e = 12$  D ( $C^+$ ),  $76$  D ( $C_6H_4^+$ ),  $104$  D ( $C_6H_4CO^+$ ),  $107$  D ( $Ag^+$ ),  $149$  D ( $HCOOC_6H_4CO^+$ ),  $191$  D ( $(M-H)^+$ ),  $577$  D ( $M_3H^+$ ),  $684$  D ( $(M_3+Ag)^+$ ).

Les images prises sur le PET riche en oligomères montrent que tous les fragments spécifiques du polymère sortent plus intensément sur les zones cristallines. De même, l'image ionique de la masse du trimère montre que celui-ci est presque exclusivement présent dans les cristaux. La cationisation par l'argent est presque quantitative : en effet, après métallisation, à l'insu des spectres  $Ar^+$ , la masse  $m/e = 577$  D a complètement disparu aux dépens de la masse  $m/e = 683$  D, correspondant à  $[M_3+Ag]^+$ .

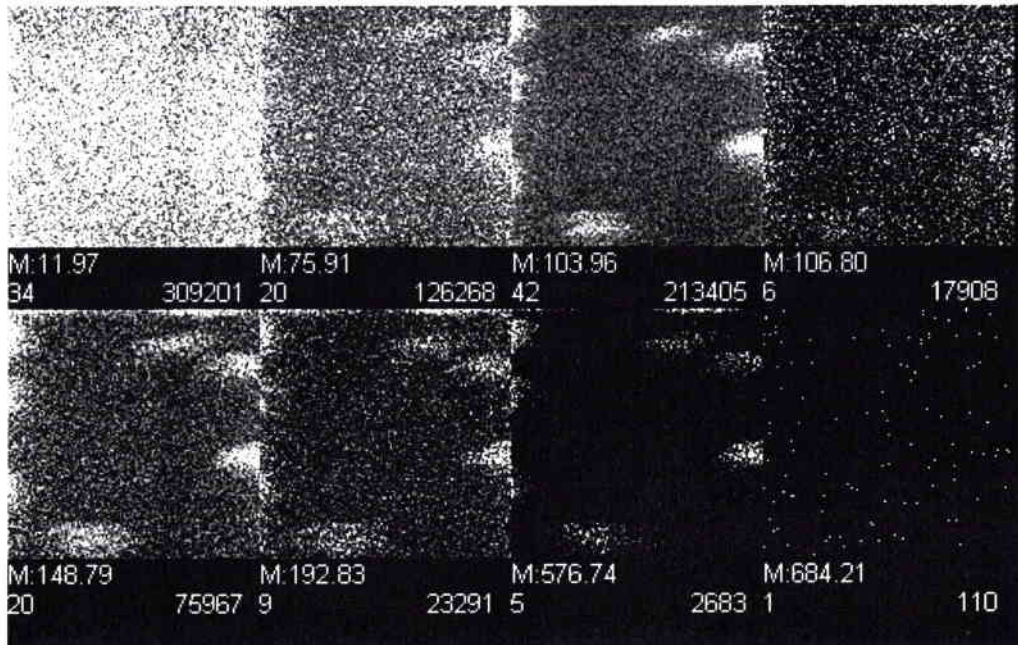


Sur les surfaces exemptes d'oligomères, on note une baisse significative des signaux caractéristiques du PET, en même temps qu'il y a disparition complète des cristaux. L'image du trimère ne détecte plus de signal, et après métallisation par Ag, aucune cationisation n'est notée.

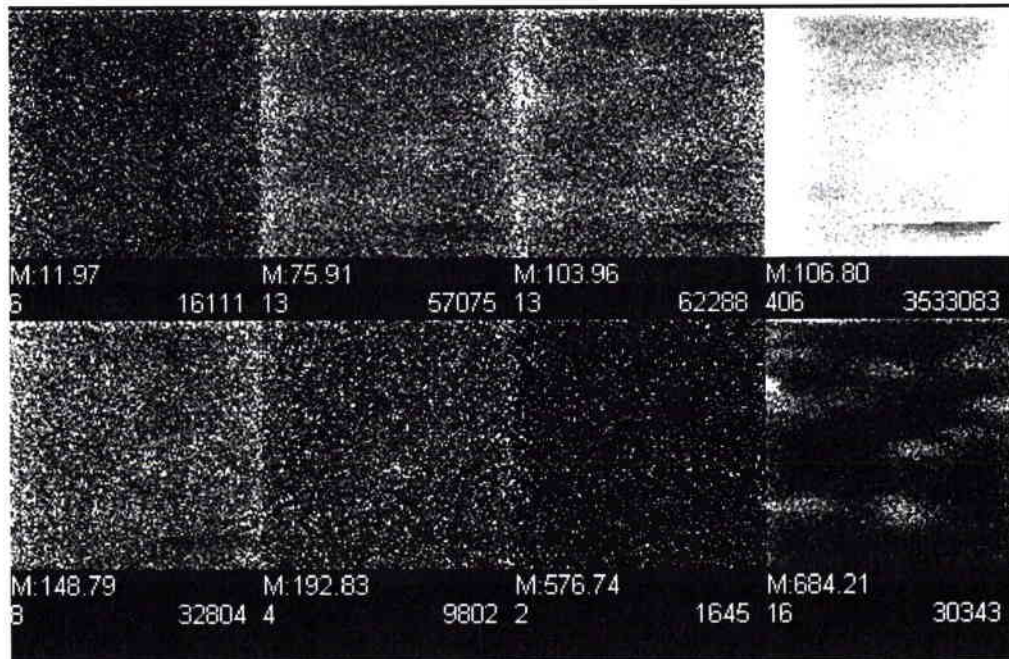
(Remarque: les paramètres cités sous chaque image ionique sont:

- M: la masse de l'ion suivi (en haut à gauche);
- le nombre de coups sur le pixel le plus intense de l'image en question (en bas à gauche);
- le nombre total de coups sur l'image ionique (en bas à droite).)

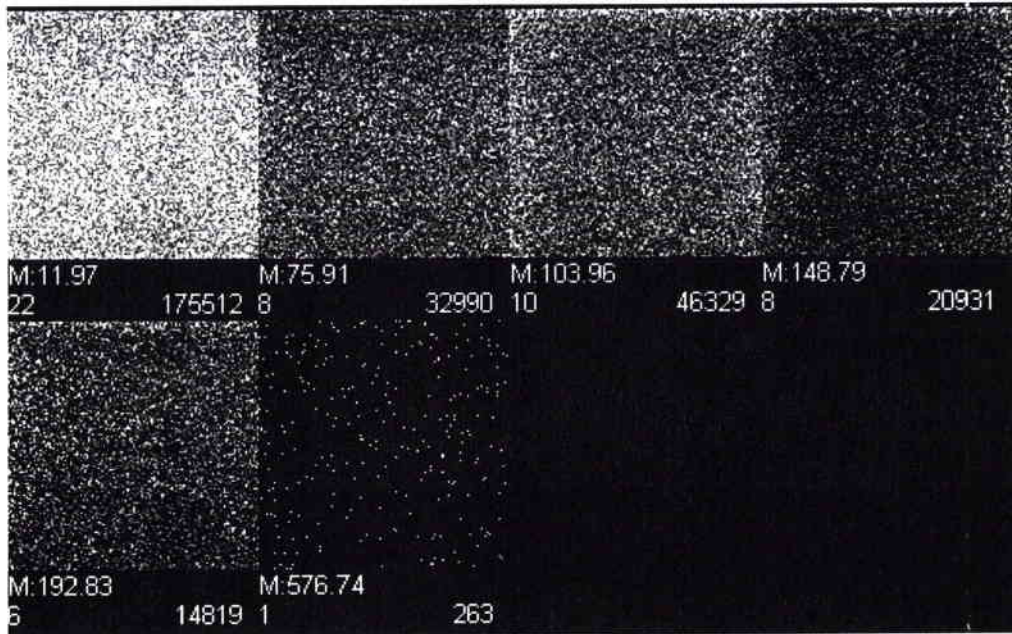
**Surface de PET riche en oligomères, non métallisée**



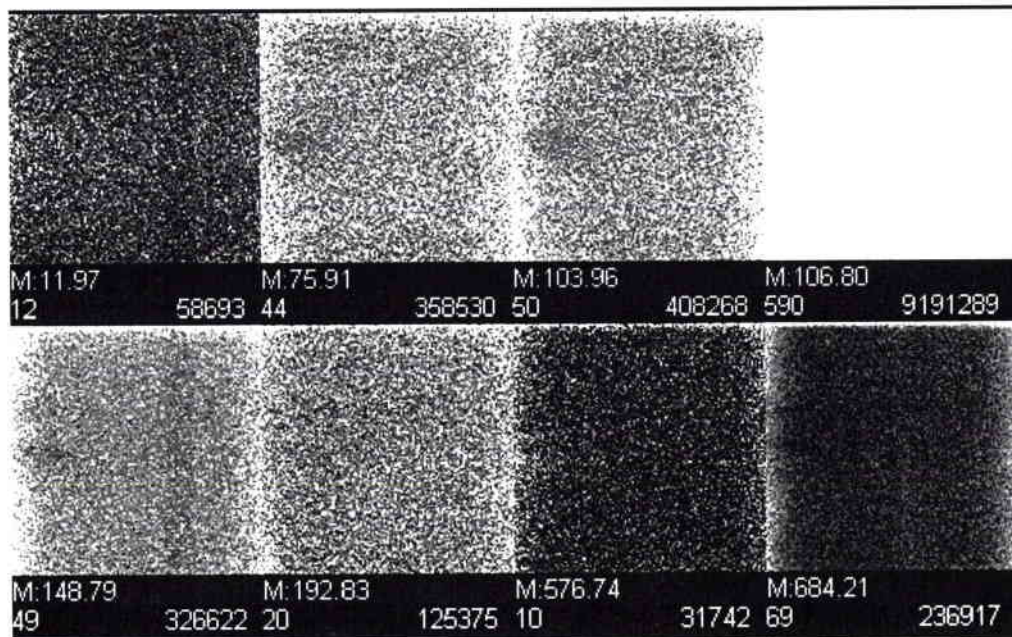
**Surface de PET riche en oligomères, métallisée par Ag**



**Surface de PET pauvre en oligomères, non métallisée**



**Surface de PET pauvre en oligomères, métallisée par Ag**





### IV.3.8. Conclusion

Les oligomères de surface constituent le lien parfait entre les composés moléculaires et les polymères. Il s'agit là de molécules assez grandes, mais de taille largement inférieure à celle des macromolécules. L'oligomère du PET étudié présente l'avantage d'être lié à la phase polymère par une réaction d'équilibre chimique. L'analyse SEM des surfaces du PET montre que l'on peut enrichir la surface polymère en cristaux en les traitant par la chaleur (déplacement de l'équilibre vers la phase oligomère) ou l'appauvrir en enlevant la phase oligomère par un solvant. Les spectres ToF-SIMS pris sur ces échantillons, ainsi que les images ToF-SIMS acquises, montrent qu'en ce qui concerne les ions-fragments, il existe une différence de rendement d'ionisation entre les 2 phases, mais que la nature chimique est la même. Les pics du trimère (ion moléculaire  $MH^+$  et cluster  $[M+Ag]^+$ ) ne sont présents que sur la surface enrichie, les images ioniques donnant le même résultat.

La structure de l'oligomère du PET doit cependant être redéfinie: alors que jusqu'à présent, on ne parlait que de trimère cyclique, nous avons pu montrer clairement qu'à part la composante trimère (dominante), les cristaux doivent contenir des éléments à chaînes plus longues comme le tétra-, penta- et hexamère.

### Références

- [1] G. Farrow, J. MacIntosh, I.M. Ward, *Makromol. Chem.* **38**, 147 (1960).
- [2] C.J. Heffeldinger, P.G. Schmidt, *J. Appl. Polym. Sci.* **9**, 2661 (1965).
- [3] J.H. Dumbleton, J.P. Bell, T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.* **12**, 2491 (1968).
- [4] S.G. Hovenkamp, J.P. Munting, *S. Appl. Polym. Sci* **A1 (8)**, 679 (1970).
- [5] J. Militky, J. Vanicek, J. Dostal, J. Jansa, J. Cap, *J. Appl. Polym. Sci.* **25**, 1195 (1980).

- [6] H.L. Needles, R.S. Berns, W.C. Lu, K. Alger, D.D. Varma, *J. Appl. Polym. Sci.* 25, 1737 (1980).
- [7] A.B. Desai, G.L. Wilkes, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Letters* 12, 113 (1974).
- [8] P.J. Makarewicz, G.L. Wilkes, *Textile Res. J.* 136 (1978).
- [9] A. Perovic, P.R. Sundararajan, *Polym. Bull.* 6, 277 (1982).
- [10] A. Perovic, *J. Mater. Sci.* 20, 1370 (1985).
- [11] D. Briggs, *Surf. Interface Anal.* 8, 133(1986).
- [12] S. Reichlmaier, S.R. Bryan, D. Briggs, *J. Vac. Sci. Technol.* A13(3), 1217 (1995).

## Conclusion générale.

La réalisation des expériences décrites avait pour objectif d'apporter des éclaircissements sur les paramètres responsables de la structure des spectres ToF-SIMS pris sur les polymères massifs et les monocouches polymères. Une optimisation des méthodes préparatoires et des conditions analytiques était visée dans le but d'une obtention de spectres plus intenses et contenant davantage d'informations. Comme on savait que l'interaction des molécules-cibles avec les métaux joue un grand rôle dans le processus d'émission des ions secondaires, une étude poussée de l'interface polymère-métal devait accompagner l'analyse des polymères isolés.

Pour cerner d'abord la nature de la liaison métal-polymère, nous avons dû avoir recours à des composés moléculaires non volatiles qui se sont avérés très pratiques lors de nos investigations. Ainsi, l'analyse de l'hydrocarbure  $C_{26}H_{54}$ , déposée comme quasi-monocouche sur des substrats métallique, a montré que s'il n'y a pas de site d'attaque idéal (électronégatif) dans la molécule, la liaison se fait majoritairement par interaction de type transfert de charge entre l'orbitale  $\pi$  de la double liaison C=C ou C=O et les orbitales d du métal. Les résultats obtenus en analyse ESCA par d'autres groupes ont ainsi pu être confirmés. Les schémas de fragmentation sont spécifiques pour chaque type de molécule organique, et dépendants de la polarité, de même manière qu'en spectrométrie de masse classique.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux monocouches de polystyrène déposé sur du métal. D'abord, il fallait trouver les conditions de préparation idéales pour obtenir des spectres de bonne qualité, c'est-à-dire des intensités élevées des ions-fragments et des clusters  $[M+métal]^+$ . L'argent s'est révélé comme étant le meilleur substrat métallique, suivi de l'or. Les paramètres responsables de cette suite sont le rendement de pulvérisation élevé, ainsi qu'une faible énergie de liaison métallique. Un autre

facteur devrait cependant intervenir: le cuivre, bon substrat d'après les paramètres cités, ne donne que des spectres très faibles.

L'étude des substrats s'est poursuivie par une comparaison de plaques d'argent préparées de différentes manières. C'est le substrat préparé par attaque de  $\text{HNO}_3$  («etching») qui donne les meilleures intensités spectrales, devant l'argent préparé par dépôt sous plasma d'argon. L'utilisation de l'argent obtenu par polissage de plaques, donnant des spectres assez faibles, est aussi à déconseiller comme substrat à cause d'une contamination par du carbone, du bore et du cuivre. La seule différence entre les préparations par traitement  $\text{HNO}_3$  et par dépôt plasma consiste en une plus grande rugosité pour la première, se traduisant par un mouillage accru et un meilleur étalement du produit à analyser sur la surface. L'apparition locale de multicouches est ainsi évitée. C'est d'ailleurs l'obtention de monocouches parfaites qui doit être visée: il existe une quantité optimale de produit organique déposé, de l'ordre de  $2 \mu\text{l}$  d'une solution de  $0.1 \text{ mg/ml}$ , sur  $1 \text{ cm}^2$  de surface.

Pendant la préparation du substrat, le méthanol est à préférer lors du rinçage. Après son utilisation, les spectres ToF-SIMS obtenus montrent l'apparition de clusters de haute masses moins intenses que pour d'autres solvants, témoignant d'une contamination réduite. La nature de cette contamination est polymère.

La limite de détection dépend de la molécule-cible. Alors que dans des conditions analytiques optimales, on arrive à détecter des pg de  $\text{C}_{26}\text{H}_{54}$  (déposés sur  $1 \text{ cm}^2$ ), une molécule plus fonctionnalisée comme l'héroïne, un diester aminé, peut être décelée en quantité de l'ordre du fg.

Un dépôt supplémentaire de dépôt d'argent sur la couche organique n'est utile que si l'on se trouve en présence de multi-couches, isolantes et ne donnant pas de clusters  $[\text{M}+\text{métal}]^+$  en ToF-SIMS. Par dépôt métallique sur des couches épaisses de polymère déposé, on peut ainsi obtenir les mêmes spectres, d'intensités comparables, que par la méthode inverse. Néanmoins, une mesure exacte de la couche métallique *in situ* s'impose: l'utilisation d'une balance à quartz pendant le dépôt devrait permettre de trouver la quantité optimale à déposer ainsi que déterminer l'état de la surface à chaque stade de dépôt.

L'étude des monocouches auto-organisées a permis de bien voir la différence entre couches physisorbées et chimisorbées au niveau de l'analyse SIMS. La liaison très forte des monocouches *Self-Assembly* se manifeste par des fragments cationisés par le substrat, très intenses, des agrégats organométalliques de haute masse et des séries de clusters  $(\text{Métal})_x\text{S}_y^-$  de haute masse et intensité. Lors du processus d'émission, l'énergie de liaison soufre-métal l'emporte donc sur l'énergie de liaison soufre - reste organique.

Après avoir étudié les couches polymères dites idéales (bon étalement, bonne conductivité électrique), nous nous sommes tournés vers les surfaces polymères réelles, c'est-à-dire les films polymères commercialisés, épais. Les résultats de l'action de l'argent sur leurs spectres ToF-SIMS sont sans doute les plus intéressants de ce travail. On crée non seulement des fragments cationisés par le dépôt métallique, mais la gamme de masse change aussi: la métallisation permet de visualiser, dans les spectres ToF-SIMS négatifs, des pics polymères de masses moléculaires jusqu'à 5000 D. Il semble que ce soit la diminution du travail de surface, accompagnée d'une inhibition de l'effet de charge, qui permet cette exaltation. L'amélioration des conditions de dépôt métallique nécessitera également l'utilisation d'une balance à quartz pour évaluer l'épaisseur de la couche métallique.

L'utilisation routinière de cette technique de métallisation de polymères par l'argent, dans l'objectif d'une exaltation des spectres ToF-SIMS négatifs de haute masse, peut dorénavant être envisagée. Des informations structurelles et moléculaires, inaccessibles jusqu'à présent, peuvent être déduites des spectres de haute masse, ce qui donne à la technique un grand intérêt dans l'industrie des polymères.

Enfin, nous avons vu que le lien entre les monocouches polymères et les polymères massifs est constitué par les oligomères. Comme ils se trouvent en équilibre thermodynamique avec les molécules polymères, on peut facilement les extraire des films massifs et les caractériser sous forme de monocouches déposées sur du métal. De cette manière, nous avons pu constater que les monocouches se fragmentent par les mêmes mécanismes que les polymères massifs, seules les intensités relatives des ions-



fragments différents en passant d'une phase à l'autre, mais les matrices sont donc aussi différentes. En outre, nous avons pu détecter des molécules tétra-, penta- et hexamères lors de l'analyse des oligomères extraits du PET, alors que jusque-là on connaissait uniquement le trimère cyclique.

Ce travail nous aura permis d'optimiser les préparations polymères dans l'optique de l'obtention de davantage d'informations par l'analyse ToF-SIMS. Néanmoins, plusieurs questions demeurent: lors des dépôts métalliques sur les surfaces polymères, la quantité déposée doit être déterminée de manière exacte, de manière à ce qu'on ait une idée précise quant à l'état de la surface ou de l'interface. L'emploi d'une microbalance à quartz s'impose donc.

D'autre part, une comparaison de résultats obtenus par SIMS et par XPS sur les mêmes échantillons polymères métallisés devrait permettre une meilleure interprétation des spectres SIMS concernant l'interface polymère-métal. En effet, d'après les résultats actuels, les clusters organométalliques peuvent provenir aussi bien de l'interface immédiate que d'une recombinaison après émission. Une analyse parallèle par ces 2 techniques pourrait élucider ce problème majeur concernant la métallisation et les interactions entre polymère et métal, devenues si intéressantes dans l'industrie d'aujourd'hui.

## Liste des abréviations utilisées

Å	Angstrøm
cps	coups par seconde
D	Dalton
EDX	Energy dispersive X-ray
ESCA	Electron Spectroscopy for chemical analysis
fg	femtogramme
fs	femtoseconde
GPC	Gel permeation chromatography
I	Intensité
LAMMA	Laser ablation microprobe for mass analysis
MALDI	Matrix assisted laser desorption ionization
$M_n$	Masse moléculaire moyenne en fonction du nombre
nm	nanomètre
ns	nanoseconde
PE	polyéthylène
PEN	poly(éthylène naphtalate)
PET	poly(éthylène téraphtalate)
ps	picoseconde
PS	polystyrène
PTFE	poly(tétrafluoréthylène)
SA	Self-assembly
SEM	Scanning electron microscopy
SIMS	Secondary ion mass spectrometry
TEM	Transmission electron microscopy
TOF	Time-of-flight
uma	unité de masse atomique
UHV	ultra-high vacuum
W	travail d'extraction
$Y_p$	rendement de pulvérisation
XPS	X-ray photoelectron spectrometry